

разработаны способы изготовления керамических изделий с оптически световодами (а. с. 1110114), перфорированных изделий с калиброванными отверстиями, пазами (а. с. 1396439). Для упрочнения изделий из высокопористых волокнистых материалов ОТМ-605, ТЗМК-10 разработана технология нанесения (наформовки) керамического слоя на поверхности изделия. Толщину слоев, свойства вставок выбирали из условия получения допустимых напряжений в комбинированном изделии. Для слоистой оболочки цилиндрической формы величину усадочных напряжений можно оценить по формуле

$$\sigma = \frac{E_1 E_2 d_2}{E_1 d_1 + E_2 d_2} [u + \Delta t (\alpha_1 - \alpha_2)],$$

где  $E_1, E_2; d_1, d_2$  и  $\alpha_1, \alpha_2$  — соответственно модули упругости, толщина и ТКЛР наформованной оболочки и вставки;

$u$  — усадка;

$\Delta t$  — изменение температуры при сушке или обжиге.

Подбирая значения  $E, d$  и  $\alpha$  сырца, керамики и вставки, можно

найти условия, исключающие растрескивание отформованной оболочки. Однако более надежным способом получения комбинированных изделий является безобжиговая (безусадочная) технология, при которой упрочнение кварцевой керамики достигается не за счет спекания материала при температурах 1200—1300 °С, а благодаря автоклавной обработке сырца при температуре водных паров до 200 °С и избыточном давлении до 10 МПа.

С целью герметизации и влагозащиты пористая кварцевая керамика может быть оплавлена факелом газовой горелки или лучом лазера. На изделия из высокопористых материалов перед оплавлением предварительно наносят слой керамического покрытия на основе кварцевого стекла.

Для волокнистых теплозащитных материалов разработаны тугоплавкие эмали [7], которые позволяют успешно эксплуатировать изделия в сложных климатических условиях.

Таким образом, на основе аморфного оксида кремния можно изго-

товлять изделия с заданным значением пористости в пределах от 0 до 95 %. Разработанные технологические приемы дают возможность получать комбинированные изделия с различным сочетанием этих или модифицированных материалов, а также изделия, содержащие в отдельных зонах элементы из других керамических материалов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Industry Observer // Aviation Week.— 1981.— V. 114.— № 3.— P. 15.
2. Крупногабаритные изделия из кварцевой керамики / В. П. Марков, Л. Л. Чернина, А. М. Ахъян и др. // Стекло и керамика.— 1981.— № 2.— С. 27—29.
3. Дозирующие устройства из кварцевой керамики для разлики металла на МНЛЗ / Р. С. Чуракова, Е. П. Федорова, Л. Ф. Яковенко и др. // Огнеупоры.— 1978.— № 9.— С. 13—16.
4. O'Lone R. G. New Thermal System for Shuttle Uroed // Aviation Week.— 1979.— V. 110.— № 23.— P. 45—46.
5. Пивинский Ю. Е., Ромашин А. Г. Кварцевая керамика.— М.: Металлургия, 1974.— 264 с.
6. Бородай Ф. Я. Легирование кварцевой керамики // Стекло и керамика.— 1990.— № 11.— С. 22—24.
7. Солнцев С. С. Защитные технологические покрытия и тугоплавкие эмали.— М.: Машиностроение, 1984.— 256 с.

## На предприятиях и в институтах

УДК 666.263.2:61

Л. М. СИЛИЧ, Н. И. ЗАЯЦ, О. П. ЧУДАКОВ, М. А. ШАНДЮКОВА, С. А. ГАЙЛЕВИЧ, Ю. Н. ЗУБОВ

Белорусский технологический институт, Минский медицинский институт

### Ситаллы-биоимплантаты

Все более широкое применение находят новые материалы на основе стекла и ситаллов. В медицине они могут быть использованы в хирургической и стоматологической ортопедии в качестве имплантатов, т. е. приспособлений из определенного вида материалов, которые вводятся в организм для выполнения жизненных функций.

Находясь в организме, имплантат подвергается различным механическим, физическим и химическим воздействиям, что предъявляет ряд требований к материалу, из которого изготовлен имплантат. Поэтому такие материалы должны иметь достаточную прочность и химическую стойкость и быть безвредными для организма.

Различают два типа биологических имплантатов: биоинертные, типичным представителем которых является керамика на основе  $Al_2O_3$ , и биоактивные, существенно различающиеся способностью образовывать на поверхности тонкий слой, состоящий в основном из фосфатов кальция, и играющие роль биоактивной группы.

Ситаллы обладают преимуществами по сравнению с материалами, которые традиционно используются для имплантации: они отличаются не только биоактивностью (способностью образовывать прочные соединения с живыми тканями), но и совместимостью (отсутствием токсического эффекта при соединении с тканью). Кроме того, ситаллы

имеют высокую химическую стойкость, достаточную прочность и меньшую стоимость по сравнению с традиционно применяемыми имплантатами.

В связи с возросшим в настоящее время интересом к использованию ситалловых имплантатов в медицине стала актуальной задача создания и изучения новых составов стеклокристаллических материалов. Разработка стеклокристаллических биоматериалов с заданным комплексом свойств основана на результатах исследований, проведенных в системе  $P_2O_5 - SiO_2 - Al_2O_3 - CaO - K_2O - F$ . Исследования, выполненные на участке диаграммы (%; здесь и далее массовое содержание): 25—40  $SiO_2$ , 25—

40 CaO, 10—30 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с постоянным количеством P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>O и F (20,5; 7 и 4 % соответственно), позволили установить, что область стеклообразования находится в пределах (%): 25—35 SiO<sub>2</sub>, 10—30 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 25—40 CaO, 20,5 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Наблюдаемое в ряде составов стекол фазовое разделение можно объяснить выходом из структурной сетки стекла фосфатных группировок, представляющих собой соединения оксида фосфора с щелочными и щелочно-земельными металлами.

По кристаллизационной способности все синтезированные стекла имеют склонность к объемной мелкодисперсной кристаллизации. По данным рентгенофазового анализа основными кристаллическими фазами являются (рис. 1) α-трехкальциевый фосфат [α-Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>], волластонит (CaSiO<sub>3</sub>), калсилит (KAlSiO<sub>4</sub>), фторапатит [Ca<sub>5</sub>F(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] и четырехкальциевый фосфат (Ca<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>9</sub>).

Составы, содержащие в качестве основной кристаллической фазы фосфат кальция, имеют наибольшую склонность к кристаллизации, очевидно, вследствие высокой скорости роста их кристаллов.

С помощью методов математического планирования (планов Шеффе), позволяющих значительно сократить число экспериментов, были построены линии равных значений некоторых физико-химических свойств стекол: плотности, ТКЛР, химической стойкости для исследуемой части системы.

Установлено, что с увеличением концентрации SiO<sub>2</sub> плотность и ТКЛР стекол снижаются, а при повышении содержания CaO значения этих показателей возрастают. Сложная зависимость физико-химических свойств от состава обусловлена также структурными особенностями сетки стекла. По данным электронной микроскопии часть стекол содержит обширные области ликвации, имеются микронеоднородности.

Для выбранного на основании результатов исследований (кристаллизационной способности, технологических и физико-химических свойств) стекла оптимального состава был подобран режим кристаллизации, при котором формируется плотная мелкокристаллическая структура, устанавливается наиболее оптимальное сочетание физико-механических свойств синтезированных ситаллов.

В результате изменения продолжительности выдержки при термообработке с целью выбора оптимального режима установлена (по данным РФА) стабильность двух кристаллических фаз — фторапатита Ca<sub>5</sub>F(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> и α-трехкальциевого фосфата α-Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Основ-



Рис. 1. Фазообразование в исследуемой части системы P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>—SiO<sub>2</sub>—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—CaO—K<sub>2</sub>O—F при температуре 1000 °С



Рис. 2. Электронно-микроскопический снимок поверхности шлифа ситалла, выдержанного в буферном растворе 96 ч (×25000)

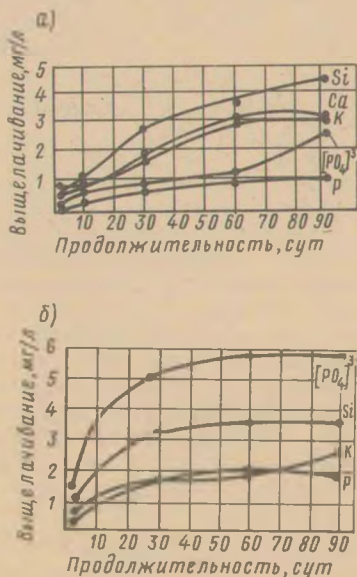


Рис. 3. Кинетика выщелачивания ситалла а — в солевой среде (0,9 % NaCl); б — в содовой среде (2 % Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)

ные физико-механические и химические свойства ситалла при стабильности вида кристаллических фаз зависят от соотношения и количества сосуществующих кристалличе-

ской и остаточной стекловидной фаз. Если судить по относительной величине рентгеновских пиков о количественном соотношении кристаллических фаз, то можно сделать вывод, что с увеличением продолжительности термообработки повышается доля более плотной и механически прочной апатитовой кристаллической фазы.

Проведенные методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии исследования ситалла оптимального состава с привлечением методов стереологии позволили выполнить количественный анализ структуры материала. Метод определения объемной доли закристаллизованной фазы в ликвирующихся стеклах для кристаллических микрочастиц, по форме близких к сфере, был разработан Фулманом. Согласно стереологическому соотношению

$$\Sigma V_{кр} = \Sigma F_{кр} = \Sigma H_{кр}$$

доли кристаллической фазы в объеме ситалла  $V_{кр}$ , на площади шлифа  $F_{кр}$ , на секущей линии  $H_{кр}$  равны друг другу.

Для нахождения  $V_{кр}$  был использован планиметрический метод. По этому методу были найдены площади всех сечений кристаллической фазы на площади анализируемых полей и рассчитаны следующие характеристики: площадь анализируемого поля — 58,085 мкм<sup>2</sup>, площадь сечений кристаллической фазы — 16,00 мкм<sup>2</sup>, площадь аморфной матрицы — 42,085 мкм<sup>2</sup>, площадь сечений кристаллической фазы: минимальная — 0,015 мкм<sup>2</sup> и максимальная — 0,39 мкм<sup>2</sup>, среднее значение площади сечения кристаллической фазы — 0,109 мкм<sup>2</sup>, среднее квадратичное отклонение площади сечения кристаллической фазы — 0,075 мкм<sup>2</sup>.

Объемная доля кристаллической фазы в образце оптимального состава системы P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>—SiO<sub>2</sub>—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—CaO—K<sub>2</sub>O—F составила 0,28, или 28 %. Качественная оценка формы и размеров микрочастиц кристаллической фазы показала, что эти частицы по форме близки к сфере либо к эллипсоиду вращения.

Расположение кристаллических микрочастиц в объеме ситалла характеризует их связность или непрерывность кристаллической фазы. Связность микрочастиц существенно влияет на многие свойства ситалла. Для сравнительной оценки степени связности различных структур введен параметр, представляющий собой отношение длины следов контакта на выделенной площади шлифа к суммарному периметру сечений частиц, находящихся на этой площади. Полученный параметр степени связности системы равен 0,228.

С целью выявления влияния буферного раствора с  $pH=7,4$ , равным кислотности среды организма человека, на поверхность шлифа ситалла оптимального состава образцы, подготовленные после травления в парах 2 %-ного раствора  $HF$ , были помещены в сосуд с буферным раствором. Образцы выдерживали в растворе от 24 до 240 ч при температуре  $13^\circ C$ .

Сравнительный анализ с помощью растровой электронной микроскопии снимков образцов, не подвергшихся воздействию буферного раствора с  $pH=7,4$  и находящихся в нем, позволил обнаружить различия. На микрофотографиях образцов, находящихся в растворе более 96 ч, обнаружены новые элементы поверхности в виде выпуклых образований, размеры которых на порядок меньше размеров кристаллических микрочастиц, что обусловлено миграцией катионов, возможно, фосфора и кальция (рис. 2).

По данным работы [1], стекло, помещенное в буферный раствор с  $pH=7,4$ , взаимодействует с водным окружением и образует поверхностный слой, богатый кальцием и фосфором, который вначале аморфный, а затем кристаллизуется в апатит.

Проведенные исследования позволили получить стеклокристаллический материал, обладающий хорошими физико-химическими и механическими свойствами: плотность —  $2700 \text{ кг/м}^3$ ; микротвердость —  $2450 \text{ МПа}$ ; ТКЛР —  $87 \cdot 10^{-7} C^{-1}$ ; прочность при сжатии —  $240 \text{ МПа}$ ; химическая стойкость (потери массы) по отношению к  $1 \text{ моль/дм}^3 \text{ HCl}$  —  $12,6 \%$ , по отношению к  $1 \text{ моль/дм}^3 \text{ NaOH}$  —  $0,8 \%$ ; истираемость —  $0,7 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^2$ .

Большой интерес представляли изучение биологической активности и оценка безопасности использования полученных стеклокристаллических материалов. Санитарно-химические и токсиколого-гигиенические исследования показали, что вытяжки из ситалла оптимального состава не обладают раздражающими и сенсibiliзирующими свойствами.

В результате исследования кинетики выщелачивания образцов оптимального состава в разных средах установлено, что наиболее интенсивная миграция катионов в водную, солевую и содовую среды начинается с 30 сут экспозиции. Как видно из рис. 3, в солевую модельную среду наиболее активно мигрируют ионы  $Ca^{2+}$  и  $Si^{4+}$ , в то время как в содовую среду быстрее переходят ионы фосфора ( $P^{5+} + PO_4^{3-}$ ). Все компоненты вытяжек модельных сред в разные сроки исследований находились ни-

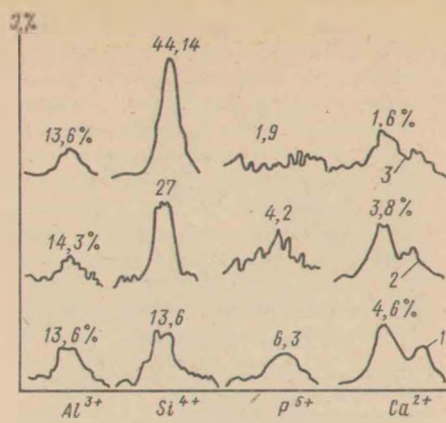


Рис. 4. Рентгеноэлектронная спектроскопия поверхности ситалловых образцов, выдержанных в кровяной плазме  
1, 2 и 3 — соответственно 2, 11 и 22 сут

же или на уровне их ПДК в воде или пищевых продуктах.

В вытяжках содовой среды не обнаружены ионы  $Ca^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ , а в лимонно- и молочнокислой — ионы  $Ca^{2+}$ ,  $Si^{4+}$ ,  $P^{5+}$ ,  $PO_4^{3-}$ . Это, по видимому, может быть связано со способностью указанных элементов образовывать плохо диссоциирующие комплексы в щелочных и кислых растворах.

Результаты исследований позволяют сделать вывод, что после имплантации ситалла в живой организм на его поверхности может образоваться слой, богатый  $Ca^{2+}$ ,  $P^{5+}$ , который, заполняя пространство между имплантатом и костью, будет играть цементирующую роль и связывать кость с биоситаллом. Повышенный выход на поверхность ионов кремния, которые образуют кремнеземистую пленку, может служить экраном для дальнейшей миграции катионов.

С целью более точной оценки изменения химического состава поверхности ситалла после выдержки его различное время в плазме применяли рентгеноэлектронную спектроскопию [2]. Образцы ситаллов размером  $10 \times 10 \times 2 \text{ мм}$ , тщательно промытые спиртом, помещали в кровяную плазму и выдерживали 2, 11 и 22 сут, затем их высушивали. В состав кровяной плазмы входят следующие ионы (ммоль):  $1,0 \text{ HPO}_4^{2-}$ ,  $4,2 \text{ HCO}_3^-$ ,  $148,8 \text{ Cl}^-$ ,  $2,5 \text{ Ca}^{2+}$ ,  $1,5 \text{ Mg}^{2+}$ ,  $142 \text{ Na}^+$ ,  $5,0 \text{ K}^+$ .

Основанная на явлении фотоэффекта с использованием монохроматического рентгеновского излучения рентгеноэлектронная спектроскопия позволяет измерять кинетические энергии фотоэлементов, т. е. определять энергию электронных уровней

$$h\nu = E_{ca} + E_{кин}$$

где  $h\nu$  — энергия кванта;

$E_{ca}$  — энергия связи валентно-

го и внутреннего электронов в веществе;

$E_{кин}$  — кинетическая энергия электрона после фотоионизации.

Элементный состав поверхности ситалла, выдержанного разное время в кровяной плазме, определяют с помощью энергии связи внутренних электронов, значения которых специфичны для каждого химического элемента. Количественный анализ проводили на основе прямой пропорциональной зависимости интенсивности линий от концентрации исследуемого элемента. В поверхностном слое ситалла, выдержанного в течение 2 сут в кровяной плазме, установлено наличие таких катионов, как  $Ca^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $P^{5+}$ ,  $K^+$  и  $Si^{4+}$ , причем кремний превалирует над остальными катионами. С увеличением продолжительности выдержки ситалла в плазме происходит существенное накопление ионов  $Si^{4+}$ , что особенно наглядно видно на рис 4: количество кремнезема возрастает от 13,6 до 27 и 44,14 %.

Наряду с повышением содержания  $SiO_2$  в поверхностном слое ситалла отмечена практически полная стабильность количества  $Al_2O_3$  — 13—14 %.

На спектрах, соответствующих  $Ca^{2+}$  и  $P^{5+}$ , наблюдается незначительное снижение содержания  $Ca^{2+}$  — от 4,6 до 3,8 и 1,6 % и  $P^{5+}$  — от 6,3 до 4,2 и 1,9 % при увеличении экспозиции с 2 до 22 сут. Содержание  $K^+$  остается неизменным и составляет в поверхностном слое в среднем 2,5 % в течение всей выдержки.

Таким образом, исследования, проведенные в системе  $P_2O_5 - SiO_2 - Al_2O_3 - CaO - K_2O - F$ , позволили установить сложную зависимость физико-химических свойств стекол от состава, связанную с их фазовым разделением. На основе полученных результатов разработан режим ситаллизации материала оптимального состава, содержащего в качестве основных кристаллических фаз фторapatит и ортофосфат кальция.

Синтезированный стеклокристаллический материал на основе апатита по санитарно-химическим и токсиколого-гигиеническим показателям отвечает требованиям, предъявляемым к имплантатам, и может быть рекомендован в качестве материала для эндопротезирования в ортопедической стоматологии и челюстно-лицевой хирургии.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Clark A. Bioglass as an implant material // J. Oral Implant.— 1986.— V. 12.— № 3.— P. 447—484.
2. Нефедов В. И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений.— М.: Химия, 1984.— 256 с.