

RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE

Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte
Vispārīgās ķīmijas tehnoloģijas institūts

Rita SERŽĀNE

Doktora studiju programmas „Biomateriāli un biomehānika” doktorante

**PORU VEIDOTĀJU IETEKME UZ
BIOKERAMISKO MATERIĀLU
STRUKTŪRU UN ĪPAŠĪBĀM**

Promocijas darbs

Zinātniskā vadītāja
Dr. sc. ing., profesore
L. BĒRZIŅA - CIMDIŅA

Rīga 2011

Disertācija izstrādāta: Rīgas Tehniskās universitātes, Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātē, Biomateriālu un biomehānikas institūtā.

Darba zinātniskā vadītāja:

Prof., Dr. sc. ing. Līga Bērziņa - Cimdiņa

2011. gadā iesniegts aizstāvēšanai Rīgas Tehniskās universitātes
Mehānikas nozares Promocijas padomē P-03

PATEICĪBA

Vēlos pateikties visiem, kas mani iedvesmoja darbam un atbalstīja promocijas darba tapšanas laikā. Dziļu pateicību izsaku zinātniskā darba vadītājai profesorei, Dr. sc. ing. Līgai Bērziņai - Cimdiņai par vērtīgajiem padomiem pētījuma veikšanas un izpildes laikā, ieteikumiem, sadarbību un izteiktajiem uzmundrinājumiem promocijas darba izstrādes gaitā.

Liels paldies kolēģiem no RTU Rīgas Biomateriālu inovāciju un attīstības centra un VĶT katedras par atbalstu un palīdzību visus šos gadus.

Vēlos sirsnīgi pateikties kolēģiem Vitai Zālītei, Romānam Sadretdinovam, Līgai Stīpniecei un Dr. sc. ing. Jānim Ločam par palīdzību eksperimentālajā darbā. Dr. med. Ilzei Šalmai par keramikas paraugu klīnisko eksperimentu pētījumiem *in vivo* un to novērtējumu.

Pateicos arī manai ģimenei, saviem vecākiem un māsām par atbalstu un sapratni disertācijas rakstīšanas laikā.

Šis darbs izstrādāts ar Eiropas Sociālā fonda atbalstu Nacionālās programmas „Atbalsts doktorantūras programmu īstenošanai un pēcdoktorantūras pētījumiem” projekta „Atbalsts RTU doktorantūras attīstībai” ietvaros.

Patiesā sirsnībā,
Rita Seržāne

Jūnijs, 2011
Rīga

ANOTĀCIJA

BIOKERAMIKA, PORAINA KERAMIKA, PORAINĪBA, HIDROKSILAPATĪTS, PORU VEIDOTĀJI, POLIMĒRA PREKURSORS, PORAINAS BIOKERAMIKAS ĪPAŠĪBAS

Promocijas darbs veltīts porainas keramikas izgatavošanai medicīniskiem pielietojumiem un poru veidotāju ietekmes uz biokeramisko materiālu struktūru un īpašībām pētījumiem. Darba struktūra ir sekojoša: ievadā ietverts tēmas pamatojums un aktualitāte, veikto pētījumu uzstādījums un apskats, formulēts darba mērķis un uzdevumi, kā arī izklāstītas promocijas darba pamatnostādnes - pamatota darba zinātniskā novitāte un pierādīta darba praktiskā vērtība.

Pirmajā nodaļā no publiski pieejamiem izziņas avotiem ir sniegta informācija par kalcija fosfātu un kaulaudu sastāvu, struktūru, īpašībām. Nodaļa veltīta poru raksturojumam un klasifikācijas teorētiskajam izklāstam. Raksturoti poraini keramiskie materiāli, pildvielas un šo materiālu iegūšanas tehnoloģijas metodes. Nodaļā atspoguļotas porainas keramikas izmantošanas iespējas medicīnā, ietverot biomateriālu analīzi.

Otrā nodaļā ir eksperimentālā daļa, kurā pamatota porainas keramikas tehnoloģijas metožu izvēle un aprakstīta paraugu sagatavošana, kā arī atspoguļoti darbā izmantotie materiāli, metodes un iekārtas, promocijas darba eksperimentālā gaita un izmantotās analīzes metodes.

Trešajā nodaļā, pamatojoties uz 1. un 2. nodaļā apkopoto informāciju, analizēti darba rezultāti un dots to izvērtējums.

Secinājumos ir formulēti sasniegtie darba rezultāti un definēti būtiskākie atzinumi.

Literatūras sarakstā ir uzskaitīti darbā izmantotie literatūras avoti par laika periodu no 1971. līdz 2011.gadam, pamatojoties uz kuriem tika noteikti pētījuma virzieni un salīdzināti iegūtie rezultāti.

Promocijas darbs uzrakstīts latviešu valodā, tā apjoms 118 lpp. Darbs satur 61 attēlu, 14 tabulas, 110 literatūras avotus un pielikumu.

ANNOTATION

BIOCERAMICS, POROUS CERAMICS, POROSITY, HYDROXYAPATITE, PORE – FORMING AGENTS, POLYMER PRECURSOR, POROUS BIOCERAMICS PROPERTIES

The doctoral thesis devoted to the manufacture of porous ceramics for medical applications and the foaming impact of bioceramic material structure and properties studies. Operational structure is as follows: the introduction to the themes contained in the grounds and topicality of the research setting and review, formulated the aims and objectives, and set out guidelines for the promotion work - based on scientific novelty and demonstrated the practical value.

The first chapter provides information from publicly available reference sources for calcium phosphate and bone composition, structure and properties. Chapter is devoted to pores characterization and the classification of the theoretical exposition. Porous ceramic materials, fillers and the method for obtaining technology were described. This chapter reflects the use of porous ceramics in medicine, including an analysis of biomaterials.

The second chapter is the experimental part, which justified porous ceramic technology choices and describes the sample preparations, as reflected in the work of the materials, methods and equipment, the promotion work and experimental course of the analysis method.

In the third chapter, the results obtained in chapters 1 and 2 are analyzed, and an assessment is given.

Conclusions consist of the formulation of the obtained results, and included in the course of writing the lessons learned.

In the References list, the sources used in the work are mentioned on the period from 1971 till 2011, based on which the avenues of research were defined.

Dissertation theses are written in Latvian, consist of 118 pages. The theses contains 61 pictures, 14 tables, 110 references and attachment.

DARBĀ LIETOTIE SAĪSINĀJUMI

HAp	- hidroksilapatīts;
TCP	- trikalcija fosfāts;
β -TCP	- β -trikalcija fosfāts;
α -TCP	- α -trikalcija fosfāts;
FT-IR	- Furjē transformāciju infrasarkanā spektroskopija;
XRD	- rentgenstaru difraktometrija;
SEM	- skenējošā elektronu mikroskopija;

SATURS

Saturs	7
Ievads	9
Literatūras apskats	12
1. Kaulaudu struktūra un īpašības	12
2. Kalcija fosfātu fizikālās un ķīmiskās īpašības	16
2.1. Hidroksilapatīts (HAp).....	17
2.2. Trikalcija fosfāts.....	19
2.3. Divfāzu kalcija fosfātu keramika	19
3. Kalcija fosfātu pielietojums biomedicīnā	21
4. Biomateriāli kaulaudu aizvietošanā	24
5. Poru klasifikācija un raksturojums biokeramiskos materiālos	29
5.1. Poru vispārīgs raksturojums.....	29
5.2. Porainības nozīme keramiskos implantos	34
6. Poraini keramiskie materiāli kā implanti, to iegūšanas tehnoloģijas.....	36
6.1. Dabas materiālu izmantošana porainu biomateriālu struktūras iegūšanai	36
6.2. Pildvielas jeb poru veidotāji.....	39
6.3. Izdegošo piedevu metode.....	39
6.4. Putu veidošanas metode	40
6.5. Ķīmiskā poru veidošanas metode.....	40
6.6. Prekursoru tehnoloģija	40
6.7. Porainas keramikas iegūšana sasaldēšanas procesā	41
6.8. Ātrā modelēšanas tehnoloģija (ĀTM).....	41
6.9. Dobo sfēru metode	42
Materiāli un metodes	45
1. Izmantotie materiāli un aprīkojums	45
2. Poru veidotāju un porainas biokeramikas iegūšanas tehnoloģijas, to izvēle.....	46
3. Porainas biokeramikas iegūšana ar polimēru prekursoru piesūcināšanas metodi, ar liešanas paņēmieni un ar uniaksiālās presēšanas (pulvera sablīvēšanas) metodi	49
3.1. Paraugu sagatavošana ar polimēru prekursoru piesūcināšanas metodi, paraugu žāvēšana un apdedzināšana	50
3.2. Paraugu sagatavošana ar liešanas paņēmieni, paraugu žāvēšana un apdedzināšana.....	51
3.3. Paraugu sagatavošana ar uniaksiālās presēšanas (pulvera sablīvēšanas) metodi, paraugu žāvēšana un apdedzināšana	53
4. Keramiko paraugu testēšana	55
4.1. Augsttemperatūras mikroskopija	55
4.2. Termiskā sarūkuma, porainības un tilpummasas noteikšana	55
4.3. Kristālisko fāžu sastāva analīze	57
4.4. Mikrostruktūras pētījumi.....	57
4.5. Mehānisko parametru noteikšana liecē un spiedē.....	57
4.6. Pētījumi <i>in vivo</i>	60
Rezultāti un to izvērtējums	62
1. Kompozīciju sastāvi un izejvielu raksturojums	62
2. Porainas polimēru prekursoru keramikas struktūras raksturojums un īpašību izvērtējums	64
3. Ar liešanas paņēmieni iegūtās porainās keramikas struktūras raksturojums un īpašību izvērtējums.....	72

4. Uniaksiāli presētas porainas keramikas struktūras raksturojums un īpašību izvērtējums ...	77
5. Uniaksiāli presētas porainas keramikas paraugu sērijas pētījumi <i>in vivo</i>	102
Secinājumi	107
Conclusions	108
Darba aprobācija	109
Izmantotā literatūra	111
Pielikumi	119

IEVADS

Neskatoties uz nepietiekamo zinātnisko pētījumu finansējumu mūsu valstī, Rīgas Tehniskajā universitātē arī pēdējos desmit gados norit sistemātiska pētniecība ķīmijas un materiālu tehnoloģijas jomā. Biomateriālu zinātne šobrīd ir viens no prioritārajiem zinātnes attīstības virzieniem gan pasaulē, gan arī Latvijā. Tas ir saistīts ar cilvēku un apkārtējās vides līdzsvarotu, pastāvīgu attīstību un mijiedarbību veselā ekosistēmā. Biomateriālu loma šai nepārtrauktajā mijiedarbības ķēdē ir saistīta ar cilvēka organisma bojāto audu un orgānu restaurāciju, šo materiālu attīstība ir cieši saistīta ar mijiedarbības procesu pētījumiem starp sintētisko materiālu un bioloģisko sistēmu. Jaunu mākslīgo materiālu izstrādāšanas problēma ir viena no mūsdienu modernās zinātnes pamatvirzienu aktuālajiem uzdevumiem.

Latvijā jau vairāk nekā divdesmit gadus tiek veikts sistemātisks un mērķtiecīgs darbs pie jaunu biomateriālu izstrādes bojāto audu aizvietošanai un medicīnisko implantu izgatavošanas, to biosaderības un citu īpašību kompleksas izpētes. Šo darbu veic koordinēts dažādu nozaru - ķīmijas tehnologu, materiālzinātnieku, inženieru, fiziķu, biologu, mikrobiologu un dažādu medicīnas nozaru speciālistu kopums. Ir izstrādāti un pārbaudīti dažādi biosaderīgi un bioaktīvi, kalcija fosfātus saturoši keramiski materiāli un to medicīniskie implantanti. Ar pozitīviem rezultātiem Rīgas Stradiņa universitātes (RSU) klīnikās ir veikti vairāki simti operāciju ar RTU Biomateriālu zinātniski pētnieciskajā laboratorijā izgatavotajiem implantantiem. Implantu ilglaicīgās klīniskās pārbaudes (1 - 3 gadi) ir pierādījušas šo implantu ļoti veiksmīgo pielietojumu stomatoloģijā, mutes un sejas - žokļu kaulu ķirurģijā, plastiskajā ķirurģijā un kardioloģijā.

Problēmas būtība un aktualitāte

Jaunās tūkstošgades būtiskākā iezīme ir cilvēku dzīves kvalitātes uzlabošana. Arī biomateriālu izstrāde un to pielietošana implantu izgatavošanai, bojātu audu aizvietošanai ir saistīta ar dzīves kvalitātes izmaiņām. Pamatcēlonis augstajām prasībām pēc „ķermeņa rezerves daļām” ir organisma audu bojājumi, kas rodas gadu gaitā. Sievietes šajā ziņā ir jūtīgākas - vecumā no 35 - 60 gadiem sievietes kaulu blīvums samazinās aptuveni par 40% (vīriešiem aptuveni par 20%). Kaulu blīvums samazinās līdz ar vecumu, jo šūnas, kas ražo kaulu smadzenes (osteoblasti) kļūst mazāk produktīvas jaunu audu veidošanas procesā un mikroplaisu ārstēšanā. Blīvuma samazināšanās negatīvi ietekmē poraino audu, kas lokalizēti garo kaulu galos un mugurkaula skriemeļos, izturību. Tā rezultātā rodas dažādas traumas,

piemēram, multipli gūžas kaulu lūzumi gados veciem cilvēkiem vai skriemeļu deformācijas un sāpes mugurkaulā.

Kaulaudu inženierijas tirgū pieprasījums pēc balsta un kustību aparāta implantmateriāliem 2003. gadā sasniedza 23.8 miljardus USD, bet 2013. gadā pieaugums varētu sasniegt 39 miljardus USD. ASV vien 2004. gadā tika veikti 1.5 miljoni kaulu transplantācijas procedūru, lielākā daļa no tām cilvēkiem pusmūžā, paredzams, ka to skaits varētu dubultosies nākamo 25 gadu laikā [1].

Vēl nav ieviests pilnīgs cilvēka kaulaudu analogs, kurš būtu kompozītmateriāls ar tikpat sarežģītu struktūru kā kauls. Taču jaunu materiālu, kuri spēj aizstāt kaula minerālo daļu (poraino kaulu) radīšana, ir šodienas realitāte. Medicīnas - materiālzinātnes problēmu risināšana ir aktuāla arī Latvijā, gan praktiskajā medicīnā, gan zinātniskajos pētījumos, kas nepieciešami, lai iegūtu jaunus, pasaules tirgū konkurētspējīgus biomateriālus. Attīstoties tehnoloģijām, kurās izmanto porainu biokeramiku, aktualizējas nepieciešamība izstrādāt jaunas un uzlabot esošās porainas keramikas iegūšanas metodes.

Darba mērķis un uzdevumi

Darba **mērķis** ir izgatavot porainu kalcija fosfātu keramiku un izpētīt poru veidotāju ietekmi uz biokeramikas materiālu struktūru un īpašībām, izmantojot dažādas porainu keramisko materiālu iegūšanas metodes.

Atbilstoši darba mērķim, tika izvirzīti sekojoši darba uzdevumi:

- porainu keramisko materiālu izveide, par pamatu izmantojot no literatūras datiem adaptētas metodes, ņemot vērā porainas keramikas dažādas funkcionālās pielietojuma prasības;
- iegūto materiālu struktūras, īpašību izpēte, analīze un likumsakarību noskaidrošana atkarībā no izmantotajiem poru veidotājiem un porainās keramikas iegūšanas metodēm;
- paraugu sērijas izgatavošana klīnisko eksperimentu *in vivo* (dzīvajos organismos) pētījumiem un keramikas paraugu *in vivo* novērtējums;
- prognozēt iegūto poraino keramikas materiālu pielietojuma iespējas.

Zinātniskā novitāte

Darba zinātniskā novitāte ir saistīta ar implantmateriāla, poru veidotāju un pielietoto tehnoloģiju savstarpējās mijiedarbības likumsakarību noskaidrošanu. Eksperimentāli ir noskaidrotas implantkeramiskā materiāla - sintezēta un komerciāla kalcija fosfāta un dažādu poru veidotāju (amonija hidroģenkarbonāts, želatīns, ciete, hitīns, likopodijs, polimēru prekursors) savstarpējā mijiedarbība un izpētītas to sastāva - struktūras un īpašību izmaiņu likumsakarības, pielietojot dažādas porainu keramisko materiālu iegūšanas metodes.

Darba praktiskā nozīme

Darbā iegūtie rezultāti rada iespēju iegūt un prognozēt kalcija fosfātu implantmateriālu porainību, poru izmērus, struktūru un īpašības atbilstoši nepieciešamajam medicīniskajam pielietojumam.

LITERATŪRAS APSKATS

1. Kaulaudu struktūra un īpašības

Ir svarīgi izprast kaula sarežģīto struktūru, bioloģiskās un biomehāniskās īpašības, lai varētu efektīvāk izmantot implantmateriālus, rekonstruējot bojātus kaulaudus dažādu traumu vai slimību gadījumos.

No kaulaudiem ir veidoti kauli un līdz ar to organisma skelets. Pieauguša cilvēka skelets sastāv no aptuveni 206 kauliem. Kaulaudi pārveidojas jeb remodelējas visa cilvēka mūža garumā. Desmit gadu laikā visi cilvēka kauli „pārbūvējas” no jauna. Kaulaudi sastāv no organiskās un neorganiskās fāzes (1.1. tab.). Primārais neorganiskais kaula komponents ir hidroksilapatīts (HAp), kas pieder kalcija fosfātu grupai. Kaulaudi sastāv no šūnām un starpšūnu vielas (matricas). Kaulu šūnas: osteoklasti - atbildīgi par kaulaudu rezorbciju, osteoblasti - atbildīgi par jaunas kaulvielas veidošanos, osteocīti - veidojas kā izolēti neaktīvi osteoblasti. Kaula šūnu kvantitatīvā attiecība kaulaudos atkarīga no indivīda vecuma, no paša kaula un visa organisma funkcionālā stāvokļa. Kaulaudos ir vairāk nekā 30 mikroelementu, kam ir nozīme mineralizācijas un demineralizācijas procesos. Minerālvielas piešķir kaulam cietību, bet gareniski sakārtotās kolagēna šķiedras padara kaulu elastīgu [2 - 5]. Kaula uzbūvi un sastāvu ietekmē minerālvielu daudzums tajā, cilvēka vecums un dzimums.

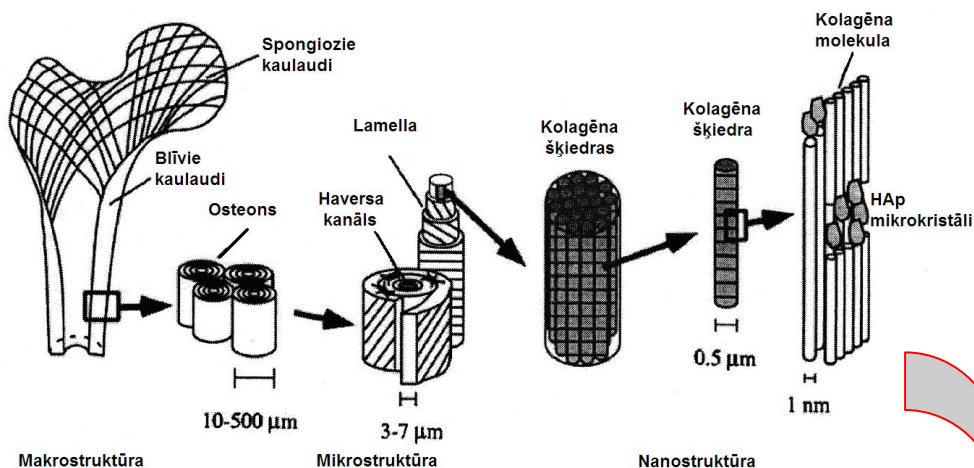
1.1. tabula

Kaulaudu organiskās un neorganiskās komponentes

Neorganiskā fāze	%	Organiskā fāze	%
Kalcija ortofosfāts (bioloģiskais apatīts)	~ 60	I veida kolagēns (oseīns)	~ 20
Ūdens	~ 9	<u>Nekolagēna proteīni</u> : osteokalcīns,	~ 3
Karbonāti	~ 4	osteonektīns, osteopontīns, trombospondīns,	
Citrāti	~ 0.9	morfoģenētiskais, proteīns, sialo-proteīns,	
Nātrijs	~ 0.7	seruma proteīns	
Magnijs	~ 0.5	<u>Citi elementi</u> : polisaharīdi, lipīdi,	līdzsvarā
<u>Citi mikroelementi</u> : Cl ⁻ , F ⁻ , K ⁺ , Sr ²⁺ , Pb ²⁺ , Zn ²⁺ , Cu ²⁺ , Fe ²⁺	līdzsvarā	citokīni	
		<u>Kaulu šūnas</u> : osteoklasti, osteocīti, osteoblasti	līdzsvarā

Tika atklāts, ka kaula materiālam ir pusvadītāja īpašības, kas saistītas ar kaula morfoloģiju un stipri atkarīgas gan no jonizējošā, gan arī nejonizējošā starojuma ietekmes. Bioloģiskie eksperimenti ar dzīvniekiem ir parādījuši, ka, optiski ģenerējot elektriskos lādiņnesējus un ar tiem mainot kaula virsmas lādiņu, iespējams ietekmēt kaula lūzuma ārstēšanu.

