

Міністерство освіти і науки України

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

Фізичний факультет

Кафедра фізики твердого тіла

«Допущено до захисту»

Оцінка «\_\_\_\_\_»

В.о. зав. кафедри твердого тіла

Голова ЕК

проф. Зиман З.З. \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

«\_\_\_» червня 2025р.

«\_\_\_» червня 2025р.

Усенко Дмитро Олексійович

**Синтез та фізичні властивості магнітної біокераміки на  
основі фосфатів кальцію**

Дипломна робота на здобуття  
освітнього ступеня «Бакалавр»  
за спеціальністю 104 – «фізика  
та астрономія» освітньо-  
наукова програма – «фізика»

Науковий керівник:

кандидат фіз.-мат. наук,  
доц. Ткаченко М. В.



Рецензент: канд. фіз.-мат.  
наук, доцент кафедри  
загальної фізики, доцент

Горбач В. М. 

Харків 2025

## Зміст

Вступ .....	6
1. Аналітичний огляд літератури.....	9
1.1. Методи синтезу гідроксил апатиту.....	9
1.1.1. Синтез із розчинів.....	9
1.1.2. Твердофазний синтез.....	10
1.1.3. Гідротермальний метод.....	11
1.2. Гіпертермія.....	13
1.3. Методи приготування феримагнітних частинок.....	14
1.4. Магнітні властивості частинок магнетиту.....	17
1.5. Застосування магнітної біокераміки.....	17
2. Матеріали і методи дослідження.....	19
2.1. Матеріали.....	19
2.2. Методи.....	22
2.2.1. ІЧ – спектроскопія.....	22
2.2.2. Растрова електронна мікроскопія.....	23
2.2.3. Рентгеноструктурний аналіз.....	24
2.2.4. Магнітні вимірювання.....	25
3. Експериментальна частина.....	27
Висновки.....	36
Список літератури.....	37

## Анотація

**Усенко Д.О. Синтез та фізичні властивості магнітної біокераміки на основі фосфатів кальцію.** – Дипломна робота на здобуття освітнього ступеня «Бакалавр» за спеціальністю 104 – «фізика та астрономія». – Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна Міністерства освіти і науки України, Харків, 2025.

Метою дипломної роботи було одержати магнітну біокераміку, біоактивною компонентою якої є гідроксиапатит, а магнітною - нанорозмірні частинки магнетита, а також вивчити вплив атмосфери спікання на фізичні властивості композитної кераміки й виявити оптимальні умови для одержання біокераміки з високими магнітними характеристиками.

Інтерес до вивчення фізичних властивостей магнітної біокераміки на основі фосфатів кальцію обумовлений, перш за все, можливістю використання таких речовин у біомедичних застосуваннях, зокрема, для гіпертермічного лікування онкологічних захворювань кісток.

Дипломна робота складається з анотацій, вступу, трьох розділів висновків та списку використаних джерел. Загальний обсяг роботи – 39 сторінок.

У вступній частині подано відомості про актуальність теми та мету досліджень. Перший розділ присвячено огляду наукової літератури, пов'язаної з темою дипломної роботи. Розглянуто методи синтезу гідроксиапатиту, поняття гіпертермії, методи приготування феримагнітних частинок, магнітні властивості частинок магнетиту та застосування магнітної біокераміки. У другому розділі розглянуто матеріали та методи досліджень. У третьому розділі представлено експериментальну частину. При проведенні досліджень за темою дипломної роботи отримано такі наукові результати:

- 1) Шляхом реакції між карбонатом кальцію та ортофосфорною кислотою отримано кальцій-фосфатний порошок зі стехіометричним співвідношенням Ca/P.
- 2) Методом хімічного спів-осадження синтезовано монодисперсні

частинки магнетиту ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) сферичної форми з розміром 10-15 нм.

- 3) У вологій атмосфері та атмосфері  $\text{CO}_2$  одержано біокераміку з магнітними характеристиками, які дозволяють проводити магнітну гіпертермію на біологічних об'єктах.
- 4) Досліджена залежність магнітних характеристик від температури та атмосфери спікання. Проведено порівняння магнітних властивостей кераміки в залежності від атмосфери спікання (пари води і  $\text{CO}_2$ ).
- 5) Показано, що використання атмосфери  $\text{CO}_2$  запобігає переходу частинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , сприяючи отриманню більш високих магнітних параметрів композитного матеріалу.

**Ключові слова:** фосфати кальцію, синтез, частинки магнетиту, магнітна біокераміка, магнітні властивості, атмосфера спікання.

### Abstract

**Usenko D.O. Synthesis and physical properties of magnetic bioceramics based on calcium phosphates.** – Thesis for the degree of Bachelor in specialty 104 – “Physics and Astronomy”. – V. N. Karazin Kharkiv National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Kharkiv, 2025.

The aim of the thesis was to obtain magnetic bioceramics, the bioactive component of which is hydroxyapatite, and the magnetic component is nanosized magnetite particles, as well as to study the influence of the sintering atmosphere on the physical properties of composite ceramics and to identify optimal conditions for obtaining bioceramics with high magnetic characteristics.

Interest in studying the physical properties of magnetic bioceramics based on calcium phosphates is due, first of all, to the possibility of using such substances in biomedical applications, in particular, for hyperthermic treatment of bone cancer.

The thesis consists of abstracts, introduction, three sections, conclusions and a list of used references. The total volume of the work is 39 pages.

The introductory part provides information about the relevance of the topic and the purpose of the research. The first section is devoted to a review of scientific literature related to the topic of the thesis. Methods of synthesis of

hydroxyapatite, the concept of hyperthermia, methods of preparation of ferrimagnetic particles, magnetic properties of magnetite particles and the application of magnetic bioceramics are considered. The second section considers materials and research methods. The third section presents the experimental part. As a result of the research on the topic of the thesis, the following scientific results were obtained:

1) By the reaction between calcium carbonate and orthophosphoric acid, calcium phosphate powder with a stoichiometric ratio of Ca/P was obtained.

2) Monodisperse particles of magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) of spherical shape with a size of 10-15 nm were synthesized by the method of chemical co-precipitation.

3) In a humid atmosphere and a  $\text{CO}_2$  atmosphere, bioceramics with magnetic characteristics that allow magnetic hyperthermia on biological objects were obtained.

4) The dependence of magnetic characteristics on temperature and sintering atmosphere was studied. A comparison of the magnetic properties of ceramics depending on the sintering atmosphere (water vapor and  $\text{CO}_2$ ) was carried out.

5) It was shown that the use of a  $\text{CO}_2$  atmosphere prevents the transition of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  particles to  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , contributing to obtaining higher magnetic parameters of the composite material.

**Keywords:** calcium phosphates, synthesis, magnetite particles, magnetic bioceramics, magnetic properties, sintering atmosphere.

## Вступ

Біокераміка на основі фосфатів кальцію у теперішній час дуже широко використовується в хірургії, травматології та ендопротезуванні для лікування захворювань і ушкоджень хребта та оточуючих його м'яких тканин [1]. Для виготовлення такої біокераміки використовують різні матеріали на основі фосфатів кальцію, зокрема, гідроксиапатит (ГА). Гідроксиапатит є одним із фосфатів кальцію, який є складовою основного мінерального компонента кістки – біоапатиту. Така біокераміка є біосумісною і біоактивною. Це дуже важливо для ефективного та безпечного лікування хвороб опорно-рухового апарату [1,2].

Для того, щоб створити штучний матеріал (наприклад, імплант), близький за характеристиками до природної кістки, треба ретельно досліджувати його структурні, хімічні та фізичні властивості [1]. На даний момент відомо, що іонні заміщення значно впливають на всі ці характеристики, наслідком чого є зміна фізико-хімічних і біологічних властивостей отриманих сполук. Наприклад, якщо до ГА ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ) додати магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), то отримана речовина набуває певні магнітні властивості [3, 4]. Слід зазначити, що частинки магнетиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  використовуються для різних застосувань, особливо біомедичних, таких як біосенсорне середовище [5], магнітно-резонансна томографія [6, 7], магнітні носії для доставки ліків, [8] та гіпертермія [9].

В останній час великий інтерес представляє вивчення фізичних властивостей магнітної біокераміки на основі фосфатів кальцію. Цей інтерес обумовлений, перш за все, можливістю використання таких речовин у біомедичних застосуваннях, зокрема, для гіпертермічного лікування онкологічних захворювань кісток. Гіпертермія з використанням магнітних частинок (магнітна гіпертермія) була запропонована у 1950-х роках Гілкрістомта ін. [10] і зараз знаходиться в розробці [11]. Метод гіпертермії заснований на тому, що уражені клітини гинуть при підвищенні температури до  $43^\circ\text{C}$  в області їх утворення [12]. Для

здійснення даної процедури магнітні частинки доставляються в область пухлини. При застосуванні зовнішнього змінного магнітного поля [13], магнітні частинки за рахунок гістерезису або релаксаційних втрат нагріваються до потрібної температури, що, в свою чергу, призводить до нагрівання тканини, яка містить ці магнітні частинки [14]. Однак магнітні матеріали, як правило, токсичні для живих організмів. Тому магнітні частинки повинні бути інкапсульовані біосумісними матеріалами під час або після синтезу. До таких біосумісних матеріалів відноситься керамічний гідроксиапатит [15]. Гідроксиапатит є одним з біологічно активних речовин, яка здатна зв'язуватися з кістковою тканиною [15], оскільки цей матеріал за хімічним складом схожий на неорганічний компонент кістки. В даний час гідроксиапатит привернув велику увагу завдяки можливості його використання в гіпертермічному лікуванні раку [16]. Крім того, у теперішній час вже було запропоновано ряд методів для синтезу біосумісних магнітних композитів з гідроксиапатитом і магнітними наповнювачами [3, 17]. Для біомедичних застосувань *in vivo*, магнітні наночастинки повинні бути нетоксичними, не імуногенними і досить малими, щоб залишатися в кровообігу після ін'єкції та проходити через капілярну систему організму тканин, уникаючи емболії кровоносних судин. Ці наночастинки також повинні мати високу намагніченість, щоб можна було контролювати їхній рух у крові шляхом зміни магнітного поля, і вони можуть бути доставлені до місця ураженої тканини [18]. Розвиток методів синтезу магнітних частинок є найважливішою проблемою, тому що метод синтезу визначає форму та розмір наночастинок, їхній розподіл за розмірами та морфологію поверхні, частку структурних дефектів або домішок у частинці та розподіл цих дефектів усередині частинки. Крім того, всі ці фактори визначають магнітні властивості та магнітну поведінку частинок [3]. Завдяки розвитку технологій виробництва наночастинок істотно розширилися можливості їх використання для біомедицини, тому що частинки розміром менше ніж

100 нм характеризуються великою ефективною площею поверхні, низькою швидкістю седиментації, кращою дифузією в тканинах [19] і істотно слабшою магнітною диполь–дипольною взаємодією. Одними з найчастіше використовуваних частинок для біомедичних застосувань є залізооксидні частинки, такі як магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Магнетит ( $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) – розповсюджений мінерал чорного кольору, належить до сімейства шпінелем та групи феришпінелей. Утворює кристали кубічної сингонії, просторова група  $Fd3m$ , параметри комірки  $a=0,8397\text{нм}$ , число формульних одиниць ( $Z$ ) становить 8 (рис. 1).

