

RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE

ILONA PAVLOVSKA

**HIDROKSILAPATITA NANOPULVERU UN
KOMPOZITKERAMIKAS IEGŪŠANA AR
SOLA-GĒLA METODI**

Promocijas darba kopsavilkums

RĪGA 2006

Tēmas aktualitāte. Mūsdienās palielinās pieprasījums pēc implantiem, kas nodrošina kaula defektu aizpildīšanu un pieļauj noteiktu šūnu reakciju - ļauj kaulaudiem ieaugt implantā. Par šādu materiālu atzīta bioaktīvā keramika – hidroksilapatīts (HA), α - β -trikalcijs fosfāti (α -TCP, β -TCP), tetrakalcija fosfāts, biostikls. Keramikai mijiedarbojoties ar organisma audiem un piedaloties bioķīmiskajos procesos jābūt ne tikai pietiekoši blīvai un stiprai, bet arī ar noteiktu poru struktūru, kas nodrošinās kaula ieaugšanu implantā. Kā labākais materiāls atzīts HA, jo ir biosaderīgs ar kauliem un ķermenī ātri nešķīst un nesadalās. Taču tam ir sliktas mehāniskās īpašības, tāpēc HA neizmanto kā monolītu implantu, bet kā pārklājumu uz metāla (alumīnija, titāna un titāna sakausējumiem) vai silīcija substrātiem. HA pārklājumam jābūt ar savstarpēji savienotu poru struktūru, turklāt poru izmēriem jābūt ap 100 μ m diametrā, lai kaulaudi varētu ieaugt un nostiprināties pie implantā. No tā var secināt, ka pārklājumam jābūt vismaz 100 μ m biežam.

HA iegūst ar dažādām metodēm, kas nosaka hidroksilapatīta kristāliskuma pakāpi un graudu izmērus. Salīdzinot ar tradicionālajām pulveru saķepināšanas metodēm, sola-gēla process ir perspektīvākā metode keramisko materiālu iegūšanai. Izmantojot sola-gēla metodi, HA var iegūt pie zemākas sintēzes temperatūras, iegūtajam hidroksilapatītam ir augstāka homogenitātes pakāpe un mazāks piemaisījumu daudzums.

Iegūt materiālu ar lielu savstarpēji savienotu atvērtu poru daudzumu un vienlaicīgi pietiekamu mehānisko stiprību ir sarežģīti. Tāpēc pamatuzdevums bija izstrādāt biokeramiku ar dažādu poru izmēru un to sadalījumu. Šādai ceramicai ir vairākas priekšrocības, piemēram, dažādā izmēra poras rada vienmērīgu slodzes pārnēsi un līdz minimumam samazina sprieguma vairoga problēmu. Izmantojot nanotehnoloģijas, HA bāzētiem kompozītiem iespējams paaugstināt ķīmisko homogenitāti un mikrostrukturālo viendabību.

Liela daļa darba veikta, izstrādājot Eiropas Savienības 6. ietvara programmas projekta 'No hidroksilapatīta iegūts multifunkcionāls perkolēts keramisks materiāls' („Multifunctional percolated nanostructured ceramics fabricated from hydroxylapatite") NMP3-CT-2003-504937, PERCERAMICS uzdevumus. Eksperimentu veikšanai paraugi tika sūtīti 13 projekta partneriem:

- EROTHITAN Titanium Implants AG, Vācija (PERCERAMICS pielietojums bioimplantiem);
- Nacionālais Zinātniski Pētnieciskais Centrs, Francija (baktēriju imobilizācija uz PERCERAMICS);
- Ekonomikas Zinātņu un Valsts Pārvaldīšanas, Ungārija Budapeštas universitāte (raugu imobilizācija);

- Telavivas universitāte, Izraēla (elektriskā uzlādēšana, baktēriju imobilizācija)
- Latvijas Universitātes Mikrobioloģijas un biotehnoloģijas institūts, Latvija (raugu imobilizācija)
- Latvijas Atkritumu Saimniecības asociācija, Latvija (PERCERAMICS pielietošana apkārtējās vides attīrīšanas problēmu risināšanai);
- Lodzas Tehniskā universitāte, Polija (raugu un pienskābes baktēriju imobilizācija);
- Tomskas Medicīnas Akadēmijas Ortopēdijas un Medicīnas centrs, Krievija (PERCERAMICS ražošana, pirms klīniskā bioimplantu pārbaude);
- Krievijas Zinātnes akadēmijas Bioloģijas Matemātisko Problēmu Pētīšanas Institūts, Krievija (HA nanodaļiņu datoru modelēšana, uzlādēšanas un adhēzija/kohēzijas rakstura pētīšana);
- Valsts Žitomiras Tehniskā universitāte, Ukraina (PERCERAMICS rezultātu salīdzināšana);
- Abertau Dundee universitāte, Skotija (bioloģisko īpašību pētīšana);
- VIRECO Ltd, Ungārija (immobilizēto raugu pielietošana biofiltriem smago metālu sorbcijas procesiem).

Darba mērķis. Darbs virzīts uz divu galveno problēmu risināšanu, kas nosaka šūnu pielipšanas spēju pie materiāla virsmas un keramikas izmantošanas iespējas: porainība un materiāla izturība. Pirmajai problēmai- atbilstoša porainība -jānodrošina keramikas virsmas apgabalus ar poru izmēriem, kas piemēroti šūnu receptoriem. Poras veido kanālu tīklu, kurš atvieglo metabolītu maiņu ap pielipinātu piesaistīto šūnu. Materiāla izturība saistīta gan ar ķīmisko izturību dažāda pH šķīdumos, gan mehānisko izturību.

Uzdevumi. Darbs sastāv no četrām galvenajām sastāvdaļām, kurās risinātas sekojošas problēmas:

- hidroksilapatīta nanopulvera iegūšana, izmantojot šķīduma metodi, ka arī maļot iegūto pulveri planetārajās dzirnavās;
- HA keramikas ieguve, izmantojot nanoizmēra HA pulverus;
- sola-gēla sastāvu izstrāde, izmantojot TiO_2 - SiO_2 un ZrO_2 - TiO_2 - SiO_2 sistēmas;
- HA/sols kompozītās keramikas sastāvu izstrāde.

Eksperimentālajā daļā veikti pētījumi par dažādu hidroksilapatīta pulveru daļiņu izmēriem, sausi presētu pulveru termiskās apstrādes ietekmi uz saķepināto hidroksilapatīta keramiku un rezultējošo keramikas

struktūru, daļēji hidrolizētu alkoksīdu solu sastāvu izmantošanas iespējām un to ietekmi uz gala produkta struktūru un īpašībām.

Keramikas virsmas morfoloģija izvērtēta, pētot paraugus ar optiskās, atomu spēka un skenējošās elektronu mikroskopijas metodēm. Materiālu struktūras pētījumus veica izmantojot rentgendifrakcijas un infrasarkanās absorbcijas spektroskopijas analīzes metodes. Lai raksturotu iegūto materiālu mehāniskās īpašības, paraugiem noteikta spiedes stiprība, elastības modulis, tilpummasa un šķietamā porainība. Raksturojot paraugu ķīmisko izturību tika veikti pētījumi, kuros noteikta keramikas uzvedība dažādos pH šķīdumos laikā.

Pētīta īpašību atkarība no izmantota sastāva modificēšanas veida, kā arī no iegūšanas tehnoloģiskiem parametriem.

Zinātniskā nozīmība un galvenie rezultāti. Ar šķīduma metodi iegūtā hidroksilapatīta pulvera malšana planetārajās dzirnavās sniedz iespēju sasniegt nanoizmēra hidroksilapatīta pulverus, kuru daļiņu izmērs atkarībā no malšanas laika atrodas robežās no 10.00 μm (6 h) līdz 0.03 μm (24 h). Ar pulvera sijāšanu var atdalīt lielākās daļiņas un sasniegt dominējošo daļiņu izmēru robežās no 3 nm līdz 63 nm.

Paaugstinātus stiprības rādītājus presētai HA keramikai iespējams iegūt, presējot keramiku no dažāda izmēra pulveru maisījumiem.

Kompozītās keramikas sintēzei izstrādāti solu sastāvi un to ieguves metodes sistēmās $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ un $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$.

Izmantojot kompozītās keramikas pagatavošanai daļēji hidrolizētus alkoksīdu šķīdumus sistēmās $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ un $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ iegūta keramika ar teicamiem porainības un spiedes stiprības parametriem: $V_a = 34\%$, $\sigma = 730 \text{ MPa}$.

Pētījumi, kas saistīti ar virsmas aktīvās vielas piedevu izmantošanu apstiprināja to izmantošanas lietderību, veidojot vienmērīgāku poru sadalījuma struktūru, nodrošinot līdz 13 % augstāku šķietamo porainību, vienlaicīgi praktiski neietekmējot stiprības parametrus.

Konstatēts, ka žāvēšanas un apdedzināšanas režīms būtiski ietekmē kompozītās keramikas struktūru un īpašības. Lēns apdedzināšanas režīms (2 $^{\circ}\text{C}/\text{min.}$, ar lēnu temperatūras celšanas ātrumu apdedzināšanas sākumā - līdz 400-600 C) nodrošina iespēju iegūt HA keramiku ar hidroksilapatīta nanoizmēra daļiņām. Acīmredzot lēnās sildīšanas gadījumā, process saistīts ar sekundāro HA rekristalizācijas sekmīgu norisi, nodrošinot keramikas struktūras atbilstību hidroksilapatīta kristāliskajai fāzei.

Kompozītās keramikas gadījumā salīdzinājumā ar presēto HA pulveru keramiku, iespējams sasniegt līdz pat 38 reizes augstākus ķīmiskās izturības rādītājus dažādās pH vidēs stacionārajā un dinamiskajā ķīmiskās izturības noteikšanas režīmos.

Projekta PERCERAMICS „No hidroksilapatīta iegūts multifunkcionāls perkolēts keramisks materiāls” partneru rezultāti liecina, ka izstrādātajam materiālam ir plašas pielietojšanas iespējas medicīnā, pārtikas tehnoloģijā, vides ekoloģiskās situācijas uzlabošanā, ūdens attīrīšanas tehnoloģijās u.c.

Teorētiskais apkopojums. Apkopoti literatūras dati par biokeramikas īpašībām, hidroksilapatīta ieguves metodēm, žāvēšanas un apdedzināšanas procesu īpatnībām, kā arī biokeramisko pārklājumu iespējamām uznešanas metodēm, sola-gēla keramikas iegūšanas procesiem - hidrolīzi, kondensāciju un polimerizāciju, žāvēšanu un saķepšanu.

Aprakstītas SiO_2 , ZrO_2 un TiO_2 sola-gēla sistēmas, gan atsevišķās, gan apvienotās sistēmas, to īpašības un veidošanas iespējas. Galvenā vērtība veltīta pārejai sols-gēls un gēla veidošanās procesa izskaidrojumam. Apskatīta hidroksilapatīta mijiedarbība ar cilvēka organisma audiem, sairšana un kristalizācijas secība. Minēts plašs spektrs sola-gēla un biokeramisko materiālu pielietojšanas jomām un izmantošanas veidiem.

Saskaņā ar literatūras datiem varējām secināt, ka sola-gēla tehnoloģija ir progresīva metode. Salīdzinot ar pārējām metodēm, tā uzrāda labākās īpašības porainas keramikas un pārklājumu ieguvei, galvenokārt pateicoties relatīvi vienkāršam procesam, zemajām ražošanas izmaksām un visa procesa kontrolēšanas iespējam, ļaujot sintezēt konkrētam pielietojumam piemērotus materiālus. Patreizējā attīstības stadijā sola-gēla tehnoloģija dod vislielākās iespējas vadīt struktūras pārvērtības, kas norisinās stiklveida, keramisko un pārklājuma materiālu sintēzes laikā.