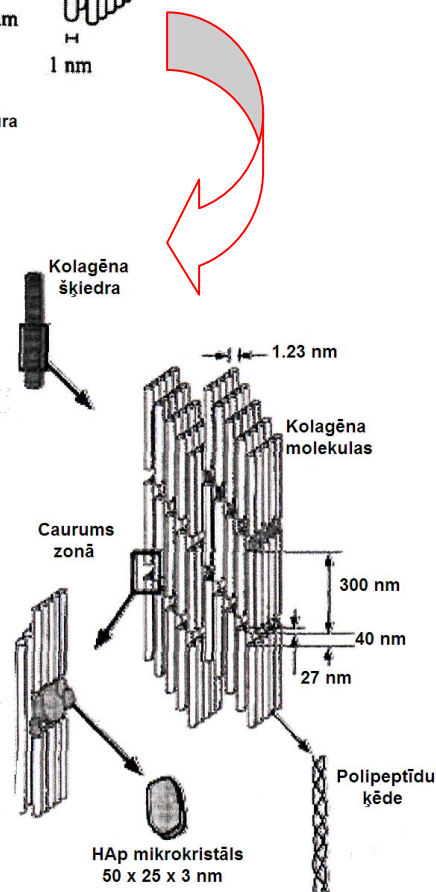
Kauls ir uzskatāms piemērs kā nanostrukturēts kompozīta materiāls ar dažādos līmeņos hierarhiāli organizētu struktūru, ko ilustrē 1.1. attēls [6 - 9]. Kaulam ir trīs struktūru līmeņi: 1) nanostrukturā (daži nm līdz dažiem 100 nm), ieskaitot nekologēno organisko proteīnu, kolagēnu šķiedru ar iestiprinātiem HAp minerālkristāliem, 2) mikrostrukturā (no 1 līdz 500 μm), ieskaitot lamellu, osteonu un haverso sistēmu un 3) makrostrukturā, ieskaitot spongiozo un blīvo kaulu [10, 11].



1.1.att. Kaula struktūras līmeņi [6, 12]

Nanolīmenī kolagēna molekulu veido trīs savītas spirālveida polipeptīdu ķēdes, kuras sakārtotas šķiedrās - fibrillā. Iepriekšminēto molekulu starpās ir 67 nm lielas atstarpes, kuras veido 27 nm slēgtu zonu un 40 nm tukšu zonu, kur kontrolētas biomineralizācijas procesā iesaistās vairāk nekā 200 dažādi skābju proteīni, rezultātā nogulsnējot apatīta nanokristālus (1,5 - 3,5)×(5,0 - 10,0)×(40 - 50) nm. Liela izmēra kristāli ir izvietoti paralēli kolagēna šķiedrām gar šķiedru garāko asi. Šie proteīni darbojas kā inhibitori nanokristālu augšanai. Komplekso un grūti šķīstošo apatītu struktūras kristalizācija tiek radīta ar kinētiski kontrolējamu metastabilo starpproduktu veidošanos.

Saskaņā ar *in vitro* apstākļiem amorfs kalcija fosfāts tiek pārvērsts oktokalcija fosfātā (OCP), kurš pēc tam tiek pārvērsts hidroksilapatītā, savukārt pie mazākām pH vērtībām starpproduktu fāze tiek pārvērsta dehidratētā dikalcija fosfātā (DCPD) [13]. Kaulos esošais „bioloģiskais apatīts” vai „dahllīts” ir nestehiometrisks ar Ca/P molāro attiecību 1,72 - 1,80 [14], tā sastāvā bez Ca^{2+} , PO_4^{3-} un OH^- joniem ietilpst arī neliels daudzums citu jonu. Kaulu hidroksilapatīta



sastāvā ir 4% līdz 8% karbonāta CO_3^{2-} jonu, kuru daudzums ar gadiem palielinās, savukārt hidroģēnfosfāta HPO_4^{2-} jonu daudzums samazinās. Kristāliskajā režģī CO_3^{2-} var aizvietot PO_4^{3-} un OH^- jonus, Na^+ , K^+ un Mg^{2+} joni var aizvietot Ca^{2+} jonus, kā arī F^- var aizvietot OH^- jonus, kas izraisa režģa struktūras defektus [15, 16].

Mikrolīmenī fibrillas sakārtotas kolagēna šķiedrās. Tās savukārt sakārtotas lamellās jeb kaula plātnītēs (biezums 3 - 7 μm). Lamellās ir mazas poras vai lakūnas (diametrā 10 μm) savstarpēji saistītas ar maziem kanāliņiem (diametrā 0,2 μm). Lakūnās atrodas kaula šūnas-osteocīti. Savukārt lamellas sakārtotas osteonā (diametrs 200 - 300 μm), bet 4 - 22 iekšējās ģenerālās plātnītēs ir izvietotas gredzenveidā ap osteona kanāliem (haversa kanāliem), kuros atrodas asinsvadu kanāls (diametrā 50 - 90 μm). Ārējām ģenerālām plātnītēm ir nenoslēgtu gredzenu forma un tās ir savstarpēji saistītas. Starpas starp osteoniem aizpilda starplamellas. Tās ir paliekas no iepriekšējās ģenerācijas osteoniem. Katrā osteona plātnītē šķiedras iet vienā virzienā. Dažādās plātnītēs šķiedru virziens ir atšķirīgs, tas veido leņķi. Tādējādi osteoni nodrošina mehānisku izturību, kā arī kaula šūnu barošanu. Pārbūvējoties osteoni piemērojas konkrētai slodzei [2].

Makrolīmenī : 1) spongiozo kaulaudu porainība ir 30 - 90 % [1]. Spongiozajā kaulā 55 - 70% poru ir savstarpēji savienotas, poru izmērs robežās no 200 - 400 μm [3], savukārt citā literatūras avotā [17] minēts poru izmērs 500 - 600 μm . Spongiozie kaulaudi atrodas garo kaulu galos, zem blīvās kaulvielas un arī citu kaulu dziļākajās struktūrās. Porainajos kaulaudos plātnītes jeb lamellas grupējas dažādas formas un dažādos virzienos novietotu balķīšu veidā. Balķīšos nav osteonu. Plātnītes slikti redzamas tāpēc, ka no vienas plātnītes citā pāriet ļoti daudz šķiedru [2]. Lūzumi visbiežāk notiek kaula ķirurģiskajā kakliņā - vietā, kur blīvā viela pāriet porainajā; 2) blīvā jeb kompaktā kaulviela, porainība sastāda 5 - 10 % un poru izmēri robežās no 1 - 100 μm [3], kas savukārt veido garo kaulu ķermeni un visu kaulu ārējo slāni.

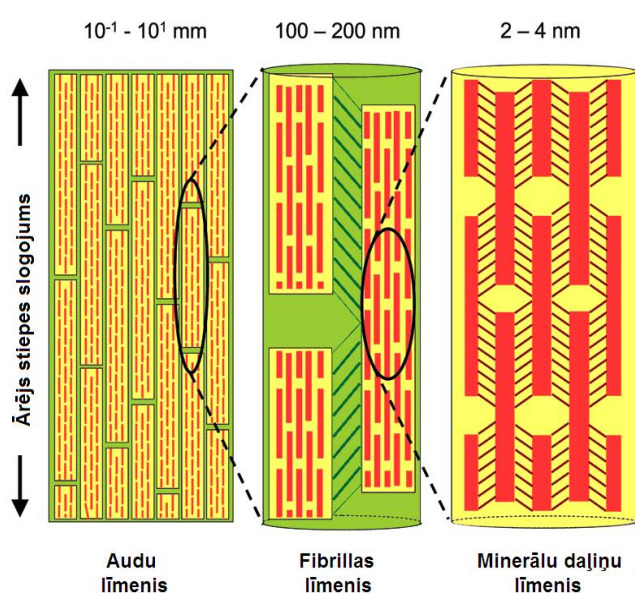
Kompakto un spongiozo kaulaudu mehāniskās īpašības, kas ir ar atšķirīgām strukturālām iezīmēm, apkopotas 1.2. tabulā.

Kompakto un spongiozo kaulaudu mehāniskās īpašības

Īpašības	Kompaktais kauls	Spongiozais kauls	Avots
Spiedes izturība (MPa)	100 - 230	2 - 12	[18]
	130 - 180	4 - 12	[1]
Lieces izturība (MPa)	80 - 150	5 - 10	[19]
	135 - 193	-	[1]
Sagraušanas deformācija %	1 - 3	5 - 7	[18]
Lūzumizturība (MPam ^{1/2})	2 - 12	-	[18]
Junga modulis (GPa)	3 - 30	0,1 - 0,4	[19]
	7 - 30	0,5 - 0,005	[18]
	12 - 18	0,1 - 0,5	[1]
Stiepes izturība (MPa)	50 - 151	1 - 5	[1]

No materiālzinātnes viedokļa svarīgi ir arī definēt mehāniskās īpašības mikrostrukturālajā līmenī, kur Junga modulis (GPa) saskaņā ar dažādu līmeņa struktūru: a) mitram paraugam (makrostruktūra) - 14 - 20 GPa; b) mitram paraugam (mikrostruktūra) - 5,4 GPa; c) sausam paraugam (submikrostruktūra) - 22 GPa [18].

Kaula nanostrukturā līmenī norit aktīvi pētījumi. Zinātnieku grupa [20], izmantojot rentgena starus, pirmo reizi pētīja kā vienlaicīgi darbojas pakārtotas organiskās un neorganiskās komponentes mikro- un nano- līmenī, pieliekot stiepes spriegumu (1.2. att.).



Izvēlētais audu līmenis bija 100 - 200 mikroni garš, savukārt šķiedru līmenis nepārsniedza 100 - 200 nm un apatīta kristāli šķiedru iekšpusē nebija lielāki par 2 - 4 nm. Novērots, ka rodoties deformācijai nanolīmenī pakāpeniski notiek slodzes pārņemšanas mehānisms. Deformācija samazinās virzoties (pa labi) no audu līmeņa uz minerālu daļiņu līmeni (pa kreisi), šī attiecība ir aptuveni 12 : 5 : 2.

1.2. att. Nano - līmenis

Eksperimentāli tika pierādīts, ka apatīta kristāli spēj pretoties sagraušanai, jo necilie izmēri pasargā tos no plaisām (lūzumiem). Trauslā apatīta kristāli ir pasargāti no pārmērīgas slodzes ietekmes, tādēļ nesalūzt.

Lai gan makro- mehāniskie parametri ir plaši pētīti un aprakstīti zinātniskajā literatūrā, mehāniskās īpašības mikro- (osteons, haversa kanāls), submikro- (lamellas) un nano- struktūras - (kolagēna šķiedras) līmeņos vēl aizvien nav pietiekami izpētītas [10], zinātniski pētnieciskais darbs turpinās. Izprotot kaula īpašības nanomērogā, nākotnē tiks pavērtas jaunas iespējas mākslīgā kaula izveidošanā, kaulu slimību ārstēšanā, kā arī ar radiācijas terapiju saistīto negatīvo seku mazināšanā.

2. Kalcija fosfātu fizikālās un ķīmiskās īpašības

Kā jau tika minēts, kalcija fosfāti ietilpst bioloģisko kaulaudu sastāvā, kā arī atrodas dabā kā minerālieži un kā ķīmiskus savienojumus tos var sintezēt laboratorijā. Tomēr, neskatoties uz milzīgo kalcija fosfātu daudzveidību, tikai daži no tiem ir guvuši plašu pielietojumu - hidroksiapatīts (HAp) un β -trikalcijs fosfāts (β -TCP) 1. tabulā (skatīt 1. pielikumu) doti nozīmīgāko kalcija fosfātu parametri [3, 4, 21]. Tos var iedalīt pēc fosfātu anjona veida: ortofosfāti PO_4^{3-} ; metafosfāti PO_3^- ; pirofosfāti $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ un polifosfāti $(\text{PO}_3)_n^{n-}$. Vēl kalcija fosfātus var iedalīt pēc to aizvietotības pakāpes ar kalciju [3].

Svarīgs kalcija fosfātu parametrs ir Ca/P attiecība, jo abu, gan šķīdības, gan hidrolīzes ātrums palielinās samazinoties kalcija - fosfora proporcijai. Jo šī attiecība lielāka - t.i. jo lielāks fosfora saturs - jo kalcija fosfātu raksturs ir skābāks un lielāka ir to šķīdība un ķīmiskā aktivitāte ūdens vidē. Kalcija fosfātus uzskata par šķīstošiem, ja Ca/P attiecība mazāka par 1,5 [3, 21, 22]. Kalcija fosfātos Ca/P attiecība var svārstīties no 0,5 līdz 2. Driessens [23] konstatēja, ka šie savienojumi ar Ca/P attiecību mazāku kā 1:1 nav piemēroti bioloģiskai implantācijai, to lielās šķīdības dēļ. Kalcija fosfātu fizikālās īpašības apkopotas 2.1. tabulā [24].

2.1. tabula

Kalcija fosfātu fizikālās īpašības

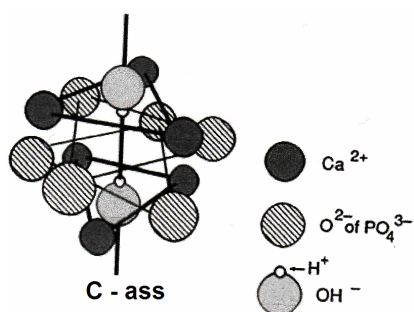
Īpašības	Lielumi
Elastības modulis (GPa)	4,0 - 117
Stiprība uz spiedi (MPa)	294
Stiprība uz lieci (MPa)	147
Cietība (Vikersa, GPa)	3,43
Puasona koeficients	0,27
Blīvums (teorētiskais, g/ cm ³)	3,16

2.1. Hidroksilapatīts (HAp)

Tipiskākā HAp formula ir $\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$, kur $0 \leq x \leq 2$ dod Ca/P atomāro attiecību starp 1,33 ($x = 2$) un 1,67 ($x = 0$) [25]. HAp ir viens no stabilākajiem un mazšķīstošākajiem kalcija fosfātiem (otrais aiz fluorapatīta, skat. 1. tabulu 1. pielikumā).

HAp ir viens no apatītu grupas minerāliem - divi citi pazīstamie šīs grupas minerāli ir fluorapatīts - $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ - un hlorapatīts - $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$. Starp šīm galējām apatītu minerālajām formām pastāv liels daudzums nestehiometrisku savienojumu, kurus var aprakstīt ar formulu $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{Cl}, \text{F}, \text{OH})_2$. Joni apatītu minerālos ir viegli aizvietojami. HAp var aizvietoties gan Ca^{2+} , gan PO_4^{3-} , gan arī OH^- joni. Kā aizvietotāji HAp sastāvā var ietilpt: Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Cl^- , F^- , HPO_4^{2-} , u.c. joni [26].

HAp kristālu struktūra (2.1.1. att.) sastāv no PO_4^{3-} tetraedru pamatnes un trijstūrī izkārtotiem Ca^{2+} joniem, kuru centrā OH^- joni izkārtoti kolonnā paralēli c - asij [27]. Tas pamatojas uz orientētu elementāršūnu augšanu pa c asi un adatveida



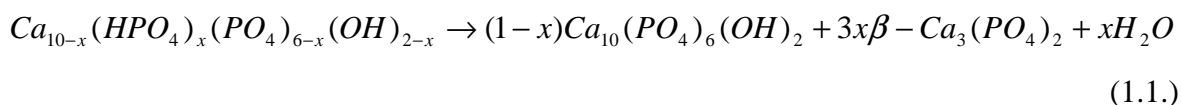
2.1.1. att. Hidroksilapatīta struktūra

kristālu morfoloģiju. Pēc OH^- jonu izkārtojuma HAp ieņem monoklīno vai heksagonālo struktūru. Istabas temperatūrā fāžu tīrais HAp ieņem monoklīno ($P2_1/b$) un pie 250°C heksagonālo ($P6_3/m$) telpisko struktūru ar režģa parametriem $a = b = 9,42 \text{ \AA}$ un $c = 6,88 \text{ \AA}$ [28].

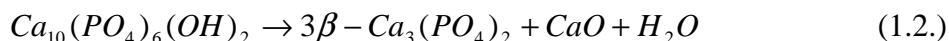
Par optimālu HAp stabilitātei tiek uzskatīta Ca/P molārā attiecība 1,67 [3, 22] - HAp ar šādu attiecību ir vismazākā šķīdība un lielākā termiskā izturība. Stabilākais HAp ir ar stehiometrisku Ca/P attiecību. Ja Ca/P attiecība HAp ir lielāka par 1,67, tad tas aptuveni 1200°C temperatūrā daļēji sadalās veidojot HAp un CaO maisījumu [22].

Ja kalcija trūkst, HAp karsējot daļēji pārvēršas par TCP, pārvērtība var notikt pat temperatūrās, kas zemākas par HAp saķepšanas sākuma temperatūru - 700°C [22, 29].

Nestehiometriskā HAp, kura sastāvā par maz Ca, termisko sadalīšanos apraksta šāda reakcija [30]:



Jāpiebilst, ka HAp sadalīšanās par TCP karsējot augstās temperatūrās notiek neatkarīgi no Ca/P attiecības. Stehiometriskā HAp termiskās sadalīšanās reakcija ir šāda [30]:



Uzskata, ka vispirms no HAp veidojas oksihidroksilapatīts ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2-2x}O_xV_x$), tad oksipatīts ($Ca_{10}(PO_4)_6O_xV_x$), un pēdējā reakcijas stadijā oksipatīts sadalās par CaO un dažādu kristālisko modifikāciju TCP [30] (V apzīmē vakanci kristāliskajā režģī). CaO klātbūtni HAp biokeramikā uzskata par ļoti nevēlamu, jo CaO, reaģējot ūdens vidē, pārvēršas par $Ca(OH)_2$. Šo reakciju pavada tilpuma izmaiņas, kuru rezultātā keramika var saplaisāt.

Par maksimālo temperatūru, kurā iespējams apdedzināt HAp, lai tas nesāktu pārvērsties citās kristāliskajās fāzēs uzskata 1300°C. Ja Ca daudzums HAp sastāvā mazāks par stehiometrisko, HAp termiskā sadalīšanās notiek ātrāk un zemākās temperatūrās.

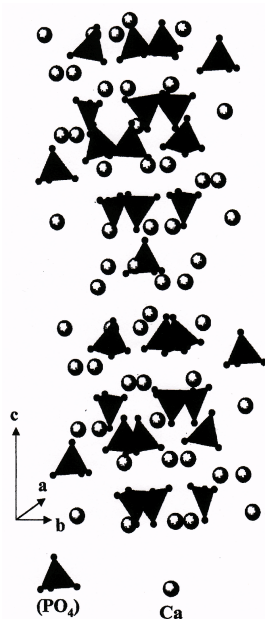
HAp termiskās sadalīšanās raksturu vēl bez Ca/P attiecības iespaido atmosfēras sastāvs - ūdens klātbūtne tajā. Karsējot HAp augstās temperatūrās tiek aizkavēta tā sadalīšanās par TCP. HAp termiski sadaloties, viens no reakcijas produktiem ir ūdens. Uzskata, ka ūdens klātbūtne krāsns atmosfērā apgrūtina ūdens difūziju no HAp struktūras, tādējādi novirzot termodinamisko līdzsvaru HAp stabilitātei labvēlīgā virzienā. Ja HAp tiek karsēts ūdens atmosfērā, tas nesadalās karsējot pat 1450°C temperatūrā [22].

HAp keramika saņem tuvu savam teorētiskajam blīvumam ($3,16 \text{ g/cm}^3$) temperatūrās no 1200 līdz 1300°C [22].

HAp keramikas īpašības var modificēt HAp kristāliskajā struktūrā iesaistot aizvietošanas jonus. Sagaidāms, ka šādi aizvietotai HAp keramikai būs citāda virsmas struktūra un elektriskais lādiņš, un ka šīs izmaiņas mainīs organisma atbildes reakciju uz materiālu. Nelieli stroncija, cinka un silikātu jonu piemaisījumi var stimulēt jauna kaula veidošanos [26]. Stroncija un karbonāta joni HAp sastāvā veicina tā biorezorbciju [26]. Silikātu jonu klātbūtne HAp kristālu struktūrā palielina HAp keramikas mehānisko izturību [26].

2.2. Trikalcija fosfāts

β -TCP ķīmiskā formula ir $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. β -TCP raksturojas ar heksagonālu, romboedrisku struktūru (R3cH) ar režģa parametriem $a = b = 10,439 \text{ \AA}$, $c = 37,375 \text{ \AA}$ un $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ [31, 32], TCP struktūra skatāma 2.2.1. attēlā [33]. TCP ir trīs polimorfās modifikācijas: β -TCP ir stabils zem 1180°C , α -TCP $1180 - 1400^\circ\text{C}$ un α' -TCP virs 1470°C [34]. β -TCP ir TCP zemtemperatūras forma. TCP ir termodinamiski stabils paaugstinātās temperatūrās pie $1000 - 1500^\circ\text{C}$, to pierāda resorbcija *in vivo* ar jaunu kaulaudu veidošanos aizvietotajā TCP implanta vietā [31]. Literatūras avotos [3, 22, 30] ir minēts, ka $1125^\circ\text{C} - 1150^\circ\text{C}$ temperatūrās notiek TCP polimorfo modifikāciju maiņa - β -TCP pāriet α -TCP. Tomēr šī pāreja ir samērā lēna. Lai β -TCP pilnīgi pārietu uz α -TCP var būt nepieciešama pat 72 h ilga apdedzināšana 1400°C [35]. Lēni atdzesējot α -TCP pārvēršas atpakaļ par β -TCP. α -TCP parasti iegūst ātri atdzesējot, līdz ar to novēršot tā pāreju par β -TCP.