Кристалохімічна структура являє собою каркас, що складається з тетраедричних та октаедричних груп іонів кисню, в яких розташовані, відповідно іони тривалентного та двовалентного заліза. Кристали зазвичай октаедричні, рідше додекаедричні і дуже рідко кубічні. У процесі зародження і росту можуть утворюватися двійники [2].

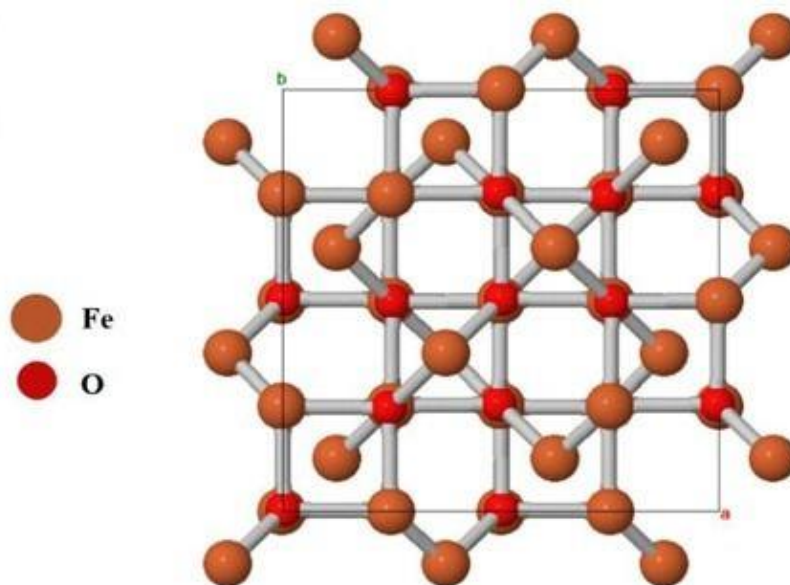


Рис.1. Елементарна комірка магнетиту [2]

Таким чином, метою дипломної роботи було: одержати магнітну біокераміку, біоактивною компонентою якої є гідроксиapat, а магнітною - нанорозмірні частинки магнетита, а також вивчити вплив атмосфери

спікання на фізичні властивості композитної кераміки й виявити оптимальні умови для одержання біокераміки з високими магнітними характеристиками.

## 1. Аналітичний огляд літератури

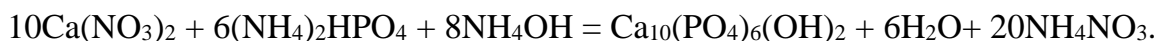
### 1.1. Методи синтезу гідроксиапатиту

Запропоновано значну кількість методів одержання гідроксиапатитного порошку. До основних належать «мокрій» (рідиннофазний), «сухий» (твердофазний) і *гідротермальний методи* [1]. У межах кожного методу розроблено низку способів. Розглянемо найбільш поширені з них.

#### 1.1.1. Синтез із розчинів

Мокрі способи зводяться до утворення осаду ГА внаслідок реакцій між водними розчинами сполук, які містять іони  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{PO}_4^{3-}$ , за певної температури та водневого показника  $\text{pH} > 7$ , витримки (визрівання) осаду, його подальшої фільтрації та сушіння. Як джерело іонів кальцію переважно застосовують  $\text{Ca}(\text{NO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{CH}_3\text{COO})\text{Ca}$  й інш., а іонів фосфату –  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  тощо. Для регулювання  $\text{pH}$  зазвичай беруть  $\text{NH}_4\text{OH}$  або  $\text{NaOH}$  [1].

Серед мокрих способів відзначимо два, які є відносно простими та дають задовільні кількості продукту. Перший походить від способу Хаєка [20]. Тут осад одержують за реакцією

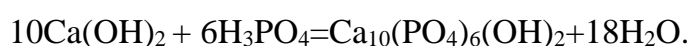


За лабораторних умов, із 5 л реакційної суміші одержують приблизно 100 г порошку ГА. Якщо упродовж синтезу підтримувати значення  $\text{pH} > 10$ , то концентрація іонів  $\text{HPO}_4^{2-}$  у материнському розчині мала, і вони майже не захоплюються у продукт. Однак, якщо не вдаватися до спеціальних заходів, у ґратку ГА під час кристалізації нерідко потрапляють іони  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  та молекули води  $\text{H}_2\text{O}$ . У зв'язку з цим одержані порошки зазвичай відпалюють (кальцинують); цим звільнюються від можливих залишків  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  та інших домішкових частинок, оскільки вони дисоціюють, утворюють леткі гази та десорбуються.

Недоліки мокрого методу пов'язані з його механізмом. У процесі синтезу ГА за більшістю мокрих способів на початковій стадії утворюється АФК – аморфний осад із відношенням Са/Р, який менший від стехіометричного значення 1,67 для ГА. Надалі, у процесі реакції та визрівання, значення Са/Р поступово збільшується і може стати стехіометричним.

Окрім концентрації та рН, хід синтезу вельми залежить від температури материнського розчину, яка зазвичай не перевищує 100 °С. За температур дещо нижчих за кімнатну процес утворення стехіометричного ГА може тривати десятки днів; водночас за температур, близьких до 100 °С, – це тільки хвилини. Окрім концентрації, рН, температури розчину та часу визрівання, на характеристики кристалів значно впливають сторонні домішки.

Від недоліків, пов'язаних із необхідністю вивільнення від залишкових продуктів реакції та домішкових частинок, вільний спосіб Кларка [21], за яким  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{PO}_4^{3-}$  реагують безпосередньо. Водний розчин  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  змішують із водним розчином ортофосфорної кислоти, що за визначеної концентрації материнського розчину призводить до реакції

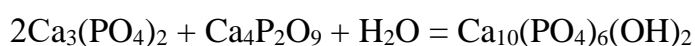


За умов  $\text{pH} > 7,8$  і певних температури та тривалості реакції (визрівання осаду) утворюються добре сформовані стехіометричні кристали ГА. Цей спосіб дозволяє одержувати досить чисті порошки ГА. Різновидом мокрого синтезу є гідролізний метод. За більшістю, йдеться про гідроліз деяких споріднених до ГА кальцій-фосфатних сполук (трикальційфосфат, монетит, брушит чи октакальційфосфат) за відносно низьких температур (зазвичай нижчих за 100 °С) [1].

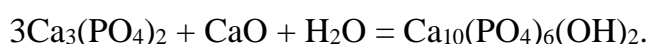
### **1.1.2. Твердофазний синтез**

Сухими способами порошок ГА одержують внаслідок хімічних реакцій при високих температурах між компонентами, які дифундують один в одного. Як джерело іонів гідроксилу застосовують пари води.

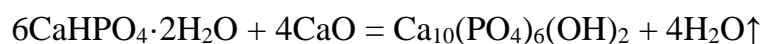
Класичним підґрунтям таких способів є дослідження оптимальних умов формування ГА шляхом твердофазних реакцій між три- та тетракальційфосфатами чи трикальційфосфатом і оксидом кальцію. Порошкові суміші цих сполук за стехіометричного відношення Ca/P = 1,67 післявідпалу при 1050 °С упродовж декількох годин у вологій атмосфері утворювали ГА за реакціями



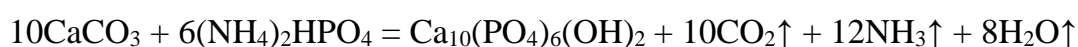
або



Сучасними варіантами твердофазних способів є одержання ГА шляхом відпалювання сумішей  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  та  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  і  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{CaO}$  чи  $\text{CaCO}_3$  та  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  при 900–1300 °С у присутності парів води. Розгляд останніх двох реакцій



та



показує, що під час синтезу в парах води за застосування всіх зазначених пар сумішей супутні іони не осідають у кристалах, а десорбуються у складі легких газів. Звідси випливають основні переваги твердофазного синтезу: одержання продуктів із прогнозованим відношенням Ca/P завдяки можливості точного управління чинниками процесу та їхня висока чистота. Якщо порошки ГА, які одержано за мокрими (відносно низькотемпературними) способами, складаються переважно з нанокристалів, то твердофазні (високотемпературні) способи дають крупнокристалічний продукт. Це недолік методу, оскільки такий продукт має слабку розчинність *in vivo*.

До недоліків сухих способів зараховують також значну тривалість процесу та його енергоємність (ведеться за високих температур), а значить – дорожнечу. Нерідко синтезовані порошки неоднорідні. Окрім того, спікливість пресувань із таких порошків є слабкою [1].

### 1.1.3. Гідротермальний метод

У гідротермальних способах кристалізація фосфатів кальцію з водних розчинів відбувається за підвищених температури та тиску. Такі умови сприяють синтезу та призводять до формування продукту зі значно більшими розмірами кристалів, аніж внаслідок мокрого способу. За атмосферного тиску, найбільша температура материнського розчину обмежується температурою кипіння розчинника (води). За підвищеного тиску, ця температура може бути значно збільшена. У зв'язку з цим кристалізацію провадять у герметичних ємностях із міцних матеріалів – автоклавах, в яких тиск утворюється парами розчинника внаслідок поступового підвищення температури реакційної комірки [1]. У роботі [22] гідрофосфат кальцію дигідрат піддавали гідролізу за 300 °С протягом 10 днів, який відбувався за ймовірними реакціями



або



Встановлено, що вихідні компоненти сумісно з розчинником повинні займати 50–60 % об'єму автоклава (залежно від температури синтезу) [1]. Основні переваги гідротермальних способів полягають у значному збільшенні розміру, ступеня досконалості та чистоти кристалів. Залежно від умов синтезують продукти з розміром кристалів від нанометрів до міліметрів, а також із різними значеннями Ca/P аж до близьких до стехіометричного. Водночас гідротермальний метод має суттєві недоліки. Кристалізацію нерідко провадять у золотих капсулах, автоклав футерують платиною, процес є досить складним в управлінні, енергоємним (високотемпературним) і тривалим. Все це робить гідротермальні способи непростими та дорогими. Форми кристаликів у порошках, одержаних зазначеними вище способами, можуть бути вельми різними: нанострижні, волокна, округлі, голкуваті, пластинки тощо (рис. 2).

Розроблено також інші методи та способи одержання порошків ГА, як-от золь-гельний, флюсу, електрокристалізації, розпилювально-піролізний, із виморожувальною сушкою, мікрохвильового опромінювання, механіко-хімічний, емульсійний тощо. Однак вони широкого застосування не набули. На сьогодні основними вважають три методи одержання порошків на основі ГА, які розглянуто вище, а найбільш простими і розповсюдженими є мокрі способи [1].

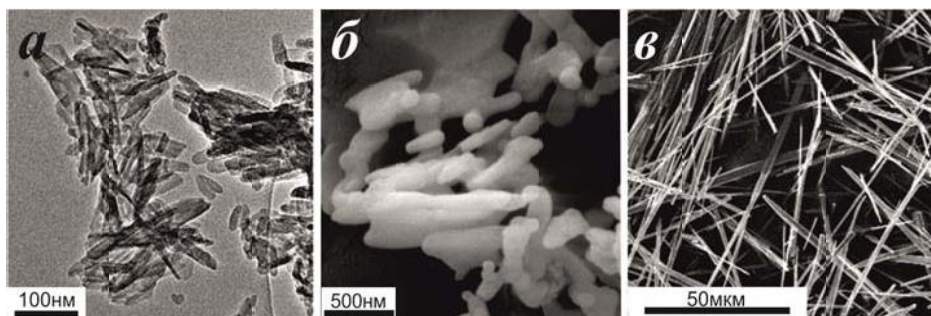


Рис.2. Морфологія кристаліків ГА, одержаних способами:  
*а*–мокрим,*б*–сухим і *в*–гідротермальним

## 1.2. Гіпертермія

Магнітна гіпертермія – новий метод лікування онкологічних захворювань, який полягає у локальному підвищенні температури уражених органів до необхідного рівня. Робота магнітної гіпертермії заснована на факті, що ракові пухлини є більш вразливі до дії тепла, ніж здорові тканини організму. Встановлено, що нагрівання до температур 42–45 °С підвищує чутливість уражених клітин при застосуванні хіміотерапії або радіотерапії. При цьому дози ліків або опромінення можна значно зменшити, що значно зменшує побічні ефекти. Крім цього, при нагріванні до 46–50 °С можна повністю зруйнувати ракові клітини.

Магнітна гіпертермія має три етапи застосування: перший – введення магнітної рідини в місце пухлини; другий – розігрів наночастинок в змінному магнітному полі; третій – застосування хіміотерапії або радіотерапії при досягненні та підтримці температури 42-45 °С, подальше нагрівання тканин до температур руйнування ракових клітин, 46-50 °С. Таким чином, магнітні

наночастинки відіграють роль індукторів тепла, які локально нагрівають навколишнє середовище (пухлину) до необхідної температури для забезпечення лікувального ефекту (рис. 3) [23].

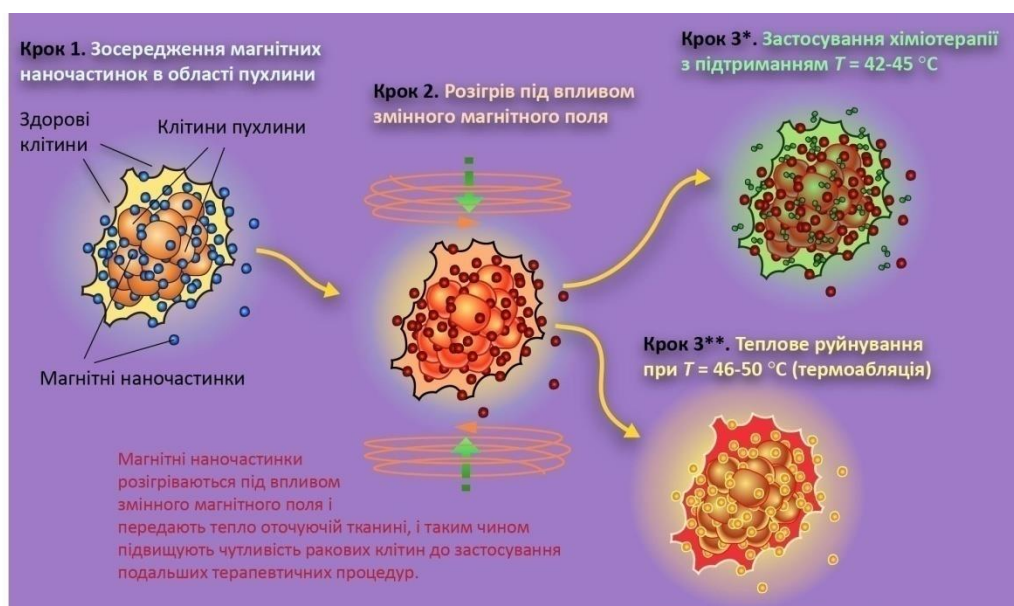


Рис. 3. Принцип роботи магнітної гіпертермії крок за кроком [24]

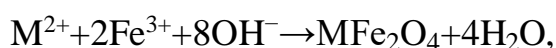
### 1.3. Методи приготування феримагнітних частинок

Розроблено низку способів отримання магнітних наночастинок. Широко використовуються хімічні методи, які забезпечують, як правило, отримання металевих наноматеріалів в іонному стані. Проте наноматеріали як іони більш токсичні проти їх стану у вигляді наночастинок, в особливості отриманих фізичними методами. Отримані за допомогою хімічних методів наноматеріали містять залишки використаних при їхньому отриманні сполук. Стандартною хімічною процедурою є спільне осадження солей заліза у лужному середовищі. Для отримання магнетиту найчастіше використовується метод співосадження з водно-сольових розчинів шляхом додавання основи в інертній атмосфері за кімнатної або підвищеної температури. Форма та склад частинок залежать від типу солі (хлориди, сульфати, нітрати), співвідношення  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ , температури проведення реакції, рН, а також від типу основи та швидкості перемішування. Основні переваги методу співосадження — висока продуктивність, простота виконання та апаратурного оформлення, доступність та дешевизна

використовуваних реагентів. Заслуговує на увагу зольгель синтез для отримання суперпарамагнітних наночастинок оксиду заліза [25].

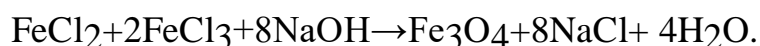
### **Методи одержання магнетиту[ 2]:**

*Метод хімічного співосадження.* Як правило, цей метод включає осадження солей  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  у співвідношенні 2:1 у водному середовищі, використовуючи сильні луги  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$  в інертній атмосфері і за низьких температур:



Де М може бути  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ .

Магнетит, зазвичай, отримують за реакцією:



Для отримання високодисперсного осаду необхідно обмежити ріст частинок, що досягається перемішуванням розчинів. Гідроксид натрію може бути замінений на 25% й гідроксидамонію, що дозволяє досягати більш м'яких умов співосадження солей, що призводить до утворення осаду в ході реакції  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  з деяким співвідношенням оксидів.

Перевагами є простота, експресивність, висока продуктивність, низька температура процесу, використання у якості розчинника води.

Недоліками є ризик окиснення частинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  до  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , поганий контроль за формою частинок, на розмір частинок впливає температура розчину, рН, співвідношення між солями дво- і тривалентного заліза.

*Золь-гель метод.* Метод гідролізу і конденсації алкооксидів металів чи прекурсорів алкооксидів, що спричиняє дисперсію оксидних частинок у золі. Надалі золь висушується для видалення розчинника. Розчинник – вода, але прекурсори можуть бути гідролізовані кислотою або лугом. Лужний катализ сприяє формуванню колоїдного гелю, а кислотний катализ – полімерної форми гелю.

Перша стадія: наночастинки отримують співосадженням і диспергуванням у водному розчині за допомогою електростатичних взаємодій у присутності гідрохлориду тетраметиламонію.

Друга стадія: наночастинки магнетиту покриваються оксидом кремнію, який одержують при гідролізі тетраетилортосилікату.

Перевагами є те, що розміри частинок контролюються.

Недоліками є забруднення побічними продуктами реакції, необхідність наступної обробки продуктів.

*Гідротермальний метод.* Відновлювальний гідроліз солей у середовищі багатоатомних спиртів при нагріванні. Гідротермальні реакції здійснюють в автоклавах або реакторах високого тиску в водному середовищі або за високих температур. Тиск може досягати 14МПа, а температури – 473 К і вище. Перевагою є те, що цей метод дозволяє добре контролювати розмір та морфологію продуктів. Недоліками є висока температура, неможливість функціоналізації поверхні частинок, повільна кінетика за даних температур.

*Метод міцел.* Мікроемульсії поділяються на масляні міцели, дисперговані у воді, і водні оборотні міцели, дисперговані в маслі, в залежності від співвідношення масла, води гідрофільно-ліпофільного балансу поверхнево-активних речовин (ПАР). Перевагою є контроль росту частинок. Недоліками є низька продуктивність, присутність ПАР у магнітній рідині.

*Метод термічного розкладання (піролізу).* Метод термічного розкладу прекурсорів, що мають відповідні метали у своєму складі, являє собою простий і ефективний спосіб. Найбільш ефективним є метод отримання магнітних частинок в розчині – термоліз сполук, що мають у складі метали, у високо киплячих некоординуючих розчинниках у присутності стабілізуючих речовин. Перевагою є можливість отримувати наночастинки у великих кількостях до 40 г. Недоліками є ускладнені процеси синтезу, високі температури [2].

Фізичні методи, як правило, складніші у виконанні, але більш універсальні, привертають увагу дешевизною та доступністю прекурсорів, а також широкими можливостями з автоматизації та контролю технологічного процесу. Насамперед це ерозійно-вибухові та плазмові нанотехнології. Але продуктивність цих методів отримання наночастинок не може конкурувати з методом молекулярних пучків [25].

#### **1.4. Магнітні властивості частинок магнетиту [2]**

За температури 293 К наночастинки  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , розміром 11 нм, мали наступні показники: коерцитивна сила ( $H_c$ ) – 54 Е, питома намагніченість насичення ( $\sigma_s$ ) – 54,2 Гс·см<sup>3</sup>/г, залишкова намагніченість ( $M_r$ )–0,19 Гс·см<sup>3</sup>/г. Мале значення  $M_r$  частинок магнетиту важливе для медико-біологічних застосувань, наприклад при транспортуванні лікарських препаратів по кровоносних судинах малого діаметра, у яких вкрай небажана агрегація частинок. Для ефективного утримання частинки магнітним полем, її розміри і значення  $\sigma_s$  не повинні бути малими, оскільки сила, обумовлена прикладеним зовнішнім насичуючим магнітним полем, що утримує носій у кровотоці, пропорційна його об'єму, градієнту поля і значенню  $\sigma_s$ .

Значення  $H_c$  залежить від розмірів і форми частинок магнетиту, а також від сили магнітної взаємодії між ними. Частинки, що знаходяться у суперпарамагнітному стані, мають безгістерезисний вигляд кривої перемагнічування, отже, нульові  $H_c$  і  $M_r$ . Такими властивостями володіють монодисперсні частинки магнетиту розміром  $\sim 16$  нм.

Збільшення  $H_c$  частинок магнетиту з подвоєною кількістю іонів гадолінію можна пояснити тим, що відстань між феримагнітними ядрами частинок зростає в порівнянні з відстанню між ядрами магнетиту, модифікованих одинарною кількістю іонів гадолінію.

#### **1.5. Застосування магнітної біокераміки**

Останнім часом усе більшу увагу звертають на наночастинки ФК у зв'язку з властивими їм високими біосумісністю та біоактивністю. Серед напрямів їхнього застосування чільне місце посідають транспортування

генів, доставка ліків, зображення частинок і утворень, фотодинамічна терапія [26] і магнітна гіпертермія [9].

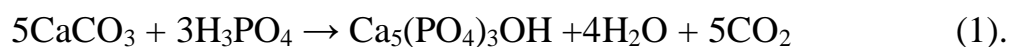
У теперішній час магнітна склокераміка є потенційним кандидатом для використання в медицині для лікування пухлин кісток. Склокераміка з феримагнітними, феромагнітними або суперпарамагнітними частинками, диспергованими в біоактивній скляній матриці, розробляється для використання як термонасіння при гіпертермічному лікуванні глибоко розташованих ракових тканин. Магнітно-індукційна гіпертермія, яка є одним із методів лікування раку, включає локалізоване нагрівання інфікованих частин тіла теплом, що генерується при циклічному впливі магнітного поля імплантованого магнітного матеріалу. Якщо теплова обробка вибіркова (тобто до 43 °C) і час застосування контролюється, можна знищити ракові клітини, не ушкоджуючи здорові клітини [27]. Тепловий ефект залежить від магнітних властивостей частинок, розмірів частинок, сили та частоти магнітного поля, сили охолоджуючого потоку крові у місці імплантації. При гіпертермічній обробці основну роль у теплогенерації відіграють два типи втрат: гістерезисні та релаксаційні. Обидва типи мають немонотонну залежність від розміру частинок. Отже, існує оптимальний розмір часток, у якому вклади обох цих механізмів значно різняться. Він визначається вузьким діапазоном переходу до суперпарамагнітної поведінки. Пошук нових біосумісних матеріалів призвів до синтезу кераміки на основі фосфатів кальцію. Чудова біосумісність та біоактивність цих матеріалів обумовлені їхньою хімічною та структурною подібністю до мінерального компонента кістки. Крім того, ці матеріали мають задовільні механічні властивості. Штучний гідроксіапатит так само добрий за біосумісністю, як і біологічний гідроксіапатит, що отримується з природних матеріалів. На даний момент вже опубліковано багато робіт щодо досліджень біомагнітних матеріалів для медицини. Тим не менш, біомедицина вимагає нових біомагнітних матеріалів, що мають максимальну біосумісність і біоактивність поряд з

кращими магнітними характеристиками. Також важливо, щоб біомагніти були багатофункціональними, що уможливило б їх різноманітне застосування в біомедицині [3].

## 2. Матеріали і методи дослідження

### 2.1. Матеріали

Порошок КГА був синтезований мокрим методом (осадженням з розчину) у результаті гетерогенної реакції між карбонатом кальцію та ортофосфорною кислотою, відповідно до наступної реакції (1):



Суміш перемішувалась в колбі за допомогою магнітної мішалки протягом доби для дозрівання осаду (яке полягає в формуванні кінцевого стехіометричного продукту за рахунок іонного обміну між матковим розчином і осадом). Після центрифугування шихта сушилась при температурі 90°C, після чого порошок просіювали через 100 мкм сито і кальцинували при 860 °C в парах води. Мікроструктура частинок порошку ГА представлена на рис. 4.

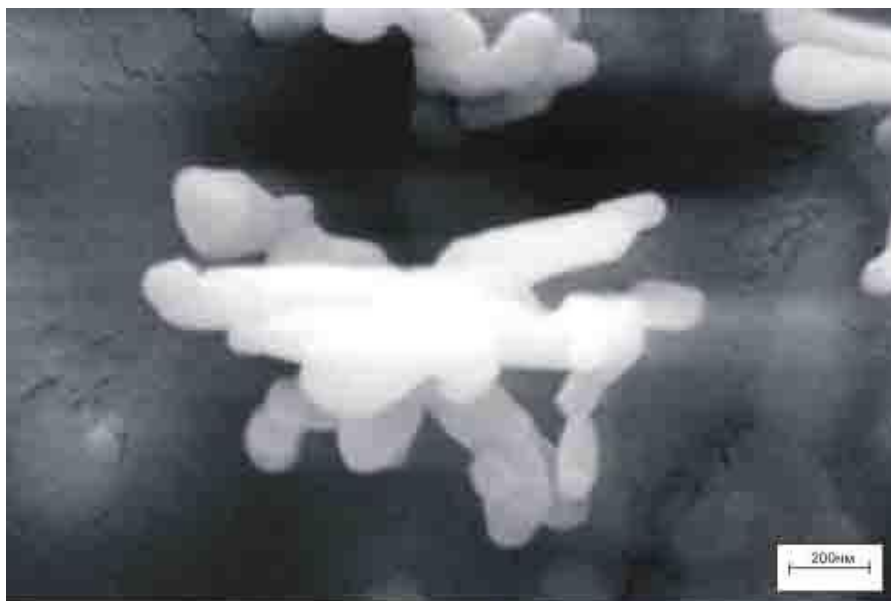
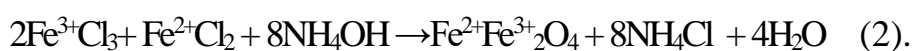


Рис. 4. Електронномікроскопічні знімки частинок порошку ГА

У якості магнітного наповнювача використовувались частинки магнетиту ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), які були синтезовані методом хімічного спів-осадження. Для цього використовувались водні розчини солей  $\text{FeCl}_2$  і  $\text{FeCl}_3$ , взяті в молярному співвідношенні 1:2. Саме в такій пропорції іони  $\text{Fe}^{2+}$  і  $\text{Fe}^{3+}$  входять в  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Осадження всіх зразків виконували додаванням до суміші розчинів солей 25 % розчину  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Осад, що випав, центрифугували і промивали дистильованою водою кімнатної температури до зникнення лужної реакції. Промиті осадки висушувалися при  $60\text{ }^\circ\text{C}$  протягом доби. Синтез проводився відповідно наступній реакції (2):



Для того щоб отримати частинки з різною дисперсністю використовувалися водні розчини солей різної концентрації. На рис. 5. представлено електронно мікроскопічний знімок синтезованих частинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Видно, що морфологія всіх частинок однакова. Візуально форма частинок сприймається як сферична. Розмір частинок змінюється в діапазоні значень від 10 до 15 нм. Отриманий порошок можна характеризувати, як систему частинок з достатньо вузьким розподілом за розмірами.

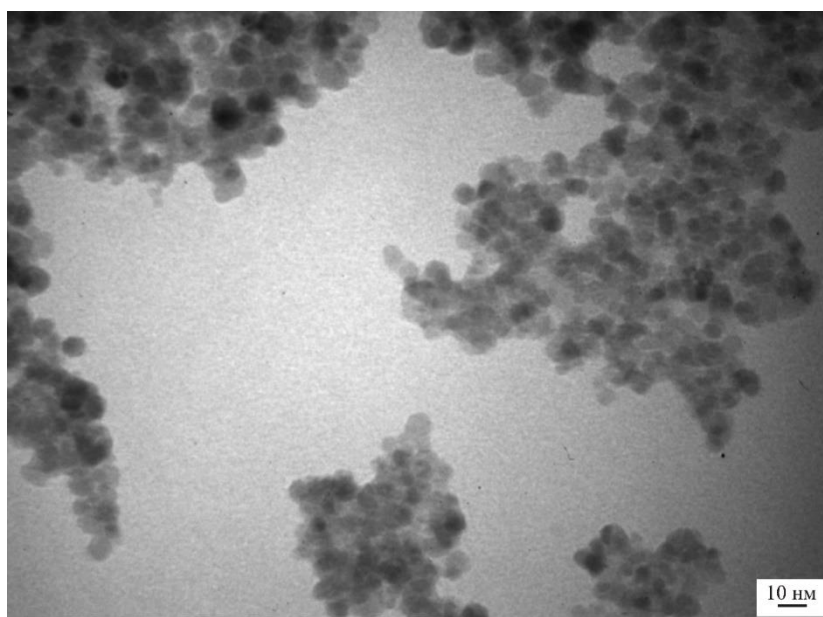


Рис. 5. Електронномікроскопічні знімки частинок порошку  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

Композитна кераміка готувалася шляхом спікання шихти, яка складалася з кальцинованого ГА при  $860\text{ }^{\circ}\text{C}$  та частинок магнетиту ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) у кількості 20 масових відсотків. Приготовлені пресування із шихти нагрівалися до температур  $500 - 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  з інтервалом  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  та витримувалися при температурі відпалу 15 хв. Вибір малого часу спікання був обумовлений необхідністю мінімізувати проходження дифузійних процесів між складовими кераміки. Вибір атмосфери диктувався необхідністю створення умов спікання, які б максимально стабілізували структуру ГА та запобігли б окисленню магнітного наповнювача. Спікання у повітряній атмосфері призводить до часткового окислення магнетиту (за результатами диференціального термічного аналізу (ДТА) (рис. 6) та появи вторинної фази – гематиту, що призводить до падіння магнітних параметрів.

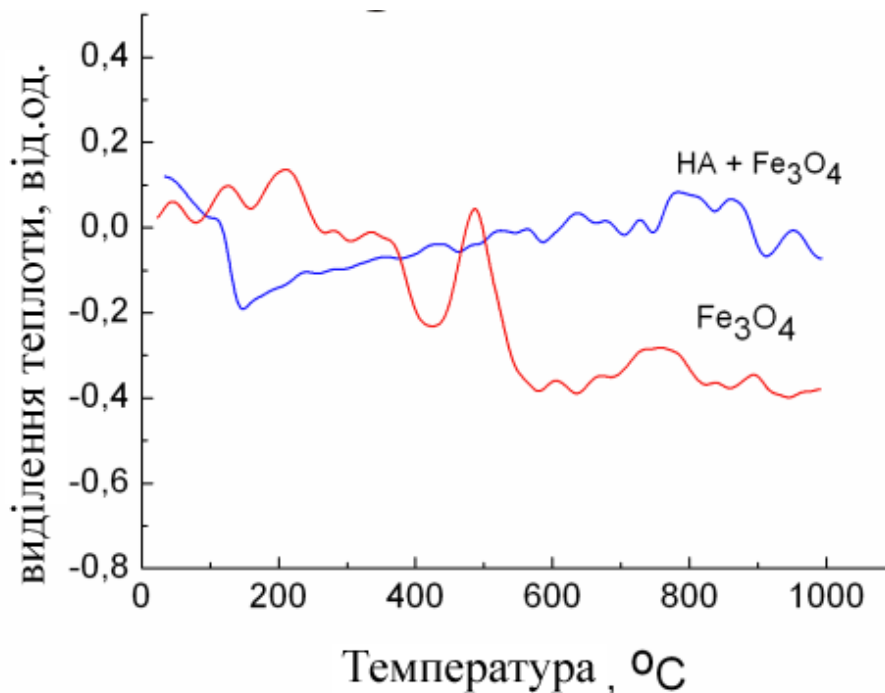


Рис. 6. Диференціальний термічний аналіз магнетиту(повітряна атмосфера) та композитної кераміки(атмосфера  $\text{CO}_2$ )

З рис. 6 видно, що при температурі, близькій до 500 °С, з'являється пік, який свідчить про структурний фазовий перехід феримагнітного магнетиту в парамагнітний гематит і повної втрати ним феримагнітних властивостей. Це свідчить про те, що спікання в повітряній атмосфері при температурі 1200 °С не приведе до створення магнітної кераміки. Проте відомо, що волога атмосфера, створювана продуванням парів води через об'єм печі стабілізує структуру ГА, запобігаючи відриву від молекул ГА ОН<sup>-</sup> групи. Атмосфера СО<sub>2</sub> може запобігти окислюванню магнетиту. Тому в роботі для спікання композитної кераміки використано всі три види атмосфери.