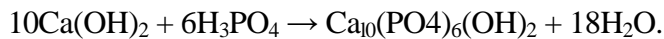
Biomedicīnas mērķis ir izstrādāt un attīstīt mākslīgus materiālus vai citiem vārdiem „aizstājējdaļas” cilvēku organismam, lai novērtētu, atjaunotu un uzlabotu fizioloģiskās funkcijas vai pagarinātu izdzīvošanas funkcijas un kvalitāti.

Literatūras dati liecina par hidroksilapatīta keramikas perspektīvu pielietojšanu ortopēdiskajā ķirurģijā. Nepieciešams turpināt dažādu veidu hidroksilapatīta keramikas izpēti praktiskai pielietojšanai saskaņā ar tās fizikāli-ķīmiskiem raksturlielumiem.

Vispasaules biomateriālu apgrozījums katru gadu ir ap 50 miljardi Eiro (katru gadu apgrozījuma pieaugums var sastādīt 8-40 %).

Pētījumu metodes. Pētījumiem tika izmantoti divu veidu HA pulveri (pirmais tika mehāniski ķīmiski sintezēts, otrs - sintezēts ar šķīduma metodi). HA pulveris tika iegūts ar šķīduma (H.Aoki) paņēmieni

(literatūra) - kalcija hidroksīda ūdens suspensijas $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ reakcija ar fosforskābes $[\text{H}_3\text{PO}_4]$ šķīdumu:



HA keramikas iegūšanai izmantoja sauso pulveru presēšanu (ar divu izmēru formām diametrs - 5 mm (mazās tabletes) un diametrs - 10 mm (lielās tabletes)). Presēšanu veica ar divpakāpju pulveru sablīvēšanu, pielietojot galda presi ar rokas hidraulisko pievadu (SPRUT 10/185, Latvija). Pēc presēšanas keramikas sagataves tika saķepinātas 1100 °C temperatūrā ar temperatūras pacelšanas ātrumu 5 grad./min un izturēšanu maksimālā temperatūrā 1 stundu.

Lai iegūtu solus sistēmās $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ un $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ tika izmantoti reaģenti ar marku "ķīmiski tīrs", "tīrs analīzei": tetraetilortosilikāts 98% ($\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$ - TEOS, ACROS), titāna (IV) izopropoksīds 98% ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$ - TiPr^i , ACROS), titāna (IV) etoksīds 33-35% ($\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Ti}$ - TiEt , ACROS), cirkonija (IV) izopropoksīds 98% ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Zr}$ - ZrPr^i , ACROS), izopropanols ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ - nPrOH, ACROS), butanols ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ - BtOH), etanols ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ - EtOH), ledus etiķskābe (CH_3COOH - HOAc, ACROS), skābeņskābe ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ - skābeņskābe, Reahim), glicerols ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ - G., Reahim), etilēna glikols ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ - EG., Fluka) un smalki dispersas piedevas: SiO_2 (\emptyset - 0.007 μm , ACROS), ZrO_2 (\emptyset - 0.325 μm , ACROS) un TiO_2 (\emptyset - 0.325 μm , ACROS).

Lai iegūtu gēlus, šķīdumu pagatavošanai tika lietoti reaģenti dažādās molārās attiecībās. Darbā apskatīti soli, kas iegūti plašā izejas komponentu sastāva diapazonā $x\text{ZrO}_2\text{-yTiO}_2\text{-(100-x-y)SiO}_2$ ($x = 10\text{-}60$ (mol%), $y=15\text{-}40$ (mol.%) un $x\text{TiO}_2\text{-(100-x)SiO}_2$ ($x = 10\text{-}90$ mol.%) sola-gēla sistēmās ar etil-, izopropil- un butilspirtu, pievienojot ūdeni, vai bez tā, ka arī izmantojot modificējošas piedevas: skābeņskābi, augsti dispersus, TiO_2 , ZrO_2 un SiO_2 pulverus.

Solu viskozitātes mērījumiem tika izmantots rotācijas viskozimētrs VT550 (Thermo Haake Electron corporation, Vācija) ar sensoru MV-DIN. Lietotie bīdes ātrumi: ~ 100-800 apgr/min. (ātruma reizinājums ar vienu no sensora ģeometriskajiem parametriem). Solu gelēšanas laiku T_{gel} noteica kā laiku, kad sagāžot par 90° leņķi trauku, kurā veidojas gēls, tas vairs neizmaina savas virsmas stāvokli attiecībā pret trauka sienām.

Pagatavojot sola-gēla matricas HA kompozītās keramikas iegūšanai, tika izvēlēti daži no izpētītajiem solu sastāviem sistēmās $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ un $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$. Lai iegūtu sola-gēla keramiku ar spilgti izteiktu kanālu tīklu un lielāku poru izmēru salīdzinājumā ar presētu HA keramiku, tika izmantotas dažādas HA/sols tilpuma attiecības: 1:10, 1:4, 1:3, 2:3, 1:2, 4:1; 1:1; 2:1, 3:2; 3:1; 4:1, 10:1. Iegūtie kompozītie sastāvi

tika ielieti cilindriskās polimērmateriāla formās (diametrs 30 mm, augstums 50 mm) un žāvēti 60 °C temperatūrā 72 h un pēc tam apdedzināti dažādās temperatūrās līdz 1100 °C.

Rentgenfāžu (RTg) analīze veikta ar rentgendifraktometriem DRON-3 un DRON-6 (Krievijas Federācija) palīdzību, izmantojot vara katoda (Cu) K_{α} starojumu. Paraugus pirms RTg analīzes izturēja pie dažādām temperatūrām, smalki saberza ahāta pietā un pielīmēja pie stikla plāksnītes ar PVA līmi. Fāžu identificēšanu veikt pēc ASTM rentgenometriskās kartotēkas datiem.

Infrasarkano staru spektroskopijas (IS) mērījumiem tika izmantota iekārta Specord 75 IR (Cari Zeiss, Vācija), spektri uzņemti diapazonā 1600 cm^{-1} - 400 cm^{-1} IS spektra uzņemšanai paraugus sagatavoja tabletes formā, sapsesējot pētāmo vielu kopā ar KBr pulveri.

Diferenciāli Termiskā analīzes (DTA). pētījumus veicām ar MOM (Pauling-Pauling, Ungārija) derivatogrāfu. Paraugu iesvars DTA pētījumiem bija 0.3 - 0.6 g, temperatūras celšanas ātrums - 5 °/min.

Lai noteiktu apdedzināta parauga lineāro izmēru maiņu izstrādājumu apdedzināšanas laikā, tika mērīti paraugu apdedzināšanas sarukumi. Paraugu lineāros izmērus noteicām, izmantojot mikrometru (Mitutoyo Digimatic micrometer, Japāna). Apdedzināšanas sarukums izteikts procentos no izžāvētā parauga diametra un augstuma.

Keramikas porainības noteikšanai izmantojām LVS EN 623-2 standartā aprakstīto metodi, kas pamatojas uz Arhimeda principu.

Izmantojot optisko mikroskopu raksturojām paraugu graudu formu, virsmas raupjumu un frakciju sadalījumu. Pētījumus veicām ar stereomikroskopu M 420 (Leica Wild Makroskop, Šveice) un digitālo kameru Leica DC Camera (pie 20 un 40 kārtīga palielinājuma). Iegūto datu analīze veikta, izmantojot programmu Image-Pro Plus 5.

Hidroksilapatīta paraugu ķīmiskā izturība tika noteikta, izturot keramikas paraugus noteikta pH ūdens šķīdumos (statiskā metode) un maisot keramikas paraugus šķīdumos (dinamiskā metode) ar dažādu pH vērtību (pH - 2, 4, 6, 8). Skābo šķīdumu pagatavošanai izmantojām HCl, un bāziskās vides sasniegšanai - NaOH. Maisīšanai izmantots magnētiskais maisītājs (VELP Scientifica, Itālija). Paraugu izturēšanas laiks šķīdumā bija 1 st. ar maisīšanas ātrumu 5. Paralēli vienai daļai pētījumu, kuri veikti istabas temperatūrā, eksperimenti veikti arī, apvienojot maisīšanu ar sildīšanu līdz 60 °C temperatūrai.

Atomu spēka mikroskopijas pētījumiem (ASM) tika izmantota iekārta CP II Scanning Probe Microscope (VEECO, ASV). Mērījumiem izmantoja kontakta un punktēšanas režīmus. Kā svārstošās svārsta uzgaļus izmantojām Veeco Nano-probe Si_3N_4 uzgaļus ar spēka konstantēm 40

N/m un 0.9 N/m. Punktēšanas režīmam izmantoja sekojošus parametrus: svārstošās sviras garums 125 μm , mērījumu laikā pieliktā rezonanses frekvence bija 300 kHz, kontakta režīmam - svārstošās sviras garums 250 μm , mērījumu laikā pieliktā rezonanses frekvence 25 kHz. Mērījumiem gan kontakta, gan punktveida režīmā uzgaļa rādiuss un spriegums bija 10 nm un 1.1 V attiecīgi. Mērītie paraugu laukumi bija 30×30, 25×25, 10×10 5×5 un 1×1 μm^2 .

Kserogēlu un kompozītceramikas paraugu morfoloģiskie pētījumi, ka arī HA pulveru izmēru noteikšana veikti arī ar skenējošo elektronu mikroskopu T200 - JEOL (Japāna). Paraugi pētījumiem tika pārklāti ar oglekļa kārtiņu augstā vakuumā un ar Au/Pd kārtiņu, izmantojot uzputināšanas metodi.

Materiālu spiedes izturību un elastības moduli E_T noteicām ar UTS 100 (Krievijas Federācija) universālo testēšanas iekārtu saskaņā ar EN ISO 527 pie deformācijas ātruma 5 mm/min.

Virsmas hidrofobiskums tika pētīts, nosakot destilētā ūdens piliena kontakta leņķi uzreiz saskaroties ar parauga virsmu (slapināšanas leņķis noteikts Tel-Avivas universitātē, Inženierijas fakultātē, Elektrotehnikas un elektronikas departamentā (projekta ESF STRP504937-1 „PERCERAMICS" ietvaros)). Optiskā slapināšanas pārbaude veikta ar Olympus MX-50 mikroskopu (ASV) apgādātu ar iebūvēto kameru un digitālo foto uzņemšanas programmu. Slapināšanas noteikšanas procedūra veikta kamerā ar pastāvīgu temperatūru 26 °C un relatīvo mitrumu 45±5 %.

Rezultāti un to izvērtējums.

Eksperimentālā daļa I: Hidroksilapatīta nanopulveru iegūšana.

Darbā salīdzināti ar divām dažādām metodēm (mehāniski ķīmisko un šķīduma - H.Aoki) iegūtie hidroksilapatīta pulveri un no tiem iegūtā HA keramika. Ar šķīduma metodi iegūtais hidroksilapatīta $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ pulveris pēc 72 stundu žāvēšanas 1,6, 12, 18, 24 un 36 stundu laikā tika smalcināts korunda planetārajās dzirnavās. 1.tabulā apkopoti izmantoto HA pulveru apzīmējumi.

Otrā veida hidroksilapatīta pulveris tika sintezēts Krievijas Federācijas Medicīnas Akadēmijas Ortopēdijas un medicīnas centrā, izmantojot mehāniski ķīmisko metodi.

