

4. Положительное решение по заявке №46618912/05 «Полимерный состав для получения мембран».
5. Svyatichenko V. V., Bild'yukevich A. V. // Membrane Separation Processes. Proc. Int. Symp. (Torun, 11—15 Sept.). Torun, 1989. P. 230—231.
6. Matthiasson E., Sivik B. // Desalination. 1980. Vol. 35. P. 59—103.
7. Ostrovskiy E. G., Bild'yukevich A. V. // Membrane Separation Processes. Proc. Int. Symp. (Torun, 11—15 Sept.). Torun, 1989. P. 228—229.
8. Черкасов А. Н. // Коллоидн. журн. 1985. Т. 47, № 2. С. 363—368.

Институт физико-органической химии  
АН Беларуси,  
НИИ физико-химических проблем БГУ  
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию  
22.04.91

УДК 666.266

Л. М. СИЛИЧ, А. А. СИТНОВ, А. А. ШПАРТОВ, Н. И. ЗАЯЦ

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Одним из перспективных направлений фундаментального материаловедения является синтез стеклокристаллических материалов, обладающих биологической инертностью с целью использования их в качестве хирургических имплантантов.

Все биоматериалы для костного имплантирования могут быть разделены по категориям согласно их поверхностной реактивности: 1) инертные материалы с гладкой либо микропористой поверхностью; 2) материалы с контролируемой реактивной поверхностью; 3) материалы с неконтролируемой реактивной поверхностью. Большинство материалов, используемых в клинических условиях для костного и зубного замещения, относятся к 1 и 2 категориям. Они не должны быть токсичными, не являться раздражителями, быть биомеханически стабильными и длительное время выдерживать механические нагрузки.

Для обеспечения костной связи особый интерес представляют стеклокристаллические кальциевофосфатные, так называемые биоактивные, материалы.

Целью настоящего исследования являлось изучение структуры исходного стеклокристаллического материала системы  $K_2O-MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2-P_2O_5$  и этого же материала, подвергнутого действию буферного раствора с рН 7,4.

Для достижения поставленной задачи использовались методы электронной микроскопии. Поверхности стеклокристаллических материалов исследовались с применением растрового электронного микроскопа (РЭМ), реплики с поверхности шлифов изучались с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ).

При исследовании ситаллов использовались результаты, полученные Барнетом [1], которые указывают на существование для каждого материала минимального времени травления, при котором доля площади сечений кристаллических частиц в плоскости шлифа определяется с минимальной погрешностью. Было установлено, что для исследования поверхности шлифов ситаллов с помощью ПЭМ оптимальным является режим травления в парах 2%-ного раствора HF в течение 30 с. При этом отчетливо наблюдается кристаллическая и аморфная фазы стеклокристаллического материала.

По микрофотографиям, полученным на РЭМ и ПЭМ, была проведена качественная оценка структуры исследовавшегося ситалла. Было установлено, что в ситалле, представляющем собой частично закристаллизованное стекло, частицы кристаллической фазы имеют форму сфе-

Таблица 1. Результаты стереологического анализа стеклокристаллического материала

Характеристика	Результат
Площадь анализируемого поля, мкм <sup>2</sup>	58,085
Площадь сечений кристаллической фазы, мкм <sup>2</sup>	16,00
Площадь аморфной матрицы, мкм <sup>2</sup>	42,085
Минимальная площадь сечения частицы кристаллической фазы, мкм <sup>2</sup>	0,015
Максимальная площадь сечения частицы кристаллической фазы, мкм <sup>2</sup>	0,39
Среднее значение площади сечения частицы кристаллической фазы, мкм <sup>2</sup>	0,109
Количество анализируемых сечений	146
Степень кристалличности	0,28

ры и вытянутого эллипсоида вращения. Минимальный линейный размер кристаллических микрочастиц составляет около 2 мкм. По данным РФА, основными кристаллическими фазами ситалла-биоимплантанта являются фторапатит  $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$  и ортофосфат кальция —  $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ .

С использованием ПЭМ микрофотографий проведена также количественная оценка степени закристаллизованности стеклокристаллического материала. Микрофотографии анализировались с помощью телевизионной системы анализа изображений «MAGISCAN».

В [2] установлено, что доли кристаллической фазы в объеме ситалла, на площади шлифа, на секущей линии равны друг другу, т. е.  $\Sigma V_{\text{кр}} = \Sigma F_{\text{кр}} = \Sigma H_{\text{кр}}$ . Результаты стереологического анализа поверхности стеклокристаллического материала приведены в табл. 1.

Сечениям частиц кристаллической фазы (рис. 1), близких по форме к сфере либо эллипсоиду вращения, присущи два характерных линейных размера: максимальный размер частицы, или длина, и минимальный размер частицы, или ширина.

На рис. 2 представлены гистограммы распределения проанализированных частиц ситаллов по величине максимального и минимального размеров. Статистические данные по максимальному и минимальному размеру частиц кристаллической фазы приведены в табл. 2.

Помимо визуальной оценки формы частиц по микрофотографиям представляло интерес оценить ее математически. Для целей количественного стереологического анализа удобно пользоваться двумерным фактором формы, который определяется величиной отношения периметра круга, равновеликого площади рассматриваемой фигуры, к периметру

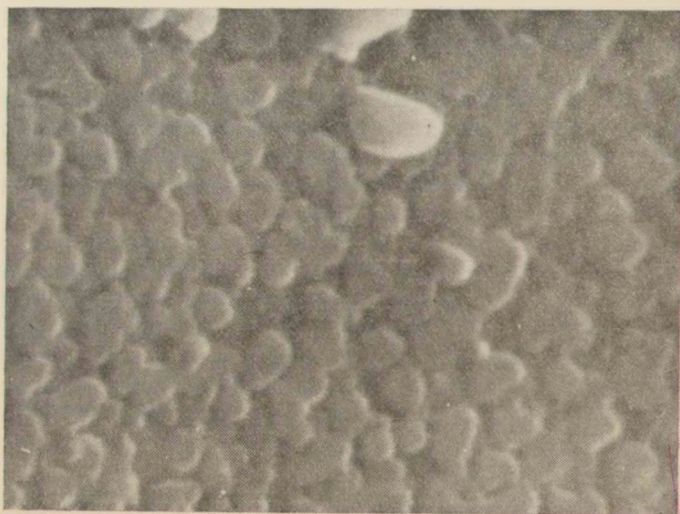


Рис. 1. РЭМ микрофотография поверхности шлифа стеклокристаллического материала. Травитель — пары 2%-ного раствора HF; время травления 30 с.  $\times 26\,300$

этой фигуры. Для круга это значение равно 1, а для других фигур оно тем меньше, чем больше отклоняется их форма от идеально круглой: правильный треугольник 0,777; квадрат 0,886; правильный шестиугольник 0,953; круг 1,000. Значение двумерного фактора формы  $\Phi_2$  определяется выражением:  $\Phi_2 = 2 \frac{\sqrt{\pi F}}{P} = 3,545 \frac{\sqrt{F}}{P}$  [1], где  $F$  — площадь сечения частицы,  $\mu\text{м}^2$ ,  $P$  — периметр сечения частицы,  $\mu\text{м}$ .

Для исследованных 146 частиц по этой формуле был рассчитан дву-

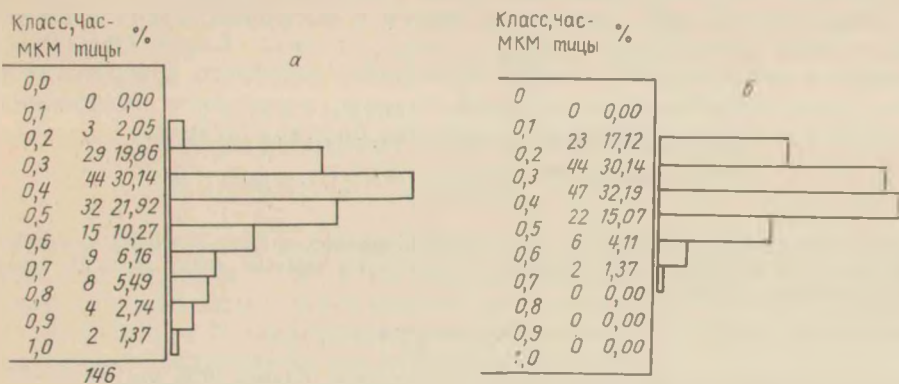


Рис. 2. Гистограмма распределения сечений частиц кристаллической фазы по величине максимального (а) и минимального размера (б)

мерный фактор формы  $\Phi_2$ . Анализ полученных данных показывает, что 83% от общего числа частиц имеет фактор формы  $\Phi_2$  выше 0,8. Среднее значение по данной выборке равно 0,892. Полученные результаты подтверждают сделанный ранее качественный вывод об равноосности кристаллических частиц.

Важным показателем в оценке непрерывности кристаллической фазы является показатель степени связности системы. Связность кристаллических частиц существенно влияет на многие свойства ситалла. Существует несколько подходов к оценке степени связности системы [3]. Для приблизительной сравнительной оценки степени связности различных структур можно ввести параметр, представляющий собой отношение длины следов контакта на выделенной площади шлифа к суммарному периметру сечений частиц, находящихся на этой площади. В проанализированных полях было выделено 79 следов контакта кристаллических частиц и установлено, что параметр степени связности системы равен 0,228.

Для выявления влияния буферного раствора с рН 7,4 на поверхность шлифа ситалла-биоимплантанта несколько образцов после травления

Таблица 2. Статистические данные по геометрическим размерам частиц кристаллической фазы

Характеристика	Величина, мкм	
	макс. размер	миним. размер
Минимальное значение	0,156	0,297
Максимальное значение	0,982	0,696
Арифметическое среднее	0,434	0,316
Геометрическое среднее	0,406	0,298
Гармоническое среднее	0,380	0,281
Дисперсия	0,028	0,012
Стандартное отклонение	0,166	0,108



в парах 2%-ного раствора HF помещались в этот раствор и выдерживались в нем при температуре 13 °С. На РЭМ микрофотографиях образцов, находившихся в растворе более 4 сут, обнаружены новые элементы поверхности, которые имеют вид выпуклых над поверхностью сечения округлых возвышений. Можно полагать, что это является результатом миграции кальция и фосфора в буферный раствор. Делая это заключение, мы учитываем результаты работы [4], в которой показано, что стеклокристаллический материал-биоимплантант, помещенный в буферный раствор с рН 7,4, взаимодействует с водным окружением и образует поверхностный слой, богатый кальцием и фосфором, вначале аморфный, а затем кристаллизующийся в виде апатита  $\text{Ca}_5(\text{F}, \text{OH})(\text{PO}_4)_3$ . Наличие в стеклокристаллическом материале активного поверхностного слоя, взаимодействующего с живой тканью, определяет возможность применения данного материала в качестве биоимплантанта.

### Summary

With the use of the methods of electronic microscopy authors studied the structure of glass-crystal material — bio-implantant and the same material subjected to the action of buffer-solution with pH 7,4.

### Литература

1. Burnett D. G., Douglas R. W. // Phys. Chem. Glasses. 1970. Vol. 11. P. 125—140.
2. Fullman R. L. // Trans. AIME. 1953. Vol. 197. P. 447—452.
3. Салтыков С. А. Стереометрическая металлография. М., 1976.
4. Kokubo T. // J. Non-Cryst. Solids. 1990. N 120. P. 138—151.

Белорусский технологический институт  
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
01.04.91