## **2.2. Методи**

### **2.2.1. ІЧ - спектроскопія**

Особливо важливим для дослідження структури в області біоматеріалів є інфрачервона спектроскопія. Залежно від довжини хвилі випромінювання, у речовині відбуваються різні процеси. Наприклад, збудження ядерних спінів, збудження коливань молекул або електронів. У нашому випадку – це процес збудження коливань молекул та іонів. Тут можна зіставити окремі з'єднання й функціональні групи області в спектрі. Препарування досліджуваного зразка відбувається у вигляді пресування магнітної кераміки із бромідом калію (KBr). Маса зразка становила декілька мг. Спектри були отримані у випромінюванні на проходженні через площину пресування близько 1 мкм<sup>2</sup>. Однак, можливо також одержувати спектри й у випромінюванні на відбиття. Для якісної оцінки досліджуваного зразка отримані результати порівнювалися з рекомендованими еталонами.

Інфрачервона спектроскопія зразків дозволяє отримувати спектри поглинання комплексних іонів, і таким чином встановлювати їхню присутність у кристалічній ґратці зразків ГА-кераміки. Схема спектрометра Specord-75IR показано на рис. 7.



Рис. 7. Схема інфрачервоного спектрометра

Зразок є пресуванням з механічної суміші порошків досліджуваної кераміки та бромиду калію. Інфрачервоний промінь, що виходить із випромінювача, поділяється на два промені з однаковою інтенсивністю. Один із них проходить через пресування, другий – паралельно першому. Аналізуючий пристрій реєструє зменшення інтенсивності пучка, що проходить через зразок, у порівнянні з другим пучком і передає сигнал на самописець. Хвильове число випромінювання неперервно змінюється, і ця зміна подається на самописець вздовж осі абсцис. Зміна хвильового числа призводить до зміни інтенсивності одного пучка в порівнянні з іншим, що відкладається вздовж осі ординат.

### 2.2.2. Растрова електронна мікроскопія

Оскільки роздільна здатність оптичного мікроскопа (кілька сотень нанометрів) недостатня для одержання якісних знімків, то використовується електронна мікроскопія. У якості променя застосовуються прискорені електрони (напруга прискорення зазвичай становить десятки або сотні кВ).

У растровій електронній мікроскопії поверхня зразка сканується сфальцьованим електронним променем. Аналізуються розсіяні або випромінювані зразком вторинні електрони. Завдяки цьому можна одержати зображення зразка з високою чіткістю.

Щоб одержати знімки досліджуваних зразків, на них була нанесена провідна тонка плівка із золота за допомогою іонного розпилення для зняття

наведеного електричного заряду. У протилежному випадку на поверхні будуть утворюватися заряди, які приведуть до перекручування зображення. Електронномікроскопічні дослідження проводилися при прискорювальній напрузі 30 кВ і при різних збільшеннях у високому вакуумі, тому що електрони в повітряному середовищі сильно поглинаються, або піддаються дифракції.

### 2.2.3. Рентгеноструктурний аналіз

Цей метод заснований на дифракції електромагнітних хвиль на структурах кристала. Якщо опромінювати кристали рентгенівськими променями, то спостерігається інтерференція вторинних відбитих хвиль подібно хвилям видимого світла, що посиляється у даному напрямку різними щілинами дифракційних ґрат. Інтерференційне посилення хвиль відбувається тільки в певних напрямках.

У підсумку можна одержати дифрактограму (залежність інтенсивності відбитого променя від подвоєного кута дифракції), що характерна тільки для даної структури кристала. Це може служити для ідентифікації кристалічної сполуки (у порівнянні з дифрактограмами, які занесені до бази даних).

Дифрактограми досліджуваних зразків знімалися на дифрактометрі "ДРОН-2" у діапазоні кутів  $2\theta$  від  $10^\circ$  до  $55^\circ$  при прискорювальній напрузі 30-35 кВ, струмі 10-12 мА й швидкості зйомки  $0,25^\circ/\text{хв}$ .

Схема рентгенівського дифрактометра:

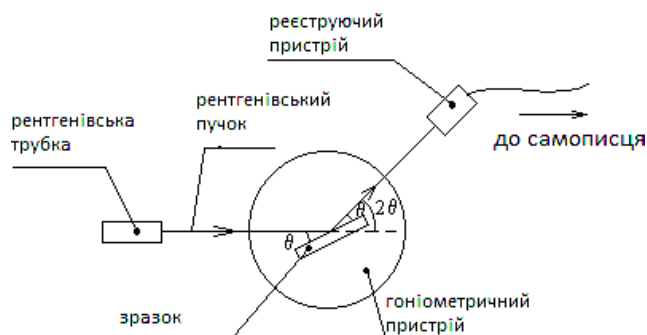


Рис. 8. Схема рентгенівського дифрактометра

За отриманою залежністю інтенсивності дифрагованого пучка від кута дифракції, користуючись рівнянням Вульфа-Брегга

$$2d \sin \theta = \lambda,$$

де  $\lambda$ -довжина хвилі рентгенівського випромінювання,  $d$ -міжплощинна відстань в кристалі,  $\theta$ -кут дифракції, і квадратичною формою для гексагональної сингонії (Г А відноситься до гексагональної сингонії):

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2},$$

де  $d$ --міжплощинна відстань в кристалі,  $a$  і  $c$  - параметри ґратки,  $h$ ,  $k$ ,  $l$  - індекси Міллера сімейства відбиваючих площин, визначалися параметри ґратки.

#### **2.2.4. Магнітні вимірювання**

Вимірювання проводилися на вібраційному магнітометрі, принцип роботи якого полягає в наступному. Зразок, жорстко закріплений, поміщався в одну із секцій вимірювальної котушки, що перебувала в поздовжньому магнітному полі, створюваному соленоїдом. Сигнал з вимірювальної котушки, яка складається із двох секцій із зустрічною обмоткою, підсилювався селективним і синхронним підсилювачами, а потім передавався на вимірювальний прилад. Блок-схема вібраційного магнітометра:

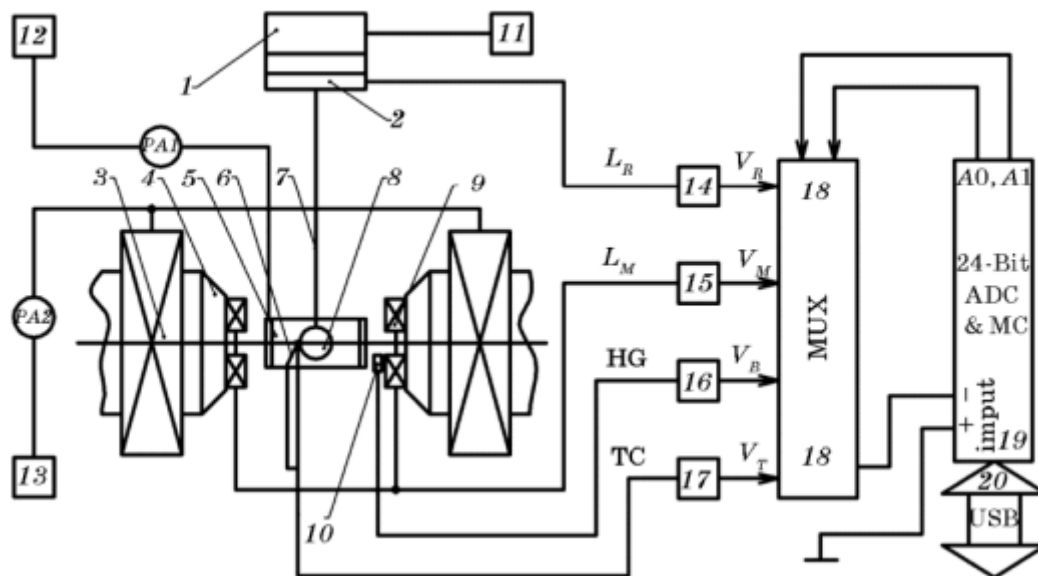


Рис. 9. Структурна схема вібраційного магнетометра: 1 — вібратор; 2 — датчик амплітуди вібрації; 3 — обмотки електромагнета; 4 — полюс електромагнета; 5 — електричний нагрівач; 6 — термопара; 7 — вібруючий стрижень; 8 — зразок; 9 — вимірювальні котушки; 10 — Голлів датчик; 11 — генератор сигналів низькочастотний; 12 — блок живлення електропечі; 13 — реверсивний блок живлення електромагнету; 14 — модуль формування опорного сигналу RF; 15 — модуль формування інформаційного сигналу DM; 16 — модуль формування сигналу магнетного поля VT, 17 — модуль формування сигналу температури TC; 18 — мультиплексор (MUX); 19 — аналого-цифровий перетворювач (24 – BitADC&MC); 20 — інтерфейсний модуль (USB) [28].

### 3. Експериментальна частина

Головна проблема при створенні композитної кераміки, складовими частинами якої є фази, що розрізняються як за структурою, так і за хімічним складом, полягає в запобіганні можливій при високих температурах (коли сильно активуються дифузійні процеси) твердофазної реакції між складовими компонентами.

Серед безлічі варіантів запобігання або уповільнення твердофазної реакції найефективнішим є створення таких умов, коли швидкість спікання композиту буде набагато вищою за швидкість дифузії між складовими фазами. Цього можна досягти шляхом варіювання як атмосфери, в якій відбувається спікання, так і часу спікання. Тому нами були проведені наступні дослідження. Була приготовлена шихта, що складалася з кальцинованого ГА при 860 °С та частинок магнетиту ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) у кількості 20 вагових відсотків. Після чого приготовлені пресування із шихти нагрівалися до температур 500 - 1200 °С з інтервалом 100 °С и знаходились при температурі відпалу 15 хв. Вибір малого часу спікання був обумовлений необхідністю мінімізувати проходження дифузійних процесів між складовими кераміки. Вибір атмосфери диктувався необхідністю створення умов спікання, які б максимально стабілізували структуру ГА та запобігли б окисленню магнітного наповнювача. Було виявлено, що спікання у повітряній атмосфері призводить до окислення  $\text{Fe}^{2+}$  і  $\text{Fe}^{3+}$ , результатом чого є поява вторинної фази – гематиту, та призводить до падіння магнітних параметрів. Це видно з результатів диференціального термічного аналізу (ДТА) (рис. 6), на якому червоною лінією позначено ДТА від частинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в повітряній атмосфері. При температурі близькій до 500 °С простежується пік, який свідчить про фазовий перехід магнітних частинок, який призводить до майже повної втрати ними магнітних властивостей. Тому повітряна атмосфера не задовольняє поставленій задачі. Також була досліджена можливість використовувати вологу атмосферу, створювану продуванням парів води через об'єм печі. Виявлено, що така атмосфера стабілізує

структуру ГА, запобігаючи відриву від молекул ГА  $\text{OH}^-$  групи і переходу ГА у  $\beta$ -трикальційфосфат ( $\beta$ -ТКФ). Така кераміка показала задовільні магнітні характеристики (рис. 10–12).

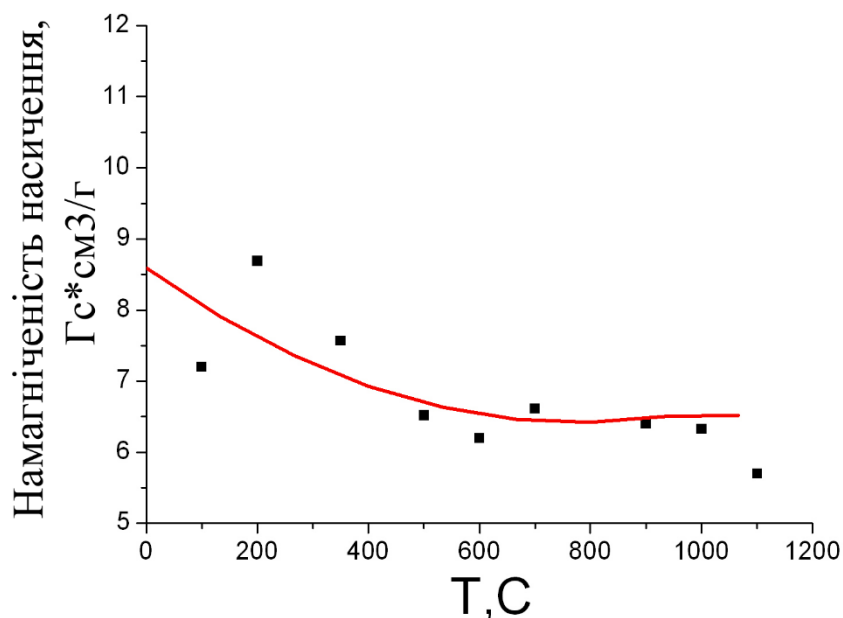


Рис. 10. Залежність намагніченості насичення кераміки від температури спікання (атмосфера парів води)

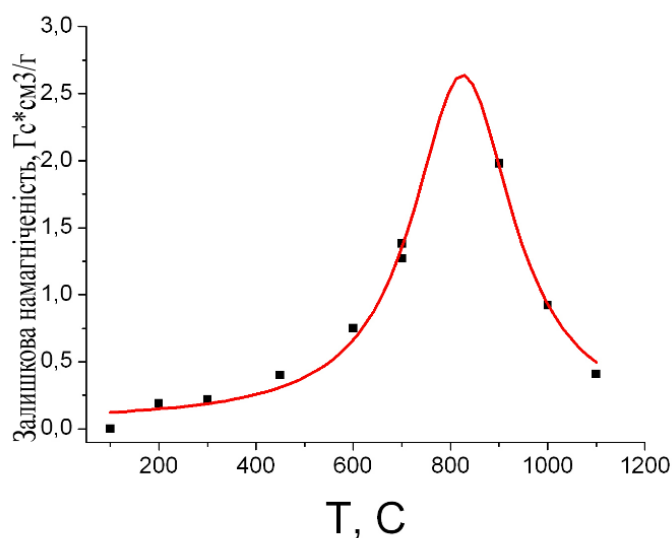


Рис. 11. Температурна залежність залишкової намагніченості кераміки (атмосфера парів води)

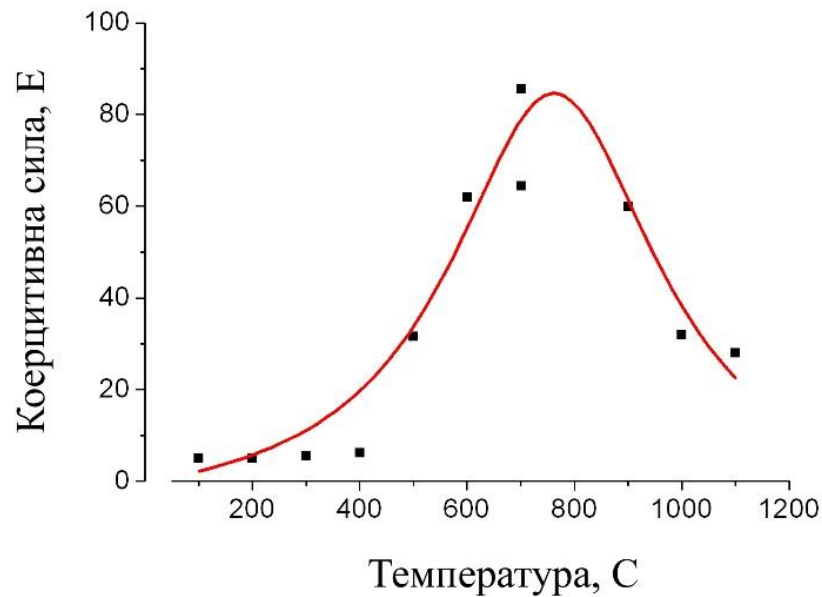


Рис. 12. Температурна залежність коерцитивної сили кераміки (атмосфера парів води)

Розглянемо вплив температури на магнітні параметри кераміки. На рис. 10 приведено залежність намагніченості насичення композитної кераміки від температури її спікання. Видно, що в діапазоні температур (100÷500) °С вона знижується до ~2 Гс·см<sup>3</sup>/г. Подальше спікання до температури ~1100°С практично не змінює значення цього параметру. Це означає, що спікання порошку гідроксиапатиту з магнітним наповнювачем призводить до часткової втрати початкових магнітних властивостей, пов'язаних з розкладанням магнетиту, який обумовлює високі магнітні параметри, до гематиту.

При цьому з рис. 11 та 12 видно, що залишкова намагніченість та коерцитивна сила мають немонотонну залежність від температури спікання: до температури ~800 °С вони зростають, а понад ~800 °С – знижуються, досягаючи практично початкового значення. Це можна пояснити наступним чином.

В температурному інтервалі спікання (100 – 500 °С ) частинки магнітного наповнювача перебувають в стані, близькому до суперпарамагнітного. Проте з підвищенням температури відбувається ріст значень магнітних параметрів, що може бути інтерпретоване, як ріст частинок під час спікання. Однак, цей ріст не є постійним, й після досягнення максимуму в районі (750 – 800 °С) відбувається істотне їхнє зменшення. Таке поведіння магнітних характеристик композитної кераміки, очевидно, пов'язане з фазовими перетвореннями, які відбуваються в системі апатит-частинки магнетиту. Ці перетворення зводяться до високотемпературного розкладу  $Fe_3O_4$ , у результаті чого кисень, що виділяється при цьому, окисляє апатитову компоненту. Цей високотемпературний розклад і призводить до низьких значень намагніченості насичення, та її спадання з підвищенням температури спікання.

З наведених вище міркувань, можна зробити висновок, про те що атмосфера парів води лише частково виконала поставлену перед нею задачу, а саме лише запобігала відриву  $OH^-$  групи від ГА, стабілізуючи його структуру, проте не запобігала розкладу частинок  $Fe_3O_4$ . Тому в якості атмосфери для спікання композитної кераміки була вибрана атмосфера вуглекислого газу. В такому випадку у якості біоактивної матриці формується карбонізований гідроксиapatит. З дифрактограм, приведених на рис. 13-14, можна зробити висновок, що введення добавок  $Fe_3O_4$  до 20% вагових відсотків не призводить до істотних змін структури композиту в порівнянні з початковою ГА керамікою: домінуючою є апатитна фаза, на фоні якої з'являються лінії, що відповідають фазі магнетиту (відмічені зірочками).

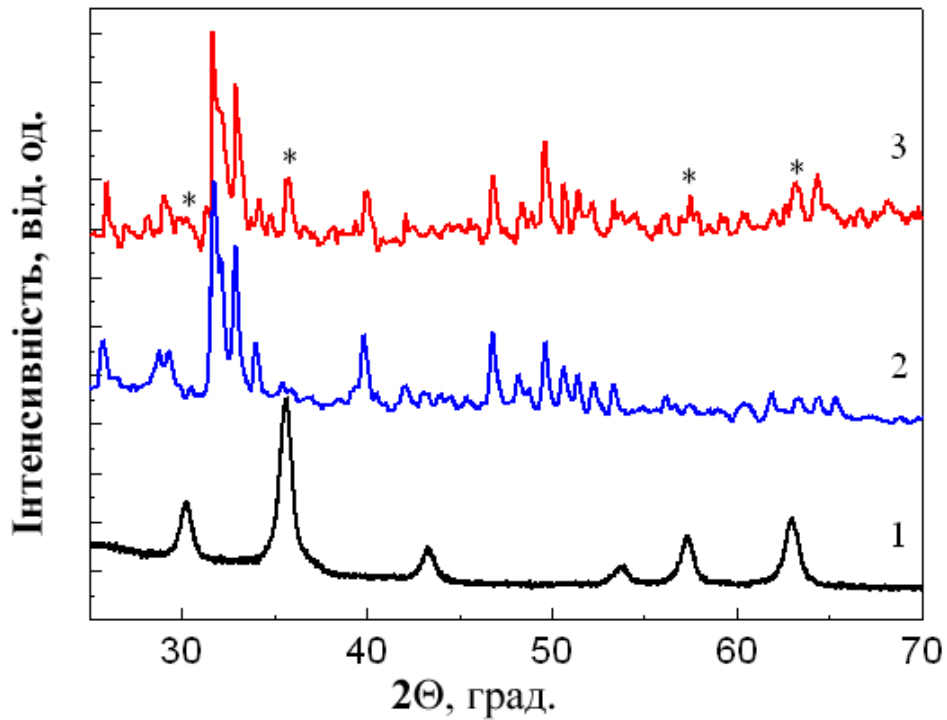


Рис. 13. Дифрактограми від: 1 – частинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 2 – ГА, кальцинованого при  $860\text{ }^\circ\text{C}$ , 3 – композитної кераміки 20 мас.%  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  + ГА, спеченої при температурі  $1100\text{ }^\circ\text{C}$

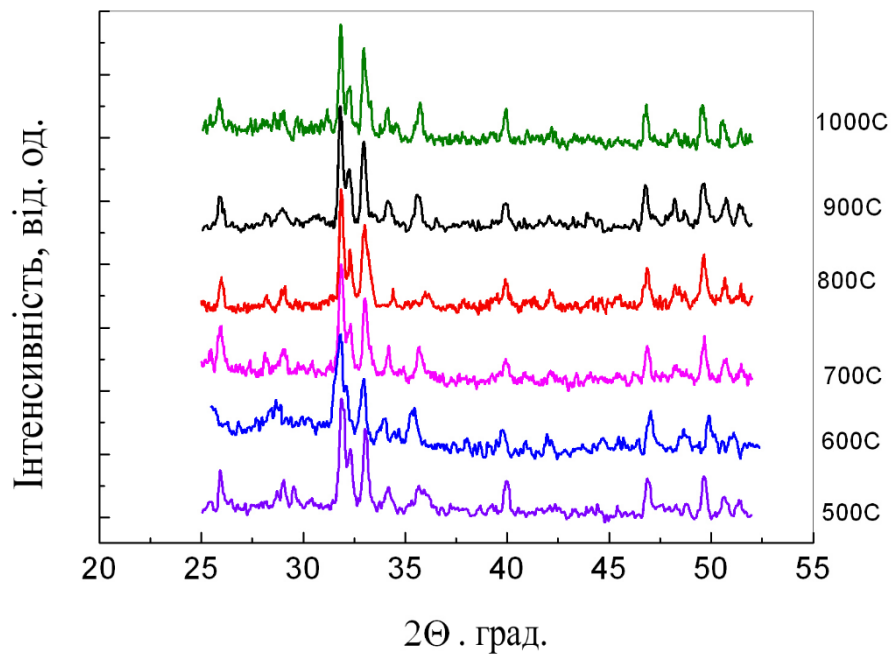


Рис. 14. Дифрактограми ГА кераміки, спеченої в атмосфері  $\text{CO}_2$  з домішками  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (20 мас.%) в залежності від температури спікання

Крім цього паралельно були проведені ІЧ – дослідження (рис.16-17), які підтверджують те, що біоактивна матриця представляє собою ГА. Тобто використання атмосфери вуглекислого газу мінімізує протікання твердофазної реакції між компонентами кераміки.

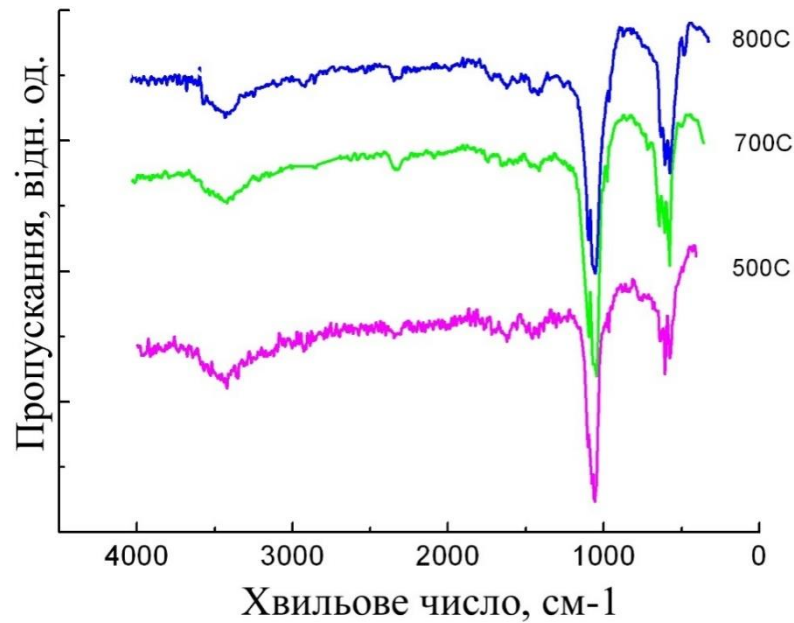


Рис. 16. ІЧ спектри ГА кераміки, спеченої в атмосфері CO<sub>2</sub>, з домішками 20 мас.% частинок Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в залежності від температури спікання

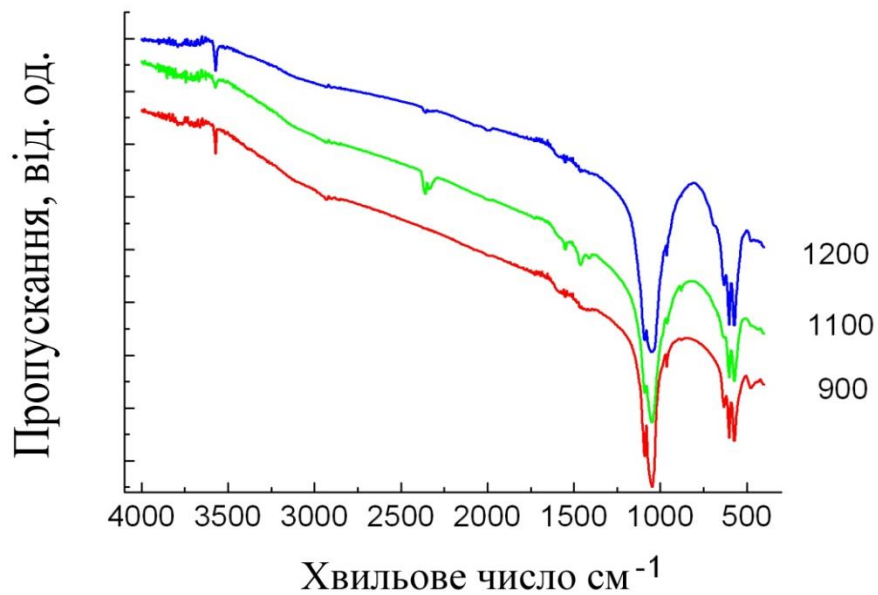


Рис. 17. ІЧ спектри ГА кераміки, спеченої у атмосфері CO<sub>2</sub>, з домішками 20 мас.% частинок Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в залежності від температури спікання

Можна бачити, що одержані спектри характерні для слабокарбонізованої гідроксиапатитової кераміки. На ІЧ-спектрах видно смуги пропускання іонів  $\text{PO}_4^{3-}$  при 566, 602, 962, 1042, 1090  $\text{cm}^{-1}$ , а також ґраткової та адсорбованої води при 1636 і 3440  $\text{cm}^{-1}$ , відповідно. Дуже слабкі плечі при 3570 і 630  $\text{cm}^{-1}$  вказують на невелику кількість  $\text{OH}^-$  груп у ґратці. Крім того, присутні поглинання при 1416 і 1452  $\text{cm}^{-1}$  груп  $\nu_3 \text{CO}_3^{2-}$  і 875  $\text{cm}^{-1}$   $\nu_2 \text{CO}_3^{2-}$ , вказуючи на карбонатне заміщення АБ-типу.

Це підтверджується й результатами енергодисперсійного аналізу від різних ділянок кераміки. (рис. 18). На ділянці *a*) видно результати аналізу від накопичення магнітних частинок, бо практично відсутні лінії від Ca та P, та присутні інтенсивні піки від Fe. На ділянці *b*) видно результати аналізу від матриці. Звідси випливає, що синтезована біокераміка є багатофазним продуктом, який складається з біоактивної матриці на основі карбонізованого ГА, та магнітної компоненти на основі частинок магнетиту.

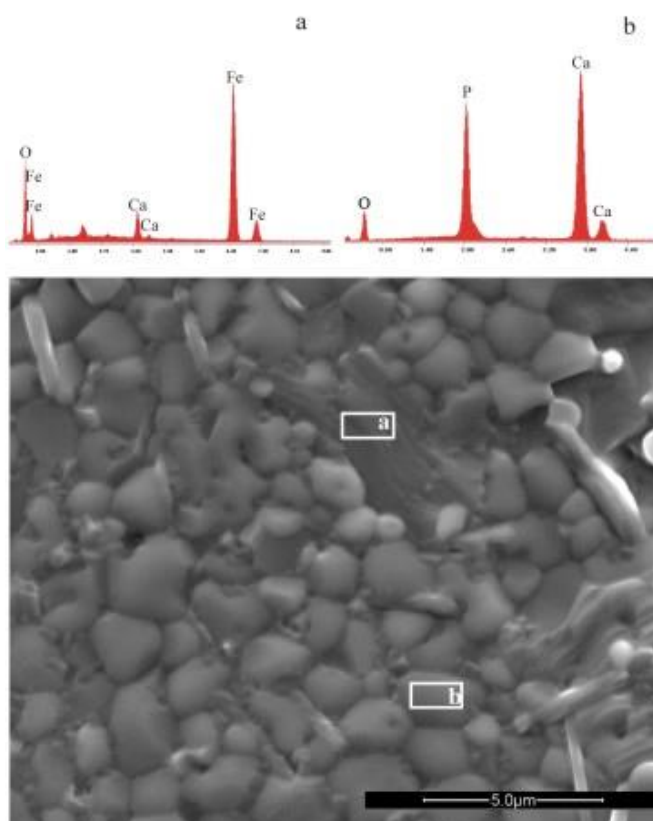


Рис. 18. Мікроструктура композитної кераміки ГА з домішками 20 мас.%  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  та елементний склад від областей: а – частинок магнетиту, б – зерен ГА

Результати магнітних вимірювань отриманої кераміки представлені на рис. 19-21. Дана кераміка має вищі параметри намагніченості насичення та коерцитивної кераміки, ніж спечена в вологій атмосфері. Тобто за допомогою неї може виділятися більше тепла, при тих же значеннях магнітного поля.

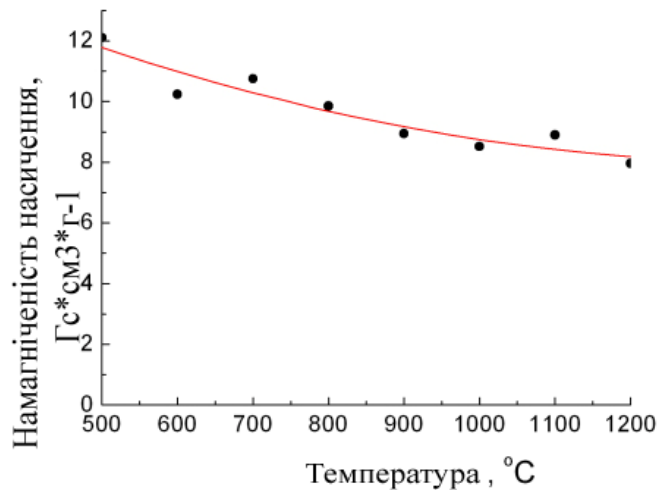


Рис. 19. Температурна залежність намагніченості насичення кераміки (атмосфера CO<sub>2</sub>)

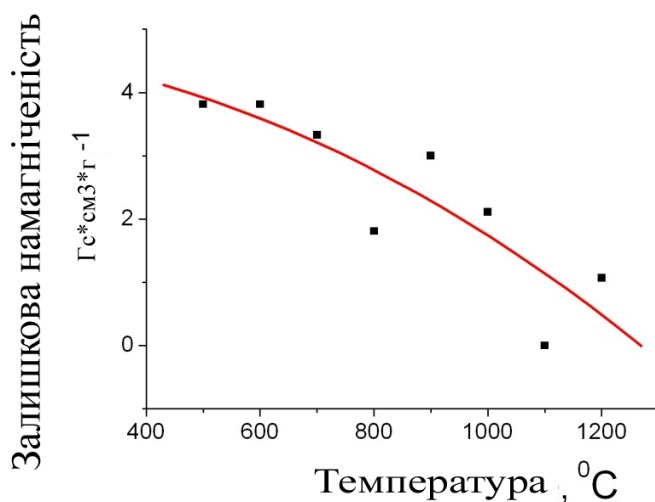


Рис. 20. Температурна залежність залишкової намагніченості кераміки (атмосфера CO<sub>2</sub>)

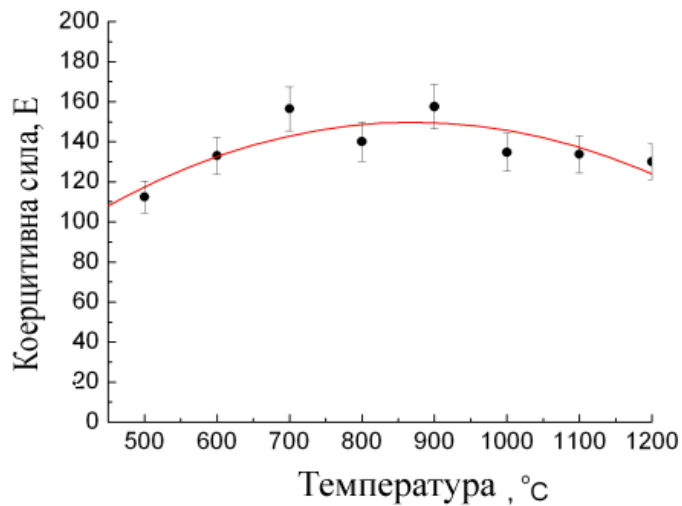


Рис. 21. Температурна залежність коерцитивної сили кераміки (атмосфера CO<sub>2</sub>)

Тобто, вона є більш ефективною для медичного застосування. Її коерцитивна сила залежить від температури значно менше. Проте характер цієї залежності такий же, як і у випадку спікання в парах води. Також зберігається характер залежності й для намагніченості насичення. Спечена в атмосфері вуглекислого газу кераміка має більші значення залишкової намагніченості, в інтервалі 400–900 °С, ніж в атмосфері парів води. При обох видах спікання простежується спадання значення залишкової намагніченості майже до нуля при температурах понад 800 °С. Проте, якщо у кераміки спеченої в атмосфері парів води залежність залишкової намагніченості є немонотонною, то для кераміки спеченої в атмосфері вуглекислого газу видно однозначне зменшення залишкової намагніченості з температурою: спочатку незначне, до температури 800°С та більш різке після цієї температури. Як видно з ДТА (рис. 6.) для композиту спеченого в атмосфері вуглекислого газу, при температурах понад 800 °С відбувається зміна фазового складу кераміки. З огляду на можливі в розглянутому композиті заміщення, можна припустити, що утворюється частково заміщена кальцієва шпінель: іони Fe<sup>2+</sup> заміщуються іонами Ca<sup>2+</sup> із ГА матриці. При цьому розмір використаних магнітних часток впливає, як на намагніченість насичення композиту – чим більше розмір, тим більше намагніченість, так і на

залишкову намагніченість і коерцитивну силу. Суперпарамагнітні частинки кальцієвого фериту, що утворилися при температурі понад 800 °С, дають можливість використовувати кераміку для гіпертермічного лікування твердих тканин, застосовуючи механізм її нагрівання, пов'язаний з неслевськими втратами на перемагнічування, які за ефективністю теплоутворення не поступаються нагріванню за рахунок гістерезисних втрат, а з погляду біологічного впливу є більш прийнятними, тому що після зняття магнітного поля не зберігається залишкова магнітна післядія.

### **Висновки:**

- 1) Шляхом реакції між карбонатом кальцію та ортофосфорною кислотою отримано кальцій-фосфатний порошок зі стехіометричним співвідношенням Ca/P.
- 2) Методом хімічного спів-осадження синтезовано монодисперсні частинки магнетиту ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) сферичної форми з розміром 10-15 нм.
- 3) У вологій атмосфері та атмосфері  $\text{CO}_2$  одержано біокераміку з магнітними характеристиками, які дозволяють проводити магнітну гіпертермію на біологічних об'єктах.
- 4) Досліджена залежність магнітних характеристик від температури та атмосфери спікання. Проведено порівняння магнітних властивостей кераміки в залежності від атмосфери спікання (пари води і  $\text{CO}_2$ ).
- 5) Показано, що використання атмосфери  $\text{CO}_2$  запобігає переходу частинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , сприяючи отриманню більш високих магнітних параметрів композитного матеріалу.

## Список літератури:

- [1] Зиман З. З. Кальцій-фосфатні біоматеріали: навчальний посібник / З. З. Зиман. – Харків : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2018. – 288 с.
- [2] Нанохімія і наноматеріали [Електронний ресурс]: підручник для здобувачів ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія» / Уклад: Т. А. Донцова, М. І. Літинська, Ю. М. Феденко ; КПІ ім. Ігоря Сікорського. – Електронні текстові дані (1 файл: 2,82 Мбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2021. – 170 с.
- [3] Tkachenko M.V. Synthesis and Study of the New Class of Magnetic Bioceramics for Biomedical Applications: Mossbauer Studies / M. V. Tkachenko, A. S. Kamzin, L. P. Ol'khovik, T. M. Tkachenko, S. Keshri // *Solid State Phenomena*. – 2014. – Vol. 215. – P. 480.
- [4] Tkachenko M. V. Synthesis and Properties of Hybrid Hydroxyapatite–Ferrite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) Particles for Hyperthermia Applications / M. V. Tkachenko, A. S. Kamzin // *Physics of the Solid State*. – 2016. – Vol. 58, N 4. – P. 763.
- [5] Levine P. M. Real-time, multiplexed electrochemical DNA detection using an active complementary metal-oxide-semiconductor biosensor array with integrated sensor electronics / P. M. Levine, P. Gong, R. Levicky, K. L. Shepard // *Biosens. Bioelectron.* – 2009. – Vol. 24. – P. 1995.
- [6] Weisseleder R. Long-circulating iron oxides for MR imaging / R. Weisseleder, A. Bogdanov, E. A. Neuwelt, and M. Papisov // *Adv. Drug Delivery Rev.* – 1995. – Vol. 16. – P. 321.
- [7] Lee N. Designed synthesis of uniformly sized iron oxide nanoparticles for efficient magnetic resonance imaging contrast agents / N. Lee, T. Hyeon // *Chem. Soc. Rev.* – 2012. – Vol. 41. – P. 2575.
- [8] Klostergaard J. Magnetic nanovectors for drug delivery / J. Klostergaard, C. E. Seeney // *Nanomedicine*. – 2012. – Vol. 8. – P. 37.
- [9] Choi K. Y. Theranostic nanoplatfoms for simultaneous cancer imaging and therapy: current approaches and future perspectives / K. Y. Choi, G. Liu, S. Lee, X. Chen // *Nanoscale*. – 2012. – Vol. 4. – P. 330.

- [10] Gilchrist R. K. Selective Inductive Heating of Lymph Nodes / R. K. Gilchrist, R. Medal, W. D. Shorey, R. C. Hanselman, J. C. Parrott, C. Taylor // *Ann. Surg.* – 1957. – Vol. 146, N 4. – P. 596.
- [11] Jordan A. Presentation of a new magnetic field therapy system for the treatment of human solid tumors with magnetic fluid hyperthermia / A. Jordan, R. Scholz, K. Maier-Hauff, M. Johannsen, P. Wust, J. Nodobny, H. Schirra, H. Schmidt, S. Deger, S. Loening, W. Lanksch, R. Felix // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2001. – Vol. 225. – P. 118.
- [12] Medal R. Controlled Radio-Frequency Generator for Production of Localized Heat in Intact Animal Mechanism and Construction AMA / R. Medal, W. D. Shorey, R. K. Gilchrist, W. Barker, R. Hanselman // *Arch. Surg.* – 1959. – Vol. 79. – P. 427.
- [13] Hiergeist R. Application of magnetite ferrofluids for hyperthermia / R. Hiergeist, W. Andrak, N. Buske, R. Hergt, I. Hilger, U. Richter, W. Kaiser // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1999. – Vol. 201. – P. 420.
- [14] Rosensweig R. E. Heating magnetic fluid with alternating magnetic field / R. E. Rosensweig // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2002. – Vol. 252. – P. 370.
- [15] Tkachenko N. V. Formation of a sodium bicarbonate cluster in the structure of sodium-substituted hydroxyapatite / N. V. Tkachenko, A. S. Kamzin // *Phys. Solid State.* – 2015. – Vol. 57, N 2. – P. 407.
- [16] Roveri N. Evolving application of biomimetic nanostructured hydroxyapatite / N. Roveri, M. Iafisco // *Nanotechnol. Sci. Appl.* – 2010. – Vol. 3. – P. 107.
- [17] Inukai A. Synthesis and hyperthermia property of hydroxyapatite–ferrite hybrid particles by ultrasonic spray pyrolysis / A. Inukai, N. Sakamoto, H. Aono, O. Sakurai, K. Shinozaki, H. Suzuki, N. Wakiya // *J. Magn. Magn. Mater.* – 201. – Vol. 323. P. – 965.
- [18] Thorek D. L. J. Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticle Probes for Molecular Imaging / D. L. J. Thorek, A. Chen, J. Czupryna, A. Tsourkas // *Ann. Biomed. Eng.* – 2006. – Vol. 34. – P. 23.

- [19] Park J. One-nanometer-scale size-controlled synthesis of monodisperse magnetic iron oxide nanoparticles / J. Park, E. Lee, N. M. Hwang, M. S. Kang, S. C. Kim, Y. Hwang, J. G. Park, H. J. Noh, J. Y. Kim, J. H. Park, T. Hyeon // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2005. – Vol. 44, N 19. – P. 2872.
- [20] Hayek E. Preparation of pure hydroxyapatite for adsorption uses / E. Hayek, W. Stadlmann // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1955. – Vol. 67. – P. 327.
- [21] Clark J.S. Solubility criteria for the existence of hydroxyapatite / J.S. Clark // *Can. J. Chem.* – 1955. – Vol. 33. – P. 1669.
- [22] Perloff A. Preparation of pure hydroxyapatite crystals / A. Perloff, A.S. Posner // *Science.* – 1956. – Vol. 124. – P. 583.
- [23] Установка для дослідження гіпертермічних властивостей магнітних наночастинок. <https://blackchip.com.ua/articles/gipertermia/>
- [24] Нанотехнології в боротьбі з онкологічними захворюваннями. <https://techtoday.in.ua/awards/nanotehnologiyi-v-borotbi-z-onkologichnimi-zahvoryuvannyami-69053.html>.
- [25] Курапов Ю.А. Дисперсність та магнітні властивості наночастинок магнетиту, отриманих методом конденсації молекулярних пучків / Ю.А. Курапов, С.Є. Литвин, Г.Г. Дідікін, В.В. Борецький // *Сучасна електрометалургія.* – 2022. – №2. – С. 17.
- [26] Epple M. Application of calcium phosphate nanoparticles in biomedicine / M. Epple, K. Ganesan, R. Neumann, J. Klesing, A. Kovtun, S. Neumann, V. Sokolova // *J. Mater. Chem.* – 2010. – Vol. 20. – P. 18.
- [27] Singh R. K. Magnetic properties of bioactive glass-ceramics containing nanocrystalline zinc ferrite / R. K. Singh, A. Srinivasan // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* – 2011. – Vol. 323. – P. 330.
- [28] Дурягіна З. А. Автоматизований широкодіапазонний магнетометер для магнетної фазової аналізи стопів: розробкатазастосування / З. А. Дурягіна, Р. Л. Голяка, А. К. Борисюк // *Успехи физ. мет. / Usp. Fiz. Met.* – 2013. – Т. 14. – С. 33–66.