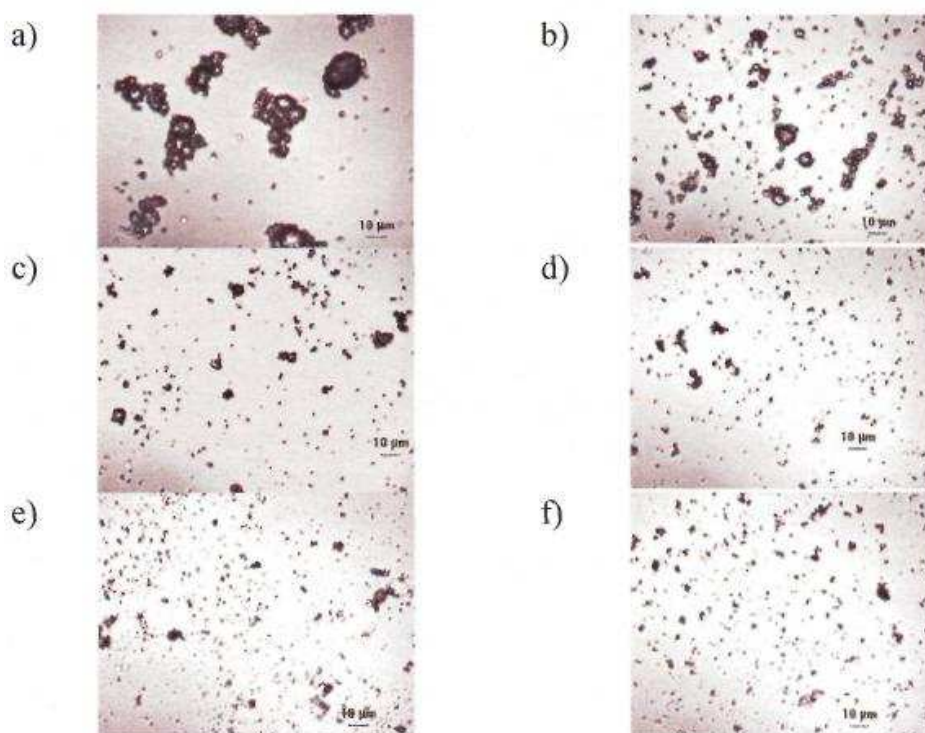
Tiek uzskatīts, ka hidroksilapatīta un trikalcija fosfātu pulveru sasmalcināšana, izmantojot bumbu dzirnavas, paaugstina pulveru reaģētspēju un samazina keramikas sintēzes temperatūru [1]. Tādēļ tika veikta iegūtā HA pulvera sasmalcināšana planetārajās korunda bumbu dzirnavās sausā veidā.

1.tabula

Ar šķīduma metodi sintezēto HA pulveru apzīmējumi un to ieguves apraksts

Pulvera apzīmējums	Pulveru malšanas ilgums, h
HA	HA pulveris izžāvēts 72 h, smalcināts ahāta piestā
6h	HA pulveris malts planetārajās dzirnavās 6 stundu laikā
12h	HA pulveris malts planetārajās dzirnavās 12 stundu laikā
18 h	HA pulveris malts planetārajās dzirnavās 18 stundu laikā
24 h	HA pulveris malts planetārajās dzirnavās 24 stundu laikā
24hS	HA pulveris malts planetārajās dzirnavās 24 stundu laikā un izsijāts caur 0.063 μm sietu
36 h	HA pulveris malts planetārajās dzirnavās 36 st. laikā
6+24 h	6 h un 24 h pulveru maisījums (50/50)

Optiskas mikroskopijas dati liecina par efektīvu HA aglomerātu noārdīšanu (1.att).



***1.att.** Ar šķīduma metodi iegūta HA pulveru optiskas mikroskopijas attēli
Malšanas laiks planetārajās bumbu dzirnavās: a) - 1 h; b) - 6 h; c) - 12 h;
d)-18h;e)-24h;f)-36h*

Daļiņu izmēru mērījumi parādīja, ka ilgstoša malšana palielina daļiņu polidispersitāti. Ja pēc 6 stundu malšanas 87 % no novērotajām

daļiņām bija ar izmēru no 5-7.5 μm un pārējās ar izmēru lielāku par 7.6 μm , tad 36 stundu ilgas malšanas rezultātā iegūtas 17 % daļiņas ar izmēru no 3.6-5.0 μm , 27 % ar izmēru 5.1-6.5 μm , 45 % ar izmēru 6.6-7.9 μm un 11 % ar izmēru, kas lielāks par 7.9 μm . Sākotnējo HA aglomerātu noārdīšana notiek 6-18 stundu ilgas malšanas laikā. Optiskās un elektronu mikroskopijas rezultāti apstiprina literatūrā aprakstīto novērojumu par ilgstošas malšanas izraisīto reaglomerāciju [22].

2.tabulā var izsekot ar SEM analīzi noteiktās pulveru daļiņu izmērus.

2.tabula

Pulveru daļiņu izmēri, noteicot ar SEM metodi

Parauga nr.	Pulveru daļiņu izmēri, mērot ar SEM, nm
6h	300 nm- 10.00 μm
12h	50 nm - 200 nm
T8h	50 nm- 150 nm
24h	30 nm- 100 nm
24hS	3 nm - 63 nm
36h	30 nm - 900 nm

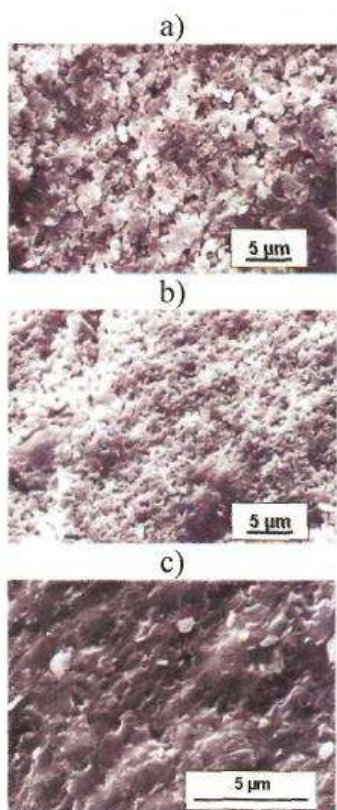
Eksperimentālā daļa II: HA keramikas ieguve, izmantojot nanoizmēra HA pulverus. Lai iegūtu priekšstatu par mehāniski aktivēto, dažādas dispersitātes pakāpes HA pulveru piemērotību keramisku materiālu ieguvei, pēc malšanas bumbu dzirnavās tie tika žāvēti 100 °C temperatūrā 72 stundas. Izžāvētos un dažādu laiku maltos HAp pulverus presēja tabletēs ar diametru 5 mm un biezumu 2-3 mm pie 250 un 375 MPa. Tabletes apdedzināja 800, 1000, 1100 un 1200 °C temperatūrās, izturot paraugu pie šīm temperatūrām 1 h.

Skenējošās elektronu mikroskopijas rezultāti apliecināja HA pulveru malšanas lietderību keramisko materiālu poru struktūras veidošanā (2.,3. attēli). Pulvera daļiņu izmērs nosaka gan nanoizmēra (mikroporas) gan mikrometru (makroporas) izmēra poru veidošanos keramikas saķepšanas procesā.

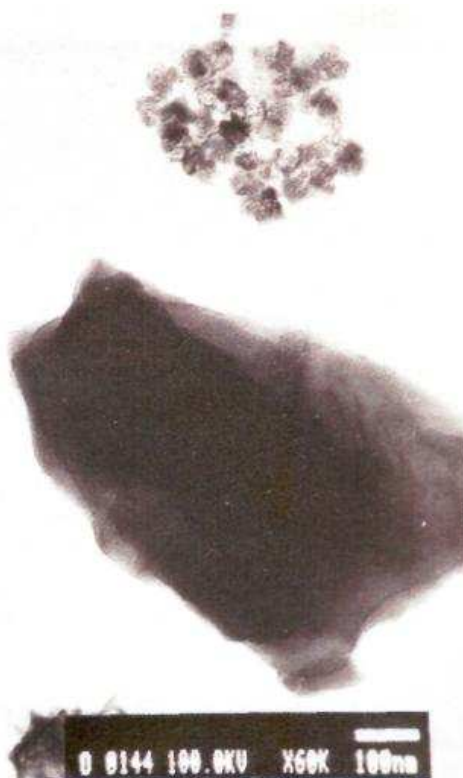
Optiskās un skenējošās mikroskopijas pētījumu rezultāti deva iespēju salīdzināt no dažādi sintezētajiem HA pulveriem (24hS, 6h, T36, 29A, 33M un 31SM) presētās keramikas virsmas morfoloģijas īpatnības, kas saistītas ar mikro un makro poru klātni.

Mikrobioloģisko pētījumu rezultāti, kurus veica PERCERAMICS projekta partneri (Nacionālais Zinātniski Pētnieciskais Centrs (Francija), Budapeštas universitāte un VIRECO Ltd. (Ungārija), Telavivas

universitāte (Izraēla), Mikrobioloģijas un biotehnoloģijas institūts, Atkritumu Saimniecības asociācija (Latvija), Lodzas Tehniskā universitāte (Polija), Abertau Dundee universitāte (Skotija)) uzrādīja keramikas materiālu 24hS un 29A atbilstību konkrētiem šūnu vai baktēriju tipu izmantošanas mērķiem, kas saistāms ar makroskopisko poru klātieni.



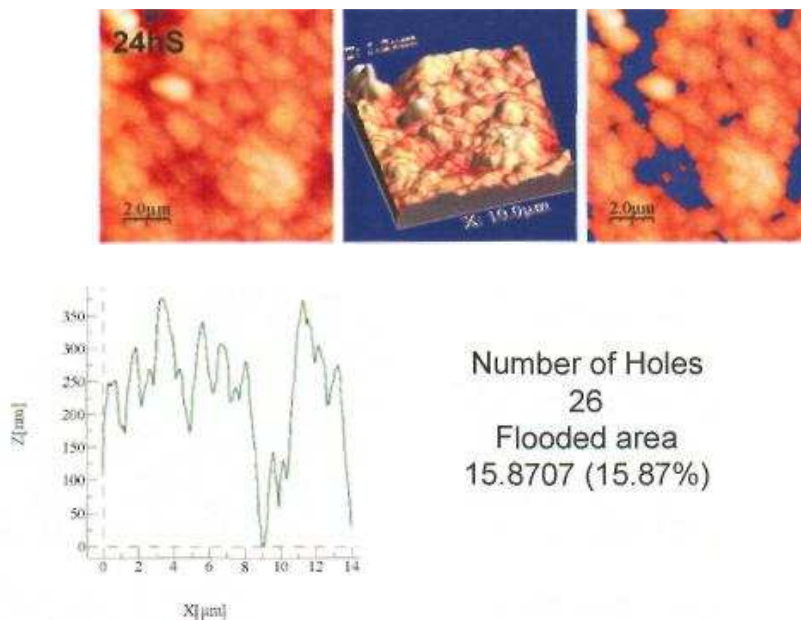
2.att. SEM analīzes rezultāti 1100 °C apdedzinātai HA keramikai (paraugu lūzums) pagatavotai no pulveriem ar malšanas laiku:
a)- 6 h; b) - 36 h; c) - 24hS



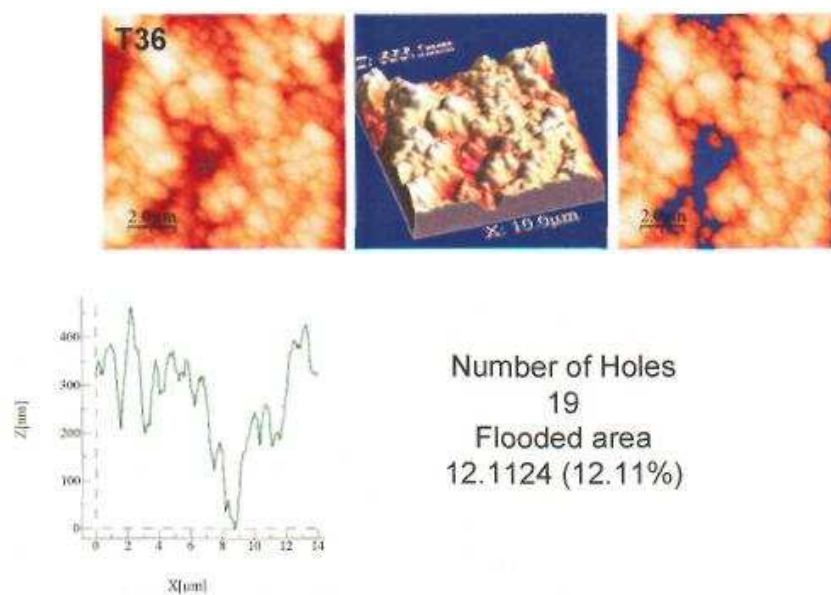
3.att. Skenējošās elektronu mikroskopijas uzņēmums 24hS pulverim, kas izmantots keramikas pagatavošanai.

Šis fakts apstiprināja to, ka maļot hidroksilapatītu, kas sintezēts ar šķīduma metodi, iespējams iegūt pulveri ar līdzīgiem daļiņu izmēriem un ķīmisko aktivitāti kā mehāniski ķīmiskās HA pulveru pagatavošanas gadījumā. Sintezētās keramikas porainības noteikšanai tika izmantota arī atomu spēka mikroskopijas attēlu analīzes metode. ASM attēlu analīzes

rezultātā iegūtie porainības dati (3.tabula) labi sakrīt ar standarta metodes izmantošanas gadījumā noteikto porainību. Izņēmums ir 24hS keramika, kurai „ASM porainība” ir vairāk kā divkārt lielāka. Tas norāda uz galvenokārt nanoizmēra poru klātesamību materiālā, kuras nevar konstatēt ar keramikas porainības standarta noteikšanas metodi. Keramikas tilpuma masas rādītāji apstiprina šo spriedumu.



4.att. 24 h keramikas atomu spēka mikroskopijas attēla analīzes rezultāti (1100°C)



5.att. T36 keramikas atomu spēka mikroskopijas attēla analīzes rezultāti (1100°C)

Porainības rezultātu salīdzinājums

Metode Parauga apzīmējums	Porainība, % (porainība noteikta saskaņā ar LVS EN623-2)	Porainība, % (porainība noteikta, izmantojot ASM un programmas nodrošinājumu „Image Processing and Data Analysis Version 2.1.15”)
6h	14	17
24hS	7	16
T36	11	12
31SM	20	21
33M	20	20

Apdedzinot hidroksilapatīta keramiku, ļoti svarīgu lomu spēlē apdedzināšanas režīms. Keramikai ar ātro apdedzināšanas režīmu (5 °C/min.) ir mazāk makroporu taču gala produkts satur nelielu (10-50 %) trikalcija fosfāta fāzes daudzumu. Lēna temperatūras paaugstināšanas procesa gadījumā (apdedzināšanas sākumā līdz 400-600 °C - 2° C/min.), iespējams nodrošināt HA daļiņu izveidi lineāru veidojumu formā, vienlaicīgi pieaugot makroporu daudzumam.

Paraugiem presētiem no dažāda smalkuma pakāpes pulvera, tika noteikta porainība un šķietamais blīvums. Rezultāti liecina par iespēju mērķtiecīgi mainīt keramikas porainību, mainot HA graudu izmērus. Blīvākie paraugi tika iegūti no 24 h malta (2.51 g/cm³) un 24hS (3.01 g/cm³) HA pulvera. Sakarību starp pulvera daļiņu izmēru, kas izmantots keramikas ieguvei, un pie 1100 °C apdedzinātās keramikas porainības un blīvuma rādītājiem praktiski neiespējami novērtēt, ja neņem vērā, kādās robežās atrodas izmantoto HA daļiņu izmēri.

1100 °C temperatūrā apdedzinātai keramikai no vissmalkākā 24hS pulvera iegūta viszemākā makroporainība 7 % (skat. 4.tabulu). SEM pulvera daļiņu izmēru noteikšanas rezultāti liecina par nanodaļiņu izmēru šauru izkliedi - no 3 līdz 63 nm (2. tabula). Līdzīgi arī keramikai, kura sintezēta, izmantojot ar šķīduma metodi iegūto un malto HA (sastāvi 6h, 12h, 18h, 24h), izmantoto daļiņu izmēri atradās robežās no 30 līdz 200 nm. Visi šie paraugi uzrāda paaugstinātus tilpummasas (virs 2.0 kg/cm³) un spiedes stiprības rādītājus (no 150-350 MPa). Savukārt nevienam no keramikas paraugiem, kas sintezēti, izmantojot mehāniski ķīmisko sintezētos pulverus, nav konstatēti tilpummasas rādītāji, kas pārsniegtu 1.7 kg/cm³. Tiem ir arī zemāki stiprības rādītāji un lielāka porainība.

Porainības rezultātus noteicām arī pēc termiskās apstrādes slīpētiem (skat. 4.tabulu, slīpēto paraugu rezultāti parādīti iekavās) paraugiem (slīpētā virsma tika rūpīgi notīrīta no slīpēšanas putekļiem).

4.tabula

Ar šķīduma metodi iegūtā hidroksilapatīta presētas keramikas fizikāli mehāniskās īpašības (iekavās parādīti slīpēto paraugu porainības rezultāti)

Parauga apzīmējums	Fizikāli/mehāniskās īpašības			
	Porainība, %	Tilpummasa, g/cm ³	Spiedes stiprība, MPa	Elastības modulis, GPa
1h	21(21)	1.49	50	0.9
6 h	14(14)	1.54	180	2.8
12h	14(15)	2.21	150	2.3
18h	12(12)	2.35	150	2.3
24h	12(13)	2.51	210	3.1
24hS	7(7)	3.01	350	2.2
36h	12(13)	2.36	250	2.3
24+6h	10(14)	2.41	410	6.2

Jāatzīmē, ka veidojot ar šķīduma metodi sintezēto pulveru maisījumus (24+6h), izdevies sintezēt keramiku, kuras stiprība sasniedz 410 MPa. Smalkākās daļiņas veicinājušas efektīvāku sablīvēšanos presējot un rekristalizācijas procesus apdedzināšanas laikā.

5.tabula

Ar mehāniski ķīmisko metodi un šķīduma metodi iegūto HA presēto pulveru keramikas (1100°C) poru izmēri (SEM)

Parauga nr.	Keramikas poru izmēri, mērot ar SEM	Parauga nr.	Keramikas poru izmēri, mērot ar SEM
29A	140 nm- 2.80 μm	6h	100nm-6.30 μm
24A	50 nm-2.50 μm	12h	160 nm-2.50 μm
31SM	300 nm-12.00 μm	18h	120 nm-4.00 μm
33	600 nm-12.00 μm	24h	50 nm-2.50 μm
33IVI	600 nm-12.00 μm	24hS	50nm-1.40 μm
T36	50 nm-2.60 μm	36h	10nm-2.10 μm

Iegūtie rezultāti pārlicinoši norāda uz nanodaļiņu paaugstināto ķīmisko aktivitāti. Jāatzīmē, ka iespējama mehāniski ķīmiski sintezēto pulveru pasivācija un aglomerācija, ko var izraisīt HA daļiņu pēcsintēzes ilgstošas uzglabāšanas periods pirms to formēšanas un apdedzināšanas.

5.tabulā doti keramikas poru izmēri, kas noteikti ar SEM analīzes metodi. SEM rezultāti liecina, ka porainība mainās robežās no 10 nm līdz 12µm. Izmantojot ar divām dažādām metodēm sintezētos HA pulverus 24hS - 3-63 nm (šķīduma metode) un T36 - 3-50 nm (mehāniski-ķīmiskā metode) izdevās iegūt hidroksilapatīta keramiku ar līdzīgiem poru izmēriem. Keramikai, kas tika pagatavota no šiem pulveriem poru izmēri atrodas robežās no 50 nm līdz 1.40 µm un no 50 nm līdz 2.60 µm, attiecīgi.

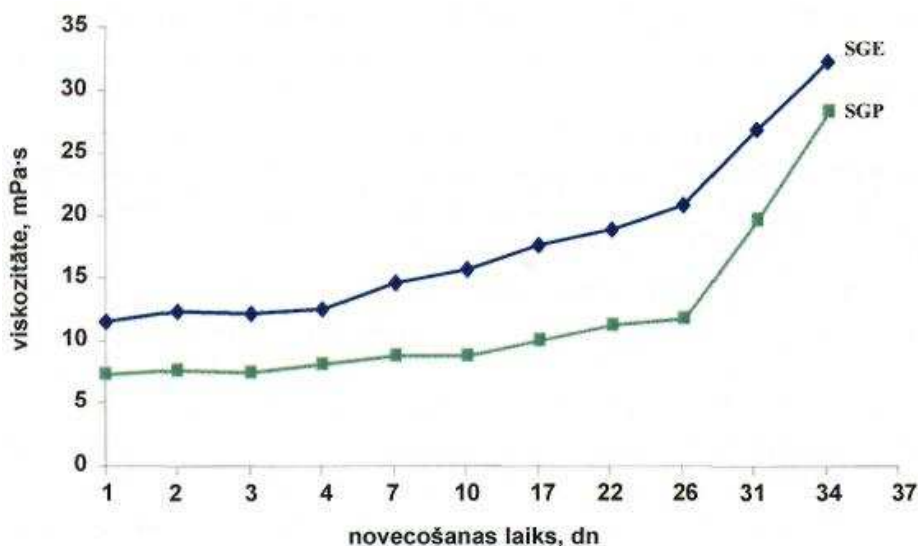
Tā kā kaulu implantu materiāliem nepieciešami ne tikai labi biosaderības rādītāji, bet arī specifiska poru struktūra, turpmākie pētījumi tika veltīti alkoksīdu izmantošanai, nolūkā modificēt HA keramikas poru struktūru, saglabājot mehānisko stiprību.

Eksperimentālā daļa III: Sola-gēla sastāvu izstrāde. Šajā eksperimentālajā darba sadaļā poru struktūras veidošanai papildus HA pulverim, kā otrā komponente, izmantoti daļēji hidrolizēti $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ un $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ soli. Iepriekšējo gadu pētījumi pierādījuši hidrolizētu alkoksīdu daudzkomponentu solu izmantošanas perspektivitāti vadāmas poru struktūras veidošanai [2,3]. Tā kā šī darba rezultātus plānots izmantot, veidojot ne tikai porainu keramiku, bet, turpmāk, arī porainus pārklājumus titānam un tā sakausējumiem, jāatzīmē TiO_2 un ZrO_2 oksīdu pozitīvā ietekme uz titāna sakausējuma un HA pārklājuma robežvirsmas stiprināšanu, veicinot ķīmisko saišu veidošanos [4]. Bez tam TiO_2 nanodaļiņas izmantojamas baktericīdiem mērķiem [5].

Solu viskozitāte tieši saistīta ar solu gelēšanu, kad klāsteri aug, pateicoties hidrolīzes un polikondensācijas rezultātā izveidojušos polimēru kondensācijai vai daļiņu agregācijai līdz klāsteri saaug savā starpā. Izveidojas saites starp klāsteriem, veidojot gigantisku klāsteri, kuru sauc par gēlu. Gigantiskais augošais klāsters sasniedz tā trauka, kurā tas aug izmērus un ja sagāž trauku, solu (precīzāk - gēlu) nevar vairs izliet no tā. Momentā, kad izveidojas gēls, daudzi klāsteri vēl arvien atrodas sola fāzē. Nesavienojušies klāsteri pievienojas režģim un gēla stīvums pieaug līdz ar to pievienošanas. Saskaņā ar šo aprakstu, gēls parādās, kad izveidojas pēdējā saite starp diviem lieliem klāsteriem, izveidojot augošo gigantisko klāsteri. Šī saite ir atbildīga par gēla elasticitāti, izveidojot nepārtrauktu cietu režģi. Solu viskozitāte atkarīga no sola pagatavošanas apstākļiem. Informatīvs veids, kā aplūkot gelēšanas procesu, ir mērīt gēla viskoelastisko uzvedību atkarībā no viskozimetra cilindra griešanas ātruma.

Kompozītā materiāla iegūšanai izmantoto solu novecošanas laiks (T_g) - 10 un 22 diennaktis. Pētījumu rezultātā konstatējam, ka 22 diennaktis nogatavināts sols nav piemērots kompozītceramikas

pagatavošanai. Pievienojot HA pulveri, nenotiek nekādas reakcijas starp HA un solu un HA nogulsņējas. Tāpēc turpmākajiem pētījumiem izmantojām gēlus ar 240 h lielu T_g . Solu viskozitātes atkarība no tā novecošanas laika parādīta 6.attēlā.



6. att. Sola viskozitātes atkarība no novecošanas laika

No grafika varam secināt, ka abu solu gadījumā gelēšana sākas ap 22 diennaktīm. Sols zaudē plūstamību un pārveidojas elastīgā vielā. SGP sols bija mazāk viskozs, taču abi soli sagelēja vienādā laikā. Pētot SG35 sastāva viskozitāti (šim sastāvam ir divas reizes vairāk pievienota skābeņskābe kā SGE sastāvam pie vienādām pārējo komponentu koncentrācijām) noteicām, ka sols ir nedaudz šķidrāks (1 dn - 10.2 mPa·s un 37 dn - 30.1 mPa·s), taču gēlam tika konstatētas plaisas. To var izskaidrot ar to, ka skābeņskābes klātbūtne gēlā veicina ūdens izdalīšanos žāvēšanas laikā un ievērojami samazina dehidratācijas laiku, bet tās pārākums veicina paraugu plaisāšanu. SGP sastāvam viskozitāte T_g momentā ir vienāda ar 29.1 mPa·s, savukārt SGE sastāvam - 33.2 mPa·s.

Eksperimentālā daļa IV: HA/sols kompozītās keramikas sastāvu izstrāde. Kompozitrās keramikas pagatavošanai izmantoti dažī pulveri, kas iegūti ar mehāniski ķīmisko metodi, ka arī ar šķīduma metodi iegūtais HA (24hS un 24+6h). No pulveriem tika pagatavota šlikerveida masa, kuru izlēja noteikta izmēra polimērmateriāla formās. Keramikas fizikāli ķīmisko īpašību uzlabošanai kompozītās keramikas pagatavošanai izmantoti arī HA pulveru maisījumi (24h malts un 6 h malts pulveris attiecībā 1/1) (6.tabula).

Iegūtie kompozītie sastāvi tika apstrādāti dažādas temperatūras (100, 400, 600, 800, 1000, 1100 °C). No RTg rezultātiem varējām secināt, ka līdz 1000 °C temperatūrai SGE29A₁, SGE24A₁, SGE31SM₁, SGE24h₁ paraugos eksistē vienīgi hidroksilapatīta fāze, 1100° C temperatūrā parādās trikalcijs fosfāta kristāliskā fāze.

6. tabula

Kompozītās keramikas sastāvi

Parauga apzīm.	Parauga apzīmējuma paskaidrojums
SGE29A ₁	SGE +29A pulveris attiecībā 1/1
SGE29A _{0,5}	SGE +29A pulveris attiecībā 1/2
SGE24A ₁	SGE+ 24A pulveris attiecībā 1/1
SGE31SM ₁	SGE +31SM pulveris attiecībā 1/1
SGEHA ₁	SGE +HA uzreiz pēc sintēzes attiecībā 1/1
SGEHA ₁ VAV	SGEHA ₁ sastāvs ar virsmas aktīvās vielas (VAV*) piedevu attiecībā 1/1
SGE24+6h ₁	SGE + (24+6h) HA pulveris attiecībā 1/1
SGE24+6h ₁ VAV	SGE + (24+6h) HA pulveris attiecībā 1/1 + VAV
SGE24hS ₁	SGE + 24hS HA pulveris attiecībā 1/1
SGE24hS _{0,5}	SGE + 24hS HA pulveris attiecībā 1/2
SGEHATi ₁	SGE +HA modificēts 1/1 + dispersa TiO ₂ piedeva
SGEHASi ₁	SGE +HA modificēts1/1 + dispersa SiO ₂ piedeva
SGP24+6h _{0,25}	SGP + (24+6h) HA pulveris attiecībā 1/4
SGPHA ₁	SGE +HA modificēts1/1

*- VAV -Virsmas Aktīvā Viela

SGEHA₁ sastāva gadījumā līdz 1000 °C temperatūrai saglabājās hidroksilapatīts, bet augstākās temperatūrās kā papildus fāzes veidojas kalcija ortosilikāts (CaSiO₃), anatāzs un zemtemperatūras kvarcs. SGEHATi₁ paraugam virs 1000 °C temperatūras papildus hidroksilapatītam veidojas anatāza kristāliskā fāze, SGEHASi₁ - augsttemperatūras kvarcs, bet SGPHA, un SGP24+6h_{0,25} paraugiem baddeleīts.

No daudzajiem kompozītās keramikas sastāviem, turpmākajam darbam tika izvēlēti tikai daži, pārējos nācās atnest vairāku iemeslu dēļ. Žāvēšanas un apdedzināšanas laikā tiem parādījās plaisas, vai arī tie sadrupa. Daži keramikas sastāvi sadrupa uzreiz pēc izžāvēšanas, citi apdedzināšanas laikā.

Termogravimetriskās analīzes rezultāti liecina, ka kompozītā materiāla kopējie masas zudumi ir 24 %. Izteikti masas zudumi

novērojami visā temperatūras intervālā, pakļaujot paraugu temperatūras iedarbībai no istabas temperatūras līdz pat 800 °C un tie saistīti ar dehidratāciju, adsorbētā ūdens un organisko savienojumu aizvākšanu. Šim temperatūras intervālam raksturīgi arī eksotermiskie maksimumi un tie saistāmi ar kristāliskā režģa pārstrukturizāciju (SGE sastāvam anatāza, bet SGP - baddeleīta veidošanās), struktūrā esošā ūdens aizvākšanu, kā arī spirta un augstmolekulāro ogļūdeņražu oksidēšanās procesu. Maksimumi 890-900 °C un 1000-1120 °C temperatūrās attiecināmi SGE sastāvam anatāza, kvarca un kalcija ortosilikāta kristāliskas fāzes veidošanās procesam.

Poru un to sienīņu mikrostruktūru var kontrolēt, mainot piedevu koncentrāciju, HA tilpuma saturu, dzesēšanas temperatūru, dažādu šķīdinātāju izmantošanu. Gadījumos, ja tiek veidota lamināta tipa HA porainā keramika, izmantojot organiskās piedevas, iegūst ne tikai labu poru blīvumu ar atbilstošiem izmēriem ārējā slānī, bet arī panāk slāņu savienošanas sarukšanas laikā [5].

Optiskās mikroskopijas rezultāti liecina par iegūto kompozītās keramikas paraugu attīstīto poru struktūru, maksimālais poru izmērs sasniedz vairāk nekā 1000 μm (sk. 7.attēlu). Poru veidošanās saistīta ar sola-gēla veidotās komponentes ūdens un šķīdinātāju iztvaikošanu, organiskās daļas sadalīšanos un oksidāciju paraugu termiskās apstrādes laikā.

Izmantojot sola-gēla tehnoloģiju iegūst savstarpēji savienoto poru struktūru. Sajaucot HA pulverus ar soliem, iegūtā porainība kompozītmateriāliem nepārsniedz 60 % (53-60 %). Pie šādas porainības spiedes stiprība ir 5-20 MPa (7. tabula) ar blīvumu ir 1,44-1.50 g/cm³, šie rezultāti sakrīt ar komerciāli pieejamajām porainajām HA keramikām.

Sajaucot modificētu HA ar sistēmu ZrO₂-TiO₂-SiO₂ un TiO₂-SiO₂ soliem, iegūta poraina HA keramika ar porainību 34-40 %. Šādas keramikas blīvums - 1.54-2.87 g/cm³, bet spiedes stiprība līdz pat 730 MPa.

Darbā tika izmēģinātas sistēmas, kurās papildus ievadīja virsmas aktīvo vielu. Porainības rezultātu (arī slīpētiem paraugiem) kopsavilkums parādīts 7.tabulā. Visos paraugos porainība ar virsmas aktīvo vielu ir par 2-6 % lielāka nekā paraugiem bez tās, izņemot sastāvu SGE31SM₁ (57 %).

Optiskās mikroskopijas attēli kompozītiem keramikas paraugiem doti 7.attēlā.

Izmantojot virsmas aktīvās vielas kompozītās keramikas pagatavošanai, iespējams panākt vienmērīgāku daļiņu un poru sadalījumu. Keramika, pagatavota no 29A, 31SM un 24A pulveriem ar SGE sola

sastāvu ir mehāniski neizturīga un viegli drūp, tāpēc nav piemērota praktiski izmantojamu materiālu izgatavošanai. Izmantojot nanoizmera pulverus 24+6h un 24hS, keramika ir blīvākā, mehāniski izturīgāka, tomēr stiprības rezultāti nav augsti. SGE24hS paraugs bija salīdzinoši mehāniski izturīgāks, taču attēlā var redzēt plaisu tīklu, kas acīmredzot rodas augsta virsmas spraiguma dēļ.

SGE29A₁ keramikai žāvēšanas laikā rodas plaisas, bet tādām pašām satāvam, izmantojot VAV (SGE29A₁VAV) ir ļoti vienmērīgs poru sadalījums, porainība palielinās līdz 13 % (7.tabula), tomēr stiprības rādītāji daudz neuzlabojās (no 10 līdz 20 MPa).

