

Датум: 11.12.2014.

ЗАХТЕВ

за давање сагласности на реферат о урађеној докторској дисертацији за кандидата магистра наука који брани дисертацију према ранијим прописима

Молимо да, сходно члану 47. ст. 5. тач. 4. Статута Универзитета у Београду ("Гласник Универзитета", број 162/11-
пречишћен и текст, 167/12, 172/13 и 178/14), дате сагласност на реферат о урађеној докторској дисертацији:

КАНДИДАТ: Миодраг, Јован, Лукић

пријавио је докторску дисертацију под називом:

Двостепено синтеровање, фазне трансформације, електричне и механичке особине наноструктурних биокерамичких материјала на бази хидроксиапатита

из научне области:

Физичка хемија

Универзитет је дана 30.05.2013 својим актом под бр. 02 број: 61206-2639/2-13МП дао сагласност на предлог теме докторске дисертације која је гласила:

Двостепено синтеровање, фазне трансформације, електричне и механичке особине наноструктурних биокерамичких материјала на бази хидроксиапатита

Комисија за оцену и одбрану докторске дисертације образована је на седници одржаној 11.09.2014.,

одлуком факултета под бр. 951, у саставу:

Име и презиме члана комисије	звање	научна област	Установа у којој је запослен
1. <u>Љиљана Дамјановић;</u>	<u>ванредни професор;</u>	<u>физичка хемија;</u>	<u>Факултет за физичку хемију;</u>
2. <u>Смиља Марковић;</u>	<u>виши научни сарадник;</u>	<u>наука о материјалима;</u>	<u>Институт техничких наука САНУ</u>
3. <u>Славко Ментус;</u>	<u>редовни професор, дописни члан САНУ;</u>	<u>физичка хемија;</u>	<u>Факултет за физичку хемију</u>
4. <u>Никола Цвјетићанин;</u>	<u>редовни професор;</u>	<u>Физичка хемија;</u>	<u>Факултет за физичку хемију</u>

Напомена: уколико је члан Комисије у пензији навести датум пензионисања.

Наставно-научно веће факултета прихватило је реферат Комисије за оцену и одбрану докторске дисертације на седници одржаној дана 11.12.2014.

ДЕКАН ФАКУЛТЕТА

- Прилог:
1. Реферат комисије са предлогом
 2. Акт Наставно-начног већа факултета о усвајању реферата
 3. Примедбе дате у току стављања реферата на увид јавности, уколико је таквих примедби било
 4. Електронска верзија.

Datum: 11.12.2014.

Broj: 1298

Na osnovu članova 103. i 104. Statuta Univerzitet u Beogradu - Fakulteta za fizičku hemiju, Nastavno-naučno veće Fakulteta, na III redovnoj sednici, održanoj 11.12.2014. godine, donosi sledeću

O D L U K U

1.- Prihvata se pozitivni izveštaj Komisije za ocenu i odbranu doktorske disertacije kandidata **dipl. fiz.-hem. Miodraga Lukića**, pod nazivom: „**Dvostepeno sinterovanje, fazne transformacije, električne i mehaničke osobine nanostrukturnih biokeramičkih materijala na bazi hidroksiapatita**“, Komisija u sastavu:

- 1) dr Ljiljana Damjanović, vanredni profesor, Fakultet za fizičku hemiju,
- 2) dr Smilja Marković, viši naučni saradnik, Institut tehničkih nauka SANU,
- 3) dr Slavko Mentus, redovni profesor, Fakultet za fizičku hemiju, dopisni član SANU,
- 4) dr Nikola Cvjetičanin, vanredni profesor, Fakultet za fizičku hemiju.

2.- Univerzitet je, dana 30.05.2013. godine, svojim aktom 02 broj: 61206-2639/2-13MIQ od 30.05.2013. godine, dao saglasnost na predlog teme doktorske disertacije koja je glasila: „**Dvostepeno sinterovanje, fazne transformacije, električne i mehaničke osobine nanostrukturnih biokeramičkih materijala na bazi hidroksiapatita**“, .

3.- Objavljeni rezultati koji čine deo doktorske disertacije:

Radovi u vrhunskom međunarodnom časopisu (M₂₁)

1. **M. Lukić**, Z. Stojanović, S. D. Škapin, M. Maček-Kržmanc, M. Mitrić, S. Marković, D. Uskoković, Dense fine-grained biphasic calcium phosphate designed by two-step sintering, Journal of the European Ceramic Society, Vol. 31, 1-2, 2011, str. 19-27.
2. **M. J. Lukić**, Lj. Veselinović, Z. Stojanović, M. Maček-Kržmanc, I. Bračko, S. D. Škapin, S. Marković, D. Uskoković, Peculiarities in sintering behavior of Ca-def hydroxyapatite nanopowders, Materials Letters, Vol 68, 2012, str. 331-335.
3. **M. J. Lukić**, S. D. Škapin, S. Marković, D. Uskoković, Processing route to fully dense nanostructured HAp bioceramics: from powder synthesis to sintering, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 95, 11, 2012, str. 3394-402.
4. **M. J. Lukić**, Č. Jovalekić, S. Marković, D. Uskoković, Enhanced high-temperature electrical response of dense hydroxyapatite upon grain size refinement, odgovoreno na recenziju, Materials Research Bulletin, oktobar 2014.

Radovi saopšteni na skupovima od međunarodnog značaja (M₃₄)

1. **M. Lukić**, N. Ignjatović, S. Marković, D. Uskoković, Precipitation synthesis and two-step sintering of hydroxyapatite nanopowders, Eleventh Annual Conference Yucomat 2009, 31. avgust- 4. septembar, Herceg Novi, Crna Gora, knjiga apstrakata, str. 187.
2. Lj. Veselinović, S. Marković, **M. Lukić**, D. Uskoković, The XRD analysis of the calcium phase composition depending on powder synthesis and heating rates, Twelfth Annual

- Conference Yucomat 2010, 6-10 septembar, Herceg Novi, Crna Gora, knjiga apstrkata, str. 90.
3. **M. J. Lukić**, Z. Stojanović, Lj. Veselinović, S. Marković, D. Uskoković, Influence of heating rate on two-step sintering behaviour of different hydroxyapatite nanopowders, Twelfth Annual Conference Yucomat 2010, 6-10 septembar, Herceg Novi, Crna Gora, knjiga apstrkata, str.142.
4. **M. J. Lukić**, Z. Stojanović, Lj. Veselinović, S. Marković, D. Uskoković, Designing of dense nanostructured calcium-phosphate based ceramics, 10th Junior Euromat, 26-30 jul, Lozana, Švajcarska, program, str. 47.
5. **M. Lukić**, Z. Stojanović, Lj. Veselinović, S. Marković, S. D. Škapin, I. Bračko, D. Uskoković, Sintering behavior of different hydroxyapatite nanopowders, International workshop: Processing of Nanostructured Ceramics, Polymers, and Composites, University of Belgrade, Faculty of Technology and Metallurgy, 2010, 29-30 novembar, Beograd, Srbija, knjiga apstrkata, str. 57.
6. **M. Lukić**, Z. Stojanović, Lj. Veselinović, S. D. Škapin, I. Bračko, S. Marković, D. Uskoković, The influence of powder characteristics on two-step sintering of hydroxyapatite nanopowders, Ninth Young Researchers Conference Materials Science and Engineering, 2010, 20-22 decembar, Beograd, Srbija, knjiga apstrkata, str. 11.
7. **M. J. Lukić**, A. Stanković, Lj. Veselinović, S. D. Škapin, I. Bračko, S. Marković, D. Uskoković, Chemical precipitation synthesis and characterization of Zr-doped hydroxyapatite nanopowders, Thirteenth Annual Conference Yucomat 2011, 5-9 septembar, Herceg Novi, Crna Gora, knjiga apstrkata, str. 89.
8. **M. J. Lukić**, Lj. Veselinović, S. Marković, D. Uskoković, Synergistic effect of hydroxyapatite nanopowders high crystallinity and non-ordered particles boundary regions on low-temperature sintering, Fourteenth Annual Conference Yucomat 2012, 3-7 septembar, Herceg Novi, Crna Gora, knjiga apstrkata, str. 75.
9. **M. J. Lukić**, S. Marković, D. Uskoković, Influence of grain size reduction from micro- to nano-level on electrical properties of full dense hydroxyapatite bioceramics, 2012, 23-25 septembar, Darmštat, Nemačka, link: http://webdb.dgm.de/dgm_lit/prg/FMPro?-db=w_review&-recID=35679&-format=prog_kurzfassung.htm&-lay=Standard&-find.
10. **M. J. Lukić**, Lj. Veselinović, Č. Jovalekić, S. D. Škapin, S. Marković, D. Uskoković, Two-step sintering, phase transformations, electrical and mechanical properties of nanostructured bioceramic materials based on hydroxyapatite, Fifteenth Annual Conference Yucomat 2013, 2-6 septembar, Herceg Novi, Crna Gora, knjiga apstrkata, str. 132.
11. **M. J. Lukić**, Lj. Veselinović, S. D. Škapin, S. Marković, D. Uskoković, Hydroxyapatite nanopowders: study of possibility for preparation of dense nanostructured bioceramics by pressureless sintering, Conference for Young Scientists in Ceramics, 10 th Students Meeting and 3rd ESR COST MP0904 Workshop, 2013, 2-6 novembar, Novi Sad, Srbija, knjiga apstrkata, str. 56.
12. **M. J. Lukić**, Lj. Veselinović, S. D. Škapin, M. Maček-Kržmanc, S. Marković, D. Uskoković, DSC-TG-MS study of hydroxyapatite nanopowders, Twelfth Young Researchers Conference Materials Science and Engineering, 2013, 11-13 decembar, Beograd, Srbija, knjiga apstrkata, str. 35.

4.- Izveštaj Komisije za ocenu i odbranu o urađenoj doktorskoj disertaciji dostavlja se Univerzitetu u Beogradu – Veću naučnih oblasti prirodnih nauka, radi davanja saglasnosti na isti.

5.- Po dobijenoj saglasnosti iz tačke 2., kandidat može da pristupi odbrani doktorske disertacije.

Obrana doktorske disertacije je javna. Datum i mesto odbrane se oglašavaju na Web lokaciji Fakulteta i oglasnoj tabli Fakulteta, najmanje tri dana pre odbrane.

Doktorska disertacija se brani pred komisijom, koja po završenoj odbrani ocenjuje kandidata, utvrđujući da je "odbranio" ili "nije odbranio" disertaciju.

Odluku dostaviti:

- kandidatu,
- Komisiji,
- Stručnom veću
Univerziteta,
- Arhivi Fakulteta.

D e k a n
Fakulteta za fizičku hemiju

Prof. dr Šćepan Miljanić

NASTAVNO-NAUČNOM VEĆU

FAKULTETA ZA FIZIČKU

HEMIJU

UNIVERZITET U BEOGRADU

Na sednici Nastavno-naučnog veća Fakulteta za fizičku hemiju, održanoj 11.09.2014. godine, imenovani smo u Komisiju za pregled i ocenu doktorske disertacije Miodraga Lukića, diplomiranog fizikohemičara, pod naslovom „**Dvostepeno sinterovanje, fazne transformacije, električne i mehaničke osobine nanostrukturnih biokeramičkih materijala na bazi hidroksiapatita**”. Pošto smo pregledali doktorsku disertaciju, podnosimo Nastavno-naučnom veću sledeći

IZVEŠTAJ

A. Prikaz sadržaja disertacije

Doktorska disertacija Miodraga Lukića napisana je na 200 strana i sadrži 9 glavnih delova: *Uvodni deo* (36 strana), *Cilj istraživanja* (2 strane), *Eksperimentalni deo* (10 strana), *Rezultati* (78) i *Diskusija* (20 strana), *Zaključak* (5 strana), *Prilozi* (4 strane), *Literatura* 248 referenci (23 strane) i *Bibliografija* (4 strane). Kandidat je uz tekst disertacije priložio i *Biografiju* (1 strana) i dodatke propisane pravilima Univerziteta o podnošenju doktorskih teza na odobravanje.

Rad sadrži ukupno 86 slika (13 slika iz postojeće literature, 73 slike predstavljaju vlastite rezultate) i 12 tabela (vlastiti rezultati i predstavljaju naučni doprinos kandidata).

U poglavlju *Uvodni deo* ukazano je na osnove sinterovanja u čvrstoj fazi, problem nekontrolisanog rasta zrna tokom krajnje faze sinterovanja do visokih gustina i tehnike koje se koriste u cilju kreiranja gustih nanostrukturnih materijala sa prosečnom veličinom zrna ispod 100 nm. Opisana je metoda dvostepenog sinterovanja i prikazan je detaljan pregled stanja u oblasti sinterovanja biokeramičkih materijala na bazi hidroksiapatita kao i sadašnje stanje u pogledu električnih i mehaničkih osobina ovih materijala čime je definisana aktuelnost istraživanja kojima se bavi doktorska disertacija.

U poglavlju *Cilj istraživanja* su istaknuti ciljevi ove doktorske disertacije koji se sumarno mogu predstaviti kao:

- (1) da se primenom metode dvostepenog sinterovanja na nanometarski prah Ca-deficitarnog hidroksiapatita kreira bifazni kalcijum fosfat visoke gustine, sa zaustavljenim rastom zrna u poslednjoj fazi sinterovanja, i da se istraži uticaj brzine zagrevanja na pojavu faznih transformacija kod ovog materijala, čime se mogu kontrolisati fazni sastav, prosečna veličina zrna, gustina materijala, kao i krajnje mehaničke karakteristike;
- (2) da se pronađu optimalni uslovi za pripremanje hidroksiapatita visoke gustine i prosečne veličine zrna manje od 100 nm metodom dvostepenog sinterovanja bez upotrebe spoljašnjih polja, kao i da se uputi na glavni mehanizam sinterovanja;
- (3) da se ispita ponašanje različitih nanometarskih prahova na bazi HAp-a sintetisanih metodama hemijske precipitacije i hidrotermalnog procesiranja tokom procesa neizotermnog, konvencionalnog i dvostepenog sinterovanja;
- (4) da se sistematski ispita uticaj prosečne veličine zrna (mikrometarskih, submikrometarskih i nanometarskih) na električne i mehaničke osobine gustih sinterovanih materijala na bazi HAp-a i da se odrede energije aktivacije za provodljivost granica zrna i provodljivost unutrašnjosti zrna u uslovima grejanja i hlađenja, kao i da se ukaže na moguću prirodu jonskih nosilaca naelektrisanja u različitim temperaturno-mikrostrukturnim uslovima.

U poglavlju *Eksperimentalni deo* opisane su dve metode sinteze nanometarskih prahova na bazi hidroksiapatita, hemijska precipitacija i hidrotermalno procesiranje na 200 °C. Takođe su prikazane i metode karakterizacije sintetisanih prahova, potom metode procesiranja (sinterovanja) i karakterizacije sinterovanih materijala. Korišćene su brojne instrumentalne metode analize: difrakcija rendgenskih zraka (XRD) za utvrđivanje faznog sastava sintetisanih prahova i sinterovanih materijala, metoda rasejanja svetlosti za određivanje raspodele veličine čestica, metode vibracione spektroskopije (FTIC i ramanska spektroskopija) za utvrđivanja prisustva karakterističnih hemijskih grupa, određivanje specifične površine prahova BET metodom, određivanje veličine i morfologije nanometarskih čestica prahova metodama skanirajuće elektronske mikroskopije (SEM) sa energetski disperzivnom analizom (EDS) i transmisione elektronske mikroskopije (TEM), potom metoda induktivno spregnuta plazma-atomska emisiona spektrometrija (ICP-AES) za određivanje elementnog sastava, zatim simultana termijska analiza (STA) sa masenom spektrometrijom (MS) za određivanje promena mase usled gubitka određene hemijske vrste i dešavanja procesa povezanih sa prenosom energije, kao i metoda impedansne spektroskopije za merenje električnih karakteristika sinterovanih materijala u zavisnosti od veličine zrna, i na kraju metode Vickersove indentacije i nanoindentacije za određivanje mehaničkih karakteristika sinterovanih materijala. Od metoda procesiranja, za kompaktiranje materijala je korišćeno uniaksijalno presovanje, a sinterovanje je vršeno neizotermnim zagrevanjem, konvencionalnim i dvostepenim sinterovanjem bez primene spoljašnjeg polja.

Poglavlje *Rezultati* podeljeno je u nekoliko celina, a u skladu sa zadatim ciljevima teze. U prvoj celini se nalaze delovi koji se odnose na karakterizaciju Ca-deficitarnog hidroksiapatita sintetisanog hidrotermalnim procesiranjem, potom upoređivanje sinterovanja ovog sistema metodama konvencionalnog i dvostepenog sinterovanja, a zatim su predstavljeni rezultati uticaja

brzine zagrevanja na neizotermno i dvostepeno sinterovanje Ca-deficitarnog hidroksiapatita u pogledu faznog sastava, relativne gustine i prosečne veličine zrna. U drugoj celini je predstavljena karakterizacija stehiometrijskog hidroksiapatita sintetisanog hidrotermalnim procesiranjem, potom sinterovanje ovog materijala koji se ponaša drugačije u odnosu na Ca-deficitarni hidroksiapatit. Pokazano je da se dvostepenim sinterovanjem na 900 °C (5 min) / 850 °C (20 h) može pripremiti hidroksiapatit skoro teorijske gustine, sa prosečnom veličinom zrna od 75 nm. U ovom delu je primenjena metoda master krive sinterovanja za određivanje energije aktivacije sinterovanja hidroksiapatita i izračunata je vrednost od 412,6 kJ/mol. U trećoj celini su izložena dodatna razmatranja o uspešnosti primene metode dvostepenog sinterovanja na nanoprahove hidroksiapatita kroz uporednu analizu fizičko-hemijskih karakteristika tri različita nanometarska praha hidroksiapatita i njihovo ponašanje pri neizotermnom, konvencionalnom i dvostepenom sinterovanju. U četvrtoj celini su predstavljeni rezultati ispitivanja uticaja veličine zrna na električne osobine hidroksiapatita visoke gustine, kao i određivanje mehaničkih osobina gustih sinterovanih materijala na bazi hidroksiapatita i bifaznog kalcijum fosfata na mikrometarskom i nanometarskom (lokalnom), nivou.

U poglavlju *Diskusija* detaljno su obrazloženi dobijeni rezultati u odnosu na postojeće stanje u oblasti sinterovanja nanometarskih prahova na bazi hidroksiapatita i njihovih funkcionalnih karakteristika.

U poglavlju *Zaključak* su sumirani rezultati doktorske disertacije.

B. Opis rezultata teze

U okviru rezultata ove doktorske disertacije izdvaja se nekoliko celina. Prvi deo rezultata se odnosi na sistem Ca-deficitarnog hidroksiapatita: karakterizaciju nanometarskog praha sintetisanog hidrotermalnim procesiranjem na 200 °C i njegovo dalje procesiranje različitim metodama sinterovanja, kao i na ispitivanje uticaja brzine zagrevanja na fazni sastav, gustinu, i prosečnu veličinu zrna sinterovanih materijala. Rezultati analize faznog sastava, i vibracione spektroskopije, pokazuju da se radi o monofaznom sistemu sa heksagonalnom kristalnom strukturom hidroksiapatita, i prisustvom traka karakterističnih za vibracije fosfatne i hidroksilne grupe. Određivanjem elementnog sastava je utvrđen odnos Ca i P od 1,63. Morfologija čestica praha je izdužena, u pravcu *c*-ose jedinične ćelije, a prosečna veličina čestica je oko 100 nm, dok je specifična površina materijala oko 59 m²/g. Upoređivanjem primene metoda konvencionalnog i dvostepenog sinterovanja pokazano je da se dvostepeno sinterovanje može uspešno primeniti za zaustavljanje rasta zrna u krajnjoj fazi sinterovanja do visokih gustina (preko 98 %) usled smanjenja temperature sinterovanja sa 1200 °C (konvencionalno), na 1100/1050 °C (dvostepeno). Prosečna veličina zrna bifaznog kalcijum fosfata koji se dobija dvostepenim sinterovanjem Ca-deficitarnog hidroksiapatita je 375 nm, dok je pri konvencionalnom sinterovanju iznosila 1,4 μm. Analiza faznog sastava sinterovanog bifaznog kalcijum fosfata je pokazala da dvostepeno sinterovani materijal sadrži faze hidroksiapatita i β-trikalcijum fosfata, dok pri konvencionalnom

sinterovanju pored hidroksiapatita dominira visokotemperaturna α -trikalcijum fosfatna faza, čiji je nastanak posledica više temperature sinterovanja. Ispitivanje uticaja brzine zagrevanja (2, 10 i 20 °C/min) na ponašanje tokom sinterovanja je pokazalo da povećanje brzine zagrevanja snižava temperaturu sinterovanja Ca-deficitarnog hidroksiapatita u oblasti intermedijerne faze sinterovanja. Takvo ponašanje je povezano sa uticajem brzine zagrevanja na temperaturu fazne transformacije u kojoj od polaznog Ca-deficitarnog hidroksiapatita nastaje bifazni kalcijum fosfat (stehiometrijski hidroksiapatit i β -trikalcijum fosfat), odnosno sa pomeranjem temperature fazne transformacije ka višim vrednostima sa povećanjem brzine zagrevanja. To je potvrđeno faznom analizom prahova i kompaktnog materijala nakon neizoternskog zagrevanja do 1200 °C odakle je utvrđeno da se količina β -trikalcijum fosfata u krajnjem materijalu smanjuje sa povećanjem brzine zagrevanja. Pomeranje fazne transformacije ka višim temperaturama je potvrđeno i na osnovu rezultata dobijenih primenom diferencijalne skanirajuće kalorimetrije. Analiza mikrostrukture neizoternski sinterovanih uzoraka različitim brzinama zagrevanja je pokazala da brže zagrevanje daje znatno uniformniju raspodelu veličina zrna sa maksimumom na oko 650 nm, dok je krajnja gustina iznad 98 % bez obzira na brzinu zagrevanja. Potom je povećanje brzine zagrevanja primenjeno i kod dvostepenog sinterovanja istog materijala (1150/1050 °C) i utvrđeno je da se prosečna veličina zrna eksponencijalno smanjuje sa povećanjem brzine zagrevanja (2, 10 i 20 °C/min) sa 600 na oko 350 nm.

Nakon toga, ispitan je sistem stehiometrijskog hidroksiapatita sintetisanog hidrotermalnim procesiranjem na 200 °C. Pokazano je da se radi o monofaznom materijalu kristalne strukture hidroksiapatita, sa prisustvom karakterističnih vibracija fosfatne i hidroksilne grupe u vibracionim spektrima. Hemijska analiza je pokazala odnos Ca i P od 1,67 što odgovara stehiometrijskom hidroksiapatitu. Neznatno izdužene čestice su imale prosečnu veličinu od 65 nm, dok je specifična površina materijala iznosila 49 m²/g. Diferencijalna termijska analiza nije pokazala prisustvo faznih transformacija u sistemu. Ispitivanje ponašanja u toku sinterovanja je vršeno neizoternskim zagrevanjem do 1200 °C i uočeno je različito ponašanje u odnosu na Ca-deficitarni hidroksiapatit. Naime, brže zagrevanje (2, 10 i 20 °C/min) je dovelo do pomeranja krive sinterovanja ka višim temperaturama. U skladu sa ponašanjem sistema tokom neizoternskog sinterovanja, izabrani su uslovi za konvencionalno i dvostepeno sinterovanje. Pokazano je da se upotrebom brzine zagrevanja od 2 °C/min, na temperaturi od 900 °C (5 min) / 850 °C (20 h), može pripremiti sinterovani hidroksiapatit praktično teorijske gustine, sa prosečnom veličinom zrna od 75 nm. Dalje variranje temperature sinterovanja i brzine zagrevanja je pokazalo da se mogu kreirati gusti materijali sa veličinama zrna od nanometarskog do mikrometarskog nivo. Primenom metode master krive sinterovanja određena je energija aktivacije za sinterovanje hidroksiapatita koja iznosi 412,6 kJ/mol. U skladu sa ovom vrednošću, i na osnovu niske temperature sinterovanja, kao i zbog postojanja neuređene strukture po obodima čestica materijala, kao glavni mehanizam sinterovanja predložena je migracija po granicama zrna kontrolisana difuziono-viskoznom tokom.

Uspešnost primene metode dvostepenog sinterovanja u sprečavanju rasta zrna analizirana je u različitim sistemima stehiometrijskog hidroksiapatita sintetisanog metodama hemijske

precipitacije i hidrotermalnog procesiranja na 200 °C. Pokazano je da iako se radi o nanočestičnim materijalima, postoje razlike u temperaturama sinterovanja od nekoliko stotina stepeni. I pored istovetnog faznog sastava, prisustva praktično identičnih funkcionalnih grupa, i sličnih veličina čestica i specifične površine, mikrostrukture ovih materijala su se drastično razlikovale u pogledu gustine i prosečne veličine zrna dobijene pri različitim uslovima konvencionalnog i dvostepenog sinterovanja. Najočiglednija razlika u ponašanju ovih materijala je uočena prilikom analize rezultata simultane termijske analize. Materijal koji je pokazivao najlošije ponašanje tokom sinterovanja je imao potpuno egzotermnu tendenciju toplotnog fluksa, dok je hidroksiapatit sa najboljim sinterovanjem pokazao kompletno endotermno ponašanje. Transmisiona elektronska mikroskopija visoke rezolucije je pokazala da nanočestice ovih materijala imaju različito mikrostrukturno uređenje, tj. da se razlikuju u uređenosti unutrašnjih i ivičnih regiona. Čestice hidroksiapatita sintetisanog hemijskom precipitacijom, koji pokazuje najlošije sinterovanje, se sastoje od amorfnihi ivičnih regiona i slabo kristalnog jezgra, dok se čestice hidroksiapatita sa najboljim sinterovanjem, koji je sintetisan hidrotermalnim procesiranjem, sastoje od slabo kristalnih ivica i visokokristalnog jezgra. Na taj način zaključeno je da dalje ispitivanje ponašanja u toku sinterovanja hidroksiapatita treba usmeriti na analizu strukturne uređenosti samih nanočestica, odnosno njihovih površinskih karakteristika, koje mogu imati dominantan uticaj kada je u pitanju sinterovanje nanometarskih prahova.

Električne karakteristike sinterovanog hidroksiapatita visoke gustine sa različitom prosečnom veličinom zrna, od mikrometarske do nanometarske, su analizirane metodom impedansne spektroskopije u temperaturskom intervalu od 800 do 1050 °C, u ciklusima grejanja i hlađenja. Na osnovu impedansnih dijagrama, razdvojeni su doprinosi unutrašnjosti zrna i granica zrna. Utvrđeno je da se sa smanjenjem prosečne veličine zrna sa 2,2 μm na 75 nm povećava unutrašnja provodljivost zrna u oblasti visokih temperatura, dok se ista veličina ne menja značajno kada se prosečna veličina zrna smanji na submikrometarski nivo, oko 550 nm. Provodljivost granica zrna nije pokazala bitnu zavisnost od prosečne veličine zrna. Određene su energije aktivacije za različite doprinose provodljivosti. Utvrđeno je da provodljivost unutrašnjosti zrna (ciklus grejanja) kod hidroksiapatita sa mikrometarskom i submikrometarskom veličinom zrna iznosi oko 1,7 eV, dok je u slučaju materijala sa nanometarskom veličinom zrna ta vrednost znatno veća, i iznosi oko 2,4 eV. Vrednost od 2,4 eV za nanostrukturni materijal pokazuje da se provodljivost odvija mehanizmom migracije hidroksilnih jona, dok u slučaju materijala sa znatno većom vrednošću prosečne veličine zrna, usled pojave intenzivne dehidroksilacije izazvane visokim temperaturama sinterovanja, dolazi do formiranja O^{2-} jona u kristalnoj rešeci hidroksiapatita koji ometaju transport hidroksilnih jona. Vrednosti energije aktivacije za provodljivost granica zrna kod svih materijala su veće od 2 eV što ukazuje da provodljivost granica zrna odgovara mehanizmu transporta hidroksilnih jona. Nađeni trend je potvrđen i u ciklusu hlađenja, sa nešto manjim vrednostima energije aktivacije, usled uređenja provodnih putanja u ciklusu grejanja. Upoređivanjem provodljivosti na frekvenciji od 1 kHz pokazano je da nanostrukturni materijal ima za jedan red veličine veću provodljivost u odnosu na hidroksiapatit sa većim, submikrometarskim i mikrometarskim, zrnima.

Mehaničke osobine materijala u zavisnosti od gustine i veličine zrna su ispitivane za bifazni kalcijum fosfat i za monofazni hidroksiapatit pripremljen od različitih polaznih prahova. Za bifazni kalcijum fosfat je pokazano da je razvoj mikrostrukture i faznog sastava uticao na vrednosti mehaničkih osobina, pa tako tvrdoća i žilavost dvostepeno sinterovanog materijala sa prosečnom veličinom zrna od 375 nm iznose 4,9 GPa i 1,11 MPam^{1/2}, redom, dok iste osobine imaju vrednosti od 4,5 GPa i 0,9 MPam^{1/2} kod konvencionalno procesiranog materijala sa prosečnom veličinom zrna od 1,4 μm. Kod monofaznog hidroksiapatita pokazano je da smanjenje prosečne veličine zrna sa 2,2 μm na 75 nm dovodi do povećanja vrednosti tvrdoće sa oko 400 na 550 HV jedinica, a lomne žilavosti sa oko 0,6 na 1 MPam^{1/2}, mereno metodom Vickersove indentacije. Primenom metode nanoindentacije za određivanje mehaničkih osobina kod pomenutog sistema monofaznog hidroksiapatita sa različitom veličinom zrna, uočeno je povećanje tvrdoće sa 6,7 na preko 10 GPa, dok je modul elastičnosti povećan sa 115 na 137 GPa sa smanjenjem prosečne veličine zrna sa 2,2 μm na 75 nm.