2.2.1. att. TCP struktūra

β -TCP ir mazāk šķīstošs un mazāk reaģētspējīgs, savukārt α -

TCP ir lielāka reaģētspēja, jo tas ir termodinamiski nestabils zemās temperatūrās.

TCP nav iespējams nogulsnēt ūdens šķīdumos - to var iegūt termiski sadalot HAp vai augsttemperatūras reakcijās [3]. Lai iegūtu TCP bez piemaisījumiem termiski sadalot ūdens šķīdumā nogulsnētu HAp, tā Ca/P attiecībai jābūt vienādai ar TCP Ca/P attiecību - 1,5. Šāda veida HAp mēdz saukt par apatītisku trikalcija fosfātu.

Bioloģiskajos audos TCP nav sastopams. Patoloģiskos cietajos audos sastopams ar Mg aizvietots β -TCP - β - $(\text{Ca},\text{Mg})_3(\text{PO}_4)_2$ [3].

2.3. Divfāzu kalcija fosfātu keramika

Divfāzu keramika sastāv no HAp un β -TCP dažādās kvantitatīvās attiecībās. HAp biokeramika organismā rezorbējas ļoti lēni, bet TCP biokeramika daudzos gadījumos tiek resorbēta pārāk ātri, lai tās resorbēto daļu spētu aizstāt veseli kaulaudi. Jaunu kaulaudu veidošanai vajadzīgs laiks no dažiem mēnešiem līdz aptuveni 2 gadiem, atkarībā no kaula defekta specifikas [3]. Kalcija fosfātu biokeramikas rezorbcijas ātrumu var regulēt, veidojot HAp/ β -TCP divfāzu keramiku.

Ir pētīts, kāda HAp/ β -TCP attiecība visvairāk veicinās kaulaudu veidošanos, lietojot cilvēka mezenhimālās cilmes šūnas. Tika pierādīts, ka peles ektopiskā modelī, kaulaudu veidošanos visvairāk veicina 20/80 HAp/ β -TCP [36]. Implantējot dažādas granulas (HAp, TCP, HAp/ β -TCP) un analizējot paraugus pēc 12 nedēļām, atklājās, ka HAp/ β -TCP granulām kaula veidošanās bija mazāka, nekā HAp un TCP gadījumā. Visvairāk degradējies bija TCP, bet jauna kaula veidošanās TCP gadījumā bija gandrīz vienāda ar HAp. Visvairāk mikrodaļiņas izdalīja HAp/ β -TCP granulas, kuras fagocitēja makrofāgi. Tas varētu būt saistāms ar sintēzi, jo HAp/ β -TCP keramika tiek sintezēta pie relatīvi zemas temperatūras - 1160°C. Autors secina, ka šīs mikrodaļiņas ierosina lokālu iekaisuma reakciju un ir atbildīgas par samazinātu osteogēnēzi [37]. Daudzi komerciāli pieejamie divfāzu kalcija fosfātu keramikas implantī ir ar HAp/ β -TCP masas attiecību 60/40 [30]. Pašlaik par labākajiem (cilvēka organismam piemērotākajiem) HAp un β -TCP maisījumiem tiek uzskatīti maisījumi ar HAp/ β -TCP attiecību 60/40 [30, 38], retāk 20/80 (attiecība dota pēc fāzu masas) [30]. HAp/ β -TCP maisījums ar attiecību 70/30 tiek uzskatīts par labāku osteoinduktīvu (stimulē kaulaudu veidošanos uz biomateriālu virsmas) materiālu [39]. Aprakstīts gadījums, kad no diviem implantiem ar līdzīgu keramisko mikrostruktūru, divfāzu HAp/ β -TCP keramikai bija daudz labākas osteoinduktīvas īpašības nekā tīra HAp implantam [40]. Organismā laika gaitā šādas divfāzu keramikas fāzes pārvēršas par HAp, kura struktūrā kalcija daudzums ir mazāks par stehiometrisko, un pēc tam tiek rezorbētas [26].

Divfāzu kalcija fosfātu keramikas īpašības lielā mērā atkarīgas no tās sintēzes veida. Daudzos gadījumos HAp/TCP divfāzu keramikas mehāniskās īpašības ir labākas par HAp keramikas mehāniskajām īpašībām, taču [41] izdarītajā pētījumā iegūtajai HAp/TCP divfāzu keramikai bija mazāka lieces izturība nekā HAp keramikai vai TCP keramikai. Apdedzinot augstās temperatūrās (virs 1250°C) daļa β -TCP pāriet α -TCP. Kā jau minēts, šis process norit ar tilpuma izmaiņu. Mazs α -TCP daudzums HAp/TCP keramikā var palielināt tās mehānisko izturību [42].

Eksistē arī cita veida divfāzu vai daudzfāzu kalcija fosfātu biokeramika - dažādu kalcija fosfātu maisījumi, kalcija sulfāti, bioaktīvais stikls un tā kompozīti, u.c. Šāda divfāzu keramika arī tiek sintezēta samaisot vajadzīgās fāzes, vai sintezējot atbilstošo vielu maisījumu vienā reakcijas maisījumā. Kā bioresorbcijas ātrumu samazinošu fāzi šāda veida biokeramikā gandrīz vienmēr lieto HAp [22]. Vieglāk bioresorbējamā fāze bez β -TCP var būt arī dažādas stiklu sistēmas - CaO-P₂O₅-M₂O un CaO-P₂O₅-SiO₂-M₂O, kur M apzīmē K vai Na, retāk renanīts (NaCaPO₄) vai kalcija pirofosfāts Ca₂P₂O₇. Pirofosfāta joni piedalās svarīgos

bioķīmiskos procesos, samērā lielās koncentrācijas tie atrodami osteoblastos - kaulus veidojošās šūnās [22].

3. Kalcija fosfātu pielietojums biomedicīnā

Kopš 1980. g. ortopēdijā, zobārstniecībā tiek izmantota kalcija fosfātu biokeramika kā kaulaudu aizvietojošs materiāls [43]. Kalcija fosfātu biokeramikai piemīt ļoti labas biosaderīgas īpašības gan ar cietajiem, gan ar mīkstajiem audiem [16]. Kalcija fosfāta keramikai biorezorbējoties apkārt esošie audi tiek piesātināti ar Ca^{2+} un PO_4^{3-} joniem. Pastāv uzskats, ka tas veicina jaunu kaulaudu veidošanos (osteoindukciju) [30]. Šo uzskatu pierāda tas, ka izmantojot makroporainus kalcija fosfāta keramikas implantus osteoindukcija parasti novērojama implanta vidusdaļā, kur kalcija un fosfāta jonu koncentrācija ir visaugstākā [40]. Eksistē teorija, ka osteoinduktivitāte (stimulē kaulaudu veidošanos uz biomateriālu virsmas) ir atkarīga no kalcija fosfāta keramikas īpatnējās virsmas laukuma, tai iekļaujoties kādā noteiktā optimālajā apgabalā. Materiāli, kuru īpatnējais virsmas laukums mazāks par optimālo, būs ar zemu biorezorbēšanas spēju un sliktām osteoinduktīvām īpašībām. Savukārt materiāli, kuru īpatnējais virsmas laukums lielāks par optimālo, biorezorbēsies pārāk ātri tādejādi zaudējot formu un mehānisko stabilitāti, kas nepieciešams kaula veidošanās procesā [40]. Osteoinduktīvas īpašības var piemist HAp, β -TCP, α -TCP, α -kalcija pirofosfāta un β -kalcija pirofosfāta, kā arī divfāzu HAp/ β -TCP keramikai [40]. Kalcija fosfātu keramika ir arī osteokonduktīva, osteointegratīva (jaunveidotie kaulaudi veido ciešu saikni ar implantēto materiālu). Viens no iemesliem, kāpēc kalcija fosfātu keramika veicina labāku kaulaudu veidošanos *in vivo*, ir tas, ka keramika efektīvāk adsorbē proteīnus no asinīm. Citi biomateriāli neabsorbē asins proteīnus uz to virsmas, tādā veidā neveicina kaulu šūnu aktivitāti, kas rada maz izteiktu kaulaudu formēšanos [44].

Speciāli izveidotus keramiskos materiālus izmanto endoprotozēšanai traumatoloģijā un ortopēdijā; restaurējošiem un plombējošiem materiāliem stomatoloģijā; otorinolaringoloģijā; implantiem sejas - žokļa ķirurģijā; medicīniski - kosmētiskajos līdzekļos plastiskajā ķirurģijā. Kalcija fosfātus pēc to pielietojuma biomedicīnā var iedalīt attiecīgās grupās:

1) Resorbējošie ortopēdiskie implantanti.

Ir izstrādāti vairāki resorbējošie implantanti uz kalcija fosfātu bāzes: kaulu tapas, fiksācijas skrūves, plāksnes. Šie materiāli izmantojami kaulaudu savienošanai, rekonstruēšanai un tiem piemīt atbilstošas biomehāniskās īpašības.

2) Kaulu defektu pildvielas.

Kalcija fosfātu keramiku izmanto kā kaulu defektu pildvielas - pulveru, granulu vai porainu bloku veidā. Šie materiāli aizpilda tukšumus un pakāpeniski izšķīst organismā, līdz kaulu defekts aizaug ar jaunām kaulu šūnām, izveidojot kaulu.

3) Implantu virsmas pārklājumi.

HAp pulverus izmanto kā plānu kārtiņu pārklājumus uz metāla implantu virsmas. Ar hidroksilapatītu pārklātus implantus plaši sāka izmantot pirms vairāk nekā 20 gadiem, kad vairākas komerciālas kompānijas sāka ražot implantus ortopēdijai un zobārstniecībai. Ir klīniski pierādīts, ka šādi implanti ir daudz efektīvāki nekā vienkārši metāliskie implanti bez pārklājuma. Arvien biežāk izmanto hidroksilapatīta pārklājumus, ko uznes uz metāla implantiem (parasti uz titāna/titāna sakausējumiem vai nerūsējošā tērauda implantiem), tādā veidā mainot implanta virsmas īpašības. Šādi tiek iegūts implants, kuru organisms ir gatavs pieņemt, neizraisot nekādas toksiskas reakcijas. Ja šāda pārklājuma nebūtu, organisms uz implantu reaģētu kā uz svešķermeni un mēģinātu to izolēt no apkārtējiem audiem. Ja runājam par blīvu hidroksilapatītu, kāds būtu nepieciešams protēžu un ortopēdisko implantu izgatavošanai, ir jāpiemin, ka tas nav piemērots ilgstošu slodžu nešanai, jo tam nepiemīt nepieciešamā mehāniskā izturība. Tādēļ tiek izmantotas metāliskās pamatnes, kas nodrošina augstas mehāniskās slodzes. Hidroksilapatīta pārklājums kalpo tikai kā kaulaudu augšanas iniciators un biosavietojams materiāls [45].

4) Kaulu cementi - saistvielas.

Piecu gadu laikā kaulu cementu materiāli ir guvuši popularitāti biokeramikas nozarē, un tie ir daudzsoļi osteokonduktīvi kaulu aizvietotāji, ko izmanto ortopēdijā kaulu plaisu aizpildīšanai. Kaulu cementi ir bāziska un skāba rakstura kalcija fosfāti, kurus samaisot, šķidrās fāzes klātbūtnē, notiek reakcija, un veidojas jaunas kristāliskās fāzes un maisījums sacietē. Neskatoties uz kalcija fosfātu cementu izejvielu daudzveidību, reakcijas galaprodukti vienmēr ir viens no šiem kalcija fosfātiem: nestehiometrisks HAp, brušīts ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) vai amorfs kalcija fosfāts ($\text{Ca}_x\text{H}_y(\text{PO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$) [21]. Prakse rāda, ka kalcija fosfāta cementi nav pietiekami mehāniski izturīgi, lai tos varētu pielietot slodzi nesošās vietās. Pašlaik notiek intensīvi pētījumi, lai uzlabotu kalcija fosfātu kaulu cementu mehānisko izturību un optimizētu citas īpašības - sacietēšanas laiku, rezorbcijas ātrumu, bioaktivitāti, u.c..

5) Pamatnes audu inženierijā.

Biokeramikas pamatnēm ir jābūt biofunkcionālām, lai tās nodrošinātu pacienta bioloģisko šūnu augšanu uz pamatnes. Pašlaik visvairāk tiek pētītas porainas kalcija fosfātu biokeramikas un biopolimēru kompozītmateriālu pamatnes. Šo pamatņu biofunkcionalitāte

tiek uzlabota, modificējot materiāla ķīmisko sastāvu un struktūru. Biokeramikas un biopolimēru kompozītmateriālu 3 D - struktūras pamatnēm var pievienot arī citas komponentes, piemēram, medikamentus, augšanas hormonus u.c., kas veicina rētaudu dzīšanu, kā arī jaunu kaulaudu veidošanos. Biokeramikas un biopolimēru kompozītmateriālu 3 D - struktūru pamatnes tiek izmantotas jaunu bioloģisko audu veidošanai inkubatorā, kuri pēc to implantācijas organismā veidos stabilas saites ar bioloģiskajiem audiem un sekmēs implanta ātrāku ieaugšanu un jaunu bioloģisko audu veidošanos [28]. Lai pamatnes vaskularizētos (būtu apasiņotas) implantētajā vietā porainībai jābūt > 40 - 60% un porām atvērtām, lai sekmētu šķidrums kustības caurlaidību [16]. Darbā [16] pētītās pamatnes ar porainību 50% un vidējo poru izmēru ~ 18 μm bija veiksmīgi implantētas žurkām. Pamatnes implantētajā vietā vaskularizējās četru nedēļu laikā.

6) Lokāla medikamentu ievades sistēma vai zāļu deponēšanas ierīce.

Ideālam medikamenta nesējam kaulā jābūt bioaktīvam, kas nodrošina materiāla spēju saistīties ar kaulaudiem, un rezorbējošam, kas ļauj to progresīvi aizvietot ar jaunveidotu kaulu. Kalcija fosfāta keramika, kas tiek plaši pielietota kaulaudu defektu rekonstrukcijā, ir perspektīva pielietošanai kā lokāla medikamentu ievadīšanas sistēma [46]. Polimēru ievadīšanas sistēmās šķērssaistītā struktūra spēj kontrolēt zāļu izdalīšanās ātrumu. Taču tas nav iespējams ar keramikas ievadīšanas sistēmām. Tie der kā rezervuāri, kuros tiek iekapsulētas zāles (piem., kalcija fosfāta pulveris un medikamenta maisījums sablīvēts granulās, tabletēs). Potenciālam materiālam, kurš var tikt lietots kā zāļu nesējs, jāspēj inkorporēt sevī medikamentu, kā arī atbrīvot to specifiskā mērķa vietā noteiktā laika periodā. Ir labi zināms, ka medikamenta izdale no zāļu izdalīšanās sistēmām ir atkarīga no dažādiem faktoriem: mikrostruktūras, sasaistes starp medikamentu un nesējmatrici, matricas degradācijas mehānisma (ja degradācija notiek). Augsta mikroporainība nodrošina lielu materiāla virsmu. Liela materiāla virsma savukārt palielina tā sorbcijas spēju, kura īpaši svarīga, ja no biokeramikas tiek veidota zāļu deponēšanas ierīce [47]. Pielietojot kalcija fosfāta keramiku par matrici lokālas medikamentu ievades sistēmā, medikamenta izdalīšanās notiek difūzijas ceļā. Kaut arī daži kalcija fosfātu keramikas materiāli rezorbējas, lielā daļā pētījumu biodegradācijas ātrums ir ievērojami lēnāks par medikamenta atbrīvošanas ātrumu. Tādēļ ir iespējams apgalvot, ka medikamenta izdale notiek difūzijas ceļā caur nesējmatrici, nevis tai degradējoties.

Lokālas medikamentu ievades sistēmas spēj pasargāt medikamentus, kuri ir nestabili *in vivo*. Pateicoties šīm sistēmām ir iespējams ievadīt nestabilus medikamentus vienreiz nedēļā vai pat vienreiz gadā, kaut iepriekš bijusi nepieciešama regulāra medikamenta ievadīšana.

Ir izstrādātas lokālo zāļu ievades sistēmas ar antibakteriāliem līdzekļiem, pretiekaisuma medikamentiem, augšanas hormoniem un citiem medikamentiem. Modificējot biomateriālus ar pretsāpju vai pretiekaisuma medikamentiem, ir iespējams samazināt audu iekaisuma reakciju, sāpes, tūsku, kā arī lietot mazākas parenterāli un enterāli ievadāmo pretiekaisuma un pretsāpju medikamentu devas, kas ir būtiski pēcooperācijas perioda optimizēšanā [48].

7) Kalcija fosfātu nanokeramika.

Lai uzlabotu HAp bioloģisko atbildes reakciju organismā, tiek uzskatīts, ka ir labāk implantēt nano izmēra HAp biokeramiku (graudu izmēri mazāki par 100 nm). Nanokeramika nepārprotami pārstāv daudzsološo ortopēdisko un dentālo implantu klasi ar uzlabotām bioloģiskajām un biomehāniskajām īpašībām.

Zinātnieku grupa 1987. gadā ziņoja, ka trausla keramika ar nanograudu izmēriem var izturēt lielu plastisko spriegumu līdz pat 100% [49]. Nanostrukturētā HAp biokeramika veicina osteoblastu adhēziju un proliferāciju, osteointegrāciju un kalcija saturošo minerālu nogulsnešanos uz šo materiālu virsmas. Nanostrukturēta biokeramika tiek saķepināta zemās temperatūrās, tādā veidā tiek novērsta problēmas, kas rodas pie augstām saķepšanas temperatūrām. Ir iespējams palielināt nano - HAp biokeramikas mehāniskās un bioloģiskās īpašības, kontrolējot raksturīgākos HAp pulvera parametrus: daļiņu lielumu un formu, daļiņu sadalījumu un aglomerāciju [50].

4. Biomateriāli kaulaudu aizvietošanā

Biomateriāli - tie ir materiāli, kurus izmanto dažādas formas elementu izgatavošanai, kas mijiedarbojas ar bioloģisko sistēmu. Biomateriāls - dzīvo organismu audu un orgānu mākslīgais aizvietotājs. Ikvienam materiālam, kuru implantē ķermenī ir jābūt biosaderīgam - materiāls, vai viņa degradācijas produkti nedrīkst radīt šūnu bojāeju, hronisku iekaisumu vai citus šūnu funkciju traucējumus [51].

Tāpēc svarīgi ir novērtēt biokeramikas un audu saderību. Ir būtiski apzināties, ka nav neviena materiāla, kurš būtu piemērojams visās biomateriālu jomās. Mūsdienu medicīnā kā biomateriālus izmanto metālus un to sakausējumus (Ti, Ti - Al - V, Co - Cr, Co - Cr - Mo - Ni, nerūsējošais tērauds u.c.), keramiku (kalcija fosfāti, alumīnija oksīds, titāna dioksīds, cirkonija dioksīds u.c.), biosaderīgus stiklus, polimērus un dažāda ķīmiskā sastāva un

struktūras kompozītus, kuru sastāvā var būt arī iepriekšminētie materiāli. Tie tiek lietoti, lai labotu kaula defektus un aizpildītu skeleta cietos saistaudus.

Šo materiālu veiksmīga pielietošana ir atkarīga no to stabilas funkcionālas sasaistes ar saistaudiem [52]. Audu sasaistes mehānisms ir tieši saistīts ar audu atbildes reakcijas veidu uz audu - implantu virsmas. Neviens materiāls, implantēts dzīvos audos, nav inerts, jo visi materiāli izraisa dzīvo audu atbildes reakciju. Ir četri audu atbildes reakciju veidi (4.1. tab.) [52].

4.1. tabula

Implants – audi atbildes reakcijas

Tipi
1. Ja materiāls ir toksisks, apkārtējie audi atmirst;
2. Ja materiāls ir netoksisks un bioloģiski neaktīvs (gandrīz inerts), veidojas fibrozie audi;
3. Ja materiāls ir netoksisks un bioloģiski aktīvs (bioaktīvs), veidojas saite starp audiem un materiālu;
4. Ja materiāls ir netoksisks un uzsūcās, apkārtējie audi to aizpilda.

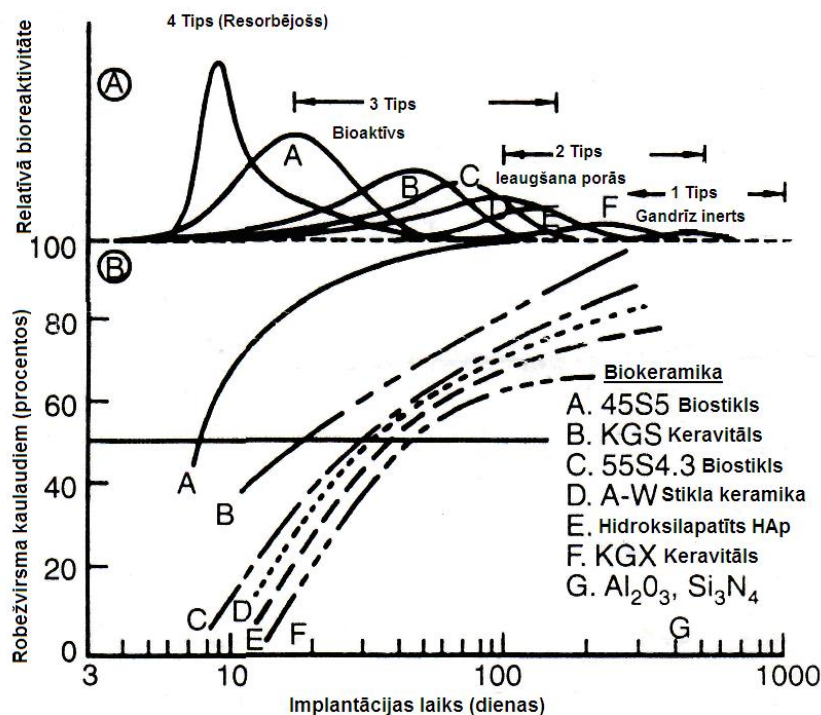
Pastāv četri atšķirīgi veidi, kā skeleta sistēmai piestiprinās protēzes (4.2. tab.) [52].

4.2. tabula

Biokeramika – bioloģiskie audi, sasaiste un klasifikācija

Sasaistes tipi	Piemēri
1. Blīva, neporaina, gandrīz inerta keramika. Neveidojas bioloģiska vai ķīmiska saite starp kaulu un implantu. Termins "morfoloģiskā fiksācija".	Al ₂ O ₃ keramika (mono un polikristāliska)
2. Porains, inerts implants. Kaula mehāniskā sasaiste ar materiālu. Termins "bioloģiskā fiksācija".	Al ₂ O ₃ keramika, HAp pārklājumi, Porains metāls
3. Blīva, neporaina, virsmas reaktīva keramika, stikls un stikla keramika starp kaulu un implantu veidojas ķīmiska saite. Termins "bioaktīva fiksācija".	Bioaktīvais stikls, Bioaktīva stikla keramika, HAp
4. Blīva, neporaina (vai poraina) resorbējoša keramika, noteiktā laika posmā aizvieto dabiskie ķermeņa audi.	Kalcija sulfāts, Trikalcijs fosfāts, Kalcija – fosfāta sāļi

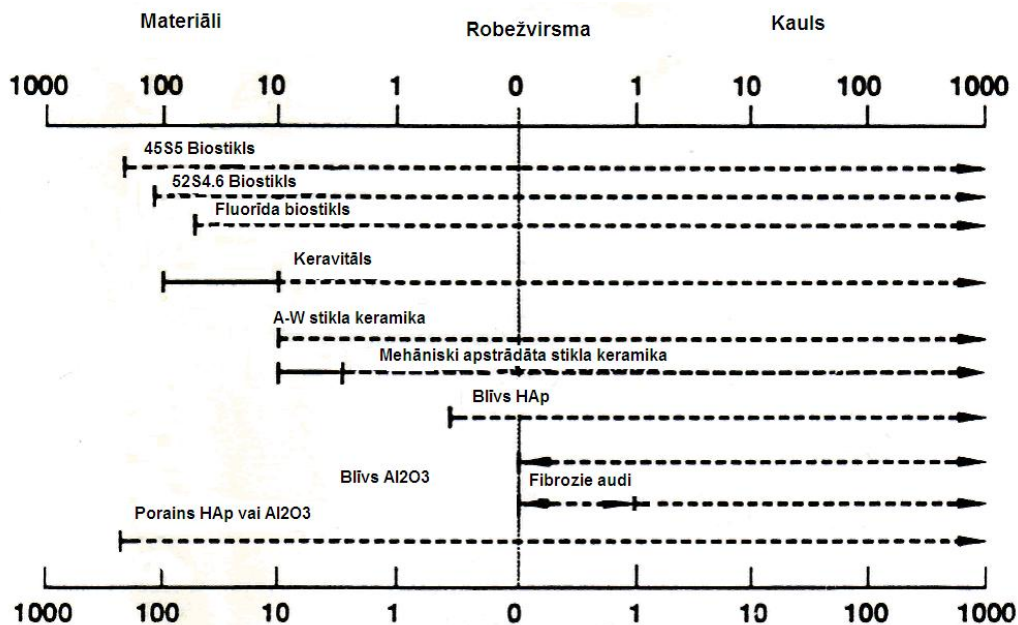
Dažādu biokeramikas, stiklu un stikla keramikas veidu relatīvās ķīmiskās aktivitātes salīdzinājums tiek atspoguļots 4.1. attēlā.



4.1. att. Bioaktivitātes spektrs dažādiem biokeramikas implantiem: (A) bioreaktivitātes relatīvais āturums, (B) savstarpējo saišu veidošanās ātrums starp implantu un kaulu

Relatīvā reaktivitāte, kas atspoguļota 4.1. attēlā, ļoti cieši korelē ar savstarpējo saišu veidošanās ātrumu starp keramikas, stikla un stikla keramikas implantiem un kaulu (4.1. B att.).

Implanta reaktivitātes relatīvais līmenis ietekmē savstarpējo slāņu biezumu starp materiālu un audiem. Implanta materiālu neveiksmīgo gadījumu analīze pēdējo 20 gadu laikā atklāj trūkumus, kas veidojas biomateriāla - audu savstarpējās saskares vietās. Kad biomateriāli ir gandrīz inerti (1. tipa 4.2. tab. un 4.1. att.) starp kaulu un implantu neveidojas bioloģiska vai ķīmiska saite un notiekot relatīvām kustībām cietajos, mīkstajos audos lēnām attīstās vai veidojas fibroza kapsula. Biomateriālu - audu saskares vietas kustīgums pakāpeniski rada implanta vai audu, vai abu funkciju pasliktināšanos. Neaderentās kapsulas biezums ir atkarīgs no abu materiālu sastāva un no relatīvo kustību apjoma (4.2. att.) [52].



4.2. att. Salīdzinošs reakcijas starpslāņa biezuma attēlojums robežvirsmās bioaktīvs implants / fibrozie audi un inerta keramika / kauls

Fibrozie audi saskares vietā ar Al_2O_3 keramiskiem implantiem ir ar ļoti plānu savstarpējo saskares slāņa biezumu. Ja Al_2O_3 izstrādājumi ar ļoti augstu mehānisko izturību tiek implantēti un primāri noslogoti zem spiediena, tie tiek atzīti par labiem. Pretēji tam, ja gandrīz inerti 1. tipa implanti tiek noslogoti tā, ka rodas starpvirsmu kustība, fibrozā kapsula var kļūt vairākus 100 μm biezāka un implants ātri var izkustēties.

Gandrīz inerto mikroporaino materiālu lietošanas mehānisms (2. tips 4.2. tab. un 4.1. att.) ir audu ieaugšana virsmas porās vai cauri implantam. Pateicoties lielam starpvirsmu laukumam starp implantu un audiem, veidojas spēcīga mehāniskā kaula sasaiste ar materiālu. Šis sasaistes veids tiek saukts par "bioloģisko fiksāciju". Tā ir spējīga izturēt daudz sarežģītākas "stresa" slodzes nekā 1. tipa implanti ar "morfoloģisko fiksāciju". Poraino biomateriālu lielais virsmas laukums nodrošina kaulaudu ieaugšanu materiāla porās. Makroporu izmēriem ir jābūt lielākiem par 50 - 150 μm (4.2. att.), lai nodrošinātu asins apgādi ieaugušajiem saistaudiem, tātad 2. tipa porainajiem implantiem, ir ierobežojami. Ja mikro kustību rezultātā rodas bojājumi poraina implanta - audu saskares virsmā, asins apgāde var būt pārtraukta, audi atmirs, tam sekos iekaisuma reakcija un starpvirsmu stabilitāte būs zudusi. Kad izmantojamais materiāls ir porains metāls, to lielais virsmas laukums var izsaukt implanta koroziju un metāla jonu zudumus caur audiem. Kā starpmateriālu var izmantot bioaktīvus keramikas materiālus, piemēram, HAp kā metāla pārklājēju. Augsta porainības pakāpe mazina keramikas mehānisko stiprību. Tātad šī pieeja, risinot starpvirsmu

stabilizācijas jautājumu, vislabāk darbojas, ja materiāli tiek izmantoti kā pārklājēji vai kā nenoslogotu virsmu aizpildītāji audos.

Resorbējošu materiālu (4. tipa 4.2. tab. un 4.1. att.) mehānisms - pakāpeniska noārdīšanās noteiktā laika posmā, kur tos aizvieto dabiskie ķermeņa audi. Šajā gadījumā savstarpējais saskares slāņa biezums ir ļoti plāns vai nav šī saskares slāņa (4.2. att.). Resorbcijas ātrumam jābūt vienādam ar kaulaudu atjaunošanās ātrumu (4.1. A att.; daži materiāli izšķīst pārāk ātri un daži pārāk lēni), pie tam bioresorbcijas procesā kaulaudu - biokeramikas kompozītam jā saglabā mehāniskā izturība tādā mērā, lai tas spētu funkcionēt. Ir ļoti būtiski, ka uzsūkties spējīgie biomateriāli sastāv tikai no metabolītiem pieņemamām vielām. Šis ir vērā ņemams kritērijs, kas uzliek ierobežojumus, radot uzsūkties spējīgus biomateriālus. Labi uzsūkties spējīgi polimēri ir polilaktātskābi un poliglikolskābi saturoši materiāli, kas tiek izmantoti šuvēm un kas metabolizējas par CO₂ un H₂O, un tāpēc var funkcionēt noteiktu laiku un pēc tam izšķīst. Poraini biomateriāli vai kalcija fosfātu keramikas materiāli, piemēram, trikalcija fosfāts, ir pierādīti kā veiksmīgi cieto audu aizstājēji, kas resorbējas, kad materiālam tiek piemērota maza slodze.

Faktori, kas ietekmē implanta uzsūkšanās spējas ātrumu, ietver tādas fizikālos faktorus kā materiāla specifiskas pazīmes (piemēram, virsmas laukums, kristālu izmērs), ķīmiskos faktorus, piemēram, atomu un jonu aizstāšana režģī, un bioloģiskos faktorus, tādas kā šūnu tips un to lokalizācija apkārt implantam, vecums, dzimums un hormonālais līmenis [52].

Cita pieeja saskares virsmas problēmu risināšanai ir bioaktīvo materiālu izmantošana (3 tips 4.2. tab. un 4.1. att.) ar dažādu saišu veidošanās ātrumu un saskares slāņa biezumu (4.1. un 4.2. att.). Pie tiem var pieskaitīt bioaktīvos stiklus - biostiklu, bioaktīvo stikla keramiku - kervitālu, A - W stikla keramiku vai mehāniski apstrādātu stikla keramiku, blīvu HAP, piemēram, HAP - polietilēns, HAP - biostikls, palavitāls un ar nerūsējošām tērauda šķiedrām pastiprināts biostikls. Bioaktīvie materiāli atrodas pa vidu starp resorbējošiem un bioinertiem materiāliem. Bioaktīvajam materiālam virsmas porainība nav vairs tik būtiska, jo starp implantu un dabīgo kaulu veidojas ķīmiski - bioloģiskā saite, palielinās materiāla kontakto virsma ar bioloģiskiem audiem, kas nodrošina implantmateriāla spēju ilgstoši un ātri saistīties ar dabīgo kaulu. Tomēr dažādiem materiāliem saišu veidošanās laiks, stiprums, saišu mehānisms un saišu zonas biezums var atšķirties. Tiešās ķīmiskās saites veidošanās mehānismu starp blīvo HAp keramiku un kaulu var aprakstīt sekojoši: celulārā kaula matrica, kas sastāv no diferencētiem osteoblastiem, rodas uz keramikas virsmas, tādējādi veidojot 3 - 5 μm biezu amorfo zonu ar paaugstinātu elektronu blīvumu, ar augstāku fosfātu un kalcija jonu koncentrāciju. Sekojoši rodas šis kolagēnais kūlītis, kas savieno amorfo zonu ar kaulu šūnām.

Tālāk, kaulu minerālkristāli veido amorfo zonu. Kad šī zona pieaug, saites rajons sarūk līdz 0,05 - 0,2 μm. Tā rezultātā dzīvais kauls tiek pievienots pie implanta ar plānu epitaksiāli piesaistītu slāni [53 - 55].

Ir svarīgi apzināties, ka relatīvi nelielas izmaiņas biomateriāla sastāvdaļās var būtiski mainīties, neatkarīgi no tā vai materiāls ir bioinerts, resorbējošs vai bioaktīvs.

5. Poru klasifikācija un raksturojums biokeramiskos materiālos

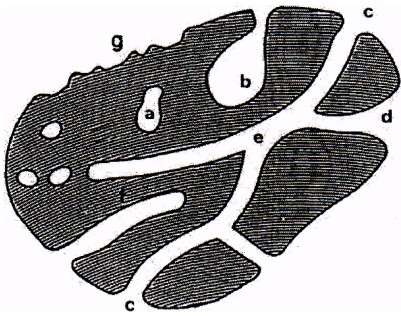
Lai kvalitatīvi un kvantitatīvi aprakstītu porainu ķermeni, ir nepieciešams iegūt vairāk informācijas par porainību, blīvumu, īpatnējo virsmas laukumu vai poru izmēru un izvietojumu porainajā ķermenī.

Vairākas fizikālās īpašības, kā blīvums, siltumvadītspēja, elektriskā pretestība u.c. ir atkarīgas no porainības un poru struktūras kompaktuma. Īpaši, izmantojot rūpniecībā, iepriekšēja porainības kontrole ir ļoti svarīga, piemēram, katalīzes procesos, adsorbentos, membrānās, struktūru materiālos un keramikā. Turklāt porainība ir viens no faktoriem, kas ietekmē ķīmisko reaktivitāti un fizikālo mijiedarbību ķermeņos ar gāzēm un šķidrumiem [56]. Porainība ir atkarīga no materiāla ķīmiskā sastāva, izejvielu smalkuma, izstrādājuma veidošanas apstākļiem un apdedzināšanas temperatūras [57].

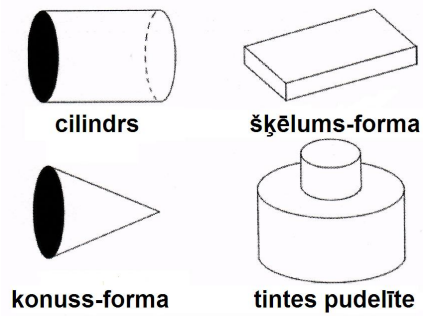
5.1. Poru vispārīgs raksturojums

Ķermeni sauc par porainu, ja tas ietver sevī poras, tas ir dobumus, kanālus vai spraugas [57]. Poras (grieķu valodā: *poros* eja, izeja) tehnoloģiski - ļoti sīkas spraudziņas starp vielas daļiņām, nelieli tukšumi cietos materiālos [58].

Lai labāk varētu saprast īpašos fizikālos procesus, kas notiek porainā vidē, ir nepieciešams pēc iespējas precīzāk zināt poraino vielu dažādo struktūru raksturojumu, kā iekšējo ģeometriju, poru lielumu, savienotību u.c. [55].



5.1.1. att. Dažādi poru veidi

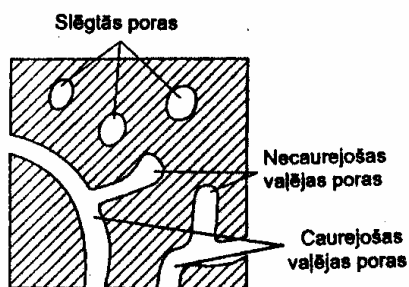


5.1.2. att. Poru ģeometriskā klasifikācija

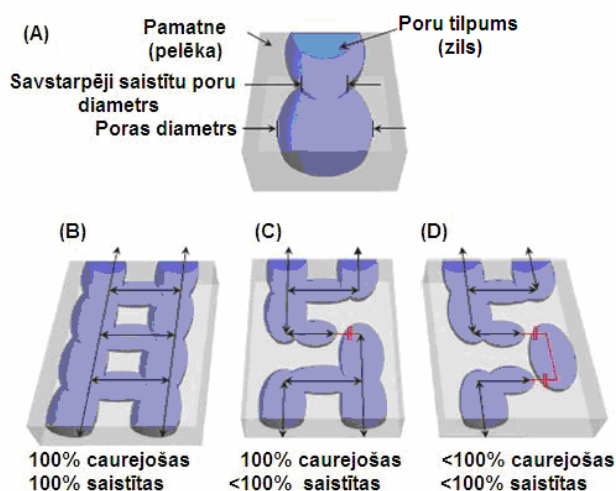
Dažādu poru veidi, klasificējot tos pēc izvietojuma, parādīti 5.1.1. attēlā [56, 59]. Poras, kuras ir savienotas ar ārējo virsmu, sauc par vaļējām porām kā (b), (c), (d), (e) un (f) gadījumā. Tās ir pieejamas apkārtējās vides molekulām un joniem. Poras var būt atvērtas tikai vienā galā kā (b) un (f). Tās sauc par aklām (slēgts viens gals jeb maisveida) porām. Citas var būt atvērtas abos galos - caurejošas poras (e). Poras absolūti izolētas cita no citas tiek sauktas par slēgtām porām (a). Gadījumā, ja porainais materiāls ir bijis nepietiekami uzkaršēts, materiāla daļas, kas ir pie poras ārējās virsmas, sakļaujas un veido slēgtas poras, kuras nav savienotas ar apkārtējo vidi. Slēgtās poras mēdz rasties arī nepietiekama gāzveida vielu izdalīšanās rezultātā. Slēgtās poras neietekmē molekulu adsorbciju un caurlaidību, tās ietekmē cietās vielas mehāniskās īpašības. Slēgti, bet atšķirīgi no porainības, ir raupjumi (nelīdzenumi) uz ārējās virsmas (g) [56, 59]. Virsmas raupjums ir nepieciešams, lai šūnas spētu piesaistīties materiāla virsmai [60]. Poras var arī klasificēt atbilstoši to formai: tās var būt cilindriskas (abi gali atvērti (c) vai aklas (f)), tintes pudelītes formas (b), piltuves formas (c) vai spraugveida formas [59]. Kaneko [61], raksturojot poras 5.1.2. attēlā, tās ir klasificējis pēc līdzības ar ģeometriskām figūrām: cilindrveida, spraugveida, tintnīcas veida un konusveida. Literatūrā vēl ir atrodami apzīmējumi rombveida, eliptiskas, kvadrātveida formas poras.

Neskatoties uz lielo poru daudzveidību keramiskajos materiālos, pēc literatūras avota [57] datiem tās iedala trīs grupās (skat. 5.1.3. att): 1) slēgtās poras - tajās nevar iekļūt ne šķidrums, ne gāzes, 2) vaļējas kanālus veidojošas poras - tās ir atvērtas no abiem galiem, tātad caurejošas, 3) vaļējas necaurejošas poras - to viens gals ir slēgts un kurās var iekļūt ierobežots gāzes un šķidruma daudzums, kas ir atkarīgs no poru izmēra un spiediena gāzē un šķidrumā. Citā literatūras avotā [62] poru veidu interpretācija keramiskos materiālos shematiski parādīta 5.1.4. attēlā, kur (A) attēlota poraina pamatne (pelēkā krāsā) ar poru ģeometriju, attiecībā pret kopējo saistīto poru tilpumu (zilā krāsā), kur (B) poru tilpums 100% caurejošs un 100%

saistīts; (C) poru tilpums 100% caurejošs, bet nav 100% saistīts; (D) poru tilpums nav 100% caurejams un nav 100% saistīts.

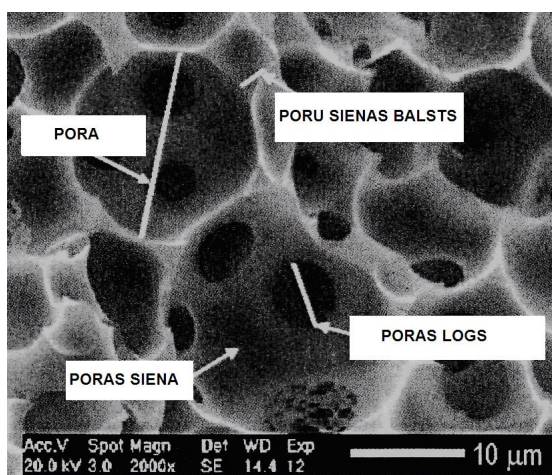


5.1.3. att. Dažādi poru veidi



5.1.4. att. Poru ģeometriskā klasifikācija

Var kvantitatīvi raksturot un analizēt poraina materiāla struktūru, kur izšķir poras, poru logus, poru sienas, poru sienu balstus (5.1.5. att.) [63]. Poras veidojas izdegot pildvielām. Balsti veidojas keramikas šlikerim aizpildot telpu triju vai vairāku poru saskares vietā. Saskares punktos starp divām šūnām veidojas logi - atvērumi poru sienās, kas savieno poras veidojot porainu struktūru.



5.1.5. att. Poraina materiāla struktūra (optiskajā mikroskopā)

Izmantojot dažādas ģeometriskas figūras, poru formas tās neregularitātes dēļ bieži tiek aprakstītas ar modeļu sistēmām. Izmantoto modeļu sistēmu veidošana un pielietošana ir balstīta uz vairākiem kritērijiem, kā ģeometrijas jēdziens, poru lielums, orientācija, novietojums un savienošanās veids. Ir pierādīts, ka šie poru ģeometriskie parametri var

ietekmēt kaula ieaugšanas intensitāti un veidu, jo tie kontrolē skābekļa difūziju, augšanas faktoru un barības vielu piegādi šūnām.

Poraini materiāli ar šķietami vienādu porainību, bet dažāda lieluma formas porām, vienādos apstākļos var reaģēt dažādi, tādēļ ir radusies vajadzība izveidot poru klasifikāciju pēc to lieluma. Raksturīgāko poru izmēru klasifikāciju kopsavilkums ir parādīts 5.1.1. tabulā [59]. Sistemātisku klasifikāciju sniegt ir grūti, jo pastāv atšķirības galvenokārt makro-, mezo- un mikroporu sfērā, par kurām vēl joprojām notiek diskusija.

5.1.1. tabula

Kopsavilkums - raksturīgāko poru izmēru klasifikācija

Klasifikācija	Poru izmēri, d [nm]					
	Makro-	Mezo-	Mikro-	Supermikro-	Ultramikro-	Submikro-
IUPAC	> 50	2 ÷ 50	< 2; (0,4÷2)	0,77 ÷ 2	< 0,7	< 0,4
Dubinīn	> 200 ÷ 400	200 ÷ 400 > d > 3 ÷ 3,2	< 1,2 ÷ 1,4	3 ÷ 3,2 > d > 1,2 ÷ 1,4	-	-
Cheremskoj	> 2000	-	2000 > d > 200	-	2 ÷ 4	< 200

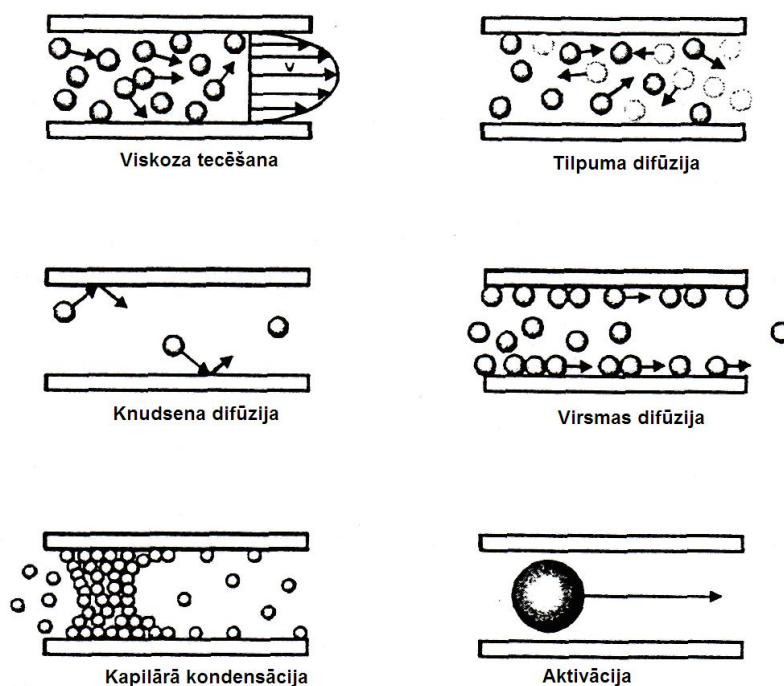
Poras pēc līdzības tiek iedalītas dažādās klasēs pēc to izcelsmes, struktūras, lieluma, u.c. Šobrīd šķiet, ka poru lielums ir galvenā īpašība, kas raksturo porainus materiālus. Atsevišķās klasifikācijās nav vienotības par piedāvātajiem poru lieluma diapazoniem. Apvienotais kopsavilkums par piedāvāto poru veidu un lieluma klasēm ir attēlots 5.1.2. tabulā. Tajā ir dažādi mikroporu tipi un mezo- un makroporu diapazoni, kas pamatoti uz fizikāliem pieņēmumiem un adsorbcijas izotermu datu interpretāciju. Piedāvātajā poru apvienotajā klasifikācijā [59], kas attēlota 5.1.2. tabulā, ir iekļauts Cheremskojas piedāvātais variants. Šī klasifikācija ir pielietojama pētījumos, kuru mērķis ir atklāt poru fizikālos aspektus un poru mijiedarbību ar citiem pētāmās vielas struktūras defektiem - tukšumi, dislokācijas u.c.

5.1.2. tabula

Poru lielumu apvienotā klasifikācija

Poru izmēri, d [nm]						
Makro-	Mezo-	Supermikro-	Mikro-	Submikro-	Ultramikro-	Subultramikro-
d > 50	50 > d d > 3 ÷ 3,2	3 ÷ 3,2 > d d > 1,4	d = 1,2 ÷ 1,4	1,2 > d d > 0,7	0,7 > d d > 0,35	d < 0,35

IUPAC nomenklatūra ir saistīta arī ar masas pārnese mehānismu, sastopamu dažādos poru veidos, skatīties 5.1.6. attēlu [64].



5.1.6. att. Masas pārnese mehānismi caur porām

Makroporas. Tām ir vidēji daudz lielāks brīvā ceļa garums nekā tipiski gāzi uzsūcošiem šķidrumiem. Dominējošais masas pārnese mehānisms ir molekulārā tilpuma difūzija un viskoza tecēšana, ja eksistē spiediena gradients. Caurlaidība ir lielāka makroporu ķermeņos, bet permselektivitāte (to šķērso viena veida savienojumi) ir zema [64].

Mezoporas. Tām vidējais brīvā ceļa garums ir mazāks nekā makroporām, un svarīga kļūst Knudsena difūzija. Tiek pielietota molekulārā svārstīgās apgrieztās kvadrātsaknes atkarība uz plūdumu. Pie tam var notikt molekulu virsmas difūzija poru sienas garumā. Šis process pie specifiskām adsorbcijas īpašībām var būt jūtīgs molekulu nepārtrauktības kombinācijai. Ja komponentam ir pietiekoši zema iztvaikojamība vai iztvaikošana, tad var rasties daudzslāņa adsorbcija un kapilārais transports, kas noved pie kondensēto daļiņu sablīvēšanās [64].

Mikroporas. Poru izmērs ir mazāks nekā molekulām. Daudz augstāka ir permselektivitāte, tas ir atkarīgs no mikroporas molekulārā lieluma un mijiedarbības ar šķidrumu. Dominējošais process ir aktivācijas masas pārnese [64].

5.2. Porainības nozīme keramiskos implantos

Pielietotie keramiskie implanti dalās divās lielās grupās: blīvā keramika un porainā keramika. Blīvo keramiku izmanto gadījumos, kad ir liela pēc operācijas slodze uz implantu. Tāpēc mehāniskā stiprība ir galvenais rādītājs pie blīvas keramikas izgatavošanas, ko maksimāli vajadzētu tuvināt dabīgā kaula mehāniskajai stiprībai. Neskatoties uz to, ka augsta porainības pakāpe mazina keramikas mehānisko stiprību plastiskajā ķirurģijā vairāk pielieto porainu keramiku. Poraina keramika veicina intensīvāku kaula veidošanās procesu nekā kompakta keramikas gadījumā. Ir pierādīts, ka drošu un ilglaicīgu implantmateriālu funkcionālo sasaisti ar audiem sekmē poraina materiāla virsma. Porainībai un poru lielumam ir nozīmīga loma audu ieaugšanai, kā rezultātā izveidojas stabila, tajā pat laikā remodelējoša hibrīda struktūra no dzīvjiem audiem un biokeramikas [65]. Kopš kalcija fosfāta keramiku lieto kaulaudu aizvietošanā, daudzi pētījumi ir veltīti optimālās poru struktūras noskaidrošanai. Šis jautājums ir sarežģīts trīs aspektu dēļ: ir grūti sintezēt keramiku ar pilnīgi kontrolētu ģeometriju, pētījumi *in vivo* dod visai dažādus rezultātus, rezultāti atkarīgi no pielietotā kaulu aizvietojošā materiāla rezorbcijas ātruma (atšķirīgs β -TCP un HAp).

Viens no galveniem sasaistes kritērijiem ir poru izmērs. Literatūrā ir sastopami dažādi dati par poru izmēriem, to lietošanas mērķiem un dažādu atšķirīgu audu tehnoloģiju izmantošanu, skatīt 5.2.1. tabulu [66].

5.2.1. tabula

Optimālais poru izmērs audu reģenerācijai

Audu ieaugšana un reģenerācija	Optimālais poru izmērs (μm)	Literatūras avots
Fibroblastu ieaugšana	~ 20	[27, 67]
	5 - 15	[68]
Hepatocītu ieaugšana	~ 20	[67]
Šūnu ieaugšana	20 - 60	[20]
Ādas reģenerācija	20 - 125	[27, 68]
	20 - 150	[67]
Kaula reģenerācija	100 - 150	[67]
	100 - 250	[27]
	200 - 400	[31]
	100 - 350	[68]
	75 - 150	[20, 33]
Osteoīda ieaugšana (jaunā kaula matrice)	> 100	[32]
	40 - 100	[68]
Neovaskularizācija	5	[68]

Daudzi autori ir pētījuši saikni starp kaulaudu iesaigšanu un poru parametriem (poru izmērs, savstarpēji saistīto poru izmērs). Rezultāti ir dažādi, makroporu lielums variē robežās no 100 - 1000 μm un minimālais saistīto poru izmērs 20 μm [69].

Nepieciešamais minimālais savstarpēji saistīto poru izmērs ir 20 μm , bet ieteicamais izmērs, lai šūna iespiestos keramikā ap 40 μm . *In vivo* pētījumā [70] rezultāti pierāda, ka savstarpēji saistīto poru izmērs $> 20 \mu\text{m}$ ļauj šūnām iespieties un veidoties makroporās hondroidiem audiem. Savukārt savstarpēji saistīto poru izmērs $> 50 \mu\text{m}$ var garantēt mineralizēta kaula veidošanos [70, 71]. Pētnieki piedāvā koncepciju „starpvienojumu blīvums”. Rezultāti liecina, ka blīvākam starpsvienojumam ir liela nozīme kaulaudu veidošanās procesos. Tas nodrošina šūnu proliferāciju arī asinsrites un ekstracelulāro šķidrums apmaiņas diferenciaciju [70]. Mikrostruktūra ir atkarīga no sākotnējās ražošanas tehnikas, pielietotajiem izejmateriāliem, fāzu izmaiņām, ķīmiskajām reakcijām un no graudu augšanas augsttemperatūras apstrādes laikā [72]. Sevišķi graudu izmērs un forma, graudu lielumu sadalījums, graudu robežvirsmas daba un poru struktūra ir ļoti nozīmīgi parametri [72]. Jebkura materiāla mikrostruktūra ir nozīmīga, jo tā ietekmē materiāla mehāniskās un fizikālās īpašības [72].

Ir pierādīts, ka mikroporainība (diametrs $< 10 \mu\text{m}$) ļauj ķermeņa šķidrumam cirkulēt, nodrošinot barības vielu un vielmaiņas produktu difūziju materiālā, kamēr makroporainība (diametrs $> 100 \mu\text{m}$) nodrošina biokeramikas pamatnēs kaulu šūnu kolonizāciju. Mikroporas keramikas struktūrā daudzkārt palielina implanta īpatnējo virsmu, ietekmē resorbcijas procesus [43, 73]. Mainot mikroporainību var ietekmēt materiāla biodegradēšanās ātrumu [74]. Mikroporu klātbūtne ir nozīmīga, jo tās var kalpot par piesaistes vietu kaulaudus veidojošām šūnām - osteoblastiem un uzlabot keramikas osteoinduktīvās īpašības [40].

Jones un citi [65] pētīja kaulaudu iesaigšanu dažādās matricēs un secināja, ka ievērojami labāka kaulaudu iesaigšana notika, ja poru izmērs bija virs 100 μm [75, 76], veicinot asinsvadu veidošanos (angioģenēzi) [77, 78].

Ir pierādīts, ka poras ar diametru 50 - 150 μm var stimulēt osteoīda veidošanos un poras robežās no 150 - 500 μm var veicināt mineralizēta kaula veidošanos [73]. Poras, kuru lielums ir no 5 - 15 μm , veicina fibrozo audu veidošanos keramikā [79].

Bohner un Baumgart [80], pielietojot teorētisku modeli, noteica piemērotāko poru struktūru. Autori konstatēja, ka poru diametrs 200 - 800 μm ir optimāls, bet šī atbilstība ir atkarīga no aizvietojošā materiāla izmēra: lielākiem paraugiem vajadzīgas lielākas poras (saglabājot kopējo porainību nemainīgu). Poraina keramika ar poru izmēriem robežās no 100 - 600 μm , ir atzīti par osteokonduktīviem materiāliem [81]. Eksperimentos *in vivo*, kur HAp

tika implantēts trušos, maksimālo osteokonduktivitāti tas uzrādīja pie poru diametra 130 - 260 μm [82] un 300 μm [83].

Makroporas ar poru izmēru 50 - 100 μm vai pat 250 - 300 μm ir nepieciešamas, lai porās kolonizētos osteoblasti. Raupja virsma un savstarpēji saistītas poras nodrošina šūnu spēju pieķerties porainas keramikas virsmai, lai osteoblastu šūnas varētu infiltrēties porās [60].

Pamatojoties uz literatūras analīzi un eksperimentu rezultātiem, darbā [84] ir šāds poru struktūru un porainības raksturojums: 1) 100 - 200 μm (porainība 32 tilpuma %) poras ir trīs dimensionāli saistītas, kas ļauj audiem (šūnām vai asinsvadiem) iekļūt materiāla iekšpusē; 2) 200 - 500 μm (porainība 40 tilpuma %), lodveida poras, kas ļauj audiem kolonizēties un veidoties; 3) 0,2 - 10 μm starpgraudu mikroporas noderīgas materiāla slapēšanas palielināšanai; un 4) lielāka apjoma poras > 500 μm (porainība 15 tilpuma %) nepieciešamas, lai veicinātu kaulaudu veidošanos.

6. Poraini keramiskie materiāli kā implantī, to iegūšanas tehnoloģijas

Dabā daudzi materiāli ir poraini ieskaitot koku, korķi, sūkli, kaulu u.c.. Poraina ir pat visvienkāršākā organisma diatoma (aļģu tips) skeleta struktūra. Vismaz zināmā mērā, poraini ir vairums sintētisko materiālu. Dažādu porainu materiālu struktūras parādītas 6.1.1. - 6.1.3. attēlos [85 - 87].

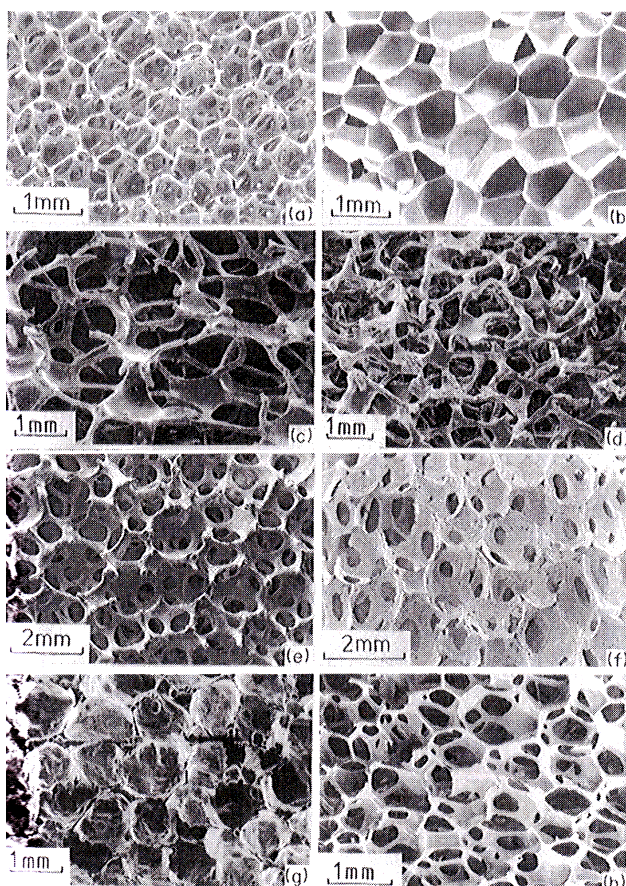
Strauja tehnoloģijas attīstība ir sekmējusi dažādu porainas keramikas ieguves metožu izveidi. Katram porainas keramikas iegūšanas paņēmienam ir savas priekšrocības un trūkumi, kas saistīti ar procesu sarežģītību, ražīgumu, iegūtā produkta kvalitāti.

6.1. Dabas materiālu izmantošana porainu biomateriālu struktūras iegūšanai

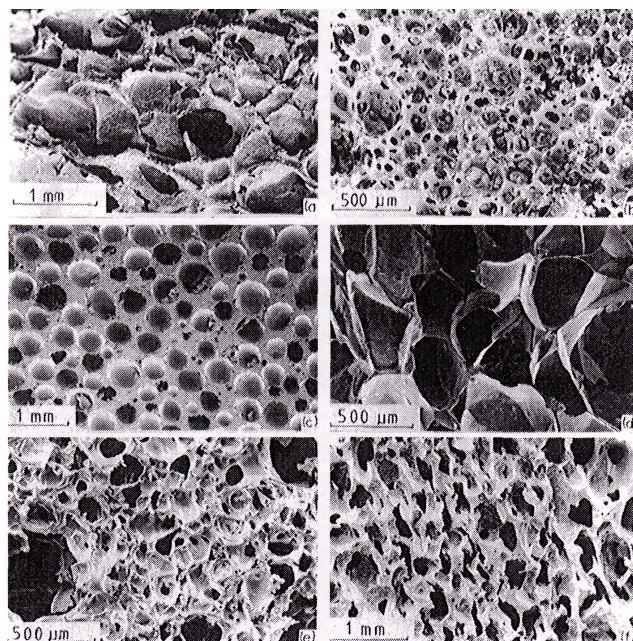
Eksistē daudz tehnoloģisko paņēmieni, kā izveidot materiālu ar porainu struktūru: Dabā jau ir sastopami keramisko masu sastāvi, t.i. dažādu atradņu māli, kuri pie noteiktas tehnoloģiskās pārstrādes uzpūšas, veidojot porainu keramikas struktūru, piemēram, keramzīts.

Lai gan dabisko poru struktūru evolūcija ir komplicēts process, poru veidošana mākslīgos materiālos tiek vadīta ar tehnoloģisko procesu un masas patēriņu optimālas stiprības struktūras iegūšanai. Turklāt materiāliem jābūt piemērotiem viņu vēlamajai izmantošanai [56]. Piemēram, koraļļi [88] ir dabīgi materiāli, kas veidojušies no jūras bezmugurkaulniekiem. Koraļļus, kuru poru struktūra ir līdzīga kaula struktūrai, lieto kā implantus [89, 90]. Hidrotermiskas apstrādes procesā fosfātu jonu klātbūtnē koralis var tikt pārveidots par hidroksilapatītu. Komerciālā koraļļu hidroksilapatīta "Interpore 200" struktūra

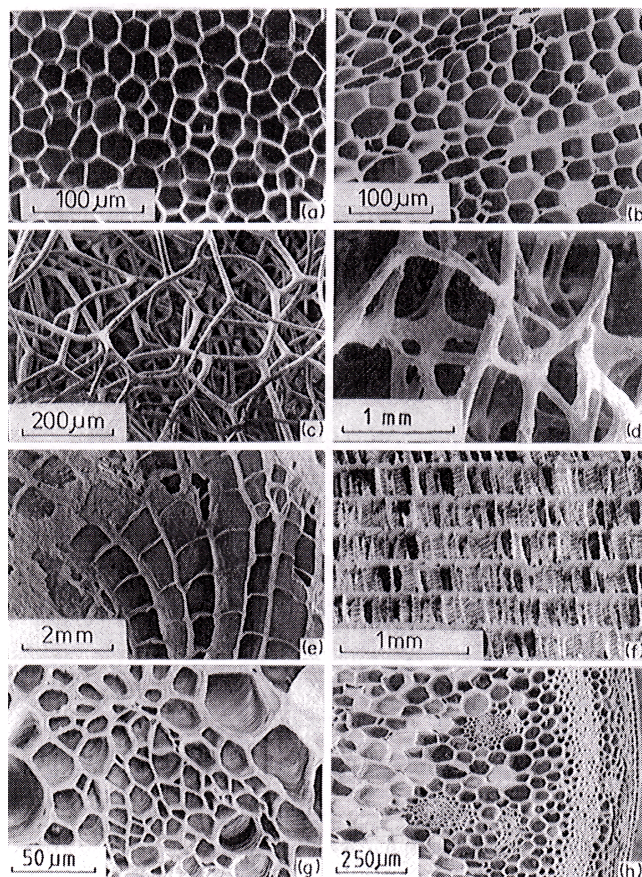
atgādina spongiozo (cancellous) kaulu [91] un to lieto kā kaula aizvietotāju, koriģējot dažādus kaula defektus. Biokorallis sastāv no kristāliskā kalcija karbonāta - aragonīta, kas ir metastabila kalcija karbonāta forma. Biokoraļļu spiedes stiprība ir robežās no 26 (pie 50% porainības) līdz 395 MPa (blīvam materiālam) un atkarīga no keramikas porainības pakāpes. Blīva koraļļa elastības modulis (Junga modulis) ir robežās no 8 (pie 50% porainības) līdz 100 GPa [92]. Tādas dabīgo koraļļu mikrostruktūras, kurām raksturīga augsta mehāniskā stiprība ar noteiktu poru izmēru, var izmantot, lai iegūtu biokeramiskos materiālus ar kontrolējamu poru struktūru.



6.1.1. att. Poraini sintētiskie materiāli: (a) poliuretāns ar vaļējām porām, (b) polietilēns ar slēgtām porām, (c) uzputots niķelis, (d) uzputots varš, (e) uzputots cirkonijs, (f) uzputots mullīts, (g) uzputots stikls, (h) poliesteris ar vaļējām un slēgtām porām.



6.1.2. att. Pārtikas formas: (a) maize, (b) uzputots olbaltums ar cukuru, (c) šokolādes batoniņš, (d) čipsi, (e) maltoze (iesala cukurs), (f) Jaffas kūka.



6.1.3. att. Poraini dabas materiāli: (a) korķis, (b) balsa koks, (c) sūklis, (d) spongiozais (cancellous) kauls, (e) korallis, (f) tintes zivs kauls, (g) varavīksneses lapa, (h) augs stiebrs

Šī iemesla dēļ populārs ir “replamineform” process [93], tas ir process, kas nozīmē porainas struktūras dubultošanu. Sākotnēji koraļļi tiek žāvēti, lai atdalītu organiskās vielas. Tad seko apstrāde ar nātrija hlorīdu, pēc kuras koraļļus apstrādā termiski, lai dabīgo materiālu pārvērstu keramiskā produktā ar struktūras augstāko mehānisko stiprību. Poru iekšējo virsmu sagatavošana notiek, izveidojot mehānisku matricu. Matricu iegūst, aizpildot koraļļu poras ar izkausētu metālu. Izšķīdinot koraļļu materiālu ar atšķaidītu sālskābi iegūst metālisku matricu. Tās forma tiek piepildīta ar vēlamo materiālu, atkarībā no apstākļiem, vai nu izmantojot karstu ķīmisko koroziju, vai arī tieši saķepšanas laikā metāls tiek aizvadīts no jaunveidotā materiāla. Piemēram, ehinoderma (jūras eža) struktūra ir kopēta metālu un polimēru liešanas procesā. Tos izmanto asinsvadu un traheju protēzēs un arī kaula implantiem.

Perspektīvākā šobrīd ir silīcija un citu elementu karbīdu ieguve, izmantojot koksni kā dabas prekursoru. Iegūtajiem materiāliem raksturīga unikāla poraina struktūra un specifiskas ekspluatācijas īpašības. Šādi materiāli nākotnē varētu būt perspektīvi cieto audu aizvietošanai medicīnā, kā alternatīva titāna, titāna sakausējumu un monolītās keramikas izmantošanai, un šūnu pamatnēm audu inženierijā. Tehniskās jomās tie ir pielietojami kā termiskie izolatori, filtri, katalizatoru pamatnes un gāzu sensori.

6.2. Pildvielas jeb poru veidotāji

Lai iegūtu porainu keramiku, izejvielu sajaukšanas procesā tiek pievienotas pildvielas jeb poru veidotāji. Poru veidotāji iedalās: 1) organiskie - piemēram, porofors, naftalīns, hitozāns, dažādu polimēru granulas, ciete, želatīns, olbaltumvielas, u.c.; 2) biogēnie (t.i. dabas materiāli) - piemēram, zāģu skaidas (koksnes milti), sadrupinātas riekstu čaumalas, kokvilna, dažādu augu sēklas (zirņi, magoņu sēklas, likopodijs, u.c.); 3) neorganisku materiālu poru veidojošie aģenti, piemēram, amonija hidroģenkarbonāts (NH_4HCO_3), ūdeņraža peroksīds (H_2O_2), oglekļa šķiedras, sārmu metāli un to oksīdi, kā arī vairāki citi oksīdi, nitrīdi un karbīdi.

Pēc formēšanas un žāvēšanas keramiku apdedzina, un poru veidotāji daļēji vai pilnīgi sadalās, izdeg un/vai reaģē ar keramikas pulveri.

6.3. Izdegošo piedevu metode

Izdegošo piedevu metode pamatojas uz piedevu ievadīšanu un to tālāku izdedzināšanu materiāla apdedzināšanas procesā, kā rezultātā rodas poras. Šlikerī vai pulverī ieauc pildvielas noteiktās attiecībās, kuru vietā, tām izdegot, veidojas poru struktūra. Poru izmēri un

daudzums ir atkarīgi no pildvielas daudzuma un graudu izmēriem. Šādi sagatavotā keramiskā masā apdedzināšanas laikā notiek trīs dažādi procesi: 1) viegli gaistošu vielu izdegšana, kas izdalās no organiskajām piedevām pirolīzes rezultātā, 2) peroksīdu, kas ievadīti keramiskajās masās, tiem mijiedarbojoties ar piedevām, "izdegšana", 3) piedevu atlikuma izdegšana, tām mijiedarbojoties ar gāzveida skābekli, kas difundē apdedzinājamā materiālā apdedzināšanas procesā [94].

6.4. Putu veidošanas metode

Metodes būtība pamatojas uz materiāla suspensijas sajaukšanu ar putu veidotāju vai ar atsevišķi sagatavotām putām. Keramikas izejvielu šlikerī ieauc putas veidojošus aģentus un līmvielas putu nostiprināšanai. Poru forma un lielums atkarīgi no šlikera viskozitātes, iejaukto aģentu daudzuma un putotspējas.

Putojošie aģenti - vielas, kas ķīmiskajās reakcijās izdala gāzi (dažādas skābes, sāļi utt.). Šīs vielas ir jāizvēlas tā, lai tās nereaģētu ar iegūstamās keramikas izejvielām, ja vien tas nav īpaši paredzēts. Populārākās līmvielas (saistvielas) ir ciete un polivinilacetāts.

6.5. Ķīmiskā poru veidošanas metode

Iespējams šlikeri uzputot arī bez putojošām piedevām - ar gāzes plūsmas palīdzību. Šī metode pamatojas uz masas mākslīgu uzpūšanu ar gāzēm, kas izdalās ķīmisko mijiedarbību rezultātā esošo vai ievadāmo piedevu sadalīšanās procesā. Izvēloties šo gāzu veidojošo tehnoloģiju ir jāņem vērā sekojoši faktori: izdalāmās gāzes daudzums uz vienu ievadāmo piedevu vienību, uzpūšanās noteikumi un kinētika, uzpūšanās procesa regulēšanas iespējas, ievadāmo vielu un veidojošos vielu sadalīšanās procesu ietekme uz iegūstamo materiālu īpašībām, drošības tehnikas jautājumi. Poru veidošanās ķīmisko procesu pētījumi ļauj sagrupēt šos procesus pēc izmantojamo reakciju tipiem: 1) starp karbonātiem un skābēm ar CO₂ izdalīšanos, 2) starp bāzēm, skābēm un sāļiem, 3) starp metāliem un skābēm vai bāzēm ar ūdeņraža izdalīšanos, 4) starp organiskiem savienojumiem, kuru sadalīšanos pavada gāzu izdalīšanās, 5) karbonātu, pārskābju, siloksānu sadalīšanās [94].

6.6. Prekursoru tehnoloģija

Kā matricu var izmantot dažāda veida polimēru sūkļus, koksni, no polimēru vai dabas šķiedrām saveltus materiālus, dabas izcelsmes materiālus ar sūkļveida struktūru utt. Organiskas izcelsmes matricu piesūcina ar keramikas šlikeri. Metode pamatojas uz organiskas matricas izdedzināšanu. Pēc matricas izdegšanas matricai paliek negatīva poru struktūra. Poru

īpatnības atkarīgas galvenokārt no izmantotā prekursora uzbūves. Var iegūt materiālus ar izteiktu atvērto porainību. Šo tehnoloģiju lieto, lai iegūtu keramiku ar noteiktu, kontrolētu makroporainību [67].

6.7. Porainas keramikas iegūšana sasaldēšanas procesā

Metodes būtība pamatojas uz izejvielu suspensijas sasaldēšanu un sasaldētā šķīdinātāja iztvaicēšanu vakuumā zemās temperatūrās [95, 96]. Poru veids atkarīgs no sasaldēšanas režīma un virziena, kā arī no izmantotā šķīdinātāja. Kontrolējot ledu kristālu augšanu, ir iespējams panākt vēlamu gala produkta porainības virzienu. Poru kopējais tilpums atkarīgs no suspensijas koncentrācijas.

6.8. Ātrā modelēšanas tehnoloģija (ĀTM)

Ātrā modelēšanas tehnoloģija (*Rapid Prototyping*) ir relatīvi jauna, kura radās 1980-to gadu vidū. Ātrās modelēšanas tehnoloģiju (ĀMT) piemēri: stereolitogrāfija, laminētu objektu modelēšana, selektīvā lāzera saķepināšana, kausējuma nogulsnešanas modelēšana, kompakta pamata veidošana, 3 - dimensionāla printēšana.

Tehnoloģijas izvēle ir atkarīga no lietojamā materiāla, dimensiju precizitātes, virsmas kvalitātes, veidošanas ātruma un cenas. Ātrās modelēšanas tehnoloģijā izstrādājumus veido kā daudzslāņu plānus klājumus, pielietojot datora projektēšanas un ražošanas programmas.

3 - Dimensionālās printēšanas metodes būtība: 3 - dimensionālas formas poraina HAp keramika ar savstarpēji saistītiem poru kanāliem un sākotnēji noteiktu poru izmēru tiek ražota no HAp pulvera, kurš tiek uzklāts kopā ar saistošo šķīdumu, kārtu pēc kārtas. Nepielīmētais pulveris tiek aizvākts un iegūtās keramikas sākuma sagatave tiek nostiprināta, saķepinot to augstās temperatūrās [97].

ĀMT priekšrocības: neierobežota formas un ģeometrijas izvēle, iespēja labot kļūdas un nepareizi veiktos aprēķinus. Ir iespējams veidot implantmateriāla dizainu un ražošanu atkarībā no pacienta anatomijas īpatnībām. ĀMT trūkumi: bez nepietiekamās stiprības kā citu nepilnību ātrai modelēšanai varētu pieminēt faktu, ka izstrādājumu modeļus (prototipus) ir iespējams izgatavot tikai no viena materiāla. Tāpēc pagaidām nav iespējams veidot materiālus, kuriem būtu atšķirīgas daļas ar savādākām īpašībām. Tāpat ir jāsaprot, ka šī metode nav izdevīga, ja vajag sākt izstrādājuma masveida ražošanu, jo pati par sevi tā ir ļoti dārga metode.

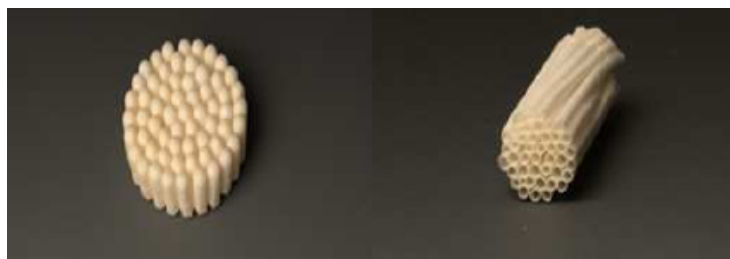
Pašlaik ļoti lielu uzmanību zinātnieki pievērš iespējai ražot audu inženierijas pamatnes tieši ar ātrās modelēšanas metodēm.

Šie implanti pēc formas atgādinātu precīzu kaula kopiju, un ir paredzēti kā īslaicīgi kaulaudu aizstājēji, uz kuru virsmas varētu formēties jauni audi, kuri pēc laika veidotu dabīgu kaula struktūru. Galvenā problēma ir regulāru, makroskopisku un savstarpēji saistītu poru izveide matricā, uz kuras varētu pielipt, vairoties, migrēt un funkcionēt jaunas šūnas. Tāpēc vislabākā patlaban atzītā metode ir tieši ātrā modelēšana [98, 99].

Ātrā modelēšana ir ļoti daudzsološa medicīnas jomā. Izgatavotie cilvēka orgānu modeļi var kalpot diagnostikas un didaktiskiem mērķiem kā vizuāli apskatāms un taustāms objekts mācību procesā, kā arī sarežģītu implantu izgatavošanā.

6.9. Dobo sfēru metode

Metode, kas pilnībā atšķiras no citām aprakstītajām ar to, ka nebalstās uz atsevišķas fāzes aizvākšanu, bet gan tās pamatā ir dobru sfēru (vai citu formu) savienošana (termiski apstrādājot), lai iegūtu keramiku ar slēgtu poru struktūru un kontrolētiem poru izmēriem (6.9.1. att.). Ar keramikas masu pārklāj izvēlēta materiāla dobjās sfēras, pēc tam šīs pārklātās sfēras tiek žāvētas un termiski apstrādātas. Pēc šī procesa iegūtās formas savieno kopā veidnē un, atkārtoti pārklājot ar keramikas masu, iegūst porainu materiālu. Pēdējā tehnoloģijas stadijā keramiku žāvē un termiski apstrādā. [100, 101].



6.9.1. att. Keramikā, kas iegūta izmantojot dobru sfēru metodi [101]

Ar dažādām tehnoloģiskām metodēm iegūtu porainu keramisko implantmateriālu raksturojums: izejvielas, porainība, poru izmērs, izgatavošanas metode, izmantotās pildvielas un mehāniskās īpašības ir apkopotas 6.9.1. tabulā.

6.9.1. tabula

Ar dažādām tehnoloģiskām metodēm iegūtu porainu keramiko implantmateriālu raksturojums

Materiāls	Porainība, %	Poru diametrs, µm	Metode/saistvielas, pildvielas	Spiedes izturība, MPa	Literatūras avots
HAp	> 90	līdz 1 mm	Polimēra prekursora piesūcināšanas metode	0,2	102
HAp	76 - 80	30 - 120	Gēla liešanas metode	4,4 - 7,4	102
HAp	70 - 90	> 100	Prekursora piesūcināšanas un gēla liešanas metožu kombinācija	0,5 - 5	102
Bioaktīvs stikls (70S30C)	70 - 95	100 - 140	Ar sola - gēla metodi iegūta bioaktīva stikla uzputošana un apdedzināšana	0,5 - 2,5	102
HAp	40	380 - 450	Cietas vielas formēšana	30	102
Trabekulārais kauls	50 - 90	> 100	-	2 - 10	102
Endobon [®]	60 - 88	400 - 600	Termiski apstrādāts no dabiskā kaula iegūts HAp	1 - 11	102
HAp	47 - 56	40 - 500	Sasaldēšanas process/ izmantotās saistvielas polivinilspirts, amonija polimetakrilāts	65 - 145	96
HAp	87 - 95	500	Kombinācija: ātrā modelēšanas tehnoloģija un iegremdēšanas pārklāšanas process	0,18 - 1,56	103
HAP/TCP (1:1)	65	500	Polimēra prekursora piesūcināšanas metode	3	104
HAp	85	391 - 495	Putu veidošanas metode, liešana formā/ disperģētājviela - metilceluloze, putu veidotājs- terģitols	1,09 - 1,76	105
β-TCP	74	10 - 150	Polimēra prekursora piesūcināšanas metode/ kartupeļu ciete	0,14	106
β-TCP	73	10 - 50	Izdegošo piedevu metode, liešana formā/ kartupeļu ciete	0,90	106

Literatūras datu analīze un izvērtējums apliecina, ka apvienojot progresīvas ražošanas tehnoloģijas un jaunas materiālu sintēzes metodes, iespējams uzlabot biomateriālu konstrukciju sarežģītību un bioaktivitāti. Tāpat liels potenciāls tālākai ieviešanai reģeneratīvajā medicīnā un audu inženierijā ir kalcija fosfātu keramikai, bioaktīvajiem stikliem un stikla keramikām [107, 108].

Turpinās meklējumi piemērotu audu inženierijas pamatņu materiāliem, kuriem būtu vēlamā degradācijas attiecība, vajadzīgās produktu un mehāniskās īpašības, lai sasniegtu

struktūru ar vēlamiem poru izmēriem, morfoloģiju, virsmas topogrāfiju un bioaktivitāti. Progress materiālzinātnē, inženierijā, šūnu un molekulārajā bioloģijā un medicīnā var piedāvāt jaunus risinājumus. Paša pacienta šūnas var tikt izolētas un pārstādītas uz pamatnēm ar vēlamo struktūru *in vitro* un ar piemērotu bioloģisko stimulu šīs šūnas var pavairot, diferencēt un izaudzēt implantācijai cilvēka ķermenī, lai reģenerētu slimos vai bojātos audus [107, 108]. Joprojām zinātnieki turpina pētījumus par biomateriālu „reģenerējošu” pieeju, kur akcents tiek likts nevis uz defekta aizvietošanu ar implantu ar tai piemērotu mehānisko slodzi, bet uz ātru biomateriāla biodegradāciju un tā aizvietošanu ar kaulaudiem.

Vēl vairāk, runājot par cilvēka organisma funkciju atjaunošanu, ir pilnīgi skaidrs, ka saplūstot materiālu zinātnēm, bioloģijai un medicīnai, patreizējais pētījumu un attīstības stāvoklis biokeramikas materiālu jomā ir tikai sākuma posmā jaunu problēmu risināšanai.

MATERIĀLI UN METODEDES

1. Izmantotie materiāli un aprīkojums

Kā izejmateriāli porainas biokeramikas iegūšanai darbā izmantoti: keramisko struktūru veidojošās komponentes: RTU Rīgas Biomateriālu inovāciju un attīstības centrā (RBIAC) sintezētais hidroksilapatīta pulveris ar aglomerātu daļiņu izmēriem ~10 - 50 μm, komerciālais hidroksilapatīta - $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ (HAp) pulveris (Riedel - de Haën®, LOT: 04238) ar daļiņu izmēriem 0,1 - 30 μm, komerciālais trikalcija fosfāta - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (β-TCP) pulveris (*Fluka*, LOT: 21218) ar daļiņu izmēriem 0,1 - 30 μm. Kā polimēru prekursors – poraina matrica darbā izmantots porolons (uzputots poliuretāns). Poru veidotāji: amonija hidrogenkarbonāts - NH_4HCO_3 (ķīmiski tīrs, ražots Eiropas Savienībā, ENOLA SIA), likopodijs (likopodija pulveris - stapekņu sporas; A/S Rīgas Farmaceutiskā fabrika), želatīns (pārtikā lietojams želatīns, izcelsmes vieta Eiropas Savienība), hitīns (samalti hitīna apvalki, kas iegūti no vēžveidīgo čaulām), Alojās kartupeļu ciete (ražots "Aloja Starkelsen" SIA). Saistvielas: olbaltumvielas: sausais olbaltumvielas pulveris un jēlas olas baltums, parafīns, poliols jeb glicerīns (tīrība > 99,8%; BIOVENTA SIA) un destilēts ūdens.

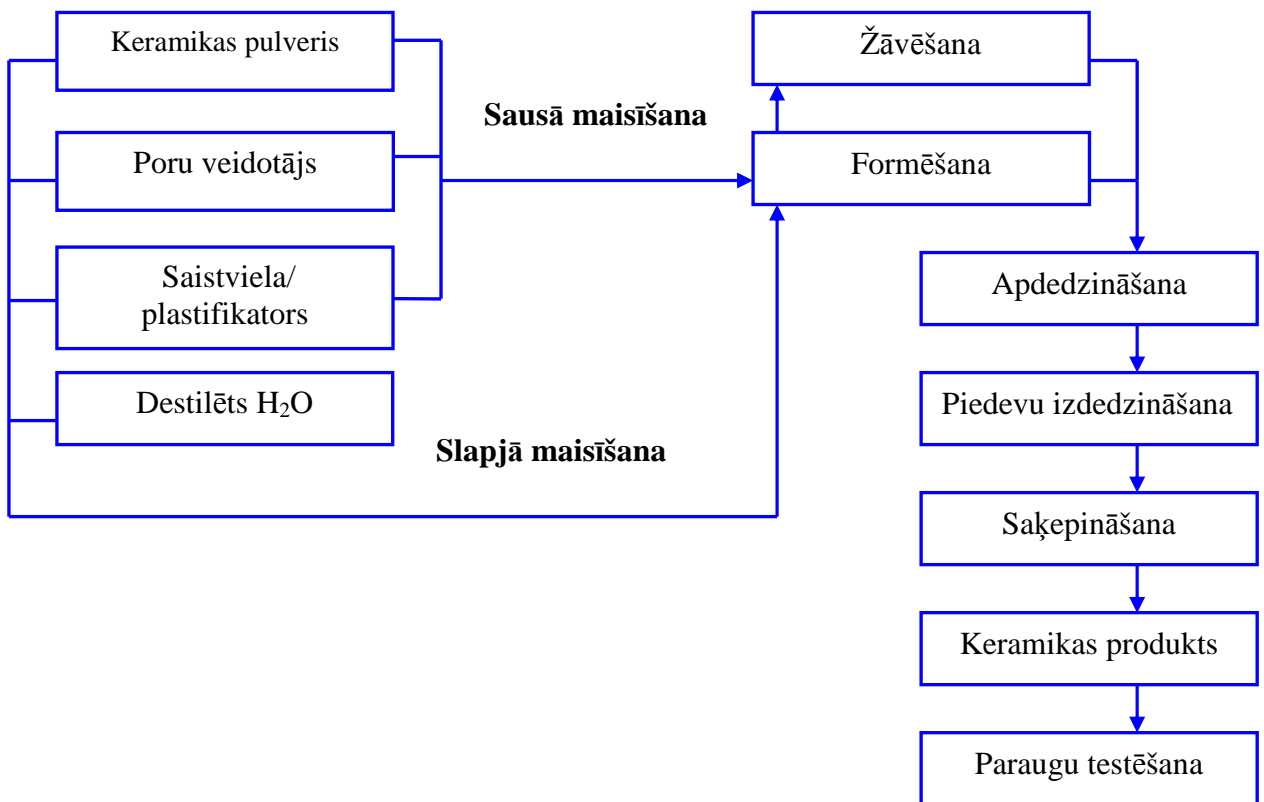
Darba veikšanai izmantotās iekārtas un ierīces:

- elektroniskie svāri Sartorius PT 310, $d = 0.01$ g;
- svāri Kern 770 - 14, $d = 0.0001$ g (hidrostatiskai svēršanai);
- vakuūmēšanas iekārta;
- elektriskā krāsns *Otrop E5 CK - T*;
- planetārās bumbu dzirnavas "*Pulverisette 5*";
- uzņēmuma *P/O/Weber* ražotā prese '*PW 40 - PK*' un presformas;
- žāvēšanas skapis Memmert UFB 300 izmantots paraugu žāvēšanai;
- augsttemperatūras mikroskops '*EMO - 1750/30 - K*';
- paraugu mikrostruktūras pētīšanai izmantoti: Leica MZ 16A stereomikroskops un skenējošais elektronu mikroskops (SEM) Mira/ LMU (Tescan);
- paraugu kristālisko fāžu analīzei izmantots X'Pert Pro (Panalytical) rentgenstaru difraktometrs (XRD);
- Furjē transformācijas infrasarkanais spektrometrs (FT-IR) Scimitar 800 (Varian Inc.);

- paraugu izmēru noteikšanai izmantots elektroniskais bīdmērs DIGITAL CALLIPER 150 MM (Velleman), ar precizitāti ± 0.02 mm;
- materiālu pārbaude liecē un spiedē veikta, izmantojot mehāniskās testēšanas iekārtu “*Instron 430*”.

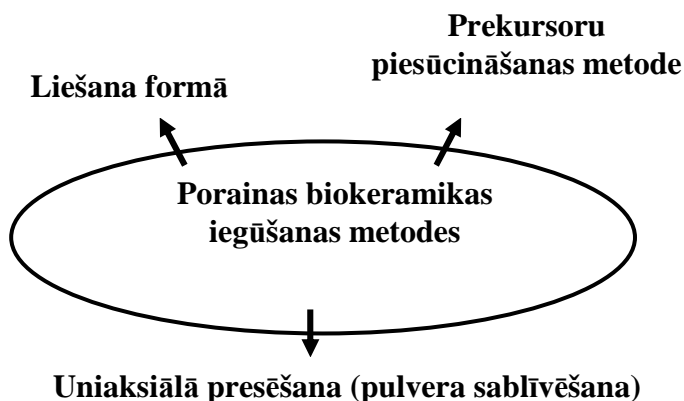
2. Poru veidotāju un porainas biokeramikas iegūšanas tehnoloģijas, to izvēle.

Pamatojoties uz literatūras analīzi ir izstrādāta vienota shēma - pamatmetode porainas keramikas iegūšanai (2.1. att.):



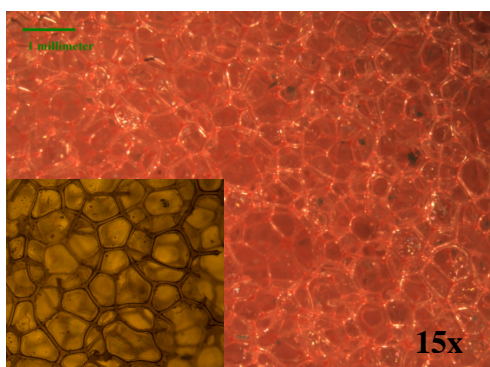
2.1. att. Porainas biokeramikas iegūšanas tehnoloģiskā shēma

Vadoties no literatūras analīzes un zinātnisko publikāciju rezultātiem, darbā pielietotas un adaptētas šādas metodes (2.2. att.):



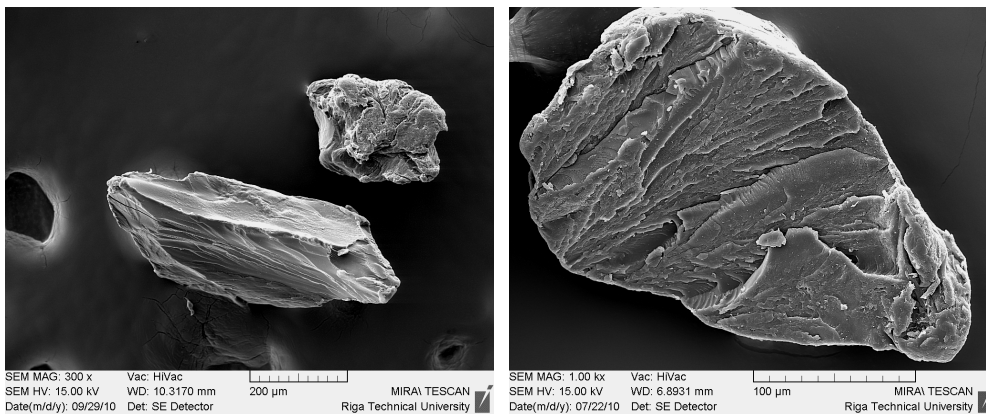
2.2. att. Porainas biokeramikas iegūšanas metodes

Kā polimēru prekursors darbā izmantots porolons (uzputots poliuretāns) ar vidējo poru izmēru 500 - 600 μm un poru sienīņu biezumu 70 - 80 μm (2.3. att.).

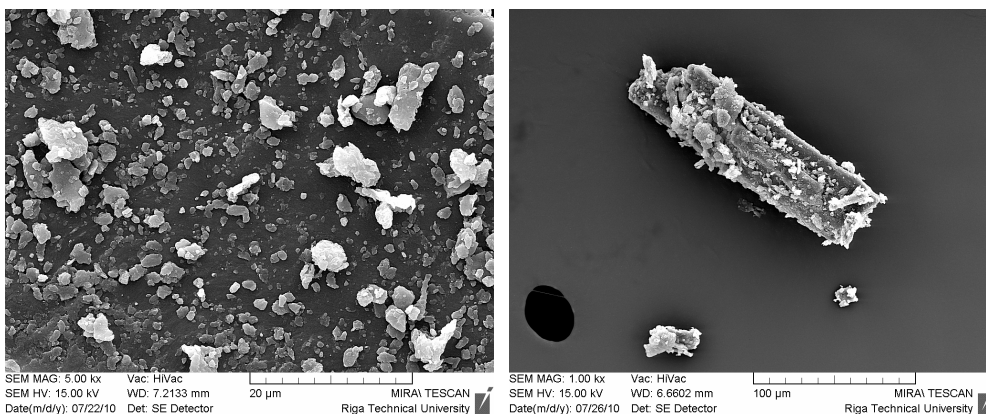


2.3. att. Porolona sūkļa optiskās mikroskopijas attēls (pie palielinājuma 15x)

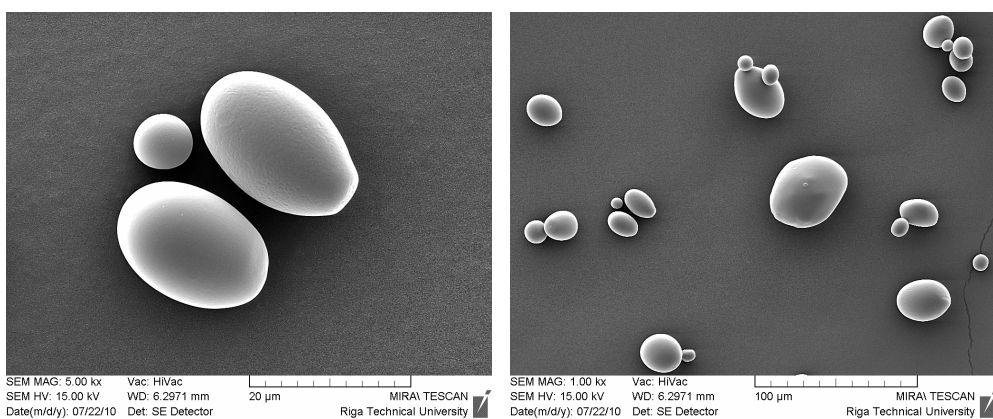
Porainas keramikas ieguvei izvēlēti poru veidotāji, kurus praksē visbiežāk pielieto (želatīns, olbaltumvielas, kartupeļu ciete, amonija hidroģenkarbonāts). Kā novitāte atzīmējama likopodija pielietošana porainas HAp keramikas iegūšanā, kas minēta arī zinātniskajās publikācijās porainas korunda keramikas iegūšanai. Kā neordinārs risinājums pielietoti samalti hitīna apvalki, kas iegūti no vēžveidīgo čaulām. Būtisks aspekts, kas noteica tieši šo poru veidotāju izvēli, ir to pieejamība un ekonomisks materiālo resursu patēriņš, lai pētītu poru veidotāju ietekmi uz biokeramisko materiālu struktūru un īpašībām. 2.4. attēlos, kas eksperimentāli iegūti ar SEM, parādītas dažādu poru veidotāju jeb pildvielu formu daļiņas un to izmēri.



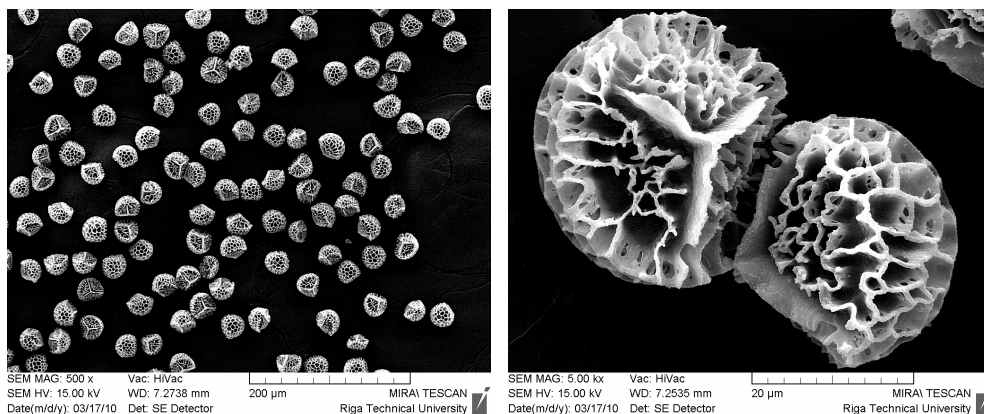
a) Poru veidotājs - želatīns, neregulāras formas multidaļiņas (~10 - 560 μm)



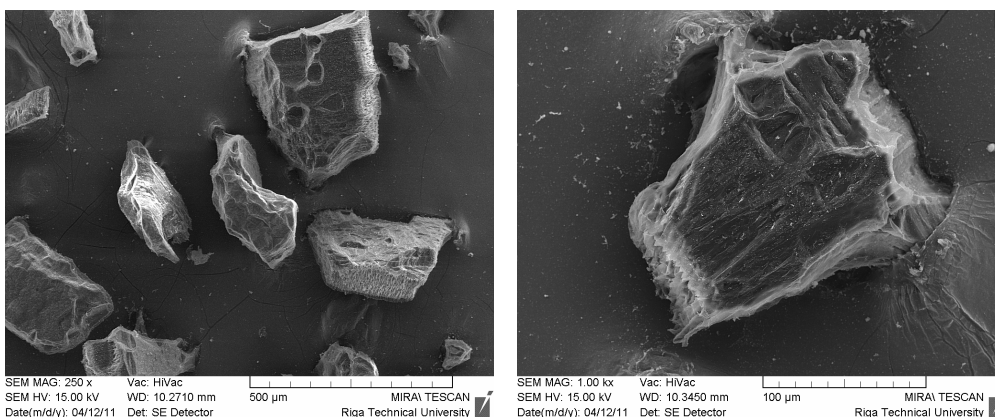
b) Poru veidotājs - hitīns, neregulāru formu daļiņas (~1 - 220μm)



c) Poru veidotājs - ciete, noapaļotu formu daļiņas (~6 - 50 μm)



d) Poru veidotājs - likopodijs, neregulāras, šķautņainas dažādu formu daļiņas
(~25 - 35 µm)



e) Poru veidotājs - amonija hidroģenkarbonāts, neregulāru formu daļiņas
(~70 - 350 µm)

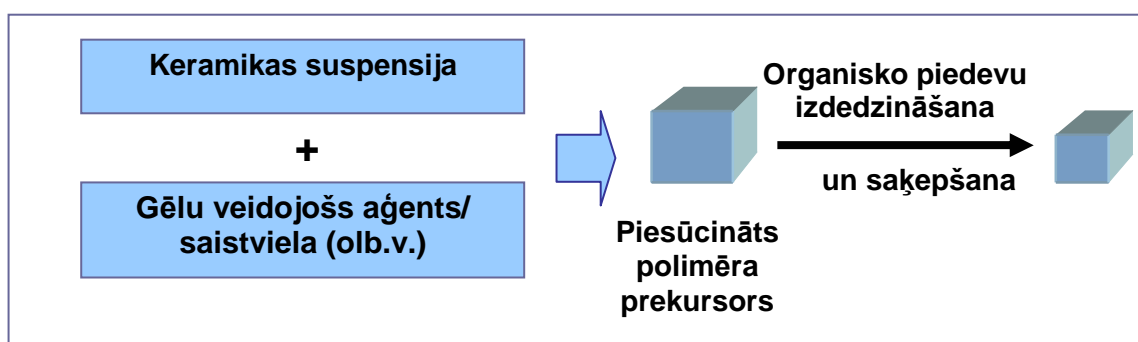
2.4. att. Poru veidotāju jeb pildvielu SEM mikrofotogrāfijas

3. Porainas biokeramikas iegūšana ar polimēru prekursoru piesūcināšanas metodi, ar liešanas paņēmieni un ar uniaksiālās presēšanas (pulvera sablīvēšanas) metodi

Poru veidotāju daudzveidība porainas biokeramikas mikrostruktūras izveidei nosaka keramikas iegūšanas tehnoloģiju un tās parametrus. Porainas keramikas izgatavošanā eksperimentāli pētīta dažādu poru veidojošo aģentu un to pielietošanas tehnoloģisko procesu un metožu ietekme uz biokeramikas materiālu īpašībām un struktūru.

3.1. Paraugu sagatavošana ar polimēru prekursoru piesūcināšanas metodi, paraugu žāvēšana un apdedzināšana

Porainas biokeramikas iegūšana ar polimēru prekursoru piesūcināšanas metodi (3.1.1. att.) pamatojas uz polimēru prekursora - porainas matricas piesūcināšanu ar keramikas šlikeri (komerciālā HAp pulvera lejamās masas (šlikera) sastāvs ūdenī ar gēlu veidojošiem (olbaltumvielu) aģentiem) un iegūtās struktūras fiksēšanu termiskās apstrādes gaitā. Izdegot polimēra prekursoram, gēlu veidojošam aģentam/ saistvielai iegūta keramika ar porainu struktūru.



3.1.1. att. Porainas biokeramikas iegūšana ar polimēru prekursoru piesūcināšanas metodi

Paraugu iegūšanai nepieciešamās izejvielas attiecīgās masas attiecībās nosver uz laboratorijas elektroniskiem svāriem ar precizitāti $\pm 0,01$ g. Ar šo metodi izgatavoti divu sēriju paraugi A1 un A2, kas atšķiras ar pievienoto gēlu veidojošo aģentu:

Paraugu sērijas A1 izgatavošana:

Planetārajās bumbu dzirnavās maļ 16 g HAp pulvera, 24 g TCP pulvera maisījumu, kam pievienots 50 ml ūdens, 15 min ar ātrumu 200 apgr./min. Iegūtajai suspensijai kā gēlu veidojošo aģentu pievieno 10 g sausa olbaltumvielas pulvera un porcelāna piestā samaisa, līdz veidoja homogēna krējumveida konsistences masa.

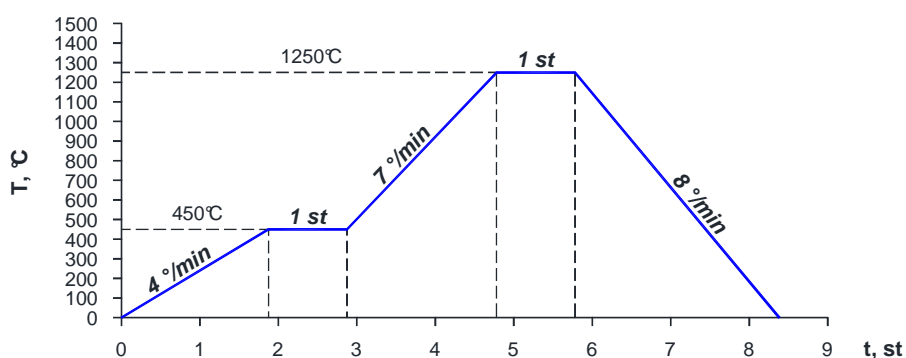
Paraugu sērijas A2 izgatavošana:

Planetārajās bumbu dzirnavās maļ 16 g HAp pulvera, 24 g TCP pulvera maisījumu, kam pievienots 50 ml ūdens, 15 min ar ātrumu 200 apgr./min. Iegūtajai suspensijai kā gēlu veidojošo aģentu pievieno 60 ml jēla olas baltuma (40 ml jēlam olas baltumam pievieno 20 ml ūdens, masu kuļ 5 min.) un porcelāna piestā samaisa, līdz veidojas homogēna krējumveida konsistences masa.

Porolons sagriezts gabaliņos ar izmēriem 10 x 10 x 10 mm. Paraugu formēšanu veic, piesūcinot polimēru prekursorus (kubveida formas porolona gabaliņus) ar pagatavoto šlikera masu.

Polimēru prekursoru (porolona) piesūcināšanai pielietots iešļircināšanas paņēmiens, izmantojot šļirci. Keramikas šlikeri ieviek šļircē un ar virzuļa un šļirces adatas palīdzību ievada porolonā dažādos virzienos tā, lai materiāls piesūcinātos visā tilpumā.

Piesūcinātos paraugus žāvē tīģelos istabas temperatūrā ($19 \pm 0.5^\circ\text{C}$) 1 diennakti. Pēc žāvēšanas paraugus apdedzina 1250°C . Paraugi apdedzināti sekojošā temperatūras režīmā (3.1.2. att.).



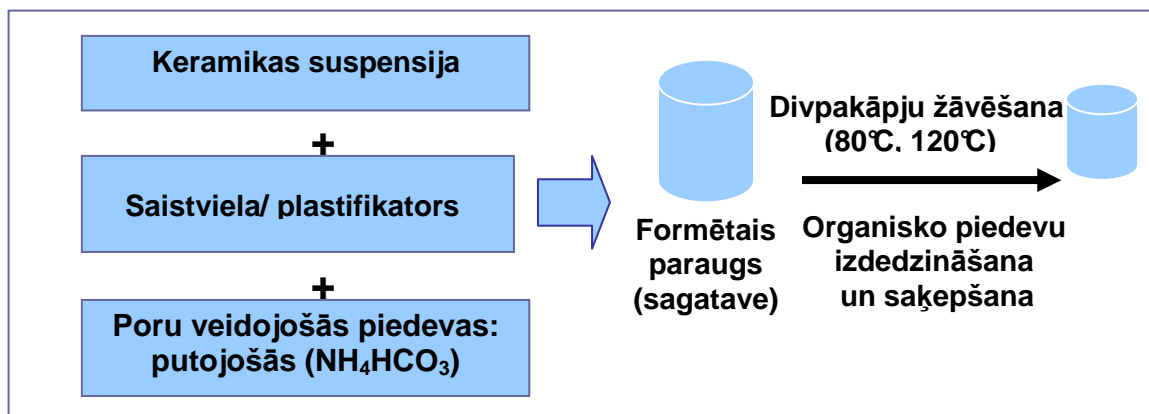
3.1.2. att. Ar polimēru prekursoru piesūcināšanas tehnoloģiju iegūto keramikas paraugu apdedzināšanas režīms

Pēc dotā temperatūras režīma temperatūras celšanas ātrums līdz organisko piedevu izdedzināšanai - $4^\circ\text{C}/\text{min}$. Organisko piedevu izdedzināšana veikta ar vienu stundu ilgu izturēšanu pie temperatūras 450°C , jo porolona destrūkcijas temperatūra ir robežās no $231 - 356^\circ\text{C}$. Temperatūras celšanas ātrums krāsni līdz maksimālai apdedzināšanas temperatūrai - 1250°C - $7^\circ\text{C}/\text{min}$. Pie šī konstantā temperatūras režīma paraugi izturēti vienu stundu. Vidējais krāsns atdzesēšanas ātrums - $8^\circ\text{C}/\text{min}$.

3.2. Paraugu sagatavošana ar liešanas paņēmienu, paraugu žāvēšana un apdedzināšana

Metode atšķiras ar to, ka formējamā keramiskajā masā (suspensijā) ievada saistvielu/plastifikatoru - poliolu un poru veidojošo piedevu (NH_4HCO_3), kā arī ar to, ka organisko piedevu sadalīšanās notiek divpakāpju žāvēšanas procesā.

Metode pamatojas uz NH_4HCO_3 termisku sadalīšanos, veidojot tukšumus - poras. Poras keramiskajā materiālā veidojas paraugu termiskās apstrādes procesā, sadaloties cietajām NH_4HCO_3 daļiņām (3.2.1. att.).



3.2.1. att. Porainas biokeramikas iegūšana ar liešanas paņēmienu

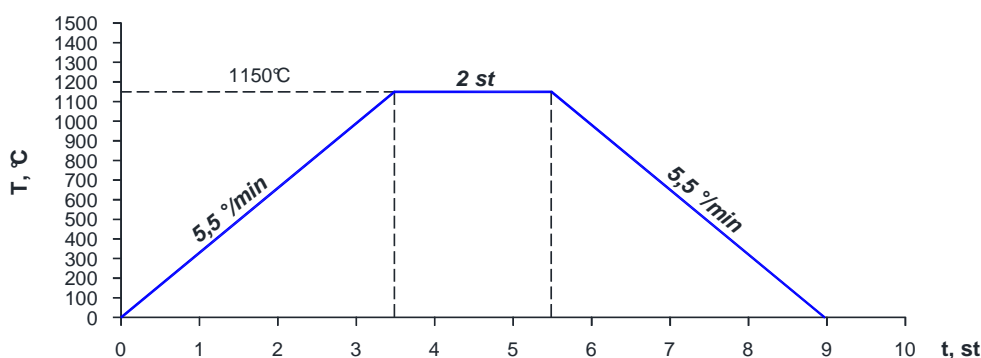
Paraugu iegūšanai nepieciešamās izejvielas nosver uz laboratorijas elektroniskiem svariem ar precizitāti $\pm 0,01$ g.

Ar šo metodi *izgatavotas paraugu sērijas B*, pēc sekojošas masas sagatavošanas tehnoloģijas: porcelāna piestā samaisa 4,8 ml poliola (nodrošina izejvielu saistīšanos) ar 0,6 ml ūdens, pievieno 5,2 g sintezētā HAp pulvera, nepārtraukti maisot nelielās porcijās, līdz iegūst homogēnu viskozu masu. Svarīgs faktors ir pulvera aglomerātu sadalīšana maisīšanas procesā, lai iegūtu pēc iespējas viendabīgāku masu. Kā pēdējo masas sastāvdaļu pievieno poru veidojošo aģentu 0,2 g NH_4HCO_3 .

Paraugu formēšanu veic, šlikeri ielejot cilindriskās teflona formās ($\text{Ø} = 10$ mm un $h = 20$ mm).

Paraugus žāvējot žāvēšanas skapī, veic divpakāpju žāvēšanu: pirmā žāvēšanas pakāpe noris pie temperatūras 80°C , 1 stundu, otrā žāvēšanas pakāpe noris pie 120°C , apmēram 16 stundas, lai veicinātu NH_4HCO_3 sadalīšanos, un mehāniski saistītā H_2O izdalīšanos, kā rezultātā keramikas paraugā veidojas poraina mikrostruktūra. Šajā laikā turpinās poru veidošanās process. Līdz ar keramikas šlikera sacietēšanu mitruma iztvaikošanas rezultātā notiek arī materiāla porainās struktūras fiksēšanās.

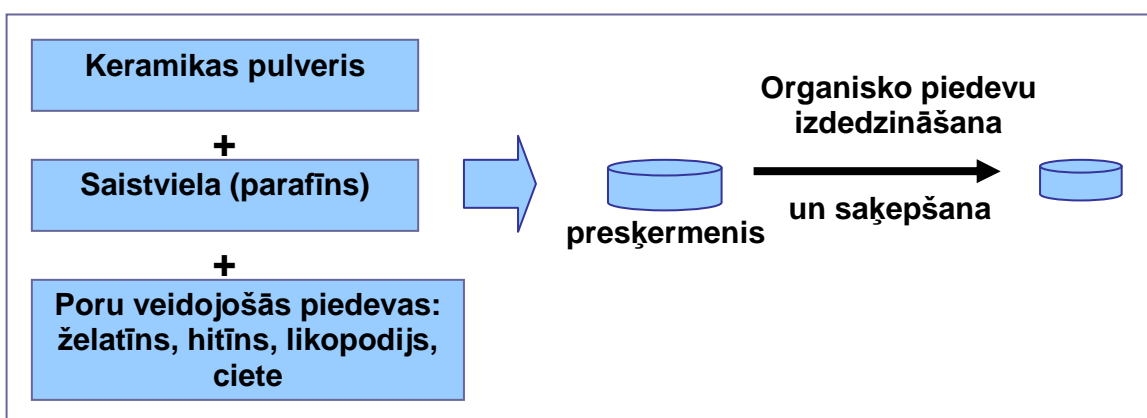
Pēc žāvēšanas paraugus izņem no teflona formām un apdedzina pie konstantas temperatūras 1150°C , izturot 2 stundas, krāsns uzsildīšana/atdzesēšana veikta ar ātrumu $5,5^\circ\text{C}/\text{minūtē}$. Apdedzināšanas režīma grafiskais attēlojums 3.2.2. attēlā.



3.2.2. att. Ar liešanas paņēmienu iegūto keramikas paraugu apdedzināšanas režīms

3.3. Paraugu sagatavošana ar uniaksiālās presēšanas (pulvera sablīvēšanas) metodi, paraugu žāvēšana un apdedzināšana

Porainas biokeramikas iegūšana ar uniaksiālās presēšanas metodi (3.3.1. att.) pamatojas uz poru veidojošo piedevu (želatīns, hitīns, likopodijs, ciete) sadalīšanos paraugu termiskās apstrādes gaitā.



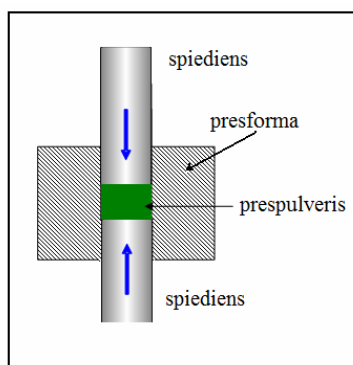
3.3.1. att. Porainas biokeramikas iegūšana ar uniaksiālās presēšanas (pulvera sablīvēšanas) metodi

Paraugu iegūšanai nepieciešamās izejvielas nosver uz laboratorijas elektroniskiem svāriem ar precizitāti $\pm 0,01$ g. Porcelāna pietā nosvērtās izejvielas - HAp pulveri, parafīnu (nodrošina keramikas pulveru daļiņu homogēnu sablīvēšanos, kā rezultātā paaugstinās materiāla blīvums) un poru veidotājus (cieti, hitīnu, likopodiju, želatīnu), sajauc dažādās masas attiecībās HAp : parafīns : poru veidotājs 70:25:5; 70:25:10; 70:25:15, maisīšanu turpina līdz iegūst viendabīgu masu.

Parafīna daudzumam masas sastāvā jābūt pēc iespējas mazāk, lai samazinātu izstrādājuma termisko sarukumu keramikas saķepināšanas procesā. Tas arī mazinās plaisu veidošanos un izstrādājuma formas deformāciju.

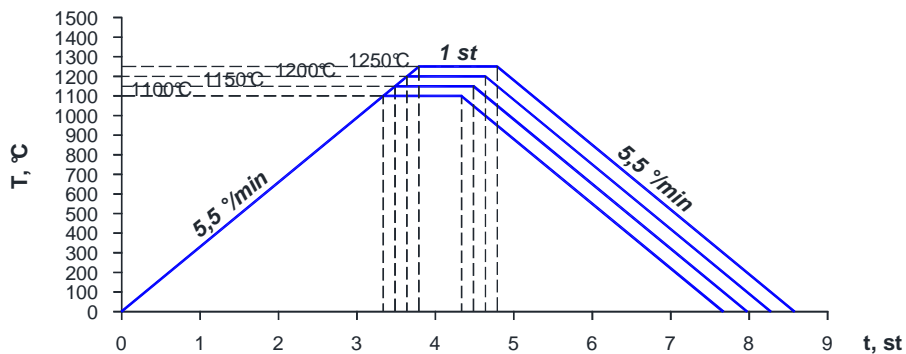
No komerciālā HAp un RBIAC sintezētā HAp pulvera, izmantojot sauso pulveru presēšanu, iegūti HAp tablešu formas implantanti ($\varnothing = 10$ mm, $h = 1,5$ mm), kas pagatavoti izmantojot $0,35$ g ($\pm 0,01$ g) iesvaru.

Presformu konstrukcija izveidota tā, ka spiediens uz prespulveri vienmērīgi sadalīts no divām pusēm. Uniaksiālās presēšanas princips parādīts 3.3.2. attēlā [109]. Pirms presēšanas prespulveris formā tiek sablīvēts. Ar mehānisku spēku, presēšanas spiedienu pakāpeniski paaugstina nepārsniedzot 5 MPa, pie tā iztur 20 s un tad pakāpeniski spiedienu samazina.



3.3.2. att. Uniaksiālā presēšana

Sagatavotās keramikas paraugu sērijas ar dažādu poru veidotāju masu attiecībām (5%, 10%, 15%) apdedzina pie dažādām temperatūrām - 1100°C, 1150°C, 1200°C, 1250°C - izturot 1 h. Krāsns uzsildīšana/atdzesēšana veikta ar ātrumu 5,5°C/minūtē. Apdedzināšanas režīmi grafiskā veidā parādīti 3.3.3. attēlā.



3.3.3. att. Ar pulvera sablīvēšanas metodi iegūto keramikas paraugu apdedzināšanas režīms

Lai sasniegtu vienmērīgāku temperatūras sadalījumu, keramikas paraugus ievieto šamota traukā, kur tos no visām pusēm aptver Al_2O_3 pulveris. Vienlaicīgi tas nodrošina arī materiāla formas saglabāšanu, parafīna izdalīšanās procesā.

4. Keramiko paraugu testēšana

Veikta keramikas paraugu testēšana, pēc to apdedzināšanas noteiktas fizikāli/mehāniskās īpašības, t.i., porainība, tilpummasa un mehāniskā stiprība uz lieci un spiedi, veikti poru makrostruktūras un mikrostruktūras pētījumi, kā arī pētījumi *in vivo*.

4.1. Augsttemperatūras mikroskopija

Keramisko pulveru saķepšanas procesa pētījumiem izmantots augsttemperatūras mikroskops. Temperatūras celšanas ātrums eksperimenta laikā $80^\circ\text{C}/\text{min}$ līdz 500°C , $15^\circ\text{C}/\text{min}$ no 500 līdz 1450°C . Lai objektīvāk varētu salīdzināt fizikāli - ķīmisko procesu norises rezultātus, keramikas struktūru veidojošām komponentēm - komerciāli un sintezētam HAp pulveriem realizēts viens un tas pats karsēšanas režīms [Standartizēta metode, noteikts saskaņā ar ISO 540].

4.2. Termiskā sarukuma, porainības un tilpummasas noteikšana

Termisko sarukumu jeb izgatavoto paraugu lineāro izmēru maiņu, kas notiek keramisko izstrādājumu termiskās apstrādes laikā fizikālo un ķīmisko procesu rezultātā, izsaka procentos attiecīgi no sagataves (formētu paraugu) un saķepinātu paraugu tilpumu starpības, attiecinātu pret paraugu (sagataves) tilpumu.

Termiskais sarukums ir svarīga materiāla īpašība. Formējot izstrādājumu jāievēro materiālu termiskais sarukums, lai gala rezultātā iegūtu paraugu ar precīzi noteiktiem izmēriem.

Paraugu termisko sarukumu aprēķina pēc formulas:

$$S = (V_j - V_s) / V_j \cdot 100 \%, \quad (4.2.1.)$$

kur S - parauga termiskais sarukums, %;

V_j - parauga sagataves tilpums pirms saķepināšanas, mm^3 ;

V_s - saķepināta parauga tilpums, mm^3 .

Sarukumu cilindra formas izstrādājumiem nosaka tilpumu, aprēķinot pēc formulas:

$$V = \pi \cdot d^2 \cdot h / 4 \quad (4.2.2.)$$

kur V - cilindra sagataves un saķepināta parauga tilpums, mm^3 ;
 d - diametrs, mm ;
 h - augstums, mm .

Par patieso termiskā sarukuma lielumu pieņem vidējo vismaz no pieciem mērījumiem.

Atvērtā porainība raksturo, cik lielu daļu (procentos) no materiāla tilpuma aizņem poras, kas savienotas ar apkārtējo vidi. Atvērto porainību nosaka, izmantojot vienādojumu:

$$P = (m_p - m_s) / (m_p - m_{\bar{u}}) \cdot 100 \% \quad (4.2.3.)$$

kur P - atvērtā porainība, tilpuma %;
 m_s - sausa parauga masa, g ;
 m_p - ar ūdeni piesātināta parauga masa, g ;
 $m_{\bar{u}}$ - ar ūdeni piesātināta parauga masa ūdenī, g .

Šķietamais blīvums jeb tilpummasa ir ķermeņa masas attiecība pret tā ieņemto tilpumu, ieskaitot poras. Šķietamo blīvumu nosaka, izmantojot vienādojumu:

$$R = m_s / (m_p - m_{\bar{u}}) \quad (4.2.4.)$$

kur R - šķietamais blīvums, g/cm^3 ;
 m_s - sausa parauga masa, g ;
 m_p - ar ūdeni piesātināta parauga masa, g ;
 $m_{\bar{u}}$ - ar ūdeni piesātināta parauga masa ūdenī, g .

Mērījumi izdarīti izmantojot analītiskos svarus ar precizitāti $\pm 0,0001\text{g}$.

Paraugi ar ūdeni piesātināti šādā veidā: vispirms keramikas paraugi 15 minūtes izturēti vakuumā (500 - 400 mbar), tad aplieti ar destilētu ūdeni un izturēti vakuumā vēl 30 minūtes, pēc tam paraugi atradās ūdenī pie atmosfēras spiediena vēl 30 minūtes. Lai noteiktu ar ūdeni piesātinātu paraugu masu gaisā, liekais ūdens noslaucīts ar samitrinātu, ūdeni neuzsūcošu materiālu (zamšādas/ ādas gabaliņš) un paraugs nekavējoties nosvērts. Ar ūdeni piesātināta parauga masa ūdenī tika noteikta izmantojot speciālu palīgiekārtu hidrostatiskajai svēršanai.

Atvērtās porainības un šķietamā blīvuma noteikšanai izmantoti paralēli mērījumi vismaz pieciem atsevišķiem paraugiem, par reālo vērtību pieņemot vidējo aritmētisko lielumu.

Keramikas porainības un tilpummasas noteikšanai izmantota LVS EN 623-2 "Modernā tehniskā keramika. Monolītā keramika. Vispārīgās un strukturālās īpašības. 2. daļa: Blīvuma un porainības noteikšana" standartā aprakstītā metode pamatojas uz Arhimeda principu.

4.3. Kristālisko fāžu sastāva analīze

Iegūto paraugu kristālisko fāžu sastāvu nosaka ar rentgenstaru difrakcijas metodi. Rentgenstaru difraktogrammu uzņem, izmantojot vara katoda (Cu) K_{α} radiācijas starojumu ar Ni filtru, pie 40 kV sprieguma un 30 mA strāvas stipruma. Soļa garums 0.017° (2θ), 2θ intervāls $20 - 65^{\circ}$ un izturēšanas laiks 20 s.

Izmantojot XRD programmnodrošinājumu, iegūto datu rentgendifrakcijas leņķu maksimumu parametri un to relatīvā intensitāte salīdzināta ar ICDD (International Center of Diffraction Data) PDF-2 datu bāzē atrodamajiem paraugu datiem. Rengendifrakcijas ainās atšifrēti visi difrakcijas maksimumi, kuru relatīvais augstums lielāks par pusi no fona lieluma.

Papildus paraugus analizē, pielietojot Furjē transformācijas infrasarkano spektrometru (FT-IR), kas izmantots funkcionālo grupu pētīšanai IS viļņu apgabālā no $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ ar izšķirtspēju 4 cm^{-1} . Eksperimenti veikti sausa gaisa atmosfērā izmantojot kālija bromīda tablešu tehnoloģiju (paraugus sagatavo tabletes formā, saspresējot pētāmo vielu kopā ar KBr pulveri).

4.4. Mikrostruktūras pētījumi

Vispārīgiem paraugu virsmas morfoloģijas pētījumiem darbā izmantots stereomikroskops (paraugu pētīšanai izmantota atstarotā gaisma).

Paraugu virsmas morfoloģijas un mikrostruktūras pētījumi veikti, izmantojot SEM. Analizēta paraugu lūzuma virsma, kā arī veikti poru veidotāju virsmas struktūras pētījumi. Sagatavotos paraugus pārklāj ar 15 - 20 nm biezu zelta slāni teicamas elektrovadītspējas nodrošināšanai. Zelts uz paraugu virsmas uzklāts, izmantojot aukstās plazmas izsmidzināšanas tehnoloģiju. Pārseguma uzklāšanai izmantots *Emitech K550X*, uzklāšanas apstākļi: strāvas stiprums 25 mA, argona plazma, ilgums 2 min. SEM mikrofotogrāfiju uzņemšanai izmanto paātrināšanas spriegumu diapazonā 15 kV un darba distanci 5 līdz 10 mm.

Makrostruktūras un mikrostruktūras pētījumi veikti, izmantojot SEM un stereomikroskopa programmnodrošinājumu.

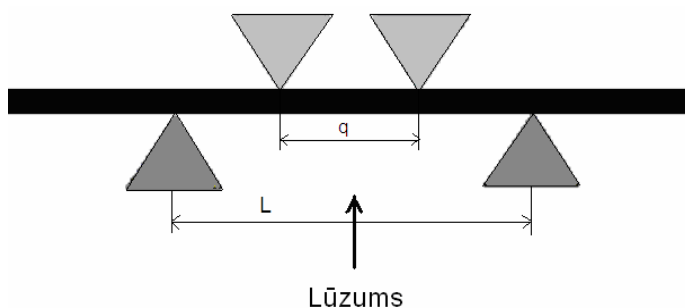
4.5. Mehānisko parametru noteikšana liecē un spiedē

Mehāniskā izturība ir materiāla spēja pretoties ārējo spēku graužošai iedarbībai. Stiprību raksturo ar graužošo slodzi vai spriegumu, ko materiāls pie dotā slogojuma veida un

režīma spēj vēl izturēt līdz sabrukšanai. Mehāniskā izturība raksturo materiāla viendabīgumu, monolītumu un blīvuma pakāpi [57].

Mehānisko parametru noteikšana četrpunktu *liecē* (shēma parādīta 4.5.1. attēlā) veikta pieciem paraugiem, kas izgatavoti ar pulvera sablīvēšanas metodi. Mehānisko pārbaužu veikšanai izmantoti stienīšveida paraugi, kas pagatavoti izmantojot $1,55 \text{ g} \pm 0,01 \text{ g}$ iesvaru, paraugu izmēri $50 \times 5 \times 4 \text{ mm}$. Lai mazinātu virsmas nelīdzenumu izraisītos spriegumus un palielinātu mehānisko parametru precizitāti, paraugu plakanās virsmas tika nolīdzinātas ar smilšpapīru.

Mehānisko parametru noteikšanai izmantota 5 kN slodzes galva, ar slogošanas ātrumu 5 mm/min, pie apkārtējās vides temperatūras ($20 \pm 0,5^\circ\text{C}$) un relatīvā gaisa mitruma 50 %.



4.5.1. att. Četrpunktu lieces stiprības noteikšanas metode

Parametrus - spriegumu, deformāciju, elastības moduli aprēķina pēc (4.5.1. - 4.5.3.) formulām [izmantota *Instron Series IX Automated Materials Testing System* norādes rokasgrāmata, versija 5, M22-12410-3, Numurs B, Novembris, 1990]:

$$\sigma = \frac{K_1 \cdot F \cdot L}{b \cdot a^2} \quad (4.5.1.)$$

kur σ - spriegums, MPa;

$K_1 = 0.75$ (pie $L/q = 2,0$);

F - spēks, N;

L - mērbāzes garums apakšējam atbalstam, m;

a - parauga augstums, m;

b - parauga platums, m.

$$\varepsilon = \frac{K_2 \cdot D \cdot a}{L^2} \quad (4.5.2.)$$

kur ε - deformācija, %;
 $K_2 = 4.36$ (pie $L/q = 2,0$);
 D - pārvietojums, m;
 a - parauga augstums, m;
 L - mērbāzes garums apakšējam atbalstam, m.

$$E = \frac{k_3 \cdot \Delta F / \Delta D \cdot L^3}{b \cdot a^3} \quad (4.5.3.)$$

kur E - elastības modulis, MPa;
 $K_3 = 0.17$ (pie $L/q = 2,0$);
 ΔF - spēka pieaugums, m;
 ΔD - pārvietojuma pieaugums, m;
 a - parauga augstums, m;
 b - parauga platums, m;
 L - mērbāzes garums apakšējam atbalstam, m.

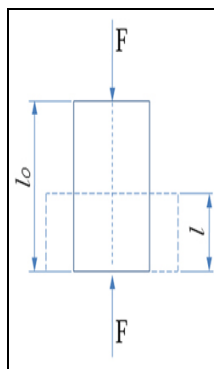
Paraugu standarta deviāciju aprēķina σ_{n-1} , izmantojot

$$\sigma_{n-1} = \frac{\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n}}{n-1} \quad (4.5.4.)$$

kur x - mērījums;
 n - mērījumu skaits.

Mehānisko parametru noteikšana *spiedē* veikta pieciem paraugiem, kas izgatavoