

NAUČNOM VEĆU INSTITUTA TEHNIČKIH NAUKA SANU

Na sednici Naučnog veća Instituta tehničkih nauka SANU, održanoj 26. 05. 2014. godine određeni smo za članove komisije za reizbor diplomiranog fizikohemičara Miodraga Lukića u zvanje istraživač saradnik. Na osnovu uvida u objavljene naučne radove kandidata, kao i na osnovu stručne biografije i ostalog pregledanog materijala, podnosimo Naučnom veću Instituta tehničkih nauka SANU sledeći

IZVEŠTAJ

Miodrag Lukić je rođen 17. 01. 1984. godine u Sarajevu, Bosna i Hercegovina. Osnovne studije na Fakultetu za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, upisao je školske 2002/2003. god., a diplomirao je 02. 04. 2009. god. sa prosečnom ocenom 9,03 odbranivši diplomski rad pod nazivom „Elektrohemijsko ispitivanje osobina zaštitnih organskih premaza” sa ocenom 10 i stekao zvanje diplomiranog fizikohemičara. Doktorske studije je upisao na Fakultetu za fizičku hemiju u prolećnom semestru 2009. god., u proteklom periodu je završio sve obaveze predviđene planom i programom doktorskih studija. Veće naučnih oblasti prirodnih nauka Univerziteta u Beogradu je na sednici održanoj 30. 05. 2013. godine dalo saglasnost na predlog teme doktorske disertacije Miodraga Lukića pod nazivom „Dvostepeno sinterovanje, fazne transformacije, električne i mehaničke osobine nanostrukturnih biokeramičkih materijala na bazi hidroksiapatita“. U Institutu tehničkih nauka SANU zaposlen je od 16. 04. 2009. god. U zvanje istraživač saradnik izabran je 12. 05. 2011. god. Kao istraživač saradnik angažovan je na projektu Ministarstva za prosvetu, nauku i tehnološki razvoj iz oblasti integralnih i interdisciplinarnih istraživanja III 45004, pod nazivom „Molekularno dizajniranje nanočestica kontrolisanih morfoloških i fizičko-hemijskih karakteristika i funkcionalnih materijala na njihovoj osnovi” pod rukovodstvom Prof. dr Dragana Uskokovića. Takođe je i učesnik dva bilateralna projekta.

Pregled naučno-istraživačkog rada

Naučno-istraživačka aktivnost kandidata Miodraga Lukića usmerena je na oblast kalcijum fosfatnih keramičkih materijala. Ovi materijali se poslednjih decenija intenzivno proučavaju s obzirom da zbog svoje hemijske sličnosti sa mineralnim delom koštanog tkiva pokazuju izuzetnu biokompatibilnost i bioaktivnost. Ideja, u slučaju M. Lukića, je da se paralelnom optimizacijom metoda sinteze i procesa sinterovanja pripreme keramički materijali visoke gustine u cilju poboljšanja mikrostrukturnih

parametara, što je izuzetno važno kako sa aspekta mehaničkih karakteristika tako i biološkog odgovora organizma na implantirani materijal.

Metodama precipitacije i hidrotermalnog procesiranja sintetisani su prahovi stehiometrijskog hidroksiapatita (HAp) i kalcijum deficitarnog hidroksiapatita (KDHAp). S obzirom da karakteristike polaznih prahova značajno utiču na proces sinterovanja i karakteristike finalnog keramičkog materijala, urađena je detaljna analiza kristalne strukture, faznog sastava, stehiometrije, raspodele veličina čestica, postojanja i prirode aglomerata, specifične površine, morfologije, termičkog ponašanja, i sinterabilnosti nanoprahova HAp i KDHAp. Rezultati XRD analize pokazali su da su oba praha čiste apatitne faze, bez prisustva nečistoća ili druge kalcijum fosfatne faze, male kristaliničnosti i male srednje veličine kristalita - oko 60 nm. Fazni sastav potvrđen je i metodama vibracione spektroskopije koje su osetljivije na mali sadržaj drugih faza kalcijum fosfata, što je bitno s obzirom da i mali sadržaji drugih faza mogu da utiču na proces sinterovanja. FESEM i EDS analizom je utvrđeno da KDHAp sadrži blago izdužene čestice, dužine do 200 nm i širine oko 40 nm, dok je odnos Ca/P 1.63; uzorak HAp sadrži sferne čestice dijametra oko 60 nm i odnos Ca/P 1.67. Određena je raspodela veličina čestica i određena srednja veličina čestica kod oba praha, uočeno je da su raspodele veoma uske tj. prahovi uniformni, sa $d_{0,1}$, $d_{0,5}$ i $d_{0,9}$ od 55, 84 i 150 nm kod KDHAp-a i 35, 65 i 120 nm kod HAp-a. Utvrđeno je da prahovi imaju specifičnu površinu od 58 i 49 m²/g, respektivno, što treba da omogući njihovu dobru sinterabilnost. Na osnovu svih rezultata prikazanih u radovima može se zaključiti da su razvijene metode sinteze stehiometrijskog i nestehiometrijskog hidroksiapatita nanostrukturnih čestica organizovanih u meke aglomerate, velike specifične površine, što ih čini pogodnim za upotrebu u procesu sinterovanja.