C. Uporedna analiza rezultata teze sa rezultatima iz literature

Tematika kojom se bavi ova doktorska disertacija - sinterovanje nanostrukturnih biokeramičkih materijala na bazi hidroksiapatita i uticaj mikrostrukturnih karakteristika na funkcionalne osobine – je veoma aktuelna u nauci o materijalima.

Rezultati koji su prikazani u doktorskoj disertaciji predstavljaju iskorak u odnosu na dosadašnja znanja u oblasti sinterovanja sistema Ca-deficitarnog hidroksiapatita i sistema stehiometrijskog hidroksiapatita. Sistem bifaznog kalcijum fosfata je ispitivan kao obećavajući zbog objedinjenih osobina bioaktivnosti (hidroksiapatit) i bioresorbilnosti (β-trikalcijum fosfat) (Daculsi, G., Laboux, O., Malard, O. & Weiss, P. Current state of the art of biphasic calcium phosphate bioceramics. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 14, (2003), 195–200). Utvrđeno je takođe da pojava β-trikalcijum fosfata u kristalnoj rešeci hidroksiapatita otežava dalji proces zgušnjavanja i stoga su potrebne visoke temperature (iznad 1150 °C) da bi se dobili gusti materijali sinterovanjem bez upotrebe spoljašnjih polja (Descamps, M., Hornez, J. C. & Leriche, A. Effects of powder stoichiometry on the sintering of β-tricalcium phosphate. *J. Eur. Ceram. Soc.* 27, (2007), 2401–2406). Problem je što na tim temperaturama dolazi do formiranja α-trikalcijum fosfata koji ima nepovoljne biološke i mehaničke karakteristike (Raynaud, S., Champion, E., Lafon, J. P. & Bernache-Assollant, D. Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio III. Mechanical properties and degradation in solution of hot pressed ceramics. *Biomaterials* 23, (2002), 1081–1089). Metoda dvostepenog sinterovanja koja je primenjena u ovoj doktorskoj disertaciji je omogućila pripremanje gustog bifaznog kalcijum fosfata kontrolisanog hemijskog sastava i sa prosečnom veličinom zrna od 375 nm i poboljšanim mehaničkim karakteristikama (tvrdoća i lomna žilavost). U ovom trenutku u literaturi ne postojiznačajniji otklon od navedenih rezultata kada je u pitanju primena metoda sinterovanja bez spoljašnjih polja (Descamps, M. Boilet, L., Tricoteaux, A., Lu, Jianxi, Leriche, A., Lardot, V. & Cambier, F. Processing and properties of biphasic calcium phosphates bioceramics obtained by pressureless sintering and hot isostatic

pressing. *J. Eur. Ceram. Soc.* 33, (2013), 1263–1270). Što se tiče uticaja brzine zagrevanja na ponašanje pri sinterovanju sistema Ca-deficitarnog hidroksiapatita, do sada u literaturi nije razmatran taj parametar, a u ovoj doktorskoj disertaciji je pokazana njegova važnost za krajnji fazni sastav, gustinu i prosečnu veličinu zrna bifaznog kalcijum fosfata. Ovaj efekat je objašnjen suštinskim uticajem brzine zagrevanja na temperaturu na kojoj se dešava fazna transformacija, odnosno nastanak β -trikalcijum fosfata u kristalnoj rešeci hidroksiapatita, čime je uveliko određeno dalje zgušnjavanje sistema.

Smanjenje prosečne veličine zrna ispod 100 nm uz dobijanje hidroksiapatita visoke gustine bez primene spoljašnjih polja je bila tema brojnih istraživanja. Najveći broj studija pokazao je da se konvencionalnim sinterovanjem dobijaju materijali sa prosečnom veličinom zrna na mikrometarskom nivou (Landi, E., Tampieri, A., Celotti, G. & Sprio, S. Densification behaviour and mechanisms of synthetic hydroxyapatites. *J. Eur. Ceram. Soc.* 20, (2000), 2377–2387; Laasri, S., Taha, M., Laghzil, A., Hlil, E. K. & Chevalier, J. The affect of densification and dehydroxylation on the mechanical properties of stoichiometric hydroxyapatite bioceramics. *Mater. Res. Bull.* 45, (2010), 1433–1437). Jedina studija koja opisuje dobijanje nanostrukturnog hidroksiapatita sinterovanjem 24 h na 850 °C objašnjava ovaj rezultat intenzivnom difuzijom na visokoenergetskim kristalnim ravnima (Wang, J. & Shaw, L. L. Morphology-Enhanced Low-Temperature Sintering of Nanocrystalline Hydroxyapatite. *Adv. Mater.* 19, (2007), 2364–2369). Što se tiče primene metode dvostepenog sinterovanja na hidroksiapatit do sada nije saopšteno da su sintetisani gusti sistemi sa prosečnom veličinom zrna ispod 100 nm: tako postoji studija u kojoj se priprema visoko gusti materijal sa prosečnom veličinom zrna od 190 nm (M. Mazaheri, M. Haghghatzadeh, A. M. Zahedi, S. K. Sadrnezhaad, Effect of novel sintering process on mechanical properties hydroxyapatite ceramics, *J. Alloys Compd.*, 471, (2009), 80–84), a slične rezultate dobijaju i drugi autori (Lin, K., Chen, L. & Chang, J. Fabrication of Dense Hydroxyapatite Nanobioceramics with Enhanced Mechanical Properties via Two-Step Sintering Process. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 9, (2011), 479-485). U ovoj doktorskoj disertaciji predstavljen je celokupan proces od sinteze polaznog praha do sintetisanja hidroksiapatita sa gustinom od 99 % i prosečnom veličinom zrna od 75 nm primenom metode dvostepenog sinterovanja na temperaturi od 900 °C (5 min) / 850 °C (20 h). Pored toga određena je i energija aktivacije celokupnog procesa sinterovanja od 412,6 kJ/mol, a ne samo njegovih pojedinih faza (Pratihari, S. K., Garg, M., Mehra, S. & Bhattacharyya, S. Phase evolution and sintering kinetics of hydroxyapatite synthesized by solution combustion technique. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 17, (2006), 501–507) i upućeno je na mehanizam sinterovanja.

Razmatrajući efikasnost primene metode dvostepenog sinterovanja na zaustavljanje rasta zrna kod različitih nanometarskih prahova stehiometrijskog hidroksiapatita razvijena je ideja o uticaju mikrostrukturnih karakteristika, odnosno uređenosti graničnih i unutrašnjih regiona samih nanočestica na proces sinterovanja, i naglašen je uticaj amorfne faze po granicama nanočestica koje imaju jezgro visoke kristaliničnosti. Takođe, na osnovu rezultata diferencijalne skenirajuće kalorimetrije indicirano je da postoji veza između trenda promene toplotnog fluksa prilikom

neizotermnog zagrevanja praha i ponašanja tokom sinterovanja, jer se pokazalo da nanometarski prahovi koji se slabo sinteruju imaju izraženu egzotermnu tendenciju koja se može povezati sa trošenjem dovedene energije na proces kristalizacije slabokristalnih regiona umesto na stvaranje međučestičnih kontakata i dalje zgušnjavanje.

Analiza električnih osobina gustih materijala na bazi hidroksiapatita se poslednjih godina intenzivno istražuje zbog mogućnosti primene ovog materijala kao biosenzora (Korostynska, O., Gandhi, A. A., Mason, A., Al-Shamma'a, A. & Tofail, S. A. M. Biomedical Sensing with Hydroxyapatite Ceramics in GHz Frequency Range. *Key Eng. Mater.* 543, (2013), 26–29), ali i za poboljšanje biološkog odgovora materijala (Dubey, A. K., Gupta, S. D. & Basu, B. Optimization of electrical stimulation parameters for enhanced cell proliferation on biomaterial surfaces. *J. Biomed. Mater. Res. - Part B Appl. Biomater.* 98 B, (2011), 18–29). Određivanje električnih osobina i mehanizama provodljivosti je do sada urađeno za guste i porozne sisteme na bazi hidroksiapatita, sa primesama drugih kalcijum fosfatnih faza (Gittings, J. P., Bowen, C. R., Dent, A. C. E., Turner, I. G., Baxter, F. R. & Chaudhuri, J. B. Electrical characterization of hydroxyapatite-based bioceramics. *Acta Biomater.* 5, (2009), 743–754), međutim nije bilo studije koja bi pokazala sistematski uticaj prosečne veličine zrna gustog monofaznog hidroksiapatita na električne osobine. Ova doktorska disertacija je po prvi put pokazala da sa smanjenjem veličine zrna sa mikrometarskog na nanometrski nivo dolazi do poboljšanja visokotemperaturske provodljivosti. Takođe, ovde je po prvi put razdvojen doprinos provodljivosti unutrašnjosti zrna i granica zrna. Pomenuto poboljšanje je rezultat povećanja provodljivosti unutrašnjosti zrna, dok se provodljivost granica zrna nije značajno menjala.

Mehaničke osobine gustih sinterovanih materijala na bazi hidroksiapatita koje su određene u ovoj doktorskoj disertaciji su u okviru do sada saopštenih vrednosti Vickersove tvrdoće i lomne žilavosti kada je u pitanju gusti sinterovani hidroksiapatit, dok su iste fizičke osobine bifaznog kalcijum fosfata u vrhu do sada objavljenih vrednosti. Ipak, mehaničke osobine gustih sinterovanih kalcijum fosfatnih materijala i dalje zahtevaju znatno poboljšanje da bi se ovi materijali mogli koristiti kao implantni materijali koji trpe znatno mehaničko opterećenje.

D. Naučni radovi i saopštenja iz oblasti teze

Miodrag Lukić je koautor četiri rada u kojima su objavljeni rezultati iz oblasti teze doktorske disertacije. Od toga su tri rada u međunarodnim časopisima sa SCI liste kategorije M21 i jedan na recenziji iste kategorije, na kojima je kandidat prvi autor. Takođe, rezultati ostvareni u okviru ove doktorske disertacije saopšteni su na 12 naučnih skupova međunarodnog značaja i štampani u izvodu.

Rad u vrhunskom časopisu međunarodnog značaja M₂₁

1. **M. Lukić**, Z. Stojanović, S. D. Škapin, M. Maček-Kržmanc, M. Mitrić, S. Marković, D. Uskoković, Dense fine-grained biphasic calcium phosphate designed by two-step sintering, Journal of the European Ceramic Society, Vol. 31, 1-2, 2011, str. 19-27.
2. **M. J. Lukić**, Lj. Veselinović, Z. Stojanović, M. Maček-Kržmanc, I. Bračko, S. D. Škapin, S. Marković, D. Uskoković, Peculiarities in sintering behavior of Ca-def hydroxyapatite nanopowders, Materials Letters, Vol 68, 2012, str. 331-335.
3. **M. J. Lukić**, S. D. Škapin, S. Marković, D. Uskoković, Processing route to fully dense nanostructured HAp bioceramics: from powder synthesis to sintering, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 95, 11, 2012, str. 3394-402.
4. **M. J. Lukić**, Č. Jovalekić, S. Marković, D. Uskoković, Enhanced high-temperature electrical response of dense hydroxyapatite upon grain size refinement, odgovoreno na recenziju, Materials Research Bulletin, oktobar 2014.

Radovi saopšteni na skupovima međunarodnog značaja štampani u izvodi M₃₄

1. **M. Lukić**, N. Ignjatović, S. Marković, D. Uskoković, Precipitation synthesis and two-step sintering of hydroxyapatite nanopowders, Eleventh Annual Conference Yucomat 2009, 31. avgust-4. septembar, Herceg Novi, Crna Gora, knjiga apstrakata, str. 187.
2. Lj. Veselinović, S. Marković, **M. Lukić**, D. Uskoković, The XRD analysis of the calcium phase composition depending on powder synthesis and heating rates, Twelfth Annual Conference Yucomat 2010, 6-10 septembar, Herceg Novi, Crna Gora, knjiga apstrkata, str. 90.
3. **M. J. Lukić**, Z. Stojanović, Lj. Veselinović, S. Marković, D. Uskoković, Influence of heating rate on two-step sintering behaviour of different hydroxyapatite nanopowders, Twelfth Annual Conference Yucomat 2010, 6-10 septembar, Herceg Novi, Crna Gora, knjiga apstrkata, str.142.

4. **M. J. Lukić**, Z. Stojanović, Lj. Veselinović, S. Marković, D. Uskoković, Designing of dense nanostructured calcium-phosphate based ceramics, 10th Junior Euromat, 26-30 jul, Lozana, Švajcarska, program, str. 47.
5. **M. Lukić**, Z. Stojanović, Lj. Veselinović, S. Marković, S. D. Škapin, I. Bračko, D. Uskoković, Sintering behavior of different hydroxyapatite nanopowders, Internationall workshop: Processing of Nanostructured Ceramics, Polymers, and Composites, University of Belgrade, Faculty of Technology and Metallurgy, 2010, 29-30 novembar, Beograd, Srbija, knjiga apstrakata, str. 57.
6. **M. Lukić**, Z. Stojanović, Lj. Veselinović, S. D. Škapin, I. Bračko, S. Marković, D. Uskoković, The influence of powder characteristics on two-step sintering of hydroxyapatite nanopowders, Ninth Young Researchers Conference Materials Science and Engineering, 2010, 20-22 decembar, Beograd, Srbija, knjiga apstrakata, str. 11.
7. **M. J. Lukić**, A. Stanković, Lj. Veselinović, S. D. Škapin, I. Bračko, S. Marković, D. Uskoković, Chemical precipitation synthesis and characterization of Zr-doped hydroxyapatite nanopowders, Thirteenth Annual Conferece Yucomat 2011, 5-9 septembar, Herceg Novi, Crna Gora, knjiga apstrakata, str. 89.
8. **M. J. Lukić**, Lj. Veselinović, S. Marković, D. Uskoković, Synergistic effect of hydroxyapatite nanopowders high crystallinity and non-ordered particles boundary regions on low-temperature sintering, Fourteenth Annual Conferece Yucomat 2012, 3-7 septembar, Herceg Novi, Crna Gora, knjiga apstrakata, str. 75.
9. **M. J. Lukić**, S. Marković, D. Uskoković, Influence of grain size reduction from micro- to nano-level on electrical properties of full dense hydroxyapatite bioceramics, 2012, 23-25 septembar, Darmštat, Nemačka, link: http://webdb.dgm.de/dgm_lit/prg/FMPro?-db=w_review&-recID=35679&-format=prog_kurzfassung.htm&-lay=Standard&-find.
10. **M. J. Lukić**, Lj. Veselinović, Č. Jovalekić, S. D. Škapin, S. Marković, D. Uskoković, Two-step sintering, phase transformations, electrical and mechanical properties of nanostructured bioceramic materials based on hydroxyapatite, Fifteenth Annual Conferece Yucomat 2013, 2-6 septembar, Herceg Novi, Crna Gora, knjiga apstrakata, str. 132.
11. **M. J. Lukić**, Lj. Veselinović, S. D. Škapin, S. Marković, D. Uskoković, Hydroxyapatite nanopowders: study of possibility for preparation of dense nanostructured bioceramics by pressureless sintering, Conference for Young Scientists in Ceramics, 10 th Students Meeting and 3rd ESR COST MP0904 Workshop, 2013, 2-6 novembar, Novi Sad, Srbija, knjiga apstrakata, str. 56.
12. **M. J. Lukić**, Lj. Veselinović, S. D. Škapin, M. Maček-Kržmanc, S. Marković, D. Uskoković, DSC-TG-MS study of hydroxyapatite nanopowders, Twelfth Young Researchers Conference Materials Science and Engineering, 2013, 11-13 decembar, Beograd, Srbija, knjiga apstrakata, str. 35.

E. Zaključak komisije

Na osnovu izloženog može se zaključiti da rezultati kandidata predstavljaju originalan i značajan naučni doprinos ispitivanju procesa sinterovanja, faznih transformacija i funkcionalnih karakteristika u sistemima Ca-deficitarnog i stehiometrijskog hidroksiapatita. Dobijeni rezultati su pokazali da se metoda dvostepenog sinterovanja može uspešno primeniti na sistem Ca-deficitarnog i stehiometrijskog hidroksiapatita u cilju sprečavanja rasta zrna u krajnjoj fazi sinterovanja do visokih gustina. Takođe, ukazano je na značaj kontrole faznih transformacija u sistemu Ca-deficitarnog hidroksiapatita u cilju kreiranja krajnjih hemijskih, mikrostrukturnih i mehaničkih karakteristika. Doktorska disertacija je pokazala i da se smanjenjem veličine zrna ispod 100 nm kod monofaznog hidroksiapatita mogu poboljšati visokotemperaturna električna provodljivost i mehaničke osobine materijala.

Delovi teze kandidata već su publikovani u vidu tri rada objavljena u vrhunskim naučnim časopisima međunarodnog značaja (M_{21}) dok je za četvrti rad iste kategorije odgovoreno na recenziju i čeka se konačna odluka.

Na osnovu izloženog, Komisija predlaže Nastavno-naučnom veću Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu da rad Miodraga Lukića pod naslovom „**Dvostepeno sinterovanje, fazne transformacije, električne i mehaničke osobine nanostrukturnih biokeramičkih materijala na bazi hidroksiapatita**”, prihvati kao disertaciju za sticanje naučnog stepena doktora fizičko-hemijskih nauka i odobri njenu javnu odbranu.

Komisija:

dr Ljiljana Damjanović, vanredni profesor

Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

dr Smilja Marković, viši naučni saradnik

Institut tehničkih nauka SANU

dr Slavko Mentus, redovni profesor

Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju,
Dopisni član SANU

dr Nikola Cvjetičanin, redovni profesor

Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju