



საქართველოს ტექნიკური  
უნივერსიტეტი  
1922 წლიდან

ეკა უჩანეიშვილი

ბუნებრივი ნედლეულის საფუძველზე  
ბიოაქტიური ფოსფატური მასალების მიღება და  
შესწავლა

წარმოდგენილია დოქტორის აკადემიური ხარისხის მოსაპოვებლად

სადოქტორო პროგრამა -ქიმიური და ბიოლოგიური ინჟინერია

შიფრი -0410

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი თბილისი, 0160, საქართველო

2022 წ

## საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

ფაკულტეტი -ქიმიური ტექნოლოგიისა და მეტალურგიის

ჩვენ, ქვემოთ ხელისმომწერნი ვადასტურებთ, რომ გავეცანით **ეკა უჩანეიშვილის** მიერ შესრულებულ სადისერტაციო ნაშრომს დასახელებით: **ბუნებრივი ნედლეულის საფუძველზე ბიოაქტიური ფოსფატური მასალების მიღება და შესწავლა** და ვაძლევთ რეკომენდაციას საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის საინჟინრო, ტექნოლოგიური და საბუნებისმეტყველო საუნივერსიტეტო სადისერტაციო საბჭოში მის განხილვას დოქტორის აკადემიური ხარისხის მოსაპოვებლად.

-----, ----- 2022 წელი

სამეცნიერო ხელმძღვანელი: პროფესორი თეიმურაზ ჭეიშვილი

რეცენზენტი:\_\_\_\_\_

რეცენზენტი:\_\_\_\_\_

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

2022 წელი

ავტორი: ეკა უჩანეიშვილი

დასახელება: ბუნებრივი ნედლეულის საფუძველზე ბიოაქტიური  
ფოსფატური მასალების მიღება და შესწავლა

ფაკულტეტი : ქიმიური ტექნოლოგიისა და მეტალურგიის

ხარისხი: ქიმიური და ბიოლოგიური ინჟინერიის აკადემიური დოქტორი  
სხდომა ჩატარდა:

ინდივიდუალური პიროვნებების ან ინსტიტუტების მიერ ზემოთ-  
მოყვანილი დასახელების დისერტაციის გაცნობის მიზნით მოთხოვნის  
შემთხვევაში მისი არაკომერციული მიზნებით კოპირებისა და გავრცელების  
უფლება მინიჭებული აქვს საქართველოს ტექნიკურ უნივერსიტეტს.

---

ავტორის ხელმოწერა

ავტორი ინარჩუნებს დანარჩენ საგამომცემლო უფლებებს და არც  
მთლიანი ნაშრომის და არც მისი ცალკეული კომპონენტების გადაბეჭდვა ან  
სხვა რაიმე მეთოდით რეპროდუქცია დაუშვებელია ავტორის წერილობითი  
ნებართვის გარეშე.

ავტორი ირწმუნება, რომ ნაშრომში გამოყენებული საავტორო  
უფლებებით დაცული მასალებზე მიღებულია შესაბამისი ნებართვა (გარდა  
ის მცირე ზომის ციტატებისა, რომლებიც მოითხოვენ მხოლოდ სპეციფიურ  
მიმართებას ლიტერატურის ციტირებაში, როგორც ეს მიღებულია  
სამეცნიერო ნაშრომების შესრულებისას) და ყველა მათგანზე იღებს  
პასუხისმგებლობას.

## რეზიუმე

მესამე ათასწლეულის ძირითად მახასიათებელ ნიშანს წარმოადგენს ადამიანის ყოფის სხვადასხვა სფეროების ჰუმანიზაცია, რაც საბოლოო ჯამში უკავშირდება ადამიანის სიცოცხლის ხანგრძლივობას და ცხოვრების დონის ზრდას. აღნიშნულის რეალიზაცია უშუალო კავშირშია ისეთი მასალების შექმნასთან, რომლებიც შესაძლებელს ხდიან ხელოვნური ორგანოების შექმნას ან დაზიანებულის აღდგენას. აღნიშნული მიმართულებით, უკანასკნელი 50 წლის განმავლობაში ადამიანის კანის, კუნთოვანი ქსოვილის, სისხლძარღვების, ძვლოვანი ქსოვილის შეცვლა – აღდგენილის და სხვა მიზნებით გამოყენებული იქნა 40-მდე სხვადასხვა დანიშნულების მასალა (კერამიკა, მინა, ლითონი, პოლიმერი და სხვ.) მათი მეშვეობით შესაძლებელი გახდა ადამიანის სხეულის 50-ზე მეტი შემადგენელი ნაწილის ჩანაცვლება ან რეგენერაცია. კერძოდ, ენდოპროტეზირებაში გამოყენებულ ხელოვნურ მასალათა შორის გამოყოფენ ე.წ. ბიოკერამიკულ მასალებს და ამ ტერმინით აღნიშნავენ არა ერთი სახეობის კალციუმის ფოსფატური ნაერთების შემცველ მასალებს. მათი მიღება სხვადასხვა მიდგომით ხდება, მაგრამ პრაქტიკულად გამოყენებად ნაირსახეობათა ძირითადი ნაწილის-სასაურველი თვისებების მატარებელი ბიომასალების მიღება მაღალ ტემპერატურული შეცრობით (ბიოკერამიკა) ან ლღობით (ამორფულ-კრისტალური ბუნების ბიომინამასალები) ხდება.

მიუხედავად იმისა, რომ დღეისათვის კარგადაა ცნობილი და მედიცინაში პრაქტიკულად გამოიყენება გარკვეული სახეობის ბიოკერამიკა (ძირითადად ჰიდროქსიპატიტური და სამკალციუმო ბიომიმეტიკა) და ბიომინა (ძირითადად სილიკატურ  $Na_2O - CaO - SiO_2 - P_2O_5$  ფუძეზე კომპოზიციაში მიღებული), ახალი შედგენილობის ბიოაქტიური მასალების, და მათ შორის ბიოაქტიურობით გამორჩეული მინების, შექმნის მიმართულებით კვლევითი სამუშაოები აქტიურად მიმდინარეობს. ასეთ კვლევებში ორ ძირითად მიმართულებას გამოიყენებენ – დანიშნულებიდან გამომდინარე სპეციფიკური თვისების მქონე ბიომასალის მიღება და ბიომასალების მიღება ახალ სანედლეულო ბაზაზე. ბოლო შემთხვევაში მიზანი ორია: გაუმჯობესებული თვისების მქონე და ამავდროულად ეკონომიკური ბიომასალის მიღება.

ჩვენს მიერ ჩატარებული სამუშაოს ძირითად მიზანს წარმოადგენდა მეორე მიმართულება და კერძოდ კონკრეტული სახეობის ბიომასალაში - ბიომინაში,  $CaO$  და  $P_2O_5$  ერთდროულად შესაყვანი მასალად გამოყენებული იქნა შედგენილობით კომპლექსური ნედლეული – მსხვილფეხა საქონლის ძვლის გადამუშავების შედეგად მიღებული ძვლის ნაცრის სახით.

ძვლის ნაცარი გამოირჩევა მზა კალციუმის ფოსფატების მაღალი შემცველობით (90%-მდე) და აქედან, მას უნდა ახასიათებდეს ბუნებრივი ძვლისათვის დამახასიათებელი ბიოაქტიურობის ნიშნებიც. აღნიშნულიდან გამომდინარე, საქონლის ძვლისაგან მიღებული ძვლის ნაცარი ჩვენს მიერ შერჩეული იქნა „კლასიკურ“  $Na_2O - CaO - SiO_2 - P_2O_5$  კომპოზიციაში მიღე-

ბული და ცნობილი ბიოაქტიური მინამასალების ერთ-ერთ ძირითად სანედლეულ კომპონენტად.

ძვლის ნაცრის საფუძველზე გაანგარიშებული და შედგენილი იქნა  $Na_2O - CaO - SiO_2 - P_2O_5$  სისტემის ბიომინის კაზმები ძვლის ნაცრის 25%-მდე შემცველობით და განხორციელდა მათი სინთეზი მინის ტექნოლოგიაში მიღებული ხარშვის მეთოდით. ხარშვის მაქსიმალური ტემპერატურა შეადგენდა  $1300 - 1400^{\circ}C$ , ხოლო ხარშვის ტემპერატურაზე დაყოვნება 2 სთ-ს. გამოვლინდა სხვადასხვა შედგენილობის კაზმების განსხვავებული უნარი წარმოქმნას ერთგვაროვანი ნაღობები.

მიღებულია 6 – 10 მას. % ფოსფორის ანჰიდრიდის შემცველი მინები, ხოლო მათი  $600 - 1000^{\circ}C$  მიზნობრივი იძულებითი თერმული დამუშავებით დადასტურდა მინაკრისტალური მასალების მიღების შესაძლებლობა. დადგენილია ორი მინის წარმომქმნელი ოქსიდის  $SiO_2 / P_2O_5$  ფარდობის გავლენა მინების სტრუქტურული დიფერენციაციის ხარისხზე და მინების თვისებებზე.

ძვლის ნაცრის საფუძველზე მიღებული მინების შედგენილობაში კრისტალიზაციის ნუკლეატორის სახით  $CaF_2$  გამოყენებით მიიღწევა მინების სტრუქტურული გარდაქმნა წმინდაკრისტალური აღნაგობის მინამასალაში. მინების სრული მოცულობითი კრისტალიზაცია მიიღწევა მათ შედგენილობაში 3 – 4% F-ის შეყვანით და იძულებითი კრისტალიზაციის განხორციელებით ორსაფეხურიანი იძულებითი დაკრისტალება ( $600/900^{\circ}C$ ). დაკრისტალებულ მინებში გამოვლენილი კრისტალური ფაზებია: ვიტლოკიტური (სამკალციუმიანი ორთოფოსფატი) და სილიკატური ( ვოლასტონიტი ), როდესაც თანმხლებ ფაზად რჩება ამორფული შემადგენელი.

დადგინდა, რომ მიღებული ბიომინები ხასიათდებიან კუმშვაზე მექანიკური სიმტკიცით  $470 - 510$  მპა-ის ფარგლებში, ხოლო მათი მარცვლების ხსნადობა ფიზიოლოგიურ ხსნარებში ( $37^{\circ}C$ , 1 სთ) 1,3 – 1,5%-ს შეადგენს. მინების იძულებით დაკრისტალება ცვლის მათ თვისებებს, რაც ვლინდება მექანიკური სიმტკიცის ზრდაში  $710$  მპა-მდე, სატესტო რეაგენტში ქიმიური ხსნადობის შემცირებაში, არ აღემატება (2 %-ს  $72$  საათიანი დაყოვნების პირობებში).

ჩატარებული კვლევით დადგინდა, რომ ძვლის ნაცრის საფუძველზე მიღებული მინები და მინაკრისტალური მასალები თავისი თვისებებით შეესატყვისებიან ცნობილი მინისებრი ბიომასალების თვისებებს და აქედან შეიძლება რეკომენდირებულნი იქნენ როგორც ბიოაქტიური მასალები.

## Abstract

The main characteristic of the third millennium is the humanization of various spheres of human life, which is ultimately associated with an increase in human life expectancy and standard of living. The realization of the above is directly related to the acquisition of materials that make it possible to create artificial organs or restore the damaged ones. In this beforementioned direction, over the last 50 years, up to 40 different materials (ceramics, glass, metal, polymer, etc.) have been used for human skin, muscle tissue, blood vessels, bone tissue replacement-restoration and other purposes. Through them it became possible to replace or regenerate more than 50 components of the human body.

In particular, among the artificial materials used in endoprosthesis, the so-called Bioceramic is significantly allocated, materials and this term refers to materials containing more than one species of calcium phosphate compounds. They are obtained by different approaches, but biomaterials with the desired properties of the main part of the species that can be used in practice are obtained by high temperature baking (bioceramics) or sliding (biomaterials of amorphous-crystalline nature).

Although well-known and practically used in medicine in certain types of bioceramics (mainly hydroxyapatite and  $\beta$ -modification of tricalcium phosphate) and bioglass (mainly obtained in the composition of  $Na_2O - CaO - SiO_2 - P_2O_5$  based on silicate), research work is underway to create new composition of bioactive materials, including bioactivity glasses. Such studies distinguish two main areas - the creation of biomass with specific properties depending on the purpose and the receipt of biomass on a new raw material base. In the latter case, the goal is twofold: to obtain improved and at the same time economical biomaterials.

The main goal of our work was the second direction, and in particular in a specific species of biomaterial - bioglass, CaO and P<sub>2</sub>O were used simultaneously as input material, a product obtained from the processing of bone of complex raw-cattle, in the form of bone ash.

Bone ash is characterized by a high content of ready-made calcium phosphates (up to 90%) and hence, it should be characterized by signs of bioactivity characteristic of natural bone. Based on the above, bone ash as a complex raw material was selected by us as a synthesis in the "classic"  $Na_2O - CaO - SiO_2 - P_2O_5$  composition and as one of the main raw material components for obtaining known bioactive glass materials.

On the basis of bone ash, biomass pots of  $Na_2O - CaO - SiO_2 - P_2O_5$  system with a content of up to 25% of bone ash were calculated and synthesized by boiling method obtained in glass technology. The maximum boiling temperature was 1300-1400 ° C, and the delay at boiling temperature was 2 h. Detected piles of different compositions to produce different homogeneous alloys.

Glass containing 6-10 mas% phosphorus anhydride was obtained, and their targeted forced thermal processing at 600-1000 ° C confirmed the possibility of obtaining glass crystalline materials. The influence of the SiO<sub>2</sub> / P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oxide ratio of the two glasses on the degree of structural differentiation of the glasses and the properties of the glass / glass-crystals has been established.

Structural transformation of glass into crystalline crystal glass is achieved by using CaF<sub>2</sub> as a crystallization nucleator in the composition of glass-based glass ash. Complete volumetric crystallization of glasses is achieved by adding 3-4% F to their composition and forcing crystallization by two-step thermal processing (600/900). The crystalline phases detected in crystallized glasses are: vitlocytic (tricalcium orthophosphate) and silicate (wollastonite), when the amorphous component remains as the accompanying phase.

It was found that the obtained biomines are characterized by mechanical compressive strength in the range of 470-510 MPa, while the solubility of their grains in physiological solutions (37 ° C, 1 h) is 1.3-1.5%. Forced crystallization of glasses changes their properties, which is manifested in an increase in mechanical strength up to 710 MPa, a decrease in chemical solubility in the test reagent (not more than 2% under 72-hour delay conditions).

Research has shown that ash-based glass and glass-crystal materials are similar in properties to known glassy biomaterials and can therefore be recommended as bioactive materials.

## შინაარსი

შესავალი .....	14
<b>1. ლიტერატურის მიმოხილვა .....</b>	<b>17</b>
1.1. ბიოლოგიური ძვლის ქსოვილი .....	18
1.2. ძვლის ენდოპროტეზირებაში გამოყენებული მასალების მიმართ არსებული მოთხოვნები და კლასიფიკაცია .....	22
1.3. კალციუმის ფოსფატები და ბიოაქტიური მასალები მათ საფუძველზე .....	28
1.3.1. ჰიდროქსიაპატიტის „ სველი“ მეთოდით მიღება .....	33
1.3.2. კალციუმის ორთოფოსფატების მიღება კერამიკული ტექნოლოგიით .....	35
1.3.3. კატიონ- და ანიონჩანაცვლებული ორთოფოსფატების მიღება .....	39
1.3.4. ბიომინა და ბიომინაკრისტალური მასალები .....	46
1.4. კალციუმფოსფატების საფუძველზე მიღებული მასალების გამოყენების პერსპექტიულობა .....	52
1.4.1. ბიოკერამიკული მასალები .....	52
1.4.2. ბიომინამასალების გამოყენების სფეროები .....	55
1.4.3. ბიომინის და ბიოკერამიკის ბიოინერტული მასალების დამფარავებად გამოყენება .....	58
1.5. ბიოკერამიკული და მინა/მინაკრისტალური მასალების ურთიერთქმედება ფიზიოლოგიურ გარემოსთან .....	59
1.6. კვლევის ამოცანები და განხორციელების გზები .....	63
<b>2. შედეგები და მათი განსჯა .....</b>	<b>66</b>
2.1. ექსპერიმენტული კვლევის წინაპირობების განსაზღვრა .....	67
2.2. კაზმების მიღება, მინების სინთეზი და მათი თვისებათა შესწავლის მეთოდები .....	73
2.3. საკვლევ კომპოზიციების შერჩევა და მათგან მინის მიღების შესაძლებლობის ანალიზი .....	78
2.4. საბაზო მინების და მათი კაზმების შედგენილობა საბაზო მინების სინთეზის შედეგები .....	83
2.5. საკვლევი მინების და მათგან მიღებული დაკრისტალებული მასალების თვისებათა შესწავლა .....	92
2.5.1. საკვლევი მინების დაკრისტალების უნარის დადგენა .....	94
2.5.2. სინთეზირებული მინების და მათი დაკრისტალებით მიღებული მინამასალების თვისებათა დაგენა და შეფასება .....	97
2.6. მინების ჰეტეროგენული დაკრისტალებით ბიომინაკრისტალური	



მასალის მიღება .....	103
2.6.1. ძვლის ნაცრის საფუძველზე მიღებული მინიდან მინაკრისტალური კომპოზიტის სიტალის მიღების პროცესის პროექტირება .....	106
2.6.2. ნუკლეატორის შერჩევა და მინების სინთეზი .....	110
2.6.3. ჰეტეროგენული დაკრისტალებით მიღებული მინაკრისტალური მასალების თვისებების, ფაზური შედგენილობის და ბიოაქტიურობის დადგენა .....	118
<b>დასკვნა</b> .....	<b>130</b>
<b>გამოყენებული ლიტერატურა</b> .....	<b>132</b>

## ცხრილების ნუსხა

ცხრილი 1. ზრდასრული ადამიანის ძვლის, კბილის მინანქრის და დენტინის არაორგანული ფაზის შემადგენლობა.....	20
ცხრილი 2. ადამიანის მკვრივი ძვლის მექანიკური თვისებები .....	21
ცხრილი 3. ბუნებრივი ძვლის და რნდოპრიტეზირების გამოყენებული რიგი მასალის მახასიათებელი თვისებები .....	25
ცხრილი 4. მედიცინაში გამოყენებული ბიოინერტული კერამიკის თვისებები .....	26
ცხრილი 5. კალციუმის ორთოფოსფატების დაბალ- და მაღალტემპერატურული სახეობა და მათი შესატყვისი მინერალები .....	29
ცხრილი 6. კალციუმის ორთოფოსფატების შედგენილობის გავლენა მათ ხსნადობაზე .....	31
ცხრილი 7. სხვადასხვა ტემოერატურაზე მიღებული ჰიდროქსიაპატიტური კერამიკის კრისტალების ზომა .....	40
ცხრილი 8. ბიომინაკრისტალური მასალები და მათი დახასიათება .....	51
ცხრილი 9. საკაზმე მასალების ქიმიური შედგენილობა .....	74
ცხრილი 10. ძვლის ნაცრის დაყვანილი შედგენილობა მას.და მოლ. %-ში.....	84
ცხრილი 11. საკვლევი საბაზო მინების ქიმიური შედგენილობა .....	87
ცხრილი 12. საბაზო მინების კაზმების მატერიალური შედგენილობა .....	89
ცხრილი 13. საბაზო მინების კაზმის $1310 \pm 10^{\circ}\text{C}$ 2 საათიანი ხარშვის შედეგები .....	90
ცხრილი 14. სინთეზირებული საკვლევი მინების ქიმიური შედგენილობა, სინთეზის პირობები და შედეგები .....	91
ცხრილი 15. $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ კომპოზიციაში მიღებული საკვლევი მინებში შემავალი ოქსიდების თანაფარდობა.....	93
ცხრილი 16. საკვლევი მინების კრისტალიზაციისადმი მიდრეკილების შეფასების სკალა .....	95
ცხრილი 17. საკვლევი და დაკრისტალებული მინების	

მახასიათებელი თვისებები .....	100
<b>ცხრილი 18.</b> E-სერიის ფტორშემცველი მინების სინთეზის შედეგები .....	112
<b>ცხრილი 19.</b> საბაზო (C-3) ფტორშემცველი E – 1 და E – 2 მინების და მათი თერმული და ორსაფეხურიანი რეჟიმით მიღებული მინამსალების (G-1, G-2) საატესტატო თვისებები.....	119
<b>ცხრილი 20.</b> დიფრაქტოგრამაზე არსებული ძირითადი რეფლექსების საინდეფიკაციო სიბრტყეთაშო- რისი ( $d\alpha/n$ ) მანძილები და შესატყვისი ფარდობითი ინტესიურობა (I) .....	127
<b>ცხრილი 21.</b> ცნობილი ბიოკრისტალური მასალებისა და ძვლის ნაცრის საფუძველზე მიღებული G – 2 მინაკრისტალური მასალის თვისებათა შედარების ცხრილი .....	128

## ნახაზების ნუსხა

ნახაზი 1. ძვლის ქსოვილის ორგანიზაციის დონეები .....	18
ნახაზი 2. ძვლის ქსოვილის რემოდელირების ზოგადი მექანიზმის სქემა .....	21
ნახაზი 3. რიგი ორთოფოსფატების ხსნადობის იზოთერმები .....	30
ნახაზი 4. $CaO - P_2O_5 - H_2O$ სისტემის ფაზური დიაგრამის იზოთერმული ჭრილი ( $37^{\circ}C$ ) .....	33
ნახაზი 5. ფაზური წონასწორობის დიაგრამა $CaO - P_2O_5$ სისტემისათვის .....	36
ნახაზი 6. $CaO - P_2O_5 - H_2O$ სისტემის ფაზური წონასწორობის დიაგრამა (ფაზურ თანაფარდობათა სქემა $P_{H_2O} = 500$ მმ ვერცხლისწყლის სვეტის წნევაზე) .....	37
ნახაზი 7. HAP-ის და მისი $Na_3PO_4$ -თან ნარევების უწყვეტი ჩაჯდომის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე.....	44
ნახაზი 8. შეცხოების ტემპერატურის გავლენა HAP-ის ნიმუშების სიმტკიცეზე .....	45
ნახაზი 9. ორგანიზმის ფიზიოლოგიური გარემოსა და ბიოაქტიური კერამიკის ურთიერთქმედებათა სქემა .....	60
ნახაზი 10. ფიზიოლოგიურ გარემოში ბიომინერალური მასალის ზედაპირზე აპატიური შედგენილობის ფენის წარმოქმნის სქემა .....	62
ნახაზი 11. სამკომპონენტთან $Na_2O - CaO - SiO_2$ სისტემაში მიღებული მინების ბიოაქტიურობის დამოკიდებულება შედგენილობაზე .....	68
ნახაზი 12. ნედლეულის მომზადების, კაზმის მიღების და ბიომინის სინთეზის ტექნოლოგიური სქემა .....	76
ნახაზი 13. საცდელი მინების ხარშვის სქემა[გრაფიკი] .....	77
ნახაზი 14. საკვლევი მინების დაკრისტალების უნარი .....	96
ნახაზი 15. შედგენილობის $K = \% SiO_2 / \% P_2O_5$ გავლენა საკვლევი მინის (სერია C) და მისგან მიღებული დაკრისტალებული მასალების (სერია D) მახასიათებელ თვისებებზე .....	102
ნახაზი 16. ფთორშემცველი E-1 და E-2 მინის „ $\Delta l - t$ ” დამოკიდებულების გრაფიკები და მათი დეფორმაციის საწყისი ტემპერატურის ( $T_f$ ) განსაზღვრა .....	114

<b>ნახაზი 17.</b> ფთორშემცველი E-1 და E-2 შედგენილობის მინების კრისტალიზაციისადმი მიდრეკილება .....	116
<b>ნახაზი 18.</b> E-1 და E-2 მინის ჰეტეროგენული ორსაფეხურიანი დაკრისტალების პროცესის სქემა-გრაფიკი .....	117
<b>ნახაზი 19.</b> G-2 შედგენილობის მინაკრისტალური მასალის დიფრაქტოგრამის ფრაგმენტი .....	121
<b>ნახაზი 20.</b> ფიზიოლოგიურ ხსნარში ( $37 \pm 1^{\circ}\text{C}$ ) G-2 კომპოზიტის ფხვნილების ხსნადობა .....	124
<b>ნახაზი 21.</b> ფიზიოლოგიურ ხსნარში 7 დღიანი დამუშავებით G-2 მინამასალის ზედაპირზე წარმოქმნილი შრის დიფრაქტოგრამის ფრაგმენტი .....	126

## შესავალი

მილიონობით ადამიანი დაავადებულია ძვლის ქსოვილის ისეთი სნეულებათი, როგორცაა პათოლოგიური დაავადებანი (ოსტეომიელიტი, ოსტეოსარკომა, ოსტეოპოროზი) ან შეძენილი ტრამეები. ამ მიმართულებით თანამედროვე მედიცინას, კერძოდ ქირურგიას, ახალი ტექნიკის გამოყენებით ძალუმს მოახდინოს რადიკალური ჩარევები და გადაარჩინოს ადამიანის სიცოცხლე, მაგრამ ხშირად მსგავსი ოპერაციები იწვევს მნიშვნელოვანი ძვლის დეფექტების წარმოქმნას. აღნიშნული დეფექტები მოითხოვს შევსებას, რაც უკავშირდება ადამიანის როგორც სასიცოცხლო ფუნქციების (მაგ., მოძრაობა-საყრდენი ორგანოების), ასევე ესთეტიკური (მაგ., ყბა-სახის დეფექტების) ხასიათის საკითხების გადაწყვეტას. ამ მიმართულებით არსებული პრობლემის ძირითადი გადაწყვეტის გზად მიიჩნევენ იმპლანტისათვის საჭირო მასალის შერჩევას – ისეთი მასალის, გამოყენებას, რომელიც ბიოლოგიურად თავსებადი იქნება ძვლის ქსოვილთან.

წინა საუკუნის ბოლო ორი ათწლეულიდან დღემდე შექმნილია სხვადასხვა ფუძის და შედგენილობის ბიომასალა, რომელიც გამოიყენება ძვლის ქსოვილის სამკურნალოდ, აღსადგენად და ჩასანაცვლებლად. მათი მოკლე ჩამონათვალი შემდეგია; ენდოპროტეზები ტრამატოლოგიაში და ორთოპედიაში, სტომატოლოგიური და ყბა-სახის ქირურგიაში გამოყენებული მასალები, სამედიცინო-კოსმეტიკური საშუალებანი და სხვა. მაგრამ დღეისათვის შექმნილი მასალები (მეტალები, ბიოაქტიური კერამიკა და მინამასალები, პოლიმერები და სხვა) არ გამოირჩევიან სრულყოფილებით, რაც განისაზღვრება მათი ფუნქციონალური ხარისხის შენარჩუნებით, ანუ სტრუქტურისა და მექანიკური თვისებების უცვლელიობით დროის საჭირო პერიოდში. ამ მიმართულებით დიდი პროგრესია მიიღწეული – შეიქმნა ბიოლოგიურად აქტიური მასალები, რომელთაც გააჩნიათ უნარი უშუალო კავშირში შევიდნენ ცოცხალი ორგანიზმის ბიოლოგიურ სისტემასთან. ამ დროს შესაძლებელი ხდება ბიოაქტიურ მასალებზე ან ძვლის ქსოვილის წარმოქმნა ან მათი მეშვეობით ძვლის ქსოვილის სრული ჩანაცვლება. ორი-

ვე შემთხვევაში ადგილი აქვს ძვლის ქსოვილის წარმოქმნის პროცესის ინიცირებას – ოსტეოკონდოქტირებას ან ოსტეოინდუქტირებას, ანუ სინთეტიკური მასალის და მასთან შეხებაში მყოფი ძვლოვან ქსოვილებს შორის აქტიური კავშირების წარმოქმნას.

ძვლის სარეკონსტრუქციო – აღდგენით ქირურგიაში უდიდესი პროგრესი იქნა მიღწეული პრინციპულად ახალი მიდგომების და მეთოდების, ე.წ. bone tissue engineering (ძვლის ქსოვილის ინჟინერინგის ) დამუშავებით. მათი ძირითადი არსი იმაშია, რომ ორგანიზმი თვითონ აღადგენს დაზიანებულ ძვლის ქსოვილს, თუ ამისათვის შესაბამისი პირობები არსებობს. კერძოდ, თუ ძვლის ქსოვილთან ურთიერთობს შესაბამისი სტრუქტურული მოწყობის და ქიმიური შედგენილობის მასალა – მატრიქსი, რომელზეც გარკვეულ პირობებში ხდება ძვლის ქსოვილის, ახალი ნაზარდის წარმოქმნა, ე.ი. ოსტეოგენეზის წარმართვა. მატრიქსების შესაქმნელად მრავალი სახის მასალა იქნა გამოცდილი და დადგინდა, რომ დღეისათვის ყველაზე პერსპექტიულია აპატიტის სტრუქტურის კალციუმ-ფოსფატური კერამიკა, (რადგან ძვლის მინერალური შემადგენელი ჰიდროქსიაპატიტით არის წარმოდგენილი) და კალციუმის და ფოსფორის ოქსიდების შემცველი მრავალკომპონენტური ბიომინა (ბიომინაკრისტალური მასალები). დღეისათვის მიღებულია და სხვადასხვა მიზნობრივი დანიშნულებით გამოიყენება  $Ca_3PO_4$ -ის და ჰიდროქსიაპატიტის შემცველი კერამიკული მასალები და  $Na_2O - CaO - SiO_2 - P_2O_5$  სისტემაში და მის საფუძველზე სინთეზირებული მინამასალები. ისინი გამოირჩევიან თავისი ბიოაქტიურობით, მაგრამ გააჩნიათ რიგი ნაკლოვანება. ამიტომ დღემდე მიმდინარეობს აქტიური კვლევები მათი შედგენილობათა და მიღების ტექნოლოგიით სრულყოფის მიმართულებით, რომელთა ძირითადი მიზანია სილიკატური ბუნების მასალების ქიმიური (კერძოდ ხსნადობის კინეტიკის), მექანიკური თვისებების და სტრუქტურის (ფორიანობა, გრანულომეტრია) რეგულირება.

როდესაც განიხილება ახალი ბიომასალის მიღება, დიდი ყურადღება ექცევა ორ ძირითად გარემოებას: მათ მახასიათებელ თვისებებს და სანედ-

ლეულო ბაზას. ჩვენს მიერ დაგეგმილი კვლევის ამოცანას წარმოადგენდა მეორე საკითხი – ახალი სანედლეულო ბაზის შექმნა. მაგრამ საკითხის აქტუალობას განსაზღვრავდა ის გარემოებაც, რომ ნედლეულად აღებულ იქნა ცხოველური წარმოშობის მასალა – მსხვილფეხა საქონლის ძვალიდან მიღებული ძვლის ნაცარი. აღნიშნული მასალა ცხოველური წარმოშობისაა და მასში ბიომასალისათვის სასურველი ფოსფატური ნაერთებია წარმოდგენილი, რაც მისი ტექნოლოგიური და ეკონომიკური ღირებულების განმსაზღვრელი ფაქტორი უნდა ყოფილიყო. მაგრამ არანაკლებ მნიშვნელოვანია საკითხის მეორე მხარე. როგორია საქონლის ძვლის გადამუშავებით მიღებული ნაცრის (კომპლექსური ნედლეული) საფუძველზე შექმნილი მასალის თვისებები და აქედან გამომდინარე, მათი პერსპექტიულობა ბიოაქტიური მასალების მიღებასთან მიმართებაში.

მთლიანობაში, ბიოაქტიური მინამასალის მიღება საქიროებს:

- მინის შედგენილობის და ნედლეულის შერჩევას;
- მინის კაჟმის გაანგარიშებას შერჩეული ნედლეულიდან;
- მინის სინთეზს და ნიმუშების დაყალიბებას;
- მინის გარდაქმნას მინაკრისტალურ მასალაში და ამისათვის თერმული დამუშავების რეჟიმის დადგენას;
- მახასიათებელი თვისებების შესწავლას და მათ საფუძველზე მინების და მათგან მიღებული მინამასალების მიზნობრივი გამოყენების შესაძლებლობის განსაზღვრას.

ჩვენს წინაშე მდგარი ამოცანების გადასაწყვეტად, თანმიმდევრულად შესაბამისი სახის სამუშაოები იქნა ჩატარებული, რომლებიც სამუშაოს კვლევის შედეგებისა და მათი განსჯისადმი მიძღვნილი ნაწილი შესაბამის ქვეთავებშია წარმოდგენილი.



# 1. ლიტერატურის მიმოხილვა

კარგადაა ცნობილია რომ ბიომასალებს უწოდებენ ხელოვნურ ან ბუნებრივ მასალებს, რომლის დანიშნულებაცაა მჭიდრო ურთიერთობაში შევიდეს ცოცხალ ორგანიზმებთან და ამით მოხდეს ცალკეული ქსოვილების ან მთელი ორგანოების მკურნალობა ან ჩანაცვლება. აღნიშნული წარმოადგენს იმ ძირითად განსხვავებას, რომელიც არსებობს ბიომასალების და ბიოლოგიურ (ცოცხალი ორგანიზმებით ნაწარმოები მასალები: მერქანი, ბამბა, ნიჟარები, ძვლები და სხვა) მასალებს შორის [1].

ნებისმიერი მასალის ბიოაქტიურობას განსაზღვრავს მისი თავსებადობა ცოცხალი ორგანიზმით ძვლის ქსოვილთან, რომელიც თავის მხრივ ახასიათებს რთული შედგენილობა, გამორჩეული სტრუქტურული მოწყობა და ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები. აღნიშნულის გათვალისწინება აუცილებელია, როდესაც საკითხი ეხება, ძვლის ქსოვილის მიზნობრივად შექმნილი მასალებით, სხვადასხვა დონით და დასახული მიდგომებით განხორციელებულ რეგენერაციას [2-4].

ცოცხალი ორგანიზმთან თავსებადობის მიხედვით, დღეისათვის გამოყენებული ბიომასალები სამ დიდ ჯგუფადაა დაყოფილი, რომელიც ეფუძნება ძვლის ქსოვილის „გამომდახილზე“ მასში შეყვანილ იმპლანტანტზე [5].

აღნიშნულთან, პროფ. ლ. პენჩინის მიერ წარმოდგენილი კლასიფიკაციის მიხედვით, შეიძლება გამოიყოს შემდეგი სახის ბიომასალები:

1. ტოქსიკურები - მიზნობრივად გამოყენებულ ლითონთა უმრავლესობა, რომელთან შეხებისას ძვლოვანი ქსოვილები ნეკროზს განიცდიან;

2. ბიოინერტულ - არატოქსიკურები, რომელთა მაგალითს წარმოადგენს  $Al_2O_3$  და  $ZrO_2$ -ის საფუძველი მიღებული კერამიკული მასალები;

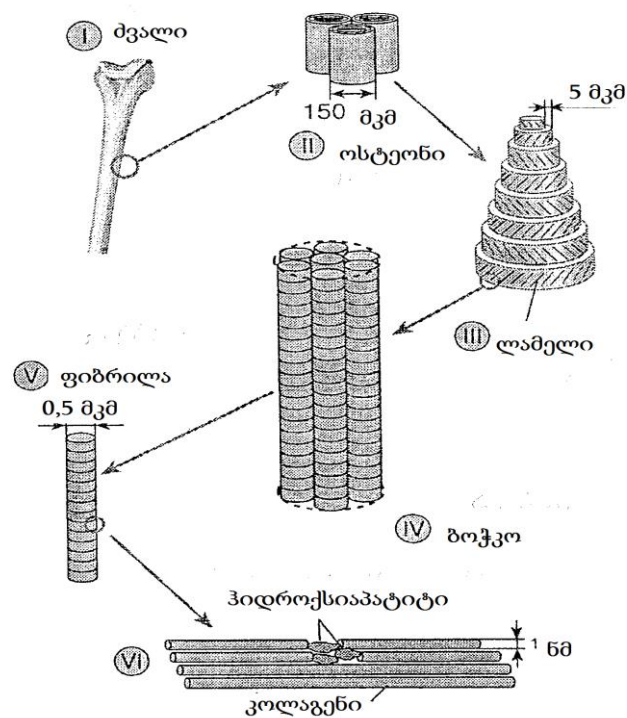
3. ბიოაქტიური მასალები, რომლებიც გამოირჩევიან არატოქსიკურობით, მაგრამ ავლენენ ბიოლოგიურ აქტიურობას – შეეზრდებიან ძვლის ქსოვილს ან ხელს უწყობენ ძვლის რეგენერაციის პროცესებს. ამ ჯგუფის მასალებს მიაკუთვნებენ კომპოზიციურ მასალებს (მაგ., ბიოპოლიმერ - კალ-

ციუმის ფოსფატი რადგან შედგენილი კომპოზიტი), კალციუმის ფოსფატების საფუძველზე მიღებულ კერამიკას და ბიომინას.

თუ როგორი უნდა იყოს ბიომასალა, ამას განსაზღვრავს ძვლის ნაირსახეობა, აღნაგობა და თვისებები. ე.ი. ძვლის ქსოვილის მახასიათებლებთან შესაბამისობაში უნდა იყოს ბიომასალის თვისობრივი მაჩვენებლები.

## 1.1 ბიოლოგიური ძვლის ქსოვილი

როგორც აღინიშნა, ძვალი (ძვლის ქსოვილი) გამოირჩევა რთული აღნაგობით. ის კომპოზიციური მასალას წარმოადგენს, რომელიც შედგება მინერალური და ორგანული შემადგენლებიდან. პირობითად გამოყოფენ ძვლის სტრუქტურული ორგანიზაციის 6 ძირითად დონეს, რომლებიც წარმოდგენილია 1-ლ ნახაზზე. დონეთა რაოდენობის პირობითობას განსაზღვრავს ის გარემოება, რომ დონე VI ტრანსფორმირებადია და კალოგენ - ჰიდროქსიაპატიტის შერწყმის სტრუქტურულ ორიენტაციაზე დამოკიდებული [6, 7].



ნახაზი 1. ძვლის ქსოვილის ორგანიზაციის დონეები

ძვლის შემადგენლობაში შედის ორგანული და არაორგანული (მინერალური) ნაერთები. ძვლის ქსოვილის ძირითადი არაორგანული შემადგენლებია: კალციუმის ფოსფატი (65–70 %) და წყალი (9-10%), ხოლო ორგანული ნაწილი – ძვლის მატრიქსი წარმოდგენილია ფიბრალური ცილით კოლაგენით (20 – 25 %) [6, 7].

ზრდასულ ადამიანში განასხვავებენ ორი ძირითადი სახეობის ძვალს – კორტიკალური და ტრაბეკულალური. მათგან პირველი, ძვლოვანი ნაწილის 80 %-მდე შეადგენს და განლაგდება ძვლოვანი ჩონჩხის გარე ნაწილში და უზრუნველყოფს მის მექანიკურ სიმტკიცეს. ე.წ. ტრაბეკულარული (ღრუბლისებრი, ფოროვანი აღნაგობის) ძვალი განლაგდება გრძელი ძვლების შიგნით, განსაკუთრებით მის დაბოლოებებში, ასევე ხერხემლის მალეებში და მენჯის ძვალში. კორტიკალურ ძვალთან შედარებით, მასში ნაკლები ოდენობითაა წარმოდგენილი მინერალური მასალა (მხოლოდ 60 – 65%). დანარჩენი შემადგენელი ძირითადად წარმოდგენილია კოლაგენური ბოჭკოებით და წყლით. ტრაბეკულუმორისი სივრცეები შევსებულია ძვლის ტვინით და ამიტომ ეს ძვალი, კორტიკალურ ძვალთან შედარებით, უფრო აქტიურია და უზრუნველყოფს ძვლის საჭირო მინერალური ნივთიერებებით კვებას [8, 9].

ძვალში არსებული კალციუმის ფოსფატი წარმოდგენილია სრულად ან ნაწილობრივ დაკრისტალეზებული ჰიდროქსიაპატიტით (HAp) ან ამორფული კალციუმის ფოსფატით (ACP), რომლებიც ძვლის სიხისტეს უზრუნველყოფენ. თანაფარდობა მათ შორის ცვლადია და ის 30%-მდე შეიძლება იყოს. ამასთან, ვარაუდობენ, რომ ACP წარმოადგენს HAp-ის წარმოქმნის წყაროს, რაც პრაქტიკულად მუდმივი გარაქმნის პროცესს წარმოადგენს. გარდა HAp და ACP-სა, ძვლის მინერალური კომპონენტი შეიცავს ფტორის, მაგნიუმის, ნატრიუმის  $CO_3^{2-}$ -სა და სხვა მინარევებს. ეს მინარევები აუცილებელია ძვლის ქსოვილის ფიზიოლოგიაში – ისინი ზეგავლენას ახდენენ ძვლის ძირითადი მინერალური შემადგენლის სისხლის პლაზმაში ხსნადობა-დალექვის პროცესებზე [10, 11].

საგულისხმოა, რომ თავისი ქიმიური შედგენილობით ძვლის მინერალები მატრიქსი განსხვავდება სხეულის სხვადასხვა ნაწილში არსებულ ძვლოვან შემადგენლებში, რაც მკაფიოდ აისახება 1-ლ ცხრილში მოყვანილ, ძვლის და კბილის ნაწილების (დენტინი, მინანქარი) შედგენილობების შედარებით [12].

აღსანიშნავია, რომ ძვლის ქსოვილის მინერალურ ფაზაში ფარდობა Ca/P ფართო ზღვრებში (1,37-დან 1,67-მდე) იცვლება და კერძოდ მისი მნიშვნელობა განსაკუთრებით დაბალია კბილის დენტებში, ხოლო ფარდობის ზრდის ტენდენცია ფიქსირდება მწკრივში: დენტინი → მინანქარი → ძვალი [13, 14].

**ცხრილი 1. ზრდასრული ადამიანის ძვლის, კბილის მინანქრის და დენტინის არაორგანული ფაზის შედგენილობა**

№	შემცველობა, მას %*	ძვალი	კბილი	
			მინანქარი	დენტინი
1	კალციუმი ( $Ca^{2+}$ )	36,5	38,13	36,71
2	ფოსფორი ( $P^{5+}$ )	15,20	17,70	16,71
3	ნატრიუმი ( $Na^+$ )	0,90	0,50	0,60
4	მაგნიუმი ( $Mg^{2+}$ )	0,72	0,44	1,23
5	კალიუმი ( $K^+$ )	0,03	0,09	0,05
6	კარბონატი ( $CO_3^{2-}$ )	7,40	3,50	5,60
7	ფტორი ( $F^-$ )	0,03	0,01	0,06
8	ქლორი ( $Cl^-$ )	0,13	0,30	0,01
9	პიროფოსფატი ( $P_2O_7^{4-}$ )	0,07	0,02	0,10
	არაორგანული ნაერთების ჯამი	65,0	97,0	70,0
10	ორგანული ნაერთების ჯამი	25,0	1,50	20,0
11	წყალი ( $H_2O$ )	10,0	1,50	10,0

(\*) თანმხლები ელემენტები (იონების სახით წარმოდგენილი):  $Sr^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  და სხვა.

აღსანიშნავია, რომ თავის სტრუქტურული მოწყობით ძვალში შემავალი მინერალური ფაზა განსხვავდება სხვა სახის ქსოვილის მინერალებისაგან. კერძოდ, კბილის მინანქარში წარმოდგენილი 4 მკმ ზომის HAp-ს კრისტალები განლაგებულნი არიან პრიზმატულ ან ლეროვან სტრუქტურებად. ამავე დროს დენტინი წარმოადგენს მინერალიზებულ ქსოვილს,

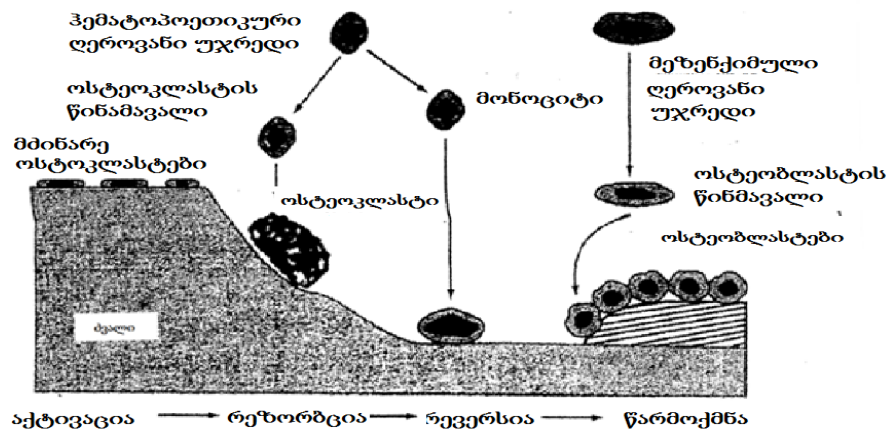
რომელშიც განაწილებულია მინერალური და ორგანული შემადგენლები. დენტინში დიდი ოდენებითაა წარმოდგენილი ე.წ. დენტანური არხები (დიამეტრი 3–5 მკმ), ხოლო ორგანიზმის ქსოვილებს შორის ძვლის მინანქარი ხასიათდება ყველაზე მაღალი მექანიკური სიმტკიცით [15 – 17].

ადამიანის ძვლის მექანიკური თვისებები წარმოდგენილია მე-2 ცხრილში, რომელთა თვისებათა განსხვავებას განსაზღვრავს ძვლის შედგენილობა და მიკროსტრუქტურა.

**ცხრილი 2. ადამიანის მკვრივი ძვლის მექანიკური თვისებები**

N	მექანიკური თვისებები	განზ. ერთ.	კორტიკალური ძვლის ღერძის მიხედვით		კბილის დენტინ.	კბილის მინანქ.
			პარარელ.	პერპენდ.		
1	სიმტკიცე გაჭიმვაზე	მპა	124 - 174	49	21 – 53	10
2	სიმტკიცე კუმშვაზე	მპა	170 - 193	133	250 – 350	95 – 370
3	სიმტკიცე კუმშვაზე	მპა	160	-	245 – 268	76
4	სიმტკიცე გადანაცვ.	მპა	54	-	69 – 147	64 – 93
5	იუნგის მოდული	მპა	17 - 19	11 – 12	11 – 19	-
6	ბზარების წარმ. სამ.	ჯ/მ <sup>2</sup>	98 - 2000	-	200 – 500	13 – 200
7	მდგრადობა ბზა წარ.	მპა/მ <sup>2</sup>	2 - 12	-	-	-

საგულისხმოა, რომ ძვლის მექანიკური თვისებებს განსაზღვრავს, როგორც მისი ქიმიური შედგენილობა და სტრუქტურული მოწყობა, ასევე ფორიანობა. ცნობილია, რომ სტრუქტურის ფორიანობა მკვეთრად აქვეითებს ძვლის მექანიკურ თვისებებს [22 – 24 ].



**ნახაზი 2. ძვლის ქსოველის რემოდელირების ზოგადი მექანიზმის სქემა**

ძვლის ქსოვილი და მასში წარმოდგენილი მინერალური მატრიქსი მუდმივი გარდაქმნის პროცესში იმყოფება. გარდაქმნათა მიმდინარეობას ხშირად „რემოდელირებას“ ან „ძვლის მიმოქცევას“ უწოდებენ. ძვლის რემოდელირება მოიცავს სამ ძირითად ეტაპს, რომელთა სქემა მოყვანილია მე-2 ნახაზზე.

თავდაპირველად ხდება „ძველი ძვლის“ მოცილება (I ეტაპი), ანუ ძვლის რეზორბცია. შემდეგ მიმდინარეობს ახალი ძვლოვანი მატრიქსის წარმოქმნა ( II ეტაპი) და საბოლოოდ მატრიქსის მინერალიზაცია (III ეტაპი), რომლითაც თავდება ახალი ძვლის წარმოქმნის პროცესი. ზოგადად, ძვლის რემოდელირების (დაშლა-აღდგენის) სრული ციკლის ცალკეულ ეტაპების წარმართვას განსაზღვრავს:

- რეზორბცია (I ეტაპზე ),ოსტეოკლასტები (ე.წ. ძვლის მაკროფაგები) და მონონუკლეალური უჯრედების მონაწილეობით;
- რევერსია (II ეტაპი) – კალციუმის იონები, სხვადასხვა სახის ჰორმონები, ვიტამინები D მეტაბოლიტები, ინსულინი და სხვათა ჩართულობით;
- ახალი ძვლის ნაზარდის წარმოქმნა (III ეტაპი), რასაც უზრუნველყოფენ ოსტეობლასტები, რომლებიც პრეოსტეობლასტებიდან წარმო-იქმნება.

ძვლის ქსოვილის რემოდელირების ბიოლოგიური არსი მდგომარეობს გენეტიკურად „დაგეგმილ“ ცვლადი გარემოსადმი ძვლის მექანიკური თვისებების მისადაგებაში [6, 7, 19].

## **1.2. ძვლის ენდოპროტეზირებაში გამოყენებული მასალების მიმართ არსებული მოთხოვნები და კლასიფიკაცია**

ძვლის ენდოპროტეზირებაში გამოყენებული მასალის გარშემო ჩამოყალიბდა შეხედულებათა და მოთხოვნათა მთელი კომპლექსი, რომელთა ძირითადი არსი წარმოდგენილია შესაბამის ლიტერატურაში [6, 25, 26].

ძვლის ენდოპროტეზირებაში გამოყენებული მასალები უნდა აკმაყოფილებდნენ შემდეგ მოთხოვნებს:

- **სამედიცინო - ბიოლოგიური მოთხოვნების** მხრივ ბიომასალები უნდა გამოირჩეოდნენ არატოქსიკურობით და ბიოლოგიური თავსებადობით ძვლის ქსოვილთან. აღნიშნულში იგულისხმება იმუნური, კანცოგენური, ალერგიული და ანთებითი პროცესების, ძვლის ქსოვილის ტრამვირების სრული გამორიცხვა;

- **ქიმიური თვისებებიდან** პირველ რიგში გამოყოფენ ფიზიოლოგიურ გარემოში იმპლანტის რეგულირებად ქიმიურ მდგრადობას, რაც განაპირობებს ხელოვნური მასალის – იმპლანტის ორგანიზმში ბიოდეგრადირების დროს, მის კოროზიამდეგობას და აქედან იმპლანტის დაშლის შედეგად ორგანიზმისათვის მავნე პროდუქტების წარმოქმნას და სხვა;

- **მექანიკური თვისებებიდან** პირველ რიგში გამოყოფენ ცოცხალი ორგანიზმის ძვლის და იმპლანტის მექანიკური მახასიათებლების (პირველ რიგში სიმტკიცის და დრეკადობის მაჩვენებლების) შესატყვისობას. ორგანიზმში საექსპლუატაციო დროს და ასევე სტატიკური/დინამიკური დატვირთვების მიმართ გამძლეობას და ა.შ.;

- **ტექნოლოგიური მოთხოვნები** შემოიფარგლება სხვადასხვა კონფიგურაციის და რეგულირებადი სტრუქტურული მოწყობის (პირველ რიგში ფორიანობის) და ეკონომიკური მასალების მიღებაში.

აღნიშნული თვისებების კომპლექსი დღეისათვის არ გააჩნია არც არაორგანული სახეობის და არც ორგანული ბუნების მასალებს. მაგრამ, ახალი სახეობის არაორგანული მასალებიდან მეტ-ნაკლებად ზემოთ მოყვანილი მასა თვისებებს აკმაყოფილებენ მასალათა ზოგიერთი ჯგუფი, რომელთა თვისებები მოყვანილია მე-3 ცხრილში.

ცხრილში წარმოდგენილი მასალების და მათი თვისებების ანალიზით შეიძლება შემდეგი ზოგადი დასკვნების გაკეთება:

**1. ლითონები და მათი შენადნობი**, მათ შორის ძირითადად ტიტანი და მისი შენადნობები (მარკები VT-0, VT6-C, LTC314 და სხვა) და ასევე კობალტი- ქრომი-მოლიბდენური შენადნობები („კომოქრომი, „ენდოკასტი,„ და სხვა), რომლებიც გამოირჩევიან მაღალი სიმტკიცით, დრეკადობის

მოდულით და ბზარმედეგობით, მაგრამ იწვევენ შემაერთებელი ქსოვილის კაპსულირებას და არა აქვთ ძვალთან შეზრდის უნარი. ამავე დროს, დადებით მხარეებად შეიძლება დასახელდეს სხმულის ნებისმიერი ფორმის და ენდოპროტეზის ზედაპირის საჭიროესამებრ მოდიფიცირება (მათ შორის ფორებიანი ფაქტურის შექმნა). დადებითი თვისებების არსებობა განაპირობებს ტიტანის და კობალტ - ქრომ - მოლიბდენური შენადნობების გამოყენებას ენდოპროტეზირებაში.

**2. ნახშირბადის მასალების მრავალსახეობა,** კერძოდ მინანახშირბადი, გრაფიტი, ნახშირბადური ბოჭკოები და ქსოვილები, ნახშირბადიანი ფენები, და ასევე მასალები მათ საფუძველზე მაგ., ნახშირბად - პლასტიკური კომპოზიციების და ამავე დროს ძვლის ქსოვილთან მათი შეთავსებადობა, მიიჩნევა ნახშირბადშემცველი მასალების პერსპექტულობის განმსაზღვრელად. მათი ძირითადი ნაკლოვანება მდგომარეობს მაღალ მექანიკურ ცვეთადობაში და დაბალ მექანიკურ სიმტკიცეში.

**3. ბიოინერტული, ანუ  $Al_2O_3$ -ის ან  $ZrO_2$ -ის საფუძველზე მიღებული კერამიკა** (ალუმინ-ოქსიდური კერამიკა, საფირონის კრისტალები და ცირკონიუმიანი კერამიკა) გამოირჩევა ძვლის ქსოვილთან მიმართებაში არატოქსიკურობით, მაგრამ ის ბიოლოგიურად არააქტიურია. ასეთი კერამიკის იმპლანტად გამოყენების მიზიდველ მხარეებად მიიჩნევენ მის ორ ძირითად მახასიათებელს - მაღალ ქიმიურ ინერტულობას და მაღალ მექანიკურ სიმტკიცეს (ცხრილი 3). მაგრამ, კარგადაა ცნობილი, რომ მოყვანილ მიმზიდველობას უკუ მხარე გააჩნია, რასაც შემდეგი ცნობილი გარემოებანი განსაზღვრავენ. პირველ რიგში გამოყოფენ ქიმიურ ინერტულობას, რომელიც გამორიცხავს ორგანიზმის ძვლის კერამიკასთან შეზრდას. ორივე შემადგენლის კონტაქტი მთავრდება იმით, რომ შერწყმის ადგილზე წარმოიქმნება ბიჭკოვანი შემაერთებელი ქსოვილი, რომელიც განაპირობებს მხოლოდ, მექანიკური და ამავე დროს არამდგრადი (სუსტი) კავშირის არსებობას.

რაც შეეხება კიდევ ერთ დადებით მხარეს - გამორჩეულად მაღალ მექანიკურ მახასიათებლებს, მისი გამოვლინება უარყოფითად აისახება „რბი-



ლი“ ძვლის და „ხისტი“ ალუმინოქსიდურ მასალათა შერწყმის დროს წარმოქმნილ შეპირაპირებაზე.

**ცხრილი 3. ბუნებრივი ძვლის და ენდოპროტიზირებისას გამოყენებული რიგი მასალის მახასიათებელი თვისებები\***

N	მახასიათებელ თვისებათა დასახელება	განზ. ერთ.	მასალათა დასახელება			
			ძვალი	ტიტანის შენადნ.	კორუნდის კერამიკა	ბიომინერალისტი.
1	სიმკვრივე კუმშვაზე	კგ/მ <sup>3</sup>	-	4500	3900	2500-2700
2	სიმტკიცე მოოსის მიხედვით	-	-	5	9	5 - 7
3	თბური გაფართოების ხაზობრივი კოეფიციენტი. (α)	α · 10 <sup>7</sup> °C <sup>-1</sup>	-	99	60 - 80	80 - 100
4	სიმტკიცე - კუმშვაზე - ლუნვაზე	მპა	90-170 120-180	860-970 390-440	3900-4900 490-590	1200-2600; 120-260
5	დრეკადობის მოდული	გპა	15,5- 18	110-130	300-400	70-100
6	ზზრმდეგობა	მპა/მ <sup>2</sup>	6,0	60 - 100	3,0-8,0	1,0-4,5
7	შემაერთ. ქსოვ. კაპსულირება	-	არა	კი	კი	არა
8	ძვალთან შესზრდის შესაძ.	-	კი	არა	კი	კი
9	„იმპლანტი-ძვალი“ ზმის სიმტკიცე ჭიმვაზე	მპა	-	-	0,14	1,5-4,0
10	იმპლანტის ძვალთან შესზრდის დრო	კვირა	-	-	25	4 - 8

შენიშვნა: \* შედგენილია [25] მიხედვით

ასეთ შეუღლებაზე მექანიკური დატვირთვის განხორციელებისას ის არათანაბრად გადანაწილდება და დატვირთვის ძირითადი ნაწილი „ხისტი“ მასალას მიადგება. ამ დროს ფიქსირდება შეუღლების ადგილის დაშორიშორისება და ძვლის მხრივ „ჩაირთვება“ მისი ხსნადობის პროცესი, რომელიც ძვლის ოსტეოპოროზის განვითარების ფონზე ხდება. ძვლისა და კერამიკის არამდგრადი შეუღლება და ოსტეოპოროზული დაავადების განვითარება

განაპირობებს ძვლის გადატეხის მაღალ ალბათობას. თავის მხრივ, სტატისტიკური მონაცემებით აღნიშნული მდგომარეობა საჭიროდ ხდის (თითქმის ყოველი მეხუთე პაციენტის) ძვლის ტრანსპლანტირების მეორე და რიგ შემთხვევაში მესამე ოპერაციის ჩატარებას [12].

ალუმინის ოქსიდის საფუძველზე მიღებულ ბიონერტულ კერამიკას კიდევ ერთი ნაკლი ახასიათებს - ბზარების მაღალი წარმოქმნის უნარი, რაც თავს იჩენს დინამიკურ დატვირთვების შემთხვევაში (დარტყმა, ბიძგი და ა.შ.). აქედან ძვლის და კერამიკული მასალის შერწყმის ადგილი და ხშირად თვით კერამიკული იმპლანტი გატეხვისადმი მიდრეკილი ხდება [27].

აღნიშნული ნაკლის ნაწილებრივ აღმოსაფხვრელად, დღეისათვის ფართოდ გამოიყენება ალუმინის ოქსიდისაგან (MgO-ს მცირე რაოდენობის - დაახლოებით 0,5 % დამატებით) მიღებული წვრილმარცლოვანი სტრუქტურის მქონე კერამიკული მასალა. ბზარწარმოქმნისადმი დაბალი მიდრეკილება, რომელიც ახასიათებს ალუმინოქსიდურ კერამიკას, აქვს  $ZrO_2$ -ის საფუძველზე მიღებულ კერამიკას. ასეთ მასალაში  $ZrO_2$ -ის გარდა წარმოდგენილია მაგნიუმის და იტრიუმის ოქსიდები. ცირკონიუმის დიოქსიდის საფუძველზე მიღებულ ბიონერტულ კერამიკულ მასალას, მისი საუკეთესო მექანიკური თვისებების გათვალისწინებით, უწოდებენ „კერამიკულ ფულადს“ [28].

**ცხრილი 4. მედიცინაში გამოყენებული ბიონერტული კერამიკის თვისებები**

თვისება	განზომილება	შედგენილობათა სახეობა		
		$Al_2O_3$	Mg - PSZ	TZP
ძირითადი ქიმიური ნაერთები	-	99% $Al_2O_3 + MgO$	$ZrO_2$	$ZrO_2$
სიმკვრივე	გ/სმ <sup>3</sup>	3,97	5,7 – 6,0	>6
სიმტკიცე ღუნვაზე	მპა	500	450 – 700	900-1200
სიმტკიცე კუმშვაზე	მპა	4100	2000	2000
იუნგის მოდული	ჰპა	380	200	210
ბზარმედეგობა	მპა/მ <sup>2</sup>	4	7 – 15	7 - 10
თბოგამტარობა	ვტ.მ.კ <sup>-1</sup>	30	z	z
სიმტკიცე (ვიკერსის მიხედვით)	-	2200	1200	1200

სამი სახეობის, კერძოდ „სუფთა“ ალუმინოქსიდური ( $Al_2O_3$ ) და ძირითადად ცირკონიუმის ორჟანგის შემცველი ორი შედგენილობის (Mg-PSZ და TZP) მედიცინაში გამოყენებული ბიოინერტული კერამიკული მასალის ძირითადი თვისებები კერძოდ მექანიკური თვისებების სრული სპექტრი, სევე ბზარმედეგობა და თბოგამტარობა მოყვანილია მე-4 ცხრილში [24].

მიუხედავად არსებული ნაკლისა, შესაძლებელია პროგნოზირებადი თვისებების ბიოკერამიკული ინერტული მასალების კარგად ცნობილი და პრაქტიკულად დახვეწილი კერამიკაში ცნობილი მეთოდების (დაყალიბება ჩამოსხმით, დაწნეხვით, ფორიანობის შექმნა და ა.შ.) და ტექნიკურ კერამიკაში გამოყენებული ტექნოლოგიებით მიღება. ბიოინერტულ კერამიკულ მასალათა თვისებების და სრულყოფილ ტექნოლოგიათა შერწყმის ხარჯზე დღემდე არსებობს მათი ტრანსპლანტოლოგიისა და ორთოპედიის გარკვეულ სფეროებში გამოყენების ფართო პრაქტიკა [30, 31].

**4. ბიოაქტიური კალციუმ-ფოსფატური მასალები** გამოირჩევა არატოქსიკურობით და ძვალთან შერწყმის უნარით. ბიომასალათა აღნიშნულ ჯგუფში შედის კალციუმის ფასფატების საფუძველზე მიღებული კერამიკა და ბიომინამასალები (ბიომინა, ბიომინაკრისტალები). ძვლის ენდოპროტეზირების საქმეში, ისინი წარმოადგენენ დღეისათვის ყველაზე პერსპექტიულ მასალებს. მასალათა ეს კატეგორია გამოიყენება მიზნობრივად, როგორც დამოუკიდებელი იმპლანტი და ასევე კომპოზიტიური მასალის შემადგენლის სახით, ცნობილია სამედიცინო დანიშნულების კომპოზიტები, რომლებიც კალციუმფოსფატური მასალების ბიოპოლიმერებთან შერწყმით ან მათი ლითონების ან ბიოინერტული კერამიკის საფარების სხვადასხვა მეთოდით წარმოქმნის/დატანის მეთოდებით მიიღწევა.

ვინაიდან ბიოაქტიური კალციუმფოსფატური მასალები ჩვენს ინტერესთა სფეროს წარმოადგენს, მათი მიღების და გამოყენების საკითხები განხილული იქნება მომდევნო თავებში (თავი 1.3 – 1.5).

### 1.3 კალციუმის ფოსფატები და ბიოაქტიური მასალები მათ საფუძველზე

მედიცინაში ფართოდ გამოიყენება კალციუმის ორთოფოსფატები, რომლებიც მიღების მეთოდებიდან გამომდინარე პირობითად ორ კატეგორიად არიან დაყოფილი. კერძოდ, განასხვავებენ მათ დაბალტემპერატურულ და მაღალტემპერატურულ კატეგორიებს (სახეობებს), რომელთა ჩამონათვალი წარმოდგენილია მე-5 ცხრილში [6, 7].

კალციუმის ორთოფოსფატების დაბალტემპერატურული (LT) ნაირსახეობათა სინთეზი მიმდინარეობს შედარებით დაბალ ტემპერატურებზე და ამასთან ხსნარებში (სველი მეთოდი). ამ გზით მიღებულ ორთოფოსფატებს უტარდებათ დამატებითი მხოლოდ შრობისათვის საჭირო თერმული დამუშავება ე.ი. მიღების პროცესი არ ითვალისწინებს სინთეზის პროდუქტების შემდგომ სპეციალურ თბურ დამუშავების, მაგალითად, შეცხოვით აგლომერაციას [6, 33].

ბუნებრივ ქსოვილთან, თავისი ფაზური შედგენილობით, ყველაზე ახლოსაა დაბალტემპერატურული ოთხი სახეობის კალციუმის ფოსფატი და ესენია: ორწყლიანი დიკალციუმ ფოსფატი (DCPH), ოქთოკალციუმიანი ფოსფატი (OCP), „დალექილი“ ჰიდროქსიაპატიტი (SHAp) და ამორფული კალციუმის ფოსფატი (ACP), რომელთა არსებობა აღმოჩენილია როგორც ძვლის ქსოვილში ასევე ორგანიზმის სხვა ქსოვილებშიც [6, 33].

როდესაც განიხილავენ საკითხს კალციუმის ორთოფოსფატების ან მათი შემცველი მასალების მედიცინაში ბიოაქტიური იმპლანტების სახით გამოყენების შესახებ, უმნიშვნელოვანესი ხდება მათი ქცევა ადამიანის ორგანიზმში არსებულ ფიზიოლოგიურ გარემოში ( $pH > 5$ ) და ორგანიზმის ე.წ. ნორმალურ ტემპერატურაზე (მიღებულია  $37^{\circ}C$ ). აღნიშნულის გათვალისწინებით მიიჩნევენ, რომ კალციუმის ფოსფატების ყველაზე მნიშვნელოვან თვისებას წარმოაგენს მათი სითხეებში ხსნადობა, რომელზეც დამოკიდებულია ფიზიოლოგიურ პირობებში როგორც კალციუმის ორთოფოსფატების ფაზათა წარმოქმნა, ასევე მათი ადამიანის ორგანიზმში ქცევა [7,34].

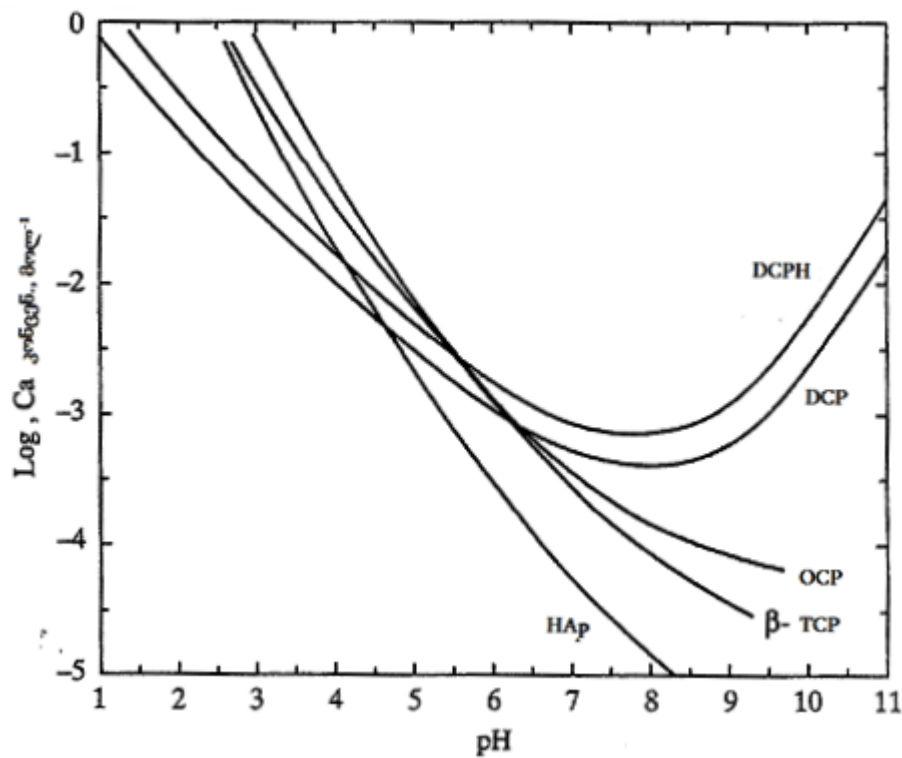
ცხრილი 5. კალციუმის ორთოფოსფატების დაბალ და მაღალტემპერატურული სახეობა და მათი შესატყვისი მინერალები

კატეგორია	დასახელება	ფორმულა	Ca და P ატომთა თანაფარდობა (Ca/P)	შესაბამისი მინერალი	პირობითი აღნიშვნა (აბრევიატურა)
LT <sup>(1)</sup>	მონოკალციუმფოსფატი ერთწყლიანი	$Ca(H_2PO_4) \cdot H_2O$	0,5	-	MCPH
	ორკალციუმისანი ფოსფატი (დიკალციუმფოსფატი)	$CaHPO_4$	1,0	მონეტიტი	DCP
	ორკალციუმისანი ფოსფატი ორწყლიანი	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	1,0	ბრუმიტი	DCPH
	ოქტაკალციუმისანი ფოსფატი	$Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O$	1,33	-	OCP
	„დალექილი“ ჰიდროქსი-აპატიტი	$Ca_{10-x}(HPO_4)(PO_4)_{6-x} \cdot (OH)_{2-x}$	1,50-1,67	-	SHAP
	ამორფული კალციუმფოსფატი	$Ca_3(PO_4)_2 \cdot nH_2O$ n=3,0 – 4,5	1,2-2,2	-	ACP
	HT <sup>(2)</sup>	მონოკალციუმფოსფატი	$Ca(H_2PO_4)_2$	0,5	
სამკალციუმისანი ფოსფატის α-მოდულიფიკაცია		$Ca_3(PO_4)_2$	1,5		α - TCP (α- $C_3P$ )
სამკალციუმისანი ფოსფატის β-მოდულიფიკაცია		$Ca_3(PO_4)_2$	1,5	ვიტლოკიტი	β-TCP (β- $C_3P$ )
ჰიდროქსი-აპატიტი		$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	1,67	აპატიტი	HAp
ოქსიაპატიტი		$Ca_{10}(PO_4)_6O$	1,67	-	OAp
ოთხკალციუმისანი ფოსფატი		$Ca_4(PO_4)_2O$	2,0	ქილდენსტოლიტი	FCp

შენიშვნა: (1) LT-low temperature (დაბალტემპერატურული)  
(2) HT – high temperature (მაღალტემპერატურული)

ამ მხრივ, კალციუმის ორთოფოსფატებიდან გამოყოფენ კალციუმის ორთოფოსფატის მხოლოდ ორ სახეობის DCPH და SHAp-ს, რადგან მათი სინთეზი შესაძლებელია ფიზიოლოგიურ პირობებში. მაგრამ ორგანიზმში DCPH-ი მხოლოდ შუალედური ფაზას წარმოადგენს ის ან SHAp-ში გარდაიქმნება, ან რეზორბციის პროცესში DCPH-ი გადადის ჰიდროქსიაპატიტში (HAp) [35, 36].

რაც შეეხება ორთოფოსფატების ხსნადობას, მათი ხსნადობის იზოთერმები (pH=1-11 მნიშვნელობისათვის და 37°C განხორციელებული), წარმოდგენილია მე-3 ნახაზზე.



ნახაზი 3. რიგი ორთოფოსფატის ხსნადობის იზოთერმები

მოყვანილი მრუდები ასახავს Ca-ის იონების ფიზიოლოგიურ ხსნარში გადასვლას, ხსნარში მჟავა-ტუტთანობის შექმნილი პირობებიდან, ანუ ხსნარის pH-თან მიმართებაში. მოყვანილი და ლიტერატურაში არსებული მონაცემებით, სხვადასხვა ორთოფოსფატების (მათი აღნიშვნები მოყვანილია მე-5 ცხრილში) ხსნადობა მცირდება შემდეგი რიგის მიხედვით:

$$MCPH > \alpha\text{-TCP} > DCPH > DCP > OCP > \beta\text{-TCP} > HAp.$$

აღინიშნება, რომ წარმოდგენილი რიგი პირობითია, რადგან ცალკეული ორთოფოსფატის ურთიერთქმედებას ფიზიოლოგიურ ხსნართან შეიძლება ახლდეს ფაზური გარდაქმნები. მოყვანილია მაგალითიც, როდესაც  $\alpha$ -TCP-ის ჰიდროლიზი მიმდინარეობს OCP-ს წარმოქმნით, რომელსაც ნაკლები ხსნადობა ახასიათებს, ვიდრე  $\alpha$ -TCP-ს აქვს. აქედან მოსალოდნელი ხდება ხსნადობის შემცირება, განსაკუთრებით თუ ხსნადობის პროცესი სტატიკურ პირობებში მიმდინარეობს [6].

მონაცემები ზოგიერთი კალციუმის ორთოფოსფატების იგივე თვისებასთან დაკავშირებით მოყვანილია სხვა წყაროებშიც და წარმოდგენილია მე-6 ცხრილში. ამ შემთხვევაში ცხრილში მოყვანილი ორთოფოსფატების ხსნადობა შეფასებულია „ხსნადობათა ნამრავლის“ (ცხრილში წარმოდგენილია PS-აბრივიატურით). ე.ი. ამ შემთხვევაში გათვალისწინებულია ორთოფოსფატიდან ხსნარში გადასული  $Ca^{2+}$ ,  $[PO_4]^{3-}$  და  $[OH]^-$ -ის იონთა დაჯგუფებათა კონცენტრაციები (მათი სიდიდეთა ნამრავლის სახით) [7].

**ცხრილი 6. კალციუმის ორთოფოსფატების შედგენილობის გავლენა მათ ხსნადობაზე**

N	ორთოფოსფატის აბრივიატურა	ქიმიური ფორმულა	მახასიათებლები		
			Ca/P ფარდობა	pH-ის ინტერვალი	PS (37°C)
1	MCP	$Ca(H_2PO_4)_2$	0,5	< 1	ძლიერ ხსნადია
2	DCPH	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	1,0	< 1	$10^{-6,63}$
3	DCP	$CaHPO_4$	1,0	2 – 4	$10^{-7,02}$
4	OCP	$Ca_8(HPO_4)_2(PO_4)_4 \cdot 5H_2O$	1,33	6 – 7	$10^{-95,9}$
5	HAp	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	1,50-1,67	>5	$10^{-117,2}$
6	ACP	ამორფული კალციუმფოსფატი	1,33-1,67	>5	(1)
7	TCP <sup>(2)</sup>	$Ca_3PO_4$	1,5	- (1)	- (1)
8	TCO <sup>(2)</sup>	$Ca_4P_2O_9$	2,0	- (1)	- (1)

შენიშვნა: (1) - ზუსტი მონაცემები არ არსებობს;

(2) - მიიღება მაღალტემპერატურული სინთეზით.

ორივე სახის მონაცემთა (ცხრილი 6 და ნახაზი 3) ანალიზით, დაბალი ხსნადობით გამოირჩევიან TCP-სამკალციუმისანი ფოსფატი ( $\beta$ - $Ca_3PO_4$ ) და ჰიდროქსოაპატიტი (HAp), რომლებიც პერსპექტიულნი არიან და დღეისა-

თვის მიზნობრივად გამოიყენებიან მედიცინაში. მათგან HAp-ის მიღება შესაძლებელია როგორც სველი, ასევე მშრალი (კერამიკული ტექნოლოგიით) მეთოდით, ხოლო TCP-ს მიღება შესაძლებელი მხოლოდ მაღალტემპერატურული სინთეზით.

უნდა აღინიშნოს, რომ სისხლის პლაზმა და სხვა ქსოვილშორისი სითხეები გაჯერებულია ჰიდროაპატიტით და აქედან შესაძლებელია მათი თვითნებური გამოკრისტალება (მაგ., ნივთიერება ცვლის დარღვევისას) ნებისმიერ ქსოვილში – ხდება ე.წ. ქსოვილის პათოლოგიური კალცინაცია. აღნიშნულის შედეგად წარმოიქმნება ფოსფატური ბუნების ქვები, დეკალცინაცია და არტერიების ე.წ. ათეროსკლეროტული ნაზარდების წარმოქმნით.

თუმცა HAp-ის შესატყვისი ფორმულა  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ -ა სინამდვილეში HAp-ი წარმოადგენს ცვლადი შედგენილობის ნაერთს და მისი ფორმულა შემდგენიარად ჩაიწერება:  $Ca_{10-x}(HPO_4)(PO_4)_{6-x} \cdot (OH)_{2-x}$  სადაც x-ის მნიშვნელობა 0-დან 1-მდე შეიძლება იცვლებოდეს ( $0 \leq X \leq 1$ ). აღნიშნულიდან გამომდინარე, ნაერთში Ca-ის და P-ის ფარდობა იმ შემთხვევისათვის, როდესაც  $X = 1$  შეადგენს 1,5-ს ( $Ca/P = 1,5$ ), ხოლო თუ X-ის მნიშვნელობა ნულია ( $X = 0$ ), მაშინ  $Ca/P = 1,67$ . ამავე დროს აპატიტის კრისტალური სტრუქტურა შესაძლებელია მოდიფიცირებული იყოს  $Ca^{2+}$ -ის ჩანაცვლებით  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  და სხვა ორვალენტიანი კატიონებით. ამავე დროს  $(PO_4)^{3-}$  სტრუქტურული დაჯგუფებას შეიძლება ჩანაცვლებული იქნას  $(SiO_4)^{4-}$  ან  $(CO_3)^{2-}$  დაჯგუფებებით. იგივე ხასიათის ცვლილებები შესაძლებელია HAp-ის სტრუქტურაში არსებული  $(OH)^-$  ჯგუფთან მიმართებაში, რომელიც ერთმუხტიანი  $Cl^-$ ,  $Br^-$  და განსაკუთრებით  $F^-$  ანიონებით ჩანაცვლება შეიძლება იყოს განხორციელებული. საგულისხმოა ასევე ის ცნობილი ფაქტი, რომ ორგანიზმის ძვლის ქსოვილში არსებული HAp-ში მკაფიოდ ფიქსირდება  $CO_3^{2-}$ -ის არსებობა. ასეთი ანიონები დაჯგუფების „შეღწევა“ ჰიდროქსიაპატიტის სტრუქტურაში იწვევს მისი სტრუქტურულ გისოსის დეფორმაციას და ამის ხარჯზე სტრუქტურული დეფექტების წარმოქმნას. წარმოქმნილ დეფექტურ სტრუქტურაში ადგილი აქვს ლოკა-

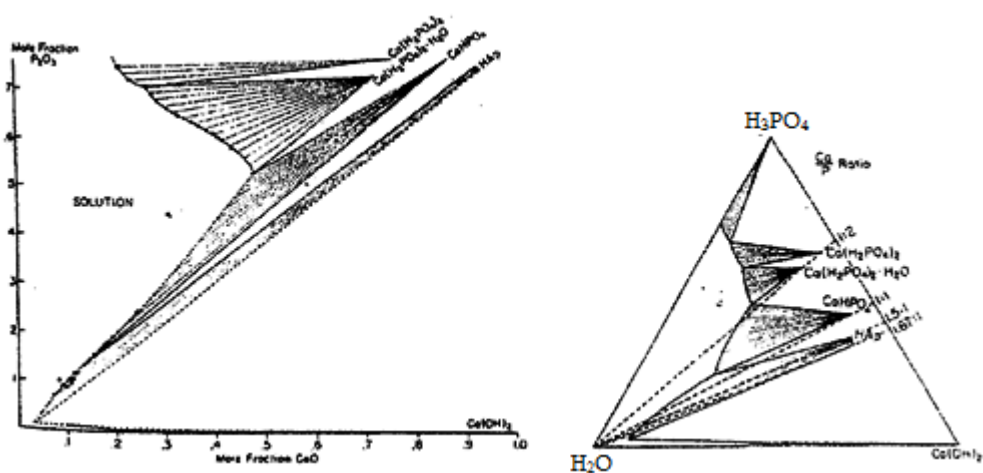


ლური ძაბვების არსებობას და ძვლის სიმტკიცის კლებას. გარდა ამისა  $CO_3^{2-}$  დაჯგუფების აპატიურ სტრუქტურაში მოხვედრა ე.წ. კარბონატაპატიტის წარმოქმნა) ცვლის ძვლის ქსოვილის ბიოაქტიურობას და ანელებს მისი განახლების პროცესის მსვლელობაში. ძვალი სუსტდება და ეს პროცესი მით უფრო ინტენსიურია, რაც მეტი ასაკისაა ადამიანი.

### 1.3.1. ჰიდროქსიაპატიტის „სველი“ მეთოდით მიღება

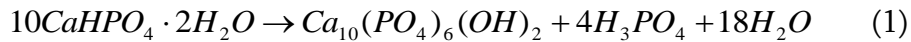
ჰიდროქსიაპატიტების ე.წ. სველი მეთოდით მიღება სირთულეს არ წარმოადგენს. ამისათვის საჭიროა სწორად შეირჩეს საწყისი ინგრედიენტები, მოხდეს წყლის (ხსნარის) საჭირო pH-ის დაცვა, განხორციელდეს ხსნარებში სინთეზის ჩატარება, მიღებული მასალა მოშორდეს სარეაგენტო გარემოს, გაშრეს და მიზნობრივად გამოყენებულ იქნას სასურველი ფრაქციულობის და კომპოზიციური მასალის შემადგენლის სახით.

ჰიდროქსიაპატიტის ნებისმიერი მეთოდით (სველი და მაღალტემპერატურული) მიღება ეფუძნება  $CaO - P_2O_5 - H_2O$  სისტემის ფაზურ დიაგრამას. მიღების ხერხიდან გამომდინარე (სველი მეთოდი) საჭირო ხდება დიაგრამის  $37^{\circ}C$ -ზე მიღებული იზოთერმული ჭრილის გამოყენება, რომელიც წარმოდგენილია მე-4 ნახაზზე.

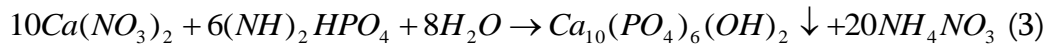
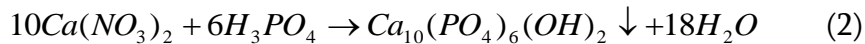


ნახაზი 4.  $CaO - P_2O_5 - H_2O$  სისტემის ფაზური დიაგრამის იზოთერმული ჭრილი ( $37^{\circ}C$ )

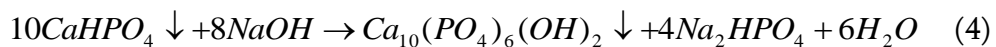
ორწყლიანი დიკალციუმფოსფატის ჰიდროქსიაპატიტი გარდაქმნა შემდეგი რეაქციის მიხედვით მიმდინარეობს:



რეაქციის შედეგად გამოიყოფა ორთოფოსფორმჟავა, რომელიც ორგანიზმის სუსტ ტუტე გარემოში ნეიტრალიზდება და აქედან წონასწორობა HAP-ის წარმოქმნის შესაძლებლობის უზრუნველყოფს. რაც შეეხება HAP-ის მიღებას - მისი მიიღება კალციუმის მარილების და ორთოფოსფორმჟავას ან მისი მარილების ურთიერთქმედების შედეგად, როდესაც სარეაქციო არეს pH 6-ს აღემატება (pH > 6)



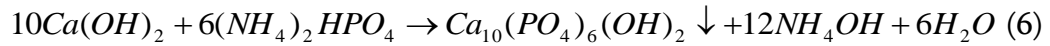
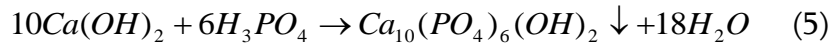
მოყვანილი „კლასიკური“ რეაქციების პროცესი ხანგრძლივია და მის საწყის ეტაპზე წარმოიქმნება ამორფული ხასიათის მასალა, ხოლო რამოდენიმე დღის შემდეგ ამორფული მასალიდან გამოკრისტალდება HAP-ი. ჰიდროქსიაპატიტის კრისტალების ფორმა ძალზე განსხვავებულია და შეიძლება წარმოდგენილი იყოს ღეროსებრი, ნემსისებრი, ბრტყელი ფირფიტის ან მომრგვალებული ფორმის ნაწილაკებით. HAP-ის კრისტალების ზომასა და ფორმასთანაა კავშირში მიღებული ჰიდროქსიაპატიტის ბიოაქტიურობა. ამავე დროს, HAP-ის მიღების ქიმიური პროცესის დასაჩქარებლად არსებობს კიდევ ერთი გზა – კალციუმის ფოსფატის ჰიდროლიზი ტუტე გარემოში:



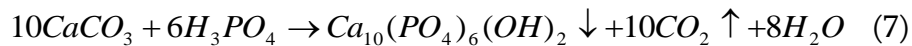
რეაქციები 1 – 3-ით მიღებულ ნალექს (ჰიდროქსიაპატიტი) რეცხავენ დეკანტაციით pH=7-მდე, შემდეგ გაფილტრავენ და აშრობენ ჰაერზე 100°C, რის შემდეგ ხოლმე ხდება ნალექის თერმული დამუშავება (1000°C, 2 სთ) - აგრეგაცია.

ჰიდრალიტიკური რეაქცია (4) საინტერესოა იმით, რომ მისი განხორციელებით შესაძლებელია თვითშემკვრადი ფოსფატური ცემენტების გამაგრების პროცესის წარმართვა.

არსებობს „კლასიკური“ სველი მეთოდების სხვა ჯგუფი, რომელსაც საწყის ინგრედიენტებად გამოიყენება  $Ca(OH)_2$  და ფოსფორის შემცველი (მაგ.,  $H_3PO_4$ ,  $(NH_4)_2HPO_4$ ) ან  $Ca_3(PO_4)_2$  და  $(NH_4)_3PO_4$ ) ნაერთები [37,38]:



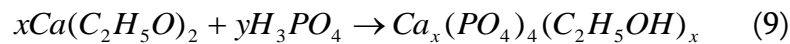
ასევე ცნობილია მეთოდი, როდესაც ჰიდროქსიაპატიტი მიიღება სველი მეთოდით  $CaCO_3$ -ის და  $H_3PO_4$  ურთიერთქმედების ხარჯზე [39]:



კლინიკური გამოყენებისათვის ძირითადად მოიხმარენ ულტრადისპერსიულ და მაღალი სისუფთავის ჰიდროქსიაპატიტს. ამ შემთხვევაში გამოიყენება ალკოქსილური ზოლ-გელ მეთოდი, რომელიც საწყის ეტაპზე მოითხოვს სუფთა Ca-ის და ეთანოლის ურთიერთ დუღილს (წყალბადის წარმოქმნით):



HAp-ის ამ გზით მიღების მეორე ეტაპზე ხორციელდება მიღებული კალციუმის ეთანოლის და ფოსფორმჟავას ურთიერთქმედების ხარჯზე:



პროცესის ბოლო მესამე ეტაპი მიღებული დანალექის ჰაერზე გამოწვას უკავშირდება, რის შედეგადაც მიიღება HAp-ის ფხვნილი.

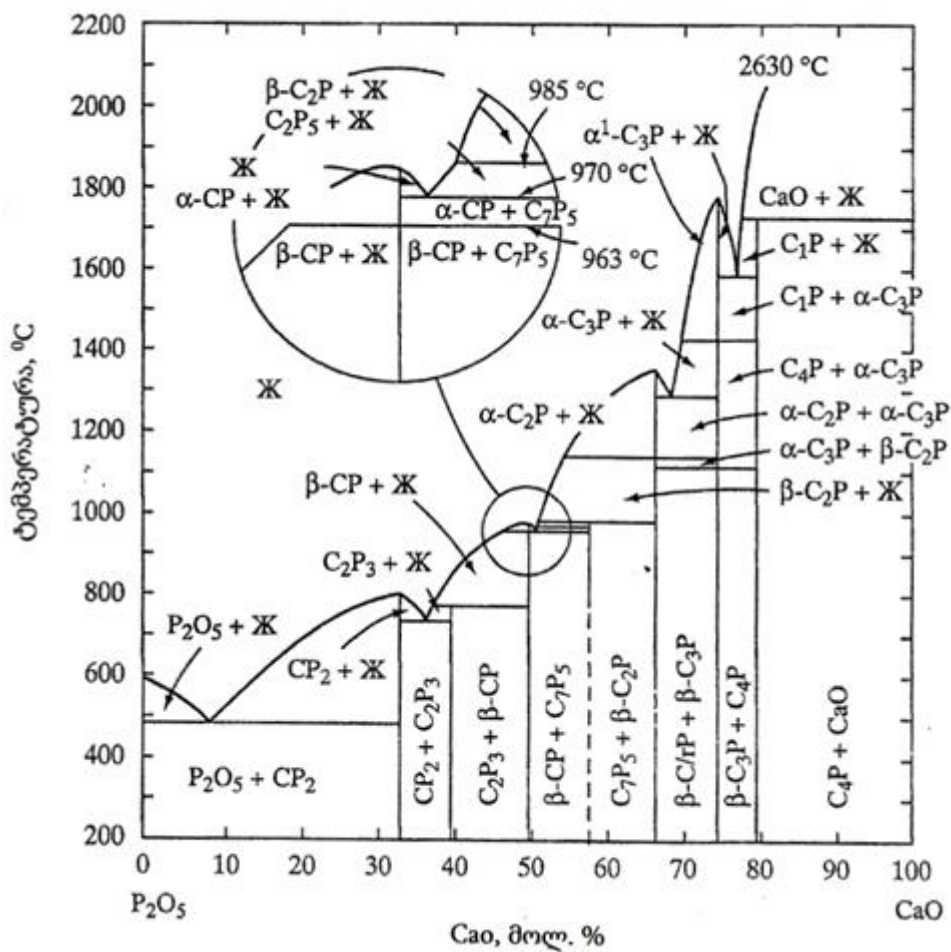
სხვადასხვა მიდგომით მოყვანილი მიღებული ჰიდროქსიაპატური ფხვნილი პრაქტიკულად ძნელად გამოსაყენებელია, ამიტომ მიმართავენ მათ საფუძველზე კომპოზიტების და სხვა სახის ჰიდროქსიაპატიტიანი მასალების მიღებას, რაც ცალკე ქვეთავის სახით იქნება წარმოდგენილი.

### 1.3.2. კალციუმის ორთოფოსფატების მიღება კერამიკული ტექნოლოგიით

წინა თავში, კალციუმის ორთოფოსფატების თვისებების განხილვისას, მოყვანილი იქნა არგუმენტაცია, კერძოდ ხსნადობასთან დაკავშირებული

მონაცემები, რომელთა თანახმად მედიცინაში გამოყენების თვალსაზრისით პერსპექტიულია სამკალციუმიანი ფოსფატი  $\beta$ -მოდულირებაში ( $\beta$ -TCP) და ჰიდროაქსიაპატივი (HAp). მათგან HAp შეიძლება მიღებული იქნას „სველი“ მეთოდით (იხ. თავი 3.1.1), ხოლო  $\beta$ -TCP ამ გზით არ მიიღება. ამავე დროს,  $\beta$ -TCP-ისა და HAp-ის მიღება შეიძლება „მშრალი“ მეთოდით, ანუ მაღალტემპერატურული კერამიკული ტექნოლოგიით [6, 26].

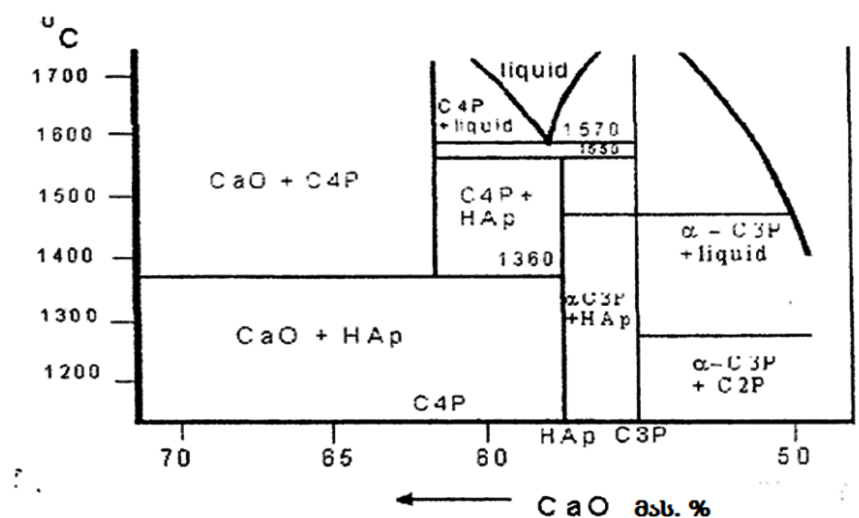
ამ შემთხვევაში კერამიკული მეთოდი გულისხმობს აღნიშნული სახეობის კალციუმის ორთოფოსფატების მიღებას დიფიზიური პროცესების და მყარფაზა რეაქციების გამოყენებით. ამისათვის აუცილებელი ხდება  $Ca^{2+}$  და  $[PO_4]^{3-}$ , შესაბამისად იონის და დაჯგუფების, შემცველი ნაერთებისაგან ნარეგების/კაზმების მომზადება და მათი გამოწვა  $1000^{\circ}C$ -ზე უფრო მაღალ ტემპერატურებზე.



ნახაზი 5. ფაზური წონასწორობის დიაგრამა  $CaO - P_2O_5$  სისტემაში

როდესაც საკითხი ეხება სამკალციუმიანი ორთოფოსფატის  $Ca_3(PO_4)_2$  მიღებას მაღალტემპერატურული სინთეზის საფუძველზე, აუცილებელი ხდება  $CaO - P_2O_5$  სისტემის ფაზური წონასწორობის დიაგრამის მონაცემთა გათვალისწინება. ორკომპონენტიანი  $CaO - P_2O_5$  სისტემის დიაგრამა წარმოდგენილია მე-5 ნახაზზე [6, 40].

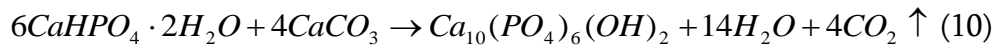
ჰიდროქსიაპატიტის სტრუქტურაში შედის  $(OH)^-$ -ჯგუფი, რომლის წყაროს წარმოადგენს სარეაქციო არეში (ატმოსფეროში) წყლის მოლეკულების, მაგრამ ორთქლის სახით არსებობა. ე.ი. შედეგის მისაღწევად საჭირო ხდება უკვე ნარჩენები  $CaO - P_2O_5 - H_2O$  სისტემის ფაზური წონასწორობის მაღალტემპერატურული უბნის გათვალისწინება.  $CaO - P_2O_5 - H_2O$  სისტემის შესაბამისი დიაგრამა წარმოდგენილია მე-5 ნახაზზე. რაც შეეხება ჰიდროქსიაპატიტს (HAp) მიღებას „მშრალი“ მაღალტემპერატურული კერამიკული მეთოდით – არსებობს რამოდენიმე მიდგომა. კერძოდ პირველი მეთოდით HAp-ის მიღება შესაძლებელია კალციუმის მარილების და  $H_3PO_4$ -ის ერთობლივი გამოწვით, ხოლო მეორე მეთოდით უკვე კალციუმის შემცველი მარილებიდან მიღებული ნარევების შედგენით:  $Ca_3(PO_4)_2$  და  $CaCO_3$ ;  $Ca_2P_2O_7$  და  $CaCO_3$ ;  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$  და  $CaCO_3$  და ა.შ. და მათი შემდგომი გამოწვით 900 – 1300°C-ზე [39, 41].



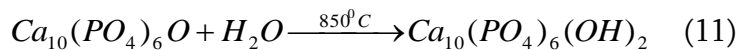
ნახაზი 6.  $CaO - P_2O_5 - H_2O$  სისტემის ფაზური წონასწორობის დიაგრამა (ფაზურ თანაფარდობათა სქემა  $P_{H_2O} = 500$  მმ ვერცხლისწყლის სვეტის წნევაზე)

მოყვანილ ნარევეებიდან დეტალურადაა შესწავლილი ბრუმიტისა ( $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ ) და კალციუმის კარბონატისაგან  $CaCO_3$  შედგენილ ნარევეებში მიმდინარე პროცესები ფართო ტემპერატურულ ინტერვალში (200 - 1200°C) [6, 41].

რეაქციის შეჯერებული სახე შემდეგია:



მაგრამ სტექიომეტრიული HAp-ის მისაღებად საჭიროა, რომ  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O / CaCO_3$  თანაფარდობა 1,5-ს შეადგენს და ასევე 1200°C-ზე ჩატარებული სინთეზის შედეგად მიღებული ოქსიაპატატიტის  $Ca_{10}(PO_4)_6O$  (OAp) გარდაქმნა HAp-ში, რაც მოითხოვს OAp-ის წყლის ორთქლის გარემოში დაახლოებით 850°C-ზე HAp-ში გარდაქმნას:

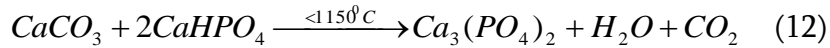


პრაქტიკულად მე-11 რეაქცია ჰიდროთერმალურ პროცესს წარმოადგენს და წყლის ორთქლის ჭარბი წნევით არსებობას მოითხოვს, რაც ართულებს ტექნოლოგიურ პროცესს. ამ ხერხით მიღებული HAp-კერამიკა გამოირჩევა მაღალი ბზარების წარმოქმნის უნარით და არასტაბილური მექანიკური მახასიათებლებით. ამავე დროს, მისი დაბალი ხსნადობა განსაზღვრავს მის დაბალ ბიოაქტიურობას და HAp კერამიკული იმპლანტის შეზრდა ძვლის ქსოვილთან ნელა ხდება. HAp-ის ბიოაქტიურობის გაზრდის მიზნით მას უმატებენ უფრო მაღალი ხსნადობის მქონე სამკალციუმიან ფოსფატს ( $\beta$ -  $Ca_3(PO_4)$ ) ან ცდილობენ მიიღონ ფორიანი HAp.

ცნობილია, რომ სამკალციუმიანი ფოსფატის  $\beta$ -მოდისფიკაცია ( $\beta$ -  $Ca_3(PO_4)$ ) წარმოადგენს  $CaO - P_2O_5$  სისტემის მაღალტემპერატურულ ფაზას, რომლის 1150°C-ზე უფრო მაღალ ტემპერატურაზე გადადის მაღალტემპერატურულ  $\alpha$ -  $Ca_3(PO_4)_2$ -ში:  $\beta - Ca_3(PO_4)_2 \xrightarrow{1150^\circ C} \alpha - Ca_3(PO_4)_2$ .

მაღალტემპერატურული  $\beta$  -  $Ca_3(PO_4)$  შეიძლება მიღებული იქნას მყარ ფაზური სინთეზის ორი გზით, რომლებიც აღწერილია ლიტერატურაში [42, 43].

პირველი გზა უშუალოდ  $CaO-P_2O_5$  სისტემის ფაზურ დიაგრამას უკავშირდება, მაგრამ საწყის ნარევეში  $CaO$ -ს შესატანად გამოიყენება  $CaCO_3$ , ხოლო კომბინირებული  $CaHPO_4$ -ის ნაერთის მარილის სახით  $CaO$  და  $P_2O_5$ :



მეორე გზა უკავშირდება  $Ca_3(PO_4)_2$ -ის უფრო დაბალ ( $\sim 800^{\circ}C$ ) ტემპურატურაზე სინთეზის განხორციელებას. ამისათვის თავდაპირველად განხორციელდა „სველი“ მეთოდით  $Ca_3PO_4$ -ის მიღება, რისთვისაც საწყის ინგრედიენტებად აღებული იქნა ამონიუმის ჰიდროფოსფატი –  $(NH_4)_2HPO_4$  და კალციუმის ნიტრატი  $Ca(NO_3)_2$ . კიდევ ერთი პირობა იმაში მდგომარეობს, რომ სარეაქციო გარემოს  $pH \approx 7$  უნდა შეადგენდეს და აღნიშნული მიიღწეოდა საჭიროების მიხედვით, ხსნარში  $NH_4OH$ -ის ან  $HNO_3$ -ის დამატებით. ოთახის ტემპურატურაზე რეაქციის შედეგად მიღებული ნალექი „ძველდებოდა“ 2 სთ-ის განმავლობაში, გამოეყოფოდა ხსნარს, შემდეგ ხდება ნალექის შრობა და გამოწვა არა უმეტეს  $900^{\circ}C$ -ზე, რის შედეგად მიიღება  $\beta$ -TCP.

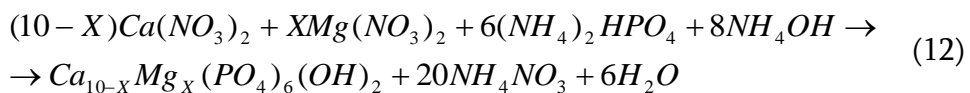
უნდა აღინიშნოს, რომ რეაქცია (10)-ის მიხედვით განხორციელებული სინთეზის პროცესში მიღწევადია კომპოზიციური, კერძოდ HAp-ის და  $\beta$ - $Ca_3PO_4$ -ის შემცველი მასალის მიღება, რაც შესაძლებელი ხდება  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O / CaCO_3$  თანაფარდობის 1,5-დან 2,0-მდე ინტერვალში რეგულირებით, ნარევის წინასწარი წმინდა დაფქვით და ოთხსაათიანი სინთეზით  $1000 - 1100^{\circ}C$ -ზე [44].

### 1.3.3. კატიონ- და ანიონჩანაცვლებული ორთოფოსფატების მიღება

ძვლის და კბილის ქსოვილში, მინარევი ელემენტების სახით, წარმოდგენილია  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$  და  $K^+$ , რომლებიც მნიშვნელოვან გავლენას ახდენენ ქსოვილის ნორმალურ ფუნქციონირებაზე. გარდა აღნიშნულისა, ორთოფოსფატებისათვის ანტიბაქტერიული და ფუნქციონალური თვისების მისა-

ნიჭებლად მიზანშეწონილად მიიჩნევენ მათ შემადგენლობაში ვერცხლის ( $Ag^+$ ), სპილენძის ( $Cu^{2+}$ ) და თუთიის ( $Zn^{2+}$ ) შეყვანას [16, 45, 46].

ორვალენტიანი  $Mg^{2+}$  და ერთვალენტიანი  $Na^+$  და  $K^+$ , ორთოფოსფატებში შესაყვანად ჰიდროქსიაპატის მისაღებად შესაბამის სარეაქციო ხნარებში შეიტანება წყალში გახსნილი შესაბამისი შედგენილობის ( $Mg(NO_3)_2$ ,  $NaNO_3$ ,  $KNO_3$ ) ნიტრატები HAp-ის მიღების ერთ-ერთი გზა შემდეგი რეაქციის მიხედვით მიმდინარეობს:



მაგრამ აქ ადგილი არ აქვს ისეთ გარემოებას, რომ Ca-ის ჩანაცვლებაში მონაწილე ჩამოთვლილი კატიონები ახდენენ HAp-ის სტრუქტურის დესტაბილიზაციას. აღნიშნულის მიზეზად მიიჩნევენ  $Ca^{2+}$ -ის რადიუსმა და  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$  და  $K^+$ -კატიონების რადიუსებს შორის არსებულ სხვაობად. აქედან მე-12 განტოლებაში X-ის მნიშვნელობა (ატ. %) შემდეგ ზღვარშია დასაშვები:  $0,1 < X \leq 1,0$  [47].

**ცხრილი 7. დალექვით მიღებული HAp და FAp რიგი თვისება**

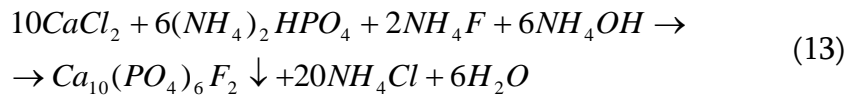
აბრევიატურა	დასახელება	ქიმიური ფორმულა	Ca/p (იონური ფარდობა)	ხსნადობა (-lg(Ks))		ხსნარებში pH-სტაბილურობა (25°C)
				25°C	37°C	
HAp	ჰიდროქსიაპატიტი	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	1,67	116,8	117,2	9,5-12,0
EAP	ფთორაპატიტი	$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$	1,67	120,0	119,0	12,0

ანიონჩანაცვლებული ჰიდროქსიაპატიტებისაგან (HAp) ყველაზე პერსპექტიულად არის მიჩნეულია ფთორაპატიტი (FAP), რომელიც ჰიდროქსიაპატიტთან თვისებათა მსგავსებას ავლენს (ცხრილი 7). ამავე დროს FAp ხსნარებში უფრო მაღალი სტაბილურობით ხასიალდება, კერძოდ pH = 7 – 12 ინტერვალში, როდესაც HAp-სათვის სტაბილურობა უფრო ვიწრო ინტერვალში ვლინდება (pH = 9,5 – 12,0). FAp-ის მიღება სირთულეს არ წარმოა-



დგენს, რადგან HAp-ში  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  ჰიდროქსილური  $OH^-$  ჯგუფები ადვილად ჩანაცვლება  $F^-$  -იონით და წარმოიქმნება  $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$  შედგენილობის ნაერთი - FAp.

ცნობილია FAp -ის ფხვნილის მიღების არა ერთი მეთოდი და მათგან ყველაზე გავრცელებულია - მისი ხსნარში გამოლექვა, რაც შემდეგი რეაქციის მიხედვით მიმდინარეობს:

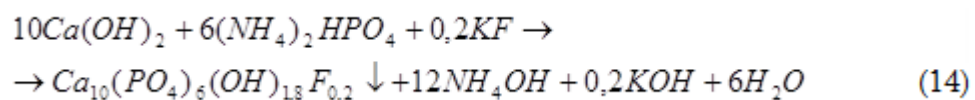


ხსნარში ნალექის სახით მიღებული FAp-ი გამოიყოფა ვაკუუმის ფილტრის მეშვეობით, ირეცხება წყალში, შრება და შემდეგ გამოიწვევა  $500^\circ C$ -ზე. შემდგომი ეტაპი წარმოადგენს მასალის დაფქვას და ფრაქციებად დაყოფას [47].

HAp-ის და FAp-ის შემცველი მასალისათვის, რომელიც მიიღება HAp-ის დალექვით უკვე იმავე ხსნარში დალექილ HAp-ის ნაწილაკზე, არსებობს მეთოდები, რომელთა გამოყენებით შესაძლებელი ხდება HA -ის და FAp-ის შრეებით შემდგარი ნალექის მიღება [48, 49]

მშრალი ხერხით მიღებულ კერამიკაში ფტორის უკეთესი განაწილებისათვის შემუშავებულია მეთოდი, რომლის შედეგად ხდება HAp-ში ჰიდროქსილური  $OH^-$  ჯგუფის მხოლოდ 10%-ის ჩანაცვლება  $F^-$  -იონით, რომელიც მოყვანილია [48, 49].

ამ მეთოდის მიხედვით წარიმართება შემდეგი სახის რეაქცია:



მიღებული ე.წ. ჰიდროფტორაპატიტის გელი, გარეცხვის შემდეგ შრებოდა  $85-90^\circ C$ -ზე, რის შემდეგ გამოიწვევა  $1000^\circ C$ -ზე 30 წუთის განმავლობაში [47, 49].

რაც შეეხება ფხვნილების / ნარეგების შეცხოვის პროცესს, რომლებიც აქტიურად გამოიყენება „სველი“ და „მშრალი“ მეთოდებით მიღებული

ორთოფოსფატების საბოლოო დამუშავებისას, მისი საფუძვლები დეტალურადაა განხილული არა ერთ ნაშრომში [30, 31].

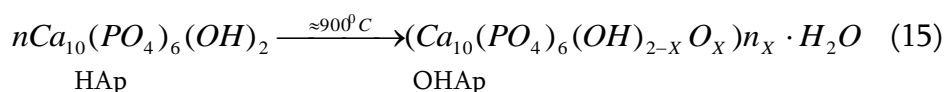
თავისი საბოლოო შედეგიდან გამომდინარე, ზოგადად შეცხოების პროცესი შეიძლება განხილულ იქნას როგორც ფხვნილოვანი მასების ნაწილაკების გამკვრივება და კონსოლიდაცია/აგრეგაცია. შეცხოების პროცესი ფართოდ გამოიყენება მრავალფეროვანი კერამიკული მასალების ტექნოლოგიაში. ასეთი პროცესის ჩატარებას მოითხოვს სამედიცინო დანიშნულების მასალებიც, რადგან მათ უნდა გააჩნდეს საკმარისი მექანიკური სიმტკიცე [50,51].

შეცხოების პროცესის მიმდინარეობაში გამოყოფენ რამოდენიმე ძირითად მახასიათებელ ეტაპს:

- მასალის გამკვრივება, რაც უკავშირდება ფორების რაოდენობის და ზომების ცვლას;
- რეკრისტალიზაცია, რაშიც იგულისხმება საწყისი მასალების შერწყმის, მათი ფიზიკურ-ქიმიური გარდაქმნის და რიგი ახალი ნაერთების წარმოქმნა-შეცხოების – თხევადი (ამორფული) მინისებრი ფაზის წარმოქმნა, ქიმიურ რეაქციათა სრული წარმართვა, პოლიმორფული გარდაქმნების დასრულება;
- შედეგად წარმოქმნილი მასალის სტრუქტურაში ნარჩენი ძაბვების შემცირება ან სრულად გათანაბრება.

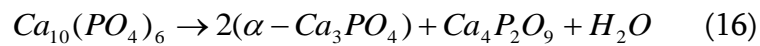
ოთხივე ეტაპის გასათვალისწინებელი ხდება, როდესაც კალციუმის ორთოფოსფატები (მაგ.,  $\beta$ -TCP და HAp) მიიღება მშრალი ანუ მაღალტემპერატურული სინთეზის მეთოდით. როდესაც ხდება „სველი“ მეთოდით ორთოფოსფატების მიღება, მაშინ საკმარისი ხდება პირველი ორი ეტაპის განხორციელება [6];

HAp-ის შედგენილობის ფხვნილის შეცხოებით შესაბამისი კერამიკის მიღება ორი მიზეზით რთულდება. პირველი მათგანი  $OH^-$  - რადიკალების „დაკარგვას“ უკავშირდება და ამ დროს HAp გადადის „ოქსი HAp-ში“:

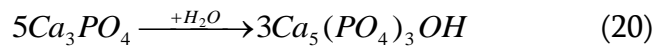


მე-15 რეაქციაში, რომელიც წყლის ორთქლის გარეშე ჰაერზე მიმდინარეობს და უკვე 900°C-ზე იჩენს თავს,  $n_x$ -ით აღინიშნება წყლის მოლეკულის შედეგად წარმოქმნილი ვაკანსია. ამავე დროს X-ის მნიშვნელობა ყოველთვის ერთზე ნაკლებია ( $X < 1$ ).

უფრო მაღალ (1200– 1500°C) ტემპერატურაზე ორთქლის გარეშე HAp-ის დეჰიდრატაციის პროცესის გაგრძელებას წარმოადგენს HAp-ის დაშლა, რომლის ქიმიზმის რეაქცია წარმოდგენილია (16)-ის სახით:

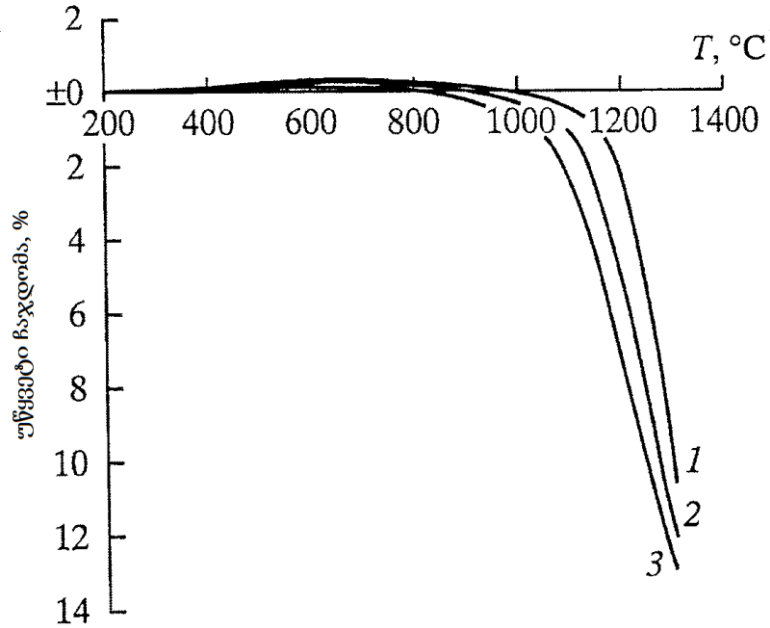


თუ გამოწვისას ატმოსფეროში წყლის ორთქლის სიჭარვა, მაშინ პროცესი შეიძლება შექცევადი გახდეს:



ჰიდროქსიაპატის წმინდა მარცლოვანი ფხვნილების გამკვრივების დასაჩქარებლად და შეცხოვის ტემპერატურის დასაწევად მიმართავენ HAp-ის შესაცხოზად აღებულ ფხვნილს (დაახლოებით 1 მკმ ზომის) ხშირად უმატებენ  $Na_3PO_4$ -ს. ეს დანამატი უზრუნველყოფს ფხვნილის ჩაჯდომა-გამკვრივების პროცესის უფრო დაბალ ტემპერატურაზე დაწყებას. კერძოდ, საწყის HAp-ზე 1 და 2%  $Na_3PO_4$ -ის დამატება უზრუნველყოფს ფხვნილოვანი ნიმუშების ჩაჯდომა-შეცხოვის დაწყებას 750–1000°C ტემპერატურულ ინტერვალში [52].

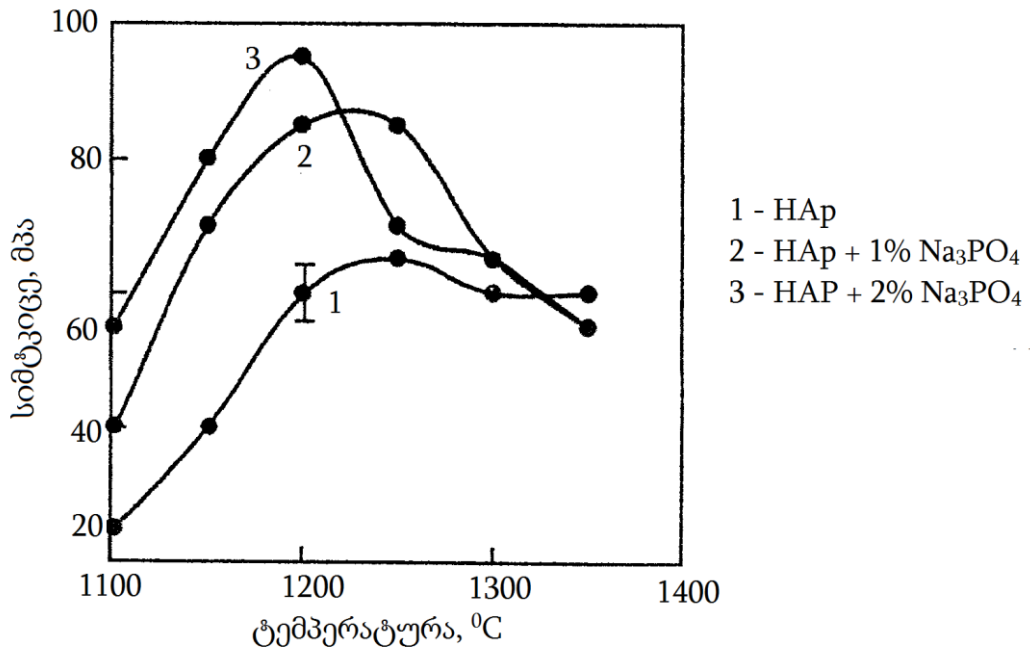
მე-7 ნახაზზე წარმოდგენილი მრუდების სვლის ანალიზით (დამოკიდებულება „ჩაჯდომა - ტემპერატურა“) შეიძლება ითქვას, რომ  $Na_3PO_4$ -ის HAp-ში დამატებით შესაძლებელია 70 – 130°C უფრო დაბალ ტემპერატურაზე ექვივალენტური ჩაჯდომის ხარისხის მიღწევა, თუმცა ჩაჯდომის (შეცხოვის) უმაღლესი მნიშვნელობები მაინც მაღალ ტემპერატურებს (დაახლოებით 1300°C) საჭიროებს. გამოთქმულია მოსაზრება, რომ 750 – 1000°C შეცხოვის ტემპერატურულ ინტერვალში ადგილი აქვს მარცვლებზორისი ზედაპირული დიფუზიური პროცესების მიმდინარეობას, რომელსაც თან ახლავს ნაწილაკების მოსალოდნელი სფეროიდიზაციას [50].



ნახაზი 7. შეცხოვის პროცესში HAp-ის და მისი  $Na_3PO_4$ -თან ნარევის უწყვეტი ჩაჯდომის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე  
 1. HAp; 2. HAp + 1%  $Na_3PO_4$ ; 3. HAp + 2%  $Na_3PO_4$ ;

ამავე დროს, დადგენილია, რომ HAp-ის და მისი 1 და 2%-ანი  $Na_3PO_4$ -ის დამატებით მიღებული ნარევები 1200°C და უფრო მეტ ტემპერატურებზე იძლევა იზომეტრული ფორმის კრისტალებს, რომელთა საშუალო ზომა იცვლება 2,2-დან 10,9 მკმ-დე.

აქედან, HAp-ის შეცხოვის პროცესზე ეფექტურ გავლენას ახდენს  $Na_3PO_4$ -ის დამატება, რაც როგორც შეცხოვის ტემპერატურის დაწვევის ასევე შეცხოვნილი ნაწილაკების ზომების ზრდას განსაზღვრავს. ამავე დროს, ადგილი აქვს შეცხოვნილი ნაწილაკების სიმტკიცის ზრდას, რომლის მაქსიმუმი 1200–1250°C-ზე მიიღწევა, მაგრამ ყველა შემთხვევაში HAp-ში  $Na_3PO_4$ -ის დამატება (განსაკუთრებით 2%-ის ოდენობით) უზრუნველყოფს უფრო მაღალი სიმტკიცის მქონე HAp-ის მიღებას (ნახაზი 8).



**ნახაზი 8. შეცხოვის ტემპერატურის გავლენა HAp-ის ნიმუშების სიმტკიცეზე**

მნიშვნელობით მეორე ფტორკალციუმაპატიტან (FHAp) მიმართებაში, ასევე იქნა დადგენილი, მისგან და HAp-ის მონაწილეობით შედგენილი ნარევიდან მაღლტემპერატურული გამოწვით კერამიკის მიღებისას, ტემპერატურის გავლენა შეცხოვის პროცესზე. აღინიშნება, რომ HAp-ის და 2% FHAp -ის ნარევისათვის შეცხოვის პროცესის ინტენსივობა შესამჩნევია უკვე 2% FHAp დამატებისას. შეცხოვის (რეკრისტალიზაციის) პროცესი იწყება 1150°C და 1300°C -ზე და პრაქტიკულად მთავრდება 10-15 მკმ ზომის კერამიკული (შეცხოვილი) მარცვლების მიღებით. მიღებული მარცვლები ხასიათდებიან მაღალი ზოგადი ფორიანობით, რაც 30%-მდე შეიძლება იყოს [6, 49].

შეცხოვის პროცესის ინტენსიფიკაცია შესაძლებელია ასევე HAp-ზე ფოსფატური ან სილიკატური მინის დამატებით. ამ შემთხვევაში ხდება მინისაგან დაბალ ტემპერატურებზე თხევადი ფაზის წარმოქმნა და ამასთან HAp-ის (ასევე FHAp-ის) ფხვნილების მექანიკური სიმტკიცის და რაც მთავარია ბიოაქტიურობის გაზრდა. ეს უკანასკნელი გამოწვეული იმით, რომ ასეთი კერამიკის ფიზიოლოგიურ ხსნარებში დაყოვნებით, მის ზედაპირზე წარმოიქმნება ამისათვის სასურველი აპატიტის აქტიური ფენა [53, 54].

### 1.3.4 ბიომინა და ბიომინაკრისტალური მასალები

ბიომინის და ბიომინაკრისტალური მასალების მიღება სრულად ეფუძნება ზოგადად მინის და მინაკრისტალური მასალების] მიღების არსებულ მიდგომებს და მეთოდებს [55 – 63].

კარგადაა ცნობილი, რომ ფართოდ გავრცელებული მინის სახეობა (ფურცლოვანი, ტარა და სხვ.). საწყის მდგომარეობაში წარმოადგენს ნაღობს, რომელიც შეიცავს ძირითადად სამ აუცილებელ ოქსიდს ( $Na_2O$ ,  $CaO$ ,  $SiO_2$ ) და ასევე სხვა თვისებათა მაკორექტირებელ ოქსიდებს ( $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ), დანამატების სახით.

ბიოლოგიურად აქტიური მინების შედგენილობაში, როგორც წესი წარმოდგენილია ოთხი ოქსიდი:  $Na_2O$ ,  $CaO$ ,  $SiO_2$  და  $P_2O_5$ ). ამ შემთხვევაშიც ხშირად მიმართავენ დანამატების შეტანას, კერძოდ შემდეგ ნაერთებს, ოქსიდების სახით:  $K_2O$ ,  $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $B_2O_3$ , ხოლო მინის მინაკრისტალურ მასალაში გარდაქმნის უზრუნველსაყოფად დამატებით შეიყვანება  $TiO_2$  და ასევე ფთორშემცველი ნაერთები ( $CaF_2$ ,  $Na_3AlF_6$ ,  $Na_2SiF_6$ ).

უნიკალური და პერსპექტიული მასალა-ბიომინა 1969 წელს შექმნა ამერიკელმა მეცნიერმა ლარი ჰენჩმა. მისმა გუნდმა დაადგინა, რომ ადამიანის ძვალთან ჰიდროქსიაპატიტი წარმოქმნის მტკიცე კავშირს, რადგან ეს ნაერთი შედის ძვლების შემადგენლობაში. ასევე დადგინდა, რომ HAp-ი ასტიმულირებს ოსტეოგენეზის და განსაკუთრებულ ფუნქციას ასრულებს ორგანიზმში მიმდინარე კალციუმ-ფოსფატურ მიმოცვლაში, რაც დეტალურად არის აღწერილი [5, 64, 65].

ლ. ჰენჩის მიერ ჯერ კიდევ 1969 წელს მიღებული იქნა ბიომინა, რომელშიც კომპონენტთა (ოქსიდთა) შემცველობა შეადგენდა:  $SiO_2$  (45 %),  $Na_2O$  (24,5 %),  $CaO$  (24,5),  $P_2O_5$  (6). ამ „პიონერ“ მინას მიენიჭა „Bioglass 45S5“ დასახელება. აღნიშნული შედგენილობის მინის პირველი „კლინიკური“ გამოცდა ვირთხებზე ჩაატარა ფლორიდის უნივერსიტეტის ორთოპედიური ქირურგიის კათედრის პროფესორმა თედ გიდლიმ, რომელმაც დაასაბუთა,

რომ ძვალთან კონტაქტში მყოფი (6 კვირა) იმპლანტის (ბიომინის) მოცი-  
ლება პრაქტიკულად შეუძლებელი გახდა [66].

ბიოაქტიური მინის აღმოჩენის შემდეგ ბიომასალების შექმნის სპეც-  
იალიზირებული ორგანიზაციები ჯერ ამერიკის შეერთებულ შტატებში  
(1974 წ), ხოლო შემდგომ ევროპაში (1976 წ) ჩამოყალიბდა შესაბამისი  
დასახელებით: „ The Society for Biomaterials,“ და „The European Society for  
Biomaterials“ [ 67, 68].

პირობითად ბიომინის მიღება - განვითარება ოთხ ეტაპად შეიძლება  
იქნას წარმოდენილი, როგორც ეს წარმოდგენილია შესაბამის ლიტერა-  
ტურაში [69].

ეს ეტაპებია:

1. აღმოჩენათა ეტაპი(1969 – 1979 წ.წ.);
2. კლინიკური გამოყენების ეტაპი (1980 - 1995 წ.წ.);
3. ქსოვილის რეგენერაციის ეტაპი (1995 – 2005 წ.წ.)
4. ინოვაციური კვლევების ეტაპი (2005 და მომდევნო წლები).

უნდა აღინიშნოს, რომ წინა საუკუნის 80-იან წლებამდე ბიომინის  
გამოყენების მხრივ კვლები მიმართული იყო მათი გამოყენებით ძვლების  
დეფექტების აღმოფრავში, კერძოდ ორთოპედიაში და სტომატოლოგიაში.  
შემდგომმა კვლევებმა გამოავლინა ბიომინის კიდევ ერთი მნიშვნელოვანი  
მახასიათებელი, რომელიც უკავშირდება მის დეგრადაციას და ხსნადობას.  
აღმოჩნდა, რომ ბიომინის ხსნადობისას წარმოქმნილ პროდუქტებს შეუძ-  
ლიათ როგორც ოსტეოგენეზის (ძვლის წარმოქმნის), ასევე ჰონდროგენეზის  
(ხტილს წარმოქმნის) პროცესების სტიმულაცია.

ლ. ჰენჩის თანმიმდევრები ძირითადად მუშაობენ მის მიერ მიღებულ  
„Bioglas 45S5“ შედგენილობის მინის მოდიფიცირებაზე, ე.ი. სისტემაში  
 $Na_2O - CaO - SiO_2 - P_2O_5$  სილიკატური ფუძის მინის შედგენილობის კორ-  
ექტირებაზე, რის შედაგად 45S5 შედგენილობის გარდა მიღებული იქნა ბიო-  
აქტიური მინის რიგი საბაზო შედგენილობა და მათ შორის:

- 58S : 58 %  $SiO_2$  + 33%  $CaO$  + 9%  $P_2O_5$  ;

- 70S30C : 70 %  $SiO_2$  + 30 % CaO;
- S53P4 : 53 %  $SiO_2$  + 23 %  $Na_2O$  + 20 % CaO + 4 %  $P_2O_5$ .

45S5 და მისი მსგავსი სილიკატური ფუძის მინისებრი კომპოზიციები გამოყენებული იქნა მილიონზე მეტ პაციენტზე, მათ გააჩნიათ რიგი ნაკლოვანება, რომელიც ძირითად ტუტე ოქსიდთა მაღალი შემცველობით არის გამოწვეული [69].

ნაკლოვანებებიდან ძირითადად გამოყოფენ:

- ხსნადობის მაღალი სიჩქარე, რაც რეზისორბციული პროცესების ჩქარ მიმდინარეობას იწვევს, ხოლო ამის ხარჯზე ირღვევა ძვლის ქსოვილის წარმოქმნის ბალანსი და ძვალსა და იმპლანტს შორის წარმოიქმნება არასასურველი ღრეჩო :

- შეცხოვისადმი დაბალი მიდრეკილება (გამინების მოკლე ტემპერატურული ინტერვალი  $\sim 550^{\circ}C$  -ზე) და ნაადრევი კრისტალიზაცია ( $\sim 600-620^{\circ}C$ ), რაც ხელშემშლელი ფაქტორებია შეცხოვით მისი ფხვნილისაგან დამზადებული ნაწარმის გამკვრივება და მექანიკური თვისებების ზრდისათვის:

- ნატრიუმის იონების დიდი რაოდენობით გადასვლა ძვალ-იმპლანტის შეუღლების ფიზიოლოგიურ გარემოში:

- გართულებულია ფოროვანი სტრუქტურების შექმნა, რაც საჭიროების შემთხვევაში გამოსახავს იმპლანტის დამატებით სამკურნალო საშუალებით დატვირთვას,

ლ. პენჩის 45S5 მინის ნაკლოვანობების აღმოსაფხვრელად, შექმნილი იქნა მცირეტუტიანი და ტუტე არშემცველი მინები, რომელთა საფუძველს წარმოადგენენ: დიოფსიდი [ $CaMg(Si_2O_6)$ ], კალციუმის ფთორფოსფატი (FAp) და სამკალციუმიანი ფოსფატი (TCP), ამასთან აღებული სხვადასხვა პროპორციებით. ცნობილია შედგენილობა ინდექსით 70-Di-10FAp-20TCP, რომელიც დამაიმედებელია ნებისმიერი ფორმის და ფორიანობის იმპლანტის მიღების საქმეში [70].



კიდევ ერთ პერსპექტიულ მიმართულებად მიიჩნევენ ბიომინების სინთეზს  $Na_2O - CaO - B_2O_3 - SiO_2 - P_2O_5$  კომპოზიციაში, რომელშიც  $SiO_2$ -ის ნაწილობრივ ან სრული ჩანაცვლება ხდება  $B_2O_3$ -ით [71].

კარგადაა ცნობილი და ეს სრულად მიესადაგება ძვლის ქსოვილის ხელოვნურად მიღებული მინის მეშვეობით აღდგენის პროცესს, რომ *in vivo* პროცესის შესწავლა მოითხოვს შედეგების ვიზუალიზაციას. აღნიშნულმა ფაქტორმა განაპირობა ბიოაქტიური მინების კლასიკური შედგენილობის დახვეწა - მათთვის რენტგენკონსტრისტულობის მინიჭება. ამისათვის მათში შეტანილი იქნა რენტგენკონსტრისტული კომპონენტი - სტომატოლოგიაში ორი შედგენილობის მინებისათვის გამოყენებული იქნა BaO (10-20 %), ხოლო ტრავმატოლოგიაში და ორთოპედიაში გამოყენებული მინების შედგენილობაში, სხვა ოქსიდების ხარჯზე (ძირითადად  $SiO_2$ -ის და CaO-ს) 20-30 % SrO ან  $WO_3$  იქნა შეყვანილი [72].

უნდა აღინიშნოს ბიომინის მიღების ხერხების მრავალფეროვნება: ფხვნილოვანი და ზულ-გელი მეთოდი, შესაბამისი შედგენილობის ნადნობების გადაცივება ან წრთობა, თვითგავრცობადი მაღალტემპერატურული სინთეზი და მიკროტალღური დასხივება [73-75].

ლ. პენჩმა თავისი ცნობილი 45S5 შედგენილობის მინა მიიღო როგორც ნადნობის წრთობით, ასევე ზულ-გელ მეთოდით - შემდგომი შეცხობით.

ფხვნილოვანი მეთოდის არსი მდგომარეობს უკვე მზა მასალის ფხვნილის მომზადებაში, ნამზადის დაწნეხვით მიღებაში და თერმულ დამუშავებაში-სხვადასხვა დობით შეცხობაში. ხშირად გამოიყენებენ ცხელ წნეხვას ან იზოსტატიკურ წნეხვას.

ზოლ-გელ მეთოდი სრულად ეფუძნება ქიმიურ პროცესებს, რომლის შედეგად მიიღება ზოლ-გელ სტრუქტურის ნივთიერება. ამ შემთხვევაში ძირითადად მიმდინარეობს  $SiO_2$ -ის ჰიდროლიზი და კოლოიდალური ხსნარის მიღება, რომლის შემდგომი კონდენსაციით მიიღება სილიკოგელის სტრუქტურის მასალა, ხოლო მომდევნო თერმული დამუშავებით - შესაბამისი ფორმის და სტრუქტურის ბიომინა.

მიკროტალღური მეთოდის გამოყენებით პრეკურსორსი იხსნება წყალში და თავსდება ულტრაბგერით აბაზანაში, მიღებული ფხვნილი შრება და გამოიწვება.

საბაზო ბიომინების შედგენილობების დამატებითი კორექტირებით და მათი სპეციალური თერმული დამუშავებით მიღებული იქნა ბიოლოგიურფად აქტიური მინაკრისტალური მასალები, რომელთა ძირითადი ნაირსახეობა და მახასიათებელის თვისებები ჩვენს მიერ აღებულია შესაბამის წყაროდან და წარმოდგენილია მე-8 ცხრილში [25].

ცხრილში წარმოდგენილი ბიომინაკრისტალური მასალების (ბიოსიტალი, ბიოკერამი) მიღების საფუძველს წარმოადგენს მინის მიმართული კრისტალიზაციის თეორია. მინის შედგენილობისა და თერმული დამუშავების რეჟიმის ცვლით შესაძლებელი ხდება მინიკრისტალური მასალის ფაზური შედგენილობის (კრისტალების სახეობა. მათი რაოდენობა, კრისტალური და მინისებრი ფაზების თანაფარდობა) და სტრუქტურის (კრისტალების ზომები და განლაგება-მიმართულება) და შესაბამისად თვისებების მიზანმიმართული რეგულირება [61, 62].

ცნობილია, რომ ბიომინაკრისტალურ მასალაში Ca/P ფარდობა განსხვავებული შეიძლება იყოს და, როგორც წესი, ის არ ემთხვევა ჰიდროქსიაპატში არსებულ თანაფარდობას ( $Ca/P=1,67$ ). მინაში შემცველობიდან გამომდინარე,  $P_2O_5$  სხვადასხვა შედგენილობის მინებში შეიძლება წარმოდგენილი იყოს როგორც მინის წარმომქმნელი, ასევე მამოდიფიცირებელ კომპონენტად.

სილიკატური ფუძის ბიომინებში ძირითადი მინის წარმომქმნელი არის  $SiO_2$ , ხოლო ბიოაქტიურობის გამოვლენა ხდება მაშინ, როდესაც მისი შემცველობა 46 – 55 მოლ %-ს შეადგენს, ხოლო  $P_2O_5$ -ის 4-10 %-ის ზღვრებში.

რაც შეეხება კატიონ-მოდიფიკატორებს, ბიომინებში ისინი ძირითადად  $Na_2O$  და იშვიათად  $K_2O$ -ს სახით არიან წარმოდგენილი. მაგრამ არსებობს უტუტო მინები, მაგ. Cenabone, რომლებიც იძლევიან ბიომინიკრისტალურ მასალას (ცხრილი 8).

ცხრილი 8. ბიომინაკრისტალური მასალები და მათი დახასიათება

N	დასახელება	საწყისი სისტემა (+ დანამატები)	ძირითადი კრისტალური ფაზა	მექანიკური თვისებები*	ქვეყანა
1	Geravital	$CaO - P_2O_5 - SiO_2$ (+ $Na_2O, K_2O, MgO$ )	აპატიტი	ნღ ≤ 150 მპა	გერმანია
2	Gerabone	$CaO - P_2O_5 - SiO_2$ (+ $MgO, CaF_2$ )	აპატიტი; ვოლასტონიტი	ნღ = 178 მპა ნკ = 1060 მპა E = 117 გპა	იაპონია
3	Bioverit	$Na_2O - MgO - CaO -$ $- Al_2O_3 - SiO_2$ (+ $P_2O_5, F_2$ )	აპატიტი ფლოგოპიტი	ნღ = 140- 180 მპა	ჩინეთი
4	BGC	$MgO - CaO - SiO_2 -$ $- P_2O_5$ (+ $B_2O_3, Al_2O_3, Na_2O$ )	აპატიტი ვულასტონიტი	ნღ = 140 მპა E = 95,5 გპა H = 6400 მპა	დსთ
5	ფტორაპატიტური	$CaO - MgO - SiO_2 -$ $- P_2O_5$ (+ $CaF_2$ )	ფტორაპატიტი	ნღ=150-180 მპა H=4000 - 5000 მპა	დსთ
6	ბიოაქტიური „KΦ”	$CaO - Al_2O_3 - P_2O_5$ (+ $TiO_2, ZrO_2$ )	კალციუმის დიფოსფატი	ნღ = 100 - 160 მპა H = 4500- 5000 მპა	დსთ
7	ბიოაქტიური მინაკერამიკა	$CaO - Al_2O_3 - P_2O_5$ (+ $TiO_2, SnO_2, Na_2O,$ $LiF$ )	კალციუმის ფოსფატი შპონელი ვოლასტონიტი	ნღ = 60 - 70 მპა	დსთ
8	ბიოაქტიური	$K_2O - CaO - Al_2O_3 -$ $- SiO_2 - P_2O_5 - F$	ფტორაპატიტი ტრიკალციუმფოსფატი	ნკ = 190 - 240 მპა	დსთ
*: ნღ-სიმტკიცე ლუნვაზე; ნკ- სიმტკიცე კუნშცაზე; E -დრეკადობის მოლული; H - მიკროსისაღე					

ნარევი  $B_2O_3$ -ს შემცველი ორგანული ნაერთის თანაობით განხორციელდა სინთეზი, რომლის საბოლოო შედეგს წარმოადგენდა ბორშემცველი ბიომინის მიღება და ამასთან წინასწარ განსაზღვრული ფორმების

მქონე ნამზადის (მაგ., ფირფიტა, მასიური და ფოროვანი სტრუქტურით და სხვ.) სახით.

#### 1.4. კალციუმფოსფატების საფუძველზე მიღებული მასალების გამოყენების პერსპექტიულობა

##### 1.4.1. ბიოკერამიკული მასალები

ბიოკერამიკული მასალებიდან მედიცინაში ძირითადად გამოიყენებენ  $\beta$ -ტრიკალციუმფოსფატს ( $\beta$ -TCP) და ჰიდროქსიაპატიტს (HAp) ან მათ საფუძველზე მიღებულ ნარევეს, რომლებიც თავის მხრივ მიღებული იყო „სველი“ ან „მშრალი“ მეთოდით. მაგრამ მათი „პირდაპირი“ გამოყენება მედიცინაში არ ხერხდება და ამიტომ მიმართავენ მათგან სპეციალური მასალების დამზადებას: გრანულირებას, შეცხობს, კომპოზიციური მასალების მიღებას ან ცემენტის და საფარების სახით გამოყენებას [6].

**გრანულირება** წარმოადგენს პროცესს, რომელიც უზრუნველყოფს სასურველ ზომის, ფორმის, სტრუქტურის და ფიზიკური თვისებების ნაწილაკების მიღებას. გრანულირების პროცესი სხვადასხვა მეთოდებით შეიძლება განხორციელდეს, რომელთა გადაჭრის გზები აღწერილია [77]-ში: თხევადი ფაზიდან, მყარი ფაზიდან, თხევადი და მყარი ფაზების ნარევიდან, (ფხვნილების აგლომერაციით ან ქიმიური რეაქციებით), აირსებრი ფაზიდან კონდესაციით, ასევე თხევადი, მყარი და აირსებრი ფაზებს შორის ქიმიური რეაქციის წარმართვით.

დღეისათვის HAp-ის გრანულები მიიღება: „მშრალი“ მეთოდით მიღებული HAp-ის ბლოკების (ნამზადის) მსხვრევით, დაფქვით და შემდგომი მოგორვით (შემკვრელთან ერთად) ან „სველი“ მეთოდით მიღებული მასალის გაფრქვებით შრობით და ჰიდროთერმალური სინთეზით [5].

**შეცხობა** ხდება ისეთი ბიოკერამიკული მასალების მისაღებად, რომლებიც მექანიკური დატვირთვის ქვეშ მყოფი იმპლანტების ფუნქციას უნდა ასრულებდეს. ამ დროს მიიღება დაბალფორიანი და ამავე დროს მაღალი სიმტკიცის მქონე მასალები. მაგრამ უფრო ხშირად აქცენტი კეთდება ისევ

შეცხოვით, მაგრამ ფოროვანი და ამავე დროს გამჭოლი არხოვანი ფორების შემცველი კერამიკის მიღებაზე. ასეთი ფორების დიამეტრი 100 – 135 მკმ-ზე ნაკლები არ უნდა იყოს, რადგან ფორებში ფიზიოლოგიური გარემოს შემადგენლებმა (ლიმფა, სისხლი) ადვილად შეაღწიოს. ამავე დროს საჭიროა უფრო დაბალი ზომის ფორებიც, რომლებთა არსებობა აძლიერებს ბიოკერამიკულ მასალის ზედაპირზე როგორც პროტეინების ადსორბციას, ასევე ოსტეოგენური უჯრედების ადგეზიას [6, 70].

**კომპოზიციური მასალების** მიღებას ბიოაქტიური კერამიკის საფუძველზე საჭირო ხდება იმ შემთხვევაში, თუ მისგან დამზადებული იმპლანტი მექანიკური დატვირთვის ქვეშ იმყოფება. ამ გზით ცდილობენ ბუნებრივი ძვლის სტრუქტურის იმიტაციას, რომელიც (როგორც უკვე აღინიშნა) შედგება HAp -ის, კოლაგენის და ცილებისაგან.

HAp-ის მონაწილეობით შექმნილი კომპოზიტები ორ ძირითად ჯგუფად იყოფა და მიხედვით ესენია [6, 53]:

- დისპერსიული ნაწილაკებით და ბოჭკოებით არმირებული კერამიკა;
- ბიოთავსებადი პოლიმერები, რომლებიც გაჯერებული ბიოკერამიკის დისპერსიული ნაწილაკებით;

პირველ შემთხვევაში  $ZrO_2$  და  $Y_2O_3$  -ით ხდება ბიოკერამიკის 2-3 ჯერადი განმტკიცება. ამისათვის მზადდება მასალაბი, რომლებშიც 50%-მდე  $ZrO_2$  შეიყვანება, ხოლო მათი შემდგომი გამოწვა  $1400^{\circ}C$ -ზე ხდება. არმირებისათვის ასევე გამოიყენება  $Al_2O_3$  და SiC-ს ბოჭკოები (20%-მდე ოდენობით), მაგრამ ამ შემთხვევისთვის ხშირად ფიქსირდება მექანიკური სიმტკიცის ვარდნა, რაც გამოწვეული ბიოკერამიკის და ბოჭკოს მასალის გაფართოების კოეფიციენტის მნიშვნელოვანი შეუსაბამისობით.

მეორე მიდგომა, რომელიც „HAp - პოლიმერი” კომპოზიტის მიღებას გულისხმობს პერსპექტიულ მიდგომათ მიიჩნევა, რადგან შესაძლებელი ხდება ერთის მხრივ სიმტკიცის გაზრდა და მეორე მხრივ HA-ისათვის დამახასიათებელი სიმყიფის შემცირება. კომპოზიტის შესაქმნელ პოლიმერებად მოსინჯული იქნა ბიოინერტული პოლიეთილენი, ბიოაქტიური კოლაგენი,

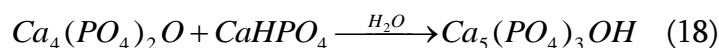
ჟელატინი. შედეგები მიჩნეულია დამაიმედებლად, რადგან მიღებული მასალები არ ხასიათდება ბიოაქტიურობით და მექანიკური მაჩვენებლებით.

**ფოსფატ-კალციუმიანი ცემენტებში**, როგორც საწყის ასევე შემდგომ მოდიფიცირებულში, ძირითადი ინგრედიენტების სახით წარმოდგენილია სამი ნაერთი: „დალექილი“ ჰიდროქსიოაპატი (SHAp), დიკალციუმფოსფატის დიჰიდრატი (DCPH) და ამორფული კალციუმის ფოსფატი (ACP) [6]. მათი ქიმიური ფორმულები წარმოდგენილი მე-5 ცხრილში.

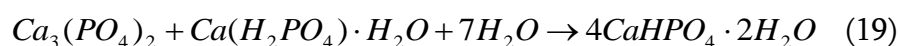
ძვლის და სტომატოლოგიური ცემენტების მჭიდა სისტემას წარმოადგენენ კომპოზიციები, რომლებიც შეიცავენ ერთ და მეტ მყარ დისპერსულ აქტიურ ფაზას (შემავესებელი) და მადულაბებელ სითხეს (შემკვრელი). ასეთი კომპოზიციების გამაგრება რამოდენიმე გზით შეიძლება წარიმართოს: ახალი ქიმიური ნაერთების წარმოქმნის ან პოლიმერიზაციის, პოლიკონდენსაციის და ადგეზიის ხარჯზე. პროცესების მიმდინარეობის სახეს განსაზღვრავს შემავესებლის ფუძე-მჟავიანობა, ასევე შემკვრელის შედგენილობა და კონცენტრაცია.

როდესაც ფოსფატ - კალციუმიანი ცემენტების სტრუქტურების მიღების (გამყარების) პროცესებს განიხილავენ, გამოყოფენ ორი ტიპის მექანიზმს. პირველი მათგანი უკავშირდება „ისტორიულ“ ვ. ბრაუნის და ლ. ჩოუს მიერ და 1985 წელს დაპატენტებულ კბილის საბრჯენი ცემენტის შედგენილობას [80].

მათ მიერ შემოთავაზებულ ცემენტში შედის ოთხკალციუმიანი ფოსფატი (FCP)-ფუძე კომპონენტი ( $Ca/P = 2,0$ ) და დიკალციუმფოსფატი (DCP) - სუსტი მჟავა ხასიათის ( $Ca/P = 1$ ). მათი მონაწილეობით შედგენილ წყალხსნარში შემდეგი რეაქცია მიმდინარეობს:



მეორე, უფრო „ თანამეროვე“ ვარიანტში  $\beta$ - TCP ( $Ca/P = 1,5$ ) და MCPH-ის ( $Ca/P = 0,5$ ) ურთიერთქმედებით და CPH-ის წარმოქმნით მიიღება ცემენტი:



წარმოქმნილი ორწყლიანი მონოკალციუმფოსფატში ( $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ ) Ca/P თანაფარდობა 1,0-ს ტოლია, ე.ი. ჯამში Ca/P ფარდობა უცვლელი რჩება რაც შეეხება ცემენტის მიღების გზას, ნაჩვენებია, რომ შეკვრის/გამყარების პროცესის მიღწევა შესაძლებელია HAp-ის სინთეზის პროცესში, კერძოდ  $Ca(OH)_2$ -სა და DCPD-ს ( $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ ) ურთიერთქმედების ხარჯზე. მასალები, რომელთა მიღება ეფუძნება  $Ca(OH)_2$  და სხვადასხვა შედგენილობის კალციუმის ფოსფატების ურთიერთქმედებას დღეისათვის ფართოდ გამოიყენება ძვლის პულპის დასაცავად და კბილის საფესვო არხის შესავსებად. გარდა ტექნიკური მხარისა, ასეთი ცემენტები ავლენენ ანტიბაქტერიულ და ანთება სააწინააღმდეგო თვისებებს, რადგან ხშირად მათი  $pH \geq 10$  [6].

#### 1.4.2. ბიომინამასალების გამოყენების სფეროები

ბიომინას გააჩნია დიდი პოტენციალი იმპლანტების, მათ შორის ოსტეოინტეგრაციის გასაძლიერებლად, რადგან ის არის ბიოთავსებადობით გამორჩეული მასალა [81]:

- ბიომინის პოლიმერულ კარკასებში ჩართვით მცირდება ძვლის ქსოვილის აღდგენის პერიოდი;
- დენტალურ და ორთოპედიულ იმპლანტებზე ბიომინის დატანისასს პრაქტიკულად გამოირიცხება ანთებითი პროცესები ან სხვა არასასურველი გვერდითი მოვლენები;
- ბიომინა აჩქარებს და ააქტიურებს ახალი ძვლის ზრდას, რადგან უფრო მოკლე დროში ხდება უჯრედების დიფერენცირება, უჯრედ-გარე მინერალიზაცია და მათი გავრცობის არეალი;
- ბიოაქტიური მინის იმპლანტები და მათ საფუძველზე მიღებული საფარები უზრუნველყოფენ უფრო მჭიდრო კონტაქტს რეციპიენტის ძვლის ზედაპირთან, რაც არ ხდება სხვა სახის მასალის შემთხვევაში.

თავდაპირველად ხრტილოვანი ქსოვილის იმიტირების და მისი უჯრედაბის აღდგენა - ზრდისათვის შემოთავაზებული მინა დღეისათვის ფარ-

თოდ გამოიყენება „საფითხის“ სახით სტომატოლოგიაში და 2010 წლიდან დაწყებული Sensodyne Repair and Protect კბილის პასტის მთავარი კომპონენტის სახით არის წარმოდგენილი. დამტკიცებულია, რომ კბილის პასტაში წარმოდგენილი ბიომინა ხელს უწყობს კბილის ემალის რეგენერაციას, რაც ბუნებრივი გზით ძნელად ხდება. აღნიშნული ფაქტი ზოგადად ბიოაქტიური მასალის გლობალური გამოყენების შემთხვევაა. როდესაც ადამიანი კბილებს იწმენდს ასეთი პასტით, ბიომინა იხსნება და გამოყოფს კალციუმის ფოსფატებს, რომელთა გარკვეული რაოდენობა ილექება კბილზე და შეერწყმის ძვლის შემადგენელ მინერალებს [81].

გრძელდება ბიომინის საფუძველზე ახალი პროდუქტების შექმნა, რომელთა გამოყენება შესაძლებელია ძვალ-სახსროვანი პათოლოგიების სამკურნალოდ. ბიომინისაგან დამზადებული კომპოზიტები დღეისათვის გამოიყენება კიდურების ძვლოვან ნაწილის გადატეხილ ნაწილში ჩასასმელად, ხოლო „მზამბასავი“ ბიომინა, რომელიც თავისი თვისებებით უფრო რეზინის მსგავსია, უკვე გამოცდის სტადიაშია და ემსახურება ხრტილოვანი შემადგენლის ჩანაცვლებას – აღდგენას ართრიტების და მუხლის სახსრის დაავადებათა დროს. ასევე მიმდინარეობს პრაქტიკული კვლევა – „მზამბასავი“ ბიომასალის ხერხემლის დისკოების თიაქრის მკურნალობის საქმეში, რადგან დღეისათვის ამ მხრივ გამოყენებული ლითონური ფირფიტები ვერ უზრუნველყოფენ ხრტილოვანი ქსოვილის მექანიკური თვისებების აღწარმოებას [82].

მინაკრისტალური მასალა, რომლებიც მიღებული იქნა ცნობილ  $Na_2O - CaO - SiO_2 - P_2O_5$  სისტემაში (დამატებით შეყვანილი იქნა  $MgO$ ,  $ZnO$  და  $Al_2O_3$ ) გამოირჩევა ძვალთან ოსტეონტეგრაციით, რადგან მასთან წარმოქმნის ისეთ შეუღლებას, რომელშიც ადგილი არ აქვს ქსოვილშემადგენელი სტრუქტურების არსებობას. ასეთი მინის ბიოდეგრადაციისას წარმოიქმნება კალციუმის, ფოსფორის, კაჟბადის, მაგნიუმის და თუთიის იონები, რომლებიც ძვლის უჯრედების მკვებავ ნივთიერებას წარმოადგენენ.



ასეთი შედეგნილობის მინაკრისტალურ მასალას, 0,3 – 0,5 მმ მიკროგრანულების სახით, რუსეთში აწარმოებს ფირმა „ელკორი“. მასში კრისტალური ფაზის სახით წარმოდგენილია მინერალი დალიტი [83].

მიღებული იქნა ბიოთავსებადი ბორშემცველი (25%-მდე  $B_2O_3$ ) მინები და ჩატარდა მათი ანტიბაქტერიული თვისებების შესწავლა *Pseudomonas aeruginosa* პათოგენური ბაქტერიების მიმართ. დადგინდა რომ აღნიშნული სახის და განსხვავებული მორფოლოგიის ბაქტერიების მიმართ აღნიშნული მინები იჩენენ მაღალ ეფექტურობას [84].

ბრიტანელმა მეცნიერებმა ჩატარეს კვლევა, რომელსაც უნდა დაედგინა თუ როგორ გავლენას ახდენს ბიომინა ბაქტერიებზე. ამისათვის გამოყენებული იქნა ბიომინის ფხვნილი და სხვადასხვა ბაქტერიული და სოკოვანი ორგანიზმები. მათ მოიპოვეს მტკიცებულება, რომ  $CaO$ -ს შემცველი ბიომინა მომაკვდინებლად მოქმედებს მთელ რიგ მიკროორგანიზმებზე შემდეგი დროის ურთიერთობის პერიოდში: ნაწლავის ჩხირები - 6 სთ და *C.albicans* -24 სთ, ხოლო 99%-ით ამცირებს *S. aureus* -ის დონეს 24 სთ-ის განმავლობაში. აღნიშნული შედეგი აიხსნება იმით, რომ მინაში შემავალი ლითონის იონები (განსაკუთრებით  $Co^{2+}$ ) იწვევენ მიკრობების გარე გარსის რღვევას და ამ გზით მათზე მომაკვდინებლად მოქმედებენ [85].

ცნობილია, რომ ხრტილი წარმოადგენს ელასტიკურ შემაერთებელ ქსოვილს, რომელიც განლაგდება სახსრებში და ხერხემლის მალეებს შორის. შემაერთებელი ქსოვილის სხვა სახეობათა შორის ის განსხვავდება იმით, რომ მისი რეგენერაცია უფრო რთულად მიმდინარეობს და მკურნალობის ტრადიციული მეთოდების გამოყენებით პრაქტიკულად შედეგი მიუღწევადია. ამავე დროს, ინგლისელმა მკვლევარებმა შემქმნეს ბიომინისაგან და პოლიმერისაგან (პოლიკაპროლაქტონი) შემდგარი კომპოზიტი, რომელსაც გააჩნია ხრტილისათვის დამახასიათებელი თვისებები: ელასტიურობა, სიმტკიცე, დრეკადობა და ხანგამძლეობა. მიღებული მასალა - კომპოზიტი ავლენს თვითაღდგენადობის თვისებას და რაც მნიშვნელოვანია საწყისი

ნარევი (ე.წ. „ბიოპოლიმერული მელანი“) 3D - ბექედის საშუალებით სხვადასხვა ფორმის იმპლანტის მიღების საშუალებას იძლევა [81].

### 1.4.3. ბიომინის და ბიოკერამიკის ბიოინერტული მასალების დამფარავებად გამოყენება

ბიომინის და ბიოკერამიკის გამოყენება განსაკუთრებით ეფექტურია ლითონური იმპლანტების საფარებად, რაც უზრუნველყოფს მათ ძვლის ქსოვილთან მაღალი დონის ოსტეინტეგრაციას. ტიტანის იმპლანტები, რომლებზეც დატანილია ბიოლოგიურად აქტიური კერამიკა და მინა/მინაკრისტალური მასალა ფართოდ გამოიყენება ორთოპედიაში და სტომატოლოგიაში [6, 25].

საფარის მიერ გარკვეული მოთხოვნები არსებობს და პირველ რიგში გამოყოფენ ღია ფორიანობის არსებობის, როდესაც ურთიერთკავშირში მყოფი ფორების ზომა საკმარისი უნდა იყოს ბიოლოგიური ნაკადების უზრუნველსაყოფად. ასეთი ფორების დიამეტრი 150 მკმ და მეტს უნდა შეადგენდეს. მეორე პრობლემას წარმოადგენს საფარის რეზორბციისადმი ხანგრძლივი მდგრადობა, რომელსაც განსაზღვრავს არა მარტო საფარი - ლითონის კავშირის საიმედოობა, არამედ თვით საფარის თვისებები. ამ უკანასკნელს კი განსაზღვრავს ბიომასალის შედგენილობა (ქიმიური და ფაზური). აქედან აუცილებელი ხდება ახალი შედგენილობების შექმნა, რომლებიც ცნობილი კერამიკული და მინისებრი ფოსფორშემცველი მასალების საფუძველზე შემუშავდება, მაგრამ სხვადასხვა სახის, დანამატების გამოყენებით.

ცნობილია ლითონურ იმპლანტებზე კერამიკული და ბიომინამასალების დატანის რამოდენიმე ხერხი და მათ შორის გამოყოფენ [6, 25]:

- პლაზმური დაფრქვევა;
- ლაზერით დალექვა;
- ელექტრონული სხივური დალექვა;
- საფარების ბიომიმეტიკური ფორმირება;

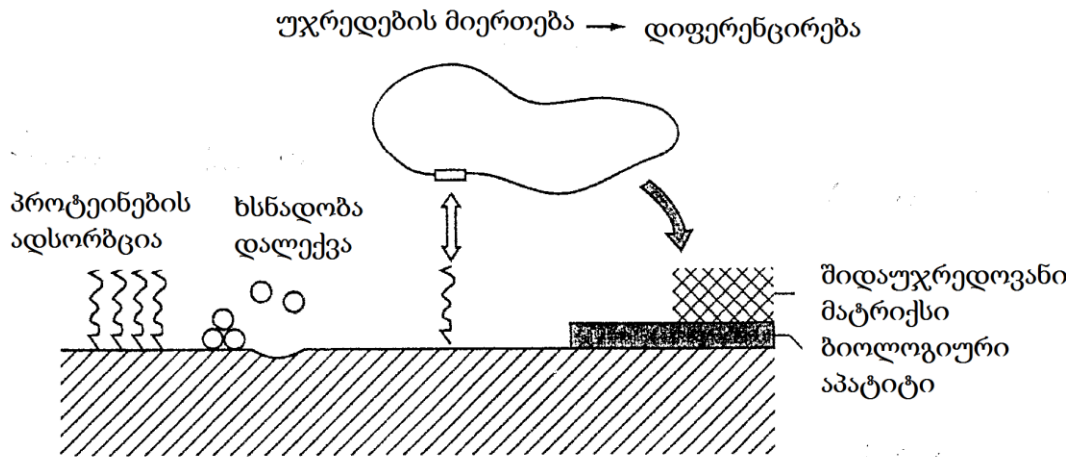
- ელექტროფორეზული დატანა.

ბიომასალის ლითონის იმპლანტზე დატანის დეტალები და მათი აქტიურობის დონე, ამა თუ იმ მეთოდების გამოყენებისას, ბევრ ფაქტორზეა დამოკიდებული, რაც შეჯერებული სახით წარმოდგენილია სპეციალურ ლიტერატურაში [6, 25].

### **1.5. ბიოკერამიკული და მინა/მინაკრისტალური მასალების ურთიერთქმედება ფიზიოლოგიურ გარემოსთან**

როგორც ცნობილია, ცოცხალი ორგანიზმის ძვლის ქსოვილი წარმოადგენს დინამიკაში მყოფ სისტემას. მისი მდგომარეობა განისაზღვრება უწყვეტად მიმდინარე და ურთიერთკავშირში მყოფ ორ ძირითად პროცესთან და ესენია: ძვლის მინერალური შემადგენლის რეზორბცია და ოსტეოგენეზი ანუ ძვლის ახალი ქსოვილის წარმოქმნა. ძვლის ქსოვილში იმპლანტირებისას, ბიოლოგიურად აქტიური მასალები, რომლებიც კალციუმის და ფოსფორის ოქსიდების შემცველია, განიცდიან ტრანსფორმაციას და ამ დროს მიმდინარე პროცესებით ემსგავსებიან ძვლის ბუნებრივ რემოდელირებას. HAp-ის და TCP-ის საფუძველზე მიღებული კერამიკული მასალების ორგანიზმის მსგავს მოდელურ სითხეებში. შესწავლით, დადგინდა კერამიკული მასალების ხსნადობა. აღნიშნულს თან ახლავს ახალი მინერალური ფაზის წარმოქმნა და იონთა მიმოცვლის პროცესი. აღნიშნულ პროცესებთან ერთად ხდება იმ ბიომოლეკულების ადსორბცია, რომლებიც მონაწილეობენ ძვლის ზედაპირის მინერალიზაციაში. ე.ი. ორგანიზმის ფიზიოლოგიურ გარემოსთან ბიოკერამიკის ურთიერთქმედებისას მიმდინარეობს რთული პროცესები, რომლებიც სქემატურად წარმოდგენილია მე-9 ნახაზზე.

ფაქტობრივად, კერამიკისა და ძვლის ქსოვილის შორის წარმართული პროცესების ურთიერთკავშირი და თანმიმდევრობა, წარმოადგენს რთულ



**ნახაზი 9. ორგანიზმის ფიზიოლოგიური გარემოსა და ბიოაქტიური კერამიკის ურთიერთქმედების მექანიზმის სქემა**

და თვითრეგულირებად პროცესს. აქ მთავარ მომენტად მიიჩნევენ იმ გარემობას, რომ ბიომასალის ხსნადობა, დალექვა და იონთა მიმოცვლა განსაზღვრავს კერამიკული ბიომასალის ზედაპირზე ძვლის მიმართ ბიოლოგიურად აქტიური და ეკვივალენტური აპატიტური ფენის წარმოქმნას.

ფოსფატურ - კალციუმის კერამიკის აქტიურობას განსაზღვრავს მისი შედგენილობა, რაც მათი ორგანიზმის მსგავსი მოდელოვანი სითხეებში *in vivo* შესწავლით დადგინდა. კერძოდ, აღმოჩნდა რომ ძლიერ შეცხოვნილი HAp - კერამიკა ხასიათდება დაბალი ხსნადობით და შეზღუდულად ურთიერთქმედებს ფიზიოლოგიურ გარემოსთან. უკეთეს შედეგებს იძლევა ორკომპონენტური  $\beta$ -TCP და HAp-ის საფუძველზე მიღებული ნარევეები. ასევე აღნიშნავენ, რომ კალციუმ - ფოსფატური კერამიკის აქტიურობის ზრდას ხელს უწყობს HAp-ში  $SiO_2$ -ს მიზნობრივი შეყვანა. დამატებული ნაერთი განაპირობებს ბიოკერამიკული მასალის ზედაპირზე სილანოლური ჯგუფების - ( $HSiO_3$ ) წარმოქმნას. ასეთი ჯგუფების არსებობა განსაზღვრავს მათი Ca-ის იონებთან ბმის წარმოქმნას და ხელს უწყობს ამორფული კალციუმის ფოსფატის (იხ. ცხრილი 5) მიღებას, რომელიც თავის მხრივ ხელს უწყობს კალციუმდეფიციტური კარბონატემცველი HAp-ის წარმოქმნის საწინდარი ხდება. მიიჩნევენ, რომ სოლანოლური ჯგუფების არსებო-

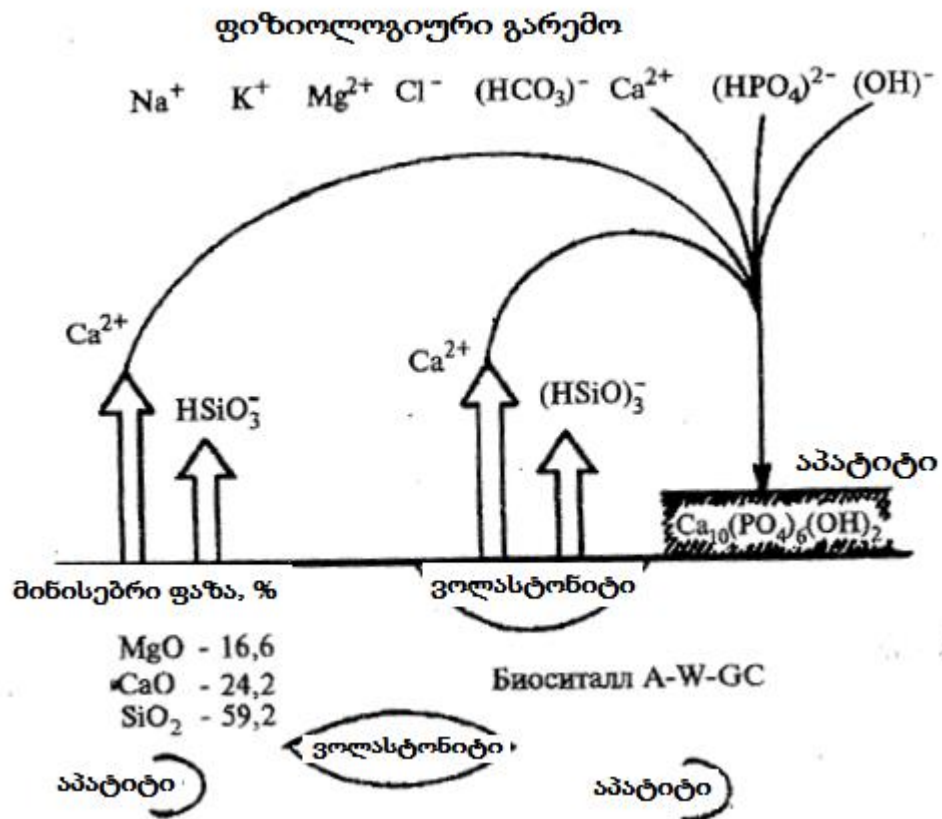
ბა აუცილებელია და აქედან უფრო პერსპექტიული ხდება ბიომინის მიღება - გამოყენება.

ორგანიზმში იმპლანტირებისას ბიოაქტიური მინა წარმოქმნის მყარ კავშირს იმპლანტანტსა და ძვლის ქსოვის შორის. ამ განსაკუთრებული თვისებიდან გამომდინარე ბიომინის გამოყენება პერსპექტიული ხდება სტომატოლოგიაში, ტრამვატოლოგიაში და ორთოპედიაში. ცოცხალი ძვლის ქსოვილთან კარგი თავსებადობის გამო ის არ იწვევს იმუნურ რეაქციებს არ ხდება ტოქსიკური ნივთიერებების გამოყოფა და ძალზე მცირდება, გართულებების წარმოქმნა სარეკონსტრუქციო-აღდგენით ოპერაციებისა და სახსრების ენდოპროტეზირების დროს. ბუნებით მყიფე ბიომინას უნარი შესწევს წარმოქმნას ძლიერი და ამავე დროს მსუბუქი ბიოდეგრადირებადი კარკასი, რაც განსაზღვრავს ნებისმიერი ძვლოვანი სტრუქტურის ეფექტურ შეხორცება - აღდგენას [ 86].

ბიონერტული იმპლანტების (კერამიკას, ლითონები) ბიოაქტიურობის გაზრდის მიზნით ბევრი სახეობის საფარი იქნა მოსინჯული, მაგრამ მათგან ერთ-ერთი საუკეთესოდ ბიომინა მიიჩნევა. როდესაც ბიომინა/ბიოკრისტალური მინა შეხებაში მოდის ცოცხალ ქსოვილთან, მის ზედაპირზე წარმოიქმნება ამორფული ფენა, რომელიც კალციუმის ფოსფატებსაც შეიცავს, რამოდენიმე საათში ამ ფენაში ჩაინერგება სისხლში არსებული ცილები და კოლაგენი. შემდეგ ეტაპზე იგივე ფენაში გამოკრისტალდება ჰიდროქსიკარბონატული აპატიტი. ასეთი ფენა დიდ მსგავსებას ავლენს ძვლის ქსოვილთან და ადვილად ინტეგრირდება რეციპიენტის ძვალთან ე.ი. ხელს უწყობს ძვლის რეგენერაციას.

როდესაც ბიომინა ადამინის სხეულში ხვდება ის გაიწოვება და ამ დროს გამოყოფს იონებს, რომლებიც „ესაუბრება“ იმუნურ სისტემას და უჯრედებს განაწყოფს აქტიური ქმედებისაკენ. ადამიანის სხეული არ აღიქვამს ბიომინას უცხო სხეულად და ის ადვილად შეხორცდება ძვალთან და რბილ ქსოვილთან, ხოლო ამ გზით როგორც ძვლის მატრიქსის

წარმოქმნის სტიმულირებას განაპირობებს, ასევე ანტიბიოტიკისათვის დამახასიათებელ ეფექტს წარმოქმნის [88].



ნახ. 10. ფიზიოლოგიურ გარემოში ბიომინერალური მასალის ზედაპირზე აპატიტური შედგენილობის შრის წარმოქმნის მექანიზმი

ზოგადად, თუ განვიხილავთ ბიომასალის ძვალთან ურთიერთობის მექანიზმს ფიზიკური ქიმიის თვალსაზრისით, ამ დროს ადგილი აქვს მთელი რიგი ზედაპირული მოვლენების და პროცესების არსებობას. ამავე დროს, ცოცხალ ორგანიზმში მოთავსებული ბიომასალის ზედაპირზე, მიმდინარეობენ ბიოქიმიური პროცესებიც, რომლებშიც მონაწილეობას ღებულობენ ორგანული ნაერთები და ცოცხალი უჯრედები. ექსპერიმენტებით „in vivo“ დადასტურდა რომ ადგილი აქვს მინისებრი ბიომპლანტის ხსნადობას და აპატიტის მაგვარი შრის წარმოქმნას, რის გამოც ხდება ძვლის ოსტეოგენეზის პროცესის წარმართვა [25].

კომპლექსურად ფიზიკურ-ქიმიური და ბიოქიმიური პროცესების მიმდინარეობა განაპირობებს „ბიომასალა-ძვალი“ შეუღლების გამყოფ ზედა-

პირზე შუალედური ზონის წარმოქმნას. ფიზიოლოგიურ გარემოში ძვლის ქსოვილის და ბიომინერალიზაციის მასალის შეუღლებისას მიმდინარე პროცესების მექანიზმი წარმოდგენილია მე-10 ნახაზზე. უნდა აღინიშნოს, რომ შუალედური შერწყმის ზონის საწყისი სისქე 80 – 100 ნმ-ს შეადგენს. დროთა განმავლობაში ის განიცდის მინერალიზაციას და ახალი ძვლის ზრდის საფუძვლად წარმოგვიდგება [25].

ოსტეობლასტების წინამორბედი უჯრედების და ბიომინის ზედაპირს შორის პირდაპირი კავშირს უზრუნველყოფს Si და Ca-ის იონები, რომლებიც აკონტროლებენ უჯრედების ფიქსაციას ბიომინის ზედაპირზე. ამავე დროს, ტრომბოციტებით მდიდარი პლაზმა, იწლება რა ძვლის დეფექტებში, ქმნის ახალი ძვლის ზრდის ფაქტორებს და ააქტიურებს ოსტეოგენეზურ პროცესებს [89].

### 1.6. კვლევის ამოცანები და განხორციელების გზები

ლიტერატურის მიმოხილვაში მოყვანილი მასალის საფუძველზე შეიძლება შემდეგი კონკრეტული ხასიათის დასკვნის გაკეთება: მედიცინაში მიზნობრივი გამოყენების თვალსაზრისით პერსპექტიულადაა მიჩნეული ბიოკერამიკულ და ბიომინა მასალების გამოყენება. კერძოდ, ძვლის ქსოვილის რეგენერაციაში გამოყენებული ასეთი ბიომასალების ძირითადი მახასიათებელ თვისებას წარმოადგენს ცოცხალი ორგანიზმის ქსოვილთან ბიოაქტიური ურთიერთქმედება – ძვლის დეფექტების აღმდგენი პროცესების „ჩართვა“ და აღნიშნულის ხარჯზე ძვლის დეფექტის აღმოფხვრა – აღდგენა. ბიომინის და ბიოკერამიკის ორგანიზმის ფიზიოლოგიურ გარემოში ხსნადობის პროცესში მათ ზედაპირზე წარმოიქმნება ჰიდროქსი-პატიტის (HAp) ნანოკრისტალური შრე, რაც უზრუნველყოფს ორივე სახეობის ხელოვნური მასალის მჭიდრო ბმას/კავშირს როგორც ძვლოვან, ასევე რბილ ქსოვილთან.

მიუხედავად არა ერთი მკვლევარის მიერ დადგენილი ბიოკერამიკის და ბიომინის ბიოაქტიურობისა, ასეთ მასალებს გააჩნიათ ერთი მნიშვნე-

ლოვანი ნაკლი, რომელიც უკავშირდება მათ დაბალ მექანიკურ სიმტკიცეს, რაც გამოორიცხავს მათ გამოყენებას ორთოპედიაში. მაგრამ ბიოკერამიკა და ბიომინამასალები შეუცვლელნი არიან ტრამვატოლოგიაში ძვლის/ხრტილის აღდგენის და ბიონერტულ „მზიდი“ იმპლანტების დაფარვის საქმეში.

ტექნოლოგიური თვალსაზრისით ბიოკერამიკული მასალის მიღება უფრო მეტი ოდენობით ეტაპების განხორციელებას მოითხოვს (დალექვა ხსნარებში, ხსნარებიდან გამოყოფა, შრობა, მარცვლებად ჩამოყალიბება და შემდგომი მაღალტემპერატურული დამუშავება - მაღალტემპერატურული შეცხოვის საჭიროების შემთხვევაში), როდესაც ბიოაქტიური მინის მიღება საჭიროებს ხარშვას, ფრიტირებას, დაფქვას სასურველი ზომის მარცვლებზე.

ბიოკერამიკის და ბიომინის შედგენილობებში Ca/P თანაფარდობა განსხვავებულია. ბიოკერამიკის შემთხვევაში ის მიღებული კალციუმის ფოსფატების შედგენილობით არის რეგლამენტირებული და Ca/P ფარდობა 0,5-დან 2,0-მდე შეიძლება შეადგენდეს (ცხრილი 5). ბიომინის შემთხვევაში აღნიშნული ფარდობა რეგლამენტირებული არ არის და აქედან ბიომინის შემთხვევაში უფრო მეტადაა შესაძლებელი ბიოაქტიურის რეგულირება. ძვლის ნაცრის წარმოშობა, მისი შედგენილობა (კომპლექსური ნედლეული), ბიოაქტიური მინამასალების მიღების პერსპექტიულობის და ეკონომიკურობის განმსაზღვრელ ფაქტორს წარმოადგენდა. ამასთან, ბიოკერამიკასთან შედარებით ბიომინა, მიჩნეულია უფრო მაღალი აქტიურობით გამორჩეულ მასალად, რადგან ფიზიოლოგიურ გარემოში იმპლანტის სახით გამოყენებისას, უკანასკნელის ზედაპირზე წარმოიქმნება სილანური ჯგუფები, რომლებიც ააქტიურებენ ძვლის ქსოვილის აღდგენის პროცესს.

გარდა აღნიშნულისა, ბიომინის შედგენილობის ფართო ზღვრებში რეგულირების საშუალება, მისგან სასურველი თვისებების და კერძოდ სასურველი ხსნადობის მინის/მინაკრისტალური მასალის მიღების შესაძლებლობა დამატებით პირობებს ქმნის იმისათვის, რომ შესაძლებელი გახდეს ძვლის ქსოვილის აღდგენის რეგულირებადი პროცესის ჩატარება.



ჩვენს მიერ დასახული ამოცანის - საქონლის ძვლის ნაცრის ბიოაქტიური მინამასალის მისაღებად გამოყენება წარმოადგენს. ზემოაღნიშნულიდან გამომდინარე დაიგეგმა ექსპერიმენტი, რომელიც ითვალისწინებდა შერჩეული ნედლეულის (ძვლის ნაცრის) ბიოაქტიური მინის მიღების საქმეში მოსინჯვა. აღნიშნულის წინაპირობას ქმნიდა ის გარემოება, რომ ძვლის ნაცრის მიღება ხდება მსხილფეხა საქონლის კიდურებიდან, მათი სპეციალური ქიმიურ-თერმული დამუშავებით. თავისი ქიმიური შედგენილობით. ის შეიცავს ბიოაქტიური მასალებისათვის აუცილებელ  $CaO$  და  $P_2O_5$  ტიპის ოქსიდებს, მაგრამ მინარევების სახით  $Al_2O_3$  და  $SiO_2$ . გარდა ამისა, მასში მრავალი მიკროელემენტია წარმოდგენილი, რაც მხოლოდ დადებით გავლენას მოახდენს ძვლის ნაცრის საფუძველზე მიღებული მასალის ბიოაქტიურობაზე. ამავე დროს, ძვლის ნაცრის მინერალოგიური შედგენილობაც არის გასათვალისწინებელი – მასში კალციუმის ფოსფატები მზა სახით არის წარმოდგენილი. აღნიშნული გარემოებანი ძვლის ნაცრიდან ბიოაქტიური მინამასალების მიღების პერსპექტიულობის და ეკონომიკურობის განმსაზღვრელი ფაქტორები უნდა ყოფილიყო.

აღნიშნული მიმართულებით ჩატარებული მიზნობრივი კვლევით მიღებული შედეგები წარმოდგენილია ჩვენს მიერ გამოქვეყნებულ შრომებში [90 – 93].

## 2. შედეგები და მათი განსჯა

ჩვენს მიერ ჩატარებული კვლევა მიემდვნა ბუნებრივი ნედლეულიდან მიღებული საქონლის ძვლის ნაცრის მიზნობრივ გამოყენებას – ბიოაქტიური მინის და მინაკრისტალური მასალის მისაღებად, რაც დაიგეგმა შესაბამისი მინამასალების მისაღებად არსებული მიდგომების საფუძველზე. ძვლის ნაცრის მიზნობრივ გამოყენების შესაძლებლობას განსაზღვრავს მისი ქიმიური შედგენილობა, რომელშიც ძირითადი შემადგენელი ოქსიდები წარმოდგენილია  $\text{CaO}$  და  $\text{P}_2\text{O}_5$  (ჯამურად 90%-ზე მეტი), რაც მასში მზა კალციუმფოსფატური ნაერთების არსებობაზე მიუთითებს. აღნიშნული გარემოება, თავის მხრივ, შესაძლებელს გახდის ეკონომიურობით და ტექნოლოგიური მიდგომებით გამორჩეული ბიომასალის მიღებას.

როდესაც განიხილება ახალი ბიომასალის მიღება, ყურადღება ექცევა ორ ძირითად გარემოებას: ახალი შედგენილობის და ამავე დროს გაუმჯობესებული თვისებების ბიომასალის მიღებას, ან არსებული შედგენილობის მინამასალების მიღებაში ახალი სანედლეულო ბაზის ჩართვას. ჩვენს მიერ დაგეგმილი კვლევის ამოცანას წარმოადგენდა მეორე გარემოება – კომპლექსური კალციუმფოსფატის შემცველი მასალის (ძვლის ნაცარი) გამოყენება და ამ გზით ახალი სანედლეულო ბაზის შექმნის შესაძლებლობის დადგენა. დამუშავებული საკითხის აქტუალობის და პერსპექტიულობას განსაზღვრავდა ორი გარემოება. მათგანს პირველს წარმოადგენდა ის, რომ მინის მისაღებ ნედლეულად აღებული იქნა ცხოველური წარმოშობის მასალა – მხსვილფება საქონლის ძვლიდან მიღებული ე.წ. ძვლის ნაცარი. მეორე გარემოება უშუალოდ უკავშირდება საბოლოო მიზანს – საქონლის ძვლის გადამუშავებით მიღებული ნაცრის გამოყენებით მიღებული მინამასალა იქნება ბიოაქტიური თუ არა. ამ მხრივ დამაიმედებელ არგუმენტად შეიძლება გამოყენებული იქნას ის გავრცელებული შეხედულება, რომელიც ეფუძნება პრაქტიკაზე დაფუძნებულ მოსაზრებას – იმპლანტად შეიძლება გამოყენებული იქნას ე. წ. ალოგრაფები ან აუტოგრაფები. ალოგრაფები წარმოადგენენ დონორის „ მკვდარ“ ძვლის ქსოვილს,

ხოლო აუტოგრაფები - თვით ცოცხალი პაციენტის ძვლის ქსოვილს. ორივე მათგანი გამოიყენება იმპლანტებად, მაგრამ ალოგრაფები მოითხოვს ძვლის სპეციალური თერმული რეჟიმით დამუშავების (ორგანული შემადგენლის მოშორებას და დეზინფექციას). აუტოგრაფების გამოყენება კი აუცილებელს ხდის წინასწარ ქირურგიულ ჩარევას (ორგანიზმიდან ჯანმრთელი ძვლის ნაწილის წინასწარ ამოღებას), რაც პრობლემატური ხდება პაციენტის ჯანმრთელობასთან მიმართებაში.

აღნიშნულიდან გამომდინარე, საქონლის ძვლის ნაცარი – წარმოშობით ალოგრაფი ჩვენს მიერ გამოყენებული იქნა არსებული (ცნობილი) შედგენილობის ბიომინის მისაღებად, როგორც კომპლექსური კალციუმფოსფატური ნაერთების შემცველი მასალა. აღნიშნულთან დაკავშირებით საჭირო გახდა და განხორციელდა ძვლის ნაცრის  $Na_2O - CaO - SiO_2 - P_2O_5$  გამოყენებით სისტემაში „კლასიკური“ შედგენილობის მინების ახალ საწარმოებში ბაზაზე სინთეზი, მათგან მინაკრისტალური მასალების მიღების შესაძლებლობის განსაზღვრა, მიღებული მინამასალების მახასიათებელი და ბიოაქტიურობის განმსაზღვრელი ძირითადი თვისებების დადგენა.

## 2.1. ექსპერიმენტული კვლევის წინაპირობების განსაზღვრა

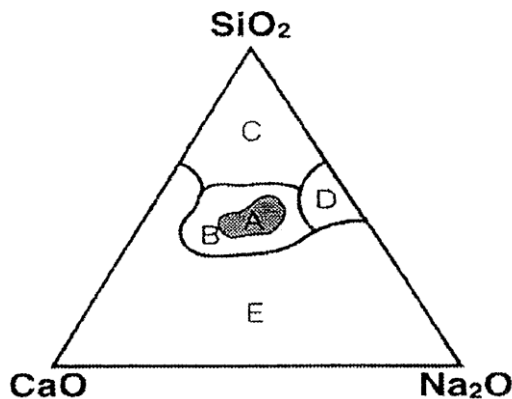
**პირველი წინაპირობა – საბაზო მინების შედგენილობათა შერჩევა.**

ბიოაქტიური მინების საბაზო შედგენილობად მიიჩნევენ  $Na_2O - CaO - SiO_2 - P_2O_5$  სისტემაში მიღებულ ორ-, სამ-, და ოთხკომპონენტულ მინებს [69]. ყველა მათგანი სილიკატური კლასის მინებს მიეკუთვნება, მაგრამ ბიოაქტიურობის მიხედვით გამოყოფენ ოთხ განსხვავებული შედგენილობის ბიომინებს:

- 45S5:  $SiO_2$  (45 %) +  $Na_2O$ (24,5%) +  $CaO$ (24,5%) +  $P_2O_5$ (6%);
- 58S:  $SiO_2$  (58 %) +  $CaO$ (33%) +  $P_2O_5$ (9%);
- 70S30C:  $SiO_2$  (70 %) +  $CaO$ (30%);

- S53P4:  $SiO_2$  (53 %) +  $Na_2O$ (23%) +  $CaO$ (20%) +  $P_2O_5$ (4%);

თუ გავითვალისწინებთ სილიკატური ფუძის ბიომინერალებში კომპონენტთა კონცენტრაციებს, შეგვიძლია დავასკვნათ, რომ მათ საფუძველს წარმოადგენს  $Na_2O - CaO - SiO_2$  სისტემაში მიღებული მინერალები, რომლებშიც დანამატის სახით (მეოთხე კომპონენტად) შეიყვანება 4 – 9%  $P_2O_5$  საშუალოდ 6%  $P_2O_5$ , (როგორც ეს ლ. ჰენჩის 45S5 მინერა წარმოადგენილი). ასეთი შედგენილობის ბიომინერალების მიღება და მოხმარება ხდება განსხვავებულ ფორმებში: ფხვნილები სხვადასხვა ზომის ნაწილაკებით და გრანულები, ფხვნილი-დამფარავი და პელეტები. ცნობილია ასევე, რომ  $Na_2O - CaO - SiO_2$  სამკომპონენტო სისტემაში შემავალი ინგრედიენტებს შორის პროპორციების ანუ კონცენტრაციათა ცვლით შესაძლებელია ბიომინერალების თვისებების რადიკალური შეცვლა-ადგილი აქვს მაქსიმალური ბიოაქტიურობიდან ბიოინერტულობამდე გარდაქმნას. სამკომპონენტო  $Na_2O - CaO - SiO_2$  სისტემაში ასეთი გარდაქმნის დამოკიდებულება შედგენილობებთან მიმართებაში წარმოადგენილია მე-11 ნახაზზე, ლიტერატურის მონაცემებზე დაყრდნობით [69].



- A. მაქსიმალური ბიოაქტიურობა
- B. ბიოაქტიურობა
- C. ბიოაქტიურობა არ არის
- D. რეზორბცია
- E. მინერა არ წარმოიქმნება

ნახაზი 11. სამკომპონენტო  $Na_2O - CaO - SiO_2$  სისტემაში მიღებული მინერალების ბიოაქტიურობის დამოკიდებულება შედგენილობაზე

$Na_2O - CaO - SiO_2$  კომპოზიციაში არსებული შედგენილობათა ხუთივე (A – E) უბნებში წარმოადგენილი შედგენილობის მინერალების ბიოაქტიურობა შემდეგნაირად შეიძლება განისაზღვროს:

–უბნებში A და B, რომლებშიც წარმოდგენილი ოქსიდების შემცველობა შეადგენს:  $SiO_2$  (35-60 %) +  $Na_2O$ (5–40%) +  $CaO$ (10–50%) წარმოიქმნება ბიოაქტიური მინა. ამავე დროს, უბანი A-ში წარმოდგენილი ბიომინები შეერწყმის როგორც ხისტი ძვალის, ასევე რბილ ძვლოვან ქსოვილს. მინის ზედაპირზე ჰიდროქსიაპატიტური (HAp) შრე წარმოიქმნება რამოდენიმე საათში, რაც შეეხება უბან B-ს, აქ არსებული მინები ოსტეოკონდუქტიურობით გამოირჩევა. ასეთი მინები არ შეერწყმის რბილ ქსოვილს, ხოლო HAp-ის შრის ჩამოყალიბება რამოდენიმე დღეს საჭიროებს;

- უბანი C-ში როდესაც მინებში შემავალი მინის წარმომქნელი  $SiO_2$  -ის რაოდენობა 65%-ს აღემატება, მიიღება ბიოლოგიურად არა აქტიური (თითქმის ინერტული) მინები;

- უბანი D-ში მიღებული მინები გამოირჩევა ბიოლოგიური აქტივობით, როდესაც რეზორბციის დრო 10–30 დღეა. ასეთი მინების შედგენილობაში არის 50%-ზე მეტი  $SiO_2$ , 35%-ზე ნაკლები  $Na_2O$  და 10%-ზე ნაკლები  $CaO$ ;

- უბანი C, რომელშიც  $Na_2O - CaO - SiO_2$  სისტემაში წარმოდგენილი მინები 35%-ზე ნაკლებ მინის წარმომქმნელ  $SiO_2$  -ს შეიცავენ, მინები არ წარმოიქმნება [94].

აღინიშნება, რომ  $Na_2O - CaO - SiO_2$  სისტემის მინების ბიოაქტიურობაზე - ძვლის ქსოვილთან ბმის წარმოქმნის უნარიდან გამომდინარე, გავლენას არ ახდენს: მცირე რაოდენობით  $CaO$ -ს ჩანაცვლება  $MgO$ -თი და  $Na_2O$  -ს ჩანაცვლება  $K_2O$ -თი. გარდა აღნიშნული ჩანაცვლებებისა, შესაძლებელია  $CaO$ -ს ნაწილის ჩანაცვლება  $CaF_2$ -ით, რაც ცვლის ბიომინის რეზორბციას, რადგან მოსალოდნელ HAp-თან ერთად ფტორაპატიტიც (FAp) წარმოიქმნება [6, 69].

გარდა წარმოდგენილი ზოგადი დახასიათებისა, პრაქტიკულად „in vivo” და „in vitro” პირობებში ჩატარებული კვლევებით დადგინდა, რომ სასურველი ბიომასალები (მინა და მინაკრისტალური მასალა) მიიღება იმ

შემთხვევაში, თუ საწყისი სილიკატური შედგენილობებში წარმოდგენილია (მოლ. %): 20 – 25  $R_2O$ , 20 – 25 RO, 45 – 55  $SiO_2$  და 5 – 10  $P_2O_5$ .

**მეორე წინაპირობა - ბიომინის მისაღებად გამოსაყენებელი კომპლექსური კალციუმფოსფატების შემცველი ნედლეულის შერჩევა.**

დღეისათვის ცნობილია ბიოაქტიური მინის და მინაკრისტალური მასალის მიღების ის ორი ძირითადი ხერხი, რომელიც შემოთავაზებული იქნა ლ. პენჩის მიერ ჯერ კიდევ დაახლოებით 60 წლის წინათ [5, 25, 53]. მათგან პირველი ითვალისწინებდა შესაბამისი ნედლეულის და ზოლ-გელ ტექნოლოგიის გამოყენებას, ანუ სასურველი მინის მისაღები დანალექის მიღების და მის შემდგომ შეცხობა - ლღობას. მეორე ხერხის მიხედვით, მინის მიღება უშუალოდ შესაბამისი ნაერთებიდან ( $SiO_2$ , CaO,  $P_2O_5$  და  $Na_2O$  შემცველი მასალები) შედგენილი კაზმის პირდაპირ მაღალტემპერატურულ სინთეზს უკავშირდება. ორივე შემთხვევაში საჭირო ხდება ძვირადღირებული ფოსფორშემცველი ნაერთების (ფოსფორმჟავა ან მისი მარილები) გამოყენება.

ამ მხრივ, ეკონომიკური და ტექნოლოგიური თვალსაზრისით მიზანშეწონილი იქნებოდა ისეთი კომპლექსური  $P_2O_5$ -ის შემცველი მასალის შერჩევა, რომელიც სრულად დააკმაყოფილებდა მინამასალებში არა მარტო წარმოდგენილი  $P_2O_5$ -ის შემცველობას, არამედ შეიყვანდა სხვა საჭირო ოქსიდებსაც (მაგ., CaO-ს).

ჩვენთვის ცნობილი იყო, რომ სილიკატურ მრეწველობის გარკვეულ დარგში, კერძოდ ე. წ. სამეფო (ხოლმე თეთრი ოქროთ წოდებული) ძვლის ფაიფურის უნიკალური ნაწარმის მისაღებად გამოიყენება მსხვილფეხა საქონლის ძვლის გადამუშავების შედეგად მიღებული საქონლის ძვლის ნაცარი [95, 96].

მაღალხარისხოვანი კერამიკული ნაწარმის - ფაიფურის მისაღებად მსხვილფეხი საქონლის ძვლის ნაცრის გამოყენების პრაქტიკა საქართველოშიც არსებობს. კერძოდ, სტუ-ში პროფ. გ. გაფრინდაშვილის ხელმძღვა-

ნელობით ძვლის ნაცრის საფუძველზე შექმნილია არა ერთი შედგენილობის კერამიკული მასები და მისგან კი მაღალხარისხოვანი ნაწარმი [97, 98 ].

აღსანიშნავია, რომ ძვლის ნაცარში ფოსფორის ოქსიდი წარმოდგენილია კალციუმის ფოსფატური შემადგენლის სახით, ანუ ბიომასალისთვის სასურველ მდგომარეობაში. კალციუმის ფოსფატების გარდა ძვლის ნაცარში ადგილი აქვს მრავალ ესენციალურ მიკროელემენტთა არსებობის (Fe, Mn, Mg და სხვ.). ძვლის ნაცრის ქიმიური შედგენილობის შემავალი ძირითადი ოქსიდებია  $\text{CaO}$  და  $\text{P}_2\text{O}_5$  (ჯამში 90 მას.%-ზე მეტი), ხოლო თანმხლები ოქსიდები, მათი შემცველობის კლებადობით შემდეგი რიგით შეიძლება იქნას წარმოდგენილი:  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  და  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . მათგან ყველაზე მეტი ოდენობა (დაახლოებით 2,8%)  $\text{MgO}$ -ზე მოდის, ხოლო  $\text{SiO}_2$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  და  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -ის ჯამური შემცველობა 1%-ზე ნაკლებია. აქ უნდა აღინიშნოს ის გარემოება, რომ ძვლის ნაცრის შედგენილობაში ადგილი აქვს ორი კრისტალური ფაზის არსებობას და ესენია ტრიკალციფოსფატი (TCP) და ჰიდროქსიაპატიტი (HAp) – ეს უკანასკნელი წამყვანი ფაზაა.

თავისი ქიმიური და მინერალოგიური შედგენილობიდან გამომდინარე, ძვლის ნაცარი შეიძლება მიჩნეულ იქნას, როგორც ბიომასალების მისაღებად გამოყენებადი პერსპექტიული ტექნოგენური ნედლეული.

**მესამე წინაპირობა უშუალოდ უკავშირდება ერთ-ერთ ნედლეულად ძვლის ნაცრის გამოყენებით მიღებული მინამასალების მოსალოდნელ ბიოაქტიურობას.** აღნიშნულთან დაკავშირებით არსებობს მრავალი თვისობრივი მაჩვენებლები, რომლებიც ზოგადად შეიძლება დადგინდეს ბიომინამასალის ბიოაქტიურობა. კერძოდ, განსაზღვრავენ ბიომასალის ზედაპირის ჰიდრატაციას (რეზორციას) და მის ზედაპირზე აპატიტმაგვარი სტრუქტურების მქონე კრისტალების წარმოქმნას.

მომდევნო ეტაპზე მასალას უტარდება სპეციალური სამედიცინო-ბიოლოგიური გამოცდა, რომელთაგან მნიშვნელობას ანიჭებენ იმპლანტის მასალის და ძვლის შორის არსებულ კონტაქტს და შემაერთებელი შრეების

წარმოქმნას. ეს უკანასკნელი სპეციალურ კვლევებთან არის დაკავშირებული და ჩვენ შესაძლებლობის სფეროს არ მიეკუთვნება [25].

უნდა აღინიშნოს, რომ ბიომინამასალებზე არ არსებობს არავითარი მარეგულირებელი ტექნიკური დოკუმენტაცია. მაგრამ არსებობს სტანდარტიორი ე.წ. კერამიკული ბიომასალის – ჰიდროქსიაპატიტისა და β - ტრიკალიფოსფატისათვის, როგორც ქირურგიაში გამოყენებადი იმპლანტების თაობაზე: ISO 13175 – 3 – 2015 [99].

სტანდარტით რეგლამენტირებულია ორივე სახის ბიონაერთის, როგორც ძვლის ჩამნაცვლებლებისათვის, შემდეგი ნორმატიული პარამეტრების დადგენა და მათი შესატყვისობის სერტიფიკატში მოყვანა:

- 1) გრანულომეტრია/ მარცვლების ზომა (საცრითი ანალიზით);
- 2) მასალაში ძირითადი კრისტალური ფაზების სახეობა და მათი რაოდენობა;
- 3) ფორიანობა და ფორების სახეობა;
- 4) მკვრივი (მკვრივ ტანში) მასალის სიმკვრივე;
- 5) მასალის ხსნდობა,  $37 \pm 1^{\circ}\text{C}$  -ზე ბუფერულ ( $\text{pH } 7,3 \pm 0,1$ ) ხსნარში 24, 48 და 72 სთ განმავლობაში, რის შედეგად pH-ის მნიშვნელობის ცვლილება, არ უნდა აღემატებოდეს 0,3 -ს ან დანაკარგები 3%-ზე მეტი არ უნდა იყოს 72 სთ-ით ფიზიოლოგიურ ხსნარში
- ვ) მასალათა მექანიკური სიმტკიცე.

ჩამოთვლილი ექვსი მახასიათებელი ფხვნილოვანი სახის TCP-ს და HAp-ს შეეხება. მინამასალებთან (უფრო მასალა) მიმართებაში, რომელიც საწყის მდგომარეობაში - ამორფული მკვრივია ტანია, გამოირიცხება ბ და გ მოთხოვნა, ხოლო პუნქტ ა-ში მოყვანილი მოთხოვნა მნიშვნელობას იძენს მხოლოდ მინამასალის ფხვნილის სახით გამოყენებისას და ამასთან მის ბუფერულ ხსნარში ხსნადობის შესწავლისას, (მოთხოვნა „ე“). აქედან, როგორც არსებულის, ასევე ახალი მინამასალის დასახასიათებლად საჭირო გახდება შემდეგი მახასიათებელი (სასერტიფიკაციო) თვისებების დადგენა:

- სიმკვრივე;



- მასალის ფიზიოლოგიურ ხსნარში 1,2 და 3 დღიანი ხსნადობა;
- მექანიკური სიმტკიცე;
- ფაზური შედგენილობა.

აღნიშნული ფაქტორები ჩვენს მიერ გათვალისწინებული იქნა საქონლის ძვლის საფუძველზე მიღებული მინამასალების შესწავლა - შეფასებისას. მაგრამ ვინაიდან ISO 13175 –3–2015-ში აღწერილია მხოლოდ კალციუმის ფოსფატური ნაერთების შეფასების თაობაზე არსებული მეთოდები და მოთხოვნები, ჩვენ მიერ ძვლის ნაცრის გამოყენებით მიღებული მინამასალების შესწავლა-შეფასებაში გამოყენებული იქნა მინის და მინაკრისტალების მასალების შესაბამისი თვისების დადგენისას მიღებული მეთოდები და მიდგომები [110, 112].

## 2.2 კაზმების მიღება, მინების სინთეზი და მათი თვისებათა შესწავლის მეთოდები

ჩვენს მიერ დაგეგმილი სამუშაოს მიზანს წარმოადგენდა ბიომინამასალების მისაღები სანედლეული ბაზის გაფართოება და ამ მიზნით შედგენილობით კომპლექსური ფოსფორშემცველი ბუნებრივი ნედლეულის - საქონლის ძვლის ნაცრის გამოყენება. უფრო კონკრეტულად, სამუშაოს უნდა გაეცა პასუხი კითხვაზე - საქონლის ძვლის ნაცრის გამოყენებით შედგენილი კაზმების საფუძველზე შესაძლებელია თუ არა ბიომინის/ბიომინაკრისტალური მასალის მიღება. აღნიშნულზე დასტურის მოპოვება შესაძლებელი იყო მიზნობრივად განხორციელებული ექსპერიმენტულ კვლევით, რაც განხორციელდა ბიომინამასალების მისაღებად რეკომენდირებულ  $Na_2O - CaO - SiO_2 - P_2O_5$  „კლასიკურ“ კომპოზიციაში, რომლის საფუძველს წარმოადგენს  $Na_2O - CaO - SiO_2$  სისტემა, ხოლო დანამატის სახით (10%-მდე) წარმოდგენილია  $P_2O_5$  და მცირე ოდენობით სხვა მაკორექტირებული ოქსიდები (იხ. ცხრილი 8).

ჩვენს მიერ მიზნობრივად ჩატარებული კვლევის ძირითად და ამავე დროს ახალ სანედლეულო ბაზას წარმოადგენდა საქონლის ძვლის დამუშავებით მიღებული ნაჭროვანი მასალა (2 – 4 სმ-ანი ნატეხები). მისი კაზმის კომპონენტად ანუ ფხვნილოვან მასალაში გადაყვანა ხდებოდა რამოდენიმე ეტაპად, შესაბამისი დამუშავების ოპერაციათა ჩატარების ხარჯზე. საქონლის ძვლის ქიმიური და თერმული დამუშავებით მიღებული ნატეხები იმსხვრეოდა ჯერ რკინის სატეხში N1 საცერში გასვლამდე, ხოლო შემდგომი დაფქვა ხდებოდა ხელით ფაიფურის როდინში. მიღებული ძვლის ფხვნილი იცრებოდა და ამისათვის გამოყენებული იქნა საცერი N05 ბადით. გაცრილ მასალას უტარდებოდა მაგნიტური სეპარირება (ნალისებრი მუდმივი მაგნიტი) და შრობა –  $110 \pm 5^{\circ}\text{C}$ -ზე 2 სთ-ის განმავლობაში. გამომშრალი მასალა ცივდებოდა ექსიკატორში, შემდეგ გადაიტანებოდა და ინახებოდა თავდახურულ მინის ჭურჭელში.

**ცხრილი 9. საკაზმე მასალების ქიმიური შედგენილობა**

N	საკაზმე მასალის დასახელება	ოქსიდების შემცველობა, მას.%									ჯამში
		$P_2O_5$	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	CaO	MgO	$K_2O$	$Na_2O$	ხ.დ.	
1	ძვლის ნაცარი	40,3	0,4	0,3	0,1	53,2	2,8	–	–	3,3	100
2	კალციუმის კარბონატი ( $CaCO_3$ „სუფთა“)	–	–	–	–	55,8	–	–	–	44,2	100
3	სოდა კალციონირებული (ტექნიკური)	–	–	–	–	–	–	–	58,4	41,6	100
4	კვარცის ქვიშა (ნოვოსილი)	–	99,30	0,13	0,08	–	–	0,05	0,02	0,45	100

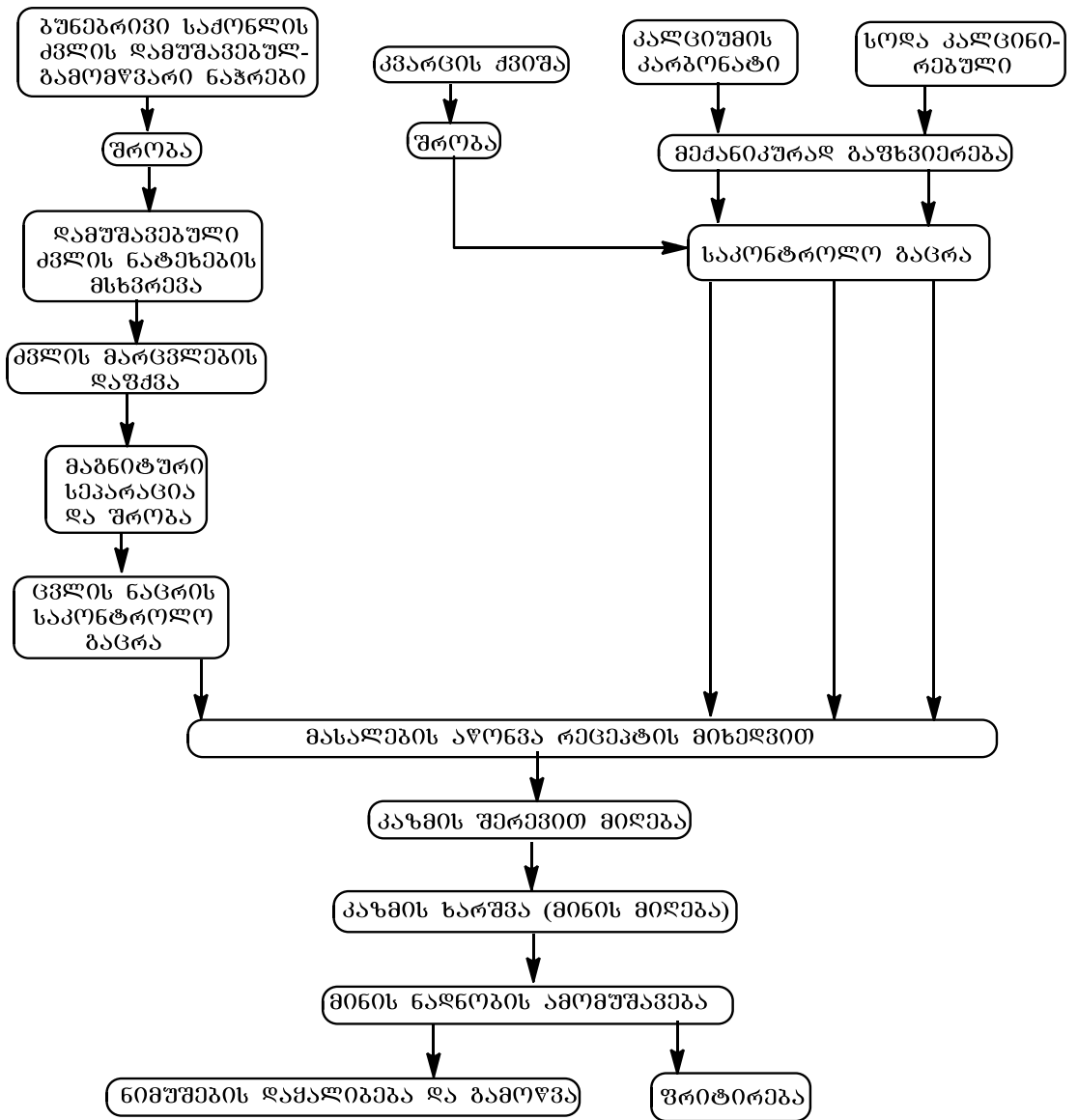
კვლევაში გამოყენებული ძვლის ნაცრის ქიმიური შედგენილობა მოყვანილია მე-9 ცხრილში.

ძვლის ნაცარში წარმოდგენილი  $\text{CaO}$ -ს და  $\text{P}_2\text{O}_5$ -ის თანაფარდობა დაახლოებით 1,3 შეადგენს. ამავე დროს, მისაღები „კლასიკური“ მინების შედგენილობაში შედის მოლ.%: 20 – 25  $\text{R}_2\text{O}$ , 20 – 25  $\text{RO}$ , 45 – 55  $\text{SiO}_2$  და 5 – 10  $\text{P}_2\text{O}_5$ , რაც დაახლოებით  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$  ფარდობას 2-დან 5-მდე მნიშვნელობის ტოლია. ეს კი იმაზე მიუთითებს, რომ საკვლევი მინების მისაღებად საჭირო გახდება დამატებით  $\text{CaO}$ -ს შემცველი მასალის გამოყენება. აღნიშნული ჩვენს მიერ განხორციელდა  $\text{CaCO}_3$ -ით, კერძოდ კალციუმის კარბონატით - „ქიმიურად სუფთა“ რეაქტივით, რომელშიც ძირითადი ნივთიერების ( $\text{CaCO}_3$ ) შემცველობა 99,6 მას.% შეადგენს. აღნიშნული შედგენილობის 100 მას.% მასალის დაშლით ( $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ ) დაახლოებით 56%  $\text{CaO}$  წარმოიქმნება.

ცნობილ ბიომასალებში დიდი ოდენობითაა წარმოდგენილი კიდევ ორი ოქსიდური ნაერთი  $\text{Na}_2\text{O}$  და  $\text{SiO}_2$  აღნიშნული ოქსიდების მინის შედგენილობაში შესაყვანად გამოყენებული იქნა, შესაბამისად, სოდა კალცინირებული და კვარცის ქვიშა. კალცინირებულ სოდაში ძირითადი ნივთიერების ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) შემცველობა შეადგენდა 98,8 მას.%-ს. შესაბამისად, 100 მას.% სოდაში  $\text{Na}_2\text{O}$ -ს შემცველობა შეადგენს 58,4 მას.%-ს.

კაჟბადის (სილიციუმის დიოქსიდის -  $\text{SiO}_2$ ) მინის შედგენილობაში რაოდენობის დასაკმაყოფილებლად გამოყენებული იქნა ნოვოსიოლის საბადოს კვარცის ქვიშა (მორეცხვით და მაგნიტური სეპარატორით გამდიდრებული), რომელშიც  $\text{SiO}_2$ -ის შემცველობა 99,3 მას.%-ს შეადგენდა, ხოლო რკინის ოქსიდის ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) შემცველობა 0,08 მას.%. კალცინირებული სოდის და კვარცის ქვიშის ქიმიური შედგენილობები წარმოდგენილია მე-9 ცხრილში.

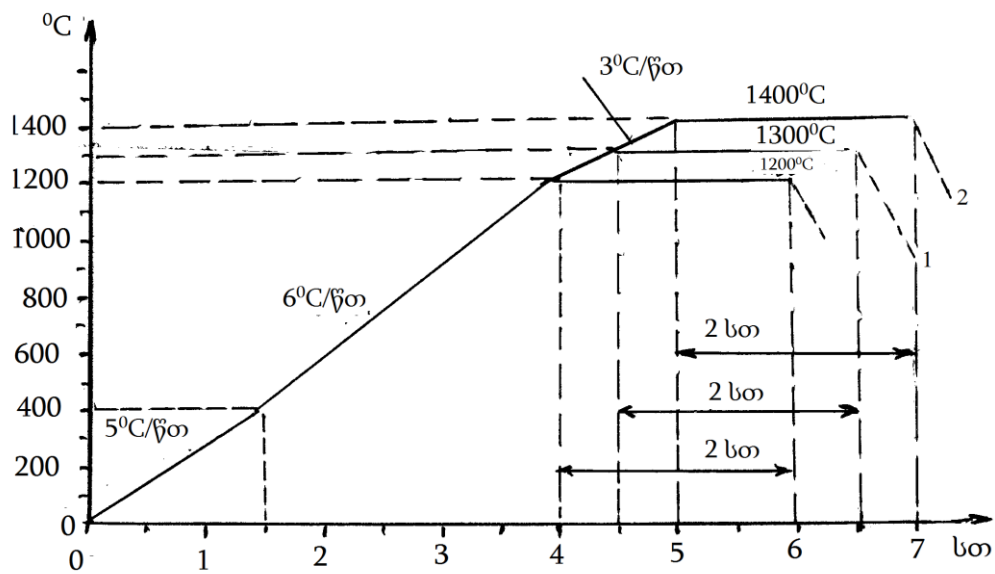
ნედლეული მასალების მომზადების, კაზმის შედგენის და საკვლევად შერჩეული მინისებრი ბიომასალის მიღება მე-12 ნახაზზე წარმოდგენილი ტექნოლოგიური სქემის მიხედვით განხორციელდა.



**ნახაზი 12. ნედლეულის მომზადების, კაზმის მიღების და ბიომინის სინთეზის ტექნოლოგიური სქემა**

კაზმის მისაღებად გამიზნული და შესაბამისად მომზადებული მასალები აიწონებოდა რეცეპტის მიხედვით მხრებიან თეფშებიან სასწორზე  $\pm 0,1$  გ-ის სიზუსტით. აწონილი ნედლეულის შერევა და ერთგვაროვანი კაზმის მიღება ჩატარდა ფაიფურის როდინში. ინტენსიური მორევის ხანგრძლივობამიღება ჩატარდა ფაიფურის როდინში. ინტენსიური მორევის ხანგრძლივობა 4-5 წუთს შეადგენდა, რის შედეგად ფერთ ერთგვაროვანი ნარევი წარმოიქმნებოდა. კაზმის მომზადება ხდებოდა 100 გ მინის მასის მისაღებად საჭირო ოდენობით.

საკვლევად აღებული შედგენილობათა ხარშვა განხორციელდა ელექტროგამახურებლიან (სილიტიან) ღუმელში. საწყისი შედგენილობის ცალკეული კაზმების ხარშვის ტემპერატურის დადგენა ჩატარდა ფაიფურის ქოთანში (ტევადობა 100 მლ.), მასში კაზმის თერმული დამუშავების პროცესის შეფასებით. კერძოდ განხორციელდა იმ ოპტიმალური ტემპერატურის დადგენა, რომელზეც მიიღწეოდა ქოთანში მოძრავი სუფთა მინისებრი ნაღობის წარმოქმნა. კაზმიანი ქოთნები იდგმებოდა ღუმელში ოთახის ტემპერატურაზე. საცდელი მინების ხარშვის პროცესის სქემა - გრაფიკი წარმოდგენილია მე-13 ნახაზზე.



ნახაზი 13. საცდელი მინების ხარშვის სქემა - გრაფიკი  
1. ხარშვა 1300°C; 2. ხარშვა 1400°C

მინების ძირითადი ნაწილის ხარშვა განხორციელდა 1300 – 1400°C, პირველ შემთხვევაში ხარშვის ხანგრძლივობა (დაყოვნება მაქსიმალურ ტემპერატურაზე) შეადგენდა 2 სთ-ს. ყალიბებში მიღებული ნაღობების გადმოსხმა ხდებოდა დაახლოებით 1150 +50°C-მდე ღუმელში გაგრილებული მინის მასიდან.

ქოთანში წარმოქმნილი ნაღობები გადმოსხმებოდა ლითონის სხვადასხვა ფორმის ყალიბებში, რადგან შემდგომში ჩატარებულიყო მათი თვისებების განსაზღვრა. დაყალიბებული ნიმუშები, მათთვის მოწვის პროცესის ჩასატარებლად, გადაიტანებოდა მუფელის ღუმელში, სადაც 580 – 600°C-ზე

ხდებოდა მათი დაყოვნება (1 სთ) და შემდგომი (გამორთულ ღუმელში დაყოვნებით) ნელი გაცივება ოთახის ტემპერატურამდე (12 – 14 სთ).

ნადნობიდან ფრიტის მიღება ხდებოდა მშრალი ან სველი მეთოდით. პირველ შემთხვევაში ქოთნიდან გადმოსხმული ნაკადი განედინებოდა მასიურ ლითონის ფილაზე, ხოლო სველი ფრიტირებისა ნადნობის გადმოსხმა წყლიან ჭურჭელში ნადნობის ჩასხმით.

საცდელი ნიმუშების მოთხოვნადი თვისებების შესწავლა განხორციელდა მეთოდიკით (შესწავლილია ქიმიური მდგრადობა, სიმკვრივე, მექანიკური სიმტკიცე, წყალშთანთქმა და სხვ.) რომელიც დეტალურადაა აღწერილია შესაბამის ლიტერატურაში [99 – 102].

მიღებული ბიომასალების კვლევაში გამოყენებული მეთოდიკების რიგი თავისებურება წარმოდგენილია ექსპერიმენტის მსვლელობისა და მიღებული შედეგების განხილვისას.

### 2.3. საკვლევ კომპოზიციების შერჩევა და მათგან მინის მიღების შესაძლებლობის ანალიზი

ისევე როგორც კრისტალურ ფოსფატებში, ბიომინაკრისტალურ მასალებში თანაფარდობა  $Ca/P$  ფართო ზღვრებში შეიძლება იცვლებოდეს და ის, როგორც წესი, არ ემთხვევა  $Ca$  და  $P$  ატომთა თანაფარდობას ბიოაქტიურობით გამორჩეულ ჰიდროქსიაპატიტში (მასში  $Ca/P = 1,67$ ). შედარებისათვის ბიომასალებში ჰიდროქსიაპატიტის  $[Ca_5(PO_4)_3OH]$  არსებობის ძირითადი მიზეზი არის ის გარემოება, რომ ბუნებრივი (ცოცხალი) ძვლის ერთ-ერთი მინერალური შემადგენელი წარმოდგენილია ჰიდროქსიაპატიტის მაგვარი კრისტალებით, რომელთა შედგენილობა ზუსტად არ ემთხვევა ჰიდროქსიაპატიტის სტექიომეტრიულ  $(CaO \cdot 3P_2O_5 \cdot H_2O)$  შედგენილობას.

მინის მიღებისათვის აუცილებელი ზოგადი პირობა მასში მინის წარმომქმნელის არსებობაა. კარგადაა ცნობილი, რომ ოქსიდური მინების ძირითად სახეობას წარმოადგენს სილიკატური მინები, რომლებშიც მთავარ მინის წარმომქმნელ კომპონენტად კაჟბადი ( $SiO_2$ ) წარმოგვიდგება. ასეთი

მინების ძირითად სტრუქტურულ კარკასს  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  ტეტრაედრების ერთობა უზრუნველყოფს და ე.წ. სილიკატური მინების სტრუქტურული კარკასის მიღებას განსაზღვრავს. ოქსიდური მინების მრავალ სახეობათა შორის ასევე კარგადაა ცნობილი ფოსფატური მინები, რომელთა სივრცობრივი კარკასის არსებობას ტეტრაედრები განსაზღვრავენ. აღნიშნულს ადგილი აქვს იმ შემთხვევაში, თუ თავისი შემცველობით ფოსფორის ოქსიდების რაოდენობა წამყვანია სხვა ოქსიდებთან შედარებით [55, 56].

რაც შეეხება ჩვენს ინტერესთა სფეროში მოქცეულ ბიომინებს - ისინი წარმოადგენენ შერეულ  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$  სისტემას - მასში ორი მინის წარმომქმნელი (სილიციუმი და ფოსფორი) არის წარმოდგენილი. მაგრამ ამ შემთხვევაში მინის წარმომქმნელად კაჟბადი წარმოგვიდგება, რადგან  $\text{SiO}_2$ -ის შემცველობა  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$  საბაზო სისტემაში შეიძლება 40 – 70 მოლ. % შეადგინოს, ამ შემთხვევაში  $\text{P}_2\text{O}_5$  (5 – 10 მოლ.%) მამოდიფიცირებელ კომპონენტად წარმოგვიდგება. ბიომინაში არსებული კაჟმიწა ( $\text{SiO}_2$ ) ერთის მხრივ ხელს უწყობს ბიომინამასალისათვის მექანიკური სიმტკიცის მინიჭებას (კრისტალიზაციისას კალციუმების სილიკატების წარმოქმნა ხდება) და ასევე ფოსფორშემცველი ნაერთების ბიოაქტიურობის გარდამავალ შრეებში - იმპლანტის ზედაპირზე ჰიდროქსიაპატიტის წარმოქმნით. დადგენილია, რომ მინამასალის ბიოაქტიურობის მიღწევა შესაძლებელია, თუ საწყის მინაში კაჟბადის ( $\text{SiO}_2$ ) შემცველობა 45-55 მოლ. %-ს შეადგენს [5, 25].

კათიონ-მოდულიკატორების შემცველობა ბიომინამასალებში ფართო ზღვრებში იცვლება. ცნობილია ბიომინები, რომლებიც არ შეიცავენ  $R_2\text{O}(\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O})$  ოქსიდებს, მაგრამ ასევე ადგილი აქვს მინებს, რომელთა შემცველობაში 25 %-მდე  $R_2\text{O}$  ოქსიდები შეიყვანება. იგივე რაოდენობითაა მიზანშეწონილი საწყისი მინის შედგენილობაში  $\text{RO}(\text{MgO}, \text{CaO})$  ოქსიდების შეყვანა, რომელთა შორის აუცილებელია წამყვანი ოქსიდის სახით  $\text{CaO}$ -არსებობა, რომელიც ბიოაქტიური კალციუმის ფოსფატების ძირითადი წარმომქმნელია (იხ. ცხრილი 8).

პრაქტიკულად დღეისათვის სინთეზირებული ბიოაქტიური მინები (მათგან ჰეტეროგენული კრისტალიზაციით მიიღწევა ბიოაქტიური მინა-კრისტალური მასალის მიღება) შეიცავენ (მოლ. %): 20 – 25  $R_2O$ , 20 – 25 RO, 45 – 55  $SiO_2$  და 5 - 10  $P_2O_5$ . სინთეზირებული და შესწავლილი ცნობილი ბიომინები ხასიათდებიან დეპოლიმერიზებული (არაერთგვაროვანი) კარკასით, რომელთა კაჟბადჟანგბადოვანი სტრუქტურული კარკასის ბმულობის ხარისხი ხშირად დაბალია [25].

რაც შეეხება სილიკატური ოქსიდური მინების სტრუქტურულ მოწყობას, მისი შეფასება ხდება fsi- კოეფიციენტით, რომელიც წარმოადგენს მინაში არსებული სილიციუმის ატომების ფარდობას ყველა მინაში წარმოდგენილი ელემენტით (მათი მოლეკულებით-ოქსიდებით) შეტანილ ჟანგბადის ატომებთან:  $fsi = Si/O$ . fsi-კოეფიციენტი გათვლა ხდება ფორმულით:

$$fsi = \frac{V_{SiO_2}}{V_{me_2o} + V_{meo} + 3V_{me_2o_3} + 2V_{meo_2} + 5V_{me_2o_5} + 3V_{meo_3}} \quad (23)$$

სადაც  $V_x$  მინაში წარმოდგენილი შესაბამისი ოქსიდების მოლური შემცველობაა (მოლ. %). ცნობილია, რომ სილიკატურმინებში fsi-ს მნიშვნელობა 0,25-დან 0,50-მდე ზღვრებში შეიძლება იცვლებოდეს [56]. კერძოდ:

$fsi = 0,500$  (უწყვეტი სამგანზოილებიანი - სივრცობილი უწყვეტი სტრუქტურა; მაგ., კაჟმიწა/კვარცის მინა);

$fsi = 0,400$  (უწყვეტი ორგანზოილებიანი სტრუქტურა; მაგ., ქარსი);

$fsi = 0,333$  (უწყვეტი ერთგანზოილებიანი სტრუქტურა; მაგ., მეტასილიკატები);

$fsi = 0,286$  (დისკრეტული შეუღლებული ტეტრაედრი, მაგ., ჰიდროსილიკატები ან პიროსილიკატები);

$fsi = 0,25$  (დისკრეტული ტეტრაედრი, მაგ., ორთოსილიკატები).

როგორც აღინიშნა, ბიოაქტიური მინამასალის შედგენილობაში რეკომენდირებულია შემდეგი სახის ოქსიდების და ამასთან გარკვეული კონცენტრაციით არსებობა (მოლ. %):

- 20 – 25  $R_2O$  ;



- 20 – 25 RO;
- 45 – 50  $SiO_2$ ;
- 5 – 10  $R_2O_5$ .

მაშასადამე, რეკომენდირებულ შედგენილობებში მსგავსი ფუნქციური დანიშნულების ოქსიდების შემცველობა შეადგენს:

- მოდიფიკატორები ( $R_2O + RO$ ): 40 მოლ. %-დან (min) 50 მოლ. %-მდე (max);
- მინის წარმომქმნელები ჯამური შემცველობით ( $SiO_2 + P_2O_5$ ) 50 მოლ. %-დან (min) 60 მოლ. %-მდე (max);

აღნიშნული ოქსიდების ზღვრული რაოდენობიდან გამომდინარე, ჩვენს მიერ შედგენილ იქნა (ინგრედიენტთა რაოდენობის ცვლის ბიჯი 5% იქნა აღებული) ექვსი შედგენილობა და მათთვის განსაზღვრული იქნა fsi - კოეფიციენტის სიდიდე (როგორც აღინიშნა რეკომენდირებულია შედგენილობები, რომელთა fsi-ს მნიშვნელობა 0,30-დან 0,35-მდე უნდა იცვლებოდეს). ანალიზის ჩასატარებლად აღებული იქნა ექვსი შედგენილობა მოლ.%):

$$\frac{A-1}{f_{si=0,263}} \quad 20 R_2O ; 20RO ; 50 SiO_2 ; 10 P_2O_5 ;$$

$$\frac{A-2}{f_{si=0,314}} \quad 20 R_2O ; 20RO ; 50 SiO_2 ; 5 P_2O_5 ;$$

$$\frac{A-3}{f_{si=0,222}} \quad 25 R_2O ; 25 RO ; 40 SiO_2 ; 10 P_2O_5 ;$$

$$\frac{A-4}{f_{si=0,270}} \quad 25 R_2O ; 25 RO ; 45 SiO_2 ; 5 P_2O_5 ;$$

$$\frac{A-5}{f_{si=0,243}} \quad 20 R_2O ; 25 RO ; 45 SiO_2 ; 10 P_2O_5 ;$$

$$\frac{A-6}{f_{si=0,294}} \quad 25 R_2O ; 20 RO ; 50 SiO_2 ; 5 P_2O_5 ;$$

დადგინდა, რომ fsi-ის სიდიდეების მნიშვნელობათა საფუძველზე მინის წარმოქმნისადმი მიდრეკილი უნდა იყვნენ A – 2 ( fsi = 0,314) და A – 6 ( fsi = 0,294), რომელთა fsi – მნიშვნელობა დაახლოებით 0,3-ს შეადგენს.

fsi - კოეფიციენტის გათვლით და მოცემულობასთან შედარებით, შეგვიძლია გამოვთქვათ ვარაუდი, რომ საკვლევი მინები თავის შედგენილობაში უნდა შეიცავდნენ 40–45 მოლ. %  $R_2O + RO$ -ს და 50 -60 მოლ. %  $(SiO_2 + P_2O_5)$ -ს.

მინის კაზმის შესადგენად აუცილებელი გახდა აღნიშნულ ზღვრებში ოქსიდების შემცველი შედგენილობების მოლურ პროცენტებიდან წონით პროცენტებში გადაყვანა, რაც განხორციელდა რეკომენდირებული მეთოდით და შემდეგი ფორმულით [103]:

$$P_i = \frac{N_i \cdot M_i \cdot 100}{\sum N_i \cdot M_i} \quad (18)$$

სადაც:  $N_i$  მინაში შემავალი ცალკეული ოქსიდების მოლური შემცველობა, ხოლო  $M_i$  მათი მოლეკულური წონაა, რომლებიც აღებული იქნა ქიმიური ცნობიერებიდან [104, 105].

გადაანგარიშება ჩატარდა A-2, A-4 და A – 6 შედგენილობებისათვის, რომელთა fsi - კოეფიციენტის მნიშვნელობა, სხვა შედგენილობასთან შედარებით, გამორჩეულად მაღალია და 0,270-დან 0,314-მდე იცვლება. ჩატარებული გათვლებით (ფორმულა 18) აღმოჩნდა, რომ სამივე შემადგენლობაში ოთხი ოქსიდი წარმოდგენილია შემდეგი რაოდენობით:

$Na_2O$  19,4 – 24,3 მას.% (დაახლოებით 20 – 25 მოლ. %);

$CaO$  17,6 – 19,8 მას. % (დაახლოებით 18 – 20 მოლ. %);

$SiO_2$  38,2 – 51,8 მას. % (დაახლოებით 40 – 55 მოლ. %);

$P_2O_5$  19,4 – 24,3 მას. % (დაახლოებით 20 – 25 მოლ. %).

თუ შევაჯამებთ მოცემულ შედეგებს და წარმოდგენილ ოქსიდებს შევაჯამებთ კლასიფიკაციის (მინაწარმოქმნელი და მოდიფიკატორები) მიხედვით, მივიღებთ სასურველი ფუნქციური დანიშნულების მასალებს შესაბამისი ოქსიდების შემდეგ შემცველობას:

მოდიფიკატორები ( $Na_2O + CaO$ ) 35 – 45 მას. %;

მინის წარმომქმნელები ( $SiO_2 + P_2O_5$ ) 50 – 65 მას. %.

აღნიშნული გათვლები გამოყენებული იქნა ექსპერიმენტის დაგეგმვისას, კერძოდ საქონლის ძვლის ნაცრის გამოყენებით მინების და მათი კაზმების შედგენილობათა დადგენისას.

## 2.4. საბაზო მინების და მათი კაზმების შედგენილობა.

### საბაზო მინების სინთეზის შედეგები

წინა თავში (ცხრილი 9) მოყვანილი იქნა ძვლის ნაცრის შედგენილობა, რომელშიც შემავალი ოქსიდური ნაერთების რაობა და რაოდენობა ჩვენს მიერ შეჯერებული იქნა მინის ტექნოლოგიაში მიღებული კლასიფიკაციის გათვალისწინებით:

მინის წარმომქმნელი ოქსიდები

$P_2O_5$	40,3	} ჯამი 40,7 მას. %
$SiO_2$	0,4	

ამფოტერული ოქსიდები

$Al_2O_3$	0,3	} ჯამი 0,4 მას. %
$Fe_2O_3$	0,1	

ტუტემიწა ოქსიდები (მოდიფიკატორი)

$CaO$	53,2	} ჯამი 56,0 მას. %
$MgO$	2,8	

ხურების დანაკარგი 3,3 მას. %

სულ 100,0 მას. %

განხორციელდა შესაბამისი გადათვლა, რომლის მიხედვით მიღებული შედგენილობები მას. %-ში ხურების დანაკარგების გარეშე და მოლ. %-ში ხურების დანაკარგების გარეშე (დაყვანილი შედგენილობა) წარმოდგენილია (ცალკეული ჯგუფის ოქსიდებისათვის შეჯამებული რიცხვის სახით) მე-10 ცხრილში.

აღნიშნულ ცხრილში გაერთიანებულია CaO და MgO შემცველობა, რადგან MgO-ს არსებობა ბიომინაში დასაშვებად არის მიჩნეული, ხოლო მინაწარმომქმნელები  $P_2O_5$  და  $SiO_2$  ცალ-ცალკეა მოყვანილი. რაც შეეხება  $Al_2O_3$  და  $Fe_2O_3$  - მათი რაოდენობა ძალზე მცირეა და მე-10 ცხრილში წარმოდგენილია შეჯამებული სახით. ამავე დროს, უნდა აღინიშნოს, რომ ბიომინამასალებში  $Al_2O_3$  ხშირად მიზნობრივად შეიყვანება [25].

ამავე დროს, ხოლო 0,1 მას. %  $Fe_2O_3$  შემცველობას მხოლოდ მინამასალის ფერის შეცვლა შეეძლო [55].

**ცხრილი 10. მსხილფეხა საქონლის ძვლის ნაცრის ქიმიური შედგენილობები მას. და მოლ. %-ში**

N	დასახე- ლება	ძვლის ნაცრის ქიმიური შედგენილობა						
		განზ/ერთ	RO (CaO+MgO)	$P_2O_5$	$Al_2O_3$ + $Fe_2O_3$	$SiO_2$	ხ.დ.	ჯამი
1	ძვლის ნაცარი (საწყისი)	მას.%	56,0	40,3	0,4	0,4	3,9	100,0
2	ძვლის ნაცარი (ხ.დ. გარ- ეშე)	მას.%	58,20	40,9	0,42	0,42	–	100,0
3	ძვლის ნაცარი (ხ.დ. გარ- ეშე)	მოლ.%	77,7	21,5	0,3	0,5	–	100,0

ძვლის ნაცრის ქიმიური (მოლური) შედგენილობიდან გამომდინარე, შესაძლებელი გახდა ძვლის ნაცარში წარმოდგენილი CaO და  $P_2O_5$ -ის რაოდენობიდან ნაცარში Ca-ის და P-ის ატომების რაოდენობის გათვლა და საწყის ძირითად ნედლეულში ბიომასალებისათვის მახასიათებელი Ca/P ფარდობის დადგენა. ძვლის ნაცრის მოლური შედგენილობიდან გამომდინარე და ჩატარებული გათვლებით დადგინდა, რომ მასში 55,4% კალციუმის და 9,4% ფოსფორის ატომებია. წარმოდგენილი, ე.ი. Ca/P ფარდობა  $55,4/9,4=5,9$  შეადგენს.

აღნიშნული რიცხვი ბევრად სჭარბობს ბიომასალებში საჭირო (მოთხოვნად) სიდიდეს (დაახლოებით 2-დან 3-მდე ზღვრებში). ამავე დროს, „კლასიკურ“ ბიომინერბში  $P_2O_5$ -ის რაოდენობა 10%-ს არ აღემატება, როდესაც ძვლის ნაცარში მისი შემცველობა 40 მოლ.%-ზე მეტია. აქედან, შესაძლებელი ხდება საცდელ მინერბში ძვლის ნაცრით  $P_2O_5$ -ის სრული დაკმაყოფილება. აღნიშნული წინაპირობა აისახა საბაზო მინერბის და მათი კაზმების შედგენილობებში.

საცდელი საბაზო მინერბის შემადგენლობაში გვაქვს აღებული  $P_2O_5$ , რომლის რაოდენობა 5 ან 10 მას.% შეადგენს. რადგან 100 მას. % ძვლის ნაცარი შეიცავს 40,9 მას. %  $P_2O_5$ , მისი სრული რაოდენობა დაკმაყოფილდება:

- 5 მას. %  $P_2O_5$  – 12,2 მას.% ძვლის ნაცრით;
- 10 მას.%  $P_2O_5$  – 24,4 მას.% ძვლის ნაცრით.

ვინაიდან 100 მას.% ძვლის ნაცარში წარმოდგენილი RO(CaO + MgO)-ს რაოდენობა 58,0 მას.% შეადგენს. მინის შედგენილობებში 5 და 10 მას.% ფოსფორის ანჰიდრიდის რაოდენობის დასაკმაყოფილებლად საჭირო ძვლის ნაცარის შეყვანა:

- 12,2 მას. % ძვლის ნაცარი - 7,1 მას. % RO-ს;
- 12,2 მას. % ძვლის ნაცარი - 7,1 მას. % RO-ს.

საცდელი მინერბის შედგენილობაში (იხ. ცხრილი 11) წარმოდგენილია 20 ან 25 მას. % CaO, ხოლო ძვლის ნაცრით შესაძლებელია დაახლოებით 7 – 14 მას.% CaO-ს ნაკლებობის 6-დან 18%-მდე შევსება. კალციუმის ოქსიდის აღნიშნული დეფიციტის შესავსებად ჩვენს მიერ შერჩეული იქნა ნედლეულად კალციუმის კარბონატი (რეაქტივი) რომელშიც  $CaCO_3$ -ის შემცველობა 99,3% შეადგენს.  $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$  რეაქციის მიხედვით (მინის ხარშვისას ცარცი იშლება) ყოველი 100 მას. % ცარცი იძლევა 56,1 მას. % CaO ხოლო ცარცში ძირითადი ნივთიერებების შემცველობის გათვალისწინებით (99,6 %):

$$56,1 \cdot 99,6/100 \approx 55,5 \text{ მას. \% CaO-ს.}$$

CaO-ს და  $P_2O_5$ -ის გარდა საცდელი მიების შედგენილობაში წარმოდგენილია  $SiO_2$  და  $Na_2O$ . მათგან  $Na_2O$ -ს შესატანად გამოვიყენებთ კალცინირებულ სოდას, რომელშიც ძირითადი ნივთიერების ( $Na_2CO_3$ ) შემცველობა 98 მას. %-ს შეადგენს სოდის დაშლის რეაქციის მიხედვით ( $Na_2CO_3 \rightarrow Na_2O + CO_2$ ) 100 წ.ნ. სუფთა სოდა შეიტანს 58,2 მას. %  $Na_2O$ -ს, ხოლო მასში ძირითადი ნივთიერების შემცველობიდან (98 %  $Na_2CO_3$ ) გამომდინარე ყოველი 100 მას % კალცინირებული სოდა იძლევა  $58,2 \cdot 98,0/100 \approx 57,0$  მას, %-ს.

კაჟმიწა ( $SiO_2$ ) მინებში ყველაზე დიდი ოდენობითაა წარმოდგენილი (40-60 მას.%), ხოლო  $P_2O_5$ -ის დასაკმაყოფილებლად აღებული (საჭირო) 12-24 მას.% ძვლის ნაცრით დაახლოებით 0,1 %  $SiO_2$  შეიტანება. აქედან,  $SiO_2$ -ს მინაში შესატანად ჩვენ გამოვიყენებთ მორეცხილი და მაგნიტურ სეპარაცია ჩატარებული ნოვოსიოლის ქვიშა, რომელიც 99,3 %  $SiO_2$ -ს შეიცავს.

ძვლის ნაცარის შედგენილობაში ოთხი ძირითადი ოქსიდია და მათგან მხოლოდ ერთი –  $Al_2O_3$  არ არის წარმოდგენილი საკვლევად აღებულ მინებში. მაგრამ, როგორც აღინიშნა, კაჟმისათვის მაქსიმალურად საჭირო ძვლის ნაცრით შეტანილი მისი რაოდენობა შემცველობის დაახლოებით მეოთხედს (ე.ი. 0,1 %-ს) შეიძლება შეადგენდეს, რაც ვერ მოახდენს გავლენას მინის მიღების და მისი თვისებების ცვლის პროცესზე.

წინასწარი შეფასებებით გამოიკვეთა ის შედგენილობა, ძირითადი ოქსიდების შემცველობასთან მიმართებაში, რომლებსაც შეეძლოთ მინის წარმოქმნა. აქედან, ჩვენს მიერ შედგენილი იქნა კომპოზიციები  $Na_2O - CaO - SiO_2 - P_2O_5$  სისტემაში, რომლებშიც  $Na_2O$ -ს შემცველობა 20-25 მას.%, CaO-სათვის კონცენტრაციული ზღვრები 20-25 მას, % უნდა ყოფილიყო,  $SiO_2$ -სათვის შემცველობის ზღვრები 40-60 მას.%, ხოლო  $P_2O_5$  შემცველობა 5-10 მას. % შეადგენდა. ოთხკომპონენტთან სისტემაში შერჩეული იქნა 12 შედგენილობა, რომლებიც წარმოდგენილია მე-11 ცხრილში.

სპეციალურ ლიტერატურაში არსებული რეკომენდაციების გათვალისწინებით და ჩვენს მიერ ჩატარებული ანალიზით (fsi - კოეფიციენტების გათვლის საფუძველზე) შედგენილი მინების მისაღებად საჭირო იყო იმ ნედლეულის შერჩევა, რომელიც საჭიროებდა შესაბამისი კაზმების მიღებას. ჩვენი კვლევის ამოცანებიდან გამომდინარე, ერთ-ერთ ძირითად ინგრედიენტად ჩვენს მიერ არჩეული იქნა კომპლექსური ფოსფორშემცველი ნედლეული-მსხვილფეხა საქონლის ძვლისაგან მიღებული მასალა, რომელიც ბიომინამასალის მისაღებად მიზნობრივად არ გამოიყენება. ამავდროულად ბუნებრივი ძვალი დიდი ოდენობით შეიცავს დეფიციტურ და ძვირადღირებულ ფოსფორის ოქსიდს.

**ცხრილი 11. საკვლევი საბაზო მინების ქიმიური შედგენილობა**

ოქსიდი	მინების ინდექსი და ოქსიდების შემცველობა (მას. %)											
	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7	B-8	B-9	B-10	B-12	B-13
$Na_2O$	20	20	25	25	20	20	25	25	15	15	15	17
CaO	20	20	25	25	25	25	20	20	20	20	25	25
$SiO_2$	50	55	40	45	50	45	45	50	55	60	55	60
$P_2O_5$	10	5	10	5	5	10	10	5	10	5	10	5

აღსანიშნავია, რომ ფოსფორის ოქსიდი ძვლის შემადგენლობაში წარმოდგენილია კალციუმის ფოსფატების სახით ანუ ბიომასალისათვის სასურველ მდგომარეობაში [6, 55].

საკვლევი კაზმის შედგენისას მხედველობაში იქნა მიღებული ძვლის ნაცრის ქიმიური შედგენილობა, რომელშიც ძირითადი შემადგენლები წარმოდგენილია RO და  $P_2O_5$  სახის ნაერთებით. მინარევების სახით მასში (ქიმიური ანალიზის მიხედვით) გვხვდება  $Al_2O_3$  და  $SiO_2$ , ხოლო 0,1 %-მდე რკინის ოქსიდიც.

მსხვილფეხა საქონლის ძვლის ნაცრის (ხარშვა - გამოწვით გაუცხიმოებული ძვალი) და სხვა საკაზმე მასალების (ქვიშა, ცარცი, კალციონირებული სოდა) ქიმიური შედგენილობა, რომელიც წარმოდგენილია მე-9 ცხრილში, გამოყენებული იქნა საკვლევი საბაზო შედგენილობის მინების კაზმის გასაანგარიშებლად.

მაშასადამე, გამოიკვეთა აუცილებელ მასალათა ის სახეობა, რომელიც საჭირო გახდა მე-11 ცხრილში წარმოდგენილი საბაზო ბიომინების სინთეზისათვის და ესენია:

- ძვლის ნაცარი ( $P_2O_5$ -ის სრულად და CaO-ს ნაწილობრივ რაოდენობათა დასაკმაყოფილებლად);
- ცარცი (ძვლის ნაცრით შეტანილი და მინის შედგენილობაში შესატანად საჭირო CaO-ს სხვაობის დასაფარად);
- სოდა კალცინირებული (მიზნობრივად, მინაში წარმოდგენილი  $Na_2O$ -ს შესაყვანად);
- კვარცის ქვიშა (მინის შედგენილობაში  $SiO_2$ -ს რაოდენობის დასაფარად).

ამ შემთხვევისთვის ვინაიდან საკაზმე ნედლეულში წარმოდგენილია ძვლის ნაცარი – კომპლექსური ნედლეული, კაზმების ანგარიშისას გამოვიყენეთ მიღებული მეთოდები, რომლებიც დეტალურად აღწერილია შესაბამის საცნობარო და მეთოდურ ლიტერატურაში [102, 103].

თორმეტივე (B-1 ... B-12) შედგენილობის საბაზო მინის კაზმების მატერიალური შემადგენლობა მოყვანილია მე-12 ცხრილში.

კაზმის სანედლეულო ოთხივე მასალა იწონებოდა ბერკეტიან თევშებიან სასწორზე  $\pm 0,1$  გ სიზუსტით, ხოლო ოთხივე ინგრედიენტის შერევა ხდებოდა ხელით ფასიფურის როდინში. მიღებული კაზმები თავსდებოდა ფასიფურის ქოთანში და იდგმებოდა ღუმელში. ერთდროულად განხორციელდა 2-2 შედგენილობის პარალელური სინთეზი. მინის ხარშვისათვის გამოყენებულ იქნა ელექტროგამახურებლებიანი (კარბორუნდის/სილიტის ღეროები) ღუმელი, რომელიც ირთვებოდა კაზმიანი ქოთნების მათში განთავსების შემდეგ. გამახურებლებზე ძაბვის მიწოდება ხდებოდა 2 ცალი 40A ზეთიანი ტრანსფორმატორების მეშვეობით, რომლებიც უზრუნველყოფდნენ საშუალოდ დაახლოებით  $10^{\circ}C/წთ$  სიჩქარით ღუმელში ტემპერატურის აწევას. ტემპერატურის გაზომვისათვის გამოყენებული იქნა ТПН-1 თერმოწყვილი და შესაბამისი პირომეტრული მილივოლტრმეტრი.



შესაბამისი კაზმებიდან (ცხრილი 12) მინის სინთეზი განხორციელდა მე-13 ნახაზზე წარმოდგენილი მინების ხარშვის სქემა-გრაფიკის მიხედვით.

**ცხრილი 12. საბაზო მინების კაზმის მატერიალური შედგენილობა**

მინის (კაზმის) ინდექსი	კაზმის კომპონენტების რაოდენობა (წ.ნ./100 წ.ნ. მინა)				
	ძვლის ნაცარი	კვარცის ქვიშა	ცარცი (შეტანილი CaO, %)	სოდა კალ- ციონირებუ- ლი	კაზმის წონა 100 წ.ნ. მინაზე
B – 1	22,4	50,5	10,4 (5,8)	35,5	118,3
B – 2	12,2	55,6	29,2 (12,9)	35,5	126,0
B – 3	22,4	56,4	19,4 (10,8)	35,5	133,2
B – 4	12,4	45,5	32,2 (17,9)	43,8	133,7
B – 5	12,2	50,5	32,2 (17,9)	35,0	129,9
B – 6	22,4	45,5	19,4 (10,8)	35,0	122,3
B – 7	22,4	45,5	10,4 (5,8)	43,8	122,1
B – 8	12,2	50,5	23,2 (12,9)	43,8	129,7
B – 9	22,4	55,6	10,4 (5,8)	26,3	114,7
B – 10	12,2	60,6	23,2 (12,9)	26,3	122,3
B – 11	22,4	55,5	19,4 (10,8)	26,3	103,6
B – 12	12,2	60,6	32,2 (17,9)	26,3	131,3

კერძოდ, ხარშვის შედეგების შეფასების ძირითად კრიტერიუმს წარმოადგენდა ქოთანში ნადნობების წარმოქმნა და მათი გასუფთავების ხარისხი. შედეგების ანალიზი აისახა პირობითი შეფასების ბალებით;

- 0 ნადნობი არ მიიღება, ქოთანში შემცხვარი კაზმია;
- I ნადნობი წარმოიქმნება, მაგრამ მინამასა ბლანტია და მასში არსებობს მყარი ჩანართები;
- II ნადნობი წარმოიქმნება, მაგრამ მინამასა ბლანტია და მასში დიდი ზომის ბუშტებია;
- III ნადნობი მოძრავია, მაგრამ მასში ბევრი განსხვავებული ზომის ბუშტია;
- IV ნადნობი მოძრავია და მასში ერთეული ბუშტებია.

კაზმების ხარშვის პირობები და მათგან შედეგები მოყვანილია მე-13 ცხრილში.

საკვლევი მინების 100 მლ ტევადობის ფაიფურის ქოთანში ჩატარებულ საცდელი ხარშვებით (სტაბილური ტემპერატურა და დაყოვნების დრო.) დადგინდა, რომ სავარაუდოდ მინის წარმონაქმისადმი მიდრეკილნი B-1, B-6, B-7, B-8 შედგენილობები, მინის ხარშვის ტემპერატურაზე ( $1310 \pm 10^{\circ}\text{C}$ ) ჰომოგენურ და მოძრავ ნადნობებს არ იძლევა. ასეთი შედგენილობებია : B-2...B-5, და B-9...B-11, რომლებშიც 55-60 მას.%  $\text{SiO}_2$  წარმოდგენილი

**ცხრილი 13. საბაზო მინების კაზმის  $1310 \pm 10^{\circ}\text{C}$ -ზე 2 საათიანი ხარშვის შედეგები**

შედგენილობის ინდექსი	შეფასების ბალები	შედგენილობის ინდექსი	შეფასების ბალები
B - 1	III	B - 7	III
B - 2	II	B - 8	III
B - 3	I	B - 9	I
B - 4	II	B - 10	0
B - 5	II	B - 11	II
B - 6	III	B - 12	0

რაც შეეხება B-1, B-6, B-7, B-8 შედგენილობის კაზმებს - ისინი იძლევიან ნადნობს, მაგრამ მათი სრული გასუფთავება არ მიიღწევა. ნადნობებში გვხვდება ბუმტუკები და თვალთ შესამჩნევი არაერთგვაროვნებით გამორჩეული ჩანართები. თუ დავაკავშირებთ მიღებულ შედეგებს (ცხრილი 13) და საბაზო მინების შედგენილობებს (ცხრილი 11) შეგვიძლია განვაზოგადოთ მინების სინთეზის (კაზმის ხარშვის) შედეგები:

მინის წარმოქმნისადმი მიდრეკილნი არიან 20-25 მას.%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 20-25 მას. %  $\text{CaO}$ , 45-50 მას. %  $\text{SiO}_2$  და 5-10 მას.%  $\text{P}_2\text{O}_5$ -ის შემცველი შედგენილობები. აქედან, საწყისმა კვლევებმა აჩვენა, რომ ძვლის ნაცრის გამოყენებით შესაძლებელია „კლასიკური“ შედგენილობის ბიომინამასალების მიღება.

კვლევის საწყის ეტაპზე შერჩეული შედგენილობების საფუძველზე შედგენილი იქნა კაზმები და განხორციელდა მათი ხარშვა ელექტროგამახურებლიან ღუმელში, მაგრამ უფრო მაღალ ტემპერატურაზე (ცხრილი 14). მინის სახარშავ ჭურჭლად გამოყენებულ იქნა 150 მლ ტევადობის შამოტის ქოთნები. მისაღები საკვლევი მინების ქიმიური შედგენილობა, შესაბამისი

რეცეპტურის კაზმებიდან, მათი სინთეზის პირობები და შედეგები წარმოდგენილია მე-14 ცხრილში.

**ცხრილი 14. სინთეზირებული საკვლევი მინების ქიმიური შედგენილობა, სინთეზის პირობები და შედეგები**

შედგენილობის ინდექსი	მინის ქიმიური შედგენილობა (მას. %)				სინთეზის პირობები		ხარშვის შედეგები
	$Na_2O$	CaO	$SiO_2$	$P_2O_5$	$t^{\circ}C$	$\tau$ , სთ	
C – 1	25	22	47	6	$1400 \pm 20$	2,0	სუფთა ნადნობი
C – 2	23	24	45	8	$1330 \pm 20$	1,0	სუფთა ნადნობი
C – 3	20	25	45	10	$1360 \pm 20$	1,6	სუფთა ნადნობი
C – 4	25	25	42	8	$1400 \pm 20$	2,0	არაერთ-გვაროვანი ნადნობი
C – 5	20	23	47	10	$1400 \pm 20$	2,0	არაერთ-გვაროვანი ნადნობი

მიღებული შედეგებიდან ჩანს, რომ ხარშვისადმი მიდრეკილი (ნადნობები გასუფთავდა უფრო დაბალ ტემპერატურებზე და მისაღებ დროში) გამოირჩევა C-2 და C-3 შედგენილობები, ხოლო C-1 შედგენილობამ მოითხოვა ხარშვის უფრო მაღალი ტემპერატურა. რაც შეეხება C-4 და C-5 შედგენილობებს, რომლებიც იძლევიან ნადნობებს, მაგრამ  $1400^{\circ}C$ -ზე, ისინი ორსაათიანი დაყოვნებითაც კი გაუსუფთავებლები დარჩნენ. მიღებული მინები გამჭვირვალეა, ხოლო მათი ნადნობები „მოძრავი“.

სამივე C-1, C-2 და C-3 მინის ნადნობები დაყალიბდა გადმოსხმით ლითონის ყალიბებში, რაც საჭირო იყო მათი რიგი თვისების შემდგომი კვლევისათვის, დაყალიბებულ საკვლევ ნიმუშებს ჩაუტარდათ მოწვა  $640-650^{\circ}C$  ტემპერატურულ ინტერვალში მუფელის ელექტროლუმელში. აღნიშნულ ტემპერატურაზე ნიმუშები დაყოვნდა 1 სთ-ის განმავლობაში, რის შემდეგ გაცივდა იგივე მუფელის ლუმელში.

საკვლევი შედგენილობებიდან ფხვნილოვანი ნიმუშების მიღებისათვის, ნადნობის გარკვეული ნაწილი გადმოისხა ლითონის ფილაზე და ამ გზით განხორციელდა ნადნობის მშრალი ხერხით ფრიტირება.

## 2.5. საკვლევი მინების და მათგან მიღებული დაკრისტალებული მასალების თვისებათა შესწავლა

ჩატარებული საბაზო და საკვლევად შერჩეული მინების სინთეზის პირობების შესწავლით (ცხრილი 13 და 14) გამოიკვეთა სამი (C – 1, 2 და 3) შედგენილობა, რომლებიც უარუნველყოფენ 1350 – 1400°C ტემპერატურულ ინტერვალში ერთგვაროვანი ნადნობების მიღებას. აღნიშნული მინების შედგენილობებში ძირითადი ოქსიდური ინგრედიენტების შემცველობა შეადგენს (მას. %): 20 – 25  $Na_2O$ , 22-25  $CaO$ , 45 – 47  $SiO_2$  და 6-10  $P_2O_5$ . მინაში შემავალი ოქსიდური ნაერთების შემცველობა მოიცავს ბიოაქტიური მინების ცნობილ შედგენილობებს იმ განმასხვავებელი პირობის გათვალისწინებით, რომ 6-10 მას. %  $P_2O_5$ -ის საკვლევი მინების შედგენილობაში შესაყვანად საჭირო გახდა კაზმის შედგენილობაში დაახლოებით 13-დან 28 მას. %-მდე ძვლის ნაცრის შეყვანა.

მიღებულ მინებს ჩაუტარდათ მიზნობრივი კვლევა, რომელიც მოიცავდა ერთ-ერთი მინისათვის აუცილებელი თვისების - კრისტალიზაციისადმი მიდრეკილების დადგენას, რაც ორმხრივი დატვირთვის მატარებელია. ცნობილია, რომ კრისტალიზაციის უნარით განისაზღვრება მინის ტექნოლოგიურობა და ამავე დროს შედგენილობიდან გამომდინარე ბიომინის შესაძლებლობის განსაზღვრა გარდაიქმნას ბიომინაკრისტალურ მასალაში, რათა ამ გზით მოხდეს მისი თვისობრივი მაჩვენებლების კორექტირება [25,55].

სხვა ფიზიკურ-ქიმიური თვისებებიდან, მიღებული მინების ბიოაქტიურ მასალათა მიკუთვნებისა და მათი პერსპექტიულობის განსაზღვრისათვის, საჭირო გახდა და განისაზღვრა მიღებული მინის სიმკვრივე და სიმტკიცე კუმშვაზე. ასევე დადგინდა ფხვნილების ფრაქციულობის გავლენა წყალშთანთქმაზე და ქიმიურ მდგრადობაზე.

საკვლევად შერჩეული მინების შედგენილობის თვისებებზე გავლენის დამოკიდებულებათა შესაფასებლად. საწყისი მინის (სერია C) და მომდევნო ეტაპზე მიღებული თერმულად დამუშავებული მინის დაკრისტალეზებული მინის (სერია D) თვისებათა ცვლა შევეცადეთ წარმოგვედგინა გრაფიკულად. ამისათვის საჭირო გახდა „თვისება - შედგენილობა“ დამოკიდებულებათა აგება, რაც პირდაპირი გზით გარკვეულ ოქსიდთან მიმართებაში (ოთხკომპონენტიანი  $Na_2O - CaO - SiO_2 - P_2O_5$  სისტემისათვის პირობებში) გარკვეულ სირთულეებთან იყო დაკავშირებული. ამიტომ ჩატარდა C - 1, C - 2 და C - 3 შედგენილობების ანალიზი, მათში წარმოდგენილი მინის წარმომქმნელების ( $SiO_2$  და  $P_2O_5$ ) და სტრუქტურის მოდიფიკატორების ( $Na_2O$  და  $CaO$ ) შემცველობებიდან და ცალკეულ ოქსიდს შორის არსებული თანაფარდობებიდან გამომდინარე (იხ. ცხრილი 15).

**ცხრილი 15.  $Na_2O - CaO - SiO_2 - P_2O_5$  კომპოზიციის საკვლევ მინებში შემავალი ოქსიდების თანაფარდობა**

შედგენილობა	მინების ოქსიდების შემცველობა, მას. %				მინებში ოქსიდების თანაფარდობა			
	$Na_2O$	CaO	$SiO_2$	$P_2O_5$	$\% (R_2O + RO) / \%$ $\% (SiO_2 + P_2O_5)$	$\% CaO / \%$ $\% SiO_2$	$\% CaO / \%$ $\% P_2O_5$	$\% SiO_2 / \%$ $\% P_2O_5$
C - 1	25	22	47	6	0,89	0,49	3,7	7,8
C - 2	23	24	45	8	0,89	0,53	3,0	5,6
C - 3	20	25	45	10	0,82	0,56	2,5	4,5

შესაბამისი გათვლებით (წარმოდგენილია მე-15 ცხრილში) დადგინდა, რომ ყოველგვარი თვისობრივი ცვლილება, რომელიც გამოწვეულია მინებში და მათი თერმული დამუშავებით მიღებულ დაკრისტალეზებულ მასალაში დამოკიდებული უნდა იყოს  $CaO/P_2O_5$  და  $SiO_2/P_2O_5$  ფარდობაზე. (ორი კლასიკური მინის წარმომქმნელ ოქსიდებს შორის ( $SiO_2$  და  $P_2O_5$ ) ფარდობა მინის სტრუქტურული დიფერენციაციის განმსაზღვრელ ფაქტორად უნდა მივიჩნიოთ. რაც შეეხება  $CaO/P_2O_5$  ფარდობა, ის მინის დაკრისტალეზისას კალციუმის ფოსფატების წარმოქმნის განმსაზღვრელი მაჩვენებელი უნდა იყოს-რაც მეტია  $CaO$ -ს შემცველობა, მით უფრო მოსალოდნელია მისი

ფოსფატების წარმოქმნა მინების კრისტალიზაციისას. მაგრამ ყოველგვარი გარდაქმნების საწინდარი მინის სტრუქტურული დიფერენციაცია შეიძლება იქნას მიჩნეული-სილიკატური ფუძის მინაში ( $\% SiO_2 = 45 - 47$ ) ფოსფატური ფუძის მინის ( $\% P_2O_5 = 6 - 10$ ) უბნების არსებობა, რადგან ორი მინის წარმოქმნელი (როგორც ცნობილია) მინის ერთიან სტრუქტურულ ბადეს ვერ წარმოქმნიან. აღნიშნული დამოკიდებულია Si და P ატომების ჟანგბადთან ერთეული ბმის სიმტკიცეზე; როდესაც Si – O შემთხვევაში  $E = 443$  კჯ/მოლი, ხოლო P – O-სათვის  $E = 464-368$  კჯ/მოლი. შედარებისათვის Na – O ერთეული ბმის სიმტკიცე 84. ხოლო Ca - O-სათვის 134 კჯ/მოლ შეადგენს. აქედან საკვლევ მინამასალებში (მინა, დაკრისტალეზებული მინა) შესწავლილ თვისებათა ცვლის ტენდენციები ჩვენ, შესაბამისი გრაფიკების სახით, დავაკავშირეთ მინის სტრუქტურული დიფერენციაციის ამსახველ  $SiO_2/P_2O_5$  ფარდობასთან, რომლის მნიშვნელობა 4,5-დან 7,8-მდე იცვლება [55, 56].

### 2.5.1. საკვლევ მინების დაკრისტალეზის უნარის დადგენა

სამივე (C-1, C-2, C-3) შედგენილობის მინის ნიმუშებს განესაზღვრა კრისტალიზაციისადმი მიდრეკილების უნარი და ამით უნდა დადგენილიყო მიღებული მინების მინაკრისტალურ მასალაში გარდაქმნა, მათში კალციუმის ფოსფატების ან სხვა კრისტალური ფაზების წარმოქმნის შესაძლებლობის დასადგენად. შესაბამის კვლევა განხორციელდა მინის ტექნოლოგიაში რეკომენდირებული მასური კრისტალიზაციის მეთოდით [100, 102].

ნიმუშების დაკრისტალეზა განხორციელდა მინის ნატეხების გამოყენებით  $600 - 1000^\circ C$  ტემპერატურულ ინტერვალში, მუფელის ელექტროლუმელში. კვლევისას ტემპერატურული ბიჯი შეადგენდა  $50^\circ C$ . ცდის ტემპერატურაზე ნიმუშები ყოვანდებოდა 2,5 – 3,0 სთ-ის განმავლობაში, რის შემდეგ ფაიფურის ნავებში განთავსებული თერმულად დამუშავებული ნიმუშები გამოიტანებოდა მუფელის ღუმელიდან და ცივდებოდა ჰაერზე.

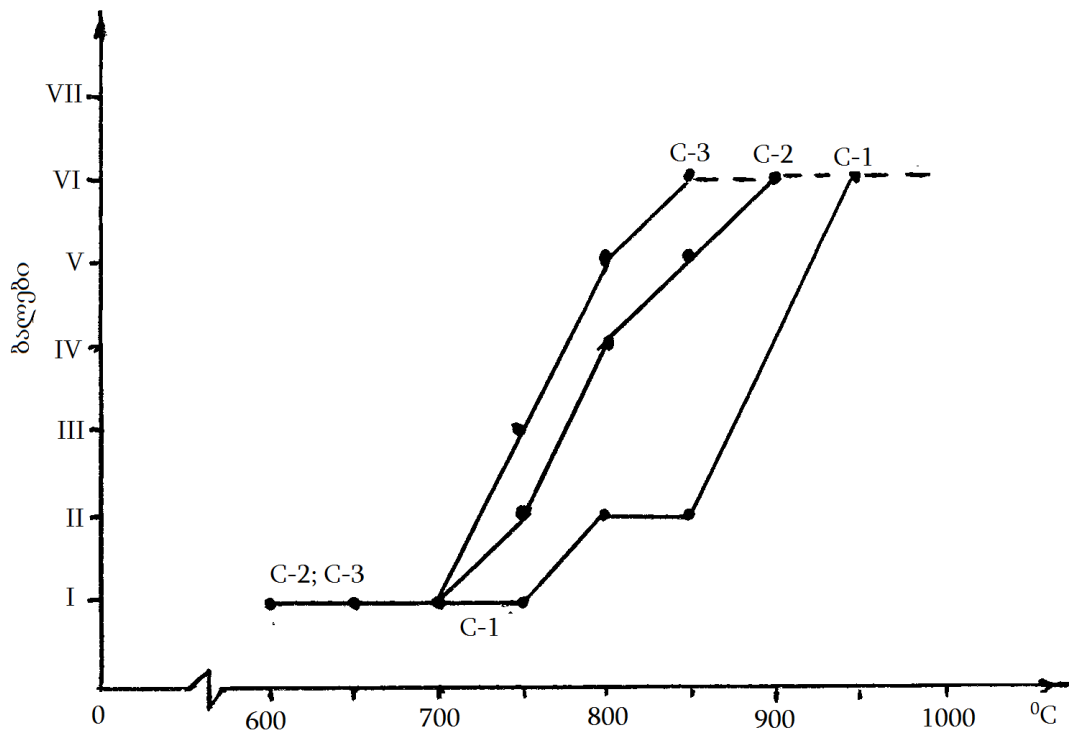
თერმული დამუშავებით გამოწვეული მინების სახეცვლილებათა შეფასება ხდებოდა ვიზუალურად, 4-ჯერადი გადიდების ლინზის მეშვეობით. გარდაქმნათა შეფასება განხორციელდა შვიდბალიანი შეფასების შკალით. კვლევის შედეგები წარმოდგენილია მე-14 ნახაზზე, ხოლო მინების კრისტალიზაციისადმი მიდრეკილების უნარის შემფასები სკალა მოყვანილია მე-16 ცხრილში.

**ცხრილი 16. საკვლევი მინების კრისტალიზაციისადმი მიდრეკილების შეფასების სკალა**

პირობითი ბალები	მინის თერმული დამუშავების შედეგად დაფიქსირებული გარდაქმნის დონეები და ხარისხი	
	გარდაქმნის სახე	ხარისხი
I	მინის გარდაქმნას ადგილი არ აქვს	–
II	მინის ზედაპირმა შეიცვალა სახე	მრქალი აფსკი
III	მინის ზედაპირზე წარმოიქმნა კრისტალიზაციური თხელი ფენა (აფსკი)	ფენის სისქე 1 მმ-მდე
IV	მინის ზედაპირზე წარმოიქმნა დაკრისტალბული შრე მინის ნიმუშების ზედაპირზე არსებობს	შრის სისქე 3 მმ-მდე
V	დაკრისტალბული შრე და მოცულობაში ცალკეული კრისტალბები;	მოცულობის 50%-მდე დაკრისტალბა
VI	მინის მოცულობის ძირითადი ნაწილი შევსებულია მსხვილი (ტლანქი) კრისტალბებით	მოცულობის 70%-ზე მეტი დაკრისტალბა
VII	მინა მოცულობით სრულად დაკრისტალბა და ადგილი აქვს წვრილმარცვლოვან კრისტალიზაციას	მოცულობის 90 %-ზე მეტი დაკრისტალბა

სამივე შედგენილობის მინის ნიმუშებისათვის კრისტალიზაციისადმი მიდრეკილების უნარის შესწავლით დადგინდა, რომ კრისტალიზაციის პირველი ნიშნები (ნიმუშების ზედაპირზე თხელი კრისტალიზაციური აფსკის წარმოქმნა) 800°C-ზე მხოლოდ C-3 შედგენილობის მინას ახასიათებს, როდესაც აღნიშნულ მდგომარეობას C-2 მინა 750°C აღწევს. რაც შეეხება C-3 მინას - მის 800°C-ზე დამუშავებისას ადგილი აქვს V ხარისხის დაკრისტალბას და პირობითი შკალის მიხედვით მინის მოცულობით სანახევრო კრისტალიზაცია მიიღწევა. აღსანიშნავია, რომ ვიზუალურად არც ერთი

მინა წმინდაკრისტალურ მდგომარეობაში (VII საფეხური-ხარისხი) არ გადადის, ხოლო 2/3 მოცულობითი (ტლანქი კრისტალები) კრისტალიზაცია სამივე მინისათვის მიიღწევა სხვადასხვა ტემპერატურაზე დაკრისტალებისას: C-3 მინა დაკრისტალების VI ხარისხის აღწევს 850°C-ზე, C-2 საჭიროებს 900°C, ხოლო C-1 უკვე 950°C-ზე თერმული დამუშავებისას (ნახაზი 14).



ნახაზი 14. საკვლევი მინების დაკრისტალების უნარი

დაკრისტალებისადმი მიდრეკილების დონეების მიხედვით სამივე მინა შემდეგი მწკვივის სახით შეგვიძლია წარმოვიდგინოთ: C-3 > C-2 > C-1.

მაშასადამე, C-3 შედგენილობის მინა (25 % CaO და 10%  $P_2O_5$ ) უფრო დაბალ ტემპერატურებზე კრისტალდება, ვიდრე C-2 (24%CaO და 8%  $P_2O_5$ ) და განსაკუთრებით C-1 (22% CaO და 6%  $P_2O_5$ ) მინები.

თუ მოვიშველიებთ მე-15 ცხრილში წარმოდგენილ საკვლევი მინების შედგენილობებს და კომპონენტ-ოქსიდთა თანაფარდობას, შეიძლება გაკეთდეს დასკვნა, რომ რაც მეტია მინებში % CaO + %  $P_2O_5$  ჯამური შემცველობა და  $SiO_2 / P_2O_5$  ფარდობის მნიშვნელობა. მით მეტია მინის კრისტალიზაციისადმი მიდრეკილება და შესაბამისად ბიომინაკრისტალური მასალის მიღების პერსპექტივა.



## 2.5.2. სინთეზირებული მინების და მათი დაკრისტალეზით მიღებული მინამასალების თვისებათა დაგენა და შეფასება

თვისებათა დასადგენად აღებული იქნა მინებისა და მათგან თერმული დამუშავებით მიღებული დაკრისტალეზული მინამასალების ნიმუშები. მინების ნიმუშებს მიენიჭათ C-1, C-2 და C-3 ინდექსები, ხოლო თერმული დამუშავებით იძულებით დაკრისტარებულ შესაბამისი შედგენილობის მინამასალების ინდექსები D-1, D-2 და D-3. მინების (სერია „C“) და დაკრისტარებული მინების (სერია „D“) ნიმუშებს განესაზღვრათ მახასიათებელი შემდეგი თვისება:

- მექანიკური სიმტკიცე კუმშვაზე;
- სიმკვრივე მყარ ტანში;
- ქიმიური მდგრადობა/ხსნადობა;
- ფორიანობა წყალშთანთქმა.

ჩამოთვლილ თვისებათა შორის პირველი ორი განხორციელდა გარკვეული ფორმის მყარი მინა/მინაკრისტალი ნიმუშების გამოყენებით იმ თავისებურებების გათვალისწინებით, რომ მინის ნიმუშებს ჩატარებული ქონდათ მოწვის პროცესი, ხოლო მინაკრისტალეზის შემთხვევაში-თერმულად დამუშავებული ნიმუშების (750-დან 900°C ინტერვალში, 2 სთ-ანი დაყოვნება) გამოყენებით.

ოთხივე თვისების ლაბორატორიულ პირობებში დადგენისას გამოყენებული იქნა სილიკატური მასალების – მინის კერამიკის და ასევე ISO 13175 – 3 – 2015-ში მოყვანილი ძვლის ჩამნაცვლებების შესწავლის სასერტიფიკაციო თვისებათა დადგენის რეკომენდირებული მეთოდები. თვისებათა შესწავლა - დადგენის მიმართებაში გამოვყოფდით შემდეგ თავისებურებებს [99, 100-102; 106, 107]:

- მექანიკური სიმტკიცე კუმშვაზე განისაზღვრა კუბის ფორმის ნიმუშებზე, რომლის წიბოს სიგრძე შეადგენდა 10 მმ-ს. სიმტკიცე კუმშვაზე განისაზღვრა 100 ტ-ან ჰიდრავლიკურ წნეხზე. კვლევა ჩატარდა თითოეული

სახის და შედგენილობის 3 ნიმუშზე, შემდგომი საშუალო არითმეტიკული სიდიდის დადგენით;

- სიმკვრივე განისაზღვრა ჰიდრავლიკური აწონვის მეთოდით გამოხდილ წყალში და ამისათვის გამოყენებული იქნა ელექტრონული სასწორი, რომელიც უზრუნველყოფდა ნიმუშების აწონვის  $\pm 0,0001$  გ სიზუსტით;
- საცრითი ანალიზი. ღია ფორიანობის და ქიმიურ მდგრადობის/ხსნადობის დასადგენად გამოიყენებოდა შესაბამისი ფრაქციულობის მასალათა ფხვნილები, რომლებიც მიღებული იქნა საკვლევ მასალათა წინასწარი მსხვრევა-დაფქვით და შემდგომი საცრითი ანალიზით, საცრების ნაკრების გამოყენებით (საცრები ბადით N2, N1, N05, N025, N0,1).

მიზნობრივად კვლევაში გამოყენებული იქნა N1-დან N0,1-მდე საცრზე ნარჩენი მასალა. ოთხივე ფრაქციაში შემავალი მარცვლების ზომა შეადგენდა (მმ):

- 1)  $1,00 < \delta' \leq 2,00$  ( $\delta'_{\text{საშ.}} = 1,50$ );
- 2)  $0,50 < \delta'' \leq 1,00$  ( $\delta''_{\text{საშ.}} = 0,75$ );
- 3)  $0,25 < \delta''' \leq 0,50$  ( $\delta'''_{\text{საშ.}} = 0,375$ );
- 4)  $0,10 < \delta^{IV} \leq 0,25$  ( $\delta^{IV}_{\text{საშ.}} = 0,175$ );

ღია ფორიანობის (W) და ქიმიური ხსნადობის შედეგების ანალიზისას („თვისება - ფრაქციულობა“) ჩვენს მიერ პირობითად მოხდა  $\delta$ -ს სიდიდეთა დამრგვალება და აღებული იქნა შემდეგი სიდიდეები (მმ):  $\delta'_{\text{საშ.}} = 1,50$ ;  $\delta''_{\text{საშ.}} = 0,75$ ;  $\delta'''_{\text{საშ.}} = 0,40$  და  $\delta^{IV}_{\text{საშ.}} = 0,20$ .

წყალშთანთქმის დასადგენად აღებული იქნა ორი, კერძოდ  $\delta'_{\text{საშ}}$  და  $\delta''_{\text{საშ}}$  ფრაქციულობის საკვლევ მასალა, ხოლო ქიმიური მდგრადობა/ხსნადობის დასადგენად  $\delta'''_{\text{საშ}}$  და  $\delta^{IV}_{\text{საშ}}$  ფრაქციულობის მასალათა ფხვნილები.

წყალშთანთქმის დასადგენად გამოყენებული იქნა ფხვნილოვანი და წინასწარ  $105 \pm 2^{\circ}\text{C}$  გამომშრალი მასალის ულუფა (დაახლოებით 5 გ) რომელიც  $\pm 0,1$  გ სიზუსტით აიწონებოდა ( $m_1$ ) და თავსდებოდა ასევე წინასწარ აწონილ ( $m_2$ ) პერფორირებულ დაახლოებით 50 მლ ტევადობის ცილინდრ-

ულ ჭურჭელში (უჟანგავი ლითონი). ნიმუშიანი ჭურჭელი იდგმებოდა 2/3-ზე წყლით შევსებულ ექსიკატორში, სადაც ყოვნდებოდა 2 სთ-ის განმავლობაში. წყალში დაყოვნების შემდეგ, ნიმუშიანი ცილინდრი ამოიღებოდა წყლიდან, გადაიტანებოდა და 3-5 წუთით ყოვნდებოდა წყლის ჩამოწრეტამდე ლითონის ბადისებრ სადგარზე. ამის შემდეგ ნიმუში და ცილინდრი კვლავ იწონებოდა ( $m_3$ ). ცალკეული ცდის შედეგები მიიღებოდა შემდეგი ფორმულით განხორციელებული ანგარიშით:  $\%W = (m_1 + m_2 - m_3) / m_1$ , სადაც  $\%W$  – პროცენტებში განსაზღვრული წყალშთანთქმვა.

მინის და მინაკრისტალური მასალების ხსნადობა განისაზღვრა ფიზიოლოგიურ ხსნართან მიმართებაში. ამისათვის  $\delta'''_{\text{საშ}}$  და  $\delta''V_{\text{საშ}}$  ფრაქციულობის ფხვნილები იწონებოდა (წონილის მასა დაახლოებით 2-3 გ ფარგლებში იქნა აღებული)  $\pm 0,0001$  გ სიზუსტით ( $m_0$ ) და თავსდებოდა მინის ცილინდრული ფორმის 100 მლ ჭიქაში (წონით  $m_1$ ), რის შემდეგაც ნიმუშიან ჭიქაში ჩაისხმებოდა მენზურით დარწყული 50 მლ ფიზიოლოგიური ხსნარი. ამის შემდეგ ჭიქა იდგმებოდა ელექტროქურაზე განთავსებულ წყლიან ჭურჭელში, რომელშიც წყლის დონე დაახლოებით 1 სმ-ით აღმატებოდა ჭიქაში ჩასხმული ფიზიოლოგიური ხსნარის დონეს.

წყლის ტემპერატურა შეადგენდა  $37 \pm 1^\circ\text{C}$ -ს და რეგულირდებოდა კონტაქტური თერმომეტრით და მასთან შეერთებული მარაგულირებელი ბლოკით, რომელიც თავის მხრივ უზრუნველყოფდა ელექტროქურის ჩართვა-გამორთვას. ISO 13175-3-2016 სტანდარტით მოითხოვება ბიომასალის ხსნადობის განსაზღვრა 24, 48, და 72 სთ-ანი პერიოდისათვის.

კვლევის საწყის ეტაპზე, მინებისა და მინაკრისტალური მასალების შედარებითი კვლევისათვის, ხსნადობის შესწავლისას ჩვენს მიერ აღებული იქნა მიღებული მინამასალების ფხვნილების და ფიზიოლოგიური ხსნარის ურთიერთქმედების 6 საათიანი პერიოდი. აღნიშნული დროის გავლის შემდეგ, ჭიქა ამოიღებოდა წყლიანი აბაზანიდან და წინასწარი დეკანტაციით ხდებოდა ზედმეტი წყლის მოშორება. შემდგომ ეტაპზე ნიმუშიანი ჭიქა შრებოდა 6 სთ-ის განმავლობაში. შრობის ტემპერატურა  $35 \pm 2^\circ\text{C}$ -ის

შეადგენდა, ხოლო შრობის შემდეგ ხდებოდა ნიმუშიანი ჭიქის აწონვა ( $m_2$ ). საკვლევი მასალის ფხვნილების წონითი დანაკარგები ( $\Delta q$ , %) იანგარიშებოდა ფორმულით:  $\%(\Delta q = (m_0 + m_1 - m_2) / m_0)$ .

კვლევის მიმდინარე ეტაპზე, რომელიც ითვალისწინებდა C-სერიის შედგენილობის მინების და მათგან მიღებული არასრულად (ტლანქკრისტალური) დაკრისტალებული D-სერიის მასალების თვისებათა შესწავლას, ჩვენ შემოვიფარგლეთ ოთხი წამყვანი თვისების შესწავლით. მათგან წყალშთანთქმის დასადგენად გამოყენებული იქნა  $\delta'$  საშ. ფრაქციულობის ფხვნილები (მარცვლის ზომით 1-დან 2 მმ-მდე), ხოლო ქიმიური მდგრადობის დასადგენად  $\delta''$  საშ. , ე.ი. 0,25 – 0,5 მმ ფრაქციულობის მარცვლების შემცველი მინის და მინაკრისტალური მასალების ნიმუშები. C-სერიის საკვლევი C-1, 2 და 3 შედგენილობის მინების და შესაბამისად მათი იძულებითი დაკრისტალებით მიღებული D-სერიის მინაკრისტალური D-1, 2 და D-3 მასალების მახასიათებელი თვისების განსაზღვრის შედეგები წარმოდგენილია მე-17 ცხრილში.

**ცხრილი 17. საკვლევი და დაკრისტალებული მინების მახასიათებელი თვისებები**

N	თვისება	განზ.	შედგენილობის ინდექსი და თვისებათა მნიშვნელობა					
			C-1	C-2	C-3	D-1	D-2	D-3
1	სიმტკიცე კუმშვაზე (P)	მპა	510	480	470	390	410	480
2	ქიმიური მდგრადობა ( $\Delta g$ )	%	1,6	1,5	1,3	1,2	1,2	1,1
3	სიმკვრივე (d)	გ/სმ <sup>3</sup>	2,66	2,67	2,69	2,72	2,73	2,74
4	წყალშთანთქმა (w)	%	0,05	0,06	0,05	1,30	1,25	1,20

თვისებათა კვლევის შედეგებიდან გამომდინარე, შეიძლება ზოგადი ხასიათის დასკვნების გაკეთება:

- საკვლევ მინამასალათა თვისებებს განსაზღვრავს მათი შედგენილობა და რაობა, როდესაც მინაკრისტალური მასალები ხასიათდებიან საწყის მინასთან შედარებით განსხვავებული თვისებებით;

- მინების დაკრისტალებით მიღებული ტლანქი კრისტალებიანი მინაკრისტალური მასალა, საწყის მინებთან შედარებით, ხასიათდება ორი თვისების შესუსტებით (მცირდება მექანიკური სიმტკიცე კუმშვაზე და იზრდება

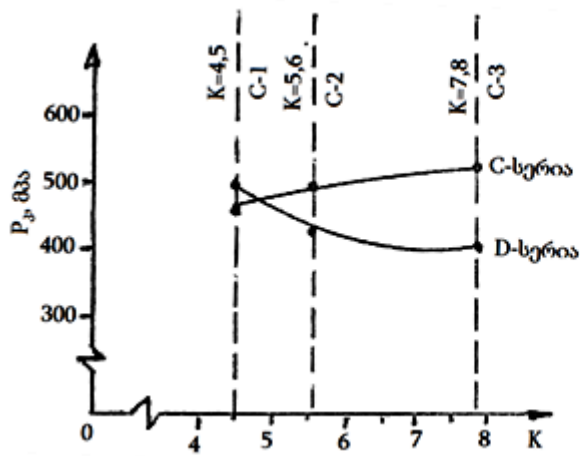
წყალშთანთქმა). აღნიშნული შეიძლება გამოწვეული იყოს მიღებული მინა-კრისტალური მასალის არასრულ და არაერთგვაროვან მდგომარეობით, რასაც განსაზღვრავს მინების არასრული კრისტალიზაცია და მასში ტლანქი კრისტალების არსებობა.

მინის შედგენილობის თვისებებზე გავლენა ჩვენს მიერ განხილული იქნა წინა თავში და გამოითქვა მოსაზრება, რომ მინის სტრუქტურული გარდაქმნების შესაფასებლად ხელსაყრელია  $\%SiO_2/\%P_2O_5$  თანაფარდობის გამოყენება, რადგან სილიკატური ფუძის მინებში მეორე მინის წარმომქმნელის ( $P_2O_5$ ) შეყვანა უნდა იწვევდეს სტრუქტურის ძლიერ დიფერენციაციას. სამივე შედგენილობის მინებისათვის (C-1, C-2 და C-3) მოხდა  $\%SiO_2/\%P_2O_5$  თანაფარდობების დადგენა. კერძოდ, K-თანაფარდობის შემდეგი მნიშვნელობები იქნა მიღებული:  $K_{C-1} = 7,8$ ,  $K_{C-2} = 5,6$  და  $K_{C-3} = 4,5$ .

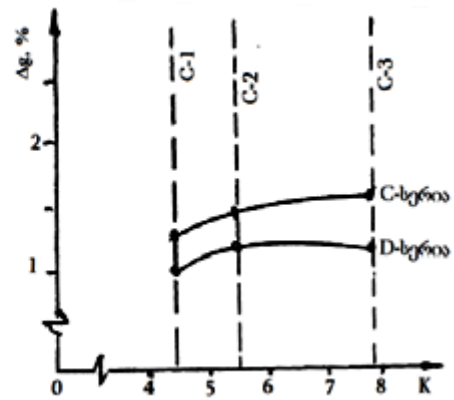
აქვე უნდა აღინიშნოს, რომ  $\%SiO_2/\%P_2O_5$  ფარდობა ზრდა უჩვენებს მინაში  $SiO_2$ -ის,  $P_2O_5$ -თან მიმართებაში, შემცველობის სიჭარბეს, ე.ი. რაც უფრო მაღალია  $SiO_2 / P_2O_5$ -ის ფარდობა (K), მით მეტია სილიკატური სტრუქტურული ელემენტები და ნაკლებია სტრუქტურული დიფერენციაცია. ე.ი. სამი შედგენილობიდან სიღმისეული (ძლიერი) სტრუქტურული დიფერენციაცია უნდა ახასიათებდეს C-3 შედგენილობას ( $SiO_2 / P_2O_5 = 4,5$ ), ხოლო ყველაზე ნაკლები ხარისხის დიფერენციაცია C-1 შედგენილობაში ( $SiO_2 / P_2O_5 = 7,8$ ) უნდა გვექონდეს.

ცნობილია, რომ სტრუქტურული მოწყობის დიფერენციაცია პირობითად გულისხმობს ძირითად სტრუქტურაში სხვა სტრუქტურული აღნაგობის დამოუკიდებელი უბნების არსებობას: მაგ., ამორფულ ძირითად სილიკატურ ბადეში ფოსფატური ამორფული უბნების ჩართულობას. თუ გავითვალისწინებთ, რომ რაც უფრო დიფერენცირებულია მინის შიდა სტრუქტურა, მით უფრო მეტია მინის დაკრისტალებისადმი მიდრეკილება. აქედან, ჩვენს მიერ სინთეზირებული C-3 მინა ( $SiO_2 / P_2O_5 = 4,5$ ) უკეთესად

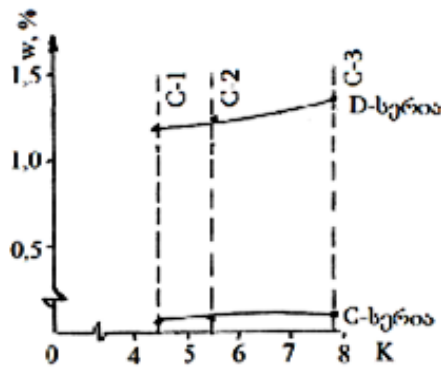
უნდა დაკრისტალეზულიყო. აღნიშნულის დასტური ჩვენს მიერ ჩატარებულმა კვლევებმა მოგვცა (ნახ.14).



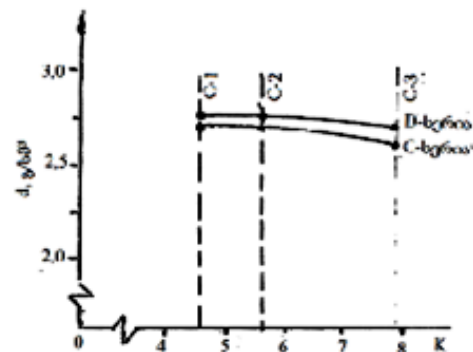
ა) სიმტკიცე კუმშვაზე



ბ) ქიმიური მდგრადობა ფიზიოლოგიურ ხსნარში



გ) წყალშთანთქმა



დ) სიმკვრივე

ნახაზი 15. შედგენილობის ( $K = \% SiO_2 / \% P_2O_5$ ) გავლენა საკვლევი მინის (სერია C) და მისგან მიღებული დაკრისტალეზული მასალების (სერია D) მახასიათებელ თვისებებზე

ოთხი შესწავლილი მახასიათებელ თვისებათა დამოკიდებულება მინის დიფერენციაციის ხარისხის შესაფასებელ  $SiO_2 / P_2O_5 = K$  ფარდობასთან მიმართებაში წარმოდგენილია მე-15 ნახაზებზე. ყველა თვისებათა მიმართებაში გამოიკვეთა ერთი საერთო კანონზომიერება - მინები (C-1, C-2, C-3) ხასიათდებიან უფრო მაღალი მექანიკური სიმტკიცის კუმშვაზე და ფიზიოლოგიურ ხსნარში ხსნადობით, ვიდრე მათი დაკრისტალეზით მიღებული მასალები D-1, D-2, D-3.

მაშასადამე, დაკრისტალეზებული მინების სიმკვრივე და წყალშთანთქმა უფრო დიდია, ვიდრე მათ საფუძვლად გამოყენებულ მინებს ახასიათებს. ზოგადი ახსნა, აღნიშნულ თავისებურებათა მიმართებაში, შეიძლება უკავშირდებოდეს იმ აღნიშნულ გარემოებას, რომ მინის მიზნობრივად ჩატარებული თერმული დამუშავებით ხდება მინის დაკრისტალეზება. მაგრამ, ეს პროცესი სრულად მოცულობაში არ ხდება და ამავე დროს ადგილი აქვს ტლანქი და არა წმინდამარცვლოვან კრისტალიზაციას. აქედან მოსალოდნელია დაკრისტალეზულ მინებში შიდა დამაბულობის არსებობა, რაც განაპირობებს დაკრისტალეზული ნიმუშების მექანიკური სიმტკიცის კლებას (ნახ.15, ა) და ზედაპირული მიკრობზარების წარმოქმნის გამო წყალშთანთქმის (ნახ.15, დ) ზრდას. ამავე დროს, თერმული დამუშავებით მიღწეული დაკრისტალეზი იწვევს კრისტალური ნაერთების წარმოქმნას, რომლის თვისობრივი მაჩვენებლები განაპირობებენ დაკრისტალეზის შემდეგ მიღებული მინამასალების ქიმიურ მდგრადობის (ნახ. 15) და სიმკვრივის ზრდას (ნახ. 15,ბ და 15,გ).

ამავე დროს, კვლევით გამოვლინდა, რომ იძულებითი დაკრისტალეზით და ისევე მინების შედგენილობით, შესაძლებელია ძვლის ნაცრის საფუძველზე მიღებული მინამასალების თვისებათა მიზნობრივი კორექტირება.

## 2.6. მინების ჰეტეროგენული დაკრისტალეზით ბიომინაკრისტალური მასალის მიღება

ჩატარებული კვლევებით დადასტურდა, რომ ნედლეულად საქონლის ძვლის გამოყენებისას  $Na_2O - CaO - SiO_2 - P_2O_5$  კომპოზიტში შესაძლებელია კალციუმფოსფატური მინების და მათგან დაკრისტალეზული მასალის მიღება. C-სერიაში სინთეზირებული სამი მინისაგან თვისებებით გამოირჩევა C-3 შედგენილობა, რომელიც შეიცავს (მას.%):  $20Na_2O$ ,  $25CaO$ ,  $45SiO_2$ ,  $10P_2O_5$ . ეს მინა ხასიათდება კრისტალიზაციისადმი მაღალი მიდრეკილებით, მაგრამ თვისობათა მახასიათებლად ჩამორჩება C-2 და C-1 შედგენილობებს (შედგენილობებს, შესაბამისად 8 და 6 მას. %  $P_2O_5$ -ის შემცვე-

ლობით). მაგრამ მინაკრისტალური მასალების მისაღებად სასურველი იყო კრისტალიზაციისადმი მიდრეკილი მინისათვის უპირატესობის მინიჭება – თერმული დამუშავებული C-3 მინა იძლევა ტლანკკრისტალურ სტრუქტურას, მაგრამ უფრო დაბალ ტემპერატურულ ინტერვალში, ვიდრე სხვა შესწავლილი მინა (C-2 და C-1 მინები).

C-3 მინასთან მიმართებაში დაიგეგმა წმინდა კრისტალური აღნაგობის მასალის მიღება, რომელსაც უკეთესი თვისებები უნდა ქონოდა. კერძოდ, ასეთ მასალის სტრუქტურა ძირითადად (მოცულობაში 90 % ან მეტი) წარმოდგენილი უნდა ყოფილიყო წვრილმარცვლოვანი კრისტალებით, რომლებიც შეკავშირებულია ნარჩენი მინით, რომლისგანაც ისინი ჩამოყალიბდა. ამ მიმართულებით დაიგეგმა კვლევა, რომელშიც პირველ რიგში გავითვალისწინეთ ის ცნობილი გარემოება, რომ ბიოაქტიურ მინაკრისტალური მასალები წარმოადგენს პოლიკრისტალურ მინამასალას, რომელშიც კალციფოსფატური კრისტალები, სილიკატური და სხვა კრისტალური ფაზები შეკავშირებულია ერთმანეთთან ნარჩენი მინისებრი ფაზით. მნიშვნელოვანია, რომ აღნიშნული მასალები ხასიათდებიან უფრო მაღალი მექანიკური სიმტკიცით და ბზარწარმოქმნისადმი დაბალი მიდრეკილებით, ვიდრე ბიომინები და ჰიდროქსიაპატიტური კერამიკა. აღნიშნულ გარემოებას განაპირობებს ბიომინაკრისტალების სიმტკიცე, რაც მათ წმინდა კრისტალურ აღნაგობას (კრისტალის ზომა იცვლება 0,5-3,0 მკმ შუალედში) უკავშირდება. ბიომინაკრისტალებისათვის დამახასიათებელი მდგრადობა ხანგრძლივად გაუძლოს მოქმედ სტატიკურ და დინამიკურ დატვირთვებს, ხოლო მათგან დამზადებული პროტეზის ხანგრძლივი საექსპლუატაციო გამძლეობის გარანტად მიიჩნევა [82, 89].

საბოლოო ჯამში, ბიომინაკრისტალები ხასიათდებიან კოროზიამდგრადობით და ამავე დროს კონტროლირებადი ხსნადობით, რის ხარჯზე უზრუნველყოფენ სასურველი სახით ქიმიური რეაქციების, ფიზიკურ-ქიმიური და ბიოქიმიური პროცესების მიმდინარეობას, რომელსაც თან ახლავს იმპლანტის ზედაპირზე საჭირო გარდამავალი ფენების წარმოქმნა და



შემდგომში ახალი ძვლის ფორმირება. ამის გამო, გარკვეული პერიოდის შემდეგ, ზედაპირული შრე ძვალსა და იმპლანტს შორის სრულიად ქრება. დღეისათვის ბიომინაკრისტალური მასალები წარმატებულად გამოიყენება თანამედროვე ყბა - სახის ქირურგიაში, სტომატოლოგიაში, ოტოლარინგოლოგიაში [25,89].

ბიომინაკრისტალური მასალების მიღების პრაქტიკა მინის მიმართულ (მიზნობრივად განხორციელებულ) კრისტალიზაციის თეორიას ეფუძნება. მინის დაკრისტალიზებული სტრუქტურის მისაღებად საჭიროა გარკვეული ქიმიური შედგენილობის მინა, რომელსაც უტარდება თერმული დამუშავება მოცემული (დადგენილი) რეჟიმის მიხედვით. თერმოდამუშავებით მინის შემადგენლობის ფართო ზღვრებში შეცვლით შესაძლებელია დარეგულირდეს მინაკრისტალური მასალების შემადგენლობა (სახეობა, რაოდენობა და ასევე კრისტალური და მინისებრი ფაზების ურთიერთფარდობა), მასალის სტრუქტურა (კრისტალების ზომა, მათი განლაგება) და აქედან მისი თვისებები (სიმტკიცის მახასიათებელი, ქიმიური თვისებები და ა.შ.),

ბიომინაკრისტალების ქიმიური და ფიზიკური შემადგენლობა და სტრუქტურა განსაზღვრავს მათ გამოყენებას ძვლის ენდოპროტეზირებაში. მინაკრისტალური მასალების სინთეზი ძირითადად ხორციელდება კალცი-შემცველი ფოსფატური ან სილიკოფოსფატური შედგენილობათა საფუძველზე, რომელთა კრისტალიზაციას მიყვება ძირითადი და სასურველი კალციფოსფატური ფაზის გამოყოფამდე. ასეთი ფაზა ან ფაზები პასუხისმგებელია ბიოაქტიურობაზე (მეტა-, დი-, ტრი-კალციფოსფატი, აპატიტი, ოქსიფტორაპატიტი).

ამავე დროს სასურველი ხდება სხვა სახის კრისტალების არსებობა, კერძოდ კრისტალური კალცისილიკატების, რომლებიც უზრუნველყოფენ მასალის საკმარის მექანიკურ გამძლეობას-სიმტკიცეს და მექანიკოდამუშავებას.

ბიოაქტიურობის განმსაზღვრელი კრისტალური ფაზების სახეობა ბიომინაკრისტალურ მასალებში განსაზღვრავს ბიომინაკრისტალური მასალის

მიღების ტექნოლოგია, როდესაც სასურველი მასალა მიიღება მინის მაღალ-ტემპერატურული სინთეზით და მისი შემდგომი, დამატებითი და სპეციალური რეჟიმით ჩატარებული თერმული დამუშავებით.

### 2.6.1. ძვლის ნაცრის საფუძველზე მიღებული მინიდან მინაკრისტალური კომპოზიტის- სიტალის მიღების პროცესის პროექტირება

სამუშაოს დასკვნითი ეტაპის ამოცანას წარმოადგენდა წინამორბედი კვლევებით მიღებული და პერსპექტიულად მიჩნეული C-3 შედგენილობის მინის გარდაქმნა წმინდაკრისტალური აღნაგობის მინამასალაში (ე.წ. სიტალში). ამ მიმართულებით კვლევის ჩატარება განაპირობა შემდეგმა ძირითადმა ფაქტორმა – ძვლის ნაცრის, როგორც  $P_2O_5$ -ის შემყვანი ძირითადი ნედლეულის საფუძველზე ვერ იქნა მიღებული საჭირო და ბიოაქტიური მასალებისათვის აუცილებელი თვისებების მატარებელი მინების მიღება. მაგრამ, დადგინდა რომ ახალ სახედილო ბაზაზე მიღებული მინები მიდრეკილნი არიან კრისტა ლიზაციისადმი და მათ შორის გამორჩეულად C-3 შედგენილობის მინა. ასეთი შედგენილობის მინის გარდაქმნა სიტალში/მინიკრისტალურ მასალაში და ამ გზით მისი თვისებების სრულყოფა ჩვენს მიერ რეალურად იქნა მიჩნეული.

ცნობილია, რომ მინის გარდაქმნა სიტალში (წვრილკრისტალურ მინამასალაში ანუ მინაკრისტალურ კომპოზიტში) მოითხოვდა C-3 მინისაგან სიტალის მიღების პროექტირებას ანუ მინის სიტალში გარდაქმნის წინაპირობების დადგენას. სპეციალური ლიტერატურაში მკაფიოდაა ჩამოყალიბებული მინიდან სიტალის მიღების აუცილებელი რამოდენიმე წინაპირობა [55, 61, 62].

მინიდან წმინდა კრისტალების შემცველი მინაკრისტალური კომპოზიტის - სიტალის მიღებისათვის აუცილებლადაა მიჩნეული ოთხი ფაქტორის გათვალისწინება:

1. მინის შედგენილობის შერჩევა;

2. ეფექტური ნუკლეატორის შერჩევა;
3. ნუკლეატორის შემცველი მინის სინთეზი;
4. ნუკლეატორიანი მინის სიტალში გარდაქმნის ოპტიმალური თბური რეჟიმის დადგენა.

სიტალში გარდაქმნისათვის შერჩეული C-3 შედგენილობის მინასთან მიმართებაში თანმიმდევრულად განვიხილავთ ოთხივე ფაქტორს.

**პირველი ფაქტორი უკავშირდება** უშუალოდ მინის შედგენილობის შერჩევას. ამ მხრივ, წმინდაკრისტალური მასალის მისაღებად აღებულ C-3 შედგენილობის მინაში წარმოდგენილია შემდეგი ოქსიდები (მას.%):  $20Na_2O$ ,  $25CaO$ ,  $45SiO_2$  და  $10P_2O_5$ . აღნიშნული მინის ფუძეს წარმოადგენს  $Na_2O - CaO - SiO_2$  სისტემა, რომლის კონცენტრაციათა სამკუთხედში და ბიოაქტიურობის განმსზღვრელი ცნობილ დიაგრამზე (ნახ. 11) C-3 შედგენილობა განლაგდება ბიოაქტიურობა შედგენილობების „B“ უბანში. აღნიშნული მინის შედგენილობიდან გამომდინარე, მისი იძულებითი დაკრისტალების შემდეგ, მოსალოდნელი კალციუმის ფოსფატების და კალციუმის სილიკატების წარმოქმნა. ამავე დროს, C-3 შედგენილობის მინა კარგად იხარშება ( $1360 \pm 20^\circ C$ ) და ამომუშავებისას თვითნებურად არ კრისტალდება, რაც მიუთითებს მის ტექნოლოგიურობაზე.

**მეორე ფაქტორი** უშუალო კავშირშია მიღებული და შემდგომი კვლევებისათვის შერჩეული C-3 შედგენილობის მინისათვის ისეთი ნუკლეატორის შერჩევას, რომელიც შესაძლებელს გახდის მის მიზანმიმართულ ჰეტეროგენულ ანუ იძულებით განხორციელებულ ორსაფეხურიან კრისტალიზაციას.

ცნობილია, რომ მინის გარდაქმნა მინაკრისტალურ მასალაში-სიტალში საჭიროებს მინაში მიზნობრივად კრისტალიზაციის ცენტრების წარმოქმნას, რომელზეც შემდგომ მოხდება გარკვეული შედგენილობის კრისტალური ფაზების ზრდა. ზოგადად მინის კრისტალიზაციის მიზნობრივად ჩასატარებლად გამოიყენებენ რამოდენიმე სახის ნუკლეატორს (ჩანასახის წარმომქმნელებს): ლითონურს (Cu, Ag, Au, Pt და სხვ) და არალითონებს. არალითონურ ნუკლეატორების ჯგუფში ძირითადად წარმოდგენილია

ოქსიდები ( $TiO_2$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $NO_3$  და სხვ.), ფტორიდები ( $CaF_2$ ,  $Na_3AlF_6$ ,  $Na_2SiF_6$  და სხვ.) და სულფიდები ( $MnS$ ,  $FeS$ ,  $tnS$  და სხვ.). ამა თუ იმ სახეობის ნუკლეატორის გამოყენების განსაზღვრავს დასაკრისტალელებელი მინის შედგენილობა და მინის დაკრისტალელებით მისაღები კრისტალელების სახე [55, 61, 62].

ჩვენს შემთხვევაში, როდესაც გამოიხსნის იყო C-3 შედგენილობის მინის დაკრისტალეება ჰეტეროგენული კრისტალიზაციის პროცესით, გავითვალისწინეთ ორი გარემოება. მათგან პირველი იმაში მდგომარეობს, რომ C-3 შედგენილობის მინის ფუძეს წარმოადგენს  $Na_2O - CaO - SiO_2 - P_2O_5$  კომპოზიცია, ანუ ის მიეკუთვნება „კლასიკურ“ ბიოაქტიურ მინათა შედგენილობას. მეორე გარემოებას წარმოადგენდა ცნობილი ფაქტი, რომ მოყვანილი კომპოზიციის შედგენილობის მინების ჰეტეროგენული (ორსაფეხურიანი) კრისტალიზაციის მისაღწევად ნუკლეატორებად რეკომენდირებულია  $TiO_2$ -ის ან ფტორის (ფტორიდებით) შეყვანა. აღნიშნული გარემოება გათვალისწინებული იქნა ჩვენ შემდგომ ექსპერიმენტალურ კვლევაში C-3 მინიდან წმინდა მარცვლოვანი მოცვლობითი, სისტალური აპატიტური სტრუქტურის მქონე სიტალის მიღების უზრუნველსაყოფად [25].

**მესამე ფაქტორი** მოითხოვს მინის ორსაფეხურიანი ჰეტეროგენული კრისტალიზაციის თერმული დამუშავების ისეთი რეჟიმის დადგენას, რომელიც უზრუნველყოფს მინის მაქსიმალურ გარდაქმნას სიტალში - მინაკრისტალურ მასალაში. ამ მხრივ, შესაბამისი ლიტერატურიდან ჩვენთვის ცნობილი იყო, რომ ჰეტეროგენული კრისტალიზაცია გულისხმობს გარკვეულ ტემპერატურებზე მინის ჯერ დაბალტემპერატურულ (I საფეხური), ხოლო შემდგომ მაღალტემპერატურულ (II საფეხური) თერმულ დამუშავებას [61, 62].

I საფეხურის ტემპერატურის დასადგენად მიჩნეულია აუცილებლად მინის დეფორმაციის საწყისი ტემპერატურის ( $T_f$ ) დადგენა, რაც მინის მო-

წვის მაქსიმალურ ტემპერატურას და  $10^{10}$  პა.ნ სიბლანტეს შეესატყვისება [55, 56].

მისი დადგენა ხდება მინის თბური გაფართოების შესწავლით, ანუ მინის „დაგრძელება-ტემპერატურა“ ( $\Delta l - t$ ) მრუდის აგების შემდეგ შესაბამისი გრაფიკული გათვლებით [56, 102].

II საფეხურის ტემპერატურის დადგენა ხდება მინის დაკრისტალების უნარის შესწავლით – ეს არის დაკრისტალების მაქსიმუმის შესატყვისი ტემპერატურა, რომელიც დგინდება ფართო ტემპერატურულ ინტერვალში ჩატარებული მინის თერმული დამუშავების შედეგების შეფასებით.

მოთხოვნადი ფაქტორიდან ჩვენთვის ცნობილი იყო მხოლოდ ერთი ფაქტორი: C-3 მინის შედგენილობა (მას.%):  $20Na_2O$ ,  $25CaO$ ,  $45SiO_2$  და  $10P_2O_5$ , რომელიც შეესატყვისება ცნობილ ბიოაქტიური მინების შედგენილობას.

მოთხოვნადი ფაქტორიდან სამი საჭიროებდა დადგენას:

1. ჰეტეროგენული ორსაფეხურიანი დაკრისტალების განსახორციელებლად კატალიზირებული კრისტალიზაციის ნუკლეატორის (ჩანასახ-წარმომქმნელის) შერჩევა და მისი მონაწილეობით C – 3 შედგენილობის საფუძველზე მიღებული კაზმებიდან მინების სინთეზი;
2. ახალი შედგენილობის მინებისათვის ჰეტეროგენული კრისტალიზაციის დაბალტემპერატურული I საფეხურის შესატყვისი ტემპერატურის ( $T_f$ ) დადგენა, რაც საჭიროებს შესაბამისი მინების გაფართოების მრუდის მიღებას და მის საფუძველზე გრაფიკულად  $T_f$  დადგენას;
3. ნუკლეატორის შემცველი მინის კრისტალიზაციისადმი მიდრეკილების დადგენას ფართო ტემპერატურულ ინტერვალში, რომლითაც განისაზღვრებოდა მინის მაქსიმალური დაკრისტალების უნარის შესატყვისი ტემპერატურები (II საფეხური).

C-3 შედგენილობის მინისაგან სიტალების მიღებასა და კვლევას მიმდევნა შემდგომი ეტაპზე ჩატარებული ექსპერიმენტი.

აქვე აღნიშნავთ, რომ C-3 მინაში ნუკლეატორების შეყვანით მიღებული მინის ახალ შედგენილობებს მიენიჭათ ინდექსი „E”.

### 2.6.2. ნუკლეატორის შერჩევა და მინების სინთეზი

საეყისი C-3 შედგენილობის მინიდან მოცულობით წმინდაკრისტალური სტრუქტურის მინაკრისტალური მასალის მისაღებად საჭირო გახდა აღნიშნულ მინაში, წმინდაკრისტალური დაკრისტალების უზრუნველსაყოფად, ნუკლეატორის ანუ კრისტალიზაციის ინიციატორის მიზნობრივი შეყვანა. დღეისათვის ცნობილი ბიომინაკრისტალური მასალების მისაღებად, როგორც ეს მე-8 ცხრილში წარმოდგენილი მონაცემებიდან ჩანს, ძირითადად გამოიყენება ფთორი (მაგ., შემდეგი დასახელების ბიოსიტალებში: „სერაბონი“, „ბიოვერიტი“ და სხვ.) [25].

მინის შედგენილობაში ფტორის შეყვანა ფტორშემცველი ნაერთებით ხდება. კერძოდ გამოიყენებენ შემდეგ ნაერთებს:  $CaF_2$ ,  $Na_2SiF_6$  და  $Na_3AlF_6$ . ჩამოთვლილი ფტორშემცველი ნაერთებიდან ყველაზე ხელმისაწვდომი ნაერთია  $CaF_2$  (მალღობელი შპატი). ჩვენი არჩევანი მასზე გაკეთდა, მით უფრო რომ მის შედგენილობაში ფტორთან ერთად C-3 მინის შედგენილობაში წარმოდგენილი კალციუმიც შედის. ფტორის ანიონი ( $F^-$ ) იწვევს სილიკატური ფუძის მინის სტრუქტურული კარკასში Si-O-Si ბმების წყვეტას, რადგან ჩაენაცვლება ჟანგბადის იონს და ამით აღრმავებს მინის სტრუქტურის დიფერენციაციას. ეს უკანასკნელი ხელს უწყობს მინის სტრუქტურაში მრავალრიცხოვანი ფლუქტუაციური ჩანასახების წარმოქმნას და ხელს უწყობს შემდგომ მინების სრულ მოცულობით დაკრისტალებას. ამავე დროს, ფტორის ანიონის მინაში არსებობა ხელს შეუწყობდა C-3 მინის ხარშვის ტემპერატურის დაწევას, რადგან ფტორიდები ცნობილნი არიან, როგორც გამორჩეულად ეფექტური მალღობლები [55, 107].

დადგენილია, რომ ფტორის მიერ გამოწვეული მინის გარდაქმნა მინაკრისტალურ მასალაში შესაძლებელია მისი 3-5 % შემცველობისას [61, 62].

თუ გავითვალისწინებთ, რომ  $CaF_2$ -ში შემავალი Ca და F ატომები წარმოდგენილი არიან 51% Ca და 49% F-ის რაოდენობით, მაშინ 3,4 და 5 % F-ის მინაში შესაყვანად საჭირო იქნება  $CaF_2$ -ის შემდეგი რაოდენობა:

3 % F – 6,1 მას. %  $CaF_2$ ;

4 % F – 8,2 მას. %  $CaF_2$ ;

5 % F – 10,3 მას. %  $CaF_2$ .

აღნიშნულის გათვალისწინებით, C – 3 შედგენილობის მინის მისაღები კაზმის საფუძველზე, შედგენილი იქნა  $CaF_2$ -ის სხვადასხვა რაოდენობით შემცველი სამი ახალი კაზმი. C – 3 მინის კაზმის შედგენილობა შემდეგია (მას. %/100მას.% მინა):

კვარცის ქვიშა – 56,4

ძვლის ნაცარი – 22,4

კალციუმის კარბონატი – 56,4

სოდა კალცინირებული – 35,0

-----  
ჯამი 132 მას.%/100წ.ნ. მინაზე

მლღობელი შპატის ( $CaF_2$ ) საჭირო რაოდენობა. რომელიც უზრუნველყოფთა 3% F (შედგენილობა E-1), 4%F (შედგენილობა E-2) და 5%F (შედგენილობა E-3) მინაში შეყვანას, აიღებოდა C – 3 მინის კაზმის დანამატად

<u>მინა E - 1</u>	<u>მინა E - 2</u>	<u>მინა E - 3</u>
C – 3 მინის კაზმი	C – 3 მინის კაზმი	C – 3 მინის კაზმი
+ 6,2 $CaF_2$	+ 8,2 $CaF_2$	+ 10,8 $CaF_2$

უკვე ხუთკომპონენტური კაზმის 3 ვარიანტის მომზადების შემდეგ განხორციელდა მინების სინთეზი ელექტროგახურებლიან ღუმელში, ხოლო მინის სახარში ქოთნები წარმოადგენდა შამოტის დაახლოებით 150 მლ ტევადობის ჭურჭელს. ხარშვის მაქსიმალურ ტემპერატურაზე დაყოვნების დრო შეადგენდა 2 სთ-ს. მიღებული ნაღობები გადმოსხმებოდა ლითონის ყალიბებში და რამოდენიმე წუთიანი დაყოვნების შემდეგ გადაიტანებოდა მუფელის ღუმელში, სადაც ხდებოდა მათი მოწვა და ნელი გაცივება. მოწვის

ტემპერატურა შეადგენდა 550-560°C, ხოლო ამ ტემპერატურაზე დაყოვნება 45-60 წუთს. შემდგომი გაცივებით ( $\approx 6^\circ\text{C} / \text{წთ}$ ). მუფელიდან გამოღებული ნიმუშებიდან მზადდებოდა სპეციალური ნიმუშები შემდგომი კვლევების ჩასატარებლად.

E - სერიის კაზმების ხარშვის პროცესი უფრო დაბალ ტემპერატურაზე წარიმართა, ვიდრე C-1 მინისათვის იყო საჭირო ( $1310 \pm 10^\circ\text{C}$ ).

E-1 შედგენილობის მინისათვის  $1320 \pm 10^\circ\text{C}$ , E-2-სათვის  $1300 \pm 10^\circ\text{C}$  და E-3 მინისათვის  $1270 \pm 10^\circ\text{C}$ . ე.ი. ხარშვის ტემპერატურამ საგრძნობლად დაიწია, რაც უკავშირდება C - სერიის მინებთან შედარებით E - სერიის მინებში  $\text{CaF}_2$  შეყვანილ 3 – 5 F-ის (ფუნქციონალურად მალლობლის) არსებობას.

ჩატარებული ხარშვით და მიღებული სამივე ნაღობის ყალიბებში ჩამოსხმით მიღებული შედეგების შეფასება წარმოდგენილია მე-18 ცხრილში.

**ცხრილი 18. E-სერიის ფტორშემცველი მინების სინთეზის შედეგები**

N	მინის ინდექსი	კაზმის შედგენილობა		სინთეზი		სინთეზის შედეგები
		კაზმის რეცეპტი	დამატებული $\text{CaF}_2$ , მას.%	t, °C	დაყოვნება, სთ	
1	E - 1	C - 3	6,2	$1320 \pm 10$	2	გამჭვირვალე სუფთა ნაღობი ერთგვაროვანი დაყალიბებული მინა
2	E - 2	C - 3	8,2	$1300 \pm 10$	2	გამჭვირვალე სუფთა ნაღობი ერთგვაროვანი დაყალიბებული მინა
3	E - 3	C - 3	10,3	$1270 \pm 10$	2	გამჭვირვალე სუფთა ნაღობი და დაყალიბებისას განფენადი მინა

ცხრილიდან ჩანს, რომ E – 3 შედგენილობის მინის კაზმიდან მიიღება სუფთა ნაღობი, მაგრამ განფენადი მინა, რაც მეტყველებს შედგენილობებში ფტორის სიჭარბეზე, რამაც გამოიწვია მინის სტრუქტურის ღრმა (ზედმეტი დიფერენციაცია) და შედეგად მივიღეთ მაკროლიკვაცია. ასეთი მინა, მისგან წვრილმარცვლოვანი მინაკრისტალური მასალის მისაღებად არ გამოდგებოდა.



შემდგომი მიზნობრივი კვლევის ჩატარება, რომელიც მიზნად ისახავდა 2 მინების მინაკრისტალურ მასალაში გარდაქმნას, მიზანშეწონილად იქნა მიჩნეული განხორციელებულიყო ფტორშემცველი E – 1 და E – 2 შედგენილობის მინებთან მიმართებაში.

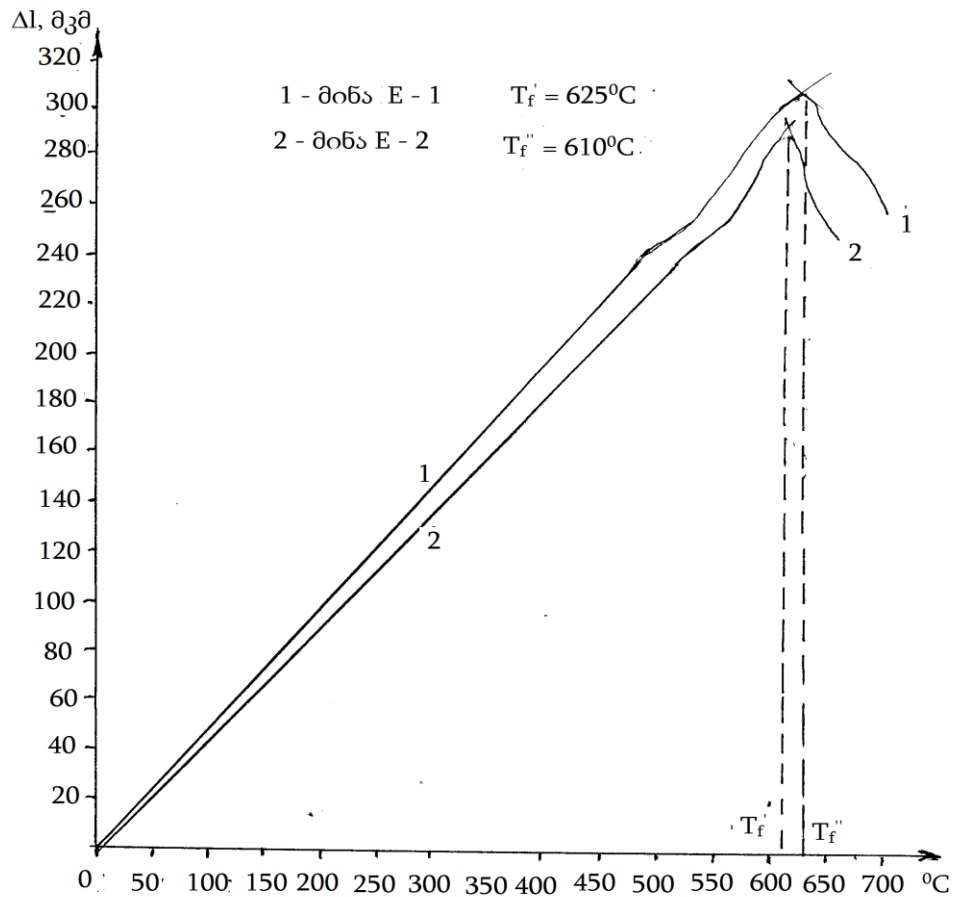
მიმდინარე ეტაპისათვის საჭირო იყო საკვლევ მინებში ჰეტეროგენული ორსაფეხურიანი კრისტალიზაციის განსახორციელებლად საჭირო თერმული დამუშავების პირველი (I) და მეორე (II) საფეხურის ტემპერატურების დადგენა.

დაბალტემპერატურიანი I საფეხურის ტემპერატურის დასადგენად აუცილებელი გახდა საკვლევ მინების თერმული გაფართოების მრუდის მიღება და მასზე დეფორმაციის საწყისი ( $T_f$ ) ტემპერატურის დადგენა. ამისათვის გამოყენებული იქნა E – 1 და E – 2 მინების ჩამოსხმული წკირები, რომელთა სიგრძე შეადგენდა დაახლოებით 52 მმ-ს. მინების თბური გაფართოების და „ $\Delta l-t$ ” დამოკიდებულების მრუდის მიღება განხორციელდა DKB-4A კვარცის დილატომეტრით, როდესაც ტემპერატურის ავტომატურად აწევის სიჩქარე შეადგენდა 3°C/ წთ, ხოლო დაგრძელების განსაზღვრა ხდებოდა მიკრომეტრით.

ორივე მინის თბური გაფართოების დილატომეტრული მრუდები („ $\Delta l-t$ ” დამოკიდებულება) წარმოდგენილია მე-16 ნახაზზე. ჩვენთვის საჭირო  $T_f$  ტემპერატურები განისაზღვრა გრაფიკული ხერხით, „ $\Delta l-t$ ” დამოკიდებულების დაახლოებით 550-700°C ტემპერატურულ ინტერვალში არსებული „გუმბათების“ აღმავალ და დაღმავალ შტოებზე მხების გავლენით. მათი გადაკვეთის წერტილიდან  $t$ -ღერძზე ვერტიკალური ხაზის ჩამოშვებით და  $T_{f1}$  და  $T_{f2}$  ტემპერატურის განსაზღვრით [55, 100].

საკვლევ მინების მრუდების სწორხაზოვანი დინამიკური სვლა ირღვევა დაახლოებით 550°C-დან  $T_f$ -მდე ტემპერატურულ ინტერვალში. აღნიშნულის ახსნა შეიძლება მხოლოდ იმ გარემოებით, რომ E – 1 და E – 2 მინების სტრუქტურა დიფერენცირებულია და მასში ძირითად სილიკატურ

კარკასით წარმოქმნილ მინასთან ერთად გამოკვეთილად თანაარსებობენ სხვა სტრუქტურული მოწყობის მინისებრი უბნები. ამ შემთხვევაში თბური



ნახაზი 16. ფტორშემცველი E-1 და E-2 მინის „ $\Delta l - t$ “ დამოკიდებულების გრაფიკები და მათი დეფორმაციის საწყისი ტემპერატურების ( $T_f$ ) განსაზღვრა

გაფართოების გრაფიკზე წარმოქმნილი მრუდი ასახავს მინის სტრუქტურაში არსებული ორი მინისებრი შემადგენლობის შემაჯამებელ გაფართოებას, რომელიც ყოველთვის ხაზობრივად არ ხდება [108].

ამასთან, უნდა აღინიშნოს, რომ მინების დიფერენცირებული სტრუქტურა მინიდან პოლიკრისტალური შედგენილობის მინაკრისტალური მასალის მიღების წინაპირობად მიიჩნევა [16, 62].

E-1 და E-2 მინის დეფორმაციის საწყისი ტემპერატურების გრაფიკული მიდგომით გათვლის შედეგად დადგინდა, რომ E-1 და E-2 შედგენილობის მინების  $T_f$ -ის მნიშვნელობები შესაბამისად შეადგენენ 625 და 610°C.

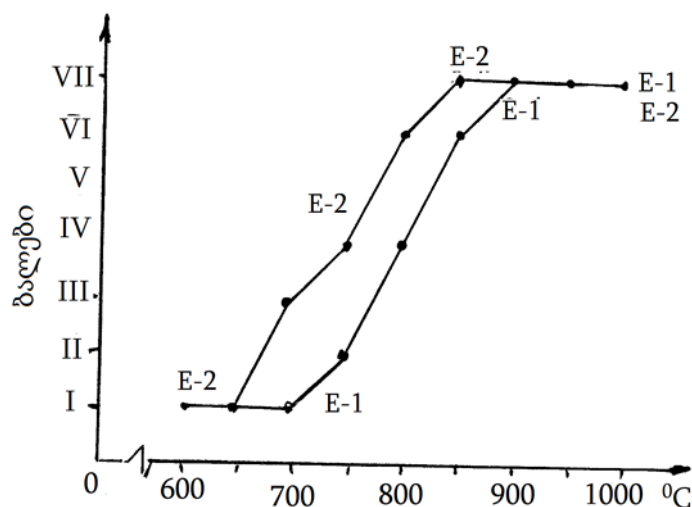
ე.ი. E-2 შედგენილობის მინა (4% F-ის შემცველი), როგორც მოსალოდნელი იყო უფრო ადვილდნობადია, ვიდრე E-1 მინა (3% F-ის შემცველი). აღნიშნული მიმართულებით ჩატარებული კვლევით დადგინდა, რომ E-1 მინის თერმული დამუშავების I საფეხური დაახლოებით  $625(\pm 5) ^\circ\text{C}$  უნდა შეადგენდეს. აღნიშნული ტემპერატურები საფუძვლად დაედო მინის ორსაფეხურიანი თერმული დამუშავების დაბალტემპერატურულ I საფეხურს.

საკვლევი E-1 და E-2 მინების დაკრისტალების II საფეხურის დასადგენად პირველ რიგში უნდა განსაზღვრულიყო E-1 და E-2 შედგენილობის მინების კრისტალიზაციისადმი მიდრეკილება, რათა გარკვეულიყო მათი წმინდაკრისტალურ მასალაში გარდაქმნის შესაძლებლობა, ე.ი. სრული მოცულობითი კრისტალიზაციის მიღწევის შესაძლებლობა და აქედან ბიომინაკრისტალური მასალის/ბიოსიტალის მიღება.

ორივე შერჩეული E-1 და E-2 მინის კრისტალიზაციის უნარის შეფასება განხორციელდა უკვე აღწერილი მასობრივი დაკრისტალების მეთოდით და იმ შეფასების პირობითი 7 ბალიანი შკალით, რომელიც მე-16 ცხრილშია მოყვანილი. კრისტალიზაცია ჩატარდა  $600\text{--}1000^\circ\text{C}$  ტემპერატურულ ინტერვალში, ხოლო ტემპერატურის ბიჯი შეადგენდა  $50^\circ\text{C}$ , ე.ი. ნიმუშების თერმული დამუშავება ჩატარდა 9 შერჩეულ ტემპერატურაზე, როდესაც კონკრეტულ ტემპერატურაზე დაყოვნების დრო აიღებოდა 2 საათი. ამ შემთხვევაშიც ნიმუშების დაკრისტალების დონის შეფასება ხდებოდა ვიზუალურად ოთხჯერადი ოპტიკური ლუპის გამოყენებით. E-1 და E-2 მინების კრისტალიზაციით მიღებული შედეგები მოყვანილია მე-17 ნახაზზე წარმოდგენილი გრაფიკული მასალის სახით.

ორივე მინის კრისტალიზაციის უნარის, შეფასებით დადგინდა, რომ უფრო დაბალ ტემპერატურაზე ( $700^\circ\text{C}$ ) იწყებს დაკრისტალებას E – 2 მინა (4% F-ის შემცველობით), ხოლო მინის კრისტალიზაციური უნარი მკვეთრად,  $850^\circ\text{C}$ -ზე დაფიქსირდა. პირობითად სრული კრისტალიზაცია (7 ბალი), რომელიც  $900^\circ\text{C}$ -მდე შენარჩუნდება (ინტესიური კრისტალიზაციის

ინტერვალი  $\Delta t = 50^{\circ}\text{C}$  შეადგენს) და აღნიშნული შედეგი არ იცვლება  $1000^{\circ}\text{C}$ -ზეც მინის თერმული დამუშავებისას.



ნახაზი 17. ფორშემცველი E – 1 და E – 2 შედგენილობის მინების კრისტალიზაციისადმი მიდრეკილება

რაც შეეხება 3 % F-ის შემცველ E-1 შედგენილობას, აქაც მიიღწევა სრული დაკრისტალეზა, მაგრამ  $900^{\circ}\text{C}$ -ზე, ანუ  $50^{\circ}\text{C}$ -ით უფრო მაღალ ტემპერატურაზე და როგორც E-2 მინისათვის შენარჩუნდება  $1000^{\circ}\text{C}$ -ის ჩათვლით.

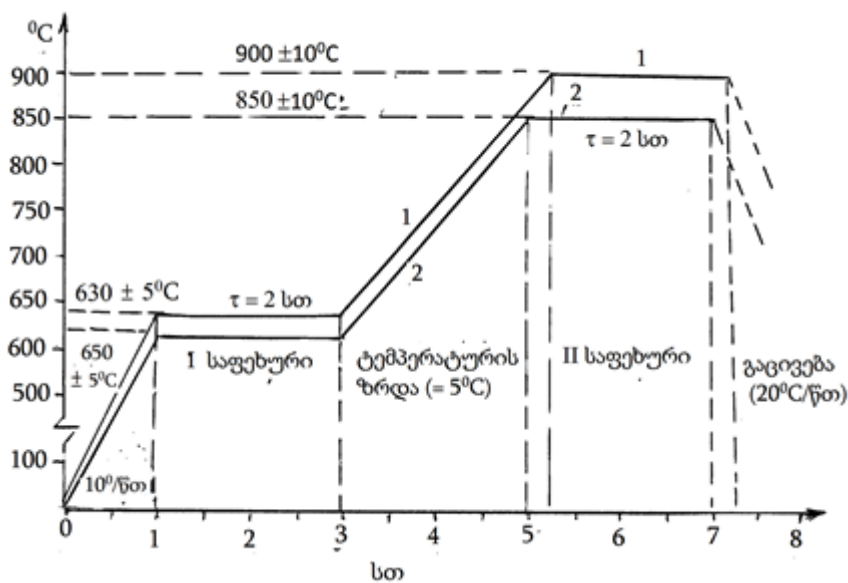
მიზნობრივად ჩასატარებელი კვლევებით დადგინდა, რომ საკვლევი მინების (E-1 და E-2) ჰეტეროგენული ორსაფეხურიანი დაკრისტალეზა უნდა წარიმართოს შემდეგი თბური რეჟიმით:

	მინა E – 1	მინა E – 2
• პირველი საფეხური, $^{\circ}\text{C}$ :	$630 \pm 5$ ;	$610 \pm 5$ ;
• მეორე საფეხური, $^{\circ}\text{C}$ :	$900 \pm 10$	$850 \pm 10$

აღნიშნულის გათვალისწინებით შედგენილი იქნა ორივე მინის ორსაფეხურიანი დაკრისტალეზის რეჟიმები. თბური რეჟიმების დადგენისას გათვალისწინებული იყო მუფელის კამერული ელექტროდუმელში ტემპერატურის აწევის შესაძლებელი სიჩქარე, რაც დაახლოებით  $10^{\circ}\text{C}/\text{წუთი}$  შეადგენს. ამავე დროს, I და II ტემპერატურულ საფეხურზე მინების დაყოვნების დრო 2 საათს შეადგენდა. E-1 და E-2 მინების ორსაფეხურიანი თბუ-

რი რეჟიმით თერმოდამუშავების სქემა - გრაფიკები წარმოდგენილია მე -18 ნახაზზე.

ორსაფეხურიანი დაკრისტალების რეჟიმი ითვალისწინებდა ნიმუშების შამოტის შეცხოვრილ ფილაზე დაწყობას და ღუმელში შედგმას. შამოტის სადების მუშა ზედაპირზე მოყრილი იყო კირქვის წმინდა ფხვნილი, რომ არ მომხდარიყო ნიმუშის შამოტთან შეღებვა. მუფელის ღუმელში ნიმუშების ჩადგმის შემდეგ, ღუმელი ირთვებოდა და ტემპერატურა მიიყვანებოდა I საფეხურის ტემპერატურამდე. რომელზეც დაყოვნება კონტროლდებოდა ავტომატურად მუფელის თერმორეგულატორით. პირველ საფეხურზე ორსაათიანი დაყოვნების შემდეგ ხდებოდა ტემპერატურის აყვანა II საფეხურის შესატყვის ტემპერატურაზე, რაც დაახლოებით 2 სთ-ს საჭიროებდა. მეორე (მაღალტემპერატურული) საფეხურის შესატყვის ტემპერატურაზე დაყოვნება, ისევე როგორც I საფეხურზე, ორ საათს შეადგენდა.



ნახაზი 18. E – 1 და E – 2 მინის ჰეტეროგენული ორსაფეხურიანი დაკრისტალების პროცესის სქემა-გრაფიკი

ტურაზე დაყოვნება, ისევე როგორც I საფეხურზე, ორ საათს შეადგენდა. თერმულად დამუშავებული ნიმუშების გაცივება გამორთულ იგივე მუფელში ხდებოდა, როდესაც გაცივების სიჩქარე დაახლოებით 20°C/წთ-ში შეადგენდა, რაც დაკრისტალებული ნიმუშების გაცივების დასაშვებ ტემპერატურადაა მიჩნეული [35, 61].

საბოლოოდ გაცივებული ნიმუშების გამოტანა ხდებოდა ღუმელიდან, მათი ზედაპირი სუფთავდებოდა კირქვის ფხვნილისაგან (არსებობას შემთხვევაში) და გამოიყენებოდა მომდევნო თვისებათა დასადგენი კვლევების ჩატარებისას.

### **2.6.3. ჰეტეროგენული დაკრისტალებით მიღებული მინაკრისტალური მასალების თვისებების, ფაზური შედგენილობის და ბიოაქტიურობის დადგენა**

როდესაც ხდება მინის დაკრისტალდება და მისი მინაკრისტალურ მასალაში გადასვლა ადგილი აქვს „მოუწესრიგებელი“ ამორფული სტრუქტურის გადასვლას უფრო „მოწესრიგებულ“ სტრუქტურაში, ანუ მინის მინაკრისტალურ (70 % და მეტი კრისტალური ფაზების შემცველობით) მასალაში გარდაქმნის. აღნიშნული გარემოება განაპირობებს თვისებათა მნიშვნელოვან ცვლილებას, რომელთა მეშვეობით შესაძლებელი ხდება „მინა → მინაკრისტალი“ გარდაქმნის ხარისხის შეფასება და სასურველი ვარიანტის (შედგენილობა, ტექნოლოგია) შერჩევა [55, 61].

აღნიშნულიდან გამომდინარე, საწყის და სქემა - გრაფიკის (ნახაზი 18) მიხედვით თერმულად დამუშავებულ E – 1 და E – 2 მინებს განესაზღვრად, როგორც ეს რეკომენდირებულია შესაბამის ლიტერატურაში, სტრუქტურული გარდაქმნისადმი მგრძობიარე ორი საკონტროლო თვისება - სიმკვრივე და მექანიკური სიმტკიცე კუმშვაზე იქნა აღებული [55, 100, 102].

აღნიშნავთ, რომ E – 1 და E – 2 მინებს მიზნობრივი ორსაფეხურიანი დაკრისტალებით მიღებულ მინაკრისტალურ მასალას მიენიჭათ შესაბამისი G-1 და G-2 ინდექსები. საწყისი E-1 და E-2 შედგენილობის ფთორშემცველი მინების და მათი იძულებითი ორსაფეხურიანი დაკრისტალებით მიღებული G-1 და G-2 მინაკრისტალური მასალების სატესტო თვისებათა (სიმკვრივის და კუმშვაზე სიმტკიცე) მაჩვენებლები მოყვანილია მე-19 ცხრილში. აქვეა წარმოდგენილი საწყისი (საბაზო) C – 3 მინის შესაბამისი თვისებები.

**ცხრილი 19. საბაზო (C – 3), ფთორშემცველი (E – 1, E – 2) მინების და მათი თერმული ორსაფეხურიანი რეჟიმით მიღებული მინამასალების (G – 1, G – 2) სატესტო თვისებები**

N	სატესტო თვისების დასახელება	განზომილება	საბაზო C – 3 მინა	ფთორშემცველი E - სერიის მინები		დაკრისტალებული E - სერიის მინამასალები	
				E - 1	E - 2	G - 1	G - 2
1	სიმკვრივე (d)	გ/სმ <sup>3</sup>	2,67	2,64	2,63	2,73	2,79
2	მექანიკური სიმტკიცე კუმშვაზე (P)	მპა	470	440	420	680	710

სატესტო თვისებათა ცვლილებათა ანალიზმა აჩვენა, რომ საბაზო C – 3 შედგენილობაში  $CaF_2$ -ის შეყვანით და მინაში 3 და 4 % F-ის არსებობა (შესაბამისად E-1 და E-2 შედგენილობები) უმნიშვნელოდ ამცირებს როგორც სიმკვრივეს, ასევე მექანიკურ სიმტკიცეს კუმშვაზე. ამავე დროს ორსაფეხურიანი თერმული დამუშავება რადიკალურად ზრდის ორივე სატესტო თვისებების მაჩვენებლებს, როგორც საბაზო (C-3), ასევე ფთორშემცველი E-1 და E-2 შედგენილობის მინებთან შედარებით. მიღებული შედეგები იმაზე მეტყველებს, რომ ორსაფეხურიანი დაკრისტალებით მიიღწევა დაკრისტალების მაღალი ხარისხი. დამატებით არგუმენტად შეიძლება მოყვანილი იქნას C – 3 ერთსაფეხურიანი დაკრისტალებით და E – 1 და E – 2 შედგენილობის მინის (შესაბამისად C-3 + 3 % F C-3 + 4% F) ორსაფეხურიანი თერმული დამუშავებით მიღებული თვისებათა შედარება (იხ. ცხრილი 17 და ცხრილი 19). C-3 შედგენილობის მინის ერთსაფეხურიანი თერმული დამუშავება 407-დან 480-მპა-მდე, ხოლო 2,69-დან 2,74 გ/სმ<sup>3</sup>-მდე ზრდის თვისებებს. ამავე დროს, ნუკლეატორად აღებული ფტორის შემცველი მინები უფრო რადიკალურად ცვლიან სატესტო თვისებებს, რაც მიუთითებს, რომ ჰეტეროგენული კრისტალიზაცია (შედგენილობებში F-ის მიზნობრივი შეყვანით უზრუნველყოფილი) უფრო ღრმად „აწესრიგებს“ C – 3 მინის სტრუქტურას. მამასადამე ორსაფეხურიანი თერმული დამუშავების შედეგად წმინდაკრისტალური მასალების მიღების შესაძლებლობა იქნება (მნიშვნელოვნად იზრდა სიმკვრივე და სიმტკიცე კუმშვაზე). თუ შევადარებთ E-სერიის ფტორშემცველი მინების და მათგან ორსაფეხურიანი

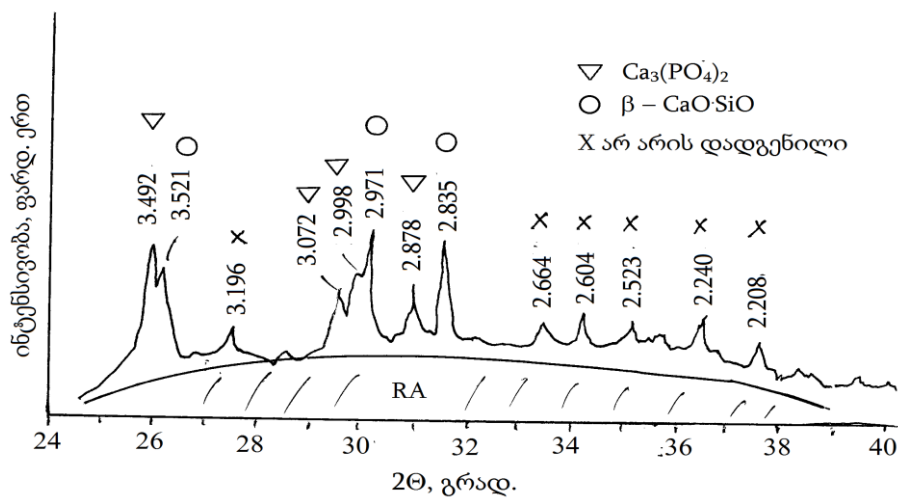
დაკრისტალეზით მიღებული G-სერიის მინის თვისებებს (შედგები წარმოდგენილია მე-19 ცხრილში) შესამჩნევი ხდება ის გარემოება, რომ 4 % F შემცველი მინა (E – 2) უფრო სრულად დაკრისტალეზებულია, ვიდრე 3 % ფტორიანი მინა (E – 1), რადგან ისინი შესაბამისად უფრო მაღალი სიმკვრივით (2,79 გ/სმ<sup>3</sup>) და კუმშვაზე სიმტკიცით (710 მპა) ხასიათდებიან.

აქედან, შემდგომი ექსპერიმენტი, რომელიც ითვალისწინებდა ბიომინის და ბიომინაკრისტალური მასალებისათვის მოთხოვნადი სასერტიფიკაციო თვისებების დადგენას, განხორციელდა E-2 და მისგან მიმართული ორსაფეხურიანი კრისტალიზაციით მიღებული G-2 შემადგენლობის მინაკრისტალური მასალისათვის. E – 2 შედგენილობა იძლევა უფრო მინას, და ამასთან ცნობილია, რომ მინა რენტგენომორფულია. რაც შეეხება იძულებითი E – 2 მინისაგან დაკრისტალეზით მიღებულ G – 2 მინამასალას ის რძისფერია, რაც იმაზე მიუთითებს, რომ ადგილი აქვს მინაკრისტალური მასალის არსებობას. ამაზევე მიუთითებს ტესტურ თვისებათა მნიშვნელობების ზრდა, რადგან სიმკვრივე და სიმტკიცე უშუალო კავშირშია სტრუქტურულ მოწესრიგებულებასთან - მინაკრისტალური მასალა შედგება წმინდა კრისტალებისაგან, რომლებიც შეკავშირებულია მინისებრი ფაზით. თუ რა სახის და ფაზური შედგენილობის მასალა იქნა მიღებული E-2 შედგენილობის მინის ორსაფეხურიანი კრისტალიზაციის შედეგად, მოითხოვდა რენტგენოფაზური ანალიზის ჩატარებას [55, 56].

საკვლევი დაკრისტალეზული ფტორშემცველი მინამასალის ფაზური შედგენილობის დასადგენად განხორციელებული რენტგენოფაზური (X-ray) ანალიზი ჩატარდა DPOH – 3 ტიპის დიფრაქტომეტრზე. ანოდს წარმოადგენდა სპილენძი, ხოლო მონოქრომატორი იყო გრაფიტი. მრიცხველის ბრუნთა სიჩქარე შეადგენდა 3 ბრ/წთ. მიღებული დიფრაქტოგრამების ანალიზი და ფაზების იდენტიფიკაცია განხორციელდა სიბრტყეთაშორისი მანძილების დადგენით, ხოლო დაკრისტალეზისას წარმოქმნილ ფაზათა იდენტიფიკაციისათვის გამოყენებული იქნა როგორც არსებული მიდგომები და



სპეციალური ლიტერატურა, ასევე შესაბამისი საცნობარო ლიტერატურა [6, 25, 100, 109, 111 – 113].



**ნახაზი 19. G – 2 შედგენილობის იძულებითი დაკრისტალებით მიღებული მინამასალის დიფრაქტოგრამის ფრაგმენტი**  
(განმარტება იხილეთ ტექსტში)

ვინაიდან ორი საკვლევი G-1 და G-2 მინამასალებიდან დაკრისტალისადმი უფრო მაღალი მიდრეკილება დაუდგინდა G-2 მინამასალას, შესაბამისი რენტგენოფაზური ანალიზი მას ჩაუტარდა. მიღებული დიფრაქტოგრამის ფრაგმენტი წარმოდგენილია მე-19 ნახაზზე.

უნდა ავლნიშოთ, რომ G - 2 მინიკრისტალის დიფრაქტოგრამაზე მკაფიოდ იკვეთება რეფლექსები და დასტურდება მასში სამკალციუმიანი ფოსფატის და ევკრიპტიტის კრისტალების წარმოქმნა. ორივე ნაერთის შესატყვისი რეფლექსების მახასიათებელი სიბრტყეთაშორის მანძილები ( $d_{\alpha} / n$ ) დატანილია რეფლექსების პიკზე და იქვეა მოყვანილი პირობითი აღნიშვნები.  $Ca_3(PO_4)$ -ის შესატყვისი რეფლექსების მიენიჭათ გრაფიკული ინდექსი ▽, ხოლო ევკრიპტიტს ( $CaO \cdot SiO_2$  ანუ  $CaSiO_3$ ) ინდექსი (●). ავლნიშნავთ, რომ დიფრაქტოგრამაზე, განსაკუთრებით  $2\theta$  მნიშვნელობებისათვის 33–40 გრად, ადგილი აქვს რამოდენიმე ამოუცნობი რეფლექსის არსებობას, რომელთა კონკრეტული ნაერთისათვის მიკუთვნება ამ ეტაპზე ვერ მოხერხდა. ასევე უნდა აღინიშნოს, რომ G-2 შედგენილობის მინაკრისტალურ მასალაში ადგილი აქვს რენტგენომორფული ფაზის (ნახაზზე 19

აღნიშნა RA-თი) არსებობას, რაც მოსალოდნელი იყო, რადგან ნებისმიერ მინაკრისტალურ მასალაში, არსებული კრისტალური ფაზები შეკავშირებული არიან ერთმანეთთან ნარჩენი მინისებრი ფაზით [62].

რენტგენოფაზური ანალიზით დადასტურდა, რომ C-2 მინაში მიზნობრივად ჩანასახწარმომქმნელად F-ის შეყვანით და ორსაფეხურიანი ტემპერატურული რეჟიმით დამუშავებით, შესაძლებელია პოლიკრისტალური G-1 და G-2 მინამასალის მიღება. აღნიშნულ მასალაში ძირითადი კრისტალური ფაზები წარმოდგენილია სამკალციუმის ფოსფატით  $Ca_3(PO_4)_2$  და ვოლასტონიტით ( $CaO \cdot SiO_2$ ), რომლებიც შეკავშირებულია ნარჩენი მინისებრი ფაზით. ამავე დროს კრისტალური ფაზების შესატყვისი რეფლექსების ინტენსიურობა არ არის მაღალი და ამ მხრივ ვოლასტონიტი გამოირჩევა. აღნიშნული ფაქტი იმაზე უნდა მეტყველებდეს, რომ გარკვეული ვარაუდით C-3 საბაზო მინაში შემავალი, ძირითადად  $Na_2O$ ,  $SiO_2$  და მცირეოდენი რაოდენობით CaO, წარმოდგენილი უნდა იყოს რენტგენამორფულ (RA) ფაზაში (ნახაზი 19).

რენტგენოფაზური ანალიზის შედეგებიდან გამოვყოფთ ორ ძირითად გარემოებას. მათგან პირველი უკავშირდება G-2 მინაკრისტალურ კომპოზიტის პოლიკრისტალურ შედგენილობას - დადგენილია მასში სამკალციუმის ფოსფატის  $Ca_3(PO_4)_2$  და ვოლასტონიტის ( $CaO \cdot SiO_2$ ) კრისტალების არსებობა. მათგან კალციუმის ორთოფოსფატი მიჩნეულია ბიოაქტიური მასალების შემადგენელ აუცილებელ ფაზად, რაც დასტურდება შესაბამისი ლიტერატურული წყაროებით და ISO 13175-3-2015 სტანდარტით. რაც შეეხება კომპოზიტში ვოლასტონიტის არსებობას - მას უნდა გამოეწვია მინაკრისტალური მასალის სიმტკიცის ზრდა, რაც დადასტურდა ექსპერიმენტალურად კუმშვაზე სიმტკიცის ცვლილებასთან დაკავშირებული კვლევებით (ცხრილი 19). კერძოდ, ჰეტეროგენული (ნუკლეატორად აღებული იქნა ფტორშემცველი  $CaF_2$ ), ორსაფეხურიანი დაკრისტალებით, საბაზო C-3 მინასთან შედარებით, G-2-ში მიიღწევა კუმშვაზე სიმტკიცის თითქმის 70 %-იანი ზრდა [25, 99].

მეორე გარემოება არის ის, რომ მინაკრისტალურ მასალაში არსებობს, დიდი ვარაუდით,  $Na_2O + CaO + SiO_2$  შედგენილობით მინა, რომელშიც წამყვანი (მოსალოდნელი შემცველობიდან გამომდინარე) შემადგენლებია  $Na_2O$  და  $SiO_2$ , გარკვეული რაოდენობით (კრისტალურ ფაზათა წარმოქმნიდან ნარჩენი)  $CaO$ -ს მონაწილეობით. ამორფულ მდგენელში არ გამოირიცხება  $P_2O_5$ -ის მცირეოდენი რაოდენობით არსებობაც.

შესაბამისი კვლევებით დადგინდა სტანდარტით მოთხოვნადი სამი პარამეტრი (სიმკვრივე, სიმტკიცე კუმშვაზე და ფაზური შედგენილობა). მათ გარდა, ISO13175-3-2015 სტანდარტის მოთხოვნათა გათვალისწინებით დასადგენი იყო მეოთხე მახასიათებელი-ქიმიური მდგრადობა/ხსნადობა.

როდესაც განიხილავენ ბიოაქტიური მინამასალის ხსნადობის გარკვეულ რეაგენტში, მიზანშეწონილად მიიჩნევენ რეაგენტში გადასული  $Ca^{2+}$  იონების კონცენტრაციის განსაზღვრის ან მასალის ხსნადობას რეაგენტში მისი წონის დანაკარგების დადგენით [25]. ჩვენ ხელთ არსებული კვლევის მეთოდების გათვალისწინებით არჩევანი შევაჩერეთ მინამასალის ხსნადობაზე წონის დანაკარგების დადგენის გზით. რაც შეეხება სატესტო რეაგენტს - აქ რეკომენდირებული ფიზიოლოგიური ხსნარის ან სისხლის პლაზმის გამოყენება [25].

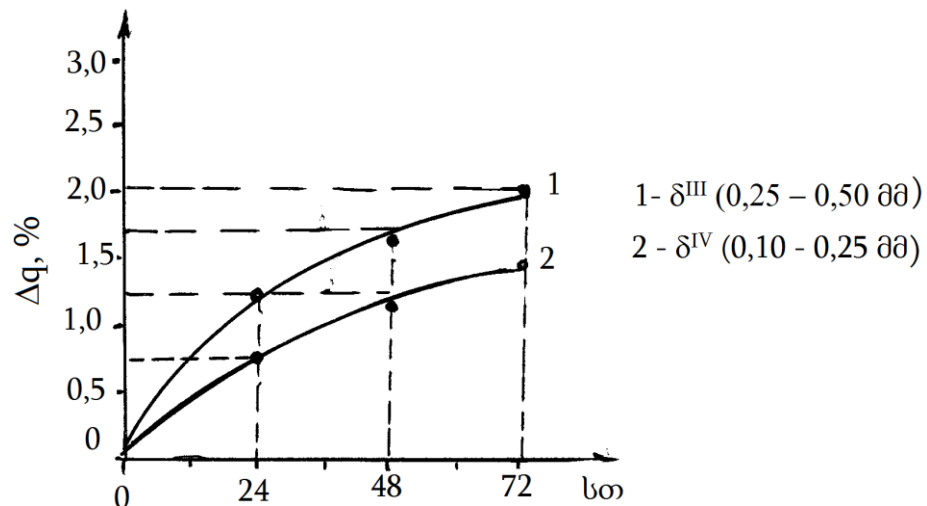
მიღებული მასალებიდან საკვლევ შედგენილობად აღებული იქნა G-2 შედგენილობის კომპოზიტი, კერძოდ მისგან მომზადებული ორი ფრაქციულობის ფხვნილი (მმ):

- $0,25 \leq \delta^{III} \leq 0,50$
- $0,10 \leq \delta^{IV} \leq 0,25$

საკვლევი G-2 კომპოზიტის მიმართებაში, მისი ქიმიური მდგრადობის განმსაზღვრელ რეაგენტად ჩვენს მიერ აღებული იქნა ფიზიოლოგიური ხსნარი, როგორც ეს რეკომენდირებულია [25]-ში.

კვლევა ჩატარდა  $37 \pm 1^\circ C$ -ზე თერმოსტატირებულ 100 მლ-ანი მინის ჭიქაში. მასში, 2 მგ-ანი, შესაბამისი ფრაქციულობის G-2 კომპოზიტის, ულ-უფა (აწონვის სიზუსტე  $\pm 0,0001$  გ) და 50 მლ (მენზურით დარწყვით)

ფიზიოლოგიური ხსნარი იყო განთავსებული. ჭიქა მასალით და რეაგენტით იდგმებოდა  $37 \pm 1^{\circ}\text{C}$  გაცხელებულ წყლის აბაზანაში. ჭიქის შიგთავსის (მინის ფხვნილი + ფიზიოლოგიური ხსნარი) მინის წკირით მორევა ხორციელდებოდა 24 სთ-ში ერთხელ. ნიმუშების ფიზიოლოგიურ ხსნარში დაყოვნება განხორციელდა ISO 13175-3-2015 სტანდარტის მოთხოვნათა შესაბამისად: 24, 48 და 72 სთ-ის განმავლობაში. მაკონტროლებელ სიდიდეს წარმოადგენდა ფხვნილის წონის დანაკარგები %-ში, ხსნარში დამუშავებული მშრალი ნიმუშების აწონვის შემდეგ. სატესტო რეაგენტში-ფიზიოლოგიურ ხსნარში საცდელი ნიმუშების ხსნადობის მაჩვენებლები (წონის დანაკარგები, %) წარმოდგენილია მე-20 ნახსაზზე. როგორც მოსალოდნელი იყო (წინაპირობა  $\text{SiO}_2$ -ის დაბალი, ხოლო  $\text{Na}_2\text{O}$  და  $\text{CaO}$ -ს მაღალი შემცველობა) მინის ფხვნილების ხასიათდებიან წონის დანაკარგების უწყვეტი ზრდით. ორივე ფრაქციულობის ფხვნილების ხსნადობა ფიზიოლოგიურ ხსნარში განსაკუთრებით მაღალია პირველი 24 საათის განმავლობაში. შემდგომ პერიოდში დანაკარგების ზრდა შენარჩუნებულია, მაგრამ წონის ფარდობითი დანაკარგების ცოტაოდენი კლება შეიმჩნევა. ამავე დროს, ფრაქციულობის შემცირება მნიშვნელოვან გავლენას ახდენს ხსნადობის ხარისხზე - მარცვლების ზომის შემცირება ზრდის ხსნადობას (ნახ. 20).



ნახაზი 20. ფიზიოლოგიურ ხსნარში ( $37 \pm 1^{\circ}\text{C}$ ) G-2 კომპოზიტის ფხვნილების ხსნადობა (წონის დანაკარგები)

ფიზიოლოგიურ ხსნარში G-2 კომპოზიტის სხვადასხვა ფრაქციულობის ფხვნილების ხსნადობის შესწავლით დადგინდა, რომ დასაშვებ ზღვარს (72 სთ-ანი დამუშავებით სატესტო რეაგენტში არა უმეტესი 2 %) [25, 94].

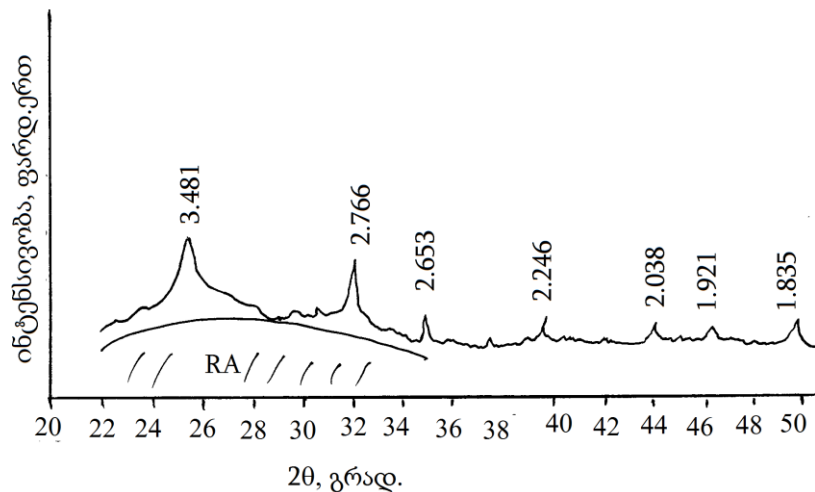
აღნიშნულ მოთხოვნას აკმაყოფილებს 0,1 – 0,5 ფრაქციულობის მარცვლების შემცველი G-2 კომპოზიტის ფხვნილები. მოსალოდნელია, რომ 0,1 მმ-ზე უფრო ნაკლები ფრაქციულობის ფხვნილების ხსნადობა ვერ დააკმაყოფილებს წაყენებულ მოთხოვნებს.

როდესაც განიხილება ბიოაქტიური მინების და მინაკრისტალური მასალების მოსალოდნელი ქცევა ისეთ ხსნარებში, როგორცაა ფიზიოლოგიური ხსნარი (მიიჩნევა სისხლის პლაზმის იმიტატორად), მნიშვნელოვანი ხდება მათ ზედაპირზე წარმოქმნილი ნაერთების რაობა. აღნიშნულის საბოლოო შედეგს წარმოადგენს მინამასალის ზედაპირზე აპატიტის მაგვარი ნაერთების წარმოქმნა. თვით აპატიტური აღნაგობით კრისტალების წარმოქმნის პროცესი მრავალფაქტორიანია და განისაზღვრება როგორც მინამასალის ხსნადობის, ასევე ფიზიოლოგიურ ხსნარებში გადასული იონების და ბიომასალების ურთიერთქმედებებით. ე.ი. ადგილი აქვს რთულ ფიზიკოქიმიური პროცესების არსებობას [25].

აღნიშნულთან მიმართებაში ჩვენს მიერ ჩატარდა სპეციალური კვლევა, რომლის მიზანს წარმოადგენდა G-2 მინის ფიზიოლოგიურ ხსნარში ხსნადობისას მის ზედაპირზე აპატიტმაგვარი სტრუქტურების წარმოქმნის შესაძლებლობის დადგენა. ეს უკანასკნელი, არსებობის შემთხვევაში, უფრო არგუმენტირებულს გახდიდა G-2 მინაკრისტალური მასალის ბიოაქტიური მასალების კატეგორიასადმი მიკუთვნებას.

აღნიშნულთან მიმართებაში მტკიცებულობის მოსაპოვებლად დაიგეგმა კიდევ ერთი ექსპერიმენტი, რომელშიც დადგინდა G-2 მინამასალის არა ფხვნილების, არამედ მასიური ნიმუშების დამუშავებით ფიზიოლოგიურ ხსნარში. ამ უკანასკნელის ტემპერატურა ცდის ჩატარების მთელი პერიოდისათვის  $37 \pm 1^{\circ}\text{C}$  შეადგენდა. რაც შეეხება საცდელ ნიმუშებს - ისინი მინამასალის დისკოებით იქნა წარმოდგენილი. მინის მოხებილი ზედა-

პირიანი დისკოების დიამეტრი შეადგენდა 25 მმ-ს. თითოეულ მინის ჭიქაში იკიდებოდა (უქანგავი ლითონის მავთული) ერთი ნიმუში–დისკო. პარალელურად ექსპერიმენტში გამოყენებული იქნა 5 ნიმუში. საცდელად აღებული მინამასალის დისკოების დაყოვნება ფიზიოლოგიურ ხსნარში ხდებოდა 7 დღის განმავლობაში. დაყოვნების შემდეგ დისკოები ამოიღებოდა ფიზიოლოგიური ხსნარიდან, შრებოდა ოთახის ტემპერატურაზე და დისკოების ორივე ზედაპირზე წარმოქმნილი ფენა ფრთხილად ჩამოიფხიკებოდა ლანცეტით. ამ გზით დაგროვებულ მასალას ჩაუტარდა რენტგენოფაზური ანალიზი. ჩატარებული გამოკვლევით მიღებული დიფრაქტოგრამის ფრაგმენტი მოყვანილია მე-21 ნახაზზე.



**ნახაზი 21.** ფიზიოლოგიურ ხსნარში 7 დღიანი დამუშავებით G – 2 მინამასალის ზედაპირზე წარმოქმნილი შრის დიფრაქტოგრამის ფრაგმენტი

დიფრაქტოგრამაზე წარმოდგენილი რეფლექსების ინტენსიურობა დაბალი და არამკაფიოა. გამოკვეთილად შეიძლება მივიჩნიოთ  $d_{hkl}$ : 3,481, 2,766 და 2,633 სიბრტყეთაშორისი მანძილები. მათი იდენტიფიკაცია, მათი შედარებით ლიტერატურაში არსებული ჰიდროქსიაპატიტის, ფტორ- და ქლორაპატიტის მახასიათებელ სიბრტყეთაშორის მანძილებთან [6, 25, 111, 113].

შესაბამისი შედარებითი მონაცემები წარმოდგენილია მე-20 ცხრილში.

**ცხრილი 20. დიფრაქტოგრამაზე არსებული ძირითადი რეფლექსების საიდენტიფიკაციო სიბრტყეთაშორისი ( $d\alpha/n$ ) მანძილები და შესატყვისი ფარდობითი ინტენსიურობა (I)**

G-2 მინამასალის ზედაპირული შრე (ექსპერ.)		ჰიდროქსი-აპატიტი [25]		ჰიდროქსი-აპატიტი [6]		ქლორაპატიტი [111, 113]		ფტორაპატიტი [111, 113]	
$d\alpha/n$	I	$d\alpha/n$	I	$d\alpha/n$	I	$d\alpha/n$	I	$d\alpha/n$	I
<b>3,481</b>	<b>10</b>	<b>3,47</b>	10	<b>3,66</b>	6	<b>2,798</b>	<b>10</b>	<b>2,800</b>	<b>10</b>
<b>2,766</b>	<b>6</b>	<b>2,76</b>	4	3,37	2	<b>2,702</b>	<b>4</b>	<b>2,712</b>	<b>5</b>
2,673	2	2,61	2	<b>2,90</b>	10	<b>2,838</b>	4	1,841	3
2,441	1	1,83	1	<b>2,82</b>	8				
2,038	1	1,74	1	2,54	3				
1,921	1								

თუ შევადარებთ მაქსიმალური ინტენსივობის პიკების შესატყვის სიბრტყეთაშორის მანძილებს (მე-20 ცხრილში ხაზგასმულია), შეგვიძლია გამოვთქვათ ვარაუდი, რომ ფიზიოლოგიურ ხსნარში G-2 მინამასალის დამუშავებით, მის ზედაპირზე წარმოიქმნება არასტექიომეტრიული აპატიტმაგვარი ნაერთები. დარგობრივი ლიტერატურული წყაროებიდან ცნობილია, რომ ასეთი ნაერთები თავისი ბუნებით ბიოაქტიურია [6, 25].

მაშასადამე, კვლევის შედეგებიდან გამომდინარე, ძვლის ნაცრის სანედლეულო მასალად გამოყენებით, შესაძლებელია საჭირო თვისებათა კომპლექსის მატარებელი ბიოაქტიური მინაკრისტალური მასალის მიღება.

აღნიშნულის არგუმენტირებული დასტურის მოსაპოვებლად განხორციელდა ძვლის ნაცრის გამოყენებით მიღებული მასალის მახასიათებელი თვისებების (ჩვენს მიერ შერჩეული იქნა ISO 43175-3-2015 მოთხოვნების თანახმად) შედარება ლიტერატურაში არსებულ ბიომინაკრისტალურ მასალათა რიგ წამყვან მახასიათებლებთან. ბოლო პოზიციაში ჩვენს მიერ შერჩეული იქნა მინაკრისტალური მასალები, რომლებიც  $Na_2O - CaO - SiO_2 - P_2O_5$  სისტემაში იქნა მიღებული: „Cerabone” და „Bioceramics”. მათგან პირველში დანამატად შეიყვანებოდა  $CaF_2$  და  $MgO$ . „Cerabone”-ში დაკრისტალებით

წარმოიქმნება აპატიტი და ვოლასტონიტი. რაც შეეხება „Bioceramics”, მასში დანამატების შეყვანის ფაქტი არ არის მოყვანილი, ხოლო ძირითადი კრისტალური ფაზა წარმოდგენილია დიკალციუმფოსფატით. ორივე სახეობის მინაკრისტალური მასალა მიიღებოდა კაზმების ლღობის, ნადნობის ჩამოსხმის და საცდელი ნაშაადის თბური დამუშავებით (რეჟიმები ნაჩვენებია არ არის), რაც ემთხვევა ჩვენს მიერ შერჩეულ ტექნოლოგიას. მათი თვისებებიდან ძირითადად და სრულად მოყვანილია მექანიკური თვისებები. სხვა თვისებებიდან გამოყოფენ დადგენილ ფაქტს, რომ  $Na_2O - CaO - SiO_2$  (2-8 %  $P_2O_5$ , დანამატის სახით) შედგენილობის ბიომინერბის და ბიომინაკრისტალური მასალების 72 საათიანი ხსნადობა ფიზიოლოგიურ ხსნარში (წონითი დანაკარგებით) 1,8 % ნაკლები უნდა იყოს [25].

**ცხრილი 21. ცნობილი ბიომინაკრისტალურ მასალებისა და ძვლის ნაცრის საფუძველზე მიღებული G-2 მინაკრისტალური მასალის თვისებათა შედარება**

N	მოთხოვნილი თვისებები (ISO 13175-3-2015)	გამოყენებული ბიომინაკრისტალური მასალების თვისებათა მნიშვნელობები			ძვლის ნაცრის საფუძველზე მიღებული მინაკრისტალური (G-2) მინამასალა (სიტალი)
		Cerabone	Bioceramics	საშუალო	
1	სიმკვრივე, გ/სმ <sup>3</sup>	2,64	2,68	2,56	2,79
2	სიმტკიცე კუმშვაზე, მპა	1060	720	890	710
3	ხსნადობა ფიზიოლოგიურ ხსნარში (37±1°C, 72 სთ) %	1,7	1,9	1,8	1,75*
4	კრისტალური ფაზების სახეობა	აპატიტი ვოლასტონიტი	კალციუმის დიფოსფატი	–	$Ca_3(PO_4)_2$ ვოლასტონიტი

შენიშვნა: (\*) ნაჩვენებია  $\delta^{III}$  და  $\delta^{IV}$  ფრაქციულობის ფხვნილებისათვის მიღებულ სიდიდეთა საშუალო არითმეტიკული.

ცხრილში მოყვანილი შედარებითი მონაცემების მიხედვით, ძვლის ნაცრის საფუძველზე (კომპლექსორი,  $P_2O_5$  და CaO-ს შემცველი ნედლეული)  $Na_2O - CaO - SiO_2 - P_2O_5$  კომპოზიციაში მინერბის და მისგან თერმული ორსაფეხურიანი დაკრისტალებით (I საფეხური 630°C , II საფეხური 900°C) შესაძ-



ლებელია ბიომინაკრისტალური მასალებისათვის დამახასიათებელი თვისებების მატარებელი და ამავე დროს ფუნქციონალურად განსხვავებული ორი კრისტალური ფაზის შემცველი მასალის მიღება. მიღებულ მასალას (G-2), არსებულ მსგავს მასალებთან შედარებით, ახასიათებს უფრო მაღალი სიმკვრივე, შესატყვისი, მაგრამ ცოტათი დაბალი მექანიკური სიმტკიცე კუმშვაზე და მოთხოვნადი ხსნადობა ფიზიოლოგიურ ხსნარში. მახასიათებელ თვისებათა შორის არსებული განსხვავება შეიძლება გამოწვეული იყოს ერთი და იგივე სისტემაში ( $Na_2O - CaO - SiO_2 - P_2O_5$ ) მიღებული მინების დაკრისტალებით წარმოქმნილი კრისტალური ფაზების რაობით (ცხრილი 21).

მაშასადამე, ჩატარებული კვლევებით დადასტურდა კალციუმ-ფოსფატური შედგენილობის კომპლექსური ნედლეულის - ძვლის ნაცრის გამოყენებით ბიოაქტიური მინაკრისტალური მასალის მიღების შესაძლებლობა. აღნიშნული გარემოება, ბიომასალების მიღების სანედლეულო ბაზის გაფართოების და მათი მიღების ტექნიკურ-ეკონომიკურობის გაუმჯობესების წინაპირობას ქმნის.

ძვლის ნაცრის საფუძველზე მიღებული მინამასალის თვისებებიდან გამომდინარე, ისინი შეიძლება მიჩნეულ იქნას პერსპექტიულ ბიომასალებად ძვლის დეფექტების და დეფორმაციათა აღმოსაფხვრელად, ახალი არამზიდი ძვლოვანი და ხრტილოვანი სტრუქტურების (ყბა-სახის და ორიენტოლოგიური ფუნქციების მატარებელი) შესაქმნელად.

## დასკვნა

1. ჩატარებული კვლევებით მიღებული იქნა შინაარსობრივად ახალი და ექსპერიმენტით დადასტურებული შედეგი –  $Na_2O - CaO - SiO_2 - P_2O_5$  კომპოზიციაში მაღალტემპერატურული სინთეზით მიღებულია ბიომინები, როდესაც  $P_2O_5$ -ის მინაში შემყვან ძირითად ინგრედიენტად გამოიყენება ძვლის ნაცარი.
2. დადგინდა, რომ  $CaO$  და  $P_2O_5$ -ის შემცველი კომპლექსური ნედლეულის – ძვლის ნაცრის 25 %-მდე კაზიმებში შეყვანით შესაძლებელია 6–10 %  $P_2O_5$ -ის შემცველი მინების სინთეზი, რომელთა ხარშვის ტემპერატურა  $1300^{\circ}C$ -დან  $1400^{\circ}C$ -მდე შეადგენს. პრაქტიკულად მიღებულია მინები, რომლებიც შეიცავენ (მას. %): 20 – 25  $Na_2O$ , 22 – 25  $CaO$ , 45 – 47  $SiO_2$  და 6–10  $P_2O_5$ .
3. ოპტიმალური შედგენილობის მინებს დაუდგინდა დაკრისტალეების უნარი ( $600 - 1000^{\circ}C$  ტემპერატურული ინტერვალი) და განისაზღვრა მაქსიმალური კრისტალიზაციის შესატყვისი ტემპერატურები ( $800 - 900^{\circ}C$ ). დადგინდა, რომ ერთსაფეხურიანი დაკრისტალეებისას წარმოიქმნება ტლანქი კრისტალური ჩანართების შემცველი მინამასალა.
4. საწყის და დაკრისტალეებულ მინებს დაუდგინდათ მახასიათებელი თვისებები: მექანიკური სიმტკიცე კუმშვაზე ( $390$ -დან  $510$ -მდე მპა), სიმკვრივე ( $2,66 - 2,74$  გ/სმ<sup>3</sup>), ქიმიური მდგრადობა ფიზიოლოგიურ ხსნარში  $37 \pm 1^{\circ}C$ -ზე ( $1,1 - 1,6$  %) და წყალშთანთქმა ( $0,05 - 1,2$  %).
5. დადგინდა, რომ საკვლევი მინების შედგენილობიდან გამომდინარე თვისებათა ცვლა კარგ შესატყვისობაშია მათი სტრუქტურული დიფერენციაციის ხარისხთან, რაც მინის შედგენილობაში წარმოდგენილი ორი მინის წარმომქმნელის ( $SiO_2$  და  $P_2O_5$ ) შემცველობათა ფარდობით ( $SiO_2 / P_2O_5$ ) განისაზღვრა. იძულებითი დაკრისტალეება აძლიერებს მინის სტრუქტურული გარდაქმნის ხარისხს და არაერთგვაროვნად ცვლის თვისების: დაკრისტალეებით მიიღწევა მიღებული მინამასალების სიმკვრივისა და წყალშთანთქმის ზრდა, სიმტკიცისა და ქიმიური მდგრადობის შემცირება.

6. სინთეზირებული მინების „თვისება-შედგენილობა“ დამოკიდებულებათა ანალიზის საფუძველზე შერჩეული იქნა საბაზო მინები და მიზნობრივად განხორციელდა მათი იძულებითი ტრანსფორმაცია წმინდაკრისტალურ მინამასალაში. აღნიშნულისათვის საჭირო ჰეტეროგენული კრისტალიზაციის პროცესის ჩასატარებლად, შერჩეული იქნა მინების კრისტალიზაციის ინიციატორი (მინებში 3-5 % F-ის შეტანა  $CaF_2$ -ით), განხორციელდა კრისტალიზაციის ნუკლეატორის შემცველი მინების სინთეზი 1300 – 1320°C-ზე და ექსპერიმენტული გზით შეირჩა მათი ორსაფეხურიანი თერმული დამუშავების რეჟიმები.
7. დადგინდა, რომ ჰეტეროგენული ორსაფეხურიანი კრისტალიზაციით მიიღწევა ფთორშემცველი მინის წმინდაკრისტალურ მასალაში გადაყვანა: რენტგენოფაზური ანალიზით დადასტურდა მისი პოლიკრისტალური ბუნება – ორი ძირითადი განსხვავებული კრისტალური ფაზის არსებობა: სამკალციუმიანი ფოსფატი (ბიოაქტიური ნაერთი) და ვოლასტონიტი (მაღალი სიმტკიცის მქონე ნაერთი).
8. სინთეზირებული ფთორშემცველი მინების მიმართული ჰეტეროგენული კრისტალიზაცია იწვევს მახასიათებელ/მოთხოვნად თვისებათა მკვეთრ გაუმჯობესებას (სიმტკიცე კუმშვაზე 710 მპა; სიმკვრივე - 2,79 გ/სმ<sup>3</sup>; ხსნადობა ფიზიოლოგიურ ხსნარში -1,75%) და განაპირობებს არსებული/გამოყენებული ბიომინაკრისტალურ მასალებთან (Cerabone, Bioceramics) თვისობრივ იდენტურობას და ასევე ISO 13175-3-2015 სტანდარტის მოთხოვნებთან სრულ შესატყვისობას..
9. ჩატარებული კვლევებით დადასტურდა კალციუმ-ფოსფატური ნაერთების შემცველი კომპლექსური ნედლეულის - ძვლის ნაცრის გამოყენებით ბიოაქტიური მინამასალების მიღების შესაძლებლობა, რაც განაპირობებს ბიომასალების მიღების სანედლეულო ბაზის გაფართოებას და მათი წარმოების ტექნიკურ-ეკონომიკური მაჩვენებლების გაუმჯობესებას.

## გამოყენებული ლიტერატურა

1. Williams D. F. The Williams Dictionary of Biomaterials. Liverpool, 1999, p. 368
2. Langer. R. Nacunti P., Tissue engineering. Ibid., 1993. Vol. 260. p. 920-926
3. Barinov S. M., Baschenko Y.V, Application of ceramic composites as implants: Results and problem bioceramics and the human body. Elgivier, 1992, p. 296-210.
4. Ray R., Degge I., Gloyd P., Mooney G. Bone regeneration// J. Bone joint, surg.,1992.vol.34, N3. p.638-647
5. Hench L, Bioceramics. J.amer. certam. Soc. 1998. Vol.81, N7. p.1705-1728
6. Баринов С.М., Комлев В.С.,Биокерамика на основе фосфатов кальция. М. Наука. 2005. С. 204
7. Путляев В.И. ,Современные биокерамические материалы. Соросовский образовательный журнал, т.8, N1, 2004. с. 44 – 50.
8. Martin R. B. Bone, as a ceramic composite material. Forum Materia Science, 1999. vol. 7, №1. p. 5-16
9. Самусеев Р.П.,Селин Ю.М., Анатомия человека М. Медицина 1990. с. 479
10. Dean D.D., Schwartz Z. et all. Matrix visicles produced by osteoblast– like cells in culture become significantly enriched in proteoglycan – degrading metaltorofeineses affer addition of beta- glycerophosplate and ascorbia acid. Calcif . Tiss. Lnt. 1994, N5, p. 399 – 408.
11. Boskey A., Mareska M. Wikstrom B. Hydroxyapatite formation in the presence of protoglycans of reduced sulfate content: Studios in the brachymorphic mouse, Ibid, 1991.vol. 49, N6 . p. 389 – 393
12. Suchanek W. Yoshimura M. Processing and properties of Ha – based biomaterials for use as hard tissue replacement implants, J. Mater. Res Soc.1998. vol.13, N1. p. 94 – 103.
13. Прохончуков А.А. , Жижина Н.А., Тигронян Р.А. Гемеостаз костной ткани в норме и при экстремальном воздействии. Журнал „Проблемы космической биологии.“ 1984. том 49. с.136 – 162.
14. Хит Д., Маркс С. Дж., Нарушение обмена кальция. М. Медицина. 334 с.
15. Bigi A.,Foresiti E., Gregorini R et all. The role of magnesium on the structure of biological apatites. Calcification. Tissue. 1992. vol. 50, N5, p. 439 – 444.
16. Хэм А., Кормак Д. Костная ткань. Гистология. 1983. Т.3. с.19 - 31
17. Долгов В. В., Ермакова И.П., Основные компоненты костной ткани.

- Журн.Остеопороз и остеопатии. 2000 , N4 с. 29 – 30.
18. Аврунин А.С., Корнилов Н.В., Суханов Н.В. Емельянов В.Г. Формование Остеопоротических сдвигов в структуре костной ткани. СПб.: Изд. «Ольга», 1998. с. 67
  19. Fransis R. M. ,Sutcliffe A.M., Scane A.C. Pochthogenesis of osteopoiosis. Journal „ Osteoporosis”, Chapman and Hall, 1998. p. 29 – 51.
  20. Афанасьев Ю.И.Елисеев В.Г.Соединительные ткани. Гистологияб 4-е изд М. Медицина 1989.
  21. Ng K. M., Romas E., Donnan, Findlay D.M. Bone biology. Journ. Bailliere’s clin. Endocrinology and Metabolism. 1997. vol.11., N1. p. 1 – 22.
  22. Mc Elhaney j.M., Fogle J.I. at all, Mechanical properties of cranial bone. Journ. Biomechanic., 1970. vol 3, N5, p. 495 – 496
  23. Currey J.D. Mechanical properties of bone witch greathy differing Funchions. Journ. ibid, 1979, vol 12. p. 313 – 319
  24. Currey J. D. The effect of porosity and mineral content on the Young’s modulus of elosticity of compact bone – Journ, Ibid. 1989, vol.21, p. 131 – 139
  25. С аркисов П.Д. Направленная кристаллизация стекла – основа получения Многофункциональных стеклокерамическим материалов. М.Изд. РХТУ 1997, с. 216
  26. [www.chem.msu.su/rus/teaching/materials/biomaterials., pdf](http://www.chem.msu.su/rus/teaching/materials/biomaterials.pdf). Современные биоматериалы.
  27. Вересов А. Г. Путляев В.И. Третьяков Ю.Д. Достижения и области керамических биоматериалов. Рос. Хим. Журнал. 2000. т.94, N6, част 2. с. 32-46
  28. Minoru U. Tussue Engineering Research Oral implant Surgery. Journ. Artifical Organs. 2001, vol. 25(3), p. 164 – 171
  29. Chemnet. Ru/rus/ feaching /matereals/ biomaterils pdf. Биоматериалы: проблемы и перспективы.
  30. Балкевич В. Л. Техническая керамика М. Стройздат. 1984. с. 230
  31. Кингери Д. Введение в керамику. М.Строиздат. 1984. с. 230
  32. Дорожкин С. В. Агатопаус С. Биоматериалы: Обзор рынка, Химия и жизнь. 2002. N2, с. 8 - 13
  33. Le Geros R., Le Geros j. Phosphate minerals in human tissues. Jour. Phospate minerals. springer, 1984. P. 351 – 385
  34. Bohner В.М, Calcium ortophosphates in medicine: from ceramics to calcium phosphate cements. Inguru, 2000. vol.31. suppl.4. Sech. S-D .p.37 -47.
  35. Constants B. R, BarrВ.М., Ison I.C.and all. Histological, chemical and crustallographic analysis of four Calcium phosphate cements in different

- rabbit osseous sites. *J. Biomedical Materials. Res.* 1998. vol.43. p. 451 – 461.
36. Mutting E., Mirtchi A., Lemaure J. Bone repair of defects filled with a phosphocalcic cement: An in vivo study. *J. mater. Scienc. Medic.* 1993, Vol 404. p. 820 – 832
  37. Hattori T. Apatitic calcium orthophosphates and related compounds for biomaterials preparation. *Ceramic materials*, 1988, Vol. 3. N4. p. 426 – 428.
  38. Варесов А. Г. Направленный синтез высокодисперсных материалов на основе гидроксилатапата. Автореф. Диссерт. М. 2003. 22с
  39. Орловский В.Л., Суханова Г.Е., Ужова Ж.А., Родичева Г. В. Гидроксиапатитовая биокерамика. *ЖВХО*. 1991. т. 36, т.10 с. 683 - 690
  40. Торопов М.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Карцева Н.Н. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Вып.1. Л. Наука, 1965. с. 546
  41. Monma H.J. Processing of synthetic hydroxyapatite. *J. Geram. Soc. Japan*, 1980. Vol. 28, N10. P. 97 – 102.
  42. Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы. Пер. С японск. Киев Наукова Думка. 1998. с. 17 - 109
  43. Dorozhkin S. V., Epple M. Biological and medical significanes of calcium phosphates. *Angew. chem. Intern. Ed* , 2002, Vol. 41. p. 3130 – 3146
  44. Дубок В.А., Ульянин Н.В. Синтез, свойства и применение остеотропных заменителей костной ткани на основе керамического гидроксилатапата. *Ортопедия, травматология и протезирование* 1998. №3 , с. 26 - 30
  45. Быков В.А. Цитология и общая гистология. СПб СОТИС, 1999. с.520
  46. Kim T. N., Feng Q. L., Kem J.O. and all. Antibacterial effect of metal, Ions ( $Ag^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ) in hydroxyapatite,. *J. matcnial Scince in Medicine*. 1998. vol. 9. p. 129 -134.
  47. Баринов С. М., Туманов С. В. и др. Влияние среды на замедленное разрушение и прочность гидроксид- и фторгидроксианатитной керамики. *Неорган. Материалы*. 2003. т.39. N9 с. 1018 – 1022.
  48. Kutman E. Z., Matsuya S., Shin S., and all. Synthesis and charactarisation of fluorapatite. *J. Material Sciencs of Medicums*, 2002, v.13. p. 33 – 36.
  49. Barino S.M., Rustichelli, Orlovski .V, P., Influence of fluorapatite minor additions on behavior of hydroxyapatite ceramics. *J. Material Sceneces Materials of Medicine*. 2004. vol. 15. p 291 – 296
  50. Гегузин Я. И. Физика спекания. М. Наука. 1971 – 360 с.
  51. ზუდნიკოვი პ.პ. და სხვ. კერამიკისა და ცეცხლგამძლეების ტექნოლოგია თბილისი., განათლება, 1974. გვ. 373
  52. Фатеева Л.В., Головкин Ю.М. и др. Влияни Фосфата натрия на спекание гидроксилатапатовой керамики. *Ж.Огнеупоры и техническая керамика*.

2001. №1 с. 6 – 10

53. Cao W., Hend L.L., Bioactive materials, Ceramics International, 1996, vol. 22, p. 403 – 507.
54. Santos J.D., Reis R.I. Moteiro f.d., and all, Liquid phase sintering of hydroxyapatite by phosphate and Silicate glass addition. Structure and proportion of the composites. Journ, Science Mater. Med. 1995. Vol 4. p.348
55. Химическая технология стекла и ситалов. Под ред. Павлушкина Н.М. М. Строиздат, 1983. с. 432
56. Аппен А.А. Химия стекла. Л., Химия 1973. с. 352
57. ა. სარუხანაშვილი. მინის მიღების თეორიული საფუძვლები. თბილისი, თსუ, 1993. გვ. 206
58. Щульц М.М., Мазурин О.В., Современные представления о строении стекол и их свойствах. Л. Наука, 1988. С. 183
59. Роусон Г. М. Неорганические стеклообразующие системы, М. , Мир 1970, с. 312
60. თ. გაბადაძე, თ. ჭეიშვილი, გ. ლოლაძე. სილიკატებისზოგადი ტექნოლოგია. თბილისი, სტუ, 2019. გვ. 138
61. Павлушкин Н.М. Основы технологии ситаллов. М., строиздат, 1979. с. 360
62. Максимилян П.У. Стеклокерамика. М., Мир,1967 . с. 264
63. თ. ჭეიშვილი. მინის ტექნოლოგია. თბილისი, სტუ, 2020. გვ.145
64. Hench L.L. Bioceramics. J. amer. Ceram. soc. 1991.v. 74. p. 1487 – 1510
65. Марк Медовник. Из чего все сделано? Удивительные Материалы, из которых построена цивилизация. [https://books.google.ru/books id =65GDAAAQBAJ](https://books.google.ru/books?id=65GDAAAQBAJ) and dg. – Litres, 2019
66. Lanch L.L. The Story of Bioglass. Journal of Materials Sceience in Medicine . 2006. V. 17, N11. p. 967 – 978.
67. About the Society. The Society for Biomaterials. [https:// w.w.w.biomaterials, org/about – society](https://w.w.w.biomaterials.org/about-society) (2019)
68. History of ESB, European Society for Biomaterials, [HHps://www, esbiomaterials, eu/Cms/ content 5](https://www.esbiomaterials.eu/Cms/content/5) (2019)
69. Биоактивное стекло. [https://ru. Wikipedia. org/wiki/](https://ru.wikipedia.org/wiki/).
70. Jose M.F. Ferreira, Avito Rebelo. The key Features expected from a Perfect Bioactive Glass. Biomedical Journal of Scienfific and Teechnology. 2017. v.7. [https / www worldcat. org / search? 2017, 01. 000335](https/www.worldcat.org/search?2017,01.000335)
71. Marina N, Richard . Bioactive behavior of a borafe glass. // Missouri University of Science and Technology. 2000. March. p.140 – 149 [http:// www. engrew s. ru /news/ iskusstvennay hryashevga tkan iz biostekla, html](http://www.engrews.ru/news/iskusstvennayhryashevga tkan iz biostekla,html) (2019)

72. Пелеш А.М., Изобелло Ю.Н., Аняйкина М.П. и др. Рентгеноконтрастное стекло. Патент ВУ 13965С12011/02/28. База патентов Белоруси (2011). <http://bypatents.com/3-13965-rentgenokonstrastnoe-steklo.html> (2019).
73. Лэрри Хенч, Джулиан Джонс. Биоматериалы, Искусственные органы и инжиниринг тканей. А.Лукшикова-Litres.2017. <https://books.google.ru/books?id=nY91AAAAQBAJ> and dg
74. Забелин С.Ф., Коновалова Ж. Ю. Анализ технологии получения биокерамики для имплантов. Ученые записки ЗабГУ. 2016.т.11, №4 .с.85 – 90. [https://dx. Doi. Org \( 10.21209%2f2308– 8761–11–4–85–90](https://dx.doi.org/10.21209/2f2308-8761-11-4-85-90)
75. Грищенко Д.Н., Медков М. А., Папынов Е.К. и др. Синтез биоактивного В – содержащего стекла и стеклокристаллических материалов путем пиролиза жидкой органической фазы. Журнал неорганической химии. 2020. т. 65, №3 с. 403 – 412.
76. Классен П.В., Грищаев И.Г. Основы техники гранулирования - М.Химия 1982. с. 278
77. Орловский В.П., Комнев В.С., Баринов С.М. Гидроксиапатит и керамика на его основе. Неорганические Материалы. 2002 т. 38, №10. с. 973 – 984
78. Комлев В.С., Баринов С.М., Орловский В.П. Курдюмов С.Г. Пористая гидроксианатитовая керамика с бимодальным распределением пор. Огнеупоры и техническая керамика. 2001. №6, с. 23 - 25
79. Brown N. E. , Chow L C. Dental restorative cement pastes. U.S. A. Pat. 4518930, USA. Publ. 1985.
81. Новое биостекло может сделать возможным Восстановление хрящевой ткани или заменить Хрящевую ткань Центр Дикуля (2016). [Dikul. Net/interest / 3 / 154. Html/](http://Dikul.Net/interest/3/154.html/)
82. Импланты из биостекла. Рецепты здоровья. Яндекс Дзен. Международный медицинский центр (г. Хайфа, Израиль). Zen. Yandex. ru / media / medicina-Isral / implanty – iz – biostekla – 5d319 aafdffd 2500ad 619094
83. Семенов Ф.М., Горбонос А. В., Стариков А.В., Ридненко В.А. Применение стеклокристаллических гранул биосит – элкор для уменьшения объема трапанационной полости при Операциях на среднем ухе. <http://www.Mediasphera.Ru/Journals/oto/detail/132/1673/>.
84. Биостекло имитирует хрящевые ткани, медикал групп. 2020. <http://drmedgroup.ru/novosti/testovaya> – Kategoriya Biosteklo.
85. Иновационная биостекло в качестве метода защиты от резистентных бактерий. Intibiotest, ru /2019/04/15. Superbakterii – i- gribki – biosteklolak – zashhita/
86. Ученые разработали новое биостекло для стоматологических пломб.



Asga-dent. ru/news/ 13 – 01 – 2016

87. Биоактивное стекло в регенерации костной ткани. Информационно– обучающий портал травматологов ортопедов. [http://travmaweb.ru/intesivnye – kursy – akademii– ambulatornoj – urologit – v ramkah – xii – kongresse – room/ bioaktivnoe – steklo-v- regeneracii - kosti.](http://travmaweb.ru/intesivnye-kursy-akademii-ambulatornoj-urologit-v-ramkah-xii-kongresse-room/bioaktivnoe-steklo-v-regeneracii-kosti)
88. Биостекло – революция в медицине. Times kt/ 23544- Biosteklo – rebolyucia– v - medicine.html.
89. Бурьянов А.А. , Чорний В.С., Делух Н.В., Дубок В.А. и др. Особенности регенаторных реакций при заполнении дефектов костной ткани биостеклом в сочетании с аутопогической плазмой, обогащенной тромбоцитами, Национальный медицинский университет им А.А. Богомольца, г. Киев, Украина (2020).[https://cyberieninka.Ru/article /n/ osobennosti- regeneraformyh – reaktsiy- pri – zapolnenii - defektoy – kostnoy – tkani – biosteklom V – sochetanii – s – autologiches](https://cyberieninka.Ru/article/n/osobennosti-regeneraformyh-reaktsiy-pri-zapolnenii-defektoy-kostnoy-tkani-biosteklom-v-sochetanii-s-autologicheskoy-plazmoy-obogashchennoy-trombocitami)
90. ე. უჩანეიშვილი, თ. ჭეიშვილი. ბუნებრივი ძვლის საფუძველზე ბიოაქტიური მასალების მიღება. საერთ.სამეცნ. – ტექნ. კონფ.“გარემოს დაცვა და მდგრადი განვითარება. სტუ-ს შრომები.თბილისი 2020. გვ. 328-321
91.  $Na_2O - CaO - SiO_2 - P_2O_5$  კომპოზიციაში სინთეზირებული მინების ჰეტეროგენული ჩანასახწარმოქმნით მიღებული მინაკრისტალური მასალების თვისებების შესწავლა. კერამიკა და მოწინავე ტექნოლოგიები. ტ.23. 1 (45), 2021, გვ. 86 - 91.
92. ე. უჩანეიშვილი , თ.ჭეიშვილი ბიოაქტიური მინამასალებისათვის ახალი სახეობის ბაზის შერჩევა. კერამიკა და მოწინავე ტექნოლოგიები. ტ.22.2 (44 ), 2020. გვ. 37– 40.
93. ე. უჩანეიშვილი, ახალი სანედლეულო ბაზაზე სინთეზირებული ბიომინების დაკრისტალებით მიღებული მასალების თვისებათა შესწავლა. კერამიკა და მოწინავე ტექნოლოგიები. ტ.23.1 (45), 2021. გვ. 80 – 85
94. Мазурин О.В. ,Стрельцина. М.В. , Швайко- Щвайковская Т.П. Свойство стекол и стеклообразующих расплавов. Справочник т. 3., часть1, с. 68 – 69.
95. Технология производства фарфора. [https:// works. Doklad. Ru/ wiew/wf eEjxsktg /all. html](https://works.Doklad.Ru/wiew/wfeEjxsktg/all.html) ( 2022 ).
96. Милушкина И. Костяной фарфор. [nkj. ru / article / articles /1734/ index. Php.](http://nkj.ru/article/articles/1734/index.Php) (2022)
97. ი. გაგუა. ძვლის ნაცრის გავლენა ფაიფურის სტრუქტურის ჩამოყალიბებაზე. „კერამიკა“ 2006. 1(15). გვ. 4 – 6.
98. ს. სანაძე ტიხრული კერამიკისა და მინის სინთეზის ასპექტები და შესწავლა. დოქტ. აკად. ხარისხ. მოსკ.დისერტ. ავტორეფერატი.

- თბილისი სტუ, 2012.
99. Гост Р UCO 13175 – 3 – 2015. Импланты для хирургии. Фосфаты кальция. Часть 3. Костные заменители на основе гидроксилатита и бета – трикаль-ций фосфата. <https://allgost.Ru//11/040/gost-r-iso-13175-3-2015>.
  100. Павлушкин Н.М., Сентюрин Г.К., Ходаковская Р.А. Практикум по технологии стекла и ситаллов. М., Строиздат, 1970.
  101. თ. ჭეიშვილი, გ. ლოლაძე, ი. სულაძე. ლაბორატორული სამუშაოები სილიკატების ზოგად ტექნოლოგიაში. თბ., სტუ, 2020. გვ. 59
  102. თ. ჭეიშვილი, ნ. ქუთათელაძე. მეთოდური მითითებანი ლაბორატორიული სამუშაოების ჩასატარებლად სიტალების ტექნოლოგიაში. თ., სპი, 1983. გვ. 59
  103. Матвеев М.А., Матвеев Г.М. Френкель Б.Н. Расчеты по химии и техно-логии стекла . Справочное пособие. М., Строй 1972 – 239 с.
  104. Краткий справочник химика. Сост. Перельман В.И. Изд. Лит., М., 1965 – 539 с.
  105. Справочник химика. Изд. 2. т. II .изд Химия, М. 1964 с.1168.
  106. Лукин Е.С., Андрианов Н.Т. Технический анализ и контроль производства Керамики. М., Стройиздат, 1975 с.
  107. Ботвинкин О. К., Клюковский Г.И., Манулова А.В. Лабораторный практикум По общей технологии силикатов М., Стройиздат, 1966 с.
  108. Мазуров О.В. Тотещ А.С. Стрельцина М.В.,Щвайко – Щвайковская Т.П. Тепловое расширение стекла. Л., Наука,1969 – 216 с.
  109. Токлачев С.С. Таблица межплоскостные р остояний. Л.,Химия” 1968 – с.132
  110. Зевин Л.С., Хеикер Д. М. Рентгеновские методы исследования строите-льных материалов. М. Стройиздат, 1965.
  111. Микеев В.И. Рентгеноистрический определитель Минералов. М. Госгеохимиздат, 1957 – 868 с.
  112. Штрювель Г., Цимиер З. Минералогический словарь М. Наука,1987-494 с.
  113. Каталог А STM, 1982 К/М 5 – 06 ÷ 11 – 407.