Proučavanje uslova sinterovanja na fazni sastav, mikrostrukturu (gustinu i srednju veličinu zrna) i mehaničke karakteristike keramičkih materijala pripremljenih od prahova HAp i KDHAp je takođe predmet istraživanja M. Lukića; kao i utvrđivanje optimalnih uslova sinterovanja pogodnih za pripremanje nanostrukturnih keramičkih materijala sa takvim mehaničkim karakteristikama i faznim sastavom koji omogućuju primenu ovih keramika za reparaciju koštanih defekata. Prahovi HAp i KDHAp su uniaksijalno presovani i sinterovani metodama konvencionalnog i tzv. dvostepenog sinterovanja u različitim eksperimentalnim uslovima, u cilju proučavanja uticaja parametara sinterovanja na fazni sastav, mikrostrukturu i mehaničke karakteristike pripremljenih kalcijum fosfatnih keramičkih materijala. Kao prvo, sinterovanje cilindričnih ispresaka je vršeno konvencionalnom metodom (KM), brzina zagrevanja je bila 5 °/min do 1200 °C a vreme izoternskog sinterovanja 1 h. Mikrostruktura uzoraka pripremljenih KM je analizirana metodom FESEM na poliranim i termički nagrizanim površinama. Uočena je skoro potpuno gusta, neuniformna, mikrostruktura sa srednjom veličinom zrna oko 1.4 μm. Rezultati su ukazali na ubrzan i

nekontrolisan rast zrna, koji se najverovatnije dešava u finalnoj fazi sinterovanja. Da bi se utvrdio fazni sastav urađena je XRD analiza pripremljenih uzoraka; utvrđeno je prisustvo tri kalcijum fosfatne faze: hidroksiapatita, β -trikalcijum fosfata i α -trikalcijum fosfata, čiji je odnos procenjen na 81.9, 2.1 i 16.0%, respektivno. Fazni sastav određen na osnovu XRD analize je u saglasnosti sa predhodno proučenim termičkim ponašanjem praha KDHAp-a na osnovu metode diferencijalne skanirajuće kalorimetrije. Na osnovu mehaničkih merenja utvrđeno je da konvencionalno sinterovani uzorci imaju tvrdoću od 4.5 GPa dok je lomna žilavost bila $0.95 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Kriva skupljanja dobijena tokom konvencionalnog sinterovanja upotrebljena je za odabir uslova dvostepenog sinterovanja. Uzorci su zagrevani brzinom od $5 \text{ }^\circ/\text{min}$ do T_1 ($1100 \text{ }^\circ\text{C}$) i nakon zadržavanja od 1 do 30 min na T_1 hlađeni do T_2 (1000 ili $1050 \text{ }^\circ\text{C}$), na T_2 uzorci su izotermiski sinterovani 20 sati. Brzina hlađenja od T_1 do T_2 bila je $50 \text{ }^\circ/\text{min}$. Utvrđeno je da su metodom dvostepenog sinterovanja dobijene guste keramike sa nanometarskim zrnima. Najveća gustina, od 3.07 g/cm^3 , postignuta je pri sinterovanju u uslovima T_1 $1100 \text{ }^\circ\text{C}$, vreme zadržavanja 30 min, T_2 $1050 \text{ }^\circ\text{C}$, sa vremenom izotermskog sinterovanja od 20 sati. Ovaj uzorak imao je srednju veličinu zrna od 375 nm, a po faznom sastavu bio je bifazni kalcijum fosfat (HAp+ β -trikalcijum fosfat; odsustvo α -trikalcijum fosfata je posledica niže temperature sinterovanja) što predstavlja povoljnost za biološke karakteristike. Uzorak pripremljen metodom DSS imao je i poboljšane mehaničke karakteristike, tvrdoću od 4.9 GPa i lomnu žilavost od $1.11 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.

Ova istraživanja su značajna u oblasti sinterovanja hidroksiapatita s obzirom da je uočeno i publikovano da stehiometrija polaznih prahova znatno utiče na sinterabilnost i fazni sastav finalne keramike. Pri sinterovanju uzoraka HAp i KDHAp do $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ brzinama zagrevanja od 2, 10 i $20 \text{ }^\circ/\text{min}$ uočeno je sledeće: pri sinterovanju uzorka HAp sa povećanjem brzine zagrevanja dolazi do odlaganja početka sinterovanja tj. pomeranja krive sinterovanja ka većim temperaturama, osim toga sa povećanjem brzine sinterovanja smanjuje se gustina finalne keramike - što predstavlja tipično ponašanje tokom sinterovanja; osim toga, prema faznom sastavu sve finalne keramike su čist HAp. Međutim, veoma interesantni rezultati su dobijeni pri sinterovanju KDHAp-a: sa povećanjem brzine zagrevanja dolazi do pomeranja krive sinterovanja ka nižim temperaturama, osim toga sa povećanjem brzine zagrevanja povećava se gustina finalne keramike - što predstavlja neobično ponašanje tokom sinterovanja koje do sada nije zabeleženo u literaturi za ovaj materijal; osim toga, prema faznom sastavu sa smanjenjem brzine zagrevanja povećava se sadržaj faze trikalcijum fosfata. Ovim istraživanjima došlo se do veoma značajnog zaključka da se optimizacijom stehiometrije polaznog praha hidroksiapatita i brzine zagrevanja tokom sinterovanja može kreirati fazni sastav finalnog keramičkog materijala.

S obzirom na aktivnosti u oblasti sinteze i karakterizacije kalcijum fosfatnih prahova koji imaju veliku primenu u reparaciji koštanih defekata, kao i na osnovu velike upotrebe HAp-a u maksilofacijalnoj hirurgiji i za ispunu defekata u viličnoj kosti nastalih usled pojave cista ili vađenja zuba, jedan deo istraživanja M. Lukića posvećen je proučavanju faznog sastava, kristalne strukture i morfologije neorganskog dela vilične kosti a zatim i sintezi praha koji će po svim karakteristikama odgovarati humanoj viličnoj kosti i biti adekvatan za njenu reparaciju. Analiziran je biološki hidroksiapatit (BHAp) iz dela vilične kosti 23-ogodišnjeg pacijenta, koji je iz medicinskih razloga uklonjen. Pre analize BHAp-a uklonjen je organski deo (kolagen) deproteinizacijom u etanolu i vodonik peroksidu; nakon sušenja uzorak je izdrobljen i usitnjen. Ritveldovim utaćnjavanjem XRD podataka određeni su strukturni i mikrostrukturni parametri kao i fazni sastav; utvrđeno je da je BHAp čist, monofazni hidroksiapatit, srednje veličine kristalita od 10 ± 1.6 nm, pri čemu su kristaliti anizotropni tj. izduženi u kristalografskom pravcu $[0\ 0\ 1]$, što je potvrđeno i dodatnom TEM analizom. Termičko ponašanje i sadržaj karbonata u uzorku BHAp određeni su metodama TG/DSK; utvrđeno je da je sadržaj karbonata oko 1 mas.%, a da na temperaturi oko $790\ ^\circ\text{C}$ dolazi do faznog prelaza od HAp-a do β -trikalcijum fosfata. Metodama vibracione spektroskopije (ramanska i infracrvena spektroskopija) određen je tip karbonatnog apatita i sadržaj karbonatnih jona na položajima A i B u kristalnoj strukturi HAp-a; utvrđeno je da BHAp spada u AB-tip karbonatnog apatita sa odnosom A:B = 2:3. Nakon detaljne analize kristalne strukture, faznog sastava i tipa karbonatnog apatita, kao i morfologije čestica urađena je sinteza praha KHAp jednostavnom metodom hemijske precipitacije. Detaljnom analizom XRD podataka utvrđeno je da je KHAp čist, monofazni hidroksiapatit, srednje veličine kristalita od 8 ± 1.3 nm, pri čemu su kristaliti takođe izduženi u kristalografskom pravcu $[0\ 0\ 1]$ ali u manjem stepenu nego kod BHAp-a, što je potvrđeno i dodatnom TEM analizom. Metodama TG/DSK utvrđeno je da je sadržaj karbonata oko 1 mas.%, a da na temperaturi oko $790\ ^\circ\text{C}$ dolazi do faznog prelaza od HAp-a do β -trikalcijum fosfata, što u potpunosti odgovara predhodno analiziranom biološkom hidroksiapatitu. Metodama ramanske i infracrvene spektroskopije utvrđeno je da KHAp takođe spada u AB-tip karbonatnog apatita sa odnosom A:B = 1:1. S obzirom da sadržaj karbonata u kostima zavisi od tipa kosti, godina i zdravstvenog stanja pacijenata, ovom studijom je pokazano da se veoma jednostavnom i jeftinom metodom mogu kreirati materijali koji u potpunosti simuliraju hemijski sastav i morfologiju prirodnog apatita i kao takvi mogu kao kompatibilni koristiti za reparaciju koštanih defekata.

Tokom svojih istraživanja M. Lukić se bavio i sintezom hidroksiapatita sa sadržajem cirkonijuma od 0 do 10 at.%. Cirkonijum hidroksiapatit je sintetisan metodama hemijske precipitacije i mehanohemijski. Urađena je analiza faznog sastava na osnovu metoda rendgenske difrakcije na prahu i infracrvene spektroskopije, morfologija sintetisanih prahova je ispitana metodom

FESEM a raspodela veličina čestica metodom laserske difrakcije. Uočeno je da fazni sastav tj. odnos cirkonijum-HAp/ZrO₂ značajno zavisi od metode sinteze. Značaj ovih istraživanja je u tome što je pokazano da se relativno jednostavnim metodama mogu proizvesti velike količine prahova cirkonijum-HAp-a sa različitim sadržajem jona cirkonijuma ili kompozita cirkonijum-HAp/ZrO₂; s obzirom na uticaj sadržaja Zr⁴⁺ na mehaničke karakteristike HAp-a ovim jednostavnim metodama se prostim variranjem sadržaja Zr⁴⁺ u kristalnoj strukturi mogu kreirati materijali sa željenim mehaničkim karakteristikama.

Kandidat se takođe bavio i sintezom i karakterizacijom neogranskih oksidnih keramika sa potencijalnom primenom u elektronskoj industriji. Prah CaCu₃Ti₄O₁₂ (CCTO) sintetisan je metodama reakcije u čvrstoj fazi i mehanohemijski. Sintetisani prahovi su karakterisani metodama XRD i FESEM a takođe je određena i raspodela veličina čestica. Sinterabilnost prahova je proučavana u termičkom mikroskopu. Prahovi su uniaksijalno presovani u tablete i sinterovani do 1100 °C, brzinama zagrevanja od 2, 5, 10 i 20 °/min. Snimljene krive skupljanja su korišćene da bi se odredili uslovi konvencionalnog i dvostepenog sinterovanja. Metodom dvostepenog sinterovanja uzorci su zagrevani do 1070 °C i nakon zadržavanja od 10 min hlađeni do 1020 °C i zadržavani na toj temperaturi 20 h. Mikrostruktura pripremljenih keramičkih materijala proučavana je metodom FESEM; električne karakteristike su proučavane u srednjoj oblasti frekvencija (42 Hz–5 MHz) i mikrotalasnoj oblasti. Korelisane su električne karakteristike i mikrostruktura pripremljenih CCTO uzoraka. Ovim istraživanjem pokazano je da je optimalan izbor uslova sinterovanja veoma bitan za pripremu visokokvalitetnih CCTO elektrokeramika.

Rezultati navedenih istraživanja objavljeni su u četiri publikacije, pri čemu su tri u vodećim međunarodnim časopisima (M21) a jedan rad je objavljen kao poglavlje u tematskom zborniku vodećeg međunarodnog značaja. M. Lukić je i koautor na 8 saopštenja izloženih na međunarodnim konferencijama. Treba istaći da su, preba bazi SCOPUS, radovi M. Lukića do sada citirani 35 puta

Mišljenje i zaključak

Detaljna analiza iznetog ukazuje na svestranost kandidata Miodraga Lukića u naučno-istraživačkom radu, kao i sposobnost da se uključi u rešavanje različitih problema iz oblasti nauke o materijalima. To potvrđuju pre svega naučni radovi objavljeni u prethodne tri godine, koji ujedno daju i dobar osnov za dalja istraživanja u oblasti nauke o materijalima.

Imajući u vidu naučne rezultate kandidata, kao i njegovu sklonost ka temeljnom i studioznom naučno-istraživačkom radu, članovi komisije predlažu Naučnom veću Instituta tehničkih nauka

SANU da ovaj izveštaj prihvati i izvrši reizbor kandidata Miodraga Lukića u zvanje *istraživač saradnik*.

U Beogradu,
28. 05. 2014.

ČLANOVI KOMISIJE



dr Smilja Marković
Viši naučni saradnik ITN SANU



dr Magdalena Stevanović
Viši naučni saradnik ITN SANU



dr Dragana Jugović
Viši naučni saradnik ITN SANU