



УДК 621.762

Н. В. Бошицька, Ю. О. Федоренко, Л. С. Проценко,
О. М. Будиліна, В. В. Бондар, І. В. Уварова

Порівняльна характеристика фізико-хімічної стабільності базальтової луски різної модифікації у фізіологічних розчинах

(Представлено членом-кореспондентом НАН України О. М. Григор'євим)

Проведено дослідження фізико-хімічної стабільності базальтової луски вихідної та обробленої в спеціальних технологічних умовах в діапазоні температур 500, 800, 900 °С в фізіологічних розчинах. Встановлено, що досліджувані модифікації базальтової луски проявляють фізико-хімічну стабільність в усіх фізіологічних розчинах, крім розчину Рінгера–Локка. Її активація підвищує стабільність порошку в розчині Рінгера–Локка, яка збільшується з підвищенням температури активації, а для температури 900 °С кількість заліза у фільтраті є близькою до нуля (сліди). Стабільність такої кристалічної модифікації базальтової луски в біологічних середовищах робить її перспективним матеріалом як дисперсійно-зміцнюючої домішки для ортофосфатних матеріалів.

Ключові слова: базальтова луска, розчин Рінгера–Локка, активація, стабільність.

Дослідження, розробка та виробництво біокерамічних матеріалів — вагомий сегмент сучасного ринку наукоємних технологій. В практиці стоматології та щелепно-лицьовій хірургії досить часто виникає потреба у відновленні кісткових дефектів щелепи, які з'являються в результаті травм, видалення кист, при кістковій пластиці тощо.

В наш час значна частина населення схильна до захворювань кісткових тканин скелета, це пов'язано з їх патологічною деградацією, запальними процесами та онкологією. В розвинених країнах число пацієнтів з хронічними захворюваннями такого типу досягає близько 50% населення у віці старше 50 років. Згідно з прогнозами, кількість людей похилого віку збільшиться вдвічі до 2020 р.

Серед найуживаніших матеріалів для заповнення дефектів кісток найбільш відомим є гідроксиапатит (ГАП), перш за все, завдяки його хімічному складу, що є аналогом мінеральної складової кісткової тканини, і повній біосумісності та корозійній стійкості. Це, в свою чергу, сприяє позитивній динаміці в післяопераційний період. Але через незадовільні механічні властивості (крихкість та жорсткість) всі відомі фосфати кальцію обмежено

© Н. В. Бошицька, Ю. О. Федоренко, Л. С. Проценко, О. М. Будиліна, В. В. Бондар, І. В. Уварова, 2015

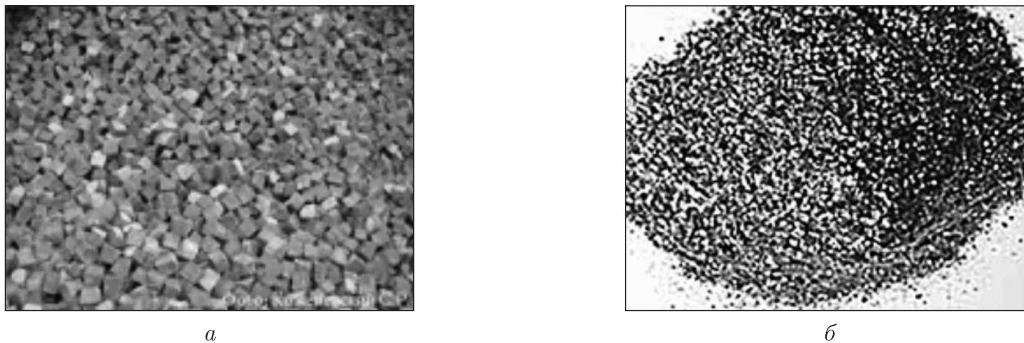


Рис. 1. Базальтова луска: *a* — вихідна порода, *б* — активована при температурі 900 °С

застосовуються як основні матеріали для ортопедії та стоматології. Одним із шляхів вирішення цієї проблеми є створення нових дисперсно-зміцнених матеріалів на основі фосфатів кальцію, зокрема, ГАП [1, 2]. Так, вже відомо спроби створення біокерамічних композитів ГАП, стабілізованих вуглецевими нанотрубками [1].

Проводяться роботи щодо вдосконалення кісткових цементів та багатофазних композицій, максимально наближених до складу та властивостей кісткової тканини, а також з розробки біокерамічних підкладок на основі фосфатів кальцію з подальшим їх використанням в інженерії тканин. Для досягнення потрібної міцності та тріщиностійкості композитів як основи найчастіше використовують такі біосумісні метали як кобальт-хромові сплави, титан та його сплави, нержавіюча сталь марки 316L. Але в такому випадку виникають проблеми зі стійкістю цих матеріалів при контакті з біологічними рідинами впродовж тривалого терміну експлуатації в організмі людини. Всі зазначені вище метали хоча й не токсичні, але завжди біоінертні, тому не можуть безпосередньо утворювати зв'язки з кістковою тканиною.

Авторами даної роботи запропоновано використовувати як дисперсно-зміцнюючі добавки до фосфатів кальцію, зокрема ГАП, базальтову луску. Її отримують шляхом переплавки гірської породи (базальту) при температурі 1400–1450 °С з подальшим диспергуванням розплаву на спеціальних відцентрованих пристроях, в результаті чого формуються пластини у формі луски, яка являє собою тонкий пластинчастий матеріал товщиною 2–6 мкм і площею поверхні 0,5–4,5 мм² (см. рис. 1, *б*).

Базальт має чорний, сіро-чорний або попелястий колір. Мінерал дуже твердий, має велику щільність (див. рис. 1, *a*). Базальтові породи відносяться до порід магматичного походження, збагачення, плавлення та гомогенізація яких відбувається в результаті вулканічної діяльності. В основному базальт складається з кремнію, заліза та магнію.

Середній хімічний склад базальту за Р. Делі, %: SiO₂ — 49,06; TiO₂ — 1,36; Al₂O₃ — 15,70; Fe₂O₃ — 5,38; FeO — 6,37; MgO — 6,17; CaO — 8,95; Na₂O — 3,11; K₂O — 1,52; MnO — 0,31; P₂O₅ — 0,45; H₂O — 1,62. Вміст SiO₂ в базальті коливається від 44 до 53,5%. За хімічним і мінеральним складом базальти поділяють на оливінові — насичені кремнієм (SiO₂ близько 45%) та безоливінові або з незначним вмістом оливину слабо насичені кремнієм (SiO₂ близько 50%) толеїтові базальти. Фізико-механічні властивості базальту досить різноманітні і залежать від пористості.

Щільність базальту становить 2530–2970 кг/м³. Водопоглинання знаходиться в межах 0,2–10,2%. Коефіцієнт Пуассона становить 0,20–0,25, питома теплоємність — 0,85 Дж/кг·К при 0°. Температура плавлення 1100–1250 °С, для деяких екземплярів цей показник доходить до 1450 °С. Опір лежить в межах 60–4000 МПа.

Мета даної роботи — дослідження фізико-хімічної стабільності порошкових матеріалів на основі базальтових лусок різної модифікації з середовищами живого організму.

Матеріали та методи досліджень. За дослідні зразки обрано базальтову луску різної модифікації (табл. 1).

Наважки порошку (~0,5 г) поміщали в колби з притертими корками, заливали 50 мл біологічного середовища й розміщували у термостаті ТВЗ-25 з температурою 37–38 °С на 5 діб, періодично збовтуючи. Тривалість експерименту зумовлена тим, що виведення порошкових частинок з організму найбільш ефективно проходить протягом перших 5–8 діб після введення. Потім порошки відокремлювалися від біологічного середовища (порошок фільтрувався на фільтрі “біла стрічка”). Далі порошок промивався дистильованою водою й висушувався в сушильній шафі при 70–80 °С.

Як біологічне середовище використовували дистильовану воду і фізіологічні розчини різного сольового складу:

0,9% NaCl;

розчин Рінгера, г/л: NaCl-8,6; KCl-0,3; CaCl₂-0,33;

розчин Рінгера–Локка, г/л: натрію хлориду — 9,0; натрію гідрокарбонату, кальцію хлориду та калію хлориду — по 0,2; глюкози — 1 г.

Вміст заліза у фільтраті визначався за методикою [3], яка базується на утворенні комплексної сполуки із сульфасаліциловою кислотою. Оптична щільність визначалася за допомогою фотоелектроколориметра ФЕК-56ПМ (синій світлофільтр $\lambda_{\text{сф}} = 440$ нм при товщині шару кювети 10 мм).

Загальний кремній у фільтраті визначався за методикою [4].

Розрахунки кількості заліза та кремнію у фільтратах фізіологічних розчинів проводилися за формулою:

$$\text{Si} \frac{\text{мг}}{100\text{мл}} = VT \cdot 10 \cdot 1000.$$

Рентгеноструктурні дослідження базальтових лусок до та після взаємодії проводилися з використанням рентгенівського дифрактометра ДРОН-3.0 у CoK α -випромінненні. Фазовий склад визначається шляхом порівняння міжплощинних відстаней, розрахованих за експериментально записаними дифрактограмами з наведеними в інтернаціональних таблицях дифракційними даними [5]. Кількість знайдених фаз визначалася за відношенням найбільш інтенсивних ліній цих фаз на дифрактограмах. Розміри областей когерентного розсіювання (ОКР) D розраховувалися за розширенням ліній на дифрактограмах з [6].

Електронно-мікроскопічні дослідження отриманих порошків проведено на скануючому електронному мікроскопі JSM-6360-LA, оснащеному системою рентгеноспектрального енергодисперсійного мікроаналізу JED-2200, прискорююче напруження 15 Кв.

Результати досліджень та їх обговорення. Встановлено, що досліджувані модифікації базальтової луски проявляють фізико-хімічну стабільність в усіх фізіологічних розчи-

Таблиця 1. Модифікації базальтової луски, отримані в різних температурних режимах

Зразок базальтової луски	Температура, °С
Базальтова луска — сіра (вихідна)–БЛ	—
Аморфно-кристалічна луска — АБЛ-АК	500
Кристалічно-аморфна луска — АБЛ-КА	800
Кристалічна луска — АБЛ-К	900

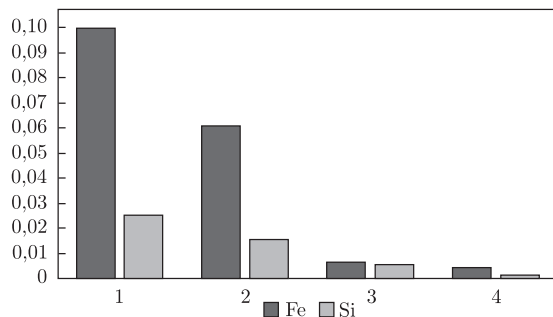


Рис. 2. Діаграма кількості (мг/100 мл) заліза (темний колір) та кремнію (сірий колір) у фільтраті Рінгера–Локка після взаємодії порошків: 1 – БЧ; 2 – БЧ-АК; 3 – АБЧ-КА; 4 – АБЛ-К

нах, крім розчину Рінгера–Локка, хімічний склад якого найближчий до сольового складу тканинної рідини (рис. 2). В усіх інших фізіологічних розчинах кількість заліза та кремнію у фільтратах після взаємодії з базальтовою лускою різної модифікації дорівнює 0 мг/100 мл.

Встановлено, що найменшу фізико-хімічну стабільність має вихідна базальтова луска, кількість заліза та кремнію у фільтраті розчину Рінгера–Локка після взаємодії становить 0,1 мг/100 мл за залізом та 0,028 мг/100 мл за кремнієм. Активація базальтової луски в діапазоні температур 500–900 °С підвищує її стабільність порошку в розчині Рінгера–Локка, яка збільшується з підвищенням температури активації. Так, при підвищенні температури обробки стабільність за залізом (кількість у фільтраті розчину Рінгера–Локка) збільшується приблизно в 10 разів, а для температури 900 °С кількість заліза у фільтраті зменшується до 0,005 мг/100 мл. Кількість кремнію у фільтратах зменшується залежно від підвищення температури обробки і становить у вихідному порошку 0,028 мг/100 мл, а в порошку, обробленому при 900 °С, є близькою до нуля (сліди) (див. рис. 2).

Результати рентгеноструктурного аналізу свідчать про те, що вихідний порошок базальтової луски при взаємодії з розчином Рінгера–Локка окиснюється, на рентгенограмах зменшується кількість SiO_2 та з'являється фаза $x\text{H}_2\text{O}\cdot y\text{SiO}_2$ (рис. 3, а, б). Дифрактограми порошків базальтової луски, обробленої при 900 °С, після взаємодії з розчином Рінгера–Локка залишаються практично без змін (див. рис. 3 в, г).

1. Доведено, що стабільність порошків базальтової луски змінюється залежно від хімічного складу фізіологічних розчинів. В 0,9 % NaCl та розчині Рінгера всі види базальтової луски виявилися стабільними, кількість заліза та кремнію в фільтратах після взаємодії з досліджуваними порошками дорівнює 0 мг/100 мл.

2. В розчині Рінгера–Локка, хімічний склад якого найближчий до сольового складу тканинної рідини та містить глюкозу, інтенсивність розчинення порошків базальтової луски збільшується.

3. Встановлено, що найменшу фізико-хімічну стабільність має вихідна базальтова луска, кількість заліза в фільтраті розчину Рінгера–Локка після взаємодії становить 0,1 мг/100 мл за залізом та 0,028 мг/100 мл за кремнієм.

4. Активація вихідної базальтової луски в діапазоні температур 400–900 °С підвищує стабільність порошку в розчині Рінгера–Лока, яка збільшується з підвищенням температури активації.

5. Встановлено, що найбільш стабільною в розчині Рінгера–Лока є кристалічна фаза базальтової луски, яку отримують в спеціальних технологічних умовах при температурі 900 °С.

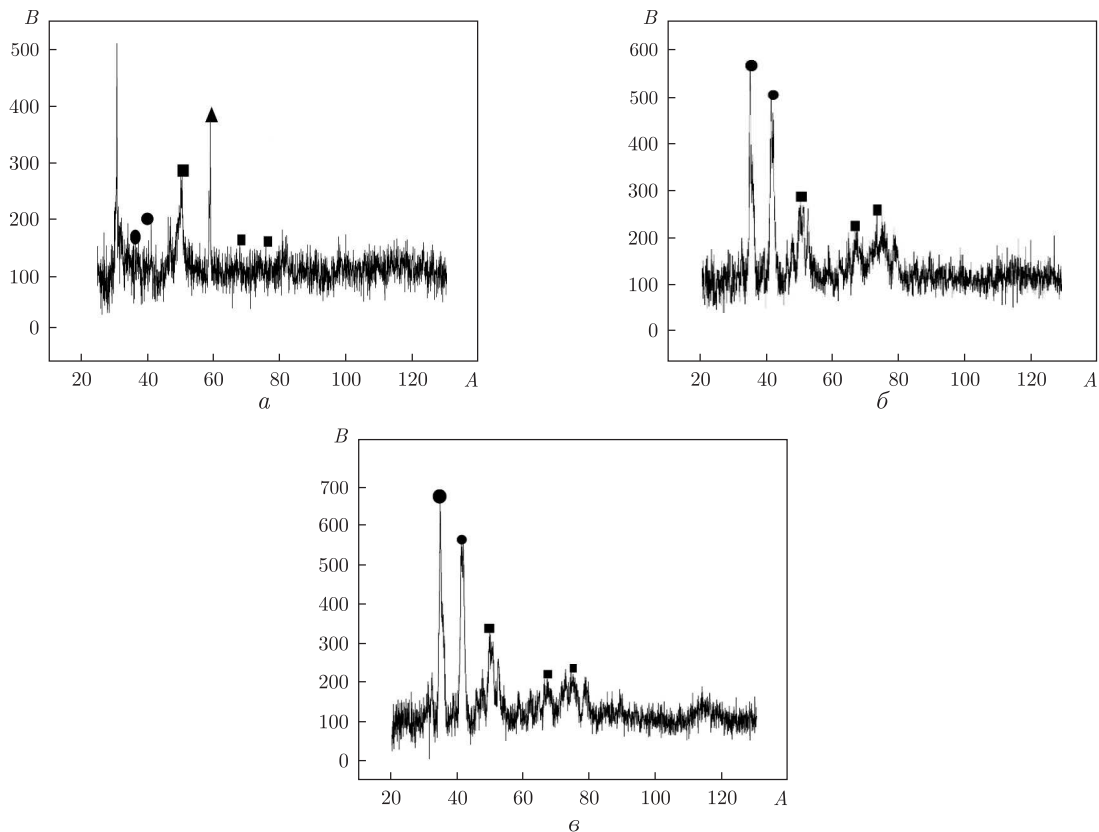


Рис. 3. Фазовий склад базальтової луски вихідної та кристалічної до (а, в) та після (б, з) взаємодії з розчином Рінгера–Локка: ● — SiO₂; ■ — Al₂O₃; ▲ — xH₂O·ySiO₂

6. Стабільність такої кристалічної модифікації базальтової луски в біологічних середовищах робить її перспективним матеріалом як дисперсійно-зміцнюючої добавки в ортофосфатні матеріали.

Цитована література

1. *Larner J. P., Lathe C.* Pore-graded hydroxyapatite materials for implantation // *J. British Ceram. Soc.* – 1999. – No 60. – P. 509–510.
2. *Aryal S., Bahadur K., Dharmaraj N. et al.* Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite Using Carbon Nanotubes as a Nano-Matrix // *Scripta Materialia.* – 2006. – No 54. – P. 131–135.
3. *ГОСТ 4011-72.* Вода питьевая. Методы определения общего железа. – Москва: Госстандарт СССР, 1972. – 9 с.
4. *ГОСТ 164129-80.* Порошок железный. Методы анализа. – Москва: Изд-во стандартов, 1980. – С. 5–7.
5. *Горелик С. С., Скаков Ю. А., Расторгуев Л. Н.* Рентгенографический и электронно-оптический анализ. – Москва: МИСиС, 1994. – 328 с.
6. *Васильев Е. К., Нахмансон М. С.* Качественный рентгеновский анализ. – Новосибирск: Наука, 1986. – 196 с.

References

1. *Larner J. P., Lathe C.* *J. British Ceram. Soc.*, 1999, No 60: 509–510.
2. *Aryal S., Bahadur K., Dharmaraj N. et al.* *Scripta Materialia*, 2006, No 54: 131–135.

3. *GOST 4011-72*. Drinking water. Methods for determination of total iron, Moscow: Gosstandart USSR, 1972 (in Russian).
4. *GOST 164 129-80*. Iron trituration. The methods of analysis, Moscow: Publishing house of standards, 1980: 5-7 (in Russian).
5. *Gorelik S. S., Skakov Yu. A., Rastorguiev L. N.* Radiographic and electro-optical analysis, Moscow: MISIS, 1994 (in Russian).
6. *Vasiliev E. K., Nahmanson M. S.* Qualitative X-ray analysis, Novosibirsk: Nauka, 1986 (in Russian).

Інститут проблем матеріалознавства
ім. І. М. Францевича НАН України, Київ

Надійшло до редакції 15.12.2014

**Н. В. Бошицкая, Ю. А. Федоренко, Л. С. Проценко, О. Н. Будылина,
В. В. Бондарь, И. В. Уварова**

Сравнительная характеристика физико-химической стабильности базальтовой чешуи различной модификации в физиологических растворах

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. Н. Францевича НАН України, Київ

Проведено дослідження фізико-хімічної стабільності базальтової чешуї вихідної, а також обробленої при спеціальних технологічних умовах в діапазоні температур 500, 800, 900 °С в фізіологічних розчинах. Установлено, що досліджувані модифікації базальтової чешуї проявляють фізико-хімічну стабільність во всіх фізіологічних розчинах, крім розчину Рінгера-Локка. Її активація збільшує стабільність порошку в розчині Рінгера-Локка, яка зростає з підвищенням температури активації, а для температури 900 °С кількість заліза в фільтраті наближається до нуля (сліди). Стабільність кристалічної модифікації базальтової чешуї в біологічних середовищах робить її перспективним матеріалом в якості дисперсно-зміцнюючої добавки для ортофосфатних матеріалів.

Ключевые слова: базальтовая чешуя, раствор Рингера-Локка, активация, стабильность.

**N. V. Boshytska, Ju. A. Fedorenko, L. S. Protsenko, O. N. Budilina,
V. V. Bondar, I. V. Uvarova**

Comparative characteristics of the physico-chemical stability of basalt scales of various modifications in physiological solutions

I. M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Sciences of the NAS of Ukraine, Kiev

The article describes the research of the physico-chemical stability of original basalt scale and that processed under special conditions at temperatures of 500, 800, 900 °C in physiological solutions. It is established that the tested basalt scales of different modifications exhibit the physical and chemical stability in all physiological solutions, except the Ringer-Locke one. Its activation increases the stability of a powder in the Ringer-Locke solution, which grows with the temperature. At a temperature of 900 °C, the amount of iron in the filtrate was close to 0 (traces). The stability of a crystal modification of basalt scale in biological environments makes it a perspective material as a dispersion-strengthening additive for orthophosphate materials.

Keywords: basalt scale, Ringer-Locke solution, activation, stability.