

Dārta Ūbele-Kalniņa

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

Promocijas darbs

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 darbs

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

Rīga 2023

Ūbele–Kalniņa, D. Kalcija fosfātu struktūru ietekme uz elektriskā laukā izveidotiem virsmas lādiņiem. Promocijas darbs. Rīga: RTU Izdevniecība, 2023. 128 lpp.

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

Šis 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” projekta Nr. 8.2.2.0/20/I/008 “Rīgas Tehniskās universitātes un Banku augstskolas doktorantu un akadēmiskā personāla stiprināšana stratēģiskās specializācijas jomās” ietvaros.



NACIONĀLAIS
ATTĪSTĪBAS
PLĀNS 2020



EIROPAS SAVIENĪBA
Eiropas Sociālais
fonds

IEGULDĪJUMS TAVĀ NĀKOTNĒ

Pētījums tapis ar Rīgas Tehniskās universitātes Doktorantūras Grantu programmas atbalstu, 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.

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.

ANOTĀCIJA

Promocijas darbā veikta kalcija fosfāta paraugu (ķepinātu tablešu un termiski izsmidzinātu pārklājumu formā) ar dažādām kristālu struktūrām (amorfū, kristālisku ar orientētu kristālu un nejauši orientētu kristālu struktūru) izstrāde un pētījumi ar dažādām analītiskajām metodēm. Pētījumu rezultātā ir atrasti labākie parametri OH^- jonu ievadīšanai termiski smidzinātos hidroksilapatīta pārklājumos un noteikts to sastāvs. Veikta amorfā kalcija fosfāta karsēšana vakuumā un noskaidrota iespēja noteikt OH^- jonu saturu amorfajā fāzē.

Darba gaitā izveidota eksperimentāla iekārta, lai radītu uz kalcija fosfāta parauga virsmas elektrisko lādiņu un mērītu tā lielumu. Veikta virsmas lādiņu izveidošanas metodes (elektriskā polarizācija) un noteikšanas metodes (termiski stimulēto depolarizācijas strāvu – *TSDC*) starplaboratoriju salīdzināšana (starp divām laboratorijām), un izstrādāta attiecīga metodika. Pirmoreiz apskatīta amorfā kalcija fosfāta elektriskā polarizācija un lādiņa noteikšana gan uz ķepinātu tablešu, gan pārklājumu (uz titāna) virsmām.

Tika pētīta elektriskās polarizācijas temperatūras (300 – 450 °C) ietekme uz orientētu hidroksilapatīta pārklājumu virsmas lādiņu lielumu, kā arī salīdzināti dažādu struktūru kalcija fosfātu pārklājumu virsmas lādiņi un kontaktleņķu izmaiņas pēc elektriskās polarizācijas.

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

Promocijas darbs uzrakstīts latviešu valodā, tā apjoms 128 lpp. Darbs satur 58 attēlus, 13 tabulas, 10 pielikumus un tajā izmantoti 210 literatūras avoti.

ELEKTRISKAIS LAUKS, VIRSMAS LĀDIŅŠ, KALCIJA FOSFĀTI, HIDROKSILAPATĪTS, AMORFAIS KALCIJA FOSFĀTS, TERMISKI IZSMIDZINĀTI PĀRKLĀJUMI, OH^- JONU NOTEIKŠANA, ELEKTRISKĀ POLARIZĀCIJA, TERMISKI STIMULĒTA DEPOLARIZĀCIJAS STRĀVA

ANNOTATION

The development and research of calcium phosphate samples (sintered pellets, both with a crystalline and amorphous structure, as well as in the form of a coating) with various analytical methods were carried out in the doctoral thesis. The best parameters for introducing OH^- ions into thermally sprayed hydroxyapatite coatings have been found and their composition determined. Amorphous calcium phosphate was heated in a vacuum and the possibility of determining the content of OH^- ions in the amorphous phase has been ascertained.

An experimental device has been created to generate an electric charge on the surface of a calcium phosphate sample and measure its magnitude. The method of creating surface charges (electrical polarization) and the method of charge detection (thermally stimulated depolarization current – TSDC) was compared inter-laboratory (between two laboratories), and a relevant methodology was developed. Electric polarization and charge detection of amorphous calcium phosphate both on the surfaces of sintered pellets and coatings (on titanium) were examined for the first time.

The influence of electric polarization temperature (300 – 450 °C) on the magnitude of surface charges on hydroxyapatite coatings with oriented crystals was studied, as well as the surface charges and contact angle changes of calcium phosphate coatings of different structures were compared after electric polarization.

The literature review summarizes information about the polarization of calcium phosphate materials in an electric field and the magnitudes of electric charges. The mechanisms of electrical polarization and depolarization measurement methodologies were reviewed. Information on calcium phosphates with a closer look at amorphous calcium phosphates, hydroxylapatite and biological apatites were summarized. The structure of the bone, the formation of electric potential in the bones, as well as the creation of thermally sprayed coatings and post-treatment with the hydrothermal method were discussed.

The doctoral thesis is written in Latvian, consist of 128 pages. The thesis contains 58 images, 13 tables, 10 appendices and uses 210 literary sources.

ELECTRIC FIELD, SURFACE CHARGE, CALCIUM PHOSPHATES,
HYDROXYAPATITE, AMORPHOUS CALCIUM PHOSPHATE, THERMALLY
SPRAYED COATINGS, DETERMINATION OF OH^- IONS, ELECTRIC POLARIZATION,
THERMALLY STIMULATED DEPOLARIZATION CURRENT

SATURS

PATEICĪBA	3
ANOTĀCIJA	4
ANNOTATION	5
SATURS.....	6
SAĪSINĀJUMI UN TERMINI	9
IEVADS	10
Promocijas darba mērķis	11
Promocijas darba uzdevumi	11
Aizstāvamās tēzes	11
Promocijas darba zinātniskā nozīmība un novitāte	12
Promocijas darba praktiskā nozīmība	12
Darba aprobācija	12
1. LITERATŪRAS APSKATS	15
1.1. Kalcija fosfāti	15
1.1.1. Amorfa kalcija fosfāts	17
1.1.2. Hidroksilapatīts	19
1.1.3. Karbonātu saturoši hidroksilapatīti	20
1.1.4. Bioloģiskie apatīti	21
1.2. Kaula uzbūve.....	22
1.2.1. Kaulu veidošanās	23
1.2.2. Elektriskais potenciāls kaulos.....	24
1.3. Polarizācija.....	26
1.3.1. Depolarizācija	28
1.3.2. Polarizācijas mehānismi.....	35
1.3.3. Polarizācijas mehānismi bioloģiskā vidē.....	38
1.3.4. Polarizācijas ietekme uz virsmas īpašībām.....	39
1.4. Pārklājumu izgatavošana.....	41
1.4.1. Plazmas izsmidzināšana.....	41
1.4.2. Hidrotermiskā apstrāde	43
2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA	46
2.1. Eksperimentālā darba shēma	46

2.2. Izmantotie reaģenti un aparatūra	46
2.3. Paraugu izgatavošana	48
2.3.1. Hidroksilapatīta pilišu termiskā izsmidzināšana	48
2.3.2. Orientētu hidroksilapatīta pārklājumu izgatavošana	49
2.3.3. Amorfā kalcija fosfāta pārklājumu izgatavošana	49
2.3.4. Pārklājumu hidrotermiskā apstrāde	50
2.3.5. Kalcija fosfāta sintezēšana	51
2.3.6. ACP tablešu izgatavošana ar dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanu (SPS)....	52
2.4. Paraugu raksturošanas metodes.....	52
2.4.1. Rentendifraktometrija (XRD)	53
2.4.2. Rītvela analīze	53
2.4.3. Furjē transformāciju infrasarkanā spektroskopija (FTIR)	54
2.4.4. OH ⁻ jonu noteikšana amorfajā fāzē izmantojot jaunu paņēmieni	55
2.4.5. Atomspēku mikroskopija	57
2.4.6. Ramana spektroskopija	57
2.4.7. Skenējošā elektronu mikroskopija	57
2.4.8. Blīvuma noteikšana	57
2.4.9. Profilometrija	58
2.4.10. Pārklājumu biezuma noteikšana.....	58
2.4.11. Hidroksilapatīta elementu analīze	59
2.5. Virsmas lādiņa izveidošanas un noteikšanas metodes	59
2.5.1. Polarizācija elektriskajā laukā	59
2.5.2. Termiski stimulētās depolarizācijas strāvas mērījumi	61
2.5.3. Polarizēšanas un TSDC mērījumu starplaboratoriju pētījums.....	62
2.5.4. Kontaktleņķa noteikšana	63
2.6. Mērījumu kļūdu aprēķini.....	63
3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS	64
3.1. Termiski izsmidzinātu hidroksilapatīta pilišu raksturošana.....	64
3.1.1. HAp pilišu morfoloģija	64
3.1.2. HAp pilišu ķīmiskās saites un fāžu sastāvs.....	67
3.2. Izgatavoto pārklājumu pētījumi	70
3.2.1. Orientētu hidroksilapatīta pārklājumu pētījumi	70

3.2.2.	Amorfā kalcija fosfāta pārklājumu raksturošana	73
3.2.3.	Hidroksilapatīta pārklājumu raksturošana	74
3.3.	OH ⁻ jonu noteikšana kalcija fosfātos	75
3.3.1.	OH ⁻ jonu atgriešana HAp pārklājuma struktūrā	75
3.3.2.	HAp pārklājuma salīdzinājums pirms un pēc HT apstrādes	76
3.3.3.	Amorfās fāzes OH ⁻ jonu raksturošana izmantojot jaunu paņēmieni	81
3.4.	Virsmas lādiņu mērīšana	88
3.4.1.	Elektriskās polarizācijas un <i>TSDC</i> mērījumu starplaboratoriju pētījums ...	88
3.4.2.	Virsmas lādiņš ar <i>SPS</i> presētām tabletēm	93
3.4.3.	Polarizēšanas temperatūras ietekme uz virsmas lādiņa lielumu	97
3.4.4.	Virsmas lādiņš zema kristāliskā satura CaP pārklājumiem	99
3.4.5.	Virsmas lādiņš dažādu struktūru apatīta pārklājumiem	100
3.4.6.	Dažādu struktūru apatīta pārklājumu virsmas lādiņa ietekme uz kontaktleņķi	102
	SECINĀJUMI	104
	Literatūras saraksts	105
	PIELIKUMI	118

SAĪSINĀJUMI UN TERMINI

<i>ACP</i>	amorfais kalcija fosfāts
<i>α-TCP</i>	alfa trikalcija fosfāts
<i>β-TCP</i>	beta trikalcija fosfāts
BAp	bioloģiskais apatīts
<i>cACP</i>	karbonātu saturošs amorvais kalcija fosfāts
CaP	kalcija fosfāti
Ca/P	kalcija un fosfora molārā attiecība
<i>CDHAp</i>	kalcija deficītais hidroksilapatīts
<i>CHAp</i>	karbonātus saturošs hidroksilapatīts
<i>DCPA</i>	kalcija hidrogēnfosfāts, bezūdens
<i>DCPD</i>	kalcija hidrogēnfosfāta dihidrāts
<i>E_a</i>	aktivācijas enerģija
<i>E_p</i>	elektriskajā polarizācijā izmantotais elektriskais lauks
<i>FTIR</i>	Furjē transformāciju infrasarkanā spektroskopija
HAp	hidroksilapatīts, Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂ .
HT	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>MCPA</i>	kalcija dihidrogēnfosfāts, bezūdens
<i>MCPM</i>	kalcija dihidrogēnfosfāta monohidrāts
N-virsmā	negatīvi lādēta virsmā
OAp	oksiapatīts
<i>OCP</i>	oktakalcija fosfāts
OHAp	oksi-hidroksilapatīts
P-virsmā	pozitīvi lādēta virsmā
pA	piko ampērs
SEM	skenējošā elektronu mikroskopija
<i>SBF</i>	simulētais ķermeņa šķidrums (<i>Simulated body fluid</i>)
<i>SPS</i>	dzirksteļizlādes plazmas saķepināšana (<i>Spark plasma sintering</i>)
<i>T_p</i>	polarizācijas temperatūra
<i>t_p</i>	polarizācijas laiks pie T _p
<i>TTCP</i>	tetrakalcija fosfāts
<i>TSDC</i>	termiski stimulētās depolarizācijas strāvas
Q	lādiņa blīvums
<i>XRD</i>	rentgenstaru difraktometrija

IEVADS

Ir vispārzināms, ka pētījumi un jaunas zināšanas, kas rada iespējas mērķtiecīgi radīt biokeramiku ar nepieciešamām īpašībām ir vitāli vajadzīgi sabiedrības dzīves kvalitātes uzlabošanai. 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, kurš ķīmiski un strukturāli ir līdzīgs minerālam, kas veido mugurkaulnieku cietos audus (kaulus un zobus). Tomēr 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 parādījuši, 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.

Kaulu pjezoelektrisko īpašību pētījumi [5,8,9] ir rosinājuši domāt, ka elektriskā stimulācija veicina kaulu veidošanos [10–12]. Pētot dabiskos procesus kaulu reģenerācijā ir atrasta iespēja mākslīgi radīt papildus elektrisko lādiņu. Šādi izveidotiem kaulu implantiem ar papildus virsmas lādiņiem, ir iespējams radīt kaulu šūnām īpaši labvēlīgu vidi, lai uzlabotu implanta materiāla ātrāku iekļaušanos organismā.

Zināms, ka pieliekot līdzstrāvas spriegumu paaugstinātā temperatūrā un tad atdzesējot līdz istabas temperatūrai, HAp var tikt polarizēts par elektretu [13], pateicoties tā di-, piro-, pjezo- un ferro- elektriskajām īpašībām [14–17]. Elektriskās polarizācijas rezultātā ģenerēts virsmas lādiņš rada jaunas materiāla īpašības, kas veicina kaulu šūnu veidošanos uz elektriski lādētām HAp keramikas virsmām gan *in vitro* [18–20], gan *in vivo* [21–23]. Šādi uzlabojumi paver plašas iespējas dažādot kaulu biomateriālu īpašības, lai optimizētu kaulu dzīšanas procesus un samazinātu implantu integrācijas laiku.

Tomēr iepriekšējie pētījumi ir apskatījuši ierobežotu skaitu kalcija fosfātu veidu un struktūru. Šo klāstu nepieciešams paplašināt, iekļaujot amorfo fāzi. Amorfa kalcija fosfāts (ACP) tiek uzskatīts par prekursoru kaulu minerāla kristāliskās fāzes veidošanai [24,25]. Tam piemīt zemāka cietība, lielāka šķīdība un, iespējams, spēja kļūt par struktūru, kas varētu uzturēt lielāku virsmas elektrisko lādiņu, salīdzinājumā ar kristālisku materiālu.

Paši par sevi, kalcija fosfāta keramikas materiāli ir ar zemākām mehāniskajām īpašībām, kā dabīgie cietie audi, kuru sastāvā ir arī organiskā fāze – kolagēns, kas nodrošina uzlabotas mehāniskās īpašības. Sintezētu kalcija fosfātu pārklājumu izveidošana uz biosaderīgu metālu (piemēram, titāns, nerūsējošais tērauds) virsmām, nodrošina uzlabotas mehāniskās īpašības. Šajā pētījumā ir apskatīta termiskās izsmidzināšanas metode gan individuālu pilienu izveidošanai, gan pārklājumu izveidošanai ar dažādām kristāliskajām struktūrām. Ir apskatītas

metodes, kas ļauj optimizēt termiski izsmidzinātus pārklājumus – OH^- jonu (OH^-) iekļaušana HAp struktūrā un virsmas lādiņu izveidošana, polarizējot elektriskajā laukā.

Esošo pētījumu kopums aizvien ir nepietiekams. Joprojām pastāv nepieciešamība pēc kaulu biomateriāliem ar paaugstinātu bioaktivitāti, kas nodrošina ātrāku šūnu un kaulaudu veidošanos. Tāpēc nepieciešams pilnveidot metodi gan lādiņu izveidošanai, gan noteikšanai, lai nākotnē būtu iespējams izveidot komerciāli pieejamus implantus ar uzlabotām virsmas īpašībām. Šī promocijas darba pētījumu virziens ir elektriskā laukā izveidoti virsmas lādiņi un to noteikšana uz dažādām kalcija fosfātu virsmām. Darba gaitā ir izveidotas dažādas kalcija fosfātu paraugu sagataves gan pārklājumu, gan ķepinātu paraugu veidā. Papildus ir attīstītas 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 izveidotos virsmas lādiņus un materiālu īpašības ar un bez virsmas lādiņiem.

Promocijas darba uzdevumi

1. Izveidot dažādu fāžu (amorfū, kristālisku ar orientētiem un nejauši 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 izveidotos 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. Amorfu 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 °C, un virsmas elektriskā lādiņa noteikšanai ar termiski stimulētās depolarizācijas strāvas (*TSDC*) metodi, sildot līdz 700 °C. Noskaidrota iespēja noteikt OH^- jonus 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 mikrostruktūras 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., **Ūbele, 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

1.1. Kalcija fosfāti

Kalcija fosfāti (CaP) ir neorganisku savienojumu grupa, kas satur kalcija (Ca^{2+}) un fosfāta (PO_4^{3-}) jonus. Kalcija fosfāti var saturēt arī skābekļa (O^{2-}), hidroksīda (OH^-), hidroģēnfosfāta (HPO_4^{2-}), dihidroģēnfosfāta (H_2PO_4^-) u.c. jonus. Kalcija fosfāti veido kaulu un zobu neorganisko daļu mugurkaulniekiem [26], līdz ar to tie tiek plaši lietoti kā kaulu un zobu implant materiāli ortopēdijā un stomatoloģijā [27]. Izplatītākie kalcija fosfāti un to īpašības apkopotas 1.1.tabulā.

Kalcija dihidroģēnfosfāti ir kalcija sāļi, kas var atrasties gan hidratētā (kalcija dihidroģēnfosfāta monohidrāts – *MCPM*), gan bezūdens (kalcija dihidroģēnfosfāts, bezūdens – *MCPA*) kristāliskajā fāzē. Abi savienojumi var tikt iegūti fosforskābes neutralizācijas reakcijā ar kalcija hidroksīdu. Kalcija dihidroģēnfosfātu kristāli neveidojas dzīvos organismos, bet tos izmanto, kā sastāvdaļu injicējamos minerālcementos [28].

Arī kalcija hidroģēnfosfātam eksistē divas kristāliskās formas – kalcija hidroģēnfosfāta dihidrāts (*DCPD*), saukts arī par brušītu, un bezūdens kalcija hidroģēnfosfāts (*DCPA*), jeb minerāls monelīts. Šiem slikti šķīstošajiem kalcija fosfātiem ir zināma bioloģiska nozīme. Brušīts var veidoties kā starpfaēzē ektoģiskā¹ mineralizācijā, kas notiek viegli skābā vidē, piemēram, zobakmenī vai urīnceļu akmeņos. *DCPD* un *DCPA* plaši izmanto kā biomateriālus minerālcementos, pārklājumos un kompozītmateriālos, kā arī zobu pastā [28].

Oktakalcija fosfāta (*OCF*) struktūru veido apatītītisko un hidratēto slāņu savienojums, kas satur Ca^{2+} un HPO_4^{2-} jonus [29]. *OCF* pieder pie trikālīnās kristālu sistēmas un P1 telpiskajai grupai [30]. Tos var izmantot kā biomateriālus injicējamos kaulu minerālcementos vai plānu pārklājumu izgatavošanai dēļ to augstās reaktivitātes. Ir konstatēts, ka *OCF* pārklājumiem piemīt osteoinduktīvas² īpašības [28].

Triakalcija fosfātiem (*TCP*) ir trīs polimorfās formas – viena zemas temperatūras β -*TCP* un divas augstas temperatūras (α -*TCP*, α' -*TCP*) formas. α' -*TCP* nav praktiskas nozīmes, jo tā pastāv tikai temperatūrās, kas lielākas par ~ 1430 °C un gandrīz momentāni atgriežas α -*TCP* formā, dzesējot zem pārejas temperatūras. Savukārt β -*TCP* ir stabils istabas temperatūrā un pārveidojas par α -*TCP* pie 1125 °C, kas var saglabāties atdzesējot līdz istabas temperatūrai [3]. α -*TCP* kristalizējas monoklīniskajā kristālu sistēmā un pieder P2_{1/a} telpiskajai grupai. α' -*TCP* heksagonālā kristālu sistēmā un pieder pie P6_{3/mmc} telpiskajai grupai. Savukārt β -*TCP* kristalizējas romboedriskā sistēmā ar R3C telpisko grupu [31]. Lai gan α -*TCP* un β -*TCP* ir vienāds ķīmiskais sastāvs, pateicoties to atšķirīgajām kristalogrāfiskajām struktūrām, α -*TCP* ir daudz šķīstošāks kā β -*TCP*. *TCP* izmanto kā injicējamās pastas un cementus ortopēdijā un stomatoloģijā [32].

¹ Ektoģisks (īpašības vārds) – Anormālā vietā vai pozīcijā

² Osteoindukcija – process, kurā tiek ierosināta osteoģenēze (t.i., jaunu kaulu veidošanās no osteokompetentām šūnām saistaudos vai skrimšļos).

Kalcija fosfāti un to galvenās īpašības [31,33,34]

Ca/P molārā attiecība	Savienojuma nosaukums un apzīmējums	Ķīmiskā formula	Blīvums, g/cm ³	Stabilitāte ūdenī – šķīdība 25 °C, g/L	Izgulsnējas no ūdens šķīdumiem
0,5	Kalcija dihidrogēnfosfāta monohidrāts (<i>MCPM</i>)	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·H ₂ O ^a	2,22	~18	+
0,5	Kalcija dihidrogēnfosfāts, bezūdens (<i>MCPA</i>)	Ca(H ₂ PO ₄) ₂	2,57	~17	–
1,0	Kalcija hidrogēnfosfāta dihidrāts (<i>DCPD</i>), brušīts	CaHPO ₄ ·2H ₂ O ^a	2,32	~0,088	+
1,0	Kalcija hidrogēnfosfāts (<i>DCPA</i>), monetīts	CaHPO ₄	2,93	~0,048	–
1,33	Oktakalcija fosfāts (<i>OCP</i>)	Ca ₈ (HPO ₄) ₂ (PO ₄) ₄ ·5H ₂ O ^a	2,67	~0,0081	+
1,5	α–Trialkalcija fosfāts (<i>α-TCP</i>)	α–Ca ₃ (PO ₄) ₂	2,87	~0,0025	–
1,5	α'– <i>TCP</i> ⁸	α'–Ca ₃ (PO ₄) ₂	2,70	–	–
1,5	β–Trialkalcija fosfāts (<i>β-TCP</i>)	β–Ca ₃ (PO ₄) ₂	3,07	~0,0005	–
1,2 – 2,2	Amorfais kalcija fosfāts (<i>ACP</i>)	Ca _x H _y (PO ₄) _z ·nH ₂ O n=3–4,5; 10–20% H ₂ O*	–	b	+ ^c
1,5 – 1,67	Kalcija deficītais hidroksilapatīts (<i>CDHAp</i>)	Ca _{10–x} (HPO ₄) _x (PO ₄) _{6–x} (OH) _{2–x} (0 < x ≤ 1)	–	~0,0094	+
1,67	Hidroksilapatīts (<i>HAp</i>)	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	3,16	~0,0003	+
1,67	Oksiapatīts (<i>OAp</i>)	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ O	3,16	~0,087	–
2,0	Tetrakalcija fosfāts (<i>TTCP</i>)	Ca ₄ (PO ₄) ₂ O	3,06	~0,0007	–

^a Satur strukturālo ūdeni.

^b Nevar noteikt precīzas vērtības, literatūra atrodamas šādas vērtības: 25,7 ± 0,1 (pH = 7,40), 29,9 ± 0,1 (pH = 6,00), 32,7 ± 0,1 (pH = 5,28).

^c Vienmēr metastabilā stāvoklī.

⁸ Stabils temperatūrās virs 1430 °C un, atdziestot zem pārejas temperatūras, pāriet α -TCP fāzē [31].

* Satur virsmai piesaistīto ūdeni. *ACP* saturošais ūdens daudzums literatūrā tiek uzrādīts dažādās robežās, gan 10–20 % [35], gan 15–20 % [36].

Amorfais kalcija fosfāts (*ACP*) ir cietā fāze, kas izgulsnējas no ļoti piesātinātiem kalcija un fosfora jonus saturošiem ūdens šķīdumiem. *ACP* iespējams kristalizēt par kristāliskiem kalcija fosfātiem, atkarībā no Ca/P molārās attiecības (skat. 1.1. tabulu). Ir pierādīts, ka *ACP* ir labāka *in vivo* osteovadītspēja nekā hidroksilapatītiem, lielāka šķīdība nekā trikalcija fosfātam, laba bioloģiskā aktivitāte un nav citotoksicitātes. Šīs vērtīgās bioloģiskās īpašības padara *ACP* plaši lietotu stomatoloģijā, ortopēdijā un medicīnā [37]. Sīkāk par *ACP* aprakstīts 1.1.1. nodaļā.

Hidroksilapatīts (*HAp*) ir visplašāk izmantotais kalcija fosfāts implantu izveidošanā, jo pēc struktūras un ķīmiskā sastāva ir ļoti līdzīgs kaulu minerālajai sastāvdaļai. Tomēr stehiometrisks *HAp* nav sastopams bioloģiskajās sistēmās. Sīkāk par *HAp* aprakstīts 1.1.2. nodaļā.

Kalcija deficītais hidroksilapatīts (*CDHAp*) var tikt uzskatīts par *HAp* ar dažiem trūkstošiem joniem. Jo lielāks ir kalcija deficīts, jo nesakārtotāka un nepilnīgāka ir *CDHAp* struktūra. Neaizvietots *CDHAp* nepastāv bioloģiskās sistēmās, savukārt jonu aizvietots *CDHAp*, kur Ca^{2+} tiek aizvietots ar Na^+ , K^+ , Mg^{2+} vai Sr^{2+} ; PO_4^{3-} vai HPO_4^{2-} ar CO_3^{2-} ; OH^- ar F^- , Cl^- vai CO_3^{2-} , ir galvenā neorganiskā minerāla daļa dzīvnieku un cilvēku kaulos [38,39]. Sīkāk par bioloģiskajiem apātītiem 1.2.4. nodaļā.

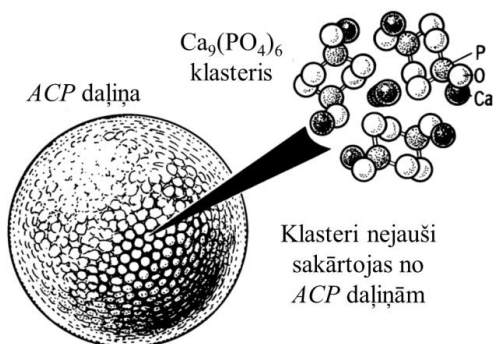
Tīrs oksiapatīts (*OAp*) nesatur hidroksiljonus, kas ir aizvietoti tikai ar skābekļa joniem. Tomēr, atmosfēras mitruma ietekmē, var veidoties oksihidroksilapatīts (*OHAp*) vai pilnīgi pārveidoties hidroksilapatītā, tāpēc *OAp* tūrā veidā nevar pastāvēt bioloģiskās sistēmās. *OAp* ir heksagonāla režģa struktūra ar telpisko grupu $\text{P6}_3/\text{m}$ [3]. *OAp* veidojas *HAp* dehidrējoties, to karsējot paaugstinātās temperatūrās (virs 1400 °C) [40]. *OAp* bieži veidojas kā blakus fāze ar plazmu izsmidzinātos *HAp* pārklājumos, jo *HAp* dehidrējas augstās izsmidzināšanas temperatūras ietekmē [41].

Tetrakalcija fosfāts (*TTCP*) nav dabīgi sastopams bioloģiskās sistēmās. Tas kristalizējas monoklīniskajā kristālu sistēmā un pieder pie P2_1 telpiskai grupai [42]. *TTCP* iegūst augsttemperatūrā (ap 1500 °C) karsējot kalciju un fosforu saturošus sāļus sausā atmosfērā un strauji atdzesējot, neļaujot veidoties sekundārajām fāzēm [43]. Saskarē ar ūdeni tvaiku *TTCP* veido stabilāko hidroksilapatīta fāzi. Tāpēc to plaši izmanto kā ar kalciju bagātu cementa reaģentu gan vienkomponta, gan daudzkomponentu pašcietējošos kalcija fosfāta kaulu cementos [43]. *TTCP* veidojas arī kā blakusprodukts pie *HAp* termiskās sadalīšanās, plazmas izsmidzināšanas procesā.

1.1.1. Amorfais kalcija fosfāts

Amorfie kalcija fosfāti (*ACP*) var būt savienojumi ar Ca/P molāro attiecību 1,2 – 2,2. Sintezēta *ACP* daļiņas elektronu mikroskopā redzamas kā 30 – 100 nm sfēras, kas sastāv no jonu klasteriem ar 0,95 nm diametru un atbilst $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6$ ķīmiskajam sastāvam [36]. *ACP* struktūru pietiekami labi apraksta Posnera klastera modelis (1.1. att.), tomēr aizvien nav noskaidrota precīza *ACP* vispārīgā ķīmiskā formula. Šajos klasteros kalcija un fosfora jonu

izvietojums ir līdzīgs apatītu struktūrai un šīm kopām ir S6 simetrija. Ūdenī sintezēts *ACP* satur ūdeni, kas atrodas starp atsevišķām $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6$ klastera daļiņām, nevis pašā klasterī [35]. Ir zināms, ka Posnera klasteri veidojas amorfajā trikalcija fosfātā (*ATCP*) ar Ca/P attiecību 1,5 un ķīmisko formulu $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$, kas sastopama bāziskos šķīdumos (pH 9 – 11). Savukārt vairāk skābos šķīdumos *ACP* var saturēt HPO_4^{2-} jonus, samazinot Ca/P attiecību. Arī *ATCP* atrodoties ūdens šķīdumos var hidrolizēties un novest pie HPO_4^{2-} un OH^- jonu veidošanās [44]. Uz šo brīdi ir pieņemts, ka vispārīgā *ACP* ķīmiskā formula tiek rakstūrta kā $\text{Ca}_x\text{H}_y(\text{PO}_4)_z \cdot \text{nH}_2\text{O}$, kur $n = 3 - 4,5$ [33].



1.1. att. Prof. Posnera piedāvātais amorfā kalcija fosfāta (*ACP*) struktūras modelis [45].

Amorfie kalcija fosfāti (*ACP*) ir sastopami daudzās bioloģiskajās sistēmās, it īpaši primitīvos organismos, kur tiek uzskatīts, ka tie kalpo kā kalcija un fosfāta jonu rezervuārs. Pieaugoša interese par *ACP* parādījās pagājušā gadsimta vidū, saistībā ar šo savienojumu iespējamo saistību ar mugurkaulnieku kauliem. Proti, novērots, ka *ACP* rodas agrīnā kaulu veidošanās laikā [24,46], kas lika domāt, ka *ACP* ir prekursors kaulu minerālās fāzes veidošanās procesā, kamēr citi pētījumi noraidīja šo teoriju [47]. Tomēr daudziem dzīvniekiem, kas nav mugurkaulnieki, sākotnējais minerāls (fosfāts, karbonāts, ferīts vai silikāts) ir amorfs un šie amorfie minerāli, dzīvniekiem nobriestot, pārveidojas kristāliskās fāzēs [48,49]. Savukārt Prof. Posners ir apgalvojis, ka *ACP* spēja ūdens šķīdumos pārveidoties par apatītu var kavēt tā noteikšanu mineralizācijas procesā, kas atkal pastiprināja interesi par *ACP* izmantošanu stomatoloģijā un ortopēdijā, neskatoties uz to, ka augstas izšķirtspējas iekārtas ir uzrādījušas, ka 99 % no minerāla daļas kaulā ir maz-kristālisks apatīts [50].

Lai gan nav pārliecinošu pierādījumu par *ACP* kā neatņemamu minerālu sastāvdaļu cietajos audos, kaulu un zobu minerālu pētījumi liecina par īslaicīgu amorfu minerālu prekursoru klātbūtni un universālu stratēģiju kalcija karbonāta un kalcija fosfāta balstītai biomineralizācijai³ gan mugurkaulniekiem, gan bezmugurkaulniekiem [44].

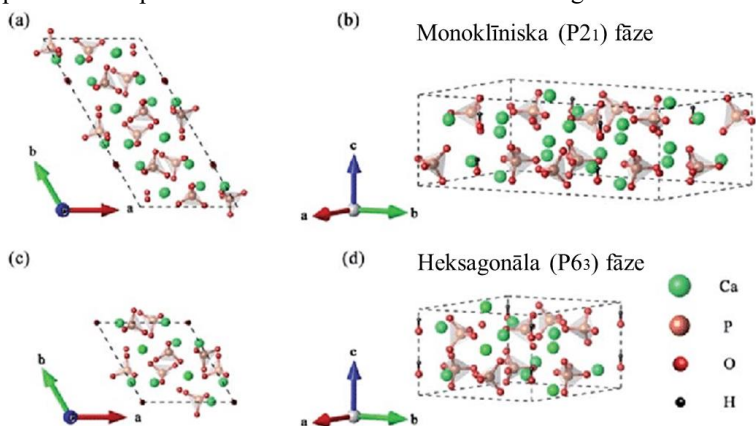
ACP var iegūt izgulsnējot no CaP saturošiem ūdens šķīdumiem un termiskās izsmidzināšanas procesā. Izgulsnējot *ACP* no Ca^{2+} un PO_4^{3-} saturošiem šķīdumiem iespējams iegūt dažādus *ACP* galaproduktus, mainot Ca/P attiecības [51]. Šādi iegūtas sintēzes parasti

³ Biomineralizācija jeb bioloģiskā mineralizācija ir neorganisko minerālu (biominerālu) veidošanās process dzīvos organismos [33].

satur aptuveni 10–20 % cieši saistītā ūdens molekulas, no kura iespējams atbrīvoties žāvējot sintēzes 450 °C temperatūrā gaisā vai vakuumā [52]. *ACP* iespējams iegūt arī atkārtoti izgulsnējot no HAp šķīduma – kristālisks HAp tiek šķīdināts skābē, kam pievienojot bāzi no jauna tiek izveidots *ACP*, kas tiek skalots un žāvēts liofilizējot. Šādi izveidotam *ACP* ir daudz lielāks īpatnējās virsmas laukums [53]. Amorfo kalcija fosfātu iespējams iegūt arī termiskās izsmidzināšanas procesā, kad izkausēts kristālisks HAp tiek izsmidzināts lielā temperatūrā un izkusušajām daļiņām nonākot uz auksta substrāta virsmas, tas tiek tik strauji atdesēts, ka nespēj atgūt kristālisكو struktūru [54]. Termiskās izsmidzināšanas procesā *ACP* veidojas arī kā blakus fāze HAp pārklājumos [54–56].

1.1.2. Hidroksilapatīts

Hidroksilapatīta (HAp) ķīmiskā formula: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, ar Ca/P molāro attiecību 1,67 (stehiometriskam HAp). Tas kristalizējas heksagonālā struktūrā ar $P6_3/m$ kristalogrāfisko grupu [57] vai monoklīniskā struktūrā ar $P2_1/b$ m kristalogrāfisko grupu [58,59]. Eksperimentāli [60] noteiktie HAp elementāršūnas režģa parametri ir $a = b = 9,423 \text{ \AA}$ un $c = 6,883 \text{ \AA}$ heksagonālajai fāzei un $a = 9,426 \text{ \AA}$, $b = 18,856 \text{ \AA}$ un $c = 6,887 \text{ \AA}$ monoklīniskajai fāzei. 1.2. attēlā parādītas HAp elementāršūnas monoklīniskai un heksagonālai fāzei.



1.2.att. HAp kristālu struktūras monoklīniskā $P2_1$ fāze (a, b) un heksagonālā $P6_3$ fāze (c, d) [61].

Heksagonālā HAp fāze sastāv no 44 atomiem elementāršūnā, savukārt monoklīniskajā HAp struktūrā ir 88 atomi, jo elementāršūna ir dubultota pa b -asi [61]. Galvenā strukturālā starpība starp heksagonālo un monoklīnisko struktūru atspoguļojas hidroksiljonu sakārtojumā [59]. Heksagonālā HAp struktūrā hidroksīda joni ir nesakārtotāki katrā rindā nekā monoklīniskajā formā, tie ir vērsti vai uz augšu, vai uz leju. Tas izraisa deformācijas heksagonālajā režģī, kas tiek kompensētas ar aizvietošanos vai jonu vakancēm [34]. Tas stabilizē HAp heksagonālo struktūru apkārtējās vides temperatūrā un tādējādi heksagonālā HAp forma ir izplatītākā bioloģijā un medicīnā [39].

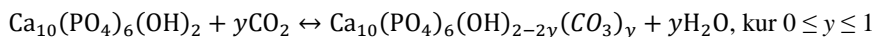
HAp uzskatīta par videi draudzīgu materiālu, pateicoties tā netoksicitātei, bioloģiskajai saderībai, bioaktivitātei, osteovadītspējai un tiešai sasaistei ar kauliem [27]. Tādēļ HAp

keramikas materiāli plaši tiek lietoti kā biomateriāli ortopēdijā – kaulu pamatnes (*scaffolds*) [62], kaulu cementi [63], zāļu piegādes sistēmās [64], implantu pārklājumos [65,66], 3D printēšanā [67] u.c., kā arī zobārstniecībā [68,69]. Pateicoties tā struktūrai un īpašībām, piemēram, lieliskām adsorbcijas spējām, skābju–bāzes regulējamībai, jonu apmaiņas spējām un labajai termiskajai stabilitātei, HAp var tikt izmant ūdens attīrīšanas sistēmās, lai attīrītu notekūdeņus no smagajiem metāliem [70] un krāsu piesārņojumu no tekstilrūpniecības [71]. No vides saudzēšanas skatu punkta, HAp pievilcību nosaka tā iegūšanas iespējas no dabiskiem avotiem – kalciju un fosforu (arī karbonātu) saturošiem dzīvnieku atkritumiem, piemēram, zivju kauliem [72], zivju zvīņām [73], olu čaumalām [74], liellopu kauliem [75] u.c. Kas padara HAp par patiesu atkārtojamu resursu izmantošanas paraugu, sniedzot ieguldījumu ilgtspējīgas attīstības sasniegšanā, aktīvi piedaloties globālajā atkritumu apsaimniekošanas procesā.

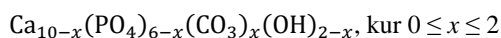
1.1.3. Karbonātu saturoši hidroksilapatīti

Ir zināms, ka dabīgo kaulu sastāvā esošais HAp nav stehiometrisks, līdz ar to karbonātus saturoši hidroksilapatīti (*CHAp*) ir daudz tuvāki dabīgajam kaulu minerālam. *CHAp* veidojas karbonāta joniem (CO_3^{2-}) iekļaujoties HAp struktūrā un aizvietojot hidroksiljonus (A tipa *CHAp*), fosfāta jonus (B tipa *CHAp*), vai gan fosfāta, gan hidroksīda jonus (AB tipa *CHAp*) [3].

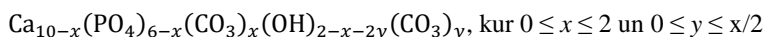
Sintētiskie A tipa *CHAp* var tikt izgatavoti, karsējot tīru HAp 800 – 1000 °C temperatūrā sausā CO_2 atmosfērā 8 līdz 16 h [3,76], atbilstoši reakcijai, kur divi OH^- joni tiek aizvietoti ar vienu CO_3^{2-} jonu :



Savukārt B tipa *CHAp* parasti tiek sintezēts ar izgulsnēšanas reakciju ūdens vidē, kontrolējot gala pulvera ķīmiskās īpašības ar sintēzes parametriem (pH, temperatūra, reaģentu koncentrācija utt.). Vienkāršota B tipa karbonāta ķīmiskā formula ir [77]:



Sintēzēs, pēc karsēšanas, bieži sastopama jauktā, AB tipa *CHAp* keramika ar šādu ķīmisko formulu [78]:



Sintēzes ceļā ir iespējams iegūt *CHAp* ar dažādiem sastāviem. No publikācijām ir zināms, ka cilvēka kaulu minerāls satur 4 – 8 masas% karbonāta [79]. Ir zināms [80], ka CO_3^{2-} iekļaušana apatīta struktūrā kavē apatītisko kristālu augšanu paralēli c–ass virzienam, veidojot apjomīgākus kristālus ar vienādu garumu un platumu ar mazu īpatnējās virsmas laukumu. *CHAp* ir bioloģiski saderīgs kaulu aizvietotājs, jo karbonāta klātbūtne apatīta režģī palielina ķīmisko reaktivitāti vājās skābēs un tādejādi atvieglo resorbciju kaulaudos [81].

1.1.4. Bioloģiskie apatīti

Termins “apatīts” attiecas uz plašu savienojumu grupu, ar vispārējo formulu $M_{10}(XO_4)_6Z_2$, kur M^{2+} ir metāls un grupas XO_4^{3-} un Z^- ir anjoni. Konkrētā apatīta nosaukums būs atkarīgs no elementa vai radikāļa M, X un Z [26]. Tomēr parasti ar terminu “apatīti” saprot kalcija ortofosfātus, $Ca_{10}(PO_4)_6Z_2$, kur Z var tikt aizstāts, piemēram, ar fluora joniem (F^-) (fluorapatīts, FAp), hidroksiljoniem (OH^-) (hidroksilapatīts (HAp) vai hlora joniem (Cl^-) (hlorapatīts, ClAp) [3,33]. OH^- , Cl^- un F^- anjoni var aizvietot viens otru kanālu vietās gandrīz jebkurā proporcijā. Bet tos var aizvietot arī ar citiem anjoniem, piemēram, HPO_4^{2-} , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , SeO_3^{2-} , SeO_4^{2-} , SiO_4^{4-} . Ca^{2+} joni var daļēji vai pilnīgi tikt aizvietoti ar citiem metālu joniem, piemēram, vienvērtīgajiem Na^+ , K^+ , divvērtīgajiem Mg^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} un trīsvērtīgajiem Al^{3+} , Ga^{3+} , Y^{3+} joniem [82]. PO_4^{3-} anjoni var tikt aizstāti ar CO_3^{2-} vai HPO_4^{2-} joniem [33]. Jonu aizvietošana apatīta struktūrā ietekmē apatītu ķīmisko un termisko stabilitāti un izmaina tā režģa parametrus, spektrālās īpašības, kristālu izmēru un morfoloģiju. Izmaiņas ir atkarīgas no aizvietoto jonu daudzuma un izmēriem [57,82].

Izņemot mazu daļu no iekšējās auss, visi cietie audi cilvēka ķermenī sastāv no kalcija ortofosfātiem. Strukturāli tie ir ar zemu kristāliskumu, nestehiometriski, ar kalcija deficītu un aizvietoti ar dažādiem joniem [33]. Bioloģiskais apatīts (BAp), kas sastopams kaulos un zobos, ir daudz kompleksāks kā stehiometriskais apatīts. Tas iekļauj defektus un satur jonu piemaisījumus, piemēram, Mg^{2+} , Fe^{2+} , Na^+ , K^+ , CO_3^{2-} , F^- , un Cl^- [83]. Sīkāka informācija par normālo kalcinēto kaulaudu ķīmisko sastāvu atrodama 1.2. tabulā.

1.2. tabula

Emaljas, dentīna un kaula neorganiskās sastāvdaļas (masas %) [3]

Sastāvdaļa	Emalja ^a	Dentīns ^b	Kauls ^c
Ca	37,6	40,3	36,6
P	18,3	18,6	17,1
CO ₂	3,0	4,8	4,8
Na	0,7	0,1	1,0
K	0,05	0,07	0,07
Mg	0,2	1,1	0,6
Sr	0,03	0,04	0,05
Cl	0,4	0,27	0,1
F	0,01	0,07	0,1
Ca/P	1,59	1,67	1,65

^a Izteikts procentos no visa emaljas pelnu satura (96 masas %)

^b Izteikts procentos no visa dentīna pelnu satura (73 masas %)

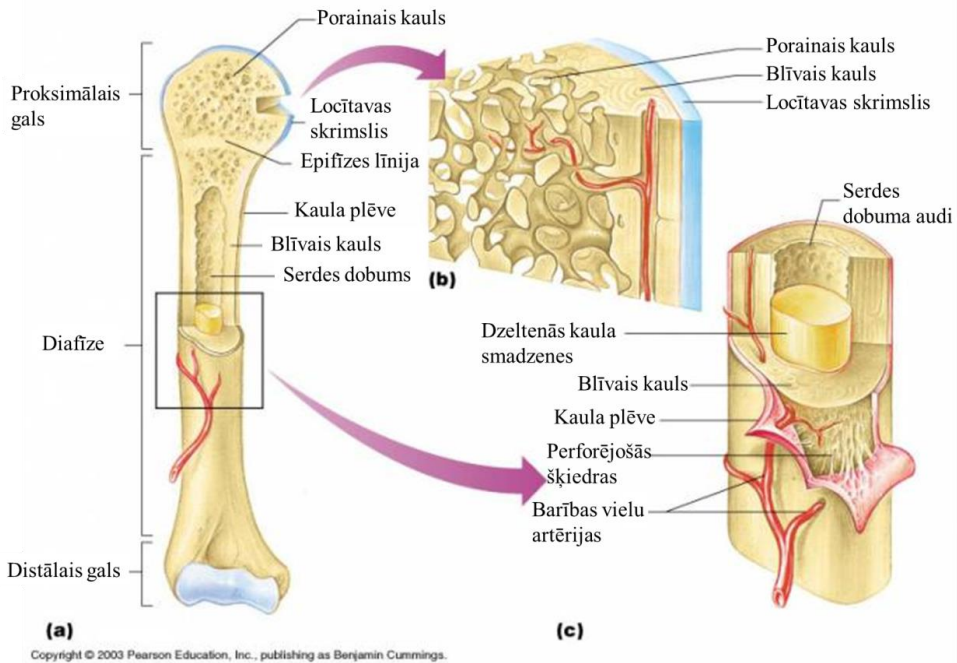
^c Liellopa kortikālais kauls, izteikts procentos no minerālfrakcijas (pieņemot kā 73 masas % no beztauku kaula)

1.2. Kaula uzbūve

Kauls pēc savas uzbūves, ir unikāls un pēc sastāva sarežģīts dabiskais biokompozīts. Faktiski, tas ir hibrīdkompozīts, kas veidots no nano–hidroksilapatīta kristāliem, kolagēna proteīniem un ūdens. Tas ir izturīgs un tajā pašā laikā viegls un tam piemīt spēja pašam atjaunoties un pārveidoties, ja rodas tāda nepieciešamība [83].

Kauli ir saistaudu forma, kas kalpo gan kā audi, gan kā orgānu sistēma augstāk attīstītiem mugurkaulniekiem. To pamatfunkcijās ietilpst pārvietošanās, aizsardzība un minerālu homeostāze [84]. Kaulaudi ir mineralizēti audi, kas tiek iedalīti blīvajos (kompakti) un irdenajos (poraini) kaulaudos. Funkcionāli irdenie kaulaudi ir vairāk saistīti ar metabolisma spējām nekā blīvie kaulaudi, turpretī blīvie kaulaudi parasti nodrošina lielāku mehānisko izturību [84].

Blīvie jeb kompaktie kauli (1.3. att.) ieskauj kaula smadzeņu dobumu un kaulu porainās plāksnes. Tie veido 80 % no nobrieduša skeleta un veido garo kaulu diafīzi. Porainajiem kauliem parasti ir augstāks metabolisma ātrums un tie ātrāk reaģē uz mehānisko slodzi. Kompaktie un porainie kauli var būt veidoti no rupjšķiedrainajiem vai smalkšķiedrainajiem kaulaudiem. Rupjšķiedrainais jeb primārais kauls, ir raksturīgs embrijiem, kas vēlāk tiek resorbēts un aizstāts ar smalkšķiedraino jeb sekundāro kaulu 4 līdz 5 gadu vecumā [84]. Rupjšķiedrainie kauli ir klātesoši sākotnējā lūzumu sadzīšanas stadijā galvaskausa šuvēs, auss ossīklās un epifīzes plāksnēs [84].



1.3. att. Kaula struktūra [85].

Hidroksilapatīts ir galvenā neorganiskā kaulu un zobu emaljas sastāvdaļa [3], bet kaula uzbūve ir ļoti sarežģīta un tā sastāvs ir ļoti daudzveidīgs. Kauls sastāv no aptuveni 90 % ārpusšūnu matricas⁴ un pārējie 10 % satur šūnas un asinsvadus. Šī ārpusšūnu matrica sastāv gan no organiskām, gan neorganiskām sastāvdaļām. Organiskā matrica veido aptuveni 35 % no kaula audu kopējā svara, salīdzinot ar 65 % neorganiskās daļas [83,86]. Organiskā matrica galvenokārt sastāv no kolagēna, ko sintezē osteoblasti. Kaula neorganiskā matrica nodrošina lielāko daļu stiepes izturības un jonu uzglabāšanu svarīgo fizioloģisko funkciju nodrošināšanai. Kaula šūnu matrica sastāv no osteoblastiem, osteoklastiem, osteocītiem un kaulu apvalka šūnām [84].

Kaulu ārpusšūnu matricā iegultas šūnas veido sakārtotu tīklu no divām galvenajām nanofāzēm: kolagēna fibrillām, kas galvenokārt ir veidotas no I tipa kolagēna molekulām un hidroksilapatīta nanokristāliem, kas izvietojušies gar kolagēna fibrillām [87,88]. Noteicoša ir HAp nanokristālu orientācija pa c–asi, kuri ir sakārtoti periodiskā, pakāpeniskā masīvā paralēli kolagēna fibrillām [87,88]. Šīs abas nanofāzes veido ap 95 % kaula sausnes masas [88].

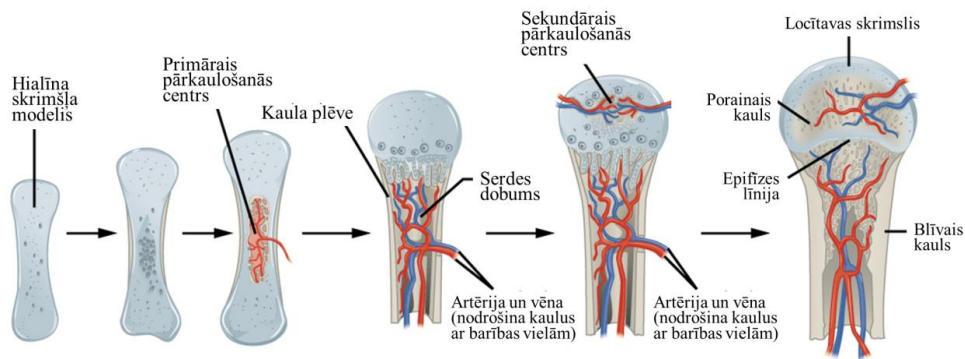
1.2.1. Kaulu veidošanās

Pieauguša cilvēka skeletā ir vairāk kā 200 kaulu [89], kuru skaits ir atkarīgs no vecuma un individuālajām īpatnībām. Savukārt jaundzimušā skeletu veido daudz vairāk kaulu (~300). Jaundzimušā skelets ir ļoti mīksts un elastīgs. Zīdaiņu skeletos nav tik stingri kauli kā pieaugušo skeletos. Zīdaiņu kaulus veido pagaidu skrimšļi, kas laika gaitā, organismam pieaugot, pārveidojas par kauliem.

1.4. attēlā shematiski atainota Endohondrālā (netiešā) osteogēnēze jeb kaula formēšanās no skrimšļa [90]. Pirmais posms ir skrimšļa izveidošanās, kas ir vēlamā jaunā kaula formā. Skrimšļa šablons palielinās un sablīvējas. Otrā grūtniecības mēneša beigās no skrimšļaudiem sāk veidoties kaulaudu stadija. Skrimšļaudos parādās pārkaulošanās punkti (osifikācijas centri) un ap šiem centriem veidojas kaulaudu saliņa. Otrajā posmā šis pārkaulošanās centrs izplešas, mainot skrimslī par kaulu ar dobumu, kāds ir visiem garajiem kauliem. Trešajā posmā, dobumā pamazām sāk veidoties asinsvadi. Ceturtajā posmā novēro sekundāro pārkaulošanās centru veidošanos ar dobumiem, kuros iestiepas asinsvadi. Izveidotā kaulā, kaulu galos vairs nebūs dobumu – tā vietā būs porainais kauls.

Pirmajos 3 gados bērnam kauli aug visātrāk. Jaundzimušā kauli ir mīksti un elastīgi. Bērna kauli satur daudz skrimšļu, kas pēc tam pārveidojas kaulos (šis process sākas apmēram 3 mēnešu vecumā, kad bērna kaulu gali sāk pārklāties ar kaulus veidojošajiem minerāliem, tostarp Ca un P, kas ļauj bērna kauliem augt stiprākiem un lielākiem) [90]. Kaulus veidojošā skrimšļu sacietēšana tiek pabeigta 18 mēnešu vecumā, bet dažas spraugas galvaskausā saglabājas līdz pusaudža gadiem, kad smadzenes pārstāj augt. Bērnam augot notiek pārkaulošanās (osifikācija) izmantojot kalciju. Kauli pakāpeniski kļūst cieti un stipri.

⁴ Ārpusšūnu matrica jeb *extracellular matrix* (ECM) attiecas uz visām endogēnajām vielām, kas atrodas ārpus šūnām starpšūnu telpā.



1.4. att. Kaulu veidošanās cikls (Endohondrālās pārkaulošanās process) [91].

1.2.2. Elektriskais potenciāls kaulos

Kaulu lūzumu vietās veidojas elektriskais potenciāls, kas pēc tam palīdz kaulam saaugt kopā. Pētījumi par mehāniskās deformācijas radīto elektrisko potenciālu kaulos, ir veikti kopš 1960-ajiem gadiem, kad Endrjū Bessets (*C. Andrew L. Bassett*) un Roberts Bekers (*Robert O. Becker*) eksperimentāli pierādīja, ka potenciāla amplitūda ir atkarīga no kaula deformācijas ātruma un lieluma, bet tā polaritāti nosaka lieces virziens [5]. Kaulu daļas, kas pakļautas saspiešanas spēkam, rada negatīvu potenciālu, un daļas, kas pakļautas vilces spēkam, veido pozitīvu potenciālu. Negatīvais potenciāls ir saistīts ar kaulu rezorbciju un pozitīvais potenciāls ar kaulu augšanu.

Kaulu veidojošajiem hidroksilapatīta kristāliem piemīt pjezoelektriskās īpašības [92], kā rezultātā notiek mehāniskā sprieguma pārveidošana elektriskajā stimulācijā. Tas ietekmē blakus esošos osteogēnos audus. Sākotnēji kaula elektriskais potenciāls, kuru izraisa mehāniskais spriegums, pēc lieluma ir salīdzināms ar kvarca kristāla pjezoelektrisko signālu, bet kaulu potenciāls laikā samazinās daudz lēnāk un saglabājas visa sprieguma laikā. Šie novērojumi liek domāt, ka pjezoelektriskās parādības, nav vienīgais elektrisko potenciālu cēlonis kaulos [5].

Pirmoreiz pjezoelektrisko efektu kaulos novēroja 1957.gadā, kad japāņu zinātnieki E. Fukada un I. Jasuda novēroja lineāru sakritību starp polarizāciju un spriegumu vai starp deformāciju un elektrisko lauku [8]. Kas bija pierādījums, ka novērotais efekts ir pjezoelektrisks, nevis elektrostrikatīvs⁵ (elektrostrikcija var tikt novērota visos materiālos, bet šajā efektā deformācija ir proporcionāla pieliktā elektriskā lauka kvadrātam).

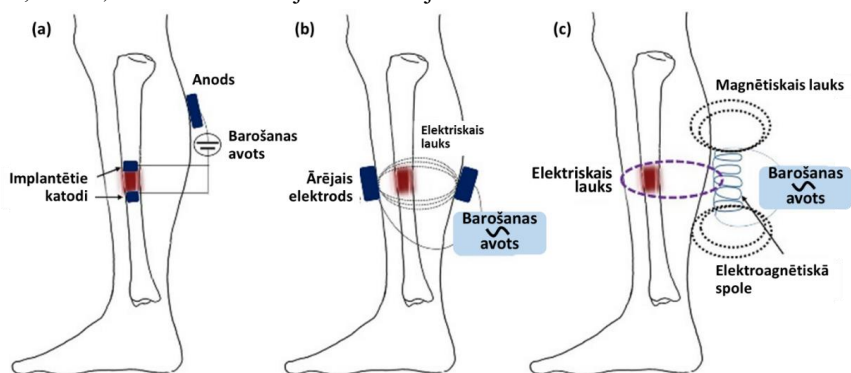
Pētījumi liecina, ka pjezoelektriskais efekts saglabājas gan atbrīvojoties no neorganiskajām (hidroksilapatīts), gan organiskajām (kolagēns) kaula sastāvdaļām [8].

Pētījumā par elektriskās strāvas ietekmi uz kaulu augšanu tika implantēta sistēma, kas sastāvēja no 2 elektrodiem, akumulatora un rezistora [10]. Šajā pētījumā novēroja pastiprinātu jauno kaulu veidošanās katoda reģionā, kamēr pie anoda novēroja daudz mazāku kaulu slāni

⁵ Elektrostrikcija ir visu elektrisko nevadītāju vai dielektriķu īpašība, kas liek tiem mainīt savu formu, elektriskā lauka ietekmē.

(bet divreiz lielāku, kā pie kontroles). Kaulu veidošanās negatīvā elektroda reģionā sasniedza maksimumu pēc divu nedēļu stimulācijas, bet nenovēroja tālāku kaulu augšanu pēc 21 dienas. Pieliktā strāva bija 10 μA un 100 μA , tomēr tikai neliels pārkums bija novērots pie katoda ar 100 μA lielu pielikto strāvu.

Klīniskajā praksē, lai kaulam pievadītu elektrisko strāvu, kas stimulētu kaulaudu veidošanos un līdz ar to ātrāku kaulu lūzumu sadzīšanu, izmanto 3 metodes (skat. 1.5. att.). Elektriskā stimulācija ir parādījusi, ka tā palīdz efektīvi uzlabot kaulu dzīšanu dažādos ortopēdiskos stāvokļos, piemēram, palīdzot iekšējai un ārējai fiksācijai, veicinot aizkavētu vai nedzīstošu lūzumu dzīšanu, uzlabojot kaulu transplantātu efektivitāti un ārstējot svaigus lūzumus [93]. Tādēļ ir nepieciešams iegūt implantus ar īpašībām, kas, ne tikai, stimulētu kaulu augšanu, bet arī, nodrošina infekciju un baktēriju rezistenci.



1.5. att. Shematisks attēls elektriskās stimulācijas ievadīšanas metodēm [94].

1.5. a att. Līdzstrāva: katods, kas piestiprināts zemādas barošanas avotam, vai ārējam barošanas avotam, tiek implantēts lūzuma vietā, lai lūzuma vietā radītu elektrisko lauku.

1.5. b att. Kapacitatīvais savienojums: divi kapacitatīvi savienoti elektrodi atrodas uz ādas abās lūzuma vietas pusēs. Tad elektrodiem pievieno ārēju barošanas avotu, kas lūzuma vietā izraisa elektrisko lauku.

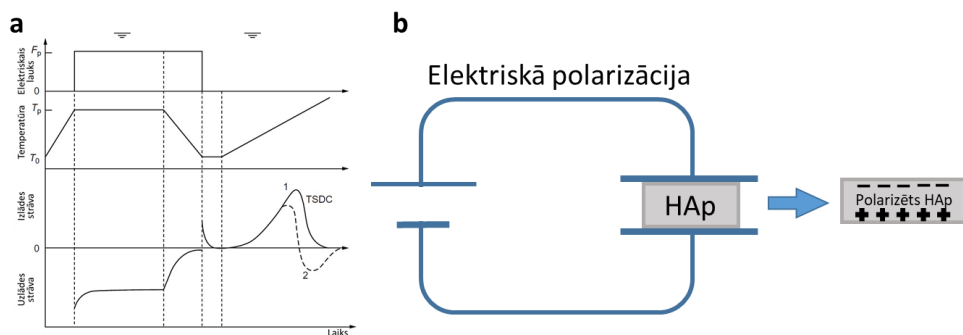
1.5. c att. Induktīvais savienojums: elektromagnētisko strāvu nesošo spoli, kas piestiprināta pie ārēja barošanas avota, novieto uz ādas virs lūzuma vietas. Spole rada magnētisko lauku, kas lūzuma vietā izveido elektrisko lauku [93].

Intraoperatīvā pētījumā, mērot lūzuma izraisītu kaulu potenciālu akūtā periodā pēc traumas, ir noskaidrots, ka šie potenciāli ir atkarīgi no lūzuma veida, un tos var prognozēt [95].

No šiem pētījumiem var secināt, ka elektriskā stimulācija uzlabo kaulu dzīšanas spējas un uzlabo augšanas faktorus [93]. Tomēr elektrodu implantēšana ir ļoti invazīva un barošanas avots var izraisīt mīksto audu bojājumus, kas var novest pie citām problēmām. Tāpēc ir nepieciešamība izveidot implanta materiālu ar virsmas lādiņiem, kas spētu stimulēt šūnu augšanu bez starpniecības. To iespējams izdarīt ar elektriski polarizētām virsmām, kas sīkāk aprakstītas 1.3. nodaļā.

1.3. Polarizācija

HAp ir dielektriska viela bez elektronu vadītspējas istabas temperatūrā. Paaugstinātās temperatūrās (līdz 1000 °C) tas ir labs elektriskais vadītājs. Daudzi pētījumi (skat. 1.3. tabulu) ir parādījuši iespēju polarizēt HAp keramiku izmantojot elektriskās polarizācijas metodes, kas shematiski attēlota 1.6. a attēlā. Elektriskais lauks (E_p) uz parauga tiek saglabāts konkrētu laiku (t_p), līdz polarizācijas temperatūras (T_p) sasniegšanai. Pēc tam elektrodiem veic īssavienojumu (SC) [96]. HAp ievieto starp diviem platīna (Pt) elektrodiem, uzliek līdzstrāvas elektrisko lauku un to silda līdz vajadzīgajai temperatūrai, tad ļauj atdzist līdz istabas temperatūrai, nenonēmot elektrisko lauku. Procedūras rezultātā uz parauga rodas elektriskais virsmas lādiņš (skat. 1.6. b att.). Pētījumi rāda, ka šādi polarizētas HAp virsmas veicina ātrāku apatīta nukleāciju un kaulu šūnu augšanas procesu [97]. Šo pētījumu tālāka attīstīšana ir iespējams ceļš uz jaunas paaudzes implantu izgatavošanu.



1.6. att. Elektriskās polarizācijas eksperimentālās procedūras grafiks (a) [96] un shematiskais polarizācijas uzstādījums (b).

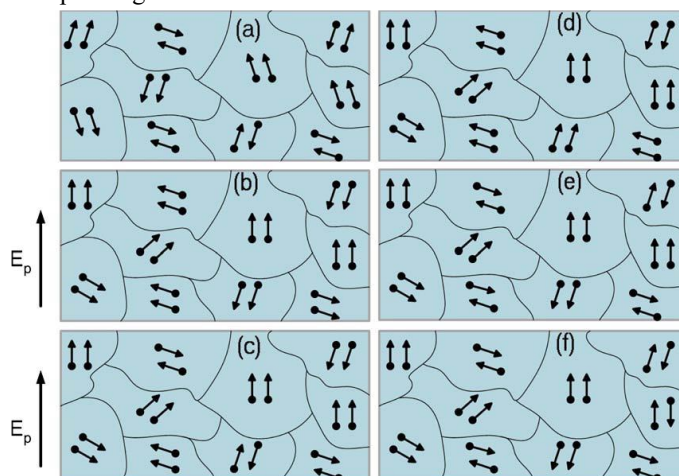
Lai ierosinātu virsmas lādiņa izveidošanos HAp keramikā ir nepieciešamas termiskā aktivācija ar vismaz 200 °C temperatūru [98]. Iepriekšējos pētījumos [97–99] ir parādīts, ka palielinot polarizācijas temperatūru, palielinās izveidotais virsmas lādiņa blīvums. Kopumā ir zināms, ka polarizācijas temperatūrai ir liela nozīme virsmas lādiņa lielumā, bet literatūrā pagaidām ir lasāma neviennozīmīga informācija par polarizācijas laika un elektriskā lauka ietekmi. Kamēr viens pētījums [98] ir parādījis, ka virsmas lādiņa blīvums ir neatkarīgs no polarizācijas laika un nav nepieciešams ilgs laiks, lai notiktu polarizācija. Citā pētījumā [100] ir uzsvērts, ka polarizēšanas laikam ir svarīga ietekme, jo lādiņa blīvums pieaug kvazilineāri polarizācijas laikam.

Termiski stimulēto depolarizācijas strāvu (TSDC) maksimumu pozīcijas nemainās, ja tiek izmantota viena un tā pati polarizācijas temperatūra. Pētījums [98] ir parādījis, ka HAp virsmas lādiņa blīvums ir lineārā attiecībā pret pielikto elektrisko lauku – palielinot pielikto elektrisko lauku, palielinās noteiktais virsmas lādiņa blīvums. Savukārt, citā pētījumā [101] ir uzrādīts, ka virsmas lādiņa blīvums nav atkarīgs no pieliktā elektriskā lauka stipruma, bet gan no temperatūras.

Iepriekšējie pētījumi ir parādījuši, ka HAp ir pjezoelektrisks [102,103] un var būt arī piroelektrisks [17,104]. Temperatūras ietekme uz elektriski polarizētu HAp shematiski attēlota 1.7. attēlā, kur parādīts HAp piroelektrisko īpašību veidošanās mehānisms [17].

1.7. a att. parāda HAp zemāko enerģētisko stāvokli pie istabas temperatūras, kad HAp struktūrā ir polāri un nepolāri graudi, bet kopējā polarizācija ir nulle. Polarizācijā pie temperatūras virs 212 °C, polārie graudi mēģina orientēties pieliktā elektriskā lauka virzienā; nepolāriem graudiem notiek polārā fāžu pāreja (1.7. b att.). Polarizācijas “sasalšana” elektriskajā laukā: polārie graudi saglabā savu orientāciju, tos atdzesējot līdz istabas temperatūrai, saglabājot elektrisko lauku (1.7. c att.). Daži graudi atgriežas nepolārajā pamat stāvoklī. Kopējā polarizācija ir nulle.

1.7. d att. atainota parauga sildīšana no 300 līdz 500 °C: nepolārie graudi termiski pārorientējas un kļūst polāri; kopējā polarizācija vairs nav nulle, jo parādās spontāna polarizācija. HAp parādās piroelektriskās īpašības. 1.7. e att. paraugu atdzesējot no 500 līdz 300 °C: daži polārie graudi kļūst nepolāri termiskās pārorientācijas rezultātā; kopējā polarizācija aizvien nav samazinājies līdz nullei pateicoties polāro graudu klātbūtnēi. 1.7. f att. paraugu atdzesējot no 300 °C līdz istabas temperatūrai: daži graudi saglabā polārās īpašības, bet citi graudi nav polāri termiskās pārorientācijas rezultātā; kopējā polarizācija ir nulle, neskatoties uz polāro graudu klātbūtni.



1.7. att. Hidroksilapatīta piroelektrisko īpašību veidošanās mehānisms [17]. Atsevišķu HAp graudu polāro un nepolāro raksturu attēlo attiecīgi paralēlas un antiparalēlas bultiņas.

B tipa karbonāta hidroksilapatīts (*B-CHAp*) ir nestehiometrisks HAp, kurā fosfāta joni aizvietoti ar karbonāta joniem, tādējādi atdarinot mugurkaulnieku dabīgo kaulu neorganisko sastāvdaļu. *B-CHAp* ir polarizējams elektriskajā laukā [105,106]. Virsmas lādiņš un elektriskā vadītspēja strauji pieaug palielinot CO_3^{2-} koncentrāciju, salīdzinājumā ar neaizvietotu HAp [106]. PO_4^{3-} jonu aizvietošana ar CO_3^{2-} joniem palielināja skābekļa vakanču koncentrāciju un radīja O^{2-} lādiņa nesējus, kuriem ir būtiska loma *CHAp* elektriskajā vadītspējā un polarizācijai līdzstrāvas laukā [106]. Parādot, ka vismaz viena PO_4^{3-} aizstāšana ar CO_3^{2-}

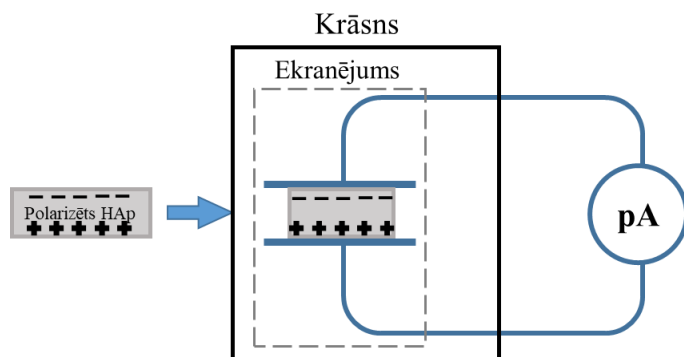
vienā elementāršūnā ir pietiekama, lai palielinātu vakanču koncentrāciju un izveidotu O^{2-} lādiņ nesējus, kuriem ir būtiska loma *CHAp* elektriskā lādiņa izveidošanā.

Iepriekšējie pētījumi [96,107,108] ir parādījuši, ka iespējams elektriski polarizēt arī β -TCP, tam uzrādot lielus uzkrātos lādiņus gan β -TCP tabletēs, gan pulveros. β -TCP struktūra nesatur ūdeņraža proton, tāpēc lādiņa veidošanā piedalās citi lādiņa nesēji, piemēram, Ca^{2+} vai O^{2-} joni [107]. β -TCP polarizēšanās iespējami ir saistīta arī ar Ca^{2+} jonu pānesi, jo β -TCP režģa struktūrā ir daudz Ca^{2+} vakances. Ir konstatēts, ka elektriski polarizēta β -TCP keramika veicina jaunu kaulaudu veidošanos [108].

Elektriski polarizēt iespējams ne tikai kalcija fosfātu keramikas materiālus, bet arī pašu kaulu, tam kļūstot par elektriskā lādiņa rezervuāru [109]. Ir kaulu paveidi, kuri var uzkrāt pat līdz $895 \mu C/cm^2$ (ieskaitot gan kaula minerāla, gan kolagēna lādiņu) lielu virsmas elektrisko lādiņu pēc polarizācijas paaugstinātā temperatūrā ($350 \text{ }^\circ C$). Dabīgā kaula paraugi mērījumos uzrādīja arī virsmas lādiņu $7,5 \mu C/cm^2$ apmērā bez iepriekšējas polarizācijas. Šis pētījums apstiprināja hipotēzi, ka kauls uzkrāj elektrisko enerģiju gan kolagēna fibrillās, gan apatīta minerālā, parādot elektriskās polarizācijas nozīmi kaulaudu fizioloģijā.

1.3.1. Depolarizācija

Šajā promocijas darbā ar depolarizāciju saprot termiski stimulētās depolarizācijas strāvas (*TSDC*) mērījumus. *TSDC* ir strāva, kas rodas, kad polarizācija atgriežas termiskā līdzsvara stāvoklī. *TSDC* tiek aprakstīts kā polarizācijas laika svārstības. Paaugstinoties temperatūrai, depolarizācija pakāpeniski progresē [110]. *TSDC* tehnika ir tieši saistīta ar polarizāciju. Ja cietu, dielektrisku, uzkarsetu līdz noteiktai temperatūrai, materiālu polarizē elektriskā laukā un tad atdzesē līdz pietiekami zelai temperatūrai elektriskā laukā klātbūtnē, tad polarizācija saglabājas (“iesaldējas”) arī pēc elektriskā lauka noņemšanas, jo siltumenerģija pie pazeminātas temperatūras nav pietiekami liela, lai rosinātu lādiņu nesēju atgriešanos līdzsvara stāvoklī. Ja parauga temperatūra atkal tiek paaugstināta, pakāpeniski atbrīvojas ieslēgtie lādiņi, kas rada depolarizācijas strāvu [111,112]. Šī procesa shematiskais attēlojums redzams 1.8. attēlā.



1.8. att. Depolarizācijas jeb *TSDC* eksperimentālās procedūras shēma [96,112].

1.3. tabulā ir apkopoti iepriekš veiktie pētījumi par kalcija fosfātu polarizāciju elektriskajā laukā, ar *TSDC* noteiktajiem virsmas lādiņiem un to ietekmi uz dažādiem *in vitro* un *in vivo*

pētījumiem. Ir redzams, ka noteiktais lādiņu diapazons ir ļoti plašs un ir atkarīgs gan no polarizācijas apstākļiem, gan no materiāla veida. Tas rada interesi apskatīt, kāda ir katras metodes ietekme un kāda ir paša materiāla ietekme uz izveidotajiem virsmas lādiņiem.

Tabulā pievērsta uzmanība parauga veidam un polarizācijas parametriem, kas var ietekmēt virsmas lādiņu, kā arī izcelti galvenie novērojumi, kas parāda elektriski lādētu kalcija fosfātu paraugu uzlabotās īpašības.

Dažādu HAp materiālu polarizācijas apkopojums

Materiāls	Polarizācijas parametri	Lādiņa blīvums (Q, $\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	Novērojumi	Lit. avots
Ķepināta HAp keramika				
Ķepināta HAp keramika $d = 10 \text{ mm};$ $h = 0,7 \text{ mm}$	$E_p = 5,0 \text{ kV/cm}$ $T_p = 200\text{--}600 \text{ }^\circ\text{C}$	0,08 (200 $^\circ\text{C}$) 0,33 (300 $^\circ\text{C}$) 18 (400 $^\circ\text{C}$) 72 (500 $^\circ\text{C}$) 1200 (600 $^\circ\text{C}$)	Uzkrātā elektriskā lādiņa rezultāti liecina, ka depolarizācija notiek jonu difūzijas procesa dēļ. Noteiktās aktivācijas enerģijas bija $E_a = 1 \text{ eV}$ (200 $^\circ\text{C}$), 0,8 eV (300 $^\circ\text{C}$), 1 eV (400 $^\circ\text{C}$), 1,8 eV (500 $^\circ\text{C}$), 2,1 eV (600 $^\circ\text{C}$).	[101]
HAp keramika $10 \times 5 \times 0,7 \text{ mm}^3$	$E_p = 1,0 \text{ kV/cm}$ $T_p = 300^\circ\text{C}$ $t_p = 1 \text{ h}$	3,9	Labāka osteosavienojamības aktivitāte HAp keramikai ar negatīvi lādētu virsmu.	[113]
Blīva HAp keramika $d = 10 \text{ mm},$ $h = 0,8 \text{ mm}$	$E_p = 5 \text{ kV/cm}$ $T_p = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ $400 \text{ }^\circ\text{C}; t_p = 1 \text{ h}$	2,3 (300 $^\circ\text{C}$) 5,7 (400 $^\circ\text{C}$)	Pētījumā izveidoti dažādu veidu HAp keramikas elektreti. To virsmas potenciāls bija proporcionāls virsmas lādiņa blīvumam.	[114]
HAp paraugi $d = 10 \text{ mm};$ $h = 1 \text{ mm}$	$E_p = 1\text{--}1000\text{V}$ $T_{pol} = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ $t_p = 1 \text{ h}$	Nav noteikts	Lielāks pieliktais elektriskais lauks izraisa ātrāku kristālu augšanu, paraugiem, kas iemērkti 1.5SBF no 12 h līdz 1 nedēļai. Tiek uzskatīts, ka polarizācijas temperatūra un laiks ietekmē HAp kristalizāciju SBF.	[13]
HAp keramikas diski	$E_p = 1 \text{ kV/cm},$ 2 kV/cm $T_p = 250 \text{ }^\circ\text{C},$ $300 \text{ }^\circ\text{C}, 350 \text{ }^\circ\text{C},$ $400 \text{ }^\circ\text{C}$	HAp pie 1 kV/cm 1,2 (250 $^\circ\text{C}$) 4,2 (300 $^\circ\text{C}$) 6,8 (350 $^\circ\text{C}$) 14,9 (400 $^\circ\text{C}$)	Polarizācijas lādiņš bija pietiekams, lai palielinātu HAp keramikas bioloģisko aktivitāti biomedicīniskiem pielietojumiem. $E_a = 0,87 \text{ eV}$ (300 $^\circ\text{C}$), 0,89 eV (350 $^\circ\text{C}$), 0,84 eV (400 $^\circ\text{C}$), 0,72 eV (300 $^\circ\text{C}$, 2 kV/cm).	[115]

	$t_p = 1\text{ h}$	10,5 (300 °C, 2 kV/cm)		
HAp tabletes ķepinātas gaisā (aHA) un ūdens tvaikā (wHA)	$E_p = 5\text{ kV/cm}$ $T_p = 200, 300,$ 400, 500, 600 °C $t_p = 1\text{ h}$	wHA 0,84 (200°C) 2,7 (300°C) 14 (400°C) 170 (500°C) 250 (600°C) aHA 1014 (400°C)	Saķepināšanas atmosfēra ietekmē HAp polarizācijas spēju, mainot OH ⁻ saturu un graudu lielumu. wHA paraugiem ar augstāku polarizācijas kapacitāti bija palielināta virsmas brīvā enerģija, uzlabota slapināmība un paātrināta šūnu adhēzija.	[116]
HAp tabletes (wHA)	$E_p = 5\text{ kV/cm}$ $T_p = 400\text{ °C}$ $t_p = 1\text{ h}$	5,2 (pirms šūnu kultivēšanas) 4,6 (pēc 3h kultivēšanas) 4,0 (pēc 7 dienām)	Šajā pētījumā apskatīts HAp virsmas lādiņš arī pēc šūnu kultivēšanas barotnēs, pēc 3 h un 7 dienām, uzrādot, ka virsmas lādiņš saglabājas arī pēc kultivācijas šūnu vidē. Elektriskā polarizācija uzlaboja virsmas slapināmību, kas uzlaboja arī osteoblastisko adhēziju, īpaši izplatīšanos.	[18]
HAp tabletes	$E_p = 5\text{ kV/cm}$ $T_p = 250, 300,$ 350, 400 un 500 °C $t_p = 5, 20, 60\text{ un}$ 120 min	$t_p = 60\text{ min}$ $T_p = 400\text{ °C}$ 0,6 (250 °C) 3,5 (5 min) 2,7 (300 °C) 5,2 (20 min) 5,2 (350 °C) 8,4 (60 min) 8,4 (400 °C) 23 (120 min) 55 (500 °C)	Nepolarizēts HAp neuzrāda <i>TSDC</i> līkni. Q ir atkarīgs no graudu lieluma – augstākās temperatūrās saķepinātiem HAp paraugiem tiek uzrādītas lielākas Q vērtības. Dipola relaksācijas aktivācijas enerģija (E_a) bija neatkarīga no polarizēšanas temperatūras un aptuveni 0,60 eV.	[100]
HAp keramika	$E_p = 2\text{ kV/cm}$ $T_p = 350\text{ °C}$ $t_p = 0,5\text{ h}$	1,6	$E_a = 1,0\text{ eV}$	[109]
Kalcinēti HAp diski d = 12 mm; h = 1 mm	$E_p = 2\text{ kV/cm}$ $T_p = 300\text{ °C},$ 400 °C $t_p = 1\text{ h}$	0,74 (300 °C) 4,28 (400 °C)	Strāvas blīvums: 0,93 nA/cm ² (300 °C); 4,37 nA/cm ² (400 °C).	[97]

HAp plāksnes (4x5x0,7 mm ³)	$E_p = 2$ kV/cm $T_p = 400$ °C $t_p = 1$ h	Q_{vid.} = 8,20	HAp, plāksnēm bija laba osteokonduktivitāte. Pirmais ziņojums, kas dokumentē pozitīvu lādiņu mediētu osteoklastu skaita pieaugumu, kas noved pie jauni veidota kaula resorbcijas.	[117]
HAp keramika	$E_p = 5$ kV/cm $T_p = 400$ °C $t_p = 1$ h	5,6	$E_a = 0,9$ eV; Pusperiods (37 °C), $\tau = 1 \cdot 10^3$ gadi Kontaktleņķi samazinājās no 80° uz 50° pēc polarizācijas.	[118]
Poraina HAp keramika				
HAp ar atvērtu porainību h = 12 mm d = 7 mm	$E_p = 3$ kV/cm $T_p = 400$ °C	Nav noteikts	Uzlādētas porainas HAp pamatnes pirms kontakta ar šūnām ietekmē šūnu reakciju. Negatīvi lādētās porainās virsmas uzrādīja palielinātu šūnu izplatīšanos un matricas mineralizāciju, kamēr pozitīvi lādētām virsmām bija līdzīgs efekts nepolarizētām virsmām.	[119]
HAp ar porainību 75 % (HAp-H) un porainību 50 % (HAp-L) d = 6 mm; h = 5 mm	$E_p = 2$ kV/cm $T_p = 400$ °C $t_p = 1$ h	19,56 ± 4,54 (HAp-H) 9,57 ± 2,12 (HAp-L)	Elektriskā polarizācija ievērojami palielina kaulu iesaigšanu HAp-H implantos salīdzinājumā ar HAp-L implantiem, pateicoties augstajai porainībai, savstarpēji savienotajai poru struktūrai un lielajam lādiņa blīvumam.	[23]
HAp pulveri, granulas				
HAp pulveris	$E_p = 0, 1$ un 4 kV/cm $T_p = RT, 100$ un 300 °C $t_p = 1$ h	4 kV/cm ² 6 ± 2 (100 °C) 12 ± 1 (300 °C) 1 kV/cm ² 8 ± 1 (300 °C)	Šie rezultāti apstiprināja, ka lādiņš bija atkarīgs no temperatūras un elektriskā lauka stiprības polarizācijas laikā. Paraugi kuri polarizēti istabas temperatūrā vai bez pievienotā elektriskā lauka neuzrādīja lādiņu.	[120]
HAp mikro granulas, d = 30–60 μm	$E_p = 4$ kV/cm $T_p = 400$ °C $t_p = 1$ h	Q_{vid.} = 108,1 ± 3,3 Q_{max.} = 141	HAp mikro granulu polarizācija var paātrināt jaunu kaulu veidošanos.	[121]

CHAp				
B tipa CHAp ķepināta tablete	$E_p = 2 \text{ kV/cm}$ $T_p = 300, 350,$ $400 \text{ }^\circ\text{C}$	3,1 mC/cm² (300 °C) 15,6 mC/cm² (350 °C) 31,9 mC/cm² (400 °C)	CHAp keramika ar pozitīvi lādētu virsmu uzrādīja paātrinātu apatīta kristālu augšanu jau pēc 1 dienas iegremdēšanas SBF.	[105]
CHAp keramika	$E_p = 2 \text{ kV/cm}$ $T_p = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ $t_p = 0,5 \text{ h}$	4300	$E_a = 1,2 \text{ eV}$	[109]
CHAp keramika	$E_p = 2 \text{ kV/cm}$ $T_p = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ $t_p = 0,5 \text{ h}$	43 (CHAp1) 1700 (CHAp2) 4300 (CHAp5)	$E_a = 1,2 \text{ eV}$ (CHAp1, CHAp2, CHAp5). Salīdzinājumam, HAp E_a bija 0,64 eV. Pusperiods, $\tau = 2 \cdot 10^{10}$ gadi (CHAp1), $7 \cdot 10^8$ gadi (CHAp2), $9 \cdot 10^9$ gadi (CHAp5). Vismaz viena karbonāta aizstāšana vienā elementāršūnā ir efektīva skābekļa migrācijā, ievērojami palielinot elektrisko vadītspēju un uzkrātos lādiņus.	[106]
CHAp keramika	$E_p = 2 \text{ kV/cm}$ $T_p = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ $t_p = 0,5 \text{ h}$	3300	$E_a = 1,2 \text{ eV}$; Pusperiods (37 °C), $\tau = 2 \cdot 10^{15}$ gadi Kontaktleņķi samazinājās no 80° uz 40° pēc polarizācijas.	[118]
β-TCP				
HAp/ β -TCP plāksnes (4x5x0,7 mm ³)	$E_p = 2 \text{ kV/cm}$ $T_p = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ $t_p = 1 \text{ h}$	Q_{vid.} = 18.4	HAp/TCP plāksnēm bija laba osteokonduktivitāte. Pirmais ziņojums, kas dokumentē pozitīvu lādiņu mediētu osteoklastu skaita pieaugumu, kas noved pie jaunizveidotā kaula resorbcijas.	[117]
β -TCP tabletes un pulveri	$E_p = 4 \text{ kV/cm}$ $T_p = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ $t_p = 1 \text{ h}$	72,5 ± 9,6 (tabletēm) 17,6 ± 4,8 (pulveriem)	Starpība starp lādiņu blīvumiem tiek skaidrota ar atšķirīgiem virsmas raupjumiem un blīvumiem starp tabletēm un raupjumiem.	[107]
β -TCP, HAp un HTCP (75% HAp un 25% β -TCP) presētas tabletes	$E_p = 5 \text{ kV/cm}$ $T_p = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ $t_p = 30 \text{ min}$	180 (HAp) 2760 (HTCP) 14 480 (β -TCP)	HTCP (HAp un β -TCP maisījums) paraugi uzrādīja paaugstinātu spēju uzglabāt elektrisko lādiņu salīdzinājumā ar tīriem HAp paraugiem. β -TCP ir lielāka lādiņa uzglabāšanas spēja nekā HAp.	[96]

β -TCP keramika	$E_p = 5$ kV/cm $T_p = 400$ °C $t_p = 1$ h	37 000	$E_a = 1,2$ eV; Pusperiods (37 °C), $\tau = 5 \cdot 10^5$ gadi Kontaktleņķi samazinājās no 80° uz 40° pēc polarizācijas.	[118]
Pārklājumi				
HAp pārklājums	$E_p = 1$ kV/cm $T_p = 400$ °C $t_p = 1$ h	62,3	Maksimālais strāvas blīvums: 22,7 nA/cm ² (pie 582 °C),	[122]
Ar HAp pārklāts Ti (20±1,38 μm HAp biežums) Ti disks d=12 mm; h=0,5 mm	$E_p = 2$ kV/cm $T_p = 300$ °C, 400 °C $t_p = 1$ h	0,365 (300 °C) 1,69 (400 °C)	Maksimālais strāvas blīvums: 0,41 nA/cm ² (300 °C); 1,19 nA/cm ² (400 °C); Negatīvi lādēta pārklājuma virsma paātrināja mineralizācijas procesu, selektīvi absorbējot Ca ²⁺ jonus, kas veicina labāku hFOB šūnu piesaisti, salīdzinājumā ar nelādētu virsmu. Pretstatā, pozitīvi lādēta virsma uzrādīja zemāku šūnu piesaisti un augšanu, salīdzinājumā ar citiem pārklātajiem paraugiem.	[99]
Ar HAp pārklāts Ti cilindrs: d = 4 mm; h = 10 mm; pārklājuma biežums 50 μm	$E_p = 1$ kV/cm $T_p = 400$ °C	81,6	Elektriski polarizētie implantī uzrādīja augstāku osteoblastu šūnu veidošanos, kā nepolarizētie implantī; uz negatīvi lādētas virsmas bija novērojams lielāks jauni veidoto kaulaudu daudzums, nekā uz pozitīvi lādētas virsmas. Osteosavienošanās (<i>osteobonding</i>) stiprums starp HAp pārklājumu un jauni veidoto kaulu bija ievērojami lielāks pārklājumam ar negatīvi lādētu virsmu.	[123]
Kauli				
Liellopa kortikālais kauls gareniski (G) vai šķērsgrīzumā (Š)	$E_p = 1$ un 5 kV/cm $T_p = RT, 350$ °C $t_p = 1$ h	6,1 (G, nepolarizēts) 16 (G, 1 kV/cm) 270 (G, 5 kV/cm) 7,5 (Š, nepolarizēts) 29 (Š, 1 kV/cm) 860 (Š, 5 kV/cm)	Kauls uzglabā elektrisko enerģiju gan kolagēna šķiedrās, gan apatīta minerālā.	[109]

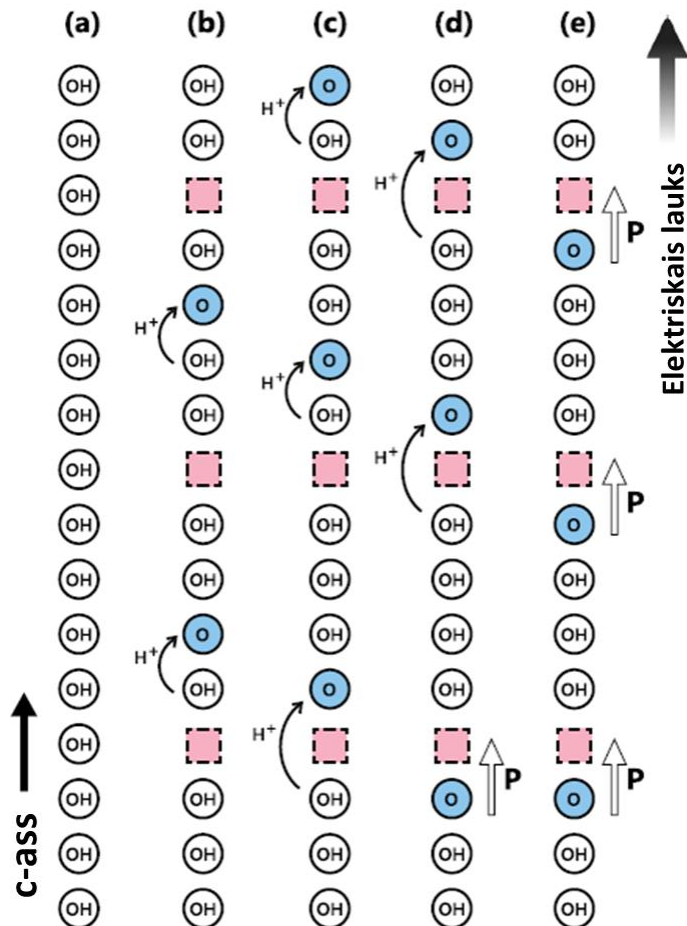
1.3.2. Polarizācijas mehānismi

Pieliekot līdzstrāvas spriegumu paaugstinātā temperatūrā (virs 200 °C) un tad atdzesējot līdz istabas temperatūrai, HAp var tikt polarizēts par elektretu. Tas tiek skaidrots ar protonu pārnesei paaugstinātā temperatūrā. Pie augstākas temperatūras samazinās difūzijas aktivācijas enerģijas vērtība, kura protonam ir liela istabas temperatūrā un tamdēļ tas ir mazkustīgs [124].

Termiski stimulētās depolarizācijas strāvas (*TSDC*) līknes parāda, ka polikristāliskos HAp paraugos ir līdz četriem polarizācijas mehānismiem ar atšķirīgu aktivācijas enerģiju un relaksācijas laiku [100,125]. Tālāki pētījumi par polarizācijas mehānismiem, kuri noved HAp elektreta stāvoklī aizvien vēl ir vajadzīgi, lai HAp varētu veiksmīgi un mērķtiecīgi izmantot, kā elektriskā lādiņa avotu mikroenerģijas ieguvei un bioloģisko audu inženierijā.

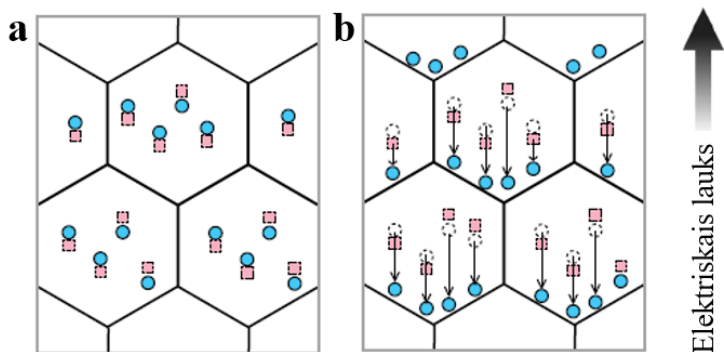
Horiuchi (*Horiuchi et al*) novēroja divu *TSDC* maksimumu veidošanos, kas skaidrojams ar dipolu polarizāciju un telpas lādiņa polarizāciju [125].

1.9. attēlā shematiski parādīts defektu pāru dipola polarizācijas veidošanās un pārorientācijas modelis, kā iespējamais skaidrojums par polarizācijā notiekošajiem procesiem. Hidroksiljoni (OH^-) hidroksilapatīta struktūrā ir izlīdzināti pa *c*-asi (1.9. a att.), un O-H vai H-O virzieni ir paralēli aizvietotajam OH^- jona vietā (1.9. b att.). Defektu pāri veido dipola polarizāciju, kā norādīts ar baltām bultiņām. Ārējā elektriskā lauka pielikšana izraisa protonu migrāciju – melnās bultiņas norāda uz protonu pārnesei (1.9. c un 1.9. d att.). Protonu pārnese rezultātā (1.9. e att.) defektu pāru elektriskie dipoli ir apgriezti, salīdzinot ar sākotnējo stāvokli (1.9. b att.).



1.9. att. Dipolu polarizācijas veidošanās shēma [125].

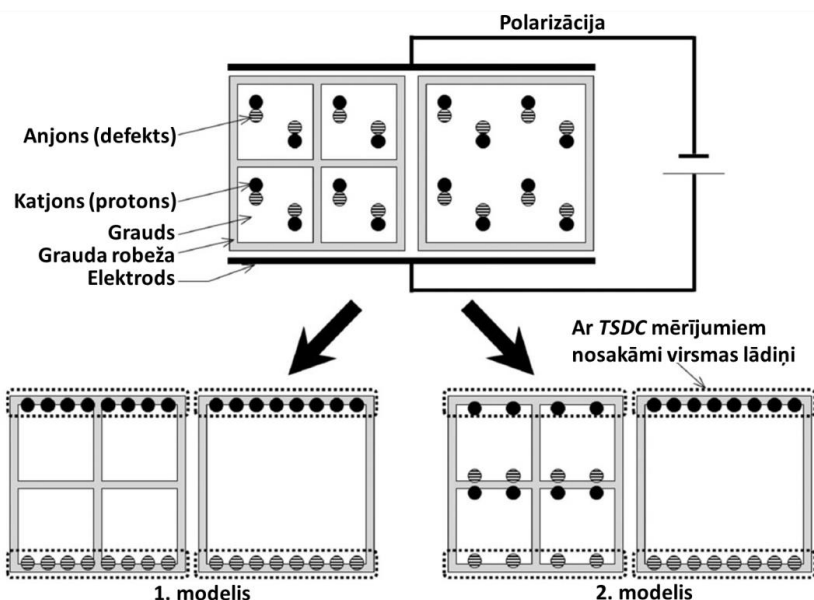
1.10. attēlā shematiski ir parādīti telpas lādiņa polarizācijas veidošanās mehānismi. Sākotnējā stāvoklī defekti, kas izveidojušies dehidrācijas rezultātā, ir vienmērīgi sadalīti (1.10. a att.). Polarizācijas procesā protoni tiek pārnesti elektriskajā laukā. Līdz ar to, protonu vakances, kas apzīmētas ar kvadrātveida atzīmēm, tiek pārvietotas virzienā, kas ir pretējs pielietotā elektriskā lauka virzienam (1.10. b att.). Protonu pārnese lielos attālos maina protonu koncentrācijas sadalījumu. Protoni uzkrājas graudu robežas tuvumā. Polarizācija izmaina protonu sākotnējo sadalījumu un to pārnese veido telpas lādiņu.



1.10. att. Telpas lādiņa polarizācijas veidošanās shēma [125].

Tanaka (*Tanaka et al*) [100] izšķīra četrus polarizācijas stāvokļus, kurus noteica pēc dažādajām *TSDC* līkņu formām un pozīcijām. Atkarība no polarizēšanas apstākļiem, graudu lieluma un uzkrātā lādiņa lieluma, liecināja, ka šie četri stāvokļi bija saistīti ar absorbētā ūdens orientācijas polarizāciju (1. stāvoklis), pārvietoto protonu lokalizāciju ap PO_4^{3-} un OH^- graudos (2. un 3. stāvoklis), un pārvietoto protonu lokalizācija graudu robežās (4. stāvoklis) [100]. No tā secināja, ka maksimālā virsmas lādiņa uzkrāšana galvenokārt ir atkarīga no HAp keramikas mikrostrukturā, tomēr pārvietoto protonu pieejamās vietas un to noslogojuma pakāpi nosaka polarizēšanas temperatūra, spriegums un laiks.

Cieša korelācija starp lādiņa (Q) vērtību un graudu izmēriem tiek sasniegta tikai tad, ja graudu robeža darbojas kā protonu migrācijas inhibitors. Tanaka (*Tanaka et al*) [100] ierosināja divus iespējamus polarizēšanas procesus, kas norisinās HAp ar dažādiem graudu lielumiem skat. 1.11. attēlu. Ja nesēja blīvums visiem graudiem ir nemainīgs, protonu migrācija bez graudu robežas ietekmes rada tādu pašu daudzumu *TSDC* (1. modelis), turpretim lineāra sakarība starp lādiņu un graudu lielumu ir sagaidāma, ja graudu robežas pilnīgi kavē protonu migrāciju (2. modelis).



1.11. att. Tanaka *et al* [100] ierosinātā divu ekstrēmu modeļu shematiska ilustrācija, kas paredzēta cietvielu jonu migrācijas aprakstīšanai polarizētos HAp diskos ar dažādiem graudu izmēriem. 1. modelis parāda polarizēšanas stāvokli, ko nodrošina jonu migrācija caur graudu robežām. 2. modelis parāda stāvokli, kurā joni ir pilnībā ieslodzīti pie graudu robežas.

1.3.3. Polarizācijas mehānismi bioloģiskā vidē

Tiek uzskatīts, ka HAP keramikas polarizējamība ir saistīta ar režģa OH^- un ka polarizācijas laikā OH^- joni HAP disociē skābekļa un ūdeņraža jonus [126]. Tas tiek skaidrots ar to, ka dielektriskā konstante HAP ar lielāku OH^- daudzumu ir ievērojami augstāka nekā HAP ar mazāku OH^- jonu daudzumu. Pētījumā [126] tiek piedāvāts sekojošs modelis paātrinātai vai lēnai HAP kristālu augšanai uz elektriski lādētām virsmām:

- i. N-virsma metāliskie katjoni tiek ātrāk adsorbēti nekā uz citām virsmām. Nukleācija (kristalizācija) notiek starp šīm pārsātinātajām jonu grupām un atlikušie dipola momenti paātrina kodolu augšanu pateicoties šo jonu piesaistei.
- ii. P-virsma anjoni galvenokārt tiek adsorbēti, kas var būt nelabvēlīgi kristālu augšanai.

Pamatojoties uz šo modeli Ca^{2+} un/vai Mg^{2+} (kaulu *bone-like* kristāla augšanai) galvenokārt bija adsorbēti uz N-virsmas, salīdzinot ar anjoniem (HPO_4^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} un OH^-). Tāpēc tiek pieņemts, ka kristalizācijas un augšanas ātrums paātrinās uz N-virsmas.

Osteoģenēzes⁶ (*osteogenesis*) paātrināšanos un palēnināšanos uz polarizēta HAP var veicināt gan fizikāli ķīmiskās, gan elektrostatiskās mijiedarbības. Ir noskaidrots, ka polarizēta HAP keramika izveido ap sevi statisku elektriskā lauka mikrovidi, kurā dažādi šūnu tipi dažādi reaģē uz uzlādētām vidēm. Neironi, mioblasti un osteoblasti [127] migrē pret katodu. Turpreti

⁶ Osteoģenēze – kaulaudu veidošanās.

leikocīti un makrofāgi [128] migrē uz anodu. Kaulaudu veidošanās uzlabošanās uz N-virsmas atbilst osteoblastu kustībai elektriskajā laukā. Tomēr, visu šūnu atbildes mehānismu nevar izskaidrot tikai ar elektrostatiskā spēka ietekmi. Tiek pieņemts, ka katjoni ātrāk tiek absorbēti (uzsūcas) uz negatīvi lādētas polarizēta HAp virsmas (N-virsmas) nekā uz nepolarizēta HAp. Ca^{2+} joni galvenokārt tiek adsorbēti uz N-virsmas, sakarā ar augstāku saistīšanās afinitāti pret HAp. Elektriskais lauks var mainīt vietējo vidi un izveidot jonu gradientu ap polarizēto HAp [129].

Savukārt, citi pētījumi ir parādījuši, ka polarizācijas lādiņš rodas protonu migrācijas rezultātā [130,131] un tā rašanās nav saistīta ar dipolu orientāciju [132,133]. Kobajaši (*Kobayashi et al*) [22] raksta, ka HAp materiāls nav osteokonduktīvs lielā attālumā (~0,2 mm) no saskares ar kortikālo kaulu. Tomēr neskatoties uz plašo robežu starp kaulu un HAp virsmu, N-virsmā jau pēc 7 dienām bija spējusi izveidot jauno kaulaudu saskari ar HAp implantu. Pēc implantācijas, N-virsmā bija aktivējusi osteoblastiskās šūnas un pastiprinājusi jauna kaula veidošanos, t.i. osteoblastisko šūnu iekšējo darbību ir ietekmējis ārējs stimuluss. Negatīvi polarizētā HAp implanta virsma ievērojami veicināja saikni ar kaulu, kā arī jaunu kaulu veidošanos. Polarizācijā radušies negatīvi virsmas lādiņi izveidoja orientētus aktivētu osteoblastiskus šūnu slāņus kaulos. Darbā [22] ir noskaidrots, ka elektriski polarizēts HAp keramikas implants saglabā elektriskos lādiņus vismaz 2 mēnešus un vairāk, izstarojot pietiekamu elektrostatisko jaudu, lai uzlabotu saikni ar kaulu un jaunu kaulaudu veidošanos.

1.3.4. Polarizācijas ietekme uz virsmas īpašībām

Polarizējot HAp un citu kalcija fosfātu paraugus elektriskajā laukā, ir iespējams iegūt elektriski lādētas virsmas, kuras uzlabo šo biomateriālu īpašības, jo uzlabojas virsmu mineralizācija, kā arī *in vitro* un *in vivo* reakciju efektivitāte.

HAp polarizācija ir tikusi pārbaudīta ar simulēto ķermeņa šķidrums (*SBF*). Rezultāti rāda, ka uz elektriski polarizētām HAp virsmām ir novērojama kaulam līdzīga apatīta veidošanās [19] un nogulsnētas strukturāli orientētas daļiņas [134]. Uz polarizētām HAp virsmām novērota arī ātrāka un lielāku kristālu veidošanās, salīdzinot ar nepolarizētiem paraugiem [13]. Ņemot vērā, ka *SBF* iegremdēšanas eksperimentos ir uzrādīts, ka uz N-virsmām nogulsnējas lielākas koncentrācijas Ca^{2+} , ir ticis ierosināts HAp mineralizācijas modelis [13,117]. Šajā modelī negatīvi lādēti joni, piemēram HPO_4^{2-} , HCO_3^- un OH^- , piesaista Ca^{2+} jonus; un nukleācija notiek starp šīm kondensētajām jonu grupām. Šie kodoli aug, atkārtoti veidojot šo jonu grupu slāņus. Savukārt uz pozitīvi lādētas virsmas galvenokārt tiek absorbēti hlorīda joni un šādi apstākļi nav labvēlīgi kaulam līdzīgo apatīta kristālu augšanai. Līdz ar to kodolu veidošanās un tam sekojošā kristālu augšana galvenokārt notiek uz HAp N-virsmas.

Elektriskā polarizācija ir veicinājusi ātrāku kaulu iesaigšanu hidroksilapatīta porās implantos ar augstu porainību [23]. Kopumā elektriskā polarizācija ievērojami uzlaboja kaulu iesaigšanu HAp implantos ar augstu porainību, pateicoties augstajai porainībai un savstarpēji savienotai poru struktūrai, kā arī lielākam uzkrātajam lādiņam, salīdzinot ar zemas porainības HAp implantiem. Konstatēta sinerģiska ietekme uz kaula iesaigšanu starp porainību un

elektrisko polarizāciju, norādot uz to, ka katras poras iekšpuse teorētiski ir pilnībā polarizēta [23].

HAp N-virsmā, kas izveidota ar elektrisko polarizāciju, paātrina osteoblastisko šūnu veidošanos [22]. Gan HAp, gan HAp/TCP plāksnes nodrošina jaunu kaulaudu augšanu *in vivo*, savukārt polarizācija veicina šo procesu [117]. Viens no iemesliem augstajai elektriski polarizētā HAp bioaktivitātei ir virsmas modifikācija, kas notiek elektriskā lauka ietekmē, t.i., nemainot virsmas sastāvu un struktūru, iespējams izmainīt materiāla kontaktleņķi [19]. Pateicoties elektriskajai polarizācijai, notiek virsmas elektriskā stāvokļa izmaiņas, kas izraisa polarizētā HAp virsmas enerģijas vai virsmas spraiguma izmaiņas un maina virsmas mitrināšanu un no tā izrietošās īpašības. Virsmas kontaktleņķis samazinās uz elektriski polarizētām HAp virsmām un lielāks virsmas lādiņš norāda uz zemāku kontaktleņķi, kurš samazinās no 65° (nepolarizētam HAp) uz 38° (polarizētam HAp) [19].

Teng et al [129] norāda uz būtisku ieguvumu, lietojot polarizētu HAp kā jaunu biomateriālu, t.i., polarizācijas procedūru var uzskatīt par tādu, kas ietver sausā karstuma sterilizācijas procesu. Šajā pētījumā arī norādīts, ka polarizēts HAp ir bioloģiski saderīgs un ka kaulu veidošanās uz N-virsmas pastiprina (paātrina) kaulu dzīšanu agrīnā stadijā. Jaunu kaulaudu veidošanos novēro uz N- un 0- virsmām jebkurā no testēšanas laikiem, bet uz P-virsmām novēroja maz vai nemaz, uzrādot biezu blīvu saistaudu slāņa veidošanos. Pēc 2 nedēļām uz N-virsmas kaulaudu formēšanās bija paātrināta, pēc 4 nedēļām bija diezgan uz N-virsmas kā uz kontroles paraugiem, pēc 8 nedēļām jauni veidotais kauls uz kontrolēm bija gandrīz tikpat biezs kā uz N-virsmām. Šis pētījums ir pirmais pierādījums (demonstrācija) *periosta* (kaula plēve) šūnu reakcijai (atbildei) uz polarizētu HAp *in vivo*. Šajā pētījumā polarizācijas noturību pētīja HAp keramikai, kas iegūta no zemādas implantācijas pēc 8 nedēļām. Polarizācijas stiprums bija palicis nemainīgs ($Q = 11,39 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ salīdzinājumā ar $11,4 \mu\text{C}/\text{cm}$ lādiņu, kas nomērīts HAp keramikai pirms implantēšanas). Šie rezultāti parāda, ka polarizēta HAp keramika spēj saglabāt polarizācijas lādiņu bioloģiskā vidē.

Vairākos pētījumos [122,123,135] konstatēts lielāks polarizācijas lādiņš HAp pārklājumiem, salīdzinājumā ar ķepinātu HAp keramiku, tiek skaidrots ar to ka protoni var viegli migrēt, jo Ca^{2+} defekti stimulē protonu migrāciju, kā arī darbojas kā vēl viena papildus protonu slazdošanas vieta. OH^- joni ir nestabili HAp pārklājumā sakarā ar karstuma vēsturi plazmas izsmidzināšanas laikā, piemēram, strauji atdzesējot pēc augsttemperatūras karsēšanas. Turklāt, kad protoni vertikāli migrē no Ti substrāta pa elektrisko lauku polarizācijas laikā, migrācijas attālums HAp pārklājumā ir divreiz lielāks kā keramikajā HAp [123]. Līdz ar to HAp pārklājumi uz Ti substrātiem ir viens no labākajiem elektriskās polarizācijas apstrādes kandidātiem.

In vitro pētījumi uz elektriski polarizētām HAp pārklājumu virsmām rāda uzlabotu bioaktivitāti, tās iemērcot *SBF*, novēroja paātrinātu kristālu augšanu uz N-virsmas [122]. Savukārt šūnu pētījumi parādīja augstāku šūnu izplatīšanās pakāpi gan uz negatīvi, gan pozitīvi lādētām virsmām (P-virsmām) [135], salīdzinājumā ar nepolarizētu HAp pārklājumu. Arī *in vivo* pētījumi uz HAp pārklāta Ti parāda pozitīvu efektu jaunu kaulaudu veidošanai gan uz N-virsmām, gan P-virsmām [123]. Savukārt citā pētījumā uzsvērts tieši negatīvi lādētās HAp pārklājuma virsmas labvēlīgā ietekme uz mineralizāciju un paātrinātu šūnu piesaisti, kamēr

P-virsmas ierobežojušas šūnu reakciju [99]. Šie pretrunīgie rezultāti parāda, ka ir vajadzīgi tālāki pētījumi arī par kalcija fosfāta pārklājumiem, kuru skaits ir ievērojami zemāks, salīdzinot ar ķepinātu tablešu pētījumiem.

Elektriski polarizētas HAp virsmas var izmantot ne tikai biomedicīnas pielietojumiem implantu materiāliem, bet arī kā vērtīgus katalizatorus N_2 un CO_2 fiksācijai [136,137]. Šāda CO_2 utilizēšana var tikt veikta arī izmantojot dzīvnieku cieto audu atkritumus, tādejādi pārejot uz augstas pievienotās vērtības materiāliem, izmantojot videi draudzīgus procesus [138]. Tas paver iespējas daudz plašākiem elektriski polarizētu kalcija fosfātu virsmu pielietojumiem.

1.4. Pārklājumu izgatavošana

Hidroksilapatīts ir piemērots biomateriāls kaulu atjaunošanai, tomēr HAp ir zema mehāniskā izturība. Tādēļ, lai to varētu implantēt slodzi nesošās vietās, nepieciešams uzlabot HAp mehāniskās īpašības, veidojot pārklājumus [139]. Kā substrāti var tikt izmantoti biosaderīgi materiāli ar labām mehāniskajām īpašībām, piemēram, titāns, magnijs un to sakausējumi, austenīta ķirurģiskie tēraudi, bioinertas keramikas izstrādājumi (piemēram, alumīnija oksīds un cirkonija oksīds), kā arī polimēri, oglekļa nanocaurulītes un vairāki citi materiāli [140]. Plaši tiek pētītas dažādas virsmas pārklāšanas metodes. Šīs metodes ietver zemas temperatūras metodes, piemēram, biomimētisku izgulsnēšanu no simulētā ķermeņa šķīduma, sola-gēla izgulsnēšana, elektronu un magnetrona uzputināšana, uzklāšana ar jonu staru palīdzību (*ion beam-assisted deposition, IBAD*), elektroforētiska pārklāšana (*electrophoretic deposition, EPO*), plazmas elektrolītiskā oksidēšana (*plasma electrolytic oxidation, PEO*) un vairākas citas retāk izmantotas tehnikas. Tomēr vispopulārākās ir tieši termiskās pārklājumu izveidošanas metodes, piemēram, plazmas izsmidzināšana [29–30], kura tiek tuvāk apskatīta nākamajā nodaļā.

1.4.1. Plazmas izsmidzināšana

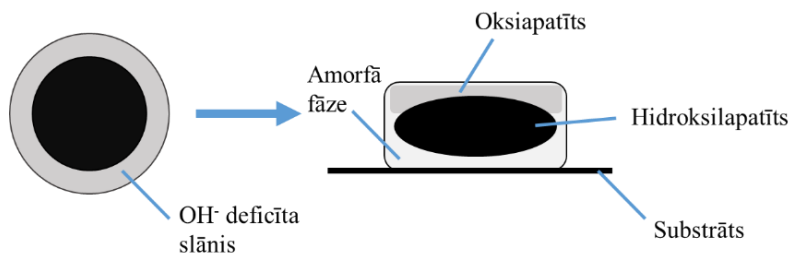
Izsmidzināšana ar plazmu ir ātras sacietēšanas tehnoloģija, kuras laikā plazmas strūklā ievietotais materiāls tiek izkausēts un ar lielu ātrumu izsmidzināts pret pārklājamo virsmu. Tehnoloģija ir daudzpusīga, jo jebkurš termiski stabils metālisks, keramikas vai pat polimēru materiāls ar precīzi noteiktu kušanas punktu var tikt pārklāts uz gandrīz jebkuras virsmas [140]. Tomēr praksē joprojām pastāv daudzi ierobežojumi, kas saistīti ar augstu pārklājuma porainību, nepietiekamu saķeri ar substrātu, pārklājuma paliekošā sprieguma rašanās un ierobežojumi, kas kavē pārklājumu izveidošanu uz ģeometriski sarežģītām virsmām ar augstu iekšējo porainību.

Plazmas izsmidzināšana ir enerģijas pārnese process, sākot ar elektriskās enerģijas patēriņu plazmas veidošanā, turpinot ar siltumenerģijas un impulsu pārnešanu no plazmas uz izsmidzinātām pulvera daļiņām un noslēdzot ar termiskās un kinētiskās enerģijas pārnešanu no daļiņām uz pārklājamās pamatnes [140]. Pulvera daļiņu iesmidzināšanas veids plazmas strūklā ir atkarīgs no graudu lieluma, kušanas temperatūras un pulvera materiāla termiskās stabilitātes [140].

No vienas puses, augsta plazmas entalpija ir nepieciešama, lai pareizi izkausētu HAp pulvera daļiņas, lai panāktu piemērotu adhēzijas stiprību ar substrātu un iegūtu pārklājuma mikro struktūru ar pietiekamu porainību, kas veicinātu kaulu šūnu ieaugšanu un revaskularizāciju (asinsrites atjaunošana). No otras puses, no plazmas uz HAp daļiņām tiek pārnes liels daudzums siltuma, pat īsas uzturēšanās laikā plazmas strūklā. Šajās pārkarstajās daļiņās notiek HAp termiskā sadalīšanās par *TCP*, *TTCP* vai pat *CaO*, un tas izraisa *ACP* fāzes veidošanos starp pārklājumu un substrātu. Tā kā HAp termiskās sadalīšanās produktu un *ACP* fāzes šķīdība ir ievērojami augstāka nekā tīram kristāliskam HAp, tas samazina resorbcijas (uzsūkšanās) pretestību ķermeņa šķidrumā [140]

ACP fāzes veidošanās HAp pārklājumos ir novērota pie konkrētiem izsmidzināšanas apstākļiem, piemēram, palielinoties daļiņu atdzišanas ātrumam, palielinās *ACP* fāzes klātesamība termiski izsmidzinātos pārklājumos [142], kas skaidrojams ar īso laika posmu, kurā kristāliskā fāze nespēj pilnīgi izveidoties. Savukārt izsmidzināto daļiņu atdzišanas ātrumu var ietekmēt gan daļiņu viskozitāte – lielāka daļiņu izplūšana rada lielāku dzesēšanas ātrumu, gan substrāta raupjums – raupjš substrāts novērš pilienu izplūšanu, tādējādi samazinot dzesēšanas ātrumu [142].

Vēlā ņemams faktors HAp termiskās izsmidzināšanas procesos ir hidroksīd (OH^-) jonu saturs kristāliskajā HAp struktūrā, kas ir svarīgs medicīniskiem pielietojumiem un var tikt ietekmēts pie paaugstinātām temperatūrām [40]. Strukturālā ūdens noņemšana no HAp struktūras termiskās izsmidzināšanas procesā rada HAp un OAp maisījumu. Darbs [41] piedāvā modeli, lai skaidrotu dažādo fāžu veidošanos HAp pārklājumos. Daļiņas modelis attēlots 1.12. att.



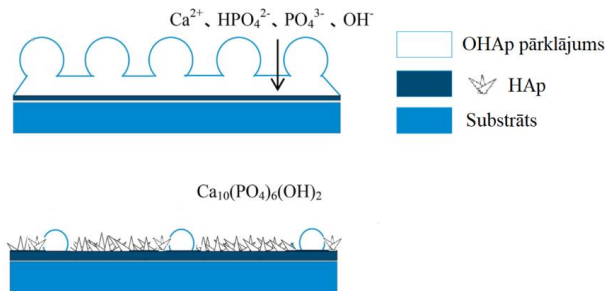
1.12. att. Shematisks attēlojums daļiņas dehidroksilācijai plazmas izsmidzināšanas laikā. Reproducēts no [41].

Daļiņai uzkarstot plazmā, tās virsma uzkarst vairāk kā tās centrs. Temperatūras starpība ir atkarīga no siltuma pārneses daļiņā [143]. Tādējādi visas ķīmiskās izmaiņas notiks uz daļiņas virsmas un virzīsies uz centru. Karstējot plazmā, HAp daļiņas virsma kļūst dehidroksilēta. Dehidroksilēšanās var sākties jau pie aptuveni 900 °C temperatūras un notikt ātrāk pie augstākām temperatūrām [144,145]. HAp dehidroksilējoties, pakāpeniski izdalās OH^- joni, kas noved pie oksihidroksilapatīta (OHAp) veidošanās: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-2x}\text{O}_x$, kur x apzīmē vakanci, ja $x = 1$, tad izveidojas OAp ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$) [145]. Lai nodrošinātu pārklājuma ķīmisko sastāvu, var tikt izmantotas pēcapstrādes metodes, kas nodrošina piemaisījuma fāžu samazināšanu un atbilstošu OH^- saturu HAp pārklājumiem.

1.4.2. Hidrotermiskā apstrāde

Termiskās izsmidzināšanas laikā HAp daļiņas tiek termiski dehidroksilētas, veidojot oksihidroksilapatītu (OHAp, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-2x}\text{O}_x\Box_x$) un oksipapatītu (OAp, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}_x\Box_x$) un, galu galā, notiek termiskā sadalīšanās, veidojot α -TCP un TTCP, kas tālāk var sadalās par CaO un P_2O_5 [141]. Šīs piemaisījuma fāzes var nelabvēlīgi ietekmēt HAp strukturālo integritāti un bioloģisko stabilitāti. Attiecībā uz bioloģisko stabilitāti, palielināts kristāliskums un samazināts piemaisījuma fāžu saturs uzlabo HAp keramikas šķīšanas, disociācijas un resorbcijas spējas [65,146].

Pētījumi ir parādījuši, ka termiski izsmidzināto HAp pārklājumu pēcapstrāde ūdens tvaikos palielina HAp kristāliskumu un samazina sadalīšanās fāžu piemaisījumus, kas radušies pēc izsmidzināšanas (skat. 1.4.tab.). Termiskās izsmidzināšanas procesā HAp zaudē arī OH^- jonus. Hidrotermiskās apstrādes laikā ūdens tvaikā oksipapatīts reaģē ar ūdeni un OH^- joni iesaistās tā struktūrā un pārveido OAp pārkristalizētā HAp. Ūdens molekulas veicina amorfās fāzes pārvēršanos kristāliskajā HAp un ievērojami palielina pārklājuma kristāliskumu [147]. Hidrotermiskā apstrādē var efektīvāk veikt šo pārmaiņu, nekā karsēšana pie augstākas temperatūras mitrā atmosfērā. Hidrotermiskā apstrāde var ietekmēt HAp kristāliskumu atkarībā no izmantotajiem parametriem, piemēram, spiediena, temperatūras, laika un ūdens šķīduma sastāva. HAp kristāliskums palielinās, palielinoties spiedienam un temperatūrai. Temperatūras un spiediena pieaugums hidrotermiskās apstrādes laikā liecina par difūzijas un jonu apmaiņas procesa paātrinājumu, kas ietver kalcija un fosfora jonu migrāciju uz cietvielu-šķīduma robežvirsmu. Tas ir saistīts ar pietiekami daudz laika atomu pārkārtošanai HAp adatu veidošanās laikā [148]. 1.13. attēlā ir shematiski parādīts HAp pārklājuma hidrotermiskās apstrādes mehānisms: sākotnējais pārklājums satur gan piemaisījuma fāzes, gan samazinātu OH^- jonu daudzumu; ūdens tvaika ietekmē veidojas adatveidīgi HAp kristāli, samazinās plaisas un piemaisījuma fāžu daudzums.



1.13. att. Hidroksilapatīta pārklājuma hidrotermiskās apstrādes mehānisma shematiskais attēlojums. Reproducēts no [149].

OH^- jonu saturs izsmidzināšanas pulverī ietekmē amorfitāti un sadalīšanos termiskās izsmidzināšanas procesā. Pētījumi ir parādījuši, ka izsmidzināšanas pulveris ar perfektu HAp struktūru un absorbēto ūdeni rada mazāk amorfū komponentu un mazāku sadalīšanos. Sākuma pulverī esošais absorbētais ūdens var tikt iekļauts HAp režģa struktūrā termiskās

izsmidzināšanas laikā un kompensēt trūkstošos OH⁻, tādējādi veicinot amorfās fāzes pārveidošanos kristāliskā apatīta pārklājumā [150].

1.4. tabula

Hidrotermiskā apstrāde HAp

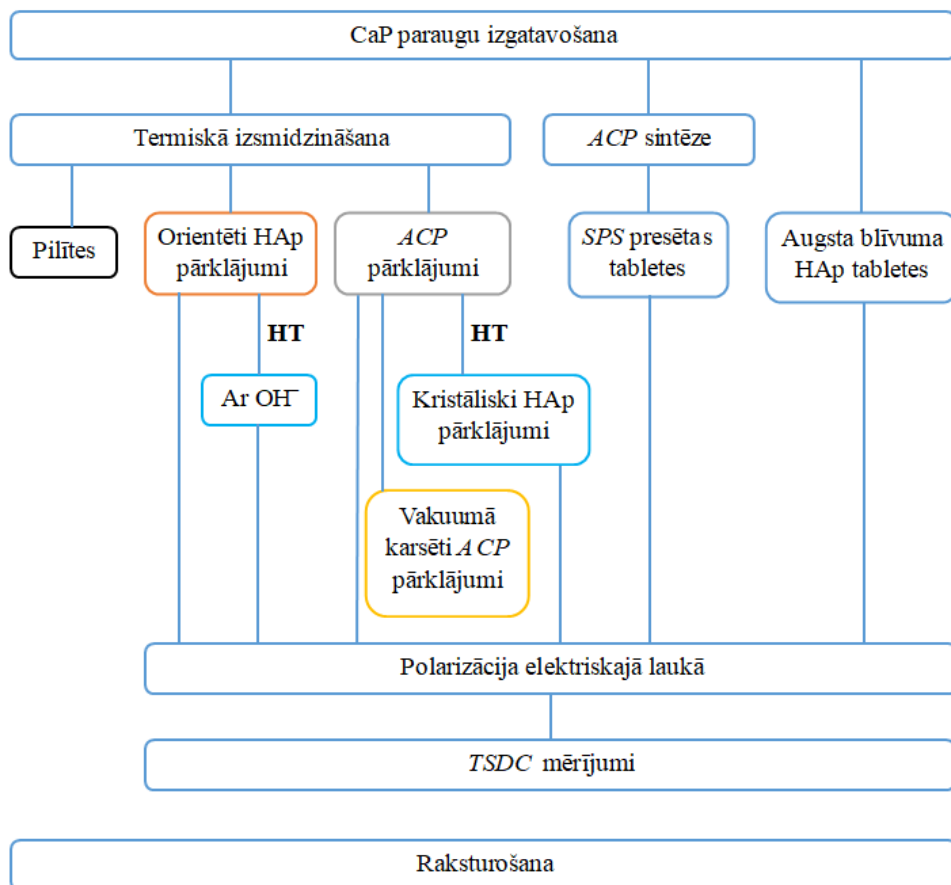
Paraugs	Hidrotermiskie parametri	Rezultāts	Lit. avots
HAp pārklājums uz titāna substrāta (d = 14 mm, h = 2 mm)	Ūdens tvaiks T = 125 °C Spiediens: 0,15 MPa t = 0,5; 4,5; 6 h žāvēti 80 °C 2 h	Palielināta kristalizācija jau pēc 0,5 h, tai palielinoties pēc 6 h. Papildu fāžu (amorfā HAp, α -TCP, TTCP, CaO), kas bija radušās pēc izsmidzināšanas, samazināšanās un izzušana.	[147]
Ar plazmu izsmidzināti DCPD pārklājumi uz Ti6Al4V	Ūdens tvaiks (pH 13) T = 180 °C t = 4 h	Palielināta CaP kristalizācija; Paaugstināta izturība pret izšķīšanu ķermeņa šķidrumā.	[148]
Anodiskā oksīda plēves un HAp kompozītu pārklājumi uz Ti	T = 200 °C (2500 kPa) un 300 °C (10000 kPa) t = 2, 4 h	Palielinot hidrotermiskās apstrādes laiku, palielinās virsmas raupjums. Augstāks kristāliskums. Veidojas apatītu struktūra pēc hidrotermiskās apstrādes.	[151]
HAp uz Ti6Al4V substrāta	Ūdens tvaiks T = 100, 125, 150, 175 un 200 °C Tvaika spiediens: 0,1; 0,23; 0,48; 0,89 un 1,56 MPa t = 6 h	Palielinot hidrotermiskās apstrādes temperatūru palielinās kristāliskums un samazinās HAp piemaisījuma fāzes. Savienojuma stiprība palielinās 150 °C temperatūrā un tiecas samazināties no 175 līdz 200 °C. Palielinoties tvaika spiedienam, samazinājās kristalizācijas aktivizācijas enerģija un uzlabojas HAp pārklājumu kristāliskums. HT200 paraugos bija noteikts augstākais kristāliskums.	[152]
HAp elektroķīmiski nogulsnēts uz Ti6Al4V substrāta	Ūdens šķīdums (1,67 · 10 ⁻³ mol K ₂ HPO ₄ · 3H ₂ O un 2,5 · 10 ⁻³ mol CaCl ₂) T = 120, 140, 160, 180 un 200 °C	Samazināts plaisu daudzums, uzlabota saķeres stiprība starp pārklājumu un substrātu. Palielinās blīvums paaugstinoties HT temperatūrai. 85,5 % HAp kristāliskums sasniegts pie 180 °C. HT apstrādāti paraugi uzrādīja labu bioaktivitāti SBF.	[153]

<p>HAp ar plazmu izsmidzināts uz Ti6Al4V substrāta</p>	<p>Ūdens tvaiks T = 150 °C t = 6 h</p>	<p>Samazinājies izsmidzināšanas defektu daudzums, palielinājies Janga modulis un saistīšanās spēks. Veicināta HAp kristalizēšanās, mikrostrukturālais viendabīgums un defektu "pašsadzīšana" (<i>self-healing</i>).</p>	<p>[154]</p>
--	--	---	--------------

2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

2.1. Eksperimentālā darba shēma

Darba eksperimentālā shēma parādīta 2.1. attēlā, atainojot darbā iekļautos materiālus un to analīzi.



AFM, Raman, GLXRD, XRD, FTIR, OH⁻ noteikšana, OH⁻ noteikšana vakuumā karsētam ACP, SEM, Blīvuma noteikšana, Profilometrija, Biezuma noteikšana, Kontaktleņķa noteikšana, ICP-MS, ICP-OES

2.1. att. Eksperimentālās daļas shēma.

2.2. Izmantotie reaģenti un aparatūra

Reaģenti:

Komerčiālais HAp izsmidzināšanas pulveris (daļiņu izmēri 25–45 μm), *CamBioceramics*;

Kalcija nitrāta tetrahidrāts, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, *Supelco*

Amonija hidroģēnfosfāts $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, *EMSURE, Sigma Aldrich*

Amonija hidroksīds NH_4OH ,
Etanols, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 97 %
Kālija bromīds, KBr , analītiski tīrs, *Uvasol*
Dejonizēts ūdens (0,055 $\mu\text{S}/\text{cm}$), *ADRONA CRYSTAL 7*
Slāpekļskābe, HNO_3 , 69 %, *Fisher Chemical*
Ūdeņraža peroksīds, H_2O_2 , 30 %, *Fisher Chemical*
ICP iekšējais standarta šķīdums, 10 $\mu\text{g}/\text{L}$, *Agilent Technologies*
ICP analītiskie standarta izejas šķīdumi, 100 mg/L , *TraceCert, Sigma–Aldrich*
Nujol eļļa, IS spektroskopijai, *Alfa Aesar*
Epoksīdsveķi, *Aka-Resin, Akasel*

Aparatūra

Analītiskie svāri: *ABS 220-4N, Max 220 g, d = 0,1 mg, KERN*
Atomspēku mikroskops: *Solver-Pro NT–MDT, AFM*
Cilindriskā krāsns: *LabEc (t_{max} 1250 °C, garums – 1 m, d = 10 cm)*
Difūzijas vakuumsūknis: *Heraeus PD 400, Leybold*
Digitālais multimetrs: *DT 9205A*
Dzirksteļizlādes plazmas saņeminašanas (*SPS*) iekārta: *Dr. Sinter 825, Fuji Electronic Industrial Company*
FTIR spektrometrs: *Frontier FT–IR/FIR, PerkinElmer* (Latvijas Universitāte, Ķīmijas fakultāte)
Induktīvi saistītās plazmas masspektrometrs (*ICP-MS*): *8900 ICP–QQQ, Agilent Technologies*
Induktīvi saistītās plazmas optiskās emisijas spektrometrs (*ICP-OES*): *Optima 8000, PerkinElmer*
Kontaktleņķa mēritājs: *PGX+ goniometrs, 0,5 – 180 °, ± 0,5 °, TQC Sheen*
Liofilizators: *Alpha 2-4 LSCplus, Martin Christ*
Magnētiskais maisītājs: *Intelli-Stirrer MSH-300i, Biosan*
Maisītājs: *Ministar 40, IKA*
Mehāniskā tablešu prese
Mikro-Ramana spektrometrs: *inVia, Renishaw*
Mikroviļņu sadalīšanas sistēma: *Start E, Milestone*
Nanoindentors ar integrētu optisko mikroskopu: *Hysitron TI 980 TriboIndenter, Bruker*
pA metrs: *Keithley 6485, 10fA – 20mA, Tektronix*
pH metrs: *SevenGo pH, Mettler Toledo*
Profilometrs: *Talysurf Intra 50, Taylor Hobson*
Pulētājs: *Tegramin-25, Struers*
Pulvera rentgendifraktometrs: *Bruker D8 Advance* (starojuma avots: $\text{CuK}\alpha \lambda = 1,54 \text{ \AA}$; anodspriegums 40 kV; anodstrāva: 40 mA) (LU ĶF)
Rentgenstaru “grazing incidence” difraktometrs (*GIXRD*): *SmarLab, Rigaku* (State research institute Center for Physical Sciences and Technology, Viļņa)
Rotācijas instruments: *4000–6/128, 175 W, Dremel*

Rotācijas vakuumsūknis: *Edwards 28*
Skenējošais elektronu mikroskops: *FEG-SEM S4800, Hitachi (LU KFI)*
Smidzināšanas pistole: *Castolin DS800, Castolin Eutectic*
Spiedientrauks un 45 mL teflona trauks: *4744 General Purpose Acid Digestion Vessel, Parr Instrument Company*
Sprieguma avots: *Power supply, 0-6000 V, 3670.60, Frederiksen Scientific*
Tehniskie svāri: *20002, Max 2000 g, d = 0,01 g, Plus1*
Termoapstrādes krāsns: *KPU 6/1200 (t_{max} 1200 °C), Keramserviss*
Ūdens dejonizators: *ADRONA CRYSTAL 7, Adrona*
Vakuumsūknis: *KNF LAB, Laboport*
Žāvskapis: *VWR Venti-Line, t_{max.} = 250 °C*

Programmatūra

Gwyddion – AFM datu apstrādei.
Magic Plot Student 2.9 – spektru apstrādei un dekonvolūšanai.
Origin2019 – Mērījumu datu apstrāde un attēlu noformēšana.
Profex 4.3.6 – Rītvelda analīzes veikšanai.
Spectra Gryph 1.2 – spektru apstrādei.
SPIP 6.6.5. – Pilišu raupjuma aprēķiniem no AFM attēliem.

2.3. Paraugu izgatavošana

Šī darba īstenošanai izgatavoja dažāda veida paraugus – HAp pārklājumi un saķepinātas HAp tabletes, ACP pārklājumi un saķepinātas ACP tabletes. Visus pārklājumus izgatavoja Tampere Universitātē.

2.3.1. Hidroksilapatīta pilišu termiskā izsmidzināšana

Lai noskaidrotu optimālākos termiskās izsmidzināšanas parametrus HAp pārklājumu, ar <001> kristālu orientāciju, izgatavošanai un noteiktu mikrostruktūru, veica HAp pilišu izsmidzināšanu un analizēšanu. Komerčiālo HAp izsmidzināšanas pulveri (*CamBioceramics*, Nīderlande) ar daļiņu izmēriem 25 – 45 μm ievadīja smidzināšanas pistolē (*Castolin DS800*), kurā pulveris sajaucas ar acetilēnu (0.9 bar) un skābekli (4.0 bar), tiek aizdedzināts un ar saspiesta gaisa strūklu (4 bar) izsmidzināts uz substrāta virsmas. Par substrātiem izmantoja komerciāli tīra (1. tīrības pakāpe) titāna pamatnes (12 mm diametrā), kas iepriekš apstrādātas ar Al₂O₃ strūklu. Titāna pamatnes novietoja dažādos attālumos no smidzināšanas pistoles un izvēlētas divas substrātu sildīšanas temperatūras (100 °C un 400 °C) smidzināšanas procesā. 2.1. tabulā apkopoti izmantotie izsmidzināšanas parametri.

Izsmidzināšanas parametri

Substrāta temperatūra (°C)	Izsmidzināšanas attālums (cm)				
100	4	8	12	16	20
400	4		12		20

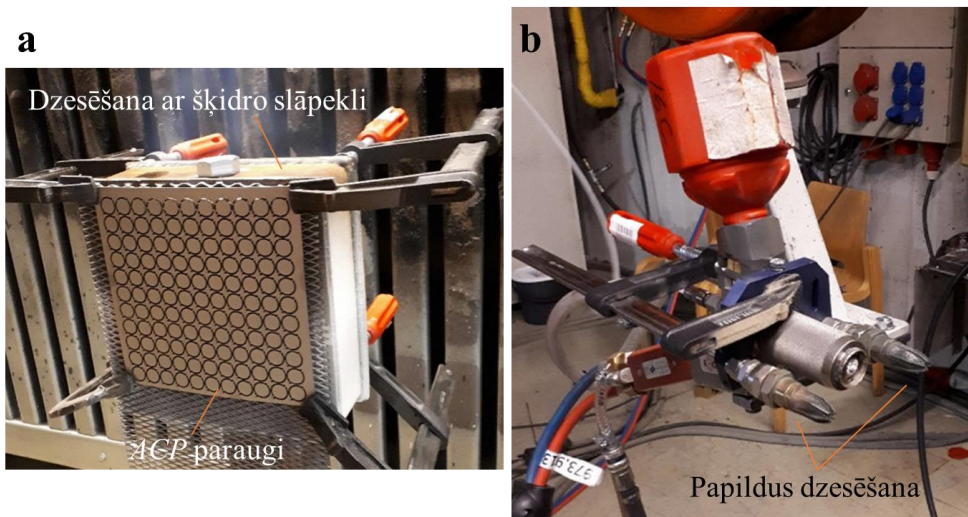
Izveidoto HAp pilišu topogrāfijas, fāžu sastāva un ķīmisko saišu noteikšanai attiecīgi izmantojām *AFM*, *XRD* un Ramana spektroskopiju.

2.3.2. Orientētu hidroksilapatīta pārklājumu izgatavošana

Hidroksilapatīta pārklājumus, ar $\langle 001 \rangle$ kristālu orientāciju, izgatavoja pēc metodes, kas aprakstīta 2.3.1. nodaļā. Par substrātiem izmantoja komerciāli tīras (1. tīrības pakāpe) titāna plāksnes ar izmēriem 180 mm x 180 mm x 1 mm, kas iepriekš apstrādātas ar Al_2O_3 strūklu un tajās izveidotas sagataves apaļiem paraugiem 12 mm diametrā. Titāna plāksnes novietoja 12 cm attālumā no smidzināšanas pistoles un, lai nodrošinātu kristālu orientāciju, veica vienmērīgu substrāta sildīšanu 400 °C temperatūrā izsmidzināšanas procesa laikā. Izkausētās daļiņas no izsmidzināšanas pistoles veidoja apaļus pilienus uz uzkarstētā titāna virsmas, nodrošinot $\langle 001 \rangle$ kristālu orientāciju [155].

2.3.3. Amorfā kalcija fosfāta pārklājumu izgatavošana

Lai izgatavotu amorfā kalcija fosfāta (*ACP*) pārklājumus, izmantoja liesmas izsmidzināšanas metodi. Līdzīgi kā aprakstīts 2.2.1. nodaļā, komerciālais HAp izsmidzināšanas pulveri ar daļiņu izmēriem 25–45 μm izsmidzināja uz titāna substrāta virsmas, kas sākumā apstrādāts ar stikla lodīšu (150 – 250 μm) strūklu. Šajā gadījumā, lai iegūtu amorfo fāzi, substrāts netika sildīts, bet gluži pretēji – dzesēts ar šķidro slāpekli (skat. 2.2. a att.), lai izkausētā HAp daļiņas nonākot uz substrāta virsmas nepaspētu kristalizēties. Papildus substrāta dzesēšanai pielietoja izsmidzinātā pulvera dzesēšanu ar oglekļa dioksīdu līdz –78,5 °C (5 bar), kas pievienots izsmidzināšanas pistolei (skat. 2.2. b att.).



2.2. att. ACP pārklājuma izsmidzināšanas uzstādījums; a) paraugu turētājs ar šķidrā slāpekļa dzesēšanu, b) izsmidzināšanas pistole ar papildus CO₂ dzesēšanas sprauslām.

2.3.4 Pārklājumu hidrotermiskā apstrāde

Hidrotermisko (HT) apstrādi veica HAp pārklājumiem, lai nodrošinātu izsmidzināšanas procesā zaudēto OH⁻ jonu iekļaušanu HAp struktūrā. HT apstrādi veica 45 mL teflona spiedientraukā ar nerūsējošā tērauda korpusu. Pārklājumus iestiprināja paraugu statīvā, ievietoja spiedientraukā un pievienoja dejonizētā ūdenī tādā daudzumā, lai nodrošinātu piesātināta tvaika veidošanos atbilstošajā temperatūrā. HT apstrādes veikšanai izmantotais trauku kopums shematiski parādīts 2.3. attēlā. Lai noteiktu nepieciešamo ūdens daudzumu izmantoja Van der Vālsa (*Van der Waals*) vienādojumu (2.1.) [156] un piesātināta ūdens tvaika spiediena tabulas [157].

$$\left(P + a \frac{n^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT, \quad (2.1.)$$

kur R – universālā gāzu konstante, 8,3144621 J/(mol·K)

n – molu daudzums, mol

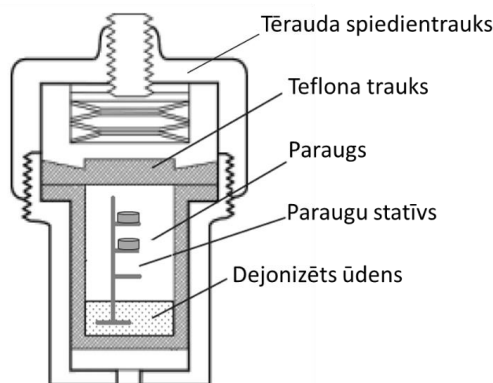
P – spiediens⁷, Pa

T – temperatūra, K

V – tilpums, m³

a un b – Van der Vālsa konstantes, attiecīgi 0,5536 J·m³/mol² un 3,05·10⁻⁵ m³/mol [156]

⁷ Ņemts no piesātināta ūdens tvaika tabulas [157].



2.3. att. Shematisks HT trauka atainojums.

HT apstrādi veica žāvskapī (200 °C) un mufelkrāsnī (250 °C) temperatūrai. Lai pārbaudītu temperatūras un laika ietekmi uz OH⁻ jonu atgriešanu HAp struktūrā, izmantoja dažādus parametrus, kas apkopoti 2.2. tabulā. Pēc karsēšanas paraugus atdzesēja un žāvēja žāvskapī 1 h 80 °C. Lai noteiktu OH⁻ jonu daudzuma iekļaušanos HAp pārklājuma struktūrā, izmantoja FTIR KBr metodi kombinācijā ar dekonvolūciju (skat. 2.4.3. nodaļu).

2.2. tabula

HT eksperimentos izmantotie parametri

Laiks, h	Temperatūra, °C	Spiediens, MPa	Izmantotais ūdens daudzums, mL
6	200	1,6	0,32
12			
24			
48			
12	250	4,0	0,72

2.3.5. Kalcija fosfāta sintezēšana

Sintēze Nr. 1. Augsta blīvuma HAp tablešu izgatavošana (tabletes izgatavoja Tokijas laboratorijā – *Institute of Biomaterials and Bioengineering, Tokyo Medical and Dental University*)

Darba gaita:

Komerčiālu HAp pulveri (*Shiraishi Central Laboratories Corporation*) kalcinēja 2h 850 °C temperatūrā. Kalcinēto pulveri sapresēja tabletēs (d = 8 mm) zem 200 MPa spiediena. Sapresētās tabletes saķepināja 2 h 1250 °C temperatūrā un ūdens tvaika atmosfērā, lai izvairītos no OH⁻ jonu dehidrācijas no HAp struktūras.

Saķepinātām tabletēm noteica izmērus – d = 6,5 mm, h = 1 mm un relatīvo blīvumu 97,07 ± 0,36 % no teorētiskā HAp blīvuma (3,18 g/cm³).

Sintēze Nr. 2. Amorfā kalcija fosfāta (ACP) ar karbonātu sintēze

Darba gaita:

Šķīdums A: 35,4 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ izšķīdināja 500 mL dejonizētā ūdenī, kas sajaukts ar 60 mL konc. NH_4OH .

Šķīdums B: 7,92 g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ un 0,96 g $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ izšķīdināja 250 mL dejonizētā ūdenī. Reagentus pilnīgi izšķīdināja 10 minūtēs, tad šķīdumu B pievieno šķīdumam A un novēro nogulšņu veidošanos. Šķīdumu maisīja 10 minūtes ar magnētisko maisītāju, pēc tam filtrēja uz Bihnera piltuves un skaloja ar 2 L dejonizēta ūdens un amonjaka šķīdumu (1990 mL dejon. H_2O + 10 mL konc. NH_4OH) un 250 mL tīra dejonizēta ūdens.

Pēc skalošanas paraugus ievietoja saldētavā un sasaldēja.

Liofilizēšana vai žāvēšana sasaldējot ir process, kurā sublimācijas procesā, temperatūras un vakuuma ietekmē, iespējams atbrīvoties no izstrādājumā esošā ūdens.

Darba gaita: Sintezēto paraugu ievietoja Petri traukā un sasaldēja $-18\text{ }^\circ\text{C}$. Pēc ~ 12 h sasaldēto paraugu pārnesa uz liofilizēšanas iekārtu, kur to žāvēja $-90\text{ }^\circ\text{C}$ (kondensatora temperatūra) 72 h vakuumā 0,01 mbar. Paraugus pēc liofilizēšanas uzglabāja $-18\text{ }^\circ\text{C}$.

2.3.6. ACP tablešu izgatavošana ar dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanu (SPS)

Blīvu ACP tablešu izgatavošanai izmantoja dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanas (SPS) metodi. Tablešu izgatavošanai izmantoja ACP sintēzi (Sintēze Nr. 2), kas pēc liofilizēšanas papildus izkarsēta 10 min $480\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrā, lai pilnībā aizvadīti cieši saistīto ūdeni bez izmaiņām amorfajā fāzē [52]. 0,3 g izžāvēta ACP pulvera ievietoja 10 mm diametra grafiņa presformā starp plānām grafiņa loksnēm, lai atvieglotu parauga izņemšanu pēc saķepināšanas procesa beigām. Presformu ar ACP pulveri ievietoja SPS iekārtā un 80 MPa spiedienā vakuumēja 30 min. Tad presformu, ar karsēšanas ātrumu $100\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, karsēja līdz gala temperatūrai, kurā noturēja 10 min. Izmantoja 3 gala temperatūras 200, 500 un $700\text{ }^\circ\text{C}$, lai pārbaudītu temperatūras ietekmi uz tablešu blīvumu. Atbilstoši iegūtās tabletes nosauca kā SPS-200, SPS-500 un SPS-700.

Pēc izņemšanas no grafiņa presformas, iegūtās tabletes pulēja ar SiC smilšpapīriem P-600, P-800 un P-1500, lai atbrīvotos no grafiņa papīra atliekām un iegūtu gludas virsmas.

2.4. Paraugu raksturošanas metodes

Paraugu raksturošanai izmantoja dažādas analizēšanas metodes. Rentgendifraktometrija paraugu fāžu sastāva noteikšanai un kristālu orientācijas novērtēšanai. Furjē transformāciju infrasarkanā spektrometrija funkcionālās grupas un OH^- jonu daudzuma noteikšanai. Skenējošā elektronu mikroskopija virsmas īpašību vizuālai novērtēšanai un graudu lieluma noteikšanai. Atomspēku mikroskopijas metode individuālu termiski izsmidzinātu HAp pilīšu topogrāfijas mērīšanai un Ramana spektroskopija funkcionālo grupu noteikšanai.

2.4.1. Rentgendifraktometrija (XRD)

Rentgendifraktometriju (XRD) izmantoja, lai raksturotu kristālisko struktūru pulveriem, izsmidzinātām pilītēm, pārklājumiem, SPS saķepinātam augsttemperatūras saķepinātiem pulveriem. Un lai noteiktu paraugu fāžu sastāvu, iespējamo piemaisījumu klātbūtni un novērtētu kristālu orientāciju pārklājumos.

Pārklājumu kristālu orientācijas novērtēšanai, paraugu iestiprinātja paraugu turēšanas kivetē. Lai noteiktu fāžu sastāvu un iespējamus piemaisījumus pārklājumos, tos nokasīja ar skalpeli, rūpīgi saberza piestā un ievietoja silīcija kivetē, kas paredzēta mazu parauga daudzumu analizēšanai. Pulverveida paraugus saberza piestā un iepresēja kvarca kivetē.

XRD mērījumus veica ar D8 DISCOVER (*Brucker*) rentgenstaru difraktometru, izmantojot Cu K α starojumu ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) pie 40 kV sprieguma un 40 mA strāvas caur K β Ni filtru (0,020 mm). Analīzi veica $2\theta^\circ$ intervālā 10–60° ar mērīšanas ātrumu 0,02 °·s⁻¹. Kristāliskās fāzes identificēja izmantojot ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) datubāzi.

Fāžu sastāvu izsmidzinātām HAp pilītēm noteica ar virsmas plāno kārtiņu rentgena difrakciju “*Grazing incidence*” (GIXRD) rentgendifraktometru, kas aprīkots ar 9 kW rotējošu Cu anoda rentgena cauruli. Primāro rentgena staru kondicionēja ar daudzslāņu Ni/grafīta monohromatoru šķērsstaru optiku (*cross beam optics – CBO*). Mērījumiem izmantoja omega leņķi – 0,5°, analīzi veica $2\theta^\circ$ intervālā 20 – 55° ar mērīšanas ātrumu 0,02 °·s⁻¹. Kristāliskās fāzes identificēja izmantojot ICDD datubāzi.

GIXRD metode ir jutīgāka un ar to iespējams analizēt daudz plānākus materiālus. Tomēr, neskatoties uz metodes jutību, rentgendifraktogrammas bija iespējams uzņemt tikai paraugiem, kas izsmidzināti 4 cm attālumā no substrāta virsmas, tas skaidrojams ar pilīšu pārklājuma blīvumu uz parauga virsmas, kas samazinās, palielinot izsmidzināšanas attālumu. Paraugiem, kas izsmidzināti pie lielākiem attālumiem, uzņemtās rentgendifraktogrammas uzrādīja tikai titānam raksturīgu maksimumus.

2.4.2. Rītvela analīze

Rītvela metodi izmanto padziļinātai XRD rezultātu analīzei. Ar Rītvela analīzi noteica paraugu kvantitatīvo fāžu sastāvu un kristālu izmērus. Rītvela analīzes īstenošanai izmantoja brīvpieejas datorprogrammu *Profex 4.3.6*. [158] un struktūru datubāzi.

Kvantitatīva fāžu sastāva noteikšana. Lai noteiktu precīzu fāžu sastāvu paraugiem, rentgendifraktogrammas analizēja datubāzē, sākotnēji piemeklējot atbilstošās fāzes, lai tālāk aprēķinātu kopējo fāžu sastāvu.

Kristālu izmēru noteikšana. Kristālu izmērus noteica kristāliskajām fāzēm (001) un (100) konfigurācijā.

Rītvelda analīzes mērījumu parametri un rezultātu piemēri (2.4. att.):

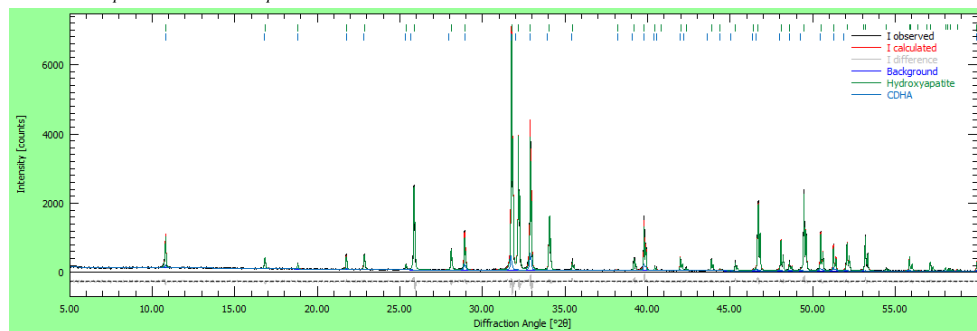
1. Kristāliska HAp paraugs (HAp_CamBio)

Fāze: HAp (94 %), CDHAp (6 %)

Kristalītu izmērs (001): 269 ± 6 nm

Kristalītu izmērs (100): 271 ± 5 nm

$R_{wp} = 9,57$ %, $R_{exp} = 8,73$ %, $X^2 = 1,20$



2.4. att. Aprēķina parauga attēls.

2.4.3. Furjē transformāciju infrasarkanā spektroskopija (FTIR)

Furjē transformāciju infrasarkano spektroskopiju (FTIR) izmantoja paraugu funkcionālo grupu noteikšanai, kā arī OH^- jonu daudzuma kvantitatīvai noteikšanai. FTIR spektrus uzņēma izmantojot kālija bromīda (KBr) matricu.

Analizējamus paraugus pirms analizēšanas kārtīgi saberzti piestā, pārklājumus vispirms nokasīja no substrāta. Pievienoja 0,20 g KBr, kas iepriekš izžāvēts žāvskapī 120°C temperatūrā 12 h, un rūpīgi samaisīja ar saberzto paraugu, lai izveidotos homogēns maisījums. Sagatavoto pulveru maisījumu sapsesēja (7000 psi, 1 min) tabletēs ($d = 1,2$ cm), izmantojot hidraulisko tablešu presi. Izgatavotās tabletes izmantoja FTIR spektru iegūšanai.

FTIR spektru uzņemšanu veica ar FTIR spektrometru (Frontier FT-IR/FIR, PerkinElmer), diapazonā $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$, ar izšķirtspēju 4 cm^{-1} un mērījumu skaitu – 64. Katram paraugam izgatavoja un mērīja trīs KBr tabletes. Fona mērījumam izmantoja “tukšu” KBr tableti (0,20 g) bez parauga.

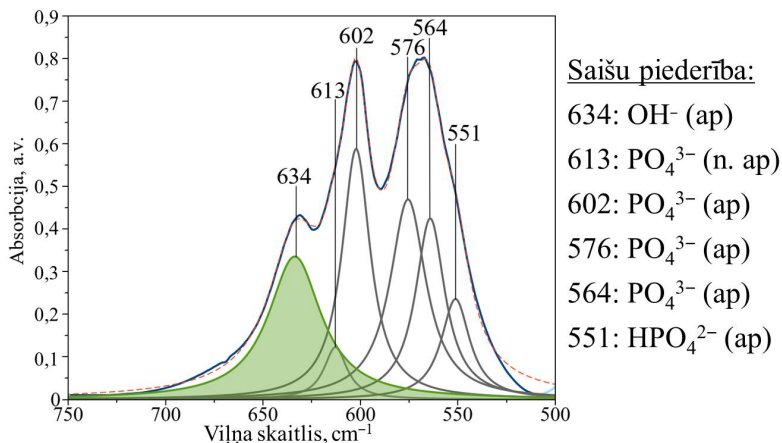
Iegūtos FTIR spektrus apstrādā ar programmatūru *Spectra Gryph 1.2*, veicot bāzes līnijas korekciju un maksimālās absorbcijas joslas normalizēšanu, un/vai *Magic Plot Student 2.9*, veicot dekonvolūciju, lai noteiktu pārklājušās absorbcijas joslas.

- Lai aprēķinātu OH^- jonu daudzumu veica dekonvolūciju $\nu_4\text{PO}_4$ ($500\text{--}700\text{ cm}^{-1}$) spektrālajam reģionam un aprēķināja $\text{OH}^-/\text{PO}_4^{3-}$ attiecību pret standarta HAp (100 % OH^-), 2.5. attēlā attēlots dekonvolūcijas piemērs ar 6 Lorencas sadalījuma absorbcijas joslām. Aprēķinos izmantotie dekonvolēto absorbcijas joslu laukumi attēloti 2.5. att. OH^- absorbcijas josla atzīmēta ar zaļu krāsojumu un PO_4^{3-} absorbcijas joslas atzīmētas pelēkā krāsā (aprēķināta laukumu summa) [159].
- OH^- aprēķiniem izmantots vienādojums 2.2. [159]:

$$x = \frac{y + 0,0027}{0,0037}, \quad (2.2.)$$

kur x ir OH^- daudzums (%) paraugā un y ir $\text{OH}^-/\text{PO}_4^{3-}$ attiecība

- Karbonāta (CO_3) absorbcijas joslu analīzei izmantoja dekonvolūciju 800 – 900 cm^{-1} spektrālajā reģionā, izmantojot Lorenca sadalījuma absorbcijas joslas [160].



2.5. att. HAp pārklājuma *FTIR* spektra dekonvolūcijas piemērs (ap – apatītisks, n.ap. – neapatītisks).

2.4.4. OH^- jonu noteikšana amorfajā fāzē izmantojot jaunu paņēmieni

ACP paraugu karsēšanai vakuumā tika izmantotas laboratorijas apstākļos izgatavotas kvarca cauruļu sagataves ar tās galā piekausētām īpašas ģeometrijas kvarca ampulām (2.6. a att.), katra no tām sākotnēji tika vakuumēta (10^{-5} Torr), uzsildīta krāsnī (kuru iespējams uzbīdīt, vai nobīdīt no caurules, kuras galā ir ampula ar paraugu) līdz ~ 500 °C, tad skalota ar argona (Ar) gāzi uzturot mirdzizlādi no Teslas ģenerators un atkal vakuumētas līdz (10^{-5} Torr). Procedūra nodrošināja to, ka monomolekulāro slāni uz ampulu iekšējām sienām veido tikai argona atomi. Tad vakuumēšanu pārtrauca. Ar dimanta nazi atvēra ampulas atzarojumu, tajā iebēra *ACP* parauga pulveri (~ 30 mg), tad nekavējoties atzarojumu atkal aizkausēja un caurulē ar tās galā esošo ampulu atjaunoja vakuumu. Procedūra aizņēma 3 – 5 minūtes.

Pulvera paraugus ieguva nokasot *ACP* (zema kristāliskā saturs CaP) pārklājumus un sasmalcinot tos pietā.

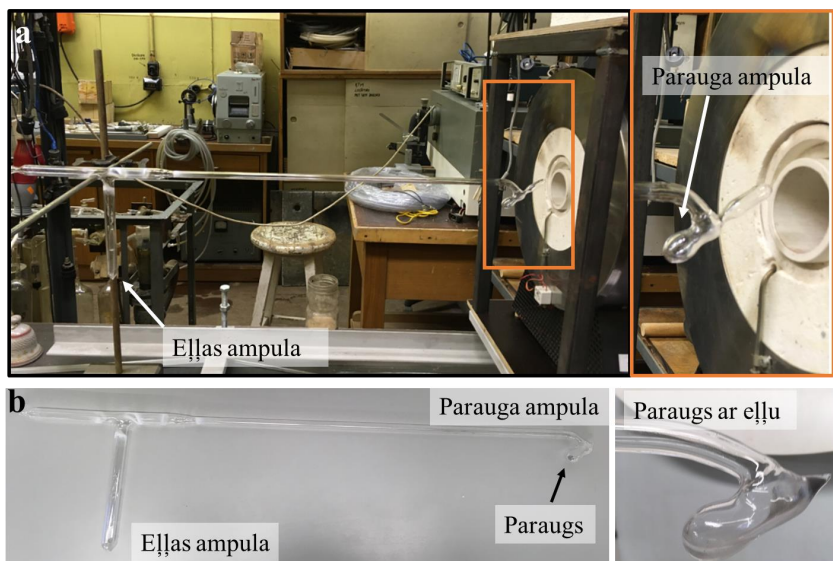
Ampula tika atsūkņēta līdz 10^{-5} Torr, paraugu karsējot līdz ~ 200 °C ar karstā gaisa plūsmu, līdz vairs nebija vērojama vakuuma samazināšanās, tas ir pulverī esošās gaisa paliekas un t.sk. ūdens bija aizsūkņēts. Vakuumēšanai izmantoja rotācijas un difūzijas vakuumsūkņu kombinācija ar augstākas kvalitātes vakuumeļļām (piesātināto tvaiku spiediens mazāks par 10^{-6} Torr).

Pētījumos ar aprakstītā procedūrā sagatavotām ampulām izmantoja divus karsēšanas protokolus:

- 1) Kvarca ampulu ar parauga ampulu tās galā, pumpēšanas režīmā pie vakuuma 10^{-5} Torr, ātri ievieto krāsnī, kas iepriekš uzkaršēta līdz $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, un termiska “trieciena” veidā izkaršēja uz 5, 10 vai 60 minūtēm. Pēc katra termiskā “trieciena” no ampulas ātri nobīdīja krāsnī un ampula vakuuma apstākļos 1 – 2 minūšu laikā tika nokausēta no nesošās caurules. Procedūrā iegūtais paraugs glabājās ampulā vakuumā līdz tā pētīšanai ar analītiskajām metodēm.
- 2) Kvarca ampulu ar paraugu ievieto krāsnī un iztur 1 h $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrā. Pēc kā krāsnī nobīda. Krāsnī uzkaršē līdz $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ un dažu sekunžu laikā to atkal uzbīda uz ampulas uz 10 minūtēm. Pēc tam krāsnī nobīda un ampula ar paraugu tiek atkausēta no nesošās caurules (2.6. b att.).

Abu protokolu gadījumā visi sagatavotie pulvera paraugi palika slēgtās ampulās un tās atvērta tikai pirms konkrētā parauga analīzes.

Pēc izkaršēšanas vakuumā, iegūtos paraugus analizēja izmantojot iepriekš aprakstīto *FTIR* protokolu un izmantoja pētījumam par OH^- noteikšanu amorfajā kalcija fosfātā.



2.6. att. Kvarca sistēmas attēlojums (a) pirms parauga ievietošanas, (b) pēc parauga karsēšanas un eļļas ampulas sasišanas.

Lai minimizētu apkārtējā gaisa mitruma ietekmi uz parauga mērīšanu *FTIR*, līdzīgi iepriekš aprakstītai procedūrai, tika sagatavotas ampulas, kur parauga pulveris tika iebērts ampulā papildītā ar Nujol eļļu. Atbilstoši protokolam sagatavoto un no nesošās caurules nokausēto, vakuumēto ampulu ar eļļu (kā parādīts 2.6. att.), atvēra tikai pirms parauga *FTIR* spektru pētījumiem. Tomēr iegūtie *FTIR* spektri Nujol eļļas matricu nebija piemērojami izvirzītajam mērķim, jo Nujol eļļas spektra radītais fons parauga spektrā bija daudz intensīvāks par *ACP* pulvera *FTIR* spektrālajām līnijām (skat. 1. pielikumu). Līdz ar to iegūtie paraugu spektri bija izkropļoti un tos nevarēja izmantot precīziem OH^- aprēķiniem. Tāpēc turpmākos pētījumos izmantoja tikai *KBr* matricu.

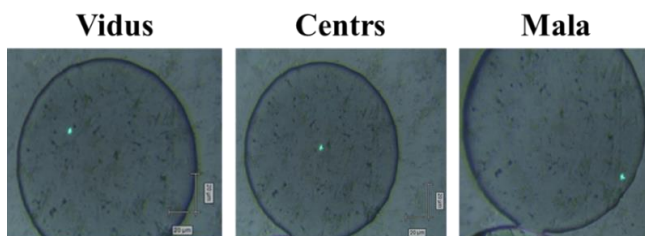
2.4.5. Atomspēku mikroskopija

Atomspēku mikroskopijas (*AFM*) mērījumus izmantoja individuālu termiski izsmidzinātu pilīšu ģeometrijas mērījumiem. Mērāmo paraugu ar abpusējo līmlenti piestiprina parauga turētājā un pievienoja BV kontaktam. Izmantoja platīna pārklājuma mikroshēmu (*NSG01/Pt, NT-MDT*) un puskontakta metodi. Ar optiskā mikroskopa palīdzību izvēlējās mērāmās pilītes, kuras skenēja ar mehānisko zondi, iegūstot 3D virsmas attēlu.

No iegūtajiem 3D attēliem bija iespējams noteikt pilīšu tilpumus, diametrus, rādiusus, augstumus, iedobes dziļumus un iedobes diametrus (ja tādas bija izveidojušās), kā arī pilīšu raupjumus. *AFM* datu apstrādei izmantoja programmatūras *Gwyddion* un *SPIP 6.6.5*.

2.4.6. Ramana spektroskopija

Ramana spektroskopiju izmantoja individuālu termiski izsmidzinātu pilīšu raksturošanai, ar mikro-Ramana spektrometru (*inVia, Renishaw*). Ramana spektrus uzņēma 400 – 4000 cm^{-1} diapazonā. Sīgnālu savāca 10 sekundes, mērījumus atkārtoja 3 reizes, un noteica vidējo spektru, lai identificētu vibrācijas līnijas. Katrai pilītei mērījumus veica trīs dažādās vietās (skat. 2.7. att.).



2.7. att. Lāzera novietojums uz pilītes pirms Ramana spektroskopijas mērījumiem.

2.4.7. Skenējošā elektronu mikroskopija

Skenējošo elektronu mikroskopiju (*SEM*) izmantoja virsmas īpašību vizuālai novērtēšanai un graudu lieluma noteikšanai. Paraugu novietoja uz parauga turētāja, izmantojot oglekļa lentu, ievietoja parauga kamerā un vakuumējā. Mērījumus veica ar sekundāro elektronu režīmu pie 2 – 3 kV.

2.4.8. Blīvuma noteikšana

Saķepinātām tabletēm nomērīja parauga dimensijas un svaru, pēc kā noteica masas blīvumus, izmantojot 2.3. formulu:

$$\rho = \frac{m}{\pi \cdot r^2 \cdot h} \quad (2.3.)$$

kur ρ – blīvums, g/cm^3 ;

m – sausa parauga masa gaisā, g;

r – parauga rādiuss, cm;

h – parauga biezums, cm.

Paralēlos mērījumus veica vismaz 3 paraugiem, par reālo vērtību pieņemot vidējo aritmētisko lielumu.

2.4.9. Profilometrija

Profilometriju izmantoja pārklājumu virsmas raupjuma noteikšanai. Mērījumiem izmantoja profilometru ar 2 μ m uzgaļa (*Stylus Arm 112/2009*) rādiusu, mērīšanas ātrumu 0,5 mm/s, datu garumu (x un y) 5 mm un 400 punktiem. 3D raupjuma mērījumus noteica, izlīdzinot virsmu, lai labotu pozicionēšanas neprecizitātes, un filtrējot viļņojumu un raupjumu, izmantojot Gausa filtru ar 0,8 mm robežu saskaņā ar standartu *ISO 25178*.

2.4.10. Pārklājumu biezuma noteikšana

Termiski izsmidzināto pārklājumu biezumus eksperimentāli noteica, pārklājumus ievietojot epoksīda sveķos tā, lai pārklājums būtu vertikālā stāvoklī. Pēc epoksīda sacietēšanas, izveidotos paraugus pulēja, lai skaidri izšķirtu robežu starp pārklājumu un substrātu. Šos paraugus ievietoja nanoindentora kamerā, lai ar integrēto optisko mikroskopu mēritu pārklājuma biezumus. Biezumus mērija diviem termiski izsmidzinātiem pārklājumiem ar orientētiem HAP kristāliem un zema kristāliskā satura CaP pārklājumiem. Katram pārklājumam mērījumus veica 10 dažādās vietās un aprēķināja vidējo aritmētisko vērtību un standartnovirzi. Pētījuma rezultāti apkopoti 2.3. tabulā.

2.3. tabula

Eksperimentāli nomērītie pārklājumu biezumi

Nr.p.k.	HAP pārklājuma biezums, μ m		Zema kristāliskā satura CaP pārklājuma biezums, μ m	
	1	2	1	2
1	56,6	68,1	41,4	44,9
2	52,6	45,7	40,5	47,5
3	56,9	65,6	34,5	42,3
4	64,7	51,8	39,7	38,0
5	51,8	54,3	46,6	35,4
6	60,5	60,4	43,1	27,6
7	49,2	42,3	36,2	34,5
8	49,2	55,2	32,8	26,7
9	44,9	64,7	47,5	43,1
10	60,4	61,2	35,4	48,3
Vidēji	56		39	
Standartnov.	7		6	

2.4.11. Hidroksilapatīta elementu analīze

Starplaboratoriju pētījumā izmantoto HAp tablešu padziļinātai analīzei tika veikta piemaisījuma elementu analīze izmantojot induktīvi saistītās plazmas masspektrometriju (*ICP-MS*) un Ca/P noteikšana izmantojot induktīvi saistītās plazmas optiskās emisijas spektrometriju (*ICP-OES*).

HAp tablete tika rūpīgi saberzta piestā. Uz analītiskajiem svāriem iesvēra 0,2000 g parauga, kuru izšķīdināja 5 mL koncentrētā slāpekļskābē un atšķaidīja līdz konkrētam tilpumam ar dejonizētu ūdeni. Analīzes Ca un P noteikšanai tika veiktas ar *PerkinElmer ICP-OES Optima 8000* spektrometru, izmantojot argona plazmu aksiālā režīmā, atbilstoši iepriekš ziņotajai procedūrai [161].

Elementu piemaisījumu noteikšanai ar *ICP-MS* 0,2000 g HAp parauga izšķīdināja 2 mL ūdeņraža peroksīdā un 6 ml konc. HNO_3 , izmantojot mikroviļņu metodi, lai paātrinātu šķīdināšanas procesu. Temperatūras programma tika izmantota, karsējot 10 minūtes līdz 150 °C un noturot 160 °C temperatūrā 40 minūtes. Sagatavotais parauga šķīdums tika atšķaidīts līdz noteiktam tilpumam ar dejonizētu ūdeni. Parauga piemaisījumi tika noteikti ar *8900 ICP-QQQ ICP-MS* spektrometru, kas aprīkots ar mikromistur smidzinātāju.

Elementu kvantitatīvai noteikšanai izmantoja piecu punktu ārējo kalibrēšanas grafika metodi ar tukšās korekcijas metodi He režīmā. Lai kontrolētu sistēmas mērījumu stabilitāti, izmantoja iekšējo standart šķīdumu. Kalibrēšanas grafika standart šķīdumi bija koncentrāciju diapazonā no 0,1 līdz 100 $\mu\text{g/L}$. *ICP-MS* sistēmas stabilitāte tika kontrolēta ar diviem darba standart šķīdumiem (1,0 un 10,0 $\mu\text{g/L}$).

ICP-MS instrumentālie parametri tika iestatīti šādi: RF jauda – 1500 W, palīg gāzes plūsma – 0,90 mL/min, plazmas gāzes plūsma – 15,0 L/min, He šūnas gāzes plūsma – 5,0 mL/min, paraugu ņemšana dziļums – 8 mm.

2.5. Virsmas lādiņa izveidošanas un noteikšanas metodes

2.5.1. Polarizācija elektriskajā laukā

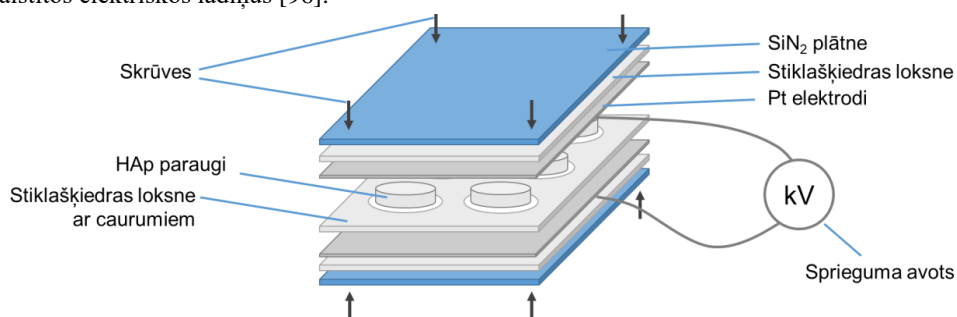
Polarizāciju elektriskajā laukā veica saskaņā ar literatūrā pieejamo informāciju [115,122]. Elektriskās polarizācijas sistēmu pašrocīgi izveidoja apvienojot nepieciešamo aparāturu: mufelkrāsni un sprieguma avotu; polarizācijas šūniņu, kuru izveidoja apvienojot Pt elektrodus, Pt stieples, stikla šķiedras izolāciju, saspiedēju un izolāciju Pt stieplēm.

Polarizējamos paraugus ievietoja starp diviem platīna elektrodiem, kas savienoti ar platīna vadiem. Platīna vadus izolēja ar Al_2O_3 keramikas caurulītēm un pieslēdza sprieguma avotam. Polarizācijas iekārtas shēma attēlota 2.8. attēlā. Pilnīgam elektrodu kontaktam ar parauga virsmu izmantoja saspiedēju ar stikla šķiedras izolāciju. Mīkstākā stikla šķiedra, kas izolē paraugu no saspiedēja virsmas, ļāva elektrodiem veidot ciešāku kontaktu ar Pt elektrodiem, kad pievilka saspiedēja skrūves.

Elektrisko polarizāciju veica gaisā pie atmosfēras spiediena termoapstrādes krāsnī, uzkaršējot paraugus līdz nepieciešamajai temperatūrai (skat. 2.4. tabulu) ar sildīšanas ātrumu

10 °C/min vai 5 °C/min. Sākotnēji izmantoja ātrāku sildīšanas ātrums, bet pēc konsultācijas ar metodes ekspertiem tika lemts par labu zemākam sildīšanas ātrumam. Tomēr rezultātos netika novērotas īpašas izmaiņas izmainot polarizācijas sildīšanas ātrumu, jo svarīgākie parametri polarizācijā ir polarizācijas temperatūra (T_p), kurā tiek pielikts elektriskais lauks (E_p) un saglabāts pie šīs temperatūras konkrētu laiku (t_p). Sasniedzot polarizācijas temperatūru pielika nepieciešamo elektrisko lauku (skat. 2.4. tabulu), noturēja $t_p = 1$ h un saglabāja, līdz polarizācijas šūniņas atdzišanas līdz istabas temperatūrai. Ļoti svarīgi ir saglabāt šo elektrisko lauku pie atdzišanas, jo pie paaugstinātas temperatūras var notikt termiskā relaksācija, kuras rezultātā tiks pazaudēti izveidotie virsmas lādiņi. Tāpat svarīgi ir nodrošināt, ka visa polarizācijas eksperimenta laikā polarizācijas šūniņā neveidotos īssavienojums, kas arī var relaksēt paraugu un lādiņš tiks zaudēts, tāpēc svarīgi ir nodrošināt labu izolāciju starp elektrodiem.

Pēc atdzišanas elektrodiem tiek izveidots īssavienojums, lai novērstu iespējamus vāji saistītus elektriskos lādiņus [96].



2.8. attēls. Darbā izmantotās polarizācijas sistēmas shematisks attēlojums.

Lai noteiktu, kā polarizācijas parametri ietekmē virsmas lādiņu, tika mainīti procesa parametri. Temperatūras ietekmi pārbaudīja mainot polarizācijas temperatūru diapazonā no 300 – 450 °C, saglabājot konstantu elektrisko lauku 5 kV/cm un polarizācijas laiku 1 h. Elektriskā lauka ietekmi pārbaudīja mainot elektrisko lauku diapazonā 1 – 10 kV/cm, pie 400 °C un 1h.

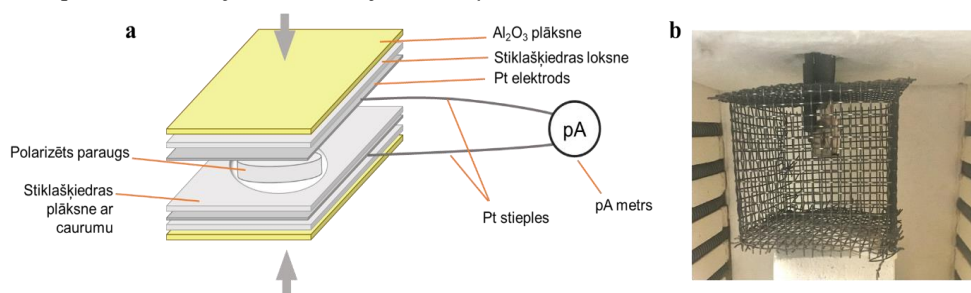
2.4. tabula

Darbā izmantotie polarizācijas parametri

Polarizācijas temperatūra, T_p [°C]	Elektriskā lauka intensitāte, E_p [kV/cm]	Paragi
400	1	SPS tabletes
	5	HAp keramika
	10	Pārklājumi
300	5	Pārklājumi
350		Pārklājumi
400		Pārklājumi
450		Pārklājumi

2.5.2 Termiski stimulētās depolarizācijas strāvas mērījumi

Tāpat kā elektriskā polarizācijas sistēma, arī depolarizācijas jeb termiski stimulētās depolarizācijas strāvas (*TSDC*) iekārtu kopumu izveidoja pašrocīgi laboratorijā. Paraugu ievietoja starp diviem platīna elektrodiem, kas savienoti ar platīna vadiem un izolēti ar stikla šķiedras slāni. Platīna vadus izolēja ar Al_2O_3 keramikas caurulītēm un pieslēdza strāvas mērīšanas avotam (pikoampērometram). Mērījuma šūniņu (shēma attēlota 2.9. a att.) ekranēja ar metāla režģi (uzstādījums dabā attēlots 2.9. b attēlā), ievietoja elektriskajā krāsnī un sildīja ar ātrumu $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Mērījumus digitāli nolasīja, izmantojot speciāli izveidotu datorprogrammu *Depolar102*, kas ļauj vienmērīgi reģistrēt strāvas lielumu pie attiecīgās temperatūras, iegūstot *TSDC* līkni, kā strāvas un temperatūras attiecību. Temperatūras mērīšanai izmantoja ārēju termopāri, ko novietoja blakus mērījuma šūniņai.



2.9. att. Darbā izmantotās depolarizācijas sistēmas shematisks attēlojums.

Iegūtās *TSDC* līknes nogludināja ar datorprogrammu *Origin2019*, izmantojot *LOWES* (*Locally Weighted Scatterplot Smoothing*), lai izslēgtu nevēlamu trokšņu klātesamību aprēķinos (2.10. b att.). Trokšņu rašanās iemesli var būt dažādi, piemēram, nepiemērots zemējums vai krāsns termoelektriskie trokšņi, kas var būt par lielu mazu (nA līmeņa) strāvu mērīšanai.

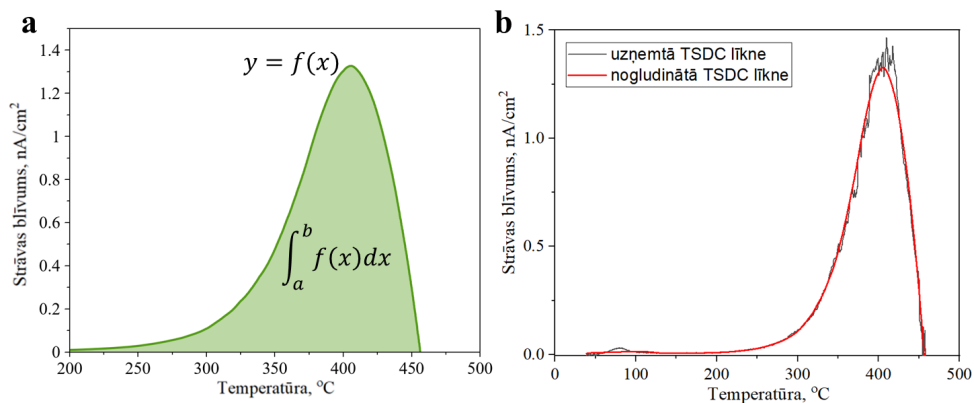
Lādiņa blīvuma Q_p aprēķināšanai no *TSDC* līknēm izmanto (2.4.) vienādojumu.

$$Q_p = \frac{1}{\beta} \int_T^{\infty} J(T) dT, \quad (2.4.)$$

kur β – sildīšanas ātrums, $^\circ\text{C}/\text{min}$

$J(T)$ – strāvas blīvums, nA/cm^2

Integrācija ir veikta visam temperatūras mērīšanas diapazonam (2.10. a att.).



2.10. att. Integrācija veikta visam mērīšanas diapazonam (a); *TSDC* līknes nogludināšana (b).

Papildus no *TSDC* līknēm iespējams aprēķināt depolarizācijas aktivācijas enerģiju (E_a) (vienādojums 2.5.) un relaksācijas laiku, izmantojot Arrēnīusa (*Arrhenius*) likumu (vienādojums 2.6.).

Depolarizācijas aktivācijas enerģiju var aprēķināt no strāvas pieauguma *TSDC* spektrā.

$$\frac{E_a}{\kappa T} + \ln \tau_0 = \ln \frac{1}{\beta} \int_T^{\infty} J(T) dT - \ln J(T) \quad (2.5.)$$

TSDC mērījuma laikā elektrisko dipolu relaksācija izdala depolarizācijas strāvu, ko var noteikt, kad relaksācijas laiks ir kļuvis pietiekami mazs, lai radītu strāvu, kas pieaugot temperatūrai palielinās [96]. Šim relaksācijas laikam parasti ir atkarība no temperatūras un ko nosaka vienādojums 2.5.

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{\kappa T}\right) \quad (2.6.)$$

kur E_a – aktivācijas enerģija, eV

$J(T)$ – izmērītais strāvas blīvums temperatūrā T

β – karsēšanas ātrums (5 °C/min)

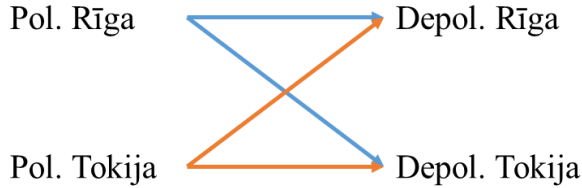
τ_0 – preeksponeciālais koeficients

$\tau(T)$ – pusperiods temperatūrā T , gadi

κ – Bolcmaņa konstante.

2.5.3. Polarizēšanas un *TSDC* mērījumu starplaboratoriju pētījums

Elektriskās polarizācijas un *TSDC* mērījumu starplaboratoriju pētījumu veica, izmantojot augsta blīvuma HAp tabletes, kuras polarizēja laboratorijās Rīgā (Rīgas Tehniskā universitāte) un Tokijā (Tokijas Medicīnas un zobārstniecības universitātes Biomateriālu un bioinženierijas institūts), kā arī depolarizēja Rīgā un Tokijā (mērījumu shēma attēlota 2.11.att.).



2.11.att. Starplaboratoriju mērījumu shēma.

Mērījumu parametri Rīgā

Polarizācija: Karsēšanas ātrums 10 °C/min, polarizācijas temperatūra 400 °C, pieliktais elektriskais lauks 5 kV/cm, temperatūras izturēšanas laiks 1 h, īssavienojums ~5 min.

Depolarizācija: karsēšanas ātrums 5 °C/min, mērījumu reģistrēšana katras 5 sekundes.

Mērījumu parametri Tokijā

Polarizācija: Karsēšanas ātrums 3,3 °C/min, polarizācijas temperatūra 400 °C, pieliktais elektriskais lauks 5 kV/cm, temperatūras izturēšanas laiks 1 h, īssavienojums ~5 min.

Depolarizācija: karsēšanas ātrums 5 °C/min, mērījumu reģistrēšana katra 1 sekunde.

Atšķirīgais karsēšanas ātrums elektriskās polarizācijas procesā, nav būtisks, jo elektriskais lauks tiek pielikts tikai sasniedzot polarizācijas temperatūru un temperatūra tiek saglabāta 1 h. Kā arī depolarizācijas mērījumu reģistrācijas ātrumā nebija novērojama nekāda ietekme.

2.5.4. Kontaktleņķa noteikšana

Ar kontaktleņķa mērījumiem ir iespējams papildus raksturot polarizēta HAp virsmu. *Bodhak et al* [97] parādīja, ka HAp virsmas slapināmību var mainīt, inducējot virsmas lādiņu uz HAp virsmas, neizmainot virsmas raupjumu vai neveicot virsmas ķīmisko apstrādi.

Kontaktleņķa mērījumus veica uz paraugu virsmām gaisā ar kontaktleņķa mērīšanas iekārtu PGX+ izmantojot dejonizētu ūdeni (0,055 μS/cm). Mērījumus veica gan statiskajā, gan dinamiskajā režīmā, izmantojot pilienus ar tilpumu 2 μL.

2.6. Mērījumu kļūdu aprēķini

Šajā darbā visiem paralēlajiem mērījumiem tiek uzrādītas vidējās aprēķinātās vērtības un aprēķinātās standartnovirzes, izmantojot 2.7. formulu:

$$S_n = \sqrt{\frac{\sum (\gamma_i - \bar{\gamma})^2}{n-1}}, \quad (2.7.)$$

kur γ_i – mērījums, $\bar{\gamma}$ – vidējais lielums, n – mērījumu skaits.

3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

3.1. Termiski izsmidzinātu hidroksilapatīta pilīšu raksturošana

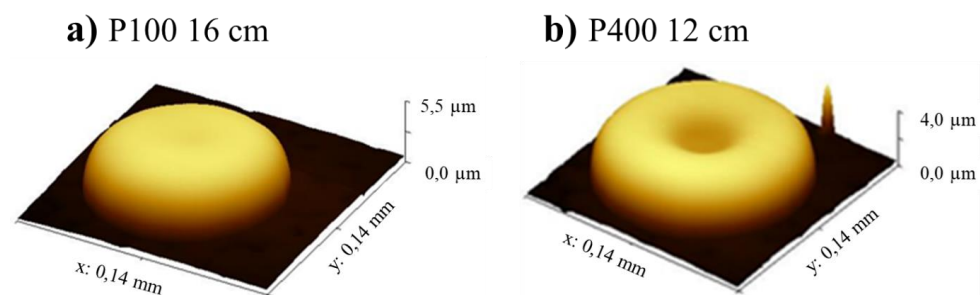
Lai noteiktu optimālākos parametrus termiski izsmidzinātu pārklājumu izgatavošanai un raksturotu izsmidzināšanas laikā iegūto daļiņu morfoloģiju, izveidoja un raksturoja individuāli izsmidzinātas HAp pilītes pie dažādiem izsmidzināšanas attālumiem un substrātu karsēšanas temperatūrām. Individuālu pilīšu ķīmiskās saites raksturoja ar Ramana spektroskopiju, to formu un morfoloģiju raksturoja ar *AFM* metodi, bet fāžu sastāvu ar virsmas plāno kārtiņu rentgena difrakciju (*GIXRD*).

3.1.1. HAp pilīšu morfoloģija

AFM bija piemērota metode pilīšu ģeometrijas mērīšanai, jo pilīšu augstums iekļāvās *AFM* vertikālajā maksimālajā adatas kustības virzienā. Iegūtajos 3D attēlos bija novērojama pilīšu morfoloģija – sfēriska vai ar iedobi. 3.1. attēlā atainoti pilīšu piemēri, savukārt pilns pilīšu *AFM* attēlojums apskatāms 2. pielikumā. Pārklājumos *AFM* izpēte ir grūti veicama, jo mēdz būt liels raupjums, bet šajā gadījumā apskatīja individuālas pilītes, ko mērīt ir daudz vienkāršāk.

Pilīšu formas parāda, ka pulvera daļiņas ir pilnīgi izkusušas, jo pats centrs nav nelīdzens. Pilītes izpletās un atgriezās uz pilītes centru. Sekojošais apraksts tuvāk apskatīs šķidrums kustību pilītē.

Pēc *AFM* mērījumiem noteica pilīšu tilpumu, diametru, rādiusu, augstumu, raupjumu, iedobes dziļumu un iedobes diametru, skat. 3.1. tabulu. Pēc pilīšu augstuma, diametra un tilpuma bija iespējams noteikt arī sākotnējo daļiņu lielumu.



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

Sīkākai pilīšu analizēšanai izvēlējās pilītes ar līdzīgiem diametriem. Kad apskata pilīšu formu (skat. 3.1. tabulu), var novērot to, ka paraugiem, kuriem substrāts uzkaršēts pie 100 °C (P100), pilītes pie mazākiem izsmidzināšanas attālumiem ir vairāk ar iedobēm, savukārt pie lielākiem izsmidzināšanas attālumiem parādās vairāk pilītes bez iedobēm. Bet apskatot paraugus, kur substrāts uzkaršēts pie 400 °C (P400), šī sakarība ir otrāda – pie mazākiem attālumiem (4 cm) atrodamas pilītes bez iedobēm. Kā arī novērojams, ka pie 20 cm

izsmidzināšanas attāluma, atrodamas pilītes ar lielākiem diametriem un augstumiem (lielākiem tilpumiem), kā tas ir novērojams pie citiem izsmidzināšanas parametriem.

Iedobes rodas no siltuma maiņām pilīšu izplešanās laikā. Pie tuvāka smidzināšanas attāluma pilītē ir mazāka siltuma pārnese un ar mazāku temperatūru izkausētā pilīte nav tik šķidra un nevar tik daudz izplēsties. Līdz ar to pilītes augstums būs lielāks. Ar garāku smidzināšanas attālumu, veidojas lielāka siltuma pārnese no liesmas uz pulvera daļiņu – izveidotā pilīte ir šķidrāka, tā vairāk izplešas, ko norāda mazāks augstums un lielāks diametrs. Pie lielāka attāluma pilīte ir jau sākusī atdzist un veidojās augstāka pilīte.

Salīdzinot substrātu karsēšanas temperatūras, redzams, ka P400 paraugiem pilītes lēnāk atdod siltumu pie tuviem izsmidzināšanas attālumiem. Ar lēnāku dzesēšanu pilīte tik ātri nesacietē un sāk atgūt virsmas enerģiju, samazinot pilītes lielumu tuvāk pie maksimālās izstiepšanas diametra. 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. Svarīgākais novērojums ir, ka uz 400 °C karsēta substrāta veidojās pilītes ar mazāku iedobes diametru.

Savukārt, palielinoties izsmidzināšanas attālumam, pieaug arī pilīšu raupjums, kas var tikt skaidrots ar materiāla šlakstīšanos, kad pilīte uzsēžas uz substrāta. Tas izteikti novērojams P400 20 cm paraugiem.

Atšķirībā no individuālu pilīšu izsmidzināšanas, pārklājumi tiek veidoti, kad pilītes pārklāj viena otru. 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 pie 400 °C.

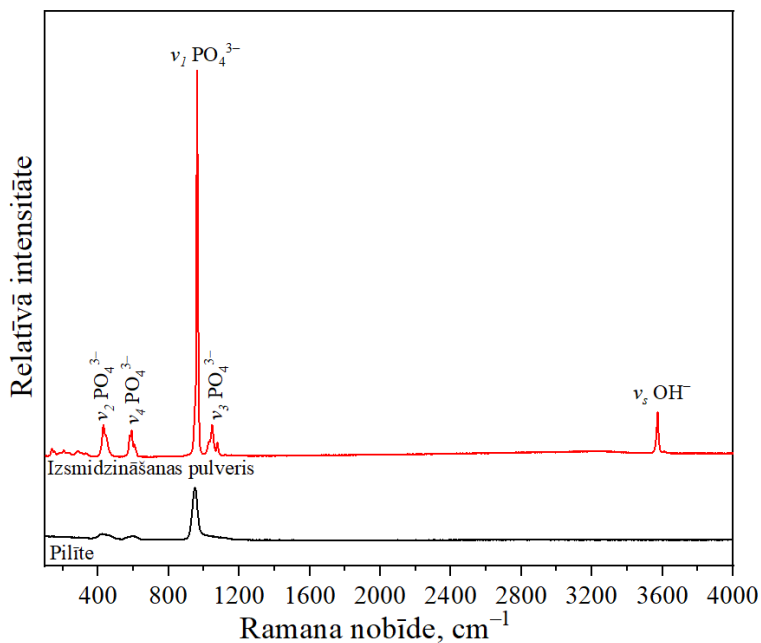
3.1. tabula.

Izvēlēto pilišu parametri pēc AFM datiem

Paraugs		Pilišu parametri						Iedobes diametrs, μm	Iedobes dziļums, μm	Pulvera sākotnējais diametrs, μm	
		Nr.	Rādiuss, μm	Diametrs, μm	Tilpums, μm^3	Augstums, μm	Forma				Raupjums, Sa [nm]
100 °C	4 cm	1	54	108	28450	4,1	Iedobe	8	38,0	0,7	38
	8 cm	1	56	112	28980	4,3	Iedobe	8	39,0	0,8	38
		2	52	104	22560	3,3	Iedobe	8	47,0	0,6	35
	12 cm	2	58	116	28960	3,5	Iedobe	7	64,0	0,6	38
		3	58	116	29430	3,7	Iedobe	9	40,0	1,2	38
	16 cm	3	49	98	22590	4,6	Ļoti maza iedobe	7		0,3	35
		4	61	122	44160		Maza iedobe	8			44
	20 cm	2	48	96	30820	6,8	Nav iedobes	6			39
3		51	102	26380	4,9	Iedobe	10	25,7	1,5	37	
400 °C	4 cm	1	55	110	27260	4,3	Nav iedobes	12			37
		2	51	102	22860	3,5	Nav iedobes	12			35
	12 cm	1	49	98	24110	3,7	Maza iedobe	8	12,7	1,0	36
		2	57	114	28620	3,4	Iedobe	8	32,4	0,9	38
	20 cm	1	58	116	44440	5,4	Nav iedobes	30			44
		2	58	116	39190	4,7	Iedobe	26		1,4	42

3.1.2. HAp pilišu ķīmiskās saites un fāžu sastāvs

Ramana spektrus (skat. 3.2. att.) uzņēma sākotnējam HAp izsmidzināšanas pulverim un katrai pilītei atsevišķi, mērot trīs dažādās vietās. Kristāliskajam HAp izsmidzināšanas pulverim novērojamas vibrācijas joslas pie 429 un 446 cm^{-1} (ν_2 PO_4); 578, 590, 606 un 614 cm^{-1} (ν_4 PO_4); 961 cm^{-1} (ν_1 PO_4); 3572 cm^{-1} (OH) [28,162,163].



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

Visi pilišu spektri uzrādīja paplašinātas fosfātu vibrācijas saites ν_2 (~430 cm^{-1}), ν_4 (~596 cm^{-1}) un ν_1 (~950 cm^{-1}) [162,164], bet neuzrādīja HAp raksturīgās PO_4 vibrācijas joslas pie 960 cm^{-1} un ν_5 OH^- joslu pie 3572 cm^{-1} , kas bija nosakāmas izsmidzināšanas pulvera paraugam. Šis novirzes ir tipiska iezīme amorfam kalcija fosfātam (ACP) [44,162], liecinot par pilišu amorfo raksturu. Ir ziņots, ka amorfā fāze parasti paplašina HAp vibrācijas joslas un uzlabo vibrācijas joslas zemās frekvencēs [164]. Ramana spektri visām pilītēm uzrādīja vienādu tendenci (skat. 3. pielikumu) un bija savstarpēji salīdzināmi. Atšķirības bija novērojamas joslu intensitātēm, kas bija mazākas pilītes centrā, ja bija vērojama iedobe, bet lielākas intensitātes pilītes centrā, ja pilītei bija sfēriska ģeometrija (t.i., nav iedobes), jeb intensīvākie spektri izveidojās, ja mērīts pie lielāka parauga biezuma. Spektru salīdzinājuma piemēri uzrādot intensitātes atkarībā no mērījuma ņemšanas vietas uz pilīti, uzrādīti 4. pielikumā.

3.2. tabulā apkopotas pilišu Ramana spektru joslas uzrādot nelielās novirzes no literatūrā uzrādītajām amorfa kalcija fosfāta joslu vibrācijām un vienai no otras. Šīs novirzes var liecināt par nevienmērīgo materiāla sadalījumu pilītēs – redzams, ka P400 paraugiem ν_2 un ν_4 joslas novirzās uz lielākiem viļņu skaitļiem, kas var liecināt par kristāliskās fāzes veidošanos.

HAp pilīšu Ramana spektru joslas

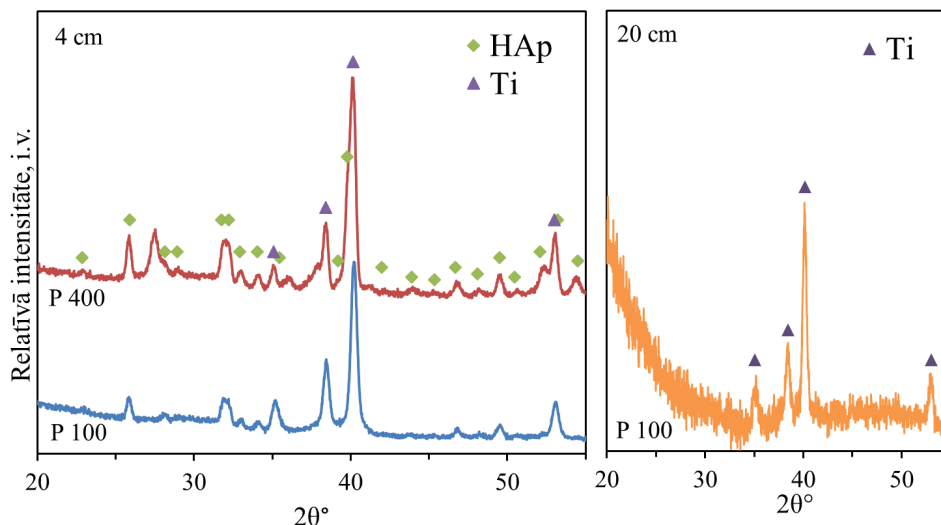
Paraugs	Smidz. attāl., cm	Pilītes, nr.	Ramana joslas pie		
			ν_2 PO ₄ , cm ⁻¹	ν_4 PO ₄ , cm ⁻¹	ν_1 PO ₄ , cm ⁻¹
Literatūrā [162]			~430	~596	~950
100	4	1	423	599	948
		8	1	429	596
	8	2	427	598	948
		12	2	427	598
	12	3	429	594	950
		16	2	431	592
	16	3	431	598	950
		20	2	432	596
	20	3	432	600	950
		400	4	1	436
2	440			607	952
12	1	432	604	948	
	2	439	596	952	
20	1	441	601	951	
	2	439	608	949	

Ar *GIXRD* nav iespējams raksturot katru pilīti atsevišķi. *GIXRD* tika pielietota visam parauga apgabalam, paraugiem ar smidzināšanas attālumu 4 cm (gan P100, gan P400 paraugiem), skat. 3.3. att. Tas tāpēc, ka paraugiem, kuriem pilītes ir uzsmidzinātas no lielāka attāluma, ir mazāks pilīšu izkliedes blīvums uz parauga virsmas un retgendifraktogrammā parādās tikai titānam raksturīgie maksimumi. Otrs efekts, kas traucē interpretāciju ir tas, ka pie lielāka izsmidzināšanas attāluma notiek lielāka dehidroksilācija un veidojās amorfā fāze, kas ir ar zemu platu maksimumu, ko nevar tik viegli redzēt blakus intensīvajam titānam raksturīgajam maksimumam.

Aplūkojot iegūtos *GIXRD* datus pie 4 cm izsmidzināšanas attāluma, redzams ka paraugi uzrāda kristāliskus Ti (*ICDD* 04-001-8963) un HAp (*ICDD* 01-074-0565) maksimumus. Visintensīvākie ir tieši Ti maksimumi, jo pilīšu veidotais pārklājums nav pietiekami biezs, lai uzņemtu intensīvākas retgendifraktogrammas HAp. Pēc rezultātiem redzams, ka stehiometriskā HAp visintensīvākais maksimums (211), kas atrodas pie 31,8°, vairs nav visintensīvākais un saplūst ar blakus esošajiem HAp maksimumiem pie 32,2° un 32,9° (112 un 300). Šāda zemas intensitātes un saplūdušu maksimumu tendence ir raksturīga nano-kristāliskam apatītam [165,166]. Ņemot vērā, ka intensīvākais Ti maksimums pie 40,2° (101) pārklājas ar HAp maksimumu pie 39,8° (130), tiek radīts iespaids, ka tas ir intensīvākais HAp maksimums.

Pie lielākiem izsmidzināšanas attālumiem vairs nebija iespējams noteikt HAp kristālisko fāzi, bet noteicami bija tikai Ti maksimumi, kas atbilst substrātam. Ņemot vērā zemo intensitāti

un augsto fona līmeni, nebija iespējams arī izšķirt amorfo fonu. Termiski izsmidzināti HAp ir ar daudz mazāku kristāliskumu saistībā ar lielo OH⁻ zudumu un iespējamo PO₄³⁻ zudumu.



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

Šajā pētījumā ieviesa substrāta karsēšanu izsmidzināšanas laikā, lai pilītes no izkusušā stāvokļa neatdzistu tik ātri un neveidotos amorfā fāze, tomēr izvēlētais substrāta temperatūras (100 °C un 400 °C) nebija pietiekamas, lai kavētu amorfās fāzes veidošanos. Te gan jāņem vērā, ka apskatīja tikai individuālas pilītes, kamēr pārklājumus veido pilītes, kas uzsēžas viena uz otras, tādējādi nodrošinot lielāku siltuma pārneši starp pilītēm un nodrošinot lēnāku atdzišanu. Līdz ar to termiski izsmidzinātos pārklājumos, atkarībā no izsmidzināšanas parametriem, amorfā fāze var būt tikai nelielā daudzumā [54,164,167] vai neparādīties nemaz. Parasti, lai izvairītos no amorfās fāzes pārklājumos, tie pēc izsmidzināšanas tiek apstrādāti izmantojot termiskās apstrādes metodes, pārkristalizējot amorfo fāzi, kas noved pie kristāliska gala produkta [168]. Šajā darbā tiks apskatīti gan ar nodomu izveidoti ACP (zema kristāliskā saturs CaP) pārklājumi, gan to kristalizācija ar hidrotermisko apstrādi ūdens tvaikos.

Substrāta karsēšana noņem absorbēto mitrumu un palīdz veidot saķeri ar virsmu [169] un var nodrošināt vienmērīgu pilītes formu [170,171]. Jeb pie zemākām substrāta temperatūrām pilītes vairāk izšķakstās, kamēr uz karsēta substrāta veidojas vēlama pilīšu forma. Šajā pētījumā atrastie parametri ar 400 °C substrāta karsēšanu parāda mazāku centrālo iedobi, kas ir labvēlīgi nākamās pilītes uzklāšanai uz pirmās pilītes virsmas. Ja ir mazāka iedobe, tad ir mazāka iespēja veidot plaisu starp pilītēm, un materiāls būs homogēnāks. Uzkarstētās pamatnes nodrošina labāku pilīšu savstarpējo sablīvēšanu, un līdz ar to stiprāku pārklājumu.

Hidroksilapatīta termiskās izsmidzināšanas procesā, atkarībā no izsmidzināšanas attālumiem (4 – 20 cm) un substrāta karsēšanas temperatūrām (100 un 400 °C), iespējams iegūt pilītes ar dažādu pilīšu morfoloģiju. Noskaidrots, ka visoptimālākā termiski izsmidzināta

hidroksilapatīta pilīšu forma – pilieni ar nelielu iedobi – termiski izsmidzinātu pārklājumu izgatavošanai, iegūstami pie 400 °C substrāta karsēšanas.

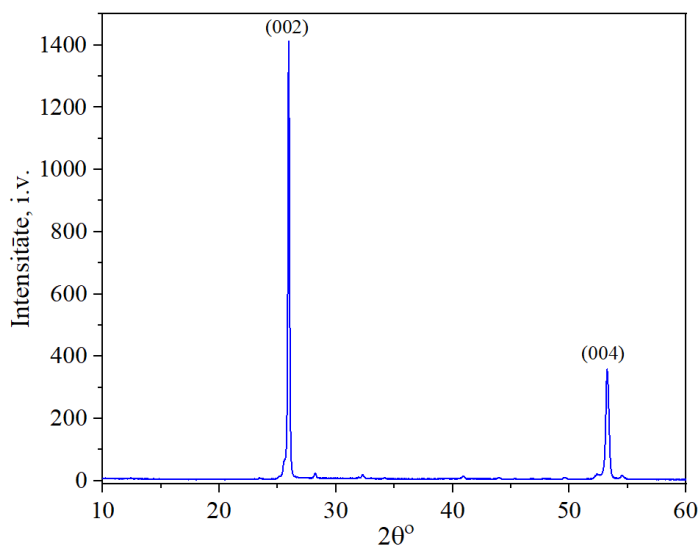
Plašākas zināšanas par termiski izsmidzinātu pilīšu veidošanos, to fāžu sastāvu, morfoloģiju un struktūru, ļauj pielāgot termiskās izsmidzināšanas parametrus optimālu implanta virsmu izstrādāšanai.

3.2. Izgatavoto pārklājumu pētījumi

Šajā promocijas darbā tiek apskatīti 3 veidu pārklājumi – hidroksilapatīta (HAp) pārklājumi ar $\langle 001 \rangle$ kristālu orientāciju (turpmāk – orientēti HAp pārklājumi), zema kristāliskā satura CaP pārklājumi un HAp pārklājumi, ar nejaušu kristālu orientāciju, kas iegūti hidrotermiski (HT) apstrādājot zema kristāliskā satura CaP pārklājumus (turpmāk – HAp pārklājumi).

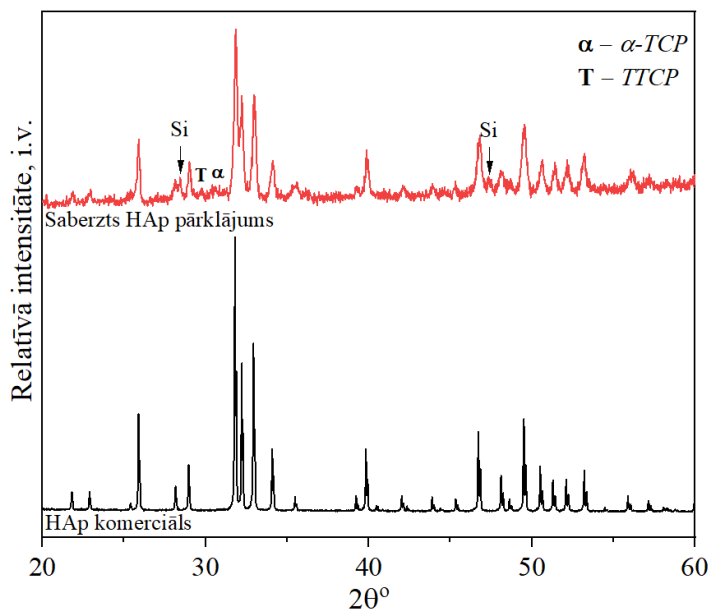
3.2.1. Orientētu hidroksilapatīta pārklājumu pētījumi

Orientētus hidroksilapatīta (HAp) pārklājumus ieguva termiskās izsmidzināšanas procesā, izsmidzinot HAp pulveri ar sfēriskām daļiņām uz 400 °C uzkarsēta metāla substrāta. Liesmas izsmidzināšanas procesā, sfēriskas HAp daļiņas izkūst vienmērīgi un veido izkusušas pilītes. Kad pilīte nosēžas uz uzsildīta substrāta virsmas, tā neatdziest tik ātri un kristālu augšana notiek ātrākās siltuma izkļiedes virzienā, veidojot $\langle 001 \rangle$ kristālu orientāciju [155,172]. Kristālu orientāciju var noteikt uzņemot rentgendifraktogrammu (3.4. att.), kurā novērojami divi izteikti difrakcijas maksimumi pie 26° un 53°, kas atbilst maksimumiem (002) un (004) plaknē [155,173]. Pārējie maksimumi iztrūkst, jo nav kristāli ar vajadzīgo orientāciju, lai rentgena stari tajos difraktētu. Toties rūpīgāka analīze rāda, ka daudzi no šiem maksimumiem tomēr atrodas difrakcijas ainā, bet tādu kristālu nav daudz un rezultātā intensitāte ir ļoti zema.



3.4. att. Orientēta hidroksilapatīta pārklājuma rentgendifraktogramma.

Lai varētu pārlicināties, ka pārklājuma sastāvs patiešām ir tīrs HAp, pārklājumus nokasīja, saberza pietā un uzņēma rentgendifraktogrammu; 3.5. attēlā redzams HAp komerciālā pulvera salīdzinājums ar nokasītu HAp pārklājumu.



3.5. att. HAp raksturīgas struktūras rentgendifraktogrammu salīdzinājums komerciālam HAp izsmidzināšanas pulverim ar saberztu izsmidzinātu HAp pārklājumu.

Kā redzams 3.5. attēlā, tad komerciālajam HAp izsmidzināšanas pulverim novērojami intensīvāki maksimumi, kamēr nokasītam izsmidzinātam HAp pārklājumam *XRD* intensitātes ir ievērojami zemākas. Arī silīcija (Si) maksimumi parādījās uzņemtajā *XRD* no parauga kivetes, dēļ mazā parauga daudzuma. Termiski izsmidzinātam HAp ir novērojami platāki maksimumi, salīdzinot ar komerciālo izsmidzināšanas pulveri. Zemāki un platāki *XRD* maksimumi norāda uz mazākiem kristālu izmēriem.

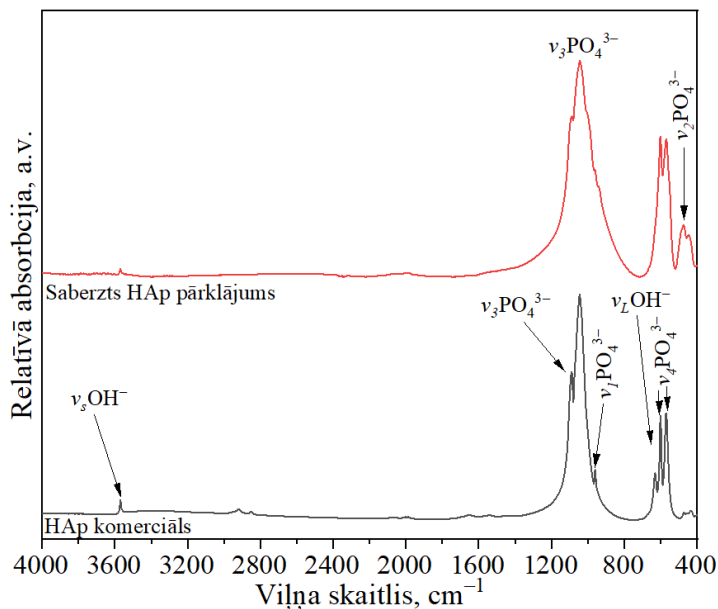
Ar *XRD* metodi iespējams noteikt parauga fāžu sastāvu un to kvantitatīvi noteikt izmantojot Rītvelda analīzi. Rītvelda analīze HAp izsmidzināšanas pulverim uzrādīja 100 % HAp fāzi. Noteiktie kristālitu izmēri uzrādīja augstu kristāliskumu 254 ± 6 nm (001 dimensijā jeb pa c-asi) un 284 ± 9 nm (100 dimensijā jeb pa a-asi). Savukārt saberzta HAp pārklājuma *XRD* uzrādīja 69 % HAp ar kristālitu 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 [173–175]. Iepriekšējie pētījumi ir parādījuši, ka *TCP* un *TTCP* fāzes tiek novērotas lielākos daudzumos, ja dominē lielāka siltuma pārnese uz daļiņu [174], ko šajā gadījumā nodrošina substrāta sildīšana.

Rītvelda analīzi veica izmantojot datorprogrammu *Profex 4.2.* [158], un aprēķini no programmas ir atainoti 5. pielikumā (HAp izsmidzināšanas pulverim) un 6. pielikumā (saberzta HAp pārklājumam).

Savukārt ar *FTIR* spektrometriju iespējams iegūt padziļinātāku priekšstatu par HAp ķīmisko saišu veidošanos. 3.6. attēlā atainots *FTIR* spektrs komerciālajam HAp izsmidzināšanas pulverim, kuru izmantoja pārklājumu izgatavošanai. Kā redzams, tad komerciālā HAp spektrs ir raksturīgs apatīta spektrs

3.6. attēlā redzams HAp komerciālā izsmidzināšanas pulvera spektrs, kas raksturīgs HAp, kurā novērojamas apatītiskās PO_4^{3-} absorbcijas joslas pie 472 cm^{-1} (ν_2), 561 , 574 un 602 cm^{-1} (ν_4), 960 cm^{-1} (ν_1), 1032 , 1046 un 1087 cm^{-1} (ν_3); absorbcijas joslas pie 631 un 3572 cm^{-1} raksturīgas apatīta OH^- joslām [176,177]. 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, liecinot par dehidroksilēšanos (OH^- zaudēšanu) pēc termiskās izsmidzināšanas [178].

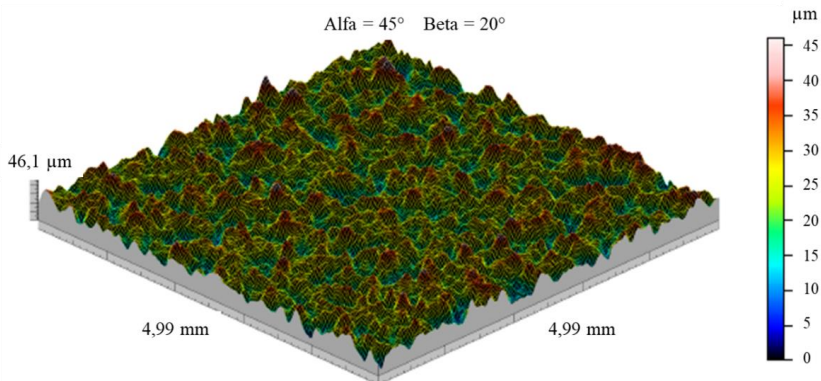
Minētais dehidroksilācijas process ir atgriezenisks, lai pārklājumā atjaunotu OH^- jonus var izmantot dažādas pēcapstrādes metodes, piemēram, rekristalizāciju gaisā [178,179], tomēr šajā darbā tiks apskatīta OH^- iekļaušana pie zemākas temperatūras, izmantojot hidrotermisko apstrādes metodi, kas tiks apskatīta 3.3.1. nodaļā.



3.6. att. Komerciālā HAp pulvera un saberzta HAp pārklājuma *FTIR* spektri.

Substrāta sildīšana termiskās izsmidzināšanas procesā ne tikai veicina orientētu HAp pārklājumu veidošanos, bet arī nodrošina pilišu vienmērīgāku izplūšanu pa substrāta virsmu, samazinot viskozitāti un ļaujot izveidot vienmērīgāku pārklājumu. Substrāta karsēšana temperatūrās no $200 - 400\text{ }^\circ\text{C}$ arī novērš šķakstīšanos uz pulēta titāna, kas parasti notiek kad nekarsē substrātu [155].

Ekspimentāli noteica vidējo virsmas raupjumu $S_a = 94,7\text{ }\mu\text{m}$ (3.7. att.) un vidējo pārklājuma biezumu $56 \pm 7\text{ }\mu\text{m}$. Redzams, ka pārklājuma biezumu ietekmēja virsmas raupjums, jo dažādās pārklājuma vietās bija uzrādīti atšķirīgi biezumi.



3.7. att. HAp pārklājuma raupjuma noteikšana ar profilometru.

Sagaidāms, ka izmantojot elektrisko polarizāciju augsti $\langle 001 \rangle$ orientētiem HAp materiāliem, varētu uzlabot HAp elektriskās polarizācijas ietekmi uz bioloģiskajām reakcijām, piemēram, varētu uzlabot osteovadītspēju [180], jo HAp kristālu polarizācija ir paralēla c-asij [130]. Iepriekš ir ziņots, ka $\langle 001 \rangle$ orientēti HAp pārklājumi nodrošina labāku proteīnu adsorbēšanu, salīdzinot ar zemas orientācijas HAp pārklājumiem [181].

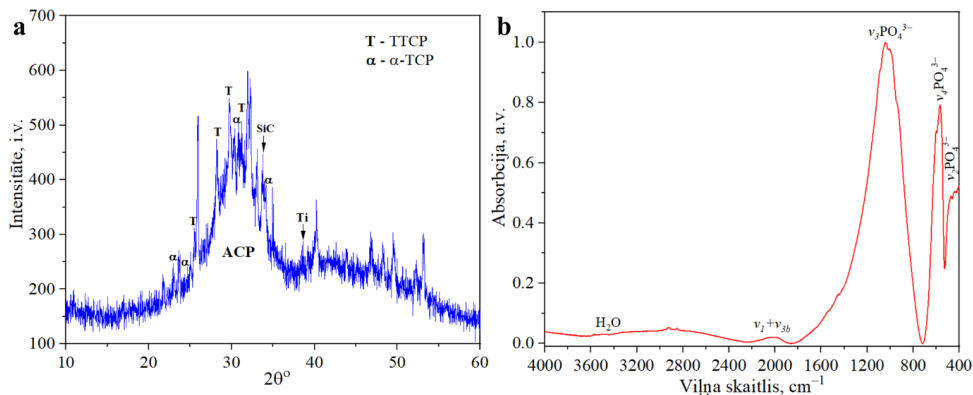
Veidojot termiski izsmidzinātu hidroksilapatīta pārklājumu pie 400 °C uzkaršēta substrāta, veidojas pārklājums ar $\langle 001 \rangle$ kristālu orientāciju.

3.2.2. Amorfā kalcija fosfāta pārklājumu raksturošana

Amorfo kalcija fosfātu (ACP) pārklājumu izgatavošanai arī izmantoja komerciāli pieejamo HAp pulveri ar sfēriskām daļiņām, līdzīgi, kā orientētu HAp pārklājumu gadījumā. ACP pārklājumu izgatavošanas gadījumā titāna substrātu nesildīja, bet tieši pretēji – strauji dzesēja, izmantojot šķidro slāpekli. Ar šādu termiskās izsmidzināšanas uzstādījumu, kad izsmidzināšanas substrāts tiek dzesēts, neļaujot izkausētajām HAp daļiņām paspēt kristalizēties, iespējams izveidot amorfu pārklājumu [44,146]. Izveidotais ACP pārklājums nebija pilnīgi amorfs, tam bija novērojamas kristalizācijas sākuma pazīmes XRD (skat. 3.8. a att.). Tas liek secināt, ka neskatoties uz straujo substrāta dzesēšanu, kas ir kritiski amorfās fāzes veidošanai, izsmidzināšanas materiāla kristāliskā struktūra nosaka, vai materiāls saglabās amorfu fāzi vai pārveidosies par metastabilām fāzēm [175]. HAp sarežģītās struktūras dēļ OH⁻ zudums termiskās izsmidzināšanas procesā izraisa režģa kropļojumus un vakances, kas apgrūrina atomu difūziju un rekonstrukciju, tādejādi veicinot amorfās fāzes veidošanos un saglabāšanos [150].

Kā redzams 3.8. a attēlā, tad pārklājuma rentgendifraktogramma uzrāda augstu amorfumu, bet arī kristāliskās fāzes. Analizējot kristāliskās fāzes ar Rītvelde metodi, kā primārā fāze ir novērojama *TTCP* (30 %) fāze, tad *OAp* (22 %), *HAp* (25 %), *α-TCP* (11 %), *SiC* (8 %) un *Ti* (4 %). *SiC* un *Ti* fāzes ir no paša substrāta (*Ti*) un substrāta pirmsapstrādes pulēšanas paliekām (*SiC*), kas skaidrojams ar salīdzinoši plāno un nevienmērīgo (raupjo) pārklājuma biezumu, kas ļāvis XRD metodei reģistrēt arī substrāta signālus. Pilna XRD Rītvelde analīze

aplūkojama 7. pielikumā. Jāņem vērā, ka XRD maksimumu intensitātes ir daudz zemākas, kā tas ir kristāliskam materiālam.



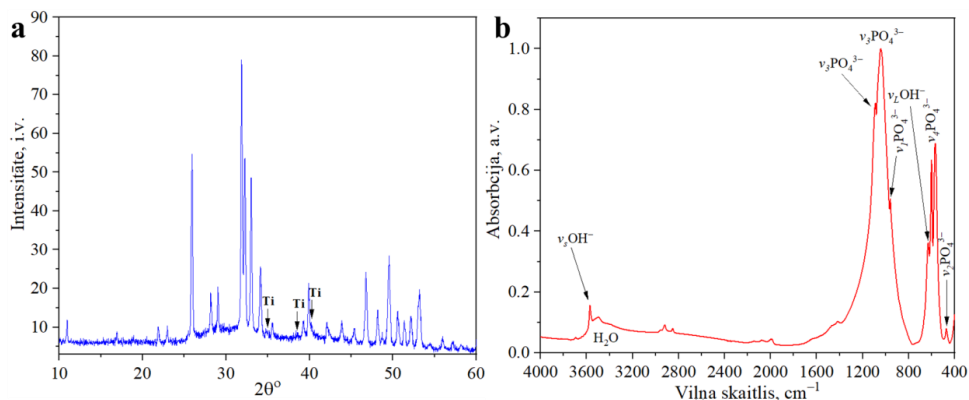
3.8. att. Zema kristāliskā satura CaP pārklājuma rentgendifraktogramma (a), kur nenorādītie maksimumi atbilst HAp fāzei; un FTIR spektrs (b).

Zema kristāliskā satura CaP pārklājuma amorfumu var novērot arī FTIR spektros (3.8. b att.), kas ataino amorfam kalcija fosfātam raksturīgās platās absorbēcijas joslas – ν_2 PO_4^{3-} 400 – 500 cm^{-1} , ν_4 PO_4^{3-} 525 – 700 cm^{-1} , ν_3 PO_4^{3-} 720 – 1700 cm^{-1} , $\nu_1 + \nu_{3b}$ kombinētā josla ~2000 cm^{-1} un absorbētā ūdens molekulas 3000 – 3800 cm^{-1} [176]. ν_3 PO_4^{3-} un ν_4 PO_4^{3-} absorbēcijas joslas uzrāda nelielas kristalizācijas – sadalīšanās pazīmes. Tomēr nav izšķiramas HAp raksturīgās OH^- absorbēcijas joslas pie 630 un 3572 cm^{-1} [176].

Substrāta dzesēšana ietekmē amorfās fāzes veidošanos. Tomēr termiskās izsmidzināšanas procesā netika iegūts pilnīgi amorf kalcija fosfāta pārklājums, bet ar kristālisko fāžu piemaisījumu, tāpēc turpmāk uz to šajā promocijas darbā atsaucos, kā uz zema kristāliskā satura CaP pārklājumu.

3.2.3. Hidroksilapatīta pārklājumu raksturošana

Hidroksilapatīta (HAp) pārklājumus izgatavoja kristalizējot zema kristāliskā satura CaP pārklājumus HT apstrādājot ūdens tvaikā 12 h 250 °C temperatūrā. Tādejādi iegūstot nejausi orientētu HAp pārklājumus, ko apliecināja gan XRD, gan FTIR mērījumi, atainojot HAp raksturīgos maksimumus (skat. 3.9. att.).



3.9. att. HAp pārklājuma (a) rentgenifraktogramma un (b) FTIR spektrs.

Fāžu sastāvs pēc XRD datu (3.9. a att.) apstrādes ar Rītvelda metodi uzrādīja HAp (51 %) un CDHAp (48 %) fāžu maisījumu. HAp kristalītu forma vairs neuzrādīja apaļas dimensijas, bet norādīja uz gareniskiem kristāliem – 118 ± 13 nm (001) un 75 ± 4 nm (100) (skat. 8. pielikumu). Paaugstinātais rentgenifraktogrammas fons liecina par nelielu amorfās fāzes klātbūtni, bet vairs nebija novērojamas OAp un TTCP fāzes, kas ūdens tvaika ietekmes rezultātā bija pārveidojušās par HAp un CDHAp fāzēm. Atlikušais 1 % no fāžu sastāva atbilst Ti substrātam. Substrāta reģistrēšana ar XRD metodi liecina par nevienmērīgu un plāno pārklājumu – eksperimentāli noteiktais pārklājuma biezums bija 39 ± 6 μm .

Savukārt FTIR spektrs (3.9. b att.) uzrādīja visas HAp raksturīgās absorbcijas joslas, kā arī bija novērojama ūdens spektrālā josla reģionā $3000 - 3800$ cm^{-1} [176], kas raksturīga ūdenī sintezētiem HAp [182,183] un nav novērojami termiski izsmidzinātos pārklājumos, kā novērots pie iepriekšējiem paraugiem.

3.3. 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 paņēmienu. OH⁻ kvantitatīva noteikšana balstās uz L.Plūdumas promocijas darbā izstrādāto metodi [159]. Kamēr šajā darbā apskatīta dažādu apstākļu ietekme uz OH⁻ iekļaušanu termiski izsmidzinātos CaP pārklājumos.

3.3.1. OH⁻ jonu atgriešana HAp pārklājuma struktūrā

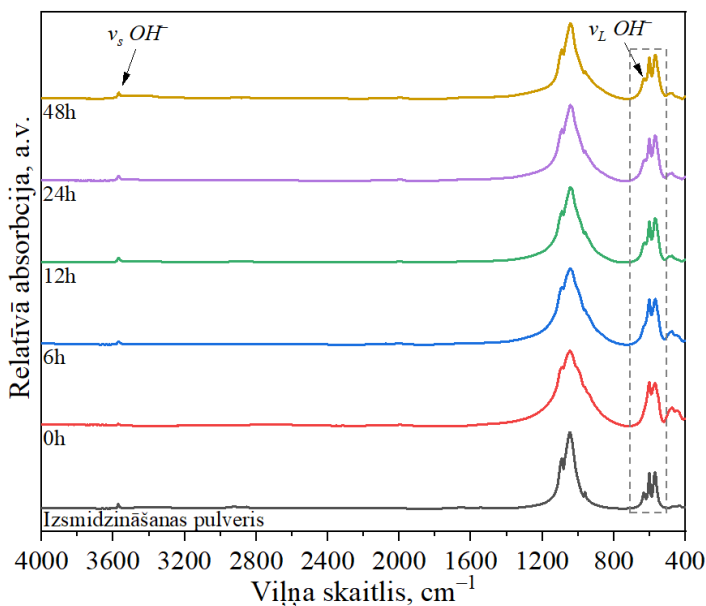
Zināms, ka HAp termiskās izsmidzināšanas procesā, tiek zaudēti OH⁻, ko iespējams ievadīt atpakaļ tā struktūrā, izmantojot hidrotermiskās (HT) apstrādes metodi. HT eksperimentos pārbaudīja gan temperatūras, gan laika ietekmi uz iespēju iekļaut OH⁻ termiski izsmidzinātā HAp struktūrā, lai atrastu optimālākos HT apstrādes parametrus. HT apstrādē izmantotie parametri uzrādīti 2.2. tabulā.

HT apstrāde ļauj HAp pārklājumos atgriezt ne tikai OH^- , bet arī ļauj atbrīvoties no piemaisījuma fāzēm (piemēram, OAp, TCP, TTCP, CaO un ACP), kas veidojas termiskās izsmidzināšanas procesā. Termiski izsmidzināta HAp pārklājuma sastāvu var ietekmēt vairāki faktori: a) izkusušo pilienu atdzišanas ātrums, kas ietekmē amorfās fāzes veidošanās daudzumu; b) OH^- deficīts, kas var veidoties no OH^- deficīta smidzināmajā pulverī, kā arī temperatūras ietekmē, pulverim izkūstot plazmā [174].

3.3.2. HAp pārklājuma salīdzinājums pirms un pēc HT apstrādes

3.10. attēlā atainoti FTIR spektri izsmidzināšanas pulverim, orientētam HAp pārklājumam pirms un pēc HT apstrādes 200 °C temperatūrā pie dažādiem laikiem (6, 12, 24 un 48 h). Kā redzams, tad spektra joslas pirms HT apstrādes ir platākas un nav novērojama HAp raksturīgā absorbcijas josla pie 631 cm^{-1} , kas attiecināma uz apatīta OH^- [165,176], savukārt pēc HT apstrādes tā jau ir skaidri izšķirama, kā arī pārējās spektrālās joslas kļuvušas skaidrāk izšķiramas, kas liecina par OH^- iesaistīšanos HAp struktūrā.

Salīdzinot FTIR spektrus HAp izsmidzināšanas pulverim un HAp pārklājumam, redzams, ka izsmidzināšanas pulverim ir daudz izteiktākas PO_4^{3-} absorbcijas joslas, tai skaitā OH^- absorbcijas joslas pie 631 cm^{-1} (ν_L) un 3572 cm^{-1} (ν_s).

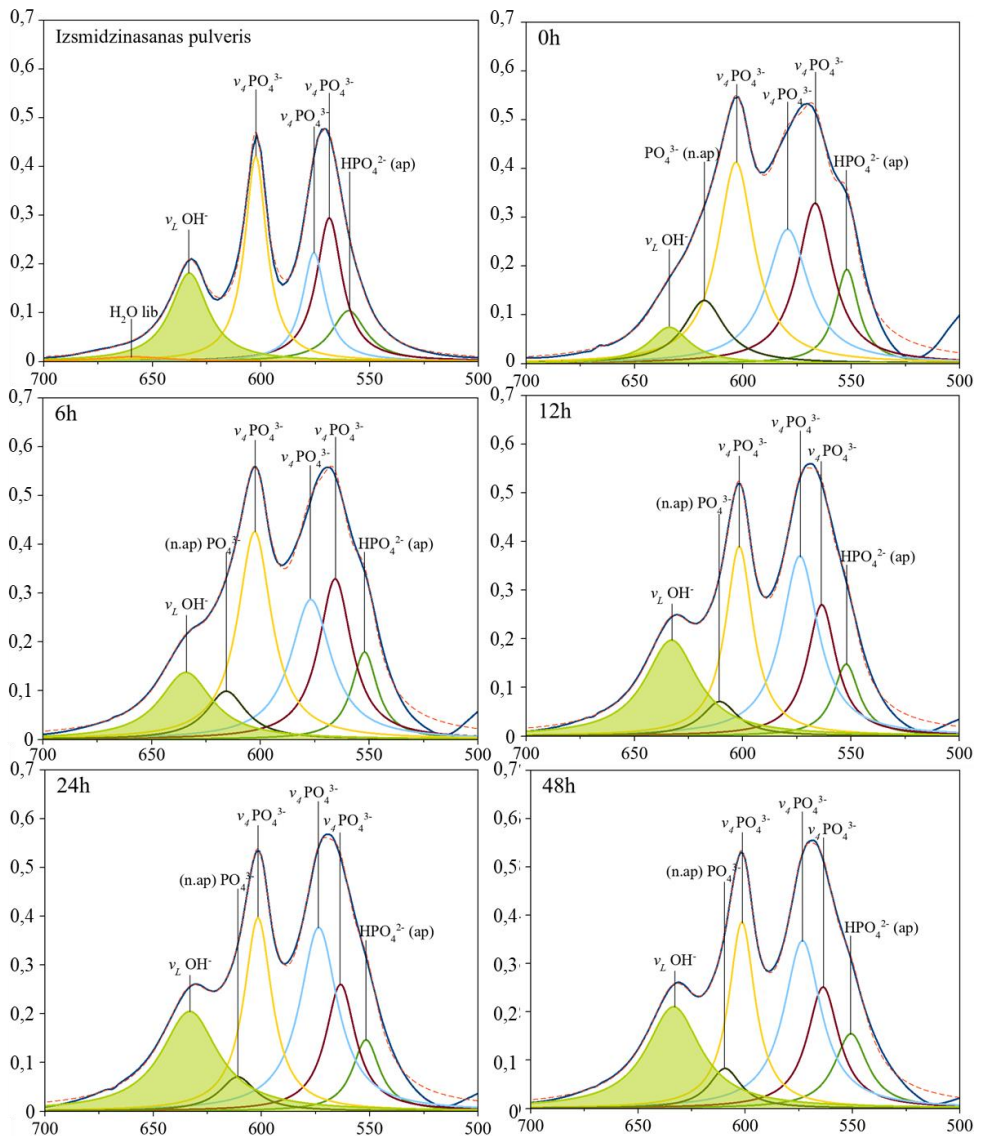


3.10. att. FTIR spektru salīdzinājums izsmidzināšanas pulverim, orientētam HAp pārklājumam pirms HT apstrādes un 6, 12, 24 un 48 h pēc HT apstrādes.

Šos spektrus (pirms un pēc HT apstrādes) dekonvolēja 500 – 700 cm^{-1} spektrālajā apgabalā, lai kvantitatīvi noteiktu OH^- daudzumu, kas iekļāvies atpakaļ HAp pārklājuma struktūrā. Kā redzams 3.11. attēlā, tad dekonvolēto apgabalu sadalīja ar 6 Lorencas sadalījuma joslām. Jāatzīmē gan, ka HAp izsmidzināšanas pulverim nebija novērojama neapatītiskā PO_4^{3-}

absorbcijas josla pie $\sim 617\text{ cm}^{-1}$, kas parasti raksturīga sīkkristāliskiem un nestehiometriskiem apatītiem [165]. Tomēr varēja secināt, ka izsmidzināšanas pulveris nav bijis stehiometrisks HAp, jo noteica apatītiskā HPO_4^{2-} absorbcijas joslu pie $\sim 550\text{ cm}^{-1}$, kas apstiprina ar *XRD* noteikto *CDHAp* piemaisījumu. Kā arī identificēja librācijas (*libration*) H_2O joslu pie $\sim 670\text{ cm}^{-1}$, kas saistīta ar uz virsmas piesaistītā ūdens molekulām [165,184].

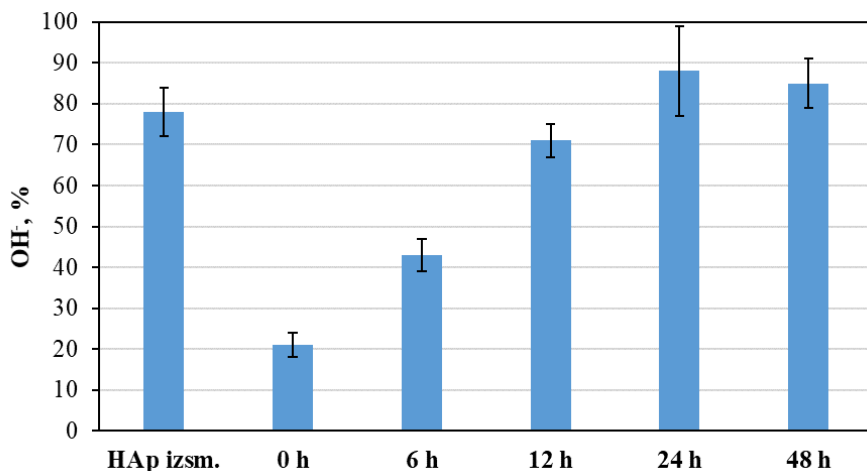
Savukārt HAp pārklājumam gan pirms HT apstrādes, gan pēc HT apstrādes dažādos laikos, novēroja neapatītiskā PO_4^{3-} absorbcijas joslu, kas liecina par materiāla nestehiometriskumu, kā arī par citu kalcija fosfāta fāžu piemaisījumiem. Kā liecināja neapstrādāta orientēta HAp pārklājuma Rītvelda analīze (6. pielikums), tad par šo maksimumu atbildīgas bija piemaisījuma fāzes *TTCP* un α -*TCP*. Šī neapatītiskā PO_4^{3-} josla samazinājās, palielinoties iesaistīto OH^- daudzumam, tādejādi liecinot arī par piemaisījuma fāžu samazināšanos HT apstrādes ietekmē. Tāpat noteica arī apatītiskā HPO_4^{2-} absorbcijas joslu, kas liecina par nestehiometrisku HAp piemaisījumu.



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

No dekonvolētajiem spektriem aprēķināja procentuālo OH^- daudzums, kas atainots 3.12. 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. Var novērot, ka palielinot HT apstrādes laiku, palielinās arī iekļautais OH^- saturs, līdz tas sasniedz savu maksimumu pēc 24 h ($88 \pm 6 \%$) un vairs nemainās arī pēc 48 h ilgas noturēšanas ($85 \pm 6 \%$). Tas liek secināt, ka maksimālais iekļaujama OH^- daudzums termiski izsmidzinātos pārklājumos nesasniedz 100%. Ņemot

vērā šos eksperimentus turpmāk HT apstrādāja HAp pārklājumus 250 °C 12 h – palielinot HT apstrādes temperatūru, bet optimizējot laiku bija iespējams iegūt HAp pārklājumus ar līdzvērtīgu OH⁻ daudzumu (75 ± 5 %).

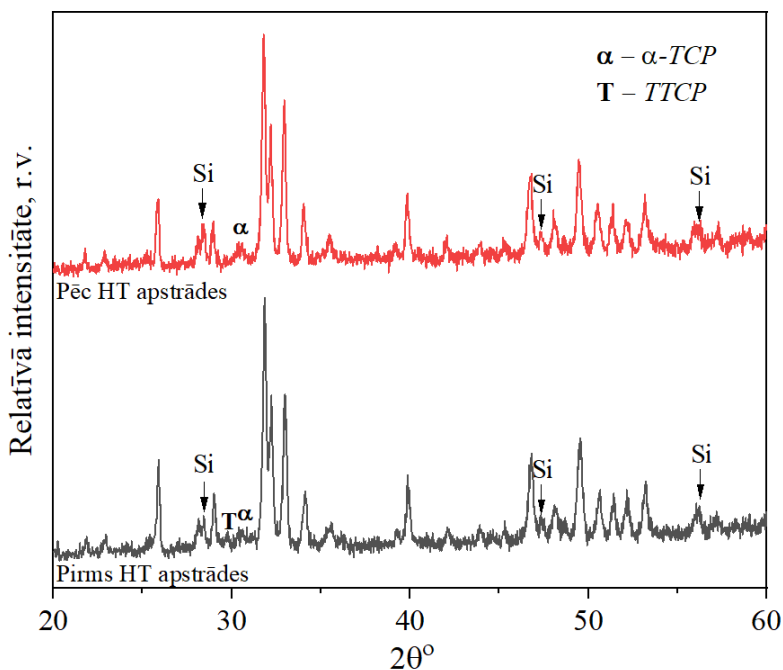


3.12. att. OH⁻ izmaiņas HAp pārklājumā pirms un pēc HT apstrādes 200 °C.

Salīdzinot aprēķinātos OH⁻ daudzumus (3.12. att.) var redzēt, ka termiskās izsmidzināšanas procesā OH⁻ daudzumus HAp pārklājumā ir samazinājies par 73 %, kas liecina par ievērojamu dehidroksilāciju.

Pēc HT apstrādes (250 °C, 12 h) uzņemtās rentgendifraktogrammas saberzta HAp pārklājumam uzrādīja samazinātu piemaisījuma fāžu daudzumu, salīdzinājumā ar pārklājumu pirms HT apstrādes (3.13. att.), piemaisījuma fāžu daudzums samazinājās par 75 %. Vairs nebija redzamas OAp un TTCP fāzes, kā vienīgā piemaisījuma fāze saglabājās α -TCP fāze. Savukārt uzrādījās CDHAp fāze, norādot uz daļēju piemaisījuma fāžu kristalizēšanos CDHAp fāzē. Šāda piemaisījuma fāžu pārkristalizēšanās un pāriešana uz stabilāko HAp ūdens tvaika ietekmē ir raksturīga termiski izsmidzinātu pārklājumu HT apstrādes gadījumā. Hidrotermiskā metode, kuru var veikt zemākās temperatūrās nekā termisko pārkristalizāciju gaisā, ir uzrādījusi gala produktu ar daudz zemāku piemaisījuma fāžu sastāvu [154,185].

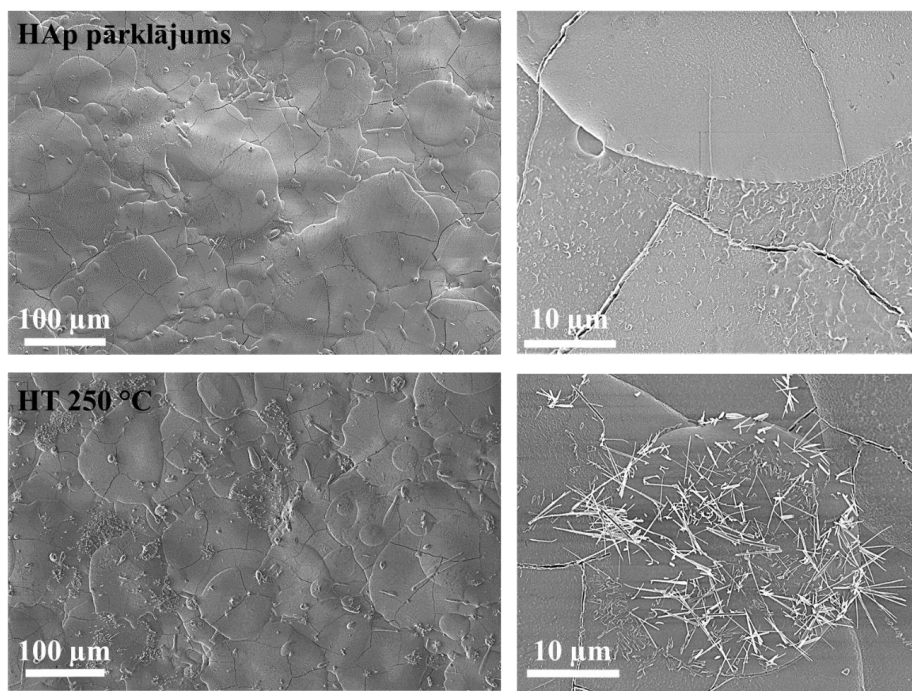
CDHAp fāzes veidošanās ir raksturīga trikalcija fosfātu (α -TCP un β -TCP) reakcijā ar ūdeni, kas plaši tiek izmantota kaulu cementu izveidošanā [186] un pašsacietējošas CaP tintes izveidošanā [187]. Šajā gadījumā α -TCP fāze, kas izveidojusies HAp termiskās izsmidzināšanas rezultātā, HT pārstrādes laikā ir pārgājusi kalcija deficīta HAp fāzē, kuras sastāvs ir tuvāks kaulu minerālam nekā stehiometriskam HAp [186]. Līdz ar to CDHAp veidošanās α -TCP vietā varētu labvēlīgi ietekmēt rezultējošos implanta materiālu, veidojot vieglāk šķīstošu slāni, kā stehiometriskā HAp gadījumā, tādejādi radot labvēlīgāku vidi to iekļaušanai dabīgajā kaulā.



3.13. att. Rentģendifraktogrammu salīdzinājums pirms un pēc 12 h 250 °C HT apstrādes.

HT procesa ietekmē uz HAp pārklājuma virsmas veidojas adatveidīgi HAp kristāli, kuri ir raksturīgi kristalizācijai ar HT metodi [188,189] un kurus labi var novērot SEM attēlos (3.14. att.). Tā kā HT eksperimentus veica dejonizētā ūdenī, tas Ca un P trūkuma dēļ veidojas adatveidīgie kristāli, kas raksturīgi *CDHAp* [189,190]. Tas apstiprina arī ar Rītvelda metodi noteikto *CDHAp* fāzi un pēc *FTIR* spektru dekonvolūcijas noteikto apatītisko HPO_4^{3-} absorbcijas joslu, kas liecina, ka daļa no sākotnējām termiskās izsmidzināšanas blakus fāzēm ir kristalizējušās par *CDHAp*.

Pēc SEM attēliem var redzēt pārklājuma virsmas morfoloģiju un individuālas pilītes, kas veido pārklājumu. Uz pārklājuma virsmas novērojama arī mikroplaisu veidošanās, kas saistāma ar spriegumiem, ko izraisa termiskās kontrakcijas pārklājuma atdzišanas procesā [152]. Lielākās mikroplaisas novērojamas arī pēc HT apstrādes, kas liecina, ka HT apstrādes procesa rezultātā nebija iespējams pilnībā “pašdziedēt” šīs izveidojušās plaisas [154,185]. Iepriekš ir ticis ziņots par individuālu pilīšu plaisāšanu norādot, ka lielāka izmēra (>100 μm) pilītēm ir izteiktāka plaisāšana, kā mazāka izmēra (<60 μm) pilītēm, tādejādi atvieglojot pilītei pielikto virsmas spraigumu [191]. Pārklājuma izsmidzināšanas laikā rada mehāniskā sprieguma koncentrācijas vietu un palielina plaisu veidošanās iespējamību [191].



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

Hidroksilapatīts termiskās izsmidzināšanas laikā zaudē aptuveni 73 % OH^- jonu. Ar hidrotermisko apstrādi ūdens tvaikos, iespējams atgriezt līdz pat 88 ± 6 % OH^- jonus hidroksilapatīta pārklājumā un samazināt piemaisījuma fāžu daudzumu, kas bija izveidojies termiskās izsmidzināšanas procesā.

3.3.3. Amorfās fāzes OH^- jonu raksturošana izmantojot jaunu paņēmieni

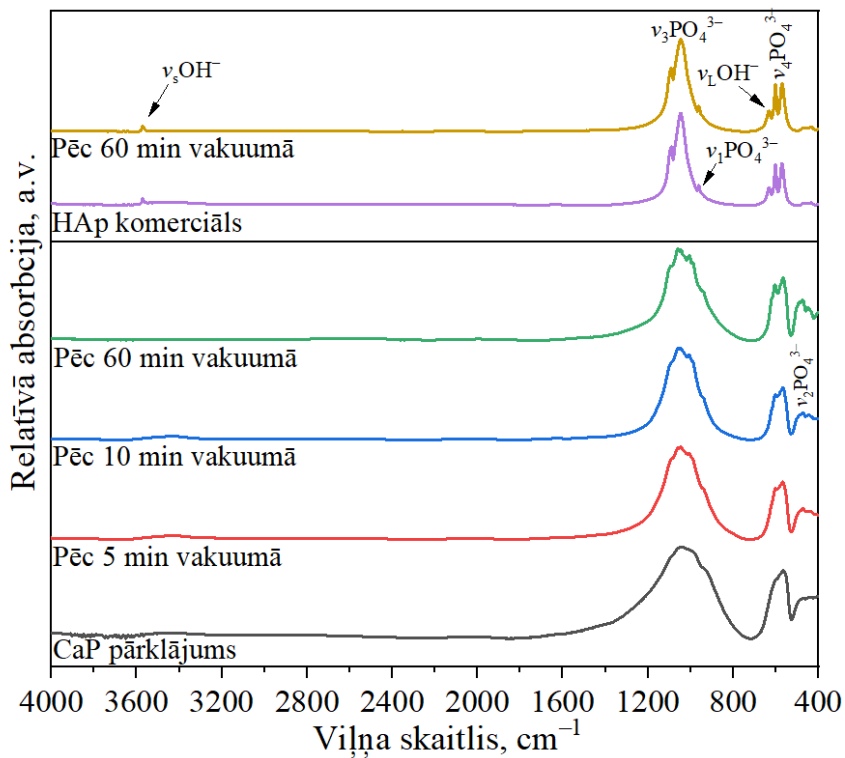
Šajā pētījumā izskatīja ACP karsēšanu vakuumā, lai noteiktu OH^- daudzumu amorfajā fāzē. Pētījums pamatojas uz iespēju noteikt OH^- apatīta struktūrā ar FTIR spektroskopiju gan pie 631 cm^{-1} ($\nu_L \text{ OH}^-$ librācijas režīms), gan pie 3572 cm^{-1} ($\nu_s \text{ OH}^-$ stiepšanās režīms). Ja HAp pulveris tiek ievadīts liesmā vai plazmā, tad pirmais materiāla zudums ir OH^- izvadīšana no struktūras ūdens formā [192]. OH^- zudums rodas no izkausētā pulvera pilītes ārpusē un progresējas dziļāk pulvera daļiņā [174], 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 bremsē kristalizēšanos.

Šajā pētījumā neizdevās izveidot pilnīgi amorfū kalcija fosfāta pārklājumu (skat. 3.2.2. nodaļu), bet rentgendifraktogrammā redzami maksimumi liecināja par kristāliskā materiāla piemaisījumu, kas tradicionāli ierobežo tālāko izpēti. Tomēr šajā gadījumā ir ierosināta jauna pieeja, lai varētu iegūt vairāk informācijas par ķīmisko sastāvu.

Jāuzsver, ka amorfā fāze strukturāli nenotur OH^- tādā pozīcijā, kuru varētu absorbēt infrasarkanā gaisma, kas liecina par OH^- esamību. Lai uzzinātu par OH^- esamību amorfajā fāzē mēs kristalizējām amorfo fāzi vakuumā un meklējām *FTIR* absorbcijas spektrā OH^- raksturīgo joslu. Tās klātbūtne liecinātu par OH^- eksistenci. Šī mūsu izveidotā metode OH^- noteikšanai amorfajā fāzē dod iespēju raksturot termiski izsmidzinātus pārklājumus, kas atšķiras no sintezētām amorfajām fāzēm. Svarīgi ir atdalīt OH^- saturu smidzinātā HAp pārklājumā, no OH^- satura, kas var tikt iekļauts struktūrā mitra gaisa apstākļos. Iepriekšējie pētījumi rāda, ka amorfā fāze ar zudušu OH^- saturu absorbē gaisa mitrumu kalcija fosfāta struktūrā [41]. Tā kā kalcija fosfāts ir ļoti higroskopisks [193], ir jāizvairās adsorbēt ūdeni, kas varētu vēlāk iekļūt apafīta struktūrā un maldināt novērotāju ar papildus OH^- daudzumu. Lai izvairītos no OH^- adsorbcijas, amorfās fāzes paraugu vakuumējot un sildot (kombinācijā ar Teslas tipa mirdzplādi) attīra parauga virsmu, tā izvairoties no iespējamās ūdens iesaistīšanas struktūrā. Tā var nodrošināt, ka kristalizētā amorfā fāzē neuzrodas OH^- , kas sākotnēji nav bijis HAp struktūrā. Ir svarīgi saprast, kā sildīšana liesmā vai plazmā un izkusušās daļas kustība pilītes virpusē, kas var pārvietot OH^- ārējā slānī, noved pie OH^- pazušanas. Tika izvirzīta hipotēze, ka ātra amorfās fāzes paraugu karsēšana bez virsmas ūdens kristalizēs amorfo fāzi un tā varēs noteikt OH^- klātbūtni termiskās izsmidzināšanas rezultātā iegūtos amorfās fāzes paraugos.

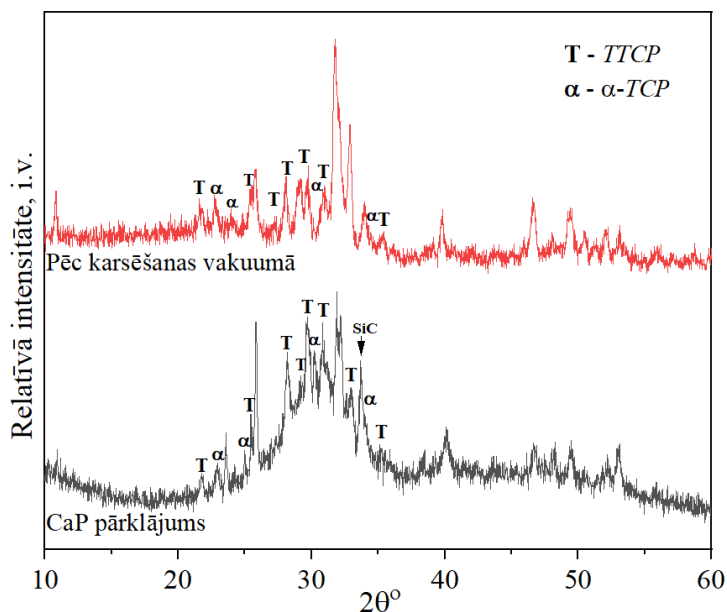
CaP amorfajai fāzei vēl kāda īpatnība – vairāku fāžu izveidošanās karsēšanas laikā. Lai mazinātu sadalīšanās fāzes, CaP paraugus amorfā fāzē, kas attīrīti vakuumā, ievietoja cilindriskā krāsni, lai to trieciena veidā izkarsētu, ar domu, ka CaP amorfā fāze saņemtu pietiekamu lielu enerģiju, lai kristalizētu apafītu. Eksperimentā izkarsēja CaP amorfās fāzes paraugus no zema kristāliskā satura CaP pārklājuma uz dažādiem laikiem – 5, 10 un 60 min. Salīdzinājumam izkarsēja komerciālo HAp izsmidzināšanas pulveri uz 60 min, lai novērotu vai stundas laikā OH^- neiziet no struktūras, karsējot vakuumā pie 700 °C. Agrākie pētījumi rāda, ka, karsējot CaP amorfo fāzi pie 700 °C, tā kristalizējas par OAp [146]. Tātad, pie 700 °C kristalizēsies gan HAp, gan OAp.

Pēc karsēšanas vakuumā, paraugiem uzņēma *FTIR* spektrus KBr matricā (skat. 3.15. att.). *FTIR* spektros zema kristāliskā satura CaP pārklājumiem gan pirms, gan pēc karsēšanas vakuumā pie dažādiem laikiem 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^- saglabājas. Vakuumā izkarsētais zema kristāliskā satura CaP pārklājums uzrāda atšķirīgu spektru – ir redzamas PO_4^{3-} raksturīgās absorbcijas joslas pie 566 cm^{-1} un 604 cm^{-1} (ν_4), bet $\nu_1 \text{PO}_4^{3-}$ un $\nu_3 \text{PO}_4^{3-}$ spektra reģionā (~700 – 1700 cm^{-1}) pārklājas vairākas absorbcijas joslas, kas nav raksturīgas HAp. Salīdzinot 5 un 10 min karsētu ar 60 min karsētu zema kristāliskā satura CaP pārklājumus, redzams, ka pēc 5 un 10 min karsēšanas ir saglabājies neliels vairāk ūdens – absorbcijas josla 3000 – 3800 cm^{-1} un $\nu_4 \text{PO}_4^{3-}$ spektrālais reģions (525 – 700 cm^{-1}) uzrāda vairāk saplūdušas absorbcijas joslas, kas liecina par zemāku kristāliskumu.



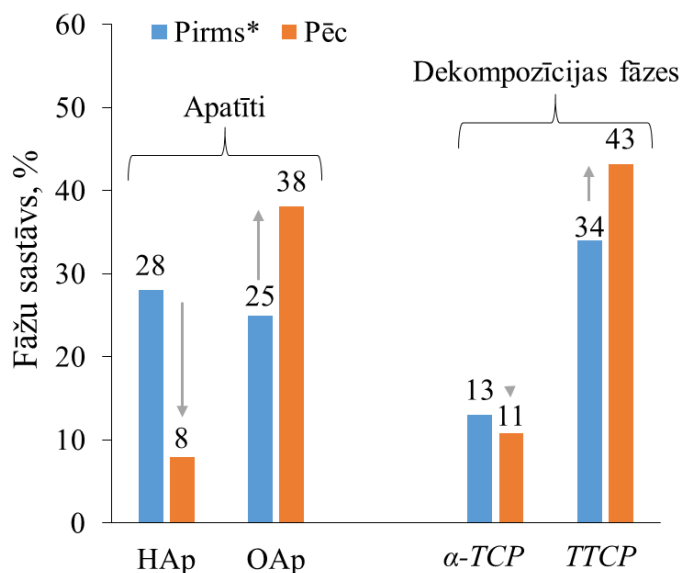
3.15. att. FTIR spektru salīdzinājums zema kristāliskā satura CaP pārklājumam un kristāliskam hidroksilapatītam (HAp) pirms un pēc karsēšanas vakuumā.

Rentģenifraktogrammu salīdzinājums (3.16. att.) zema kristāliskā satura CaP pārklājumam pirms un pēc karsēšanas (60 min 700 °C) vakuumā norāda, ka amorfā fāze ir kristalizējusies, jo vairs nav novērojams platais amorfai fāzei raksturīgais maksimums, kas bija novērojams pirms karsēšanas vakuumā. Abiem paraugiem veica Rītvelda analīzi, lai noteiktu fāžu sastāvu. Te gan jāņem vērā, ka zema kristāliskā satura CaP pārklājumam pirms apstrādes noteikto fāžu procentuālais sadalījums nāk no kristālisko fāžu sastāva, neņemot vērā amorfās fāzes (platās līknes) ietekmi. 3.16. attēlā neuzrādītie fāžu maksimumi atbilst HAp vai OAp. Sakarā ar vājo maksimumu intensitāti (dēļ zemā kristāliskuma un dēļ mazā parauga daudzuma) tos nevar izšķirt uzrādītajā attēlā. Sīkākai XRD rezultātu analizēšanai izmantoja Rītvelda metodi, ar kuru varēja noteikt sīkākas detaļas maksimumu izvietojumos (no programmas iegūtie rezultāti atainoti 9. pielikumā).



3.16. att. Uzņemtās rentgendifraktogrammas zema kristāliskā satura CaP pārklājumam pirms un pēc karsēšanas (60 min 700 °C) vakuumā.

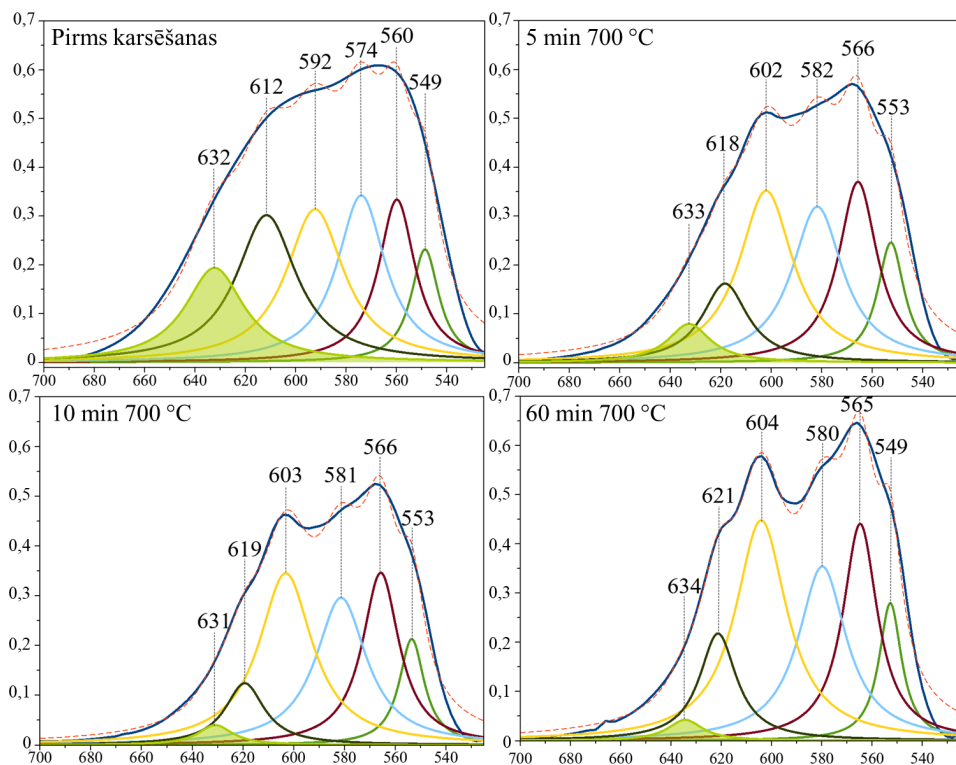
Rītvelda analīžu rezultāti atainoti 3.17. attēlā. Te gan jāņem vērā, ka *XRD* tika uzņemti pārklājumam pirms karsēšanas vakuumā, bet saberztam pārklājumam pēc karsēšanas vakuumā (eksperimentālajā sistēmā karsēja paraugus pulvera formā).



3.17. att. Rītvelda analīzes rezultāti zema kristāliskā satura pārklājumam pirms un pēc karsēšanas vakuumā. *Pirms karsēšanas fāžu saturs uzrādīts kristāliskajai daļai.

Redzams, ka pēc karsēšanas vakuumā ir palielinājies *TTCP* un *OAp* daudzums, kamēr ievērojami samazinājies *HAp*, bet tikai neliels samazinājums bija novērojams *α-TCP* fāzes saturā, kas norāda uz tās stabilitāti konkrētajos karsēšanas apstākļos. Jāņem vērā arī fāžu sastāvs pirms karsēšanas vakuumā bija noteikts tikai kristāliskajai parauga daļai noņemot amorfo fonu, tādejādi pēc karsēšanas vakuumā bija papildus fāžu sastāvs no pārkrīstalizētas amorfās fāzes.

Lai varētu precīzāk noteikt izmaiņas pēc karsēšanas vakuumā, ir nepieciešama sīkāka analīze, tādēļ veica ν_4 PO_4^{3-} spektrālā reģiona ($525 - 700 \text{ cm}^{-1}$) absorbcijas joslu dekonvolūcija. Dekonvolūējot šo reģionu iespējams noteikt vai parādās OH^- absorbcijas josla pie $\sim 632 \text{ cm}^{-1}$, kura citādāk ir pārmākta ar blakus esošajām fosfāta absorbcijas joslām. Pēc dekonvolūcijas OH^- absorbcijas josla amorfajā fāzē pirms karsēšanas vakuumā ir samērā izteikta (3.18. att.), bet palielinoties karsēšanas laikam vakuumā 700°C , tās intensitāte redzami samazinās.



3.18. att. FTIR absorbcijas joslu dekonvolūcija zema kristāliskā satura CaP pārklājuma paraugam pirms un pēc karsēšanas vakuumā.

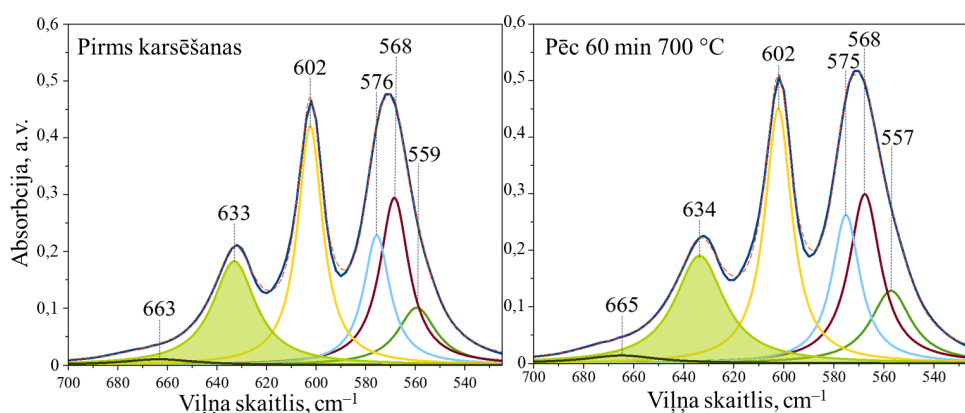
Pēc dekonvolūcijas bija iespējams aprēķināt dekonvolūto absorbcijas joslu laukumus, no kuriem tālāk aprēķināja iespējamos OH^- daudzumus (skat. 3.3. tabulu). Aprēķinātajiem OH^- daudzumiem uzrādītas standartnovirzes, kas aprēķinātas ņemot vērā vidējos aprēķinus no paralēlajiem mērījumiem. Lielās standartnovirzes parāda grūtības identificēt OH^- absorbcijas joslas pie ilgākas karsēšanas vakuumā, kas liecina par nevienmērīgu OH^- sadalījumu paraugos. Ne visiem paraugiem, kas karsēti 60 min, bija iespējams identificēt OH^- joslu pie $\sim 631 \text{ cm}^{-1}$.

OH⁻ satura noteikšana zema kristāliskā satura CaP pārklājumos un atbilstošo FTIR absorbcijas joslu pozīcijas

Paraugs	OH ⁻ daudzums ± standartnov, %	Viļņu skaitļi no FTIR spektriem, cm ⁻¹						
		OH ⁻	PO ₄ ³⁻					H ₂ O
Pārklājums	35 ± 6	632	612	592	574	560	549	–
Pēc 5 min	15 ± 0,3	633	618	602	582	566	553	–
Pēc 10 min	10 ± 6	631	619	603	581	566	553	–
Pēc 60 min	2 ± 2	634	621	604	580	565	549	–
HAp kom.	75 ± 1	633	–	602	576	568	559	663
HAp vak.	75 ± 1	634	–	602	575	568	557	665

Pēc 3.4. tabulā norādītajiem viļņu skaitļiem, novērojama tendence, ka absorbcijas joslas novirzās uz lielākiem viļņu skaitļiem pieaugot karsēšanas laikam vakuumā. Arī iepriekšējos pētījumos ir bijusi uzrādīta šāda tendence, kad OH⁻ absorbcijas josla novirzās uz augstākiem viļņu skaitļiem paraugiem ar zemākiem OH⁻ daudzumiem [194], kad tiek veidota OHAP fāze. Šādas absorbciju joslu maiņas un joslu paplašināšanās ir raksturīgas mazkristāliskiem un nanokristāliskiem apatītiem [195]. Absorbcijas joslas 574 cm⁻¹ nobīdīšanās uz augstākiem viļņu skaitļiem pie ~580 cm⁻¹ var liecināt par piemaisījuma fāžu *TTCP* un *α-TCP* klātbūtni [196].

Arī kristālisko komerciālo HAp izsmidzināšanas pulveri izkarsēja vakuumā uz 60 min, lai noteiktu vai OH⁻ daudzums samazināsies pēc karsēšanas vakuumā. 3.19.attēlā parādīta ν_4 PO₄³⁻ spektrālā reģiona dekonvolūcija, pēc kā var redzēt, ka OH⁻ josla pēc 60 min karsēšanas nemaina savu intensitāti. Tas norāda, ka no HAp struktūras ar augstu kristāliskumu nav tik viegli izņemt OH⁻. Amorfajā struktūrā ν_L OH⁻ absorbcijas josla samazinājās, kas liecina par OH⁻ vieglāku atbrīvošanos no amorfās struktūras.

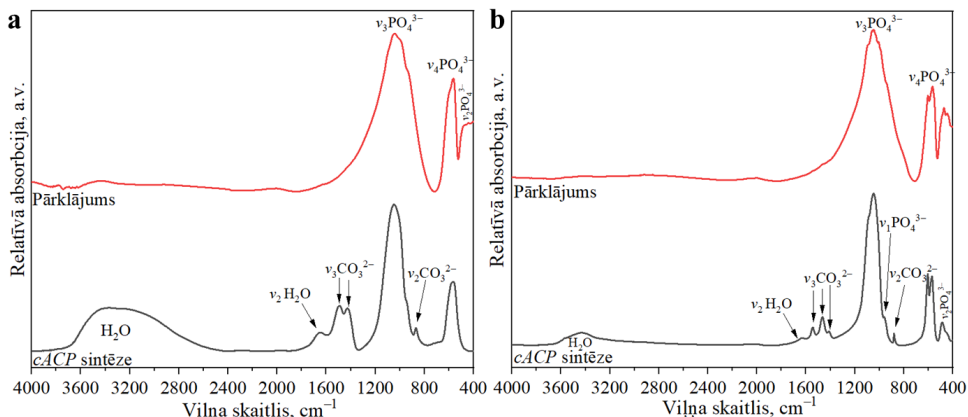


3.19. att. FTIR absorbcijas joslu dekonvolūcija komerciālam HAp izsmidzināšanas pulverim pirms un pēc karsēšanas vakuumā.

Arī aprēķinātie OH^- daudzumi liecina, ka karsēšanai vakuumā nav bijusi ietekme uz OH^- saglabāšanu struktūrā – 75 ± 1 (pirms karsēšanas vakuumā) un 75 ± 1 (pēc karsēšanas vakuumā). Salīdzinājumā ar zema kristāliskā satura CaP pārklājumu, HAP pārklājumam nebija identificējama neapatītiskā fosfātu absorbcijas josla (pie $\sim 617 \text{ cm}^{-1}$), kas raksturīga mazkristāliskiem un nestehiometriskiem apatītiem [165], kā arī α -TCP un TTCP fāzēm [28]. Tā vietā parādījās vāja un plata ūdens librācijas josla pie $\sim 664 \text{ cm}^{-1}$, kas tiek saistīta ar adsorbētām virsmas ūdens molekulām [165,184].

Sākotnējā hipotēze OH^- noteikšanai amorfajā fāzē bija ātrā sakārtošana uz kristālisko struktūru pēc izkarsēšanas vakuumā pie $700 \text{ }^\circ\text{C}$. Lai pārbaudītu kristalizēšanas ātrumu, vakuumā izkarsēja izsmidzināto zema kristāliskā satura CaP pārklājumu un, kā salīdzinājumu, sintezētu ACP, kurā iekļauti karbonāti (cACP), lai vairāk stabilizētu amorfo fāzi. Sākumā paraugus vakuumā istabas temperatūrā, lai aizvadītu virsmas ūdens molekulas. Ciešāk saistītās ūdens molekulas aizvadīja no virsmas paraugus turpinot karsēt $\sim 10^{-5}$ Torr vakuumā pie $80 \text{ }^\circ\text{C}$ uz 1 h. Pēc tam paraugus, saglabājot vakuumu, trieciena veidā izkarsēja pie $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 10 min. Šiem paraugiem uzņēma FTIR spektrus (3.20. 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 zema kristāliskā satura CaP kristalizējās daudz lēnāk.

Ātrāka cACP kristalizācija, salīdzinot ar termiski izsmidzinātu zema kristāliskā satura CaP pārklājumu, skaidrojama ar to, ka sintezētā cACP struktūrā atrodas stingri saistītas ūdens molekulas ap Posnera klasteriem [3,52], kas veicina ātrāku kristalizēšanu. Zīmīgi ir tas ka brīvais ūdens ir klātesošs $700 \text{ }^\circ\text{C}$ izkarsētā paraugā, kas liecināja par to ka to ir grūti aizvēst, vai iespēju, ka, laika posmā no parauga izņemšanas līdz FTIR mērījuma veikšanai, bija notikusi ūdens absorbcija no gaisa mitruma (3.20. b att.). Salīdzinājumam termiski izsmidzinātā CaP fāzē, paraugam atrodies liesmā, mainās ķīmiskais saturs un kristalizācijas process ir daudz sarežģītāks, nekā jonu pārorientēšanās sintezētā cACP.



3.20. att. FTIR spektri (a) pirms karsēšanas un (b) pēc karsēšanas pie $700 \text{ }^\circ\text{C}$ norādot ka sintezētais ACP vieglāk kristalizējas nekā zema kristāliskā satura CaP pārklājums.

Rezultāti norāda, ka hipotēze par iespēju noteikt OH^- daudzumu termiski izsmidzinātā kristalizētā amorfajā fāzē ir apstiprināta tikai daļēji, jo OAp vietā veidojās dažādu kalcija fosfātu fāžu (*TTCP*, OAp, α -*TCP*) maisījums, tomēr metode ļauj izsekot OH^- izmaiņu tendencēm.

3.4. Virsmas lādiņu mērīšana

Kalcija fosfātiem ir iespējams izveidot virsmas lādiņu, tos polarizējot elektriskajā laukā. Neskatoties uz to, ka istabas temperatūrā kalcija fosfāti ir nevadoši materiāli, paaugstinātā temperatūrā tiem piemīt dielektriskas īpašības un tas dod iespēju izveidot virsmas lādiņu.

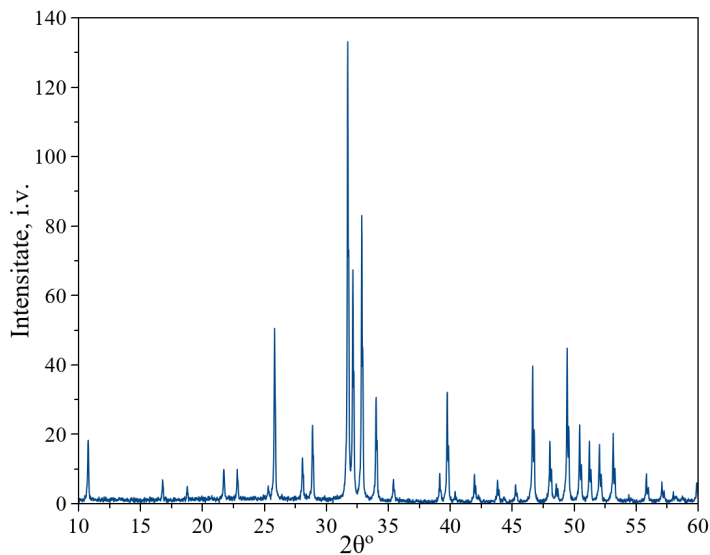
Lai noteiktu virsmas lādiņu, šajā pētījumā tika izmantota termiski stimulētās depolarizācijas strāvas (*TSDC*) metode, kas sīkāk aprakstīta 2.4. nodaļā.

3.4.1. Elektriskās polarizācijas un *TSDC* mērījumu starplaboratoriju pētījums

Lai pārlicinātos par elektriskās polarizācijas un *TSDC* metožu precizitāti, veica starplaboratoriju pētījumu, kurā vienādi izgatavotas HAp tabletes ar augstu relatīvo blīvumu ($97,1 \pm 0,4\%$) polarizēja un depolarizēja katrā no laboratorijām. Šāds starplaboratoriju pētījums bija nepieciešams, jo literatūrā tiek uzrādīti ļoti dažādi virsmas lādiņa blīvuma rezultāti HAp materiāliem, kā arī, lai pārlicinātos par metodes precizitāti – jo publikācijās, līdz šim, nav skaidrības ar mērījumu kļūdu robežām *TSDC* mērījumiem, jo, iespējams, mērījumi tiek veikti tikai vienam paraugam. Šajā pētījumā, pie katra eksperimenta veida nomērīja vismaz 3 paraugus un aprēķināja standartnovirzes [197].

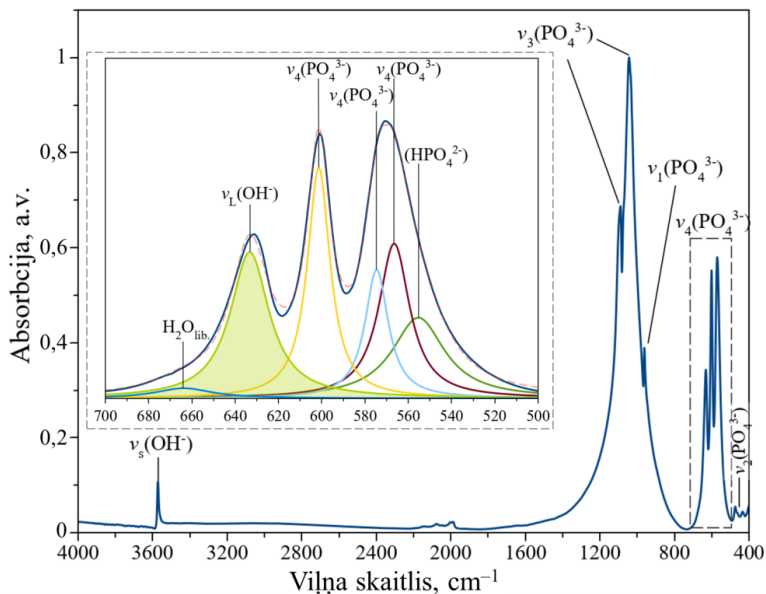
Pirms HAp tablešu mērīšanas, tās pētīja izmantojot *XRD*, *FTIR*, *SEM*, *ICP-MS* un *ICP-OES*, lai iegūtu pilnīgu priekšstatu par izveidotā HAp fāžu sastāvu, funkcionālajām grupām, struktūru, graudu izmēriem un Ca/P attiecību. Padziļināta HAp paraugu analīze tika veikta, gatavojoties rezultātu salīdzināšanai, ar citās laboratorijās veiktiem *TSDC* mērījumiem.

Saķepinātās HAp tabletes *XRD* attēlots 3.21. attēlā un uzrāda HAp (*ICDD* 01-074-0565) un OAp (*ICDD* 04-011-1880) fāzes. Paplašinātāka analizēšana ar Rītvelda metodi uzrādīja fāžu sadalījumu 87 % (HAp) un 13 % (OAp). Līdz ar to, neskatoties uz to, ka saķepināšanu veica ūdens tvaika atmosfērā, kas neļauj HAp augstās temperatūrās sadalīties citās CaP fāzēs, tomēr novēroja nelielu daudzumu OAp fāzes saķepināto tablešu sastāvā. Pēc Rītvelda analīzes aprēķināja arī kristalītu izmērus, HAp – 175 ± 3 nm (100), 192 ± 7 nm (001); OAp – 117 ± 18 nm (100), 68 ± 8 nm (001).



3.21.att. HAp tabletes rentgendifraktogramma.

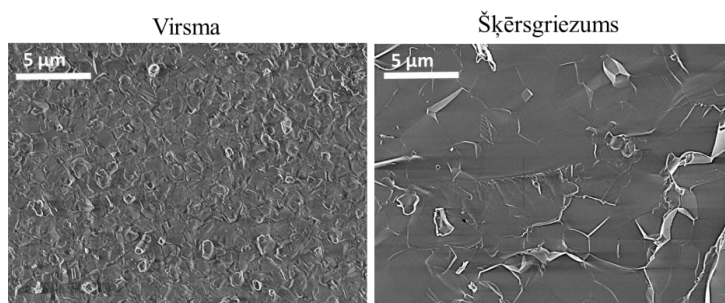
HAp tablešu *FTIR* spektrs ar PO_4^{3-} (ν_4) spektrālā reģiona dekonvolūciju attēlots 3.22. attēlā. Pēc *FTIR* spektra novērojams kristāliskam HAp raksturīgs spektrs ar skaidri izteiktām PO_4^{3-} absorbcijas joslām pie 571 un 601 cm^{-1} (ν_4), 961 cm^{-1} (ν_1), 1042 un 1089 cm^{-1} (ν_3) un apatītiskā OH^- raksturīgās absorbcijas joslas pie 631 cm^{-1} (ν_L) un 3572 cm^{-1} (ν_s) [176].



3.22.att. HAp tabletes *FTIR* spektrs un PO_4^{3-} (ν_4) spektrālā reģiona dekonvolūcija.

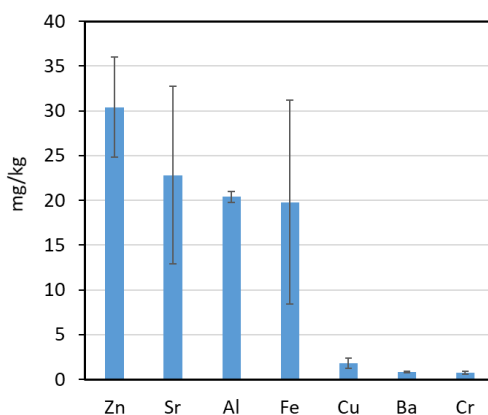
Ar papildus 500 – 700 cm^{-1} spektrālā reģiona dekonvolūciju bija iespējams noteikt papildus pārklājušās absorbcijas joslas – papildus apatītisko HPO_4^{2-} pie 555 cm^{-1} un H_2O librācijas josla pie 664 cm^{-1} . HPO_4^{2-} joslas noteikšana liecina par nestehiometriskā apatīta veidošanos [165]. Kamēr H_2O rotācijas spektru josla (*libration band*) tiek saistīta ar virsmas ūdens molekulām, kas varētu būt saglabājušās pēc saķepināšanas ūdens tvaikā [184]. No dekonvolūcijas datiem aprēķinātais OH^- saturs HAp paraugos uzrādīja $93 \pm 3\%$ no teorētiskā OH^- daudzuma (stehiometriskā HAp).

SEM attēli HAp tabletēm attēloti 3.23. attēlā un uzrāda izšķiramās graudu robežas uz tabletes virsmas, vidēji $0,85 \pm 0,26 \mu\text{m}$. Savukārt HAp tablešu šķērsriezumi uzrāda ļoti blīvu struktūru ar grūtāk izšķiramām graudu robežām, kas norāda uz augsto tablešu blīvumu ($97,1 \pm 0,4\%$) ar vidēji $2,07 \pm 0,81 \mu\text{m}$ graudu izmēriem.



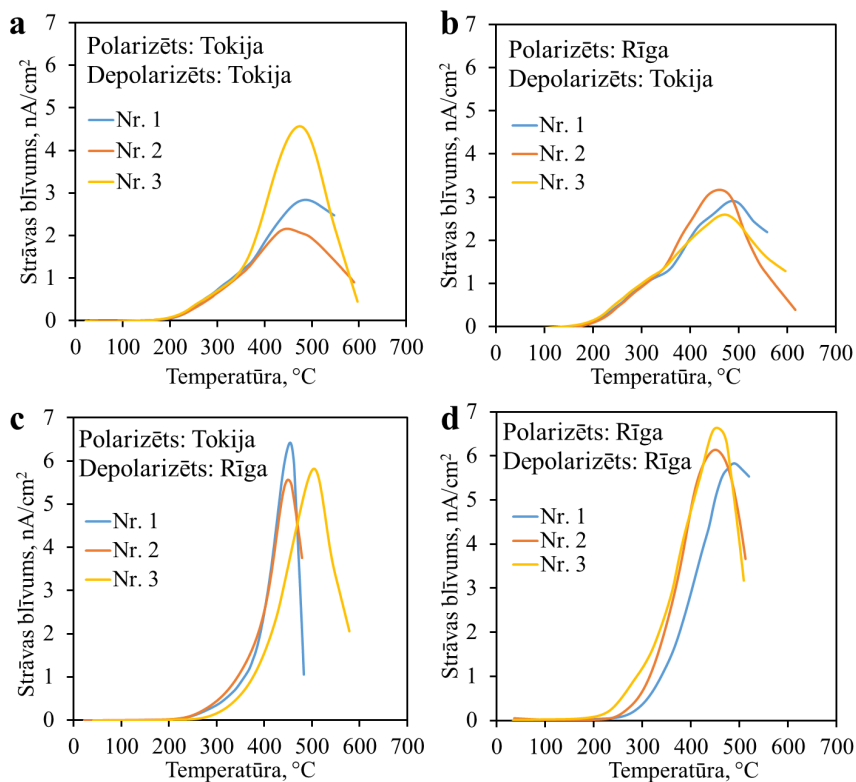
3.23. att. HAp tablešu virsmas un šķērsriezuma SEM attēli.

Ar *ICP-OES* noteica Ca un P sastāvu un aprēķinātā Ca/P molārā attiecība bija 1,84, kas liecināja par lielāku kalcija jonu satura attiecību pret fosfāta jonu daudzumu, salīdzinot ar stehiometriskā HAp Ca/P attiecību 1,67. Savukārt ar *ICP-MS* noteica piemaisījuma sastāvu, kas bija pieļaujamo robežu ietvaros, atbilstoši *ISO 13779-1:2008* standartam. Lielāko piemaisījumu daudzumi ir parādīti 3.24. attēlā, piemaisījumu (smago metālu) izcelsme nāk no produkta ražošanā izmantotajiem reagentiem.



3.24. att. *ICP-MS* elementu analīze HAp tabletēm.

Elektriskās polarizācijas un *TSDC* mērījumus veica HAp tabletēm, gan Rīgā, gan Tokijā, tādejādi nodrošinot starplaboratoriju salīdzināšanu. 3.25. attēlā attēloti iegūtie *TSDC* rezultāti, kas norāda uz atkārtojāmību vairākās niansēs – uz *TSDC* līknes sākuma temperatūru, līknes maksimālo temperatūru un uz līknes formu.



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

TSDC rezultāti atainoti trīs paralēlajiem mērījumiem katrā mērījumu grupā. No *TSDC* līknēm aprēķinātie rezultāti atainoti 3.4. tabulā. Detalizētāka *TSDC* mērījumu un aprēķinu tabula atrodama 10. pielikumā.

Redzams, ka vidējie lādiņa blīvumi ir diezgan tuvi un iekļaujas kļūdu robežu intervālos. Nedaudz izceļas mērījumu kopa HAp paraugiem, kurus polarizēja un depolarizēja Rīgā – vidēji virsmas lādiņa lielumi ir lielāki, kā tas novērojams pārējās mērījumu sērijās. Novērojams arī, ka Rīgā depolarizētie HAp paraugi ir uzrādījuši šaurākas *TSDC* līknes. Tas varētu būt skaidrojams ar atšķirīgajām iekārtām, kuras izmantoja mērījumu veikšanai un nedaudz atšķirīgajiem pA metra uzstādījumiem, lai gan vienīgie atšķirīgie parametri, kas atšķīrās bija mērījumu reģistrēšanas biežums – Rīgā mērījumus reģistrēja ik pēc 5 sekundēm, kamēr Tokijā pA metra mērījumus reģistrēja ik pēc sekunde, kam nevajadzētu atstāt būtisku ietekmi uz iegūtajām *TSDC* līknēm.

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

Noteiktās aktivācijas enerģijas (3.4. tabula) bija robežās no 0,69 līdz 0,74 eV un tika attiecinātas uz protonu vadītspēju, kā norādīts iepriekšējos pētījumos [125,198]. Jāņem vērā, ka aktivācijas enerģija nav atkarīga no graudu izmēra, savukārt virsmas lādiņa blīvumu lielā mērā ietekmē graudu izmēri [100].

Aplūkojot *TSDC* līknes (3.25. att.) redzams, ka Tokijā iegūtās līknes ir platākas, savukārt Rīgā iegūtās līknes ir šaurākas, bet 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 (3.25. a Nr.3, 3.25. c Nr.3 un 3.25. d Nr.1 maksimumi). Lādiņa blīvumu mērījumu standartnovirzes norāda uz labu mērījumu atkārtojamību. Vidēji visaugstākos lādiņa blīvumus ieguva paraugiem, kas polarizēti un depolarizēti Rīgā – $9,0 \pm 1,4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, kamēr zemākos lādiņa blīvumus ieguva paraugiem, kas polarizēti un depolarizēti Tokijā – $6,0 \pm 1,6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

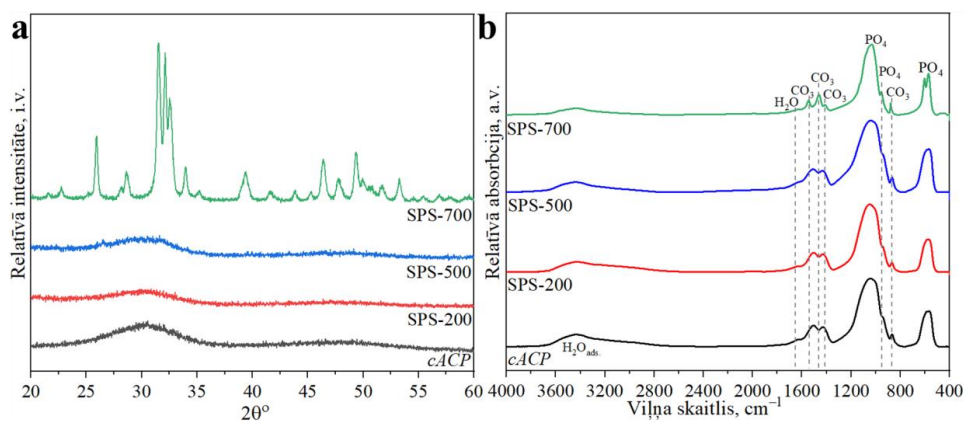
Nelielo atšķirību rezultātos varētu skaidrot arī ar citu faktoru ietekmi uz polarizāciju un *TSDC* mērījumiem, kā istabas temperatūra, gaisa mitrums, ārējie elektromagnētiskie lauki un paraugu uzglabāšanas apstākļi. Lai gan iepriekšējie pētījumi uzrādīja, ka HAp virsmas lādiņš nemainās laika gaitā [22,130], tomēr varētu diskutēt, ka svārstības apkārtējā vidē varētu nedaudz ietekmēt uzkrāto virsmas lādiņu.

Temperatūra un gaisa mitrums mērījuma veikšanas laikā arī var ietekmēt virsmas lādiņa mērījumus. Augstāks gaisa mitrums var novest pie augstākiem strāvas mērījumiem, kā tas būtu sausā vidē [199], jo gaisa mitrums padara gaisu vadošāku, ļaujot vienmērīgāk sadalīt liekos lādiņus. Tāpēc ideālā gadījumā tiek ieteikts eksperimentus veikt inertas gāzes atmosfērā. Tomēr šo pētījumu veica, lai sniegtu salīdzinājumu starp dažādām laboratorijām un nedaudz atšķirīgiem vides faktoriem, lai novērtētu metodes precizitāti. Neskatoties uz nedaudz augstākiem rezultātiem paraugiem, kas polarizēti un depolarizēti Rīgā, redzams, ka gan lādiņa blīvumi, gan aktivācijas enerģijas iekļaujas kļūdu robežās. Pēc kā secināts, ka izvēlētā *TSDC* metode ir ar pietiekami augstu precizitāti, ņemot vērā, ka atšķirās arī izmantotās iekārtas abās laboratorijās. Turpmākiem eksperimentiem šī atkārtojamība ir pietiekami precīza, lai varētu salīdzināt dažādu veidu paraugus.

3.4.2. Virsmas lādiņš ar SPS presētām tabletēm

Ar dzirksteļizlādes plazmas saķepināšanas (SPS) metodi saķepinātās tabletes izveidoja no karbonātu saturoša amorfā kalcija fosfāta (cACP) pulvera (sintēzes apraksts 2.3.5. nodaļā). Tabletes izgatavoja pie 3 dažādām saķepināšanas temperatūrām – 200, 500 un 700 °C (turpmāk SPS-200, SPS-500 un SPS-700). Šo sintēzes veidu izvēlējās, lai varētu salīdzināt ar jau agrāk veiktiem eksperimentiem citās laboratorijās [200,201].

Sintezētais cACP pulveris un ar SPS izveidotās tabletes temperatūrās zem HAP kristalizācijas temperatūras uzrādīja amorfu struktūru (SPS-200 un SPS-500), kamēr, pārsniedzot kristalizācijas temperatūru, tabletes bija kristāliskas (SPS-700), ko noteica ar XRD mērījumiem (3.26. a att.). Kristāliskajām SPS-700 tabletēm ar Profex analīzi identificēja gan A tipa (ICDD 04-011-0242), gan B tipa (ICDD 04-016-7498) karbonātu saturoša apatīta (CHAp) fāzes.

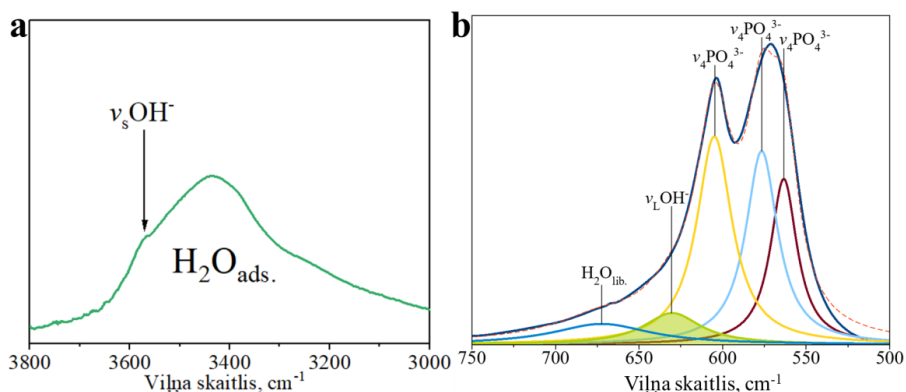


3.26. att. Ar SPS izgatavoto tablešu rentgendifraktogrammas (a) un FTIR spektri (b).

Kā redzams pēc FTIR spektriem (3.26. b att.), tad amorfie paraugi (cACP, SPS-200 un SPS-500) uzrāda platas absorbcijas joslas PO₄³⁻ pie 1040 cm⁻¹ (ν₃), 949 cm⁻¹ (ν₁) un 560 cm⁻¹ (ν₄), CO₃²⁻ pie 1500 cm⁻¹ (ν₃), 1430 cm⁻¹ (ν₁) un 866 cm⁻¹ (ν₂), un plata H₂O absorbcijas josla pie 3400 cm⁻¹ un 1630 (ν₂) [28,176,200], kas ir raksturīgas amorfam karbonāta apatītam.

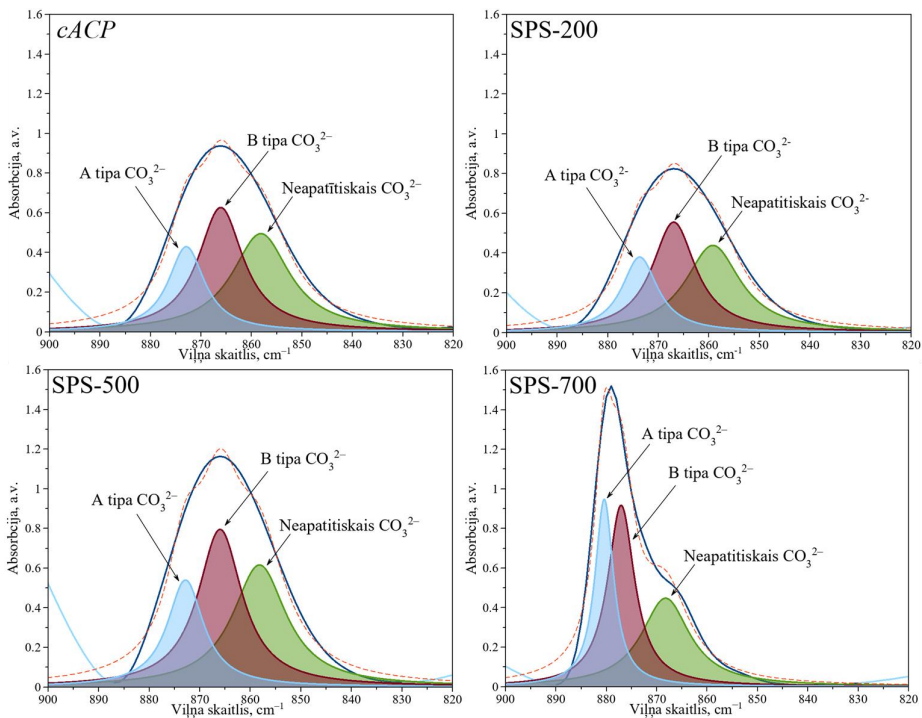
FTIR spektrs kristāliskam paraugam (SPS-700) uzrāda daudz labāk izšķiramas PO₄ absorbcijas joslas pie 1020–1120 cm⁻¹ (ν₃), 962 cm⁻¹ (ν₁), 602 cm⁻¹ un 574 cm⁻¹ (ν₄), kas atbilst kalcija fosfāta apatītam, apstiprinot kristalizāciju no amorfās fāzes uz apatīta fāzi [28,176,200]. Platās ūdens absorbcijas joslas pie 3400 cm⁻¹ un 1630 cm⁻¹ (ν₂) ir ar daudz mazāku intensitāti, kā tas bija novērojams amorfajiem paraugiem. CO₃ (ν₂ un ν₃) vibrācijas domēniem ir nedaudz novirzītas absorbcijas joslas salīdzinot ar amorfajiem paraugiem. CO₃ vibrācijas joslas pie 1542 cm⁻¹ un 878 cm⁻¹ atbilst A tipa karbonāta apatītam, kamēr joslas pie 1462 cm⁻¹ un 1412 cm⁻¹ atbilst B tipa karbonāta apatītam [28,200]. Tādejādi secinot, ka izveidots jauktais AB tipa apatīts, apstiprinot arī Rītvelda analīzē novēroto.

Pēc kopējās *FTIR* spektru apskates nebija iespējams skaidri identificēt OH^- absorbcijas joslas, tādēļ pietuvināja $\nu_s \text{OH}^-$ absorbcijas joslu $3000 - 3800 \text{ cm}^{-1}$ spektrālajā reģionā (3.27. a att.) un veica papildus $\nu_4 \text{PO}_4^{3-}$ spektrālā reģiona ($500 - 750 \text{ cm}^{-1}$) dekonvolūciju (3.27. b att.), kas ļāva saskatīt $\nu_L \text{OH}^-$ joslu pie 631 cm^{-1} . A tipa *CHAp* veidošanos apstiprina arī OH^- absorbcijas joslu samazinātās intensitātes, liecinot par CO_3^{2-} iekļaušanos apatīta OH^- vietās. Šāda OH^- absorbcijas joslu samazināšanās un saplūšana ar $\nu_4 \text{PO}_4^{3-}$ joslām ir raksturīga veicot CO_3^{2-} aizvietošanu apatīta struktūrā [80,202].



3.27. att. SPS-700 parauga *FTIR* spektra (a) $3000 - 3800 \text{ cm}^{-1}$ spektrālā reģiona palielinājums un (b) $500 - 750 \text{ cm}^{-1}$ spektrālā reģiona dekonvolūcija.

Padziļinātai *FTIR* spektru analīzei izmantoja $\nu_2 \text{CO}_3^{2-}$ absorbcijas joslu dekonvolūciju $800 - 900 \text{ cm}^{-1}$ spektrālajā reģionā (3.28. att.), kas uzrādīja dažādu karbonātu iekļaušanos apatīta struktūrā. $\nu_2 \text{CO}_3^{2-}$ reģiona dekonvolūšana tiek izmantota, lai identificētu izmaiņas karbonāta saturā, kas iekļaujas apatīta struktūrā [160]. Apskatot tikai ν_2 absorbcijas joslas, divas galvenās kaula apatīta karbonāta joslas atrodas pie 878 cm^{-1} (A tipa karbonāts) un 871 cm^{-1} (B tipa karbonāts), tomēr iespējams nelielas absorbcijas joslu nobīdes jaukta tipa karbonāta apatītus, kas tiek attiecinātas uz nelielām režģa izmēru izmaiņām aizvietotāju jonu dēļ [203]. Trešā identificētā absorbcijas josla dekonvolūtajā apgabalā atbilst neapatītiskajam karbonātam ($\sim 866 \text{ cm}^{-1}$), kas 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 [195,203]. 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) [160].



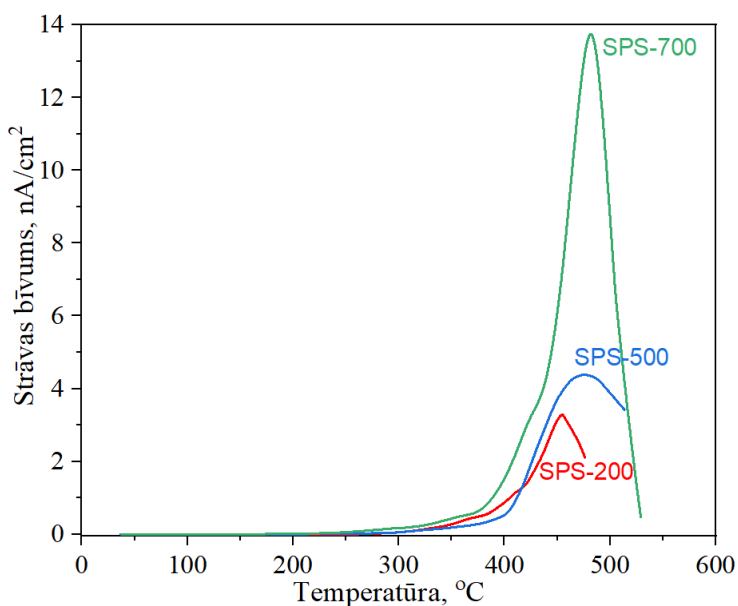
3.28. att. FTIR spektru dekonvolūcija ν_2 CO_3^{2-} absorbcijas reģionā.

Teorētiskie blīvumi SPS tabletēm uzrādīja augstāku blīvumu tabletēm, kas presētas pie augstākām temperatūrām – $1,24 \pm 0,03 \text{ g/cm}^3$ (SPS-200), $1,44 \pm 0,03 \text{ g/cm}^3$ (SPS-400), $1,55 \pm 0,07 \text{ g/cm}^3$ (SPS-500) un $1,84 \pm 0,05 \text{ g/cm}^3$ (SPS-700). Palielinot saķepināšanas temperatūru, palielinājās tablešu blīvums, jo vairāk siltuma enerģijas veicināja pārkārtošanos amorfajā fāzē un, visbeidzot, veicināja kristalizāciju. Iepriekšējie pētījumi uzrādīja lielāku blīvumu liofilizētam pulverim [200,201], kur blīvēšanu varēja veicināt pie virsmas saistītais ūdens, bet tas izraisīja kristalizāciju pie daudz zemākām temperatūrām, norādot cik būtiski ir samazināt ūdens daudzumu, lai izvairītos no kristalizācijas. Šajā pētījumā sintezēto cACP papildus žāvēja $480 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrā, samazinot ūdens daudzumu, kas varētu veicināt sablīvēšanos, bet bija iespējams saglabāt amorfo fāzi saķepinot pie augstākām temperatūrām. *Ortali et al* [200] parādīja, ka arī karbonātu iekļaušana HAP pazemināja relatīvo blīvumu, kas liecina par saistību ar zemāku HPO_4^{2-} saturu, tādējādi postulējot hidroģēnfosfāta jonu ķīmisko ieguldījumu saķepināšanas procesā.

SPS tablešu virsmas lādiņa blīvumus noteica pēc TSDC līknēm (skat. 3.29. att.). TSDC līknes amorfajiem paraugiem sāka veidoties pie aptuveni $265 \text{ }^\circ\text{C}$ un sasniedza savu maksimumu pie $455 \text{ }^\circ\text{C}$ (SPS-200) un $476 \text{ }^\circ\text{C}$ (SPS-500), kamēr kristāliskam (SPS-700) lādiņa atbrīvošanu sāka uzrādīt jau pie $\sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$ un sasniedza maksimumu pie $482 \text{ }^\circ\text{C}$. Zemāka lādiņa atbrīvošanas temperatūra sakrīt arī ar zemāko aktivācijas enerģiju (E_a), kas SPS-700 paraugam bija $0,6 \text{ eV}$, kamēr amorfie SPS-200 un SPS-500 paraugi uzrādīja, atbilstoši, $1,3$ un $0,9 \text{ eV}$. Tas liecina, ka lādiņa atbrīvošanai ACP paraugos bija nepieciešama lielāka enerģija. $E_a \sim 0,70 \text{ eV}$ ir raksturīga

protonu vadītspējai [204], kamēr augstākās aktivācijas enerģijas >1 eV ir raksturīgas telpas lādiņa polarizācijai, kas rodas no liela attāluma protonu vadīšanas starp graudu robežām [125]. *ACP* paraugos augstās aktivācijas enerģijas varētu tikt saistītas arī ar O^{2-} migrāciju [101]. Tomēr šie aprakstītie procesi ir raksturīgi kristāliskam HAp un trūkst informācijas par iespējamajiem procesiem amorfajā fāzē.

Jāuzsver, ka šis ir pirmais līdz šim zināmais pētījums (publikācijās nav atrodami līdzīgi pētījumi) par *ACP* virsmas lādiņa izveidošanu un noteikšanu. Iepriekš plaši ir tikusi apskatīta virsmas lādiņa veidošanās kristāliskiem kalcija fosfātu materiāliem (skat. 1.3. tabulu). Pēc šī pētījuma rezultātiem var secināt, ka arī amorfie kalcija fosfāti var izveidot virsmas lādiņus un tos ir iespējams noteikt ar *TSDC* metodi.



3.29. att. *SPS* tablešu *TSDC* līknes pēc polarizācijas elektriskajā laukā.

3.5. tabulā apkopoti *SPS* paraugu rezultāti. Palielinot saķepināšanas temperatūru, ieguva paraugus ar lielāku blīvumu, tādā veidā tabletes ar lielāku blīvumu uzrādīja arī lielāku virsmas lādiņa blīvumu. Blīvums ir bijis apskatīts iepriekšējos pētījumos ar kristālisku HAp keramiku, kas saķepināta pie dažādām temperatūrām, veidojot blīvus keramikas paraugus (virs 95 % no HAp relatīvā blīvuma – $3,16$ g/cm³), uzrādīja lielāku lādiņa blīvumu paraugiem, kas saķepināti pie augstākām temperatūrām [205]. Šeit gan jāmin, ka pieaugot saķepināšanas temperatūrām, palielinās arī graudu lielumi, kas tiek uzskatīts par vienu no izšķirošajiem faktoriem virsmas lādiņa palielināšanai. Tas tiek skaidrots ar graudu robežas ietekmi uz dipola veidošanos HAp keramikā, pateicoties graudu robežas augstajai jonu vadītspējas pretestībai, kas darbojas kā protonu migrācijas inhibitors [100].

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

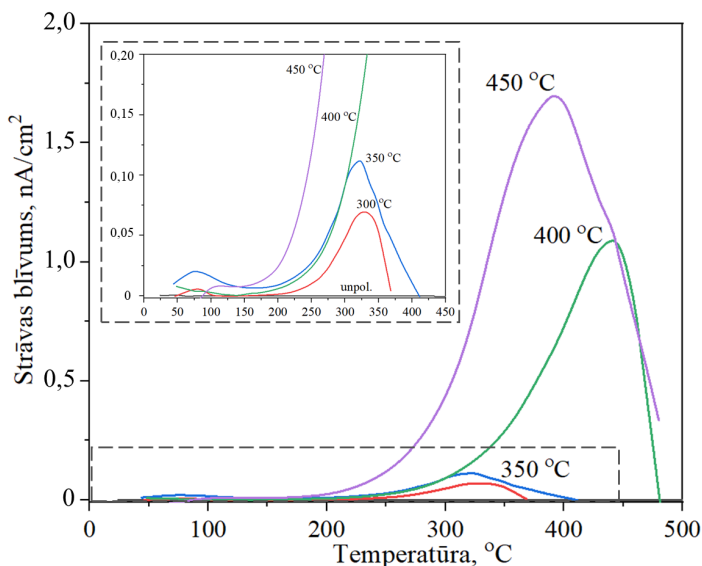
Šī pētījuma ietvaros, redzams, ka maksimāli iegūtais tablešu relatīvais blīvums (SPS-700) sasniedz tikai 58 %, kas ir daudz zemāks, kā, piemēram, tabletēm, kas izmantotas iepriekšējā starplaboratoriju pētījumā. Tomēr vidēji augstāku lādiņa blīvumu ieguva SPS-700 paraugam salīdzinājumā ar starplaboratoriju 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, t.i., SPS paraugi saturēja *CHAp* un karbonātu ievietošana HAp struktūrā iepriekš ir uzrādījusi ievērojamu lādiņa blīvumu pieaugumu salīdzinājumā ar neaizvietotiem HAp [105,106]. PO₄³⁻ aizvietošana ar CO₃²⁻ HAp struktūrā palielina vakanču koncentrāciju un izveido O²⁻ nesējus, kuriem ir būtiska loma *CHAp* elektriskajā vadītspējā un polarizācijā elektriskajā laukā [106]. Tādejādi *CHAp* kļūst par pievilcīgu materiālu ne tikai augstas efektivitātes implanta materiālu izgatavošanai, bet arī elektretu izveidei ar augstu polarizēšanas kapacitāti.

3.4.3. Polarizēšanas temperatūras ietekme uz virsmas lādiņa lielumu

Pētnieku grupas iepriekš ir apskatījušas virsmas lādiņu izveidošanu un noteikšanu stehiometriskā HAp pārklājumiem un ķepinātām tabletēm, bet iepriekš vēl nav bijuši pētījumi par elektriskā lādiņa izveidošanu HAp pārklājumiem ar <001> orientētu kristālu struktūru.

Lai noteiktu, kā polarizācijas temperatūra ietekmē virsmas lādiņu uz orientētiem HAp pārklājumiem, elektrisko polarizāciju veica dažādās temperatūrās ($T_p = 300 - 450$ °C) pie konstanta elektriskā lauka un noturēšanas laika ($E_p = 10$ kV/cm un $t_p = 1$ h). Iegūtie *TSDC* mērījumi paraugiem atainoti 3.30. att. Kā redzams, tad palielinot polarizācijas temperatūru palielinājās arī izveidotais virsmas lādiņš – palielinājās *TSDC* līkņu intensitāte, kas sakrīt ar iepriekš literatūrā uzrādīto neorientētai HAp keramikai [100], ka polarizācijas temperatūra ir galvenais elektriskās polarizācijas faktors, kas ietekmē HAp elektretus, jo protonu vadītspēja eksponenciāli mainās ar temperatūru. Salīdzinājumam pievienots arī nepolarizēta pārklājuma rezultāts, kas neuzrāda *TSDC* līkni – virsmas lādiņš nav nosakāms.

Pēc 3.30. att. ievietotā *TSDC* līkņu palielinājuma, redzams, ka pirmais pacēlums parādās nedaudz pirms 100 °C tiek saistīts ar absorbētā ūdens orientācijas polarizāciju [100], kas sniedz viszemāko ieguldījumu lādiņa lielumā un ātrāko dipola relaksācijas laiku.

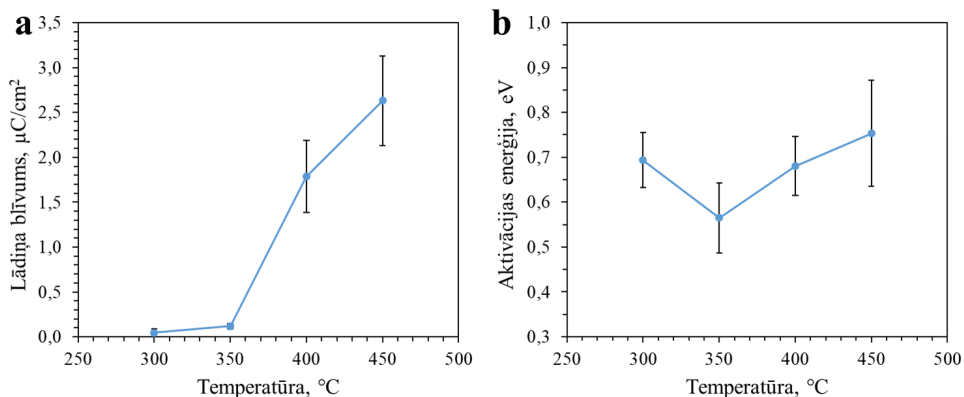


3.30. att. Orientēta HAp pārklājuma *TSDC* līknes pēc elektriskās polarizācijas dažādās temperatūrās pēc 1h un 10 kV/cm.

No iepriekšējiem pētījumiem ir zināms, ka elektriskās polarizēšanas temperatūra ir noteicošais faktors saķepinātu HAp elektretu īpašību kontrolē, jo protoniskā vadītspēja mainās eksponenciāli līdz ar temperatūru [100]. Tāda pat tendence novērojama šajā gadījumā, kad pie dažādām temperatūrām polarizēti orientēti HAp pārklājumi. Pēc *TSDC* līknēm aprēķināja virsmas lādiņa lielumus (3.31. a att.), kas variēja no 0,06 līdz 2,6 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Savukārt aktivācijas enerģijas (3.31. b att.) ievērojami neatšķīrās pie dažādām polarizācijas temperatūrām un bija robežās ap 0,67 eV, norādot par tās neatkarību no polarizācijas temperatūras un, ka dipola relaksācija notiek izmantojot vienotu mehānismu, kas nav atkarīgs no polarizēšanas temperatūras [100,130].

Salīdzinot ar iepriekš literatūrā ziņotajiem lādiņa lielumiem termiski izsmidzinātiem HAp pārklājumiem, šajā darbā noteiktie virsmas lādiņi uzrādīja gan līdzvērtīgus rezultātus [99], gan ievērojami zemākus rezultātus [122,123,135]. Tas liecina par iespējamu dažādu faktoru ietekmi virsmas lādiņu lielumos. Tomēr neskatoties uz dažādiem lādiņa lielumiem arī tik mazs lādiņa lielums kā 1,7 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ spēj ievērojami paātrināt mineralizāciju un palielināt bioaktivitāti *in vitro* [99] uz negatīvi lādētām virsmām.

Atšķirīgās lādiņa uzglabāšanas spējas, salīdzinot ar saķepinātiem HAp keramikas materiāliem var skaidrot ar zemo HAp tilpumu pārklājumos, kas ir tikai $56 \pm 7 \mu\text{m}$ biezs (salīdzinot ar $>1 \text{ mm}$ biežajām saķepinātās keramikas paraugiem) [99]. Tā kā mobilo protonu daudzums ir proporcionāls tilpumam, tādēļ HAp pārklājumam ir daudz zemāks to daudzums [122].



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

Šajā pētījumā izvēlētās polarizēšanas temperatūras bija robežās no 300 līdz 450 °C, kas eksperimentāli parādīja visoptimālākos rezultātus – zemākas temperatūras nebija pietiekamas, lai ierosinātu protonu kustību, kamēr augstākas temperatūras nebija piemērotas pārklājumiem. Tas skaidrojams ar titāna oksidāciju, kas ietekmē un traucē *TSDC* mērījumus. Izvēlētais elektriskā lauka stiprums ir lielāks, kā literatūrā minētais, kas skaidrojams ar plāno pārklājumu (50 μm) – pievadītais sprieguma lielums ir daudz mazāks kā tas būtu saķepinātas keramikas gadījumā (parasti vairāki milimetri biezumā).

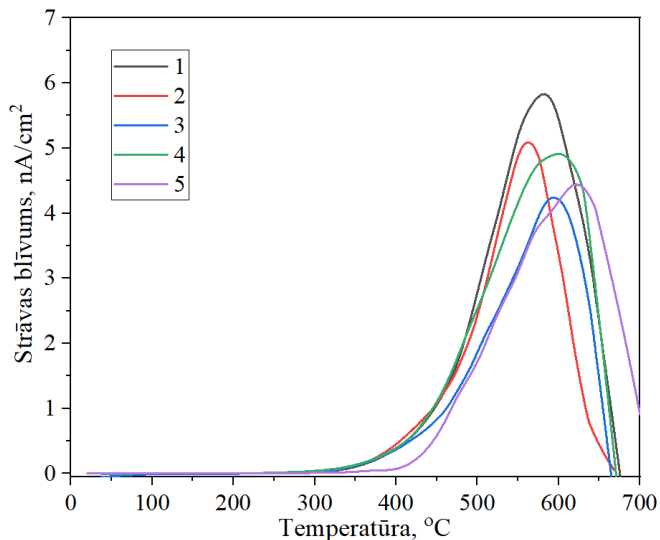
Pēc šī pētījuma tika izvēlēti turpmākie elektriskās polarizācijas parametri 400 °C 1h un 10 kV/cm. Polarizācijas temperatūru pie 400 °C izvēlējās, lai nodrošinātu optimālākos un salīdzināmākos rezultātus starp dažādiem pārklājumiem, jo pie augstākām polarizācijas temperatūrām arī *TSDC* līkņu maksimumi novirzās uz augstākām temperatūrām. Tas neļauj iegūt precīzus *TSDC* mērījumus, jo pie augstākām krāsns temperatūrām palielinās mērījuma trokšņu līmenis.

3.4.4. Virsmas lādiņš zema kristāliskā satura CaP pārklājumiem

Ir zināmi daudzi pētījumi, kas uzsver elektriski polarizēta HAp uzlabotās īpašības, bet iepriekš nav bijuši pētījumi, kas apskatītu *ACP* elektriskās polarizācijas iespēju. Kā bija redzams 3.4.2. nodaļā, tad bija iespējams izveidot un noteikt virsmas lādiņu ar elektrisko polarizāciju ar *SPS* saķepinātām *cACP* tabletēm. Līdz ar to nākamais secīgais pētījums ir virsmas lādiņa noteikšana elektriski polarizētiem zema kristāliskā satura CaP pārklājumiem.

Lai pārlicinātos par metodes atkārtojamību, atsevišķi pārbaudīja un salīdzināja vairākus, izvēles kārtībā atlasītus, zema kristāliskā satura CaP pārklājumus. Sākotnēji tika izmēģinātas dažādas polarizācijas temperatūras un elektriskā lauka lielumus, kas dotu optimālu virsmas lādiņa rezultātu un piemērotas *TSDC* līknes aprēķinu veikšanai. Tā rezultātā piemēklētie optimālākie parametri pārklājumu polarizēšanai elektriskajā laukā bija pie 10 kV/cm un 400 °C (ar karsēšanas ātrumu 5 °C/min). 3.32. attēlā atainotas iegūtās *TSDC* līknes visiem mērījumiem

ar vidējo lādiņa blīvumu $8,1 \pm 2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Aprēķinātās aktivācijas enerģijas bija $0,9 \pm 0,1 \text{ eV}$, kas liecināja par lielāku enerģijas nepieciešamību, lai atbrīvotu depolarizācijas strāvas. Noteiktās aktivācijas enerģijas zema kristāliskā satura CaP pārklājumiem bija augstākas, kā HAp pārklājumam ar orientētiem kristāliem ($0,68 \pm 0,07 \text{ eV}$), polarizējot pie tādiem pat apstākļiem.



3.32. att. *TSDC* līkņu atkārtojāmība zema kristāliskā satura CaP pārklājumam.

Kā redzams pēc *TSDC* līknēm (3.32. att.), tad to maksimumi nav vienādās pozīcijās, bet veicot aprēķinus, noteiktais vidējais maksimālais strāvas blīvums ir $4,9 \pm 0,6 \text{ nA}/\text{cm}^2$ ar salīdzinoši nelielu standartnovirzi. Jāņem vērā, ka pārklājumu virsma nav gluda un, līdz ar to, veidojas šīs rezultātu atšķirības starp pārklājumiem, jo gan polarizējot, gan depolarizējot svarīgs ir virsmas laukums, kas piekļaujas elektrodiem. Pētot publikācijas noskaidrojās, ka šie ir pirmie *TSDC* mērījumi šāda veida CaP paraugiem un iegūtā standartnovirze būtu uzskatāma par pieņemamu šāda veida paraugiem.

3.4.5. Virsmas lādiņš dažādu struktūru apatīta pārklājumiem

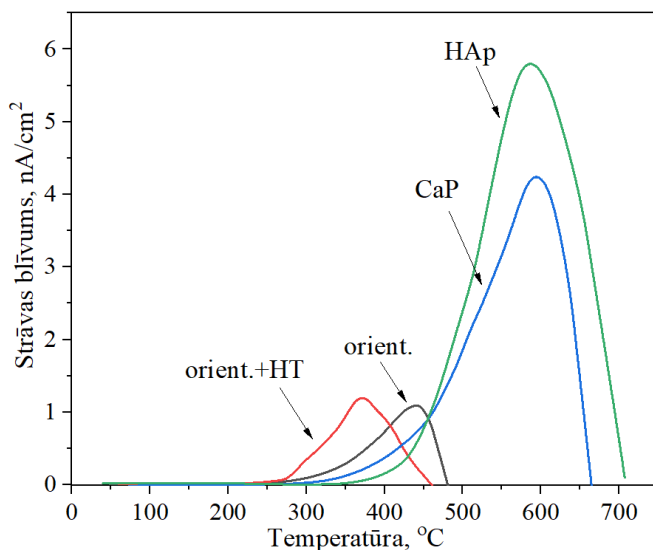
Lai salīdzinātu kā apatīta pārklājuma struktūra ietekmē virsmas lādiņu, veica šo pārklājumu salīdzināšana, elektriskajā laukā polarizējot dažādus pārklājumus:

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

Polarizācijas eksperimentus visiem pārklājuma veidiem veica pie vienādiem parametriem – $E_p = 10 \text{ kV}/\text{cm}$, $T_p = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ un $t_p = 1 \text{ h}$. Vizualizēts salīdzinājums iegūtajām *TSDC* līknēm, paraugiem ar dažādām kristāliskajām struktūrām, attēlots 3.33. attēlā.

Savstarpēji salīdzinot orientētu HAp pārklājumus pirms un pēc HT apstrādes novērojams, ka HT apstrādātam pārklājumam termiski stimulētās strāvas sāk izdalīties pie zemākas temperatūras (~200 °C), salīdzinot ar neapstrādātu pārklājumu (~220 °C). Šī tendence ir agrāk vērojama ar augstākas kristāliskās pakāpes materiāliem, šajā darbā ar sintezēto amorfo fāzi un kristālisko analogu.

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



3.33. att. TSDC mērījumi dažādu struktūru apatīta pārklājumiem.

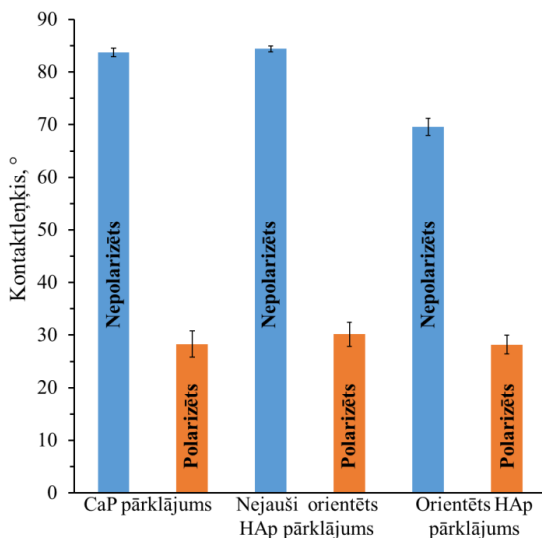
Zema kristāliskā satura CaP pārklājums un HAp pārklājums bez noteiktas kristālu orientācijas (HT procesā kristalizēts zema kristāliskā satura CaP pārklājums) uzrādīja daudz augstāku virsmas lādiņu, kā orientēti pārklājumi. Savstarpēji salīdzinot zema kristāliskā satura CaP pārklājumu ar HAp pārklājumu redzams, ka kristāliskam HAp pārklājumam lādiņa blīvums ir augstāks ($10,9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$), salīdzinot ar zema kristāliskā satura CaP pārklājumu ($8,1 \pm 2,0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$). Tas norāda, ka nejausi 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, kā nejausi orientētā struktūrā. Savukārt aktivācijas enerģija zema kristāliskā satura CaP pārklājumam pēc kristalizēšanas ievērojami pieauga salīdzinājumā ar nekristalizētu pārklājumu no 0,9 eV līdz 1,5 eV. Tas liecina par augstāku enerģijas nepieciešamību, lai nodrošinātu dipolu relaksāciju materiālā. Augstākas aktivācijas enerģijas ir uzrādījuši elektriski polarizēta trikalcijs fosfāta keramikai pie intensīvākiem polarizācijas apstākļiem [96], to skaidrojot ar

dziļāk aktivētām graudu robežām. Arī šajā pētījumā izmantoja salīdzinoši lielu elektriska lauka intensitāti (10 kV/cm), kas arī iepriekš ir ticis norādīts – palielinot polarizācijas lauku, *TSDC* maksimumi novirzās uz augstākām temperatūrām [101], kas arī ietekmē aprēķinātās aktivācijas enerģijas lielumu.

Tomēr virsmas lādiņa lielumu pārklājumiem var ietekmēt arī virsmas raupjums, jo elektriskās polarizācijas un *TSDC* mērījumu laikā nepieciešama laba saskare starp parauga virsmu un elektrodiem. Tā kā arī virsmas lādiņu blīvums tiek aprēķināts ņemot vērā parauga virsmas laukumu, tad raupjākam paraugam šie aprēķini var būt neprecīzi, jo raupjums var ietekmēt šo virsmas saskares laukumu. Ja salīdzina pārklājumus ar līdžīgu virsmu, tad var redzēt, ka līdžīgi lādiņa blīvumi ir abiem paraugiem ar orientētiem kristāliem, kamēr augstākus, bet, savā ziņā, līdzvērtīgus lādiņa blīvumus uzrāda arī zema kristāliskā satura CaP un HAP pārklājumi. Ņemot vērā, ka HAP pārklājumu izveidoja kristalizējot zema kristāliskā satura CaP pārklājumu ūdens tvaikā, tad šiem pārklājumiem arī ir līdžīgas virsmas. Tas norāda arī uz iespējamo virsmas morfoloģijas ietekmi uz nomērīto lādiņu lielumiem.

3.4.6. Dažādu struktūru apatīta pārklājumu virsmas lādiņa ietekme uz kontaktleņķi

Literatūrā ir atrodamas ziņas par HAP keramikas virsmas slapināmības un virsmas enerģijas modifikācijām ar uz virsmas ierosinātajiem virsmas lādiņiem [18,19,118], kad pēc elektriskās polarizācijas iegūti paraugi ar palielinātu slapināmību. Šādi paraugi ir labvēlīgāki šūnu kultūrām, jo, pateicoties uzlabotai virsmas slapināmībai, uzlabojas arī osteoblastiskā adhēzija un izplatīšanās [18], kā arī veicina osteoklastu resorbciju [206]. Ir vērts pieminēt, ka ar elektrisko polarizāciju izveidotie virsmas lādiņi un kontaktleņķu samazinājumi saglabājas arī pēc vismaz 1 mēneša [206].



3.34. att. Kontaktleņķa mērījumi dažādu struktūru apatīta pārklājumiem.

Dažādu struktūru apatīta pārklājumu kontaktleņķu mērījumi pirms un pēc polarizācijas elektriskajā laukā attēloti 3.34. attēlā. 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.

Atkarībā no HAp virsmas modifikācijas iespējams izmainīt slapināmības kontaktleņķi. Iepriekšējos pētījumos ir parādīts, ka slapināmību uz HAp virsmām ir iespējams izmainīt ar zemas enerģijas elektronu staru apstarošanu, izmantojot konstantu ierosināšanas enerģiju un elektronu strāvas blīvumu [207], kā arī izmantojot elektrisko polarizāciju [97,116,118,208]. Korelējot elektriski polarizēta HAp virsmas lādiņu, slapināmību un virsmas enerģiju ir parādīta šo parametru ietekme uz agrīnās stadijas mineralizāciju un kaulu šūnu mijiedarbību [97,116], parādot, kas slapināmības kontakta leņķi samazinās, palielinoties polarizācijas temperatūrai gan uz P-, gan N- virsmām. Pētījumā [97] arī uzrādīja lielāku šūnu izplatību gan uz P-, gan N- lādētām virsmām, salīdzinot ar nepolarizētiem HAp paraugiem.

Nakamura et al [118] pētījums uzrādīja ievērojamu kontaktleņķa samazināšanos (no $\sim 80^\circ$ nepolarizētām uz $\sim 40^\circ$ polarizētām virsmām) pēc elektriskās polarizācijas, neatkarīgi no biokeramikas un lādiņa veidojošo jonu veidu atšķirībām. Norādot, ka ūdens saskares leņķis samazinās, palielinoties virsmas brīvai enerģijai uz polarizētajām keramikas virsmām [208].

Virsmas kontaktleņķi ietekmē arī virsmas raupjums, mainot virsmas raupjumus ir iespējams modificēt kontaktleņķus [209]. Zema kristāliskā satura CaP pārklājums un hidrotermiski pārstrādāts CaP pārklājums abi ir ar līdzvērtīgu virsmas raupjumu un tiem ir novērojama lielākā hidrofobitāte. Ir skaidri zināms, ka lielāks smidzināšanas attālums un smidzināšana uz aukstākas virsmas ātrāk sacietēs pilītes, veicinot lielāku iedobi pilītes vidū, kā arī lielāku pilītes “izšļakstīšanos”. Elektriskās polarizācijas rezultātā ir panākta ievērojama kontaktleņķa samazināšanās (slapināmības palielināšanās), nemainot šīs virsmas īpašības.

Iepriekš ir ziņots, ka virsmas raupjuma palielināšana veicina šūnu audu adhēziju un proteīnu absorbciju [209], kura ietekmē ir palielinājusies virsmas hidrofobitāte. Tas liek domāt, ka šūnām labvēlīgāka ir tieši raupja virsma. Tomēr uzlabotas virsmas īpašības elektriski polarizēta kalcija fosfāta materiāliem ir atkarīgas no vairāku parametru kopuma: virsmas lādiņa, slapināmības un virsmas enerģijas [18,97,99,206,210]. Līdz ar to, šajā pētījumā ir parādīts, kā iegūt HAp virsmas gan ar virsmas lādiņu, gan ar saglabātu virsmas raupjumu, kam ir potenciāls jaunu, funkcionālu biomateriālu izveidošanā.

Elektriskās polarizācijas un termiski stimulēto depolarizācijas strāvu (*TSDC*) pētīšanas metodes ir sarežģītas pielietojumam hidroksilapatītu jomā, skarā ar vajadzību pēc augsttemperatūras eksperimentiem, vismaz līdz 700°C . Ir daudzi faktori, kas var ietekmēt mērījumu izdošanos, piemēram, parauga virsmas kontakts ar elektrodiem, apkārtējie elektrotīkla traucējumi un parauga strukturālais un ķīmiskais sastāvs. Iespējams iegūt salīdzināmus un atkarīgamus rezultātus, ja salīdzina vienādos apstākļos izgatavotus hidroksilapatīta paraugus.

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 ~ 66 % pārklājumam ar nejauši orientētiem kristāliem) samazinājās virsmas kontaktleņķi kalcija fosfāta pārklājumiem, uzlabojot virsmas slapināmību.
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, oksipatīta un α -trikalcija 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] E. Fukada, I. Yasuda, On the piezoelectric effect of bone, *J. Phys. Soc. Japan.* 12 (1957) 1158–1162.
- [9] C. A. L. Bassett, Biologic significance of piezoelectricity, *Calcif. Tissue Res.* 1 (1967) 252–272. <https://doi.org/10.1007/BF02008098>.
- [10] C. A. L. Basset, R. J. Pawluk, Effects of Electric currents on Bone in vivo, *Nature.* 204 (1964) 652–654.
- [11] R. Onibere, A. Khanna, The Role Of Electrical Stimulation In Fracture Healing, *Internet J. Orthop. Surg.* 11 (2008) 1–9. <https://doi.org/10.5580/1fa0>.
- [12] C. A. L. Basset, R. J. Pawluk, A. A. Pilla, Acceleration of Fracture Repair by Electromagnetic Fields. A Surgically Noninvasive Method, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 238 (1974) 242–262. <https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.1974.tb26794.x>.
- [13] 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>.
- [14] S. A. M. Tofail, D. Haverty, K.T. Stanton, J.B. McMonagle, Structural order and dielectric behaviour of hydroxyapatite, *Ferroelectrics.* 319 (2005) 117–123. <https://doi.org/10.1080/00150190590965523>.
- [15] S.B. Lang, Review of ferroelectric hydroxyapatite and its application to biomedicine*, *Phase Transitions.* 89 (2016) 678–694. <https://doi.org/10.1080/01411594.2016.1182166>.
- [16] S. B. Lang, S. A. M. Tofail, A. L. Kholkin, M. Wojtaš, M. Gregor, A. A. Gandhi, Y. Wang, S. Bauer, M. Krause, A. Plecenik, Ferroelectric polarization in nanocrystalline hydroxyapatite thin films on silicon, *Sci. Rep.* 3 (2013) 1–6. <https://doi.org/10.1038/srep02215>.
- [17] S. A. M. Tofail, C. Baldisserrri, D. Haverty, J. B. McMonagle, J. Erhart, Pyroelectric surface charge in hydroxyapatite ceramics, *J. Appl. Phys.* 106 (2009). <https://doi.org/10.1063/1.3262628>.

- [18] 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 electret, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 1 (2009) 2181–2189. <https://doi.org/10.1021/am900341v>.
- [19] 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>.
- [20] 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>.
- [21] 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>.
- [22] 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).
- [23] 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>.
- [24] A. S. Posner, F. Betts, Synthetic amorphous calcium phosphate and its relation to bone mineral structure, *Bone Miner. Struct*. 8 (1975) 273–281.
- [25] A. Lotsari, A. K. Rajasekharan, M. Halvarsson, M. Andersson, Transformation of amorphous calcium phosphate to bone-like apatite, *Nat. Commun*. 9 (2018). <https://doi.org/10.1038/s41467-018-06570-x>.
- [26] Eric M. Rivera-Muñoz, 4. Hydroxyapatite-Based Materials: Synthesis and Characterization. *Nodaļa grāmatā Biomedical Engineering – Frontiers and Challenge, InTech*. (2011) 75–98. <https://doi.org/10.5772/19123>.
- [27] M. Vallet-Regí, J. M. González-Calbet, Calcium phosphates as substitution of bone tissues, *Prog. Solid State Chem*. 32 (2004) 1–31. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2004.07.001>.
- [28] 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>.
- [29] M. Mathai, T. Shozo, Structures of Biological Minerals in Dental Research, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol*. 106 (2001) 1035–1044. <https://doi.org/10.6028/jres.106.054>.
- [30] W. E. Brown, Octacalcium Phosphate and Hydroxyapatite: Crystal Structure of Octacalcium Phosphate, *Nature*. 196 (1962) 1048–1050. <https://doi.org/doi.org/10.1038/1961048b0>.
- [31] R. G. Carrodeguas, S. De Aza, α -Tricalcium phosphate: Synthesis, properties and biomedical applications, *Acta Biomater*. 7 (2011) 3536–3546. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.06.019>.
- [32] R. O’Neill, H. O. McCarthy, E. B. Montufar, M. P. Ginebra, D. I. Wilson, A. Lennon, N. Dunne, Critical review: Injectability of calcium phosphate pastes and cements, *Acta Biomater*. 50 (2017) 1–19. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2016.11.019>.
- [33] S. V. Dorozhkin, Calcium orthophosphates: occurrence, properties, biomineralization, pathological calcification and biomimetic applications., *Biomater*. 1 (2011) 121–164. <https://doi.org/10.4161/biom.18790>.
- [34] N. Eliaz, N. Metoki, Calcium phosphate bioceramics: A review of their history, structure, properties, coating technologies and biomedical applications, *Materials (Basel)*. 10

- (2017). <https://doi.org/10.3390/ma10040334>.
- [35] 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).
- [36] F. Betts, C. Blumenthal, A. S. Posner, G. L. Becker, A. L. Lehninger, Atomic structure of intracellular amorphous calcium phosphate deposits, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 72 (1975) 2088–2090. <https://doi.org/10.1073/pnas.72.6.2088>.
- [37] J. Zhao, Y. Liu, W. Bin Sun, H. Zhang, Amorphous calcium phosphate and its application in dentistry, *Chem. Cent. J.* 5 (2011) 1–7. <https://doi.org/10.1186/1752-153X-5-40>.
- [38] C. Rey, C. Combes, C. Drouet, H. Sfihi, Chemical Diversity of Apatites, *Adv. Sci. Technol.* 49 (2006) 27–36. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ast.49.27>.
- [39] S. V. Dorozhkin, Calcium orthophosphates in nature, biology and medicine, *Materials (Basel)*. 2 (2009) 399–498. <https://doi.org/10.3390/ma2020399>.
- [40] T. Negas, R. S. Roth, High temperature dehydroxylation of apatitic phosphates, *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A Phys. Chem.* 72A (1968) 783–787. <https://doi.org/10.6028/jres.072a.053>.
- [41] K. A. Gross, C. C. Berndt, P. Stephens, R. Dinnebier, Oxyapatite in hydroxyapatite coatings, *Ann. Mater. Sci.* 33 (1998) 3985–3991. <https://doi.org/10.1023/A:1004605014652>.
- [42] B. Dickens, W.E. Brown, G.J. Kruger, J.M. Stewart, Ca₄(PO₄)₂O, tetracalcium diphosphate monoxide. Crystal structure and relationships to Ca₅(PO₄)₃OH and K₃Na(SO₄)₂, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 29 (1973) 2046–2056. <https://doi.org/10.1107/s0567740873006102>.
- [43] C. Moseke, U. Gbureck, Tetracalcium phosphate: Synthesis, properties and biomedical applications, *Acta Biomater.* 6 (2010) 3815–3823. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2010.04.020>.
- [44] 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>.
- [45] A. S. Posner, F. Betts, N. C. Blumenthal, Formation and structure of synthetic and bone hydroxyapatites, *Prog. Cryst. Growth Charact.* 3 (1980) 49–64. [https://doi.org/10.1016/0146-3535\(80\)90011-8](https://doi.org/10.1016/0146-3535(80)90011-8).
- [46] 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>.
- [47] M. J. Glimcher, L. C. Bonar, M. D. Grynpas, W. J. Landis, A. H. Roufosse, Recent Studies of Bone Mineral: Is the Amorphous Calcium Phosphate Theory Valid?, *J. Cryst. Growth.* 53 (1981) 100–119.
- [48] H. A. Lowenstam, Minerals Formed by Organisms, *Science.* 211 (1981) 1126–1131. <https://doi.org/DOI:10.1126/science.7008198>.
- [49] H. A. Lowenstam, S. Weiner, Transformation of Amorphous Calcium Phosphate to Crystalline Dahillite in the Radular Teeth of Chitons, *Science.* 227 (1985) 51–53. <https://doi.org/10.1126/science.227.4682.51>.
- [50] A. L. Boskey, Amorphous calcium phosphate: The contention of bone, *J. Dent. Res.* 76 (1997) 1433–1436. <https://doi.org/10.1177/00220345970760080501>.
- [51] S. Somrani, M. Banu, M. Jemal, C. Rey, Physico-chemical and thermochemical studies of the hydrolytic conversion of amorphous tricalcium phosphate into apatite, *J. Solid State Chem.* 178 (2005) 1337–1348. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.11.029>.
- [52] 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>.
- [53] J. Vecstaudza, M. Gasik, J. Locs, Amorphous calcium phosphate materials: Formation, structure and thermal behaviour, *J. Eur. Ceram. Soc.* 39 (2019) 1642–1649. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.11.003>.
- [54] K. A. Gross, V. Gross, C. C. Berndt, Thermal analysis of amorphous phases in hydroxyapatite coatings, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (1998) 106–112. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02301.x>.
- [55] Z. Zyman, J. Weng, X. Liu, X. Zhang, Z. Ma, Amorphous phase and morphological structure of hydroxyapatite plasma coatings, *Biomaterials.* 14 (1993) 225–228. [https://doi.org/10.1016/0142-9612\(93\)90027-Y](https://doi.org/10.1016/0142-9612(93)90027-Y).
- [56] I. Demnati, M. Parco, D. Grossin, I. Fagoaga, C. Drouet, G. Barykin, C. Combes, I. Braceras, S. Goncalves, C. Rey, Hydroxyapatite coating on titanium by a low energy plasma spraying mini-gun, *Surf. Coatings Technol.* 206 (2012) 2346–2353. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.10.025>.
- [57] Tadashi Kokubo, ed., *Bioceramics and their clinical applications*, Woodhead Publishing Limited, 2008.
- [58] J. C. Elliott, P. E. Mackie, R. A. Young, Monoclinic hydroxyapatite, *Science.* 180 (1973) 1055–1057. <https://doi.org/10.1126/science.180.4090.1055>.
- [59] G. Ma, X. Y. Liu, Hydroxyapatite: Hexagonal or monoclinic?, *Cryst. Growth Des.* 9 (2009) 2991–2994. <https://doi.org/10.1021/cg900156w>.
- [60] M. Espanol, J. Portillo, J. M. Manero, M. P. Ginebra, Investigation of the hydroxyapatite obtained as hydrolysis product of α -tricalcium phosphate by transmission electron microscopy, *CrystEngComm.* 12 (2010) 3318–3326. <https://doi.org/10.1039/c001754j>.
- [61] S. Hu, F. Jia, C. Marinescu, F. Cimpoesu, Y. Qi, Y. Tao, A. Stroppa, W. Ren, Ferroelectric polarization of hydroxyapatite from density functional theory, *RSC Adv.* 7 (2017) 21375–21379. <https://doi.org/10.1039/c7ra01900a>.
- [62] 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>.
- [63] 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.
- [64] S. Lara-Ochoa, W. Ortega-Lara, C. E. Guerrero-Beltrán, Hydroxyapatite nanoparticles in drug delivery: Physicochemistry and applications, *Pharmaceutics.* 13 (2021) 1–24. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics13101642>.
- [65] 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).
- [66] 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>.
- [67] B. Leukers, H. Güllkan, S. H. Irsen, S. Milz, C. Tille, M. Schieker, H. Seitz, Hydroxyapatite scaffolds for bone tissue engineering made by 3D printing, *J Mater Sci Mater Med.* 16 (2005) 1121–1124. <https://doi.org/10.1007/s10856-005-4716-5>.
- [68] R. D. Bagnall, A. M. Martin, J. F. M. Cord, J. M. Thompson, Observations on the introduction of calcium hydroxyapatite into dental zinc polyalkenoate cements, *Clin. Mater.* 3 (1988) 285–289. [https://doi.org/10.1016/0267-6605\(88\)90003-0](https://doi.org/10.1016/0267-6605(88)90003-0).
- [69] M. M. Imani, M. Kiani, F. Rezaei, R. Souri, M. Safaei, Optimized synthesis of novel hydroxyapatite/CuO/TiO₂ nanocomposite with high antibacterial activity against oral pathogen *Streptococcus mutans*, *Ceram. Int.* 47 (2021) 33398–33404.

- <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.08.246>.
- [70] J. Reichert, J. G. P. Binner, An evaluation of hydroxyapatite-based filters for removal of heavy metal ions from aqueous solutions, *J. Mater. Sci.* 31 (1996) 1231–1241. <https://doi.org/10.1007/BF00353102>.
- [71] W. Lemlikchi, P. Sharrock, M. O. Mecherri, M. Fiallo, A. Nzihou, Treatment of textile waste waters by hydroxyapatite co-precipitation with adsorbent regeneration and reuse, *Waste and Biomass Valorization*. 3 (2012) 75–79. <https://doi.org/10.1007/s12649-011-9096-0>.
- [72] M. Boutinguiza, J. Pou, R. Comesaña, F. Lusquiños, A. De Carlos, B. León, Biological hydroxyapatite obtained from fish bones, *Mater. Sci. Eng. C*. 32 (2012) 478–486. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2011.11.021>.
- [73] N. N. Panda, K. Pramanik, L. B. Sukla, Extraction and characterization of biocompatible hydroxyapatite from fresh water fish scales for tissue engineering scaffold, *Bioprocess Biosyst. Eng.* 37 (2014) 433–440. <https://doi.org/10.1007/s00449-013-1009-0>.
- [74] E. M. Rivera, M. Araiza, W. Brostow, V. M. Castaño, J. R. Díaz-Estrada, R. Hernández, J. R. Rodríguez, Synthesis of hydroxyapatite from eggshells, *Mater. Lett.* 41 (1999) 128–134. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(99\)00118-4](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(99)00118-4).
- [75] N. A. M. Barakat, M. S. Khil, A. M. Omran, F. A. Sheikh, H. Y. Kim, Extraction of pure natural hydroxyapatite from the bovine bones bio waste by three different methods, *J. Mater. Process. Technol.* 209 (2009) 3408–3415. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2008.07.040>.
- [76] D. A. Nowicki, J. M. S. Skakle, I. R. Gibson, Faster synthesis of A-type carbonated hydroxyapatite powders prepared by high-temperature reaction, *Adv. Powder Technol.* 31 (2020) 3318–3327. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2020.06.022>.
- [77] M. Santos, P. F. Gonzalez-Diaz, A Model for B Carbonate Apatite, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 2131–2134. <https://doi.org/doi:10.1021/ic50174a067>.
- [78] J. P. Lafon, E. Champion, D. Bernache-Assollant, Processing of AB-type carbonated hydroxyapatite $\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_6-x(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_{2-x-2y}(\text{CO}_3)_y$ ceramics with controlled composition, *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008) 139–147. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.06.009>.
- [79] J. E. Barralet, S. M. Best, W. Bonfield, Effect of sintering parameters on the density and microstructure of carbonate hydroxyapatite, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 11 (2000) 719–724. <https://doi.org/10.1023/A:1008975812793>.
- [80] S. Shimoda, T. Aoba, E. C. Moreno, Y. Mياke, Effect of Solution Composition on Morphological and Structural Features of Carbonated Calcium Apatites, *J. Dent. Res.* 69 (1990) 1731–1740. <https://doi.org/10.1177/00220345900690110501>.
- [81] Y. Doi, T. Shibutani, Y. Moriwaki, T. Kajimoto, Y. Iwayama, Sintered carbonate apatites as bioresorbable bone substitutes, *J. Biomed. Mater. Res.* 39 (1998) 603–610. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4636\(19980315\)39:4<603::AID-JBM15>3.0.CO;2-7](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4636(19980315)39:4<603::AID-JBM15>3.0.CO;2-7).
- [82] M. Šupová, Substituted hydroxyapatites for biomedical applications: A review, *Ceram. Int.* 41 (2015) 9203–9231. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.03.316>.
- [83] 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.
- [84] P. A. Downey, M. I. Siegel, Bone biology and the clinical implications for osteoporosis., *Phys. Ther.* 86 (2006) 77–91. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16386064>.
- [85] S. Humagail, Structure and functions of bones – Online Science Notes, *Struct. Funct. Bones.* (2017). <https://onlinesciencenotes.com/structure-functions-bones/>.
- [86] D. B. Jensen, Z. Li, I. Pavel, E. Dervishi, A. S. Biris, P. J. Jensen, A. R. Biris, D. Lupu,

- Bone tissue: A relationship between micro and nano structural composition and its corresponding electrostatic properties with applications in tissue engineering, *IEEE Ind. Appl. Soc.* (2007) 55–59. <https://doi.org/10.1109/ias.2007.8>.
- [87] M. J. Glimcher, Bone: Nature of the calcium phosphate crystals and cellular, structural, and physical chemical mechanisms in their formation, *Rev. Mineral. Geochemistry.* 64 (2006) 223–282. <https://doi.org/10.2138/rmg.2006.64.8>.
- [88] U. G. K. Wegst, H. Bai, E. Saiz, A.P. Tomsia, R.O. Ritchie, Bioinspired structural materials, *Nat. Mater.* 14 (2015) 23–36. <https://doi.org/10.1038/nmat4089>.
- [89] K. Eglīte, Anatomija. I daļa. Skelets un muskuļi, LU Akadēmiskais apgāds, Rīga, 2017.
- [90] C. S. Kovacs, Bone development in the fetus and neonate: Role of the calciotropic hormones, *Curr. Osteoporos. Rep.* 9 (2011) 274–283. <https://doi.org/10.1007/s11914-011-0073-0>.
- [91] Process of endochondral ossification, OpenStax, CNX. (n.d.). <https://www.lecturio.com/concepts/bone-development-and-ossification/>.
- [92] 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>.
- [93] M. Griffin, A. Bayat, Electrical Stimulation in Bone Healing: Critical Analysis by Evaluating Levels of Evidence, *Eplasty.* 11 (2011) 303–353.
- [94] C. Khatua, D. Bhattacharya, V. K. Balla, In situ electrical stimulation for enhanced bone growth: A mini-review, *Med. Devices Sensors.* 3 (2020) 1–18. <https://doi.org/10.1002/mds3.10090>.
- [95] T. Zigman, S. Davila, I. Dobric, T. Antoljak, G. Augustin, D. Rajacic, T. Kovac, T. Ehrenfreund, Intraoperative measurement of bone electrical potential: A piece in the puzzle of understanding fracture healing, *Injury.* 44 (2013) S16–S19. [https://doi.org/10.1016/S0020-1383\(13\)70191-8](https://doi.org/10.1016/S0020-1383(13)70191-8).
- [96] 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>.
- [97] 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>.
- [98] 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>.
- [99] S. Bodhak, S. Bose, A. Bandyopadhyay, Electrically polarized HAp-coated Ti: In vitro bone cell-material interactions, *Acta Biomater.* 6 (2010) 641–651. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.08.008>.
- [100] 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>.
- [101] 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).
- [102] A. A. Gandhi, M. Wojtas, S. B. Lang, A. L. Kholkin, S. A. M. Tofail, Piezoelectricity in poled hydroxyapatite ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 97 (2014) 2867–2872. <https://doi.org/10.1111/jace.13045>.
- [103] Y. Tang, C. Wu, Z. Wu, L. Hu, W. Zhang, K. Zhao, Fabrication and in vitro biological

- properties of piezoelectric bioceramics for bone regeneration, *Sci. Rep.* 7 (2017) 43360. <https://doi.org/10.1038/srep43360>.
- [104] S. B. Lang, S. A. M. Tofail, A. A. Gandhi, M. Gregor, C. Wolf-Brandstetter, J. Kost, S. Bauer, M. Krause, Pyroelectric, piezoelectric, and photoeffects in hydroxyapatite thin films on silicon, *Appl. Phys. Lett.* 98 (2011) 2009–2012. <https://doi.org/10.1063/1.3571294>.
- [105] 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.
- [106] 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>.
- [107] W. Wang, S. Itoh, N. Yamamoto, A. Okawa, A. Nagai, K. Yamashita, Electrical polarization of β -tricalcium phosphate ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 2175–2177. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03710.x>.
- [108] K. Nohara, S. Itoh, T. Akizuki, M. Nakamura, S. Fukuba, T. Matsuura, M. Okada, Y. Izumi, T. Iwata, K. Yamashita, Enhanced new bone formation in canine maxilla by a graft of electrically polarized β -tricalcium phosphate, *J. Biomed. Mater. Res. – Part B Appl. Biomater.* 108 (2020) 2820–2826. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.34612>.
- [109] M. Nakamura, R. Hiratai, K. Yamashita, Bone mineral as an electrical energy reservoir, *J. Biomed. Mater. Res. – Part A.* 100 A (2012) 1368–1374. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.34076>.
- [110] N. Horiuchi, Y. Iwasaki, K. Nozaki, M. Nakamura, K. Hashimoto, A. Nagai, K. Yamashita, A critical phenomenon of phase transition in hydroxyapatite investigated by thermally stimulated depolarization currents, *J. Am. Ceram. Soc.* 100 (2017) 501–505. <https://doi.org/10.1111/jace.14620>.
- [111] C. Bucci, R. Fieschi, Ionic thermoconductivity. Method for the investigation of polarization in insulators, *Phys. Rev. Lett.* 12 (1964) 16–19. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.12.16>.
- [112] 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.
- [113] S. Nakamura, T. Kobayashi, K. Yamashita, Numerical osteobonding evaluation of electrically polarized hydroxyapatite ceramics, *J. Biomed. Mater. Res. – Part A.* 68 (2004) 90–94. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.10124>.
- [114] N. Wada, K. Mukougawa, N. Horiuchi, T. Hiyama, M. Nakamura, A. Nagai, T. Okura, K. Yamashita, Fundamental electrical properties of ceramic electrets, *Mater. Res. Bull.* 48 (2013) 3854–3859. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.05.105>.
- [115] 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>.
- [116] 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>.
- [117] S. Itoh, S. Nakamura, T. Kobayashi, K. Shinomiya, K. Yamashita, S. Itoh, Effect of electrical polarization of hydroxyapatite ceramics on new bone formation, *Calcif. Tissue Int.* 78 (2006) 133–142. <https://doi.org/10.1007/s00223-005-0213-6>.
- [118] 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>.

- [119] S. H. Cartmell, S. Thurstan, J. P. Gittings, S. Griffiths, C. R. Bowen, I. G. Turner, Polarization of porous hydroxyapatite scaffolds: Influence on osteoblast cell proliferation and extracellular matrix production, *J. Biomed. Mater. Res. – Part A*. 102 (2014) 1047–1052. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.34790>.
- [120] M. Nakamura, T. Soya, R. Hiratai, A. Nagai, K. Hashimoto, I. Morita, K. Yamashita, Endothelial cell migration and morphogenesis on silk fibroin scaffolds containing hydroxyapatite electret, *J. Biomed. Mater. Res. – Part A*. 100 A (2012) 969–977. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.34046>.
- [121] S. Ohba, W. Wang, S. Itoh, Y. Takagi, A. Nagai, K. Yamashita, Acceleration of new bone formation by an electrically polarized hydroxyapatite microgranule/platelet-rich plasma composite, *Acta Biomater.* 8 (2012) 2778–2787. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2012.04.015>.
- [122] R. Kato, S. Nakamura, K. Katayama, K. Yamashita, Electrical polarization of plasma-spray-hydroxyapatite coatings for improvement of osteoconduction of implants, *J. Biomed. Mater. Res. – Part A*. 74 (2005) 652–658. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.30339>.
- [123] T. Kobayashi, S. Itoh, S. Nakamura, M. Nakamura, K. Shinomiya, K. Yamashita, Enhanced bone bonding of hydroxyapatite-coated titanium implants by electrical polarization, *J. Biomed. Mater. Res* 82A. (2007) 145–151. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.31080>.
- [124] S. Kasamatsu, O. Sugino, First-principles investigation of polarization and ion conduction mechanisms in hydroxyapatite, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20 (2018) 8744–8752. <https://doi.org/10.1039/c7cp08409a>.
- [125] 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>.
- [126] H. Takeda, S. Nakamura, K. Yamashita, Homo- and Hetero- Crystal Growth Phenomena on Electrically Poled Hydroxyapatite Ceramic Surfaces, *Phosphorus Res. Bull.* 11 (2000) 7–12.
- [127] J. Ferrier, S. M. Ross, J. Kanehisa, J. E. Aubin, Osteoclasts and osteoblasts migrate in opposite directions in response to a constant electrical field, *J. Cell. Physiol.* 129 (1986) 283–288. <https://doi.org/10.1002/jcp.1041290303>.
- [128] N. Orida, J. D. Feldman, Directional protrusive pseudopodial activity and motility in macrophages induced by extracellular electric fields, *Cell Motil.* 2 (1982) 243–255. <https://doi.org/10.1002/cm.970020305>.
- [129] N. C. Teng, S. Nakamura, Y. Takagi, Y. Yamashita, M. Ohgaki, K. Yamashita, A new approach to enhancement of bone formation by electrically polarized hydroxyapatite, *J. Dent. Res.* 80 (2001) 1925–1929. <https://doi.org/10.1177/00220345010800101201>.
- [130] 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>.
- [131] N. Horiuchi, K. Otsuka, K. Yamashita, Effect of step-by-step depolarization on electret performance of OH defect-controlled ceramic hydroxyapatite, *J. Eur. Ceram. Soc.* 41 (2021) 7014–7021. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.06.049>.
- [132] N. Hitmi, C. LaCabanne, R. A. Young, OH⁻ dipole reorientability in hydroxyapatites: Effect of tunnel size, *J. Phys. Chem. Solids.* 47 (1986) 533–546. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(86\)90155-1](https://doi.org/10.1016/0022-3697(86)90155-1).
- [133] A. Bennis, F. Miskane, N. Hitmi, M. Vignoles, M. Heughebaert, A. Lamure, C. Lacabanne, Influence of Defects and Substitutions on Polarization Phenomena of Bioelectrets: Apatites, *IEEE Trans. Electr. Insul.* 27 (1992) 826–830. <https://doi.org/10.1109/14.155805>.

- [134] M. Ueshima, S. Nakamura, M. Ohgaki, K. Yamashita, Electrovectorial effect of polarized hydroxyapatite on quasi-epitaxial growth at nano-interfaces, *Solid State Ionics*. 151 (2002) 29–34. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00600-8](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00600-8).
- [135] M. Nakamura, A. Kobayashi, K. Nozaki, N. Horiuchi, A. Nagai, K. Yamashita, Improvement of osteoblast adhesion through polarization of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings on metal, *J. Med. Biol. Eng.* 34 (2014) 44–48. <https://doi.org/10.5405/jmbe.1450>.
- [136] J. Sans, E. Armelin, V. Sanz, J. Puiggali, P. Turon, C. Alemán, Breaking-down the catalyst used for the electrophotosynthesis of amino acids by nitrogen and carbon fixation, *J. Catal.* 389 (2020) 646–656. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.07.006>.
- [137] J. Sans, M. Arnau, V. Sanz, P. Turon, C. Alemán, Fine-tuning of polarized hydroxyapatite for the catalytic conversion of dinitrogen to ammonium under mild conditions, *Chem. Eng. J.* 446 (2022) 137440. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137440>.
- [138] M. Arnau, J. Sans, P. Turon, C. Alemán, Decarbonization of Polluted Air by Solar-Driven CO₂ Conversion into Ethanol Using Polarized Animal Solid Waste as Catalyst, *Adv. Sustain. Syst.* (2022) 2200283. <https://doi.org/10.1002/adsu.202200283>.
- [139] 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>.
- [140] R. B. Heimann, H. D. Lehmann, Technology of Coating Deposition, *Bioceram. Coatings Med. Implant.* (2015) 113–252. <https://doi.org/10.1002/9783527682294.ch5>.
- [141] R. Heimann, Osseointegrative and Corrosion-Inhibiting Plasma-Sprayed Calcium Phosphate Coatings for Metallic Medical Implants, *Metals (Basel)*. 7 (2017) 468. <https://doi.org/10.3390/met7110468>.
- [142] 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).
- [143] M. Vardelle, A. Vardelle, P. Fauchais, Spray parameters and particle behavior relationships during plasma spraying, *J. Therm. Spray Technol.* 2 (1993) 79–91. <https://doi.org/10.1007/BF02647426>.
- [144] T. Wang, A. Dorner-Reisel, E. Müller, Thermogravimetric and thermokinetic investigation of the dehydroxylation of a hydroxyapatite powder, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 693–698. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00248-6](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00248-6).
- [145] 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).
- [146] K. A. Gross, V. Gross, C. C. Berndt, Thermal Analysis of Amorphous Phases in Hydroxyapatite Coatings, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (1998) 106–112. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02301.x>.
- [147] 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).
- [148] 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>.
- [149] S. Wen, X. Liu, J. Ding, Y. Liu, Z. Lan, Z. Zhang, G. Chen, Hydrothermal synthesis of hydroxyapatite coating on the surface of medical magnesium alloy and its corrosion

- resistance, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 31 (2021) 324–333. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2020.12.013>.
- [150] J. Weng, X. G. Liu, X. D. Li, X. D. Zhang, Intrinsic factors of apatite influencing its amorphization during plasma-spray coating, *Biomaterials.* 16 (1995) 39–44. [https://doi.org/10.1016/0142-9612\(95\)91094-F](https://doi.org/10.1016/0142-9612(95)91094-F).
- [151] X. Zhu, D. W. Son, J. L. Ong, K. Kim, Characterization of hydrothermally treated anodic oxides containing Ca and P on titanium, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 14 (2003) 629–634. <https://doi.org/10.1023/A:1024079109073>.
- [152] C.W. Yang, T.S. Lui, T.M. Lee, E. Chang, Effect of Hydrothermal Treatment on Microstructural Feature and Bonding Strength of Plasma-Sprayed Hydroxyapatite on Ti-6Al-4V, *Mater. Trans.* 45 (2005) 2922–2929. <https://doi.org/10.2320/matertrans.45.2922>.
- [153] 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>.
- [154] C. W. Yang, T. S. Lui, L. H. Chen, Hydrothermal crystallization effect on the improvement of erosion resistance and reliability of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings, *Thin Solid Films.* 517 (2009) 5380–5385. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.03.006>.
- [155] 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>.
- [156] M. N. Berberan-Santos, E. N. Bodunov, L. Pogliani, The van der Waals equation: Analytical and approximate solutions, *J. Math. Chem.* 43 (2008) 1437–1457. <https://doi.org/10.1007/s10910-007-9272-4>.
- [157] R. H. Smith, ASME Steam Tables, 2006. <https://doi.org/10.1038/083339b0>.
- [158] 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>.
- [159] L. Pluduma, Hydroxyl Ion Quantification in Hydroxyapatite and the Effect on the biological response, Riga Technical University, 2017.
- [160] 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>.
- [161] V. Grebnevs, L. Busa, L. Pluduma, A. Viksna, K. A. Gross, Comparison of different classical and instrumental analysis methods for precise quantification of calcium and phosphorus ratio in hydroxyapatite, *Key Eng. Mater.* 800 KEM (2019) 47–51. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.800.47>.
- [162] 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>.
- [163] D. Grossin, S. Rollin-Martinet, 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>.
- [164] 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).
- [165] N. Vandecandelaere, C. Rey, C. Drouet, Biomimetic apatite-based biomaterials: On the

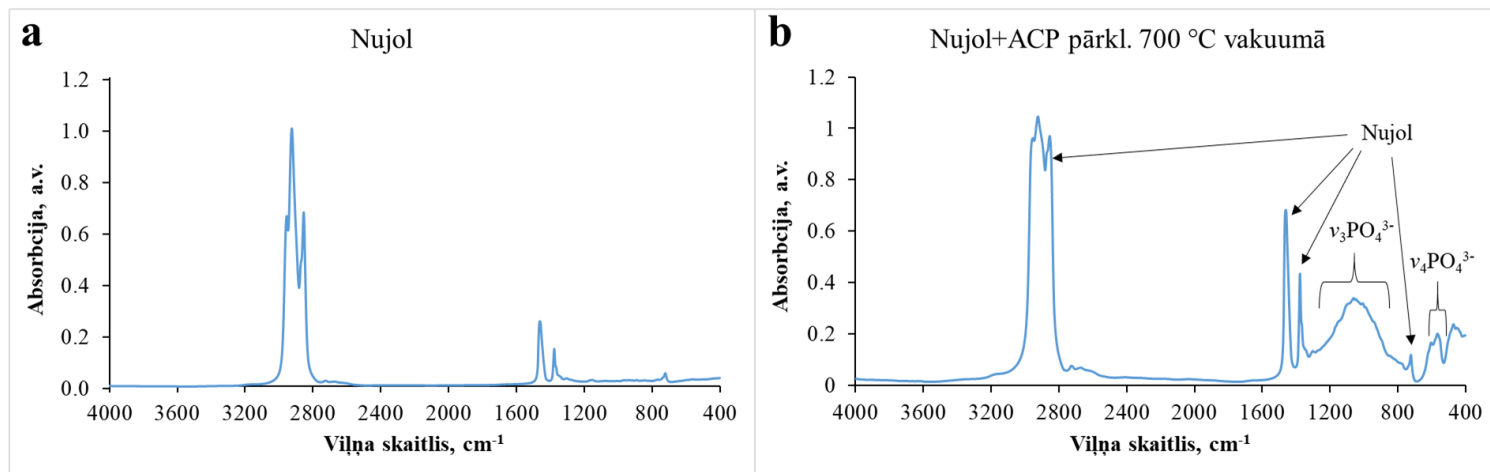
- critical impact of synthesis and post-synthesis parameters, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 23 (2012) 2593–2606. <https://doi.org/10.1007/s10856-012-4719-y>.
- [166] C. Drouet, F. Bosc, M. Banu, C. Largeot, C. Combes, G. Dechambre, C. Estournès, G. Raimbeaux, C. Rey, Nanocrystalline apatites: From powders to biomaterials, *Powder Technol.* 190 (2009) 118–122. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2008.04.041>.
- [167] K. A. Khor, P. Cheang, Characterization of thermal sprayed hydroxyapatite powders and coatings, *J. Therm. Spray Technol.* 3 (1994) 45–50. <https://doi.org/10.1007/BF02648998>.
- [168] H. Li, K. A. Khor, P. Cheang, Properties of heat-treated calcium phosphate coatings deposited by high-velocity oxy-fuel (HVOF) spray, *Biomaterials.* 23 (2002) 2105–2112. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(01\)00326-X](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(01)00326-X).
- [169] V. Pershin, M. Lufitha, S. Chandra, J. Mostaghimi, Effect of substrate temperature on adhesion strength of plasma-sprayed nickel coatings, *J. Therm. Spray Technol.* 12 (2003) 370–376. <https://doi.org/10.1361/105996303770348249>.
- [170] S. Sampath, X. Jiang, Splat formation and microstructure development during plasma spraying: deposition temperature effects, *Mater. Sci. Eng. A.* 304–306 (2001) 144–150. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)01464-7](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01464-7).
- [171] S. Saber-Samandari, K. A. Gross, The use of thermal printing to control the properties of calcium phosphate deposits, *Biomaterials.* 31 (2010) 6386–6393. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2010.05.012>.
- [172] 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>.
- [173] 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>.
- [174] 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).
- [175] 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).
- [176] 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>.
- [177] 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>.
- [178] 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>.
- [179] Y. C. Tsui, C. Doyle, T. W. Clyne, Plasma sprayed hydroxyapatite coatings on titanium substrates. Part 2: Optimisation of coating properties, *Biomaterials.* 19 (1998) 2031–2043. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(98\)00104-5](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(98)00104-5).
- [180] S. Nakamura, T. Kobayashi, K. Yamashita, Extended bioactivity in the proximity of hydroxyapatite ceramic surfaces induced by polarization charges, *J. Biomed. Mater. Res.* 61 (2002) 593–599. <https://doi.org/doi.org/10.1002/jbm.10224>.
- [181] M. Inagaki, H. Nakashima, T. Saito, T. Kameyama, Protein adsorption of highly (001) oriented hydroxyapatite coating using rf-plasma spraying, *Key Eng. Mater.* 361–363 I

- (2008) 705–708. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.361-363.705>.
- [182] C. Rey, J. L. Miquel, L. Facchini, A. P. Legrand, M. J. Glimcher, Hydroxyl groups in bone mineral, *Bone*. 16 (1995) 583–586. [https://doi.org/10.1016/8756-3282\(95\)00101-I](https://doi.org/10.1016/8756-3282(95)00101-I).
- [183] C. Drouet, M. Aufray, S. Rollin-MArtinet, N. Vandecandelaère, D. Grossin, F. Rossignol, E. Champion, A. Navrotsky, C. Rey, Nanocrystalline apatites: The fundamental role of water, *Am. Mineral.* 103 (2018) 550–564. <https://doi.org/10.2138/am-2018-6415>.
- [184] A. Kafalak, W. Kolodziejski, 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>.
- [185] C. W. Yang, T. M. Lee, T. S. Lui, E. Chang, A comparison of the microstructural feature and bonding strength of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings with hydrothermal and vacuum post-heat treatment, *Mater. Trans.* 46 (2005) 709–715. <https://doi.org/10.2320/matertrans.46.709>.
- [186] M. P. Ginebra, E. Fernández, E. A. P. De Maeyer, R. M. H. Verbeeck, M. G. Boltong, J. Ginebra, F. C. M. Driessens, J. A. Planell, Setting reaction and hardening of an apatitic calcium phosphate cement, *J. Dent. Res.* 76 (1997) 905–912. <https://doi.org/10.1177/00220345970760041201>.
- [187] Y. Maazouz, E. B. Montufar, J. Guillem-Marti, I. Fleps, C. Öhman, C. Persson, M. P. Ginebra, Robocasting of biomimetic hydroxyapatite scaffolds using self-setting inks, *J. Mater. Chem. B*. 2 (2014) 5378–5386. <https://doi.org/10.1039/c4tb00438h>.
- [188] 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>.
- [189] 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>.
- [190] I. Izquierdo-Barba, D. Arcos, Y. Sakamoto, O. Terasaki, A. López-Noriega, M. Vallet-Regí, High-performance mesoporous bioceramics mimicking bone mineralization, *Chem. Mater.* 20 (2008) 3191–3198. <https://doi.org/10.1021/cm800172x>.
- [191] K. A. Gross, C. J. Young, M. A. Beck, E. W. Keebaugh, T. J. Bronts, S. Saber-Samandari, D. P. Riley, Characterization and dissolution of functionalized amorphous calcium phosphate bilayers using single-splat technology, *Acta Biomater.* 7 (2011) 2270–2275. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.01.020>.
- [192] R. B. Heimann, Thermal spraying of biomaterials, *Surf. Coatings Technol.* 201 (2006) 2012–2019. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.04.052>.
- [193] S. Kuśnieruk, J. Wojnarowicz, A. Chodara, T. Chudoba, S. Gierlotka, W. Lojkowski, Influence of hydrothermal synthesis parameters on the properties of hydroxyapatite nanoparticles, *Beilstein J. Nanotechnol.* 7 (2016) 1586–1601. <https://doi.org/10.3762/bjnano.7.153>.
- [194] 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>.
- [195] 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>.
- [196] 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>.

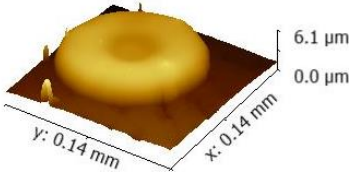
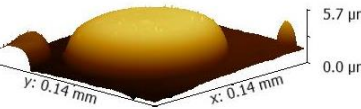
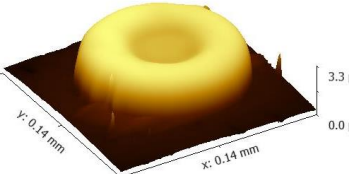
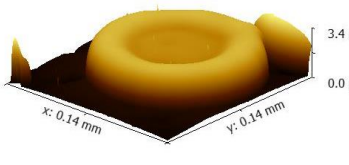
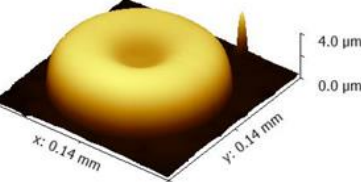
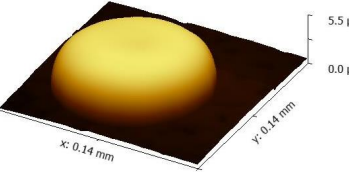
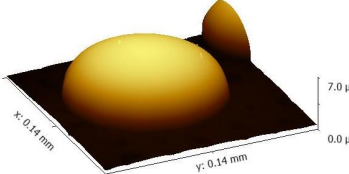
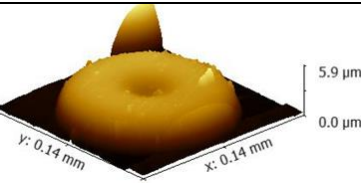
- [197] D. Ubele-Kalnina, M. Nakamura, K. A. Gross, Inter-Laboratory Study on Measuring the Surface Charge of Electrically Polarized Hydroxyapatite, *J. Funct. Biomater.* 14 (2023) 1–12. <https://doi.org/10.3390/jfb14020100>.
- [198] N. Horiuchi, J. Endo, N. Wada, K. Nozaki, M. Nakamura, A. Nagai, K. Katayama, K. Yamashita, Dielectric properties of stoichiometric and defect-induced hydroxyapatite, *J. Appl. Phys.* 113 (2013) 134905. <https://doi.org/10.1063/1.4799130>.
- [199] 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>.
- [200] 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>.
- [201] 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>.
- [202] A. Grunenwald, C. Keyser, A. M. Sautereau, E. Crubézy, B. Ludes, C. Drouet, Revisiting carbonate quantification in apatite (bio)minerals: A validated FTIR methodology, *J. Archaeol. Sci.* 49 (2014) 134–141. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2014.05.004>.
- [203] 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>.
- [204] 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>.
- [205] 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>.
- [206] 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>.
- [207] D. Aronov, R. Rosen, E. Z. Ron, G. Rosenman, Tunable hydroxyapatite wettability: Effect on adhesion of biological molecules, *Process Biochem.* 41 (2006) 2367–2372. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2006.06.006>.
- [208] 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 electret, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 1 (2009) 2181–2189. <https://doi.org/10.1021/am900341v>.
- [209] M. Lampin, R. Warocquier-Clerout, C. Legris, M. Degrange, M.F. Sigot-Luizard, Correlation between substratum roughness and wettability, cell adhesion, and cell migration, *J. Biomed. Mater. Res.* 36 (1997) 99–108. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1097-4636\(199707\)36:1<99::aid-jbm12>3.0.co;2-e](https://doi.org/10.1002/(sici)1097-4636(199707)36:1<99::aid-jbm12>3.0.co;2-e).
- [210] 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>.

PIELIKUMI

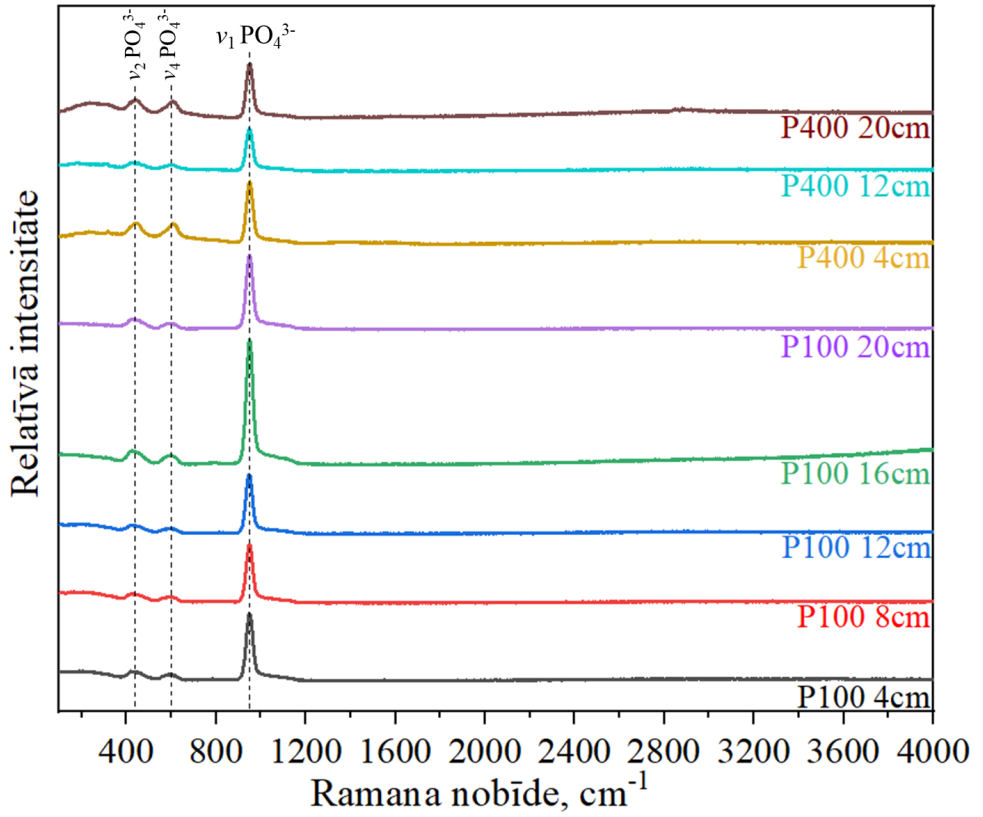
FTIR spektri uzņemti ar *Nujol* matricu: (a) *Nujol* eļļai un (b) *Nujol* eļļa sajaukta ar vakuumā karsētu zema kristāliskā satura CaP pārklājumu



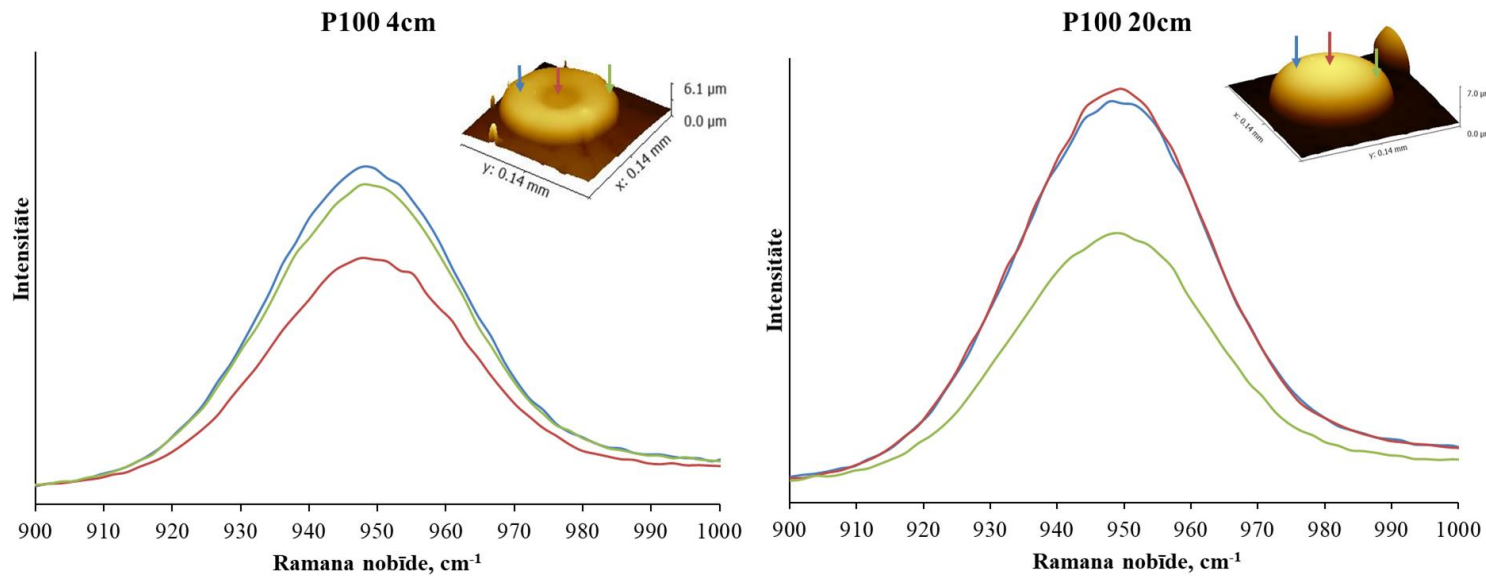
AFM attēli pilitēm pie dažādiem izsmidzināšanas attālumiem un substrātu temperatūrām

Izsmidzināšanas attālums	100 °C	400 °C
4 cm		
8 cm		
12 cm		
16 cm		
20 cm		

Ramana spektru salīdzinājums piltēm pie dažādiem izsmidzināšanas attālumiem un substrātu temperatūrām

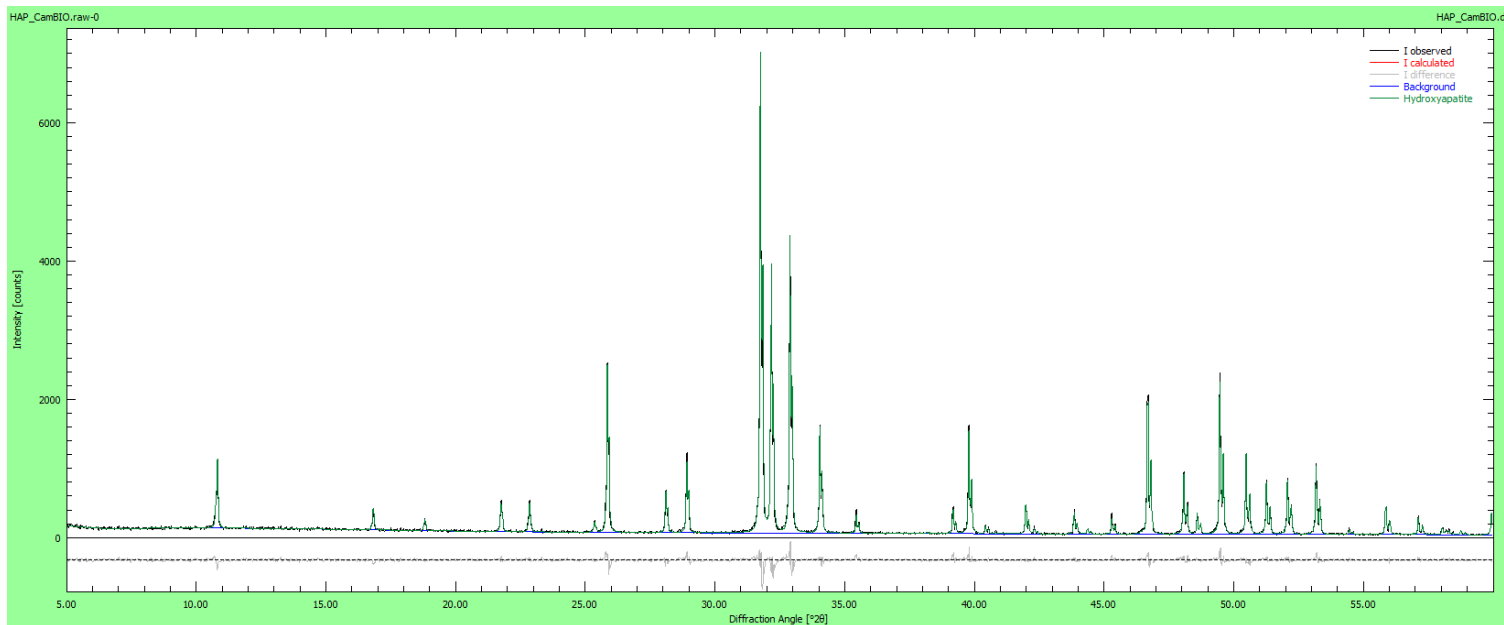


Pilišu Ramana spektru salīdzinājuma piemēri*



* Ar bultiņām atzīmētas vietas, kurās uzņemti spektri un krāsas atbilst konkrētajam spektram.

HAp izsmidzināšanas pulvera XRD Rītvelda analīze



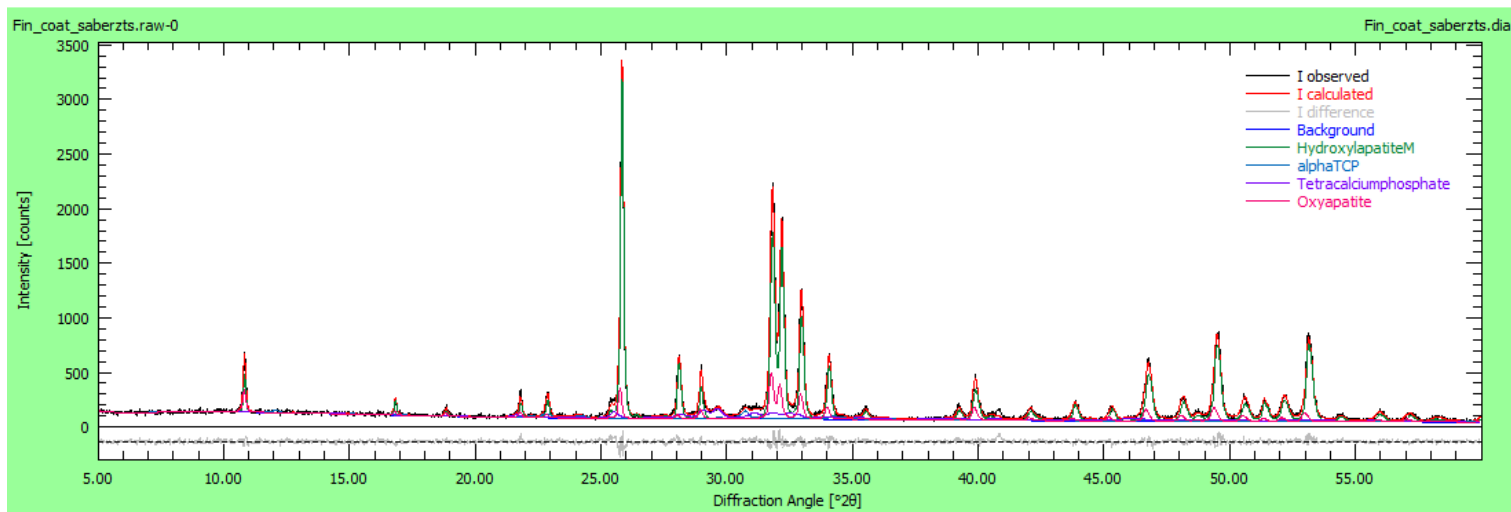
Fāze: HAp (100 %)

HAp kristalītu izmērs (001): 254 ± 6 nm

HAp kristalītu izmērs (100): 284 ± 9 nm

$R_{wp} = 9,70$ %, $R_{exp} = 8,73$ %, $X^2 = 1,23$

Saberzta orientēta HAp pārklājuma XRD Rītvelda analīze



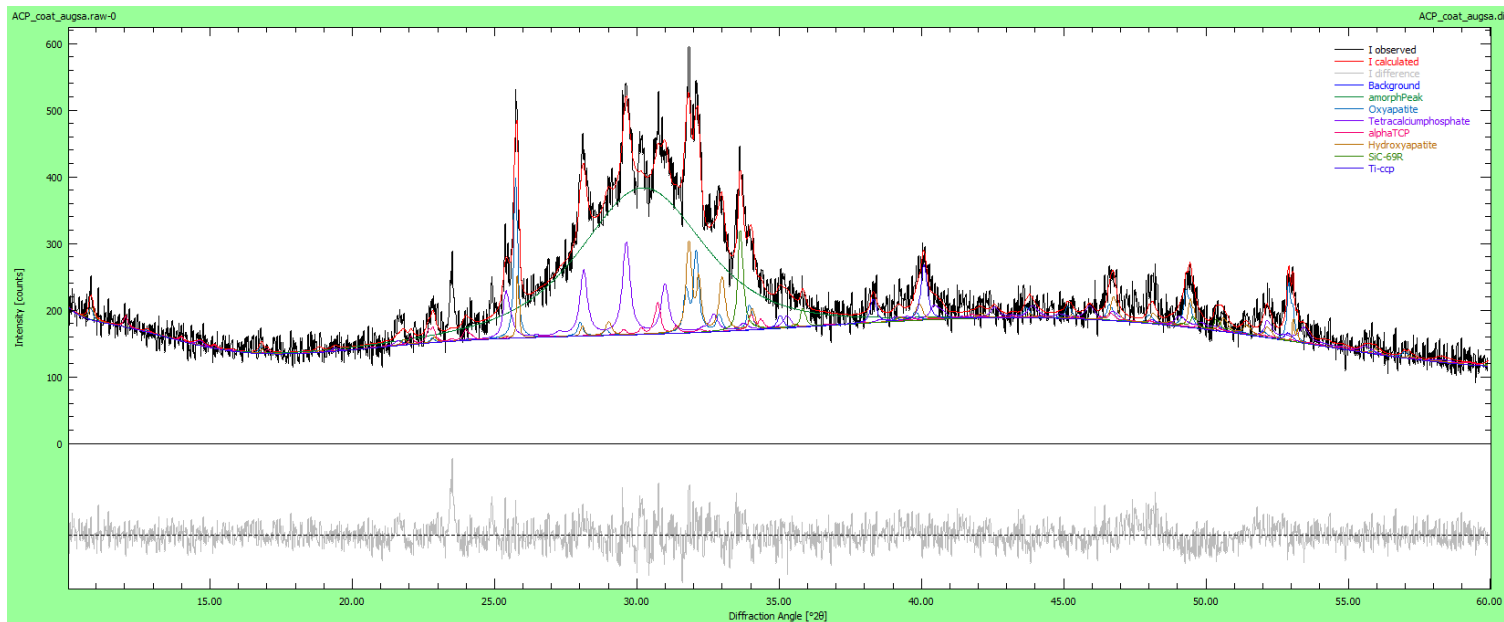
Fāze: HAp (69 %), OAp (14 %), *TTCP* (12 %), α -*TCP* (5 %)

HAp kristalītu izmērs (001): 299 ± 38 nm

HAp kristalītu izmērs (100): 299 ± 38 nm

$R_{wp} = 9,08$ %, $R_{exp} = 7,77$ %, $X^2 = 1,37$

Zema kristāliskā saturs CaP pārklājuma XRD Rītvelda analīze



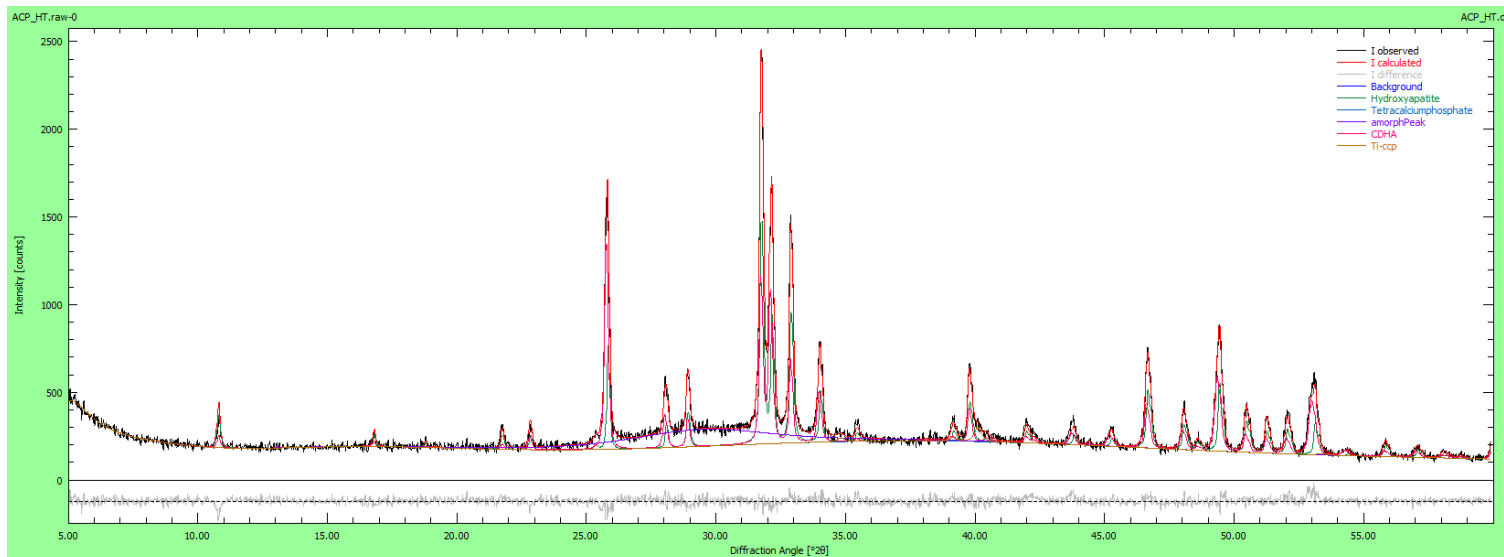
Kristāliskā fāze: *TTCP* (30 %), HAp (25 %), OAp (22 %), α -*TCP* (11 %), SiC (8 %), Ti (4 %)

HAp kristalītu izmērs (001): 70 ± 5 nm

HAp kristalītu izmērs (100): 67 ± 13 nm

$R_{wp} = 7,84$ %, $R_{exp} = 6,77$ %, $X^2 = 1,34$

HAp pārklājuma XRD Rītvelda analīze



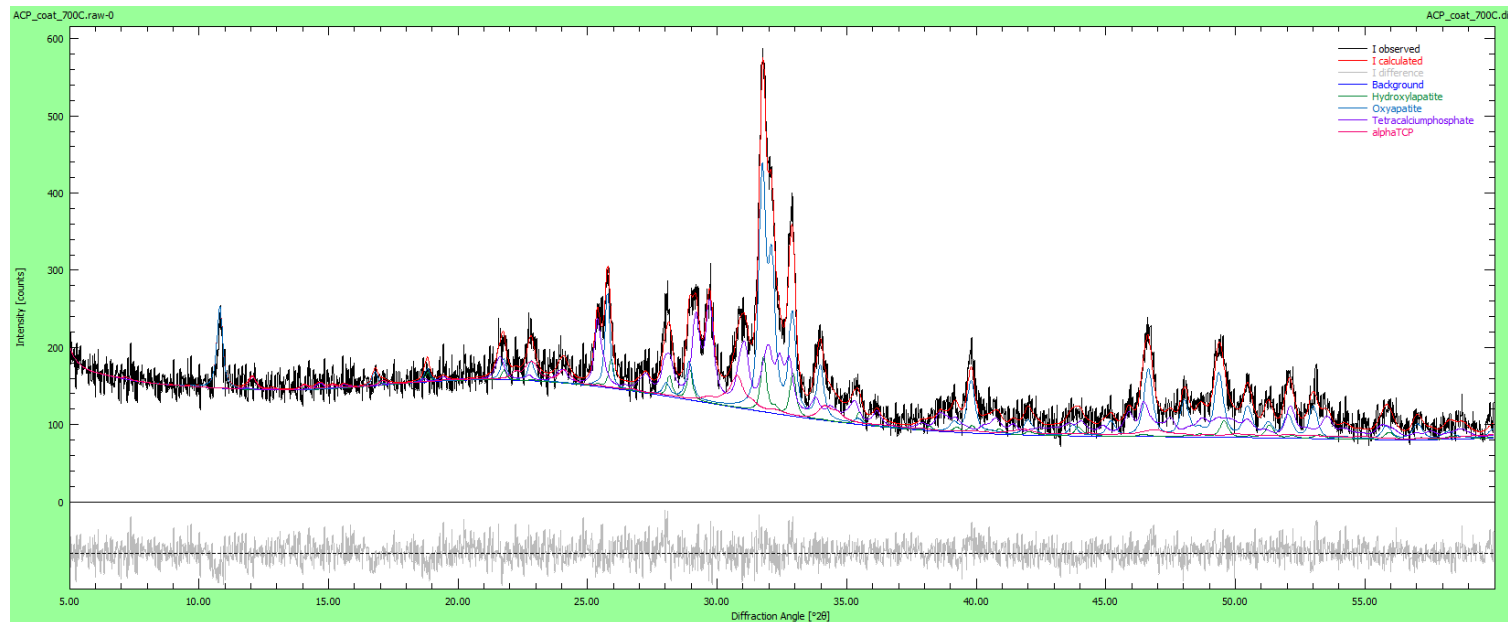
Fāze: HAp (51 %), *CDHAp* (48 %), *TTCP* (0 %), Ti (1 %)

HAp kristalītu izmērs (001): 118 ± 13 nm

HAp kristalītu izmērs (100): 75 ± 4 nm

$R_{wp} = 6,95$ %, $R_{exp} = 6,12$ %, $X^2 = 1,29$

Zema kristāliskā saturs CaP pārklājums izkarsēts vakuumā 60 min 700 °C



Fāze: *TTCP* (43 %), *OAp* (38 %), *HAp* (8 %), α -*TCP* (11 %)

$R_{wp} = 8,59 \%$, $R_{exp} = 7,93 \%$, $X^2 = 1,17$

TSDC pilno mērījumu un aprēķinu tabula

	Paraugs	Max. strāvas blīvums, nA/cm ²	Vidējais strāvas blīvums, nA/cm ²	Temperatūrā, °C	Vidējā temperatūra, °C	Lādiņa blīvums, μC/cm ²	Vid. Lādiņa blīvums, μC/cm ²	Aktivācijas enerģija, eV	Vidējā aktivācijas enerģija, eV
Pol-Depol. Tokija	Nr. 1	2,8	3,2 ± 1,2	487	472 ± 20	5,2	6,0 ± 1,6	0,73	0,69 ± 0,04
	Nr. 2	2,2		450		5,1		0,66	
	Nr. 3	4,6		480		7,8		0,69	
Pol. Rīga-Depol. Tokija	Nr. 1	2,8	2,9 ± 0,3	492	475 ± 19	6,2	6,3 ± 0,2	0,71	0,71 ± 0,02
	Nr. 2	3,2		455		6,5		0,73	
	Nr. 3	2,6		478		6,3		0,70	
Pol. Tokija-Depol. Rīga	Nr. 1	6,4	5,9 ± 0,4	456	470 ± 32	5,7	6,4 ± 1,2	0,71	0,74 ± 0,03
	Nr. 2	5,6		448		5,7		0,76	
	Nr. 3	5,8		507		7,8		0,74	
Pol-Depol. Rīga	Nr. 1	5,9	7,3 ± 2,1	479	456 ± 18	8,3	9,0 ± 1,4	0,71	0,72 ± 0,01
	Nr. 2	6,2		434		8,9		0,72	
	Nr. 3	6,6		458		10,9		0,72	
	Nr. 4	10,3		453		7,8		0,73	



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.