7.tabula

Kompozītas HA-sols keramikas īpašības (slīpēto paraugu porainības rezultāti doti iekavas)

Parauga apzīmējums	Tablešu īpašības			
	Porainība, %	Tilpums-masa, g/cm ³	Spiedes stiprība, MPa	Elastības modulis, GPa
SGE29A ₁	47 (47)	1.44	10	2.3
SGE29A ₁ VAV	60 (60)	1.34	20	2.9
SGE24A ₁	59 (60)	1.49	20	1.9
SGE31SM ₁	57 (57)	1.50	10	2.0
SGEHA ₁	40 (40)	1.67	180	1.3
SGE24hS ₁	59 (59)	1.48	5	0.7
SGE24+6h ₁	49 (50)	1.47	10	1.1
SGE24+6h ₁ VAV	53 (54)	1.77	10	2.1
SGEHAT ₁	57 (57)	2.70	320	3.5
SGEHASi ₁	58 (59)	2.74	250	4.9
SGP24+6h _{0,25}	34 (34)	2.87	730	14.3

Izmantojot keramikas pagatavošanai maltu, ar šķīduma metodi iegūto pulveri, paraugos nerodas plaisas, ja kompozītceramikas pagatavošanai izmanto vienādas komponentu proporcijas. Spiedes stiprība ir tik pat zema kā keramikai no mehāniski ķīmiski iegūtā pulvera. Radot materiālu ar citām komponentu proporcijām, paraugos jau žāvēšanas laikā rodas plaisas un tie sadrūp. Stiprības rādītājus izdevās ievērojami paaugstināt, izmantojot 24+6 h pulveri ar SGP sola sastāvu, spiedes stiprība šajā gadījumā ir 730 MPa.

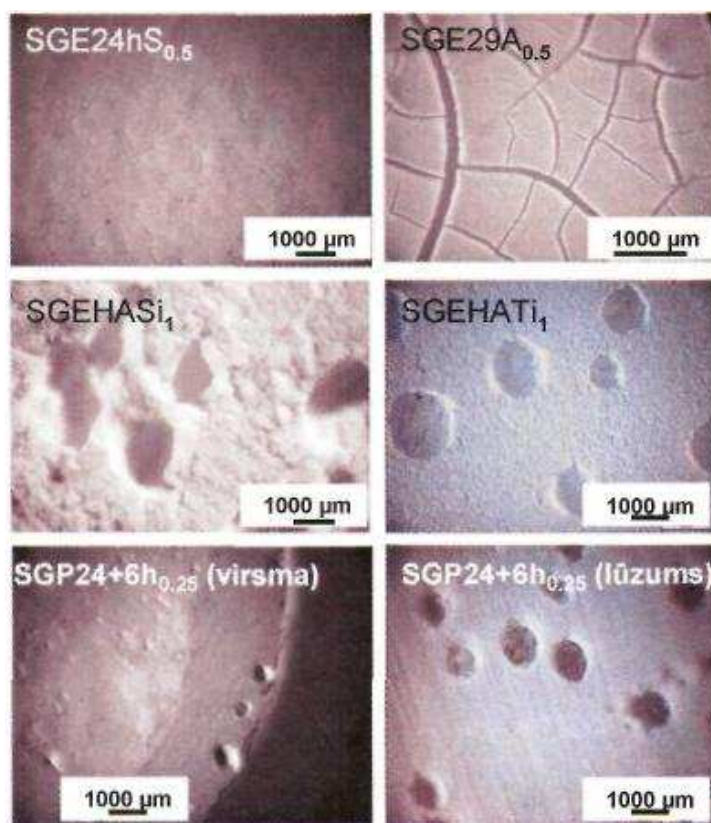
Optiskās mikroskopijas attēli (7.attēls) parāda, ka SGEHASi₁, SGEHAT₁ SGP24+6h_{0,25} kompozīto sastāvu gadījumā poru izmērs sasniedz 1000 μm.

Keramikai, kuras pagatavošanai izmantojām modificētu HA, porainības rezultāti ar un bez VAV daudz neatšķirās (starpība ir 2-8 %).

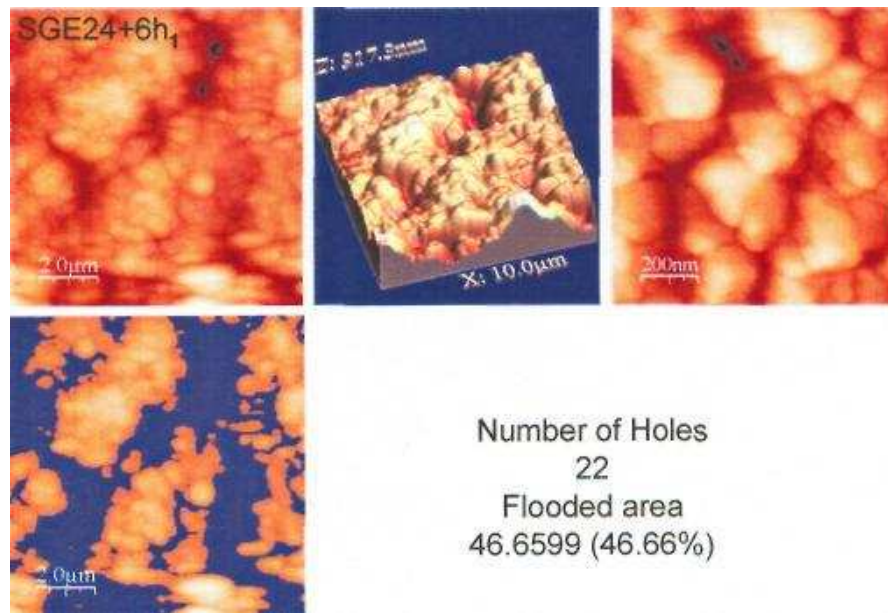
Atomu spēka mikroskopam ir dažas priekšrocības, salīdzinot ar elektronu mikroskopu: atšķirībā no elektronu mikroskopa, kas dod 3D parauga 2D projekciju, AFM dod patiesu 3D virsmas topogrāfijas attēlu.

Atomu spēka mikroskopijas topogrāfijas analīzes rezultāti liecina par savienotu poru tīkla esamību. Savienotā poru tīkla esamību kompozītajos HA keramikas paraugos apstiprina arī ar tradicionālo porainības noteikšanas metodi iegūtie porainības rezultāti (skat. 2.tabulu, 8, 9. attēlus).

Sintēzes procesā, pulveru daļiņas, kas iegūtas no HA ar šķīduma metodi, sola gēla matricā veido ķēžveida struktūras. To labi var saskatīt kompozītmateriālos, iegūtos no SGE sastāva sola un 24+6h daļiņu maisījuma, kā arī identiska sastāva gadījumā ar VAV piedevu.



7.att Optiskās mikroskopijas bildes SGE24hS_{0.5}, SGE29AS_{0.5}, SGEHASi₁, SGEHATi₁, SGP24+6h_{0.25} (parauga virsma) un SGP24+6h_{0.25} (parauga lūzums) kompozītiem sastāviem

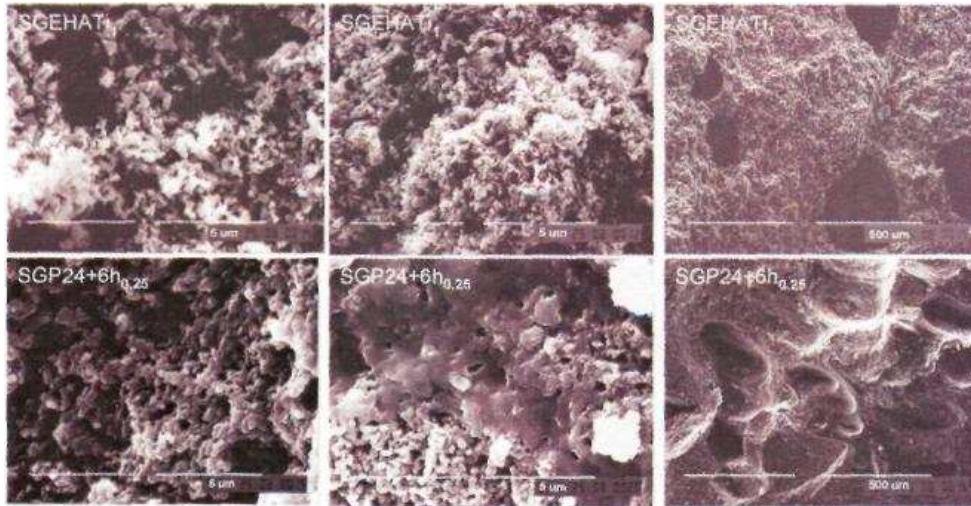


8.att. Atomu spēka mikroskopijas topogrāfijas analīzes rezultāti
SGE24+6h₁ kompozītai keramikai



9.att. Atomu spēka mikroskopijas topogrāfijas analīzes rezultāti
SGE24+6h_{IVAV} kompozītai keramikai

SEM dati liecina par to, ka sola-gēla matricās iegūtajai keramikai var panākt lielāku poru izmēru, salīdzinot ar HA keramiku, kas iegūta no HA nanopulveriem ar sausās presēšanas paņēmieni (10. attēls).



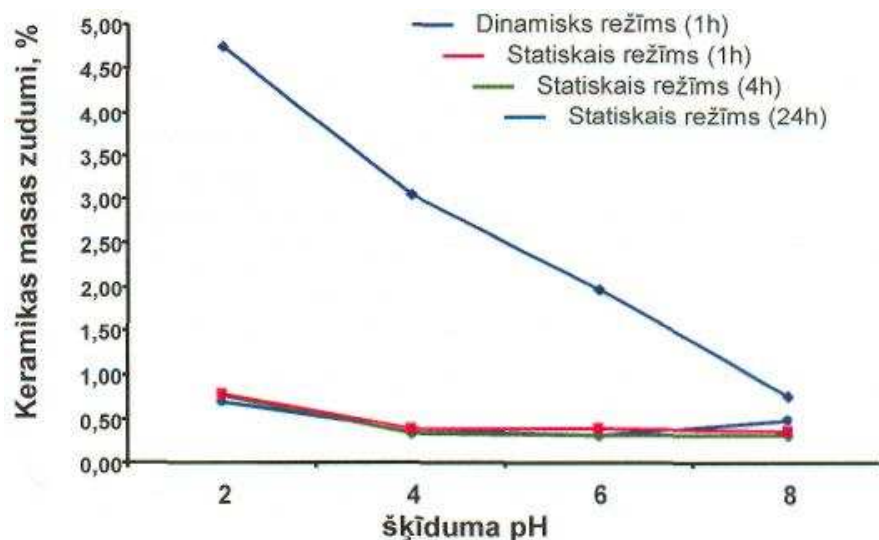
10.att. SEM fotogrāfijas SGE24h_{0,5}, SGE29AS₁, SGE24+6h_{0,5}, GE24hS₁, kompozītiem sastāviem

Kā parāda līdz šim veiktie pētījumi (Latvijas Atkritumu saimniecības asociācijas pētījumi), smago metālu sorbcija ar rauga kultūru palīdzību ir kompleks process, kuru nosaka virkne parametru, tai skaitā, smago metālu joni un to koncentrācija, vides pH vērtība, citu jonu klātbūtne, biosorbenta veids, ka arī sorbcijas procesa tehnoloģiskie aspekti.

Līdz šim veiktie pētījumi dod pamatu rauga kultūru biosorbentu sekmīgai pielietošanai ar smagiem metāliem piesārņotu rūpniecisko notekūdeņu (tai skaitā koncentrētu notekūdeņu) attīrīšanā [6],

Eksperimentālie pētījumi par raugu šūnu imobilizāciju uz HA virsmas un notekūdeņu attīrīšanu tiek nveikti dažādās pH šķīdumu vidēs, tāpēc vajadzēja noskaidrot iegūtās HA keramikas ķīmisko stabilitāti.

Presētā keramika, kas pagatavota no pulveriem T36, 33M, 31SM un 6h, 24h (11. attēls), 24hS un 24+6h, uzrādīja gandrīz vienādus ķīmiskās izturības rezultātus, izņemot 29A keramiku. Pētījumiem tika izvēlēti šķīdumi ar pH 2 (HCl), pH 4 (HCl), pH 6 (H₂O_{dest}) un pH 8 (NaOH). Presētas tabletes (pa 5 tabletēm uz 100 ml šķīduma) tika izturētas dažāda pH šķīdumos 1 h, 4h un 24 h laikā (statisks režīms) vai maisītas 1 h laikā, izmantojot magnētisko maisītāju (dinamiskais režīms).



11.att. Keramikas paraugu (24h) ķīmiskas izturības pētījumi dažādās pH vidēs

Rezultāti parādīja, ka keramikai pie pH 2 masas zudumi (Δm_{vid}) sasniedz 15 masas %. Šķīdumos ar pH 6 un pH 8 paraugiem ir relatīvi augsta ķīmiskā izturība - $\Delta m_{\text{vid}} = 0.4$ masas % .

Ķīmiskās izturības rezultāti, kas iegūti paraugiem dinamiskajā režīmā nav uzskatāmi par paraugu reālo ķīmisko izturību dažādās pH vidēs, jo mehāniski mijiedarbojoties paraugiem (sadursmes starp tabletēm to rotācijas laikā), notiek to mehāniska degradācija.

Stacionārajā režīmā nenotiek mehāniskās iedarbības uz paraugiem un līdz ar to ķīmiskās izturības rezultāti līdzīgi visiem paraugiem, kas pagatavoti presējot un apdedzinot mehāniski ķīmiski un ar šķīduma metodi sintezētos HA pulverus.

Izņēmums ir kompozītceramikas paraugi, kas pagatavoti no SGE un SGP sola-gela sastāviem maisījumā ar HA. Jāuzsver, ka SGEHASi₁, SGEHATi₁ un SGP24+6h_{0,25} sastāvu gadījumā tika izmantots ar šķīduma metodi sintezētais HA. Tie uzrāda labu ķīmisko izturību dinamiskajā režīmā (SGEHASi₁, SGEHAT₁, SGP24+6h_{0,25} 0.8, 0.7 un 0.4 % attiecīgi), un izcilus ķīmiskās izturības rādītājus stacionārajā režīmā (0.1, 0 un 0 %).

Hidroksilapatīta keramikas iespējamās pielietojuma jomas un dažas ar tām saistītas īpašības. Izstrādātajai keramikai paredzama plaša pielietošana medicīnas jomā, pārtikas industrijā, apkārtējās vides attīrīšanas tehnoloģijās u.c. Tādēļ nepieciešama materiāla parametru pielāgošana specifiskam šūnu un mikroorganismu tipam, kas nosaka ne

vien bioloģisko eksperimentu risināšanas metodoloģijas, bet arī ar to saistītajām materiāla virsmas īpašībām.

Piemērota HA materiāla izstrāde dažādajām iespējamām HA keramikas pielietojuma sfērām saistīta ne vien ar hidroksilapatīta nanopulvera iegūšanu un keramikas saķepināšanu, kontrolējot poru tilpumu un izmēru, bet arī ar HA keramikas virsmas modificēšanas iespējām, kas virzītas uz specifisku īpašību un raksturlielumu nodrošināšanu. Kontrolēta keramikas virsmas fizikālo un ķīmisko īpašību izmaiņa, iegūto keramisko paraugu bioloģiskā saderība, šūnu imobilizācijas un funkcionēšanas novērtēšana uz porainā HA materiāla, saistīta ar dažādu veidu bioloģiski aktīvo porainās keramikas sastāvu virsmas raksturlielumu izpēti un modifikāciju.

Projekta PERCERAMICS partneru pētījumi apliecināja to, ka hidroksilapatītam piemīt specifiski virsmas raksturlielumi, kas nodrošina papildus savstarpēju mijiedarbības stimulēšanu starp HA un dzīvajām šūnām. HA keramikas bioloģiskās savietojamības īpašības var tikt paaugstinātas, ja tās virsmai iespējams nodrošināt noteiktu lādiņu. Polarizācijas mehānisms, elektriskās lādiņa izmaiņas uz HA virsmas, mehāniskās un adhezīvās īpašības vēl joprojām paliek neskaidras.

HA virsmas polarizācija rodas uzlādētam protonam H^+ pārvietojoties HA nanostruktūras komponentos. Šim procesam piemīt elektreta raksturs, jo to ietekmē elektriskais lauks un temperatūra. Noskaidrots, ka mainot HA materiāla tilpuma un virsmas uzlādēšanas stāvokli, var panākt viena un tā paša HA materiāla dažādus slapināšanas leņķus.

Tika konstatēts, ka keramikas materiāla spēja pieņemt elektrisko lādiņu atkarīga no keramikas porainības. Porainas keramikas uzlādētā virsma demonstrē neviendabīgu lādiņa izkārtojumu. Lādiņa akumulēšana saistīta ar OH^- vakancēm.

Eksperimentu rezultāti liecina par diviem galvenajiem faktoriem, kas nosaka šūnu pielipšanas spēju pie materiāla virsmas: virsmas porainība un orientētas uzlādēšana rezultātā izveidots virsmas lādiņš. Pirmajam parametram - porainībai - jānodrošina keramikas virsmas apgabalus ar poru izmēriem, kas piemēroti šūnu receptoriem. Papildus poras veido kanālu tīklu, kurš atvieglo metabolītu maiņu ap piesaistīto šūnu. Virsmas uzlādēšana nodrošina papildus stimulu šūnām, ietekmējot šūnu receptorus un membrānu ar elektrisko lauku tādejādi stimulējot piesaistīties pie keramikas virsmas.

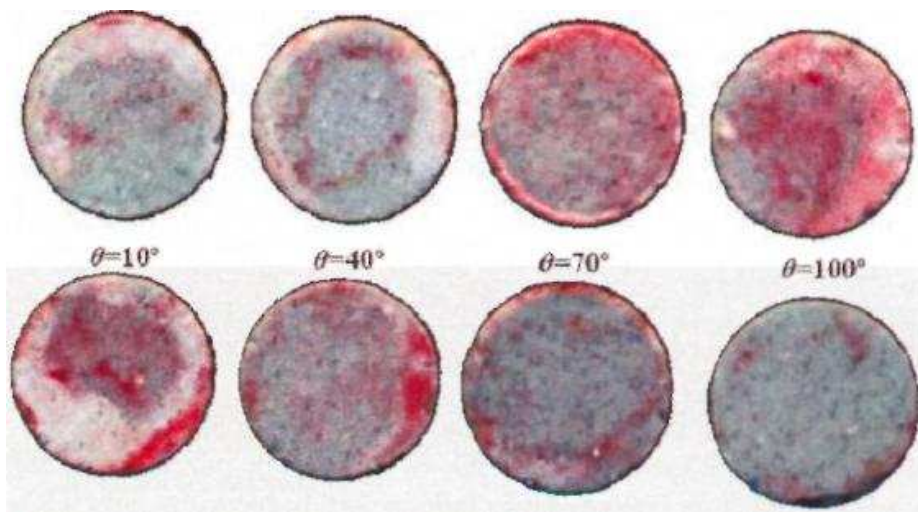
Nanostruktūras hidroksilapatīta biokeramikas ekzoelektronu emisijas termostimulācija un luminescence plašā temperatūras diapazonā ir efektīva metode elektronu, kuru izmanto spektroskopijā.



12.att. Dažādi HA keramikas slāpīnāšanas stāvokļi: a) - paraugs pakļauts elektronu apstarošanai ar $We=100eV$, b) - rūdīts paraugs, c) -paraugs, kas netika pakļauts modifikācijām

Pētījumu rezultātā atrasta metode, kura balstīta uz HA keramikas tīlpuma un virsmas elektronu stāvokļa izmaiņu, tādējādi modificējot HA slāpīnāšanas īpašības (12.att).

HA paraugu sērija tika pakļauta elektronu apstarošanai, izmantojot pieaugošu iedarbības laiku un pētot slāpīnāšanas leņķi keramikai no $Q = 0^\circ$ līdz $Q = 100^\circ$. Slāpīnāšanas leņķu ietekmi var apskatīt 13.attēlā, kurā skaidri var redzēt bioloģisko molekulu piesaistīšanās dažādību atkarībā virsmas hidrofoobiskuma pakāpes. Tādā veidā, dezoksiribonukleīnskābe (DNA - ļoti hidrofila molekula) pārvietojas uz virsmu ar lielāku slāpīnāšanas leņķi (13.attēls, augšējā daļa). Pretēji tam, konstatēta laba saistība ar HA virsmu un kaulu seruma albumīnu (proteīns BSA), kuram patīk darboties hidrofoobās sfērās (13.attēls, apakšējā daļa).



13.att. DNA (augšējā attēla daļa) un BSA (apakšējā attēla daļa) adhēzija uz hidroksilapatīta virsmas ar dažādiem slāpīnāšanas leņķiem. Piesaistītās biomolekulas iezīmētas ar sarkanu kontrastvielu.

Iegūtie eksperimentālie rezultāti izmantojami par pamatu bioloģiski aktīvo komponentu izveidei, kas nodrošinās paaugstinātu bioreaktoru

produktivitāti pārtikas industrijā, farmācijas un apkārtējās vides attīrīšanas tehnoloģijās (galvenokārt smago metālu sorbcija). Mezo- un mikroporainas keramikas materiālu izmantošana medicīnā implantu izgatavošanai saistīta ar uzlaboto implanta materiāla izveidi un ar iespēju paaugstināt komplikācijas līmeni.

Secinājumi.

Ar šķīduma metodi iegūts hidroksilapatīta pulveris, kurā vienīgā kristāliskā fāze ir hidroksilapatīts. Iegūtā pulvera malšana planetārajās dzirnavās sniedz iespēju sasniegt nanoizmēra hidroksilapatīta pulverus, kuru daļiņu izmērs atrodas robežās no 300 nm - 10.00 μm (6 h), 50 nm - 200 nm (12 h), 50 nm - 150 nm (18 h), 30 nm - 100 nm (24 h), 3 nm - 63 nm (24 hS) un 30 nm - 900 nm (36 h). Ar pulvera sijāšanu izdevās atdalīt lielākās daļiņas un sasniegt daļiņas ar 3 - 63 nm izmēriem. Novērotā parādība liecina par nanodaļiņu adsorbciju uz mikroizmēra HA daļiņām.

Presējot keramiku no pulvera, kas tika iegūts ar šķīduma metodi, iegūtā materiāla spiedes stiprība paaugstinās līdz ar šķietamās porainības samazināšanos: 6 h - šķietamā porainība (V_a) ir 14 % un spiedes stiprība (σ) - 180 MPa, keramikai, kas presēta no 24 h malta pulvera - $V_a = 12$ % un σ - 200 MPa. Paaugstinātus stiprības rādītājus ($V_a = 7$ % un σ - 350 MPa) iespējams iegūt, presējot keramiku no sijāta pulvera, kā arī, izmantojot presēšanai pulveri, kurā 50 masas % sastāda 24 stundas malts (30 nm - 100 nm) un 50 masas % - 6 stundas malts (300 nm - 10.00 μm) pulveris: ($V_a = 12$ % un σ - 410 MPa).

Keramika, kas iegūta, presējot mehāniski-ķīmiski sintezētus pulverus ir ar zemiem stiprības rezultātiem: 29 A keramikai (daļiņu izmēri 100 nm - 5.50 μm) $V_a = 9$ % un σ - 90 MPa, 31 SM (daļiņu izmērs 500 nm - 1.00 μm) $V_a = 20$ % un σ - 20 MPa, 24 A (daļiņu izmērs 800 nm - 12.00 μm) $V_a = 14$ % un σ - 200 MPa, T 36 (daļiņu izmērs 3 nm - 50 nm) $V_a = 11$ % un σ - 130 MPa. Novērotā parādība saistāma ar nanoizmēru pulveru daļiņu virsmas pārveidošanos apkārtējās vides ietekmē.

Kompozītās keramikas pagatavošanai izstrādāti un izvēlēti sola-gēla sastāvi uz $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ sistēmu bāzes. Konstatēts, ka solu visoptimālākais izmantošanas laiks ir 240 h, pie kura solu $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ un $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ viskozitātes ir 16.2 mPa·s un 9 mPa·s, attiecīgi. Konstatētā sakarība saistīta ar solos izveidojušos polimēro $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ un $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ savienojumu izmēriem un reakcijas spēju ar HA pulvera OH grupām. Pievienojot HA pulveri pie zemākas sola viskozitātes, norit spontāna sola gelēšana, bet virs 16.2 mPa·s un 9 mPa·s - HA un sols pastāv, kā atsevišķās fāzes.

Izmantojot kompozītceramikas pagatavošanai daļēji hidrolizētus šķīdumus un ar dažādām metodēm sintezētos HAp nanopulverus, iegūta kompozīta keramika ar teicamiem porainības un spiedes stiprības parametriem: SGEHATi₁ - $V_a = 57\%$, $\sigma = 320$ MPa, SGEHASi₁ - $V_a = 58\%$, $\sigma = 250$ MPa un SGP24+6h_{0.25} - $V_a = 34\%$, $\sigma = 730$ MPa.

Pētījumi, kas saistīti ar virsmas aktīvās vielas piedevu izmantošanu apstiprināja to izmantošanas lietderību, veidojot vienmērīgāku poru sadalījuma struktūru, nodrošinot līdz 13 % augstāku šķietamo porainību, praktiski neietekmējot stiprības parametrus $\sigma = 10$ MPa.

Pētījumu gaitā konstatēts, ka žāvēšanas un apdedzināšanas režīms būtiski ietekmē kompozītās keramikas struktūru un īpašības. To pierāda rentgendifrakcijas analīzes pētījumi (ātri izžāvētai keramikai veidojas galvenokārt trikalcija fosfāts). ASM pētījumi parāda, ka keramikai ar ātro apdedzināšanas režīmu (5 °C/min.) ir mazāk raupjaina virsma, tomēr lielāki daļiņu izmēri, bet lēns apdedzināšanas režīms (2 °C/min., ar lēnu temperatūras celšanas ātrumu apdedzināšanas sākumā - līdz 400-600 °C) nodrošina iespēju iegūt HA keramiku ar hidroksilapatīta nanoizmera daļiņām. Acīmredzot lēnās sildīšanas gadījumā, process saistīts ar sekundāro HA rekristalizācijas sekmīgu norisi, nodrošinot keramikas struktūras atbilstību hidroksilapatīta kristāliskajai fāzei.

Augsti ķīmiskās izturības rezultāti dažādās pH vidēs (pH2, pH4, pH6 un pH8) stacionārajā un dinamiskajā režīmos sasniegti keramikai, kas iegūta, izmantojot daļēji hidrolizētus alkoksīdu šķīdumus, tā piemēram: SGEHASi₁, SGEHATi₁, SGP24+6h_{0.25} masas zudumi ir 0.8, 0.7 un 0.4 % attiecīgi dinamiskajā režīmā un 0.1, 0 un 0 % stacionārajā, savukārt no pulvera presētai keramikai ķīmiskās izturības rezultāti sastādīja 29 A: 15 % dinamiskajā un 3.5 % stacionārajā režīmos un 24 hS: 6.2 % dinamiskajā un 1.7 % stacionārajā režīmos.

Kompozītās keramikas gadījumā iespējams sasniegt līdz pat 38 reizes augstākus ķīmiskās izturības rādītājus dažādās pH vidēs stacionārajā un dinamiskajā ķīmiskās izturības noteikšanas režīmos. Konstatēta likumsakarība saistāma gan ar paaugstinātiem stiprības rādītājiem (dinamiskās ķīmiskās izturības gadījumā), gan ar sola-gēla veidotās matricas paaugstinātu stabilitāti.

Literatūras saraksts.

1. G.Mežinskis, I.Pavlovska, J.Jastržembskis, D.Lazdiņa. *Hidroksilapatīta keramikas iegūšana un poru struktūras modifikācija, izmantojot hidrolizētu alkoksīdu šķīdumu*. RTU zinātniskie raksti. Materiālzinātne un lietišķa ķīmija. 8.sējums. 2004, 63-74.
2. G. Mezinskis, O. Baumanis, I. Yuhnevicha. *Sol-gel derived thick coatings: preparation, properties and application*. In Proc. of XVIII International Congress on Glass, 5-10 July 1998. San Francisco. CD-ROM, Symposium: Science and Technology of Sol-Gels. El: Structure Evolution in Gels, A.Cer.Soc, 1998, 1-6.
3. R.Roop Kumar, S.Maruno. *Functionally graded coatings of HA-G-Ti composites and their in vivo studies*. Materials Sciences Engineering, A-334, 2002, 156-162.
4. G.Mežinskis, G. H. Frischat and I.Juhnevicha. *The preparation of composite sol-gel derived thick $Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$ Coatings*. In International Symposium on "Soft Solution-Processing" Novel Fabrication Processing for Inorganic Materials to Sustainable Development in a New Millennium. 10-13 December 2000; Tokyo, Japan. 2000, 94.
5. In-Seop Lee, Hyoun-Ee Kim, Suk-Young Kim. *Studies on calcium phosphate coatings*. Surface and Coatings Technology, 2000, 131, 181-186.
6. L.Vaz, A.B.Lopes, M.Almeida. *Porosity control of hydroxyapatite implants*. J. Mater. Sci.- Mater. Med., 1998, 8(12), 897-905.

Publikāciju saraksts.

1. И. Павловска, Г. Межинскис. *Синтез и свойства золь-гель плёночных покрытий на основе $ZrO_2-TiO_2-SiO_2$* . Studenu mokslines konferencijās "Chemija ir chemine tehnologija", 9 May 2000, Kauno technologijos universitetas. P. 158-161.
2. D.Lazdiņa, I.Pavlovskā, G.Mežinskis. *Hidroksilapatīta keramikas poru struktūras modificēšanas iespējas*. 45. RTU studentu zinātniskās un tehniskās konferences materiāli, Rīga, Rīgas Tehniskā universitāte, 2004, II, 14.
3. J.Jastrzembskis, I.Pavlovskā, G.Mežinskis. *Hidroksilapatīta keramikas ieguves procesa modifikācija?., izmantojot hidrolizētus alkoksīdu šķīdumus*, Rīga, Rīgas Tehniskā universitāte, 2004, II, 16.
4. I.Pavlovskā, G.Mežinskis, J.Jastrzembskis, D.Lazdiņa. *Hydroxyapatite Ceramic Modification Using Hydrolyzed Alkoxide Solutions*. Junior Euromat 2004, 6-9 September, 2004, Switzerland, P. 345/F25.
http://webdb.dgm.de/dgm_lit/program.htm?tgnr=682,Token1=151450,Token2=adress,edate=09.09.2004,db=w_review
5. G.Mežinskis, I.Pavlovskā, J.Jastrzembskis, D.Lazdiņa. *Hidroksilapatīta keramikas iegūšana un poru struktūras modifikācija, izmantojot hidrolizētu alkoksīdu šķīdumu*. RTU zinātniskie raksti. Materiālzinātne un lietišķā ķīmija. 8.sējums. 2004. 63-74.
6. M.Knīte, V.Teteris, A.Kiploka, J.Zicans, I.Yuchnevichā, I.Pavlovskā. *The effect compound proportions on the piezoresistance effect in carbon - elastomer nanocomposites*. Abstracts of The European Material Conference E-MRS 2004 Spring Meeting, Strasbourg, France, May 24-28, 2004, P.
[G/PII.30.http://www.emrsstrasbourg.com/files/pdf/2004_SPRFNG/book_of_abstract/ABSG.pdf](http://www.emrsstrasbourg.com/files/pdf/2004_SPRFNG/book_of_abstract/ABSG.pdf)
7. I.Pavlovskā, D.Lazdiņa, G.Mežinskis. *Hidroksilapatīta keramikas sintēze, poru struktūra un īpašības*. 1.Baltijas valstu silikātu materiālu konference. Tēžu krājums. Rīgas Tehniskā universitāte. Rīga, 2004. 27-28.
8. G.Mežinskis, I.Pavlovskā, A.Patmalnieks, *Preparation of Hydroxyapatite Ceramics from Ball Milled Powders and Hydrolyzed Alkoxide Solutions*. 19th European Conference on Biomaterials, September 11-15, 2005, Sorrento - Italy, P. 341.

9. I.Pavlovska, G.Mezinskis, A.Hlopickis, J.Jastrzembskis, A.Pludons. *Processing and properties of nanostructured hydroxy apatite and lead zirconate-titanate ceramics*. In book of abstracts 2nd Baltic Conference on Silicate Materials. 13-14 May, Kaunas. 2005. p. 7.
10. I.Pavlovska, G.Mezinskis, J.Jastrzembskis. *Modification of hydroxy apatite by addition of polymer fiber*. Euromat 2005, Czech Republic, Prague, 5-8 September. 2005.
[http://webdb.dgm.de/dgm lit/program.htm?tgnr=688,token 1=153440,token2=adress.edate=09.09.2005](http://webdb.dgm.de/dgm%20lit/program.htm?tgnr=688,token1=153440,token2=adress.edate=09.09.2005)
11. I.Pavlovska, G.Mezinskis, D.Lazdina, J.Jastrzembskis. *The Influence of Particle Size of Powders and Subsequent Heat Treatment on Sintering of Hydroxyapatite Ceramics*. Euromat 2005, Czech Republic, Prague, 5-8 September. 2005.
[http://webdb.dgm.de/dgm lit/program.htm?tgnr=688,token1=151450,token2=adress.edate=09.09.2005](http://webdb.dgm.de/dgm%20lit/program.htm?tgnr=688,token1=151450,token2=adress.edate=09.09.2005)
12. I.Pavlovska, D.Lazdiņa, G.Mežinskis, *Hidroksilapatīta biokeramisko materiālu īpašības un ieguves metodes*. Latvijas ķīmijas žurnāls, 2005, Nr. 2., 113- 127 lpp.
13. Aronov D, Chaikina M, Haddad J, Karlov A, Gundars M, Oster L, Pavlovska I and Rosenman G. *Electronic states spectroscopy of hydroxyapatite nanoceramics*. J. Mater. Scien.: Mater. Med., (In print).
14. Rosenman G, Aronov D, Oster L, Haddad J, Mezinskis G, Pavlovska I, Chaikina M and Karlov A. *Photoluminescence and surface photovoltage spectroscopy studies of hydroxyapatite nano-bio-ceramics*. J.Luminescence, 122-123 (2007), 936-938.
15. G. Rosenman, D. Aronov, L. Oster, J. Haddad, G. Mezinskis, I. Pavlovska, M. Chaikina, A. Karlov, "Photoluminescence and surface photovoltage spectroscopy studies of Hydroxyapatite Nano-Bio-Ceramics", 14th International Conference on Luminescence (ICL'05), Beijing, China, 25-29 My, 2005.
http://209.85.135.104/search?q-cache:cFBCbQvlmbgJ:icl05.nit u.edu.cn/up/abstract/WED_P_P_151.pdf+Photoluminescence+and+surface+photovoltage+spectroscopy+studies+of+Hydroxyapatite+Nano-Bio-Ceramics&hl=en&ct=clnk&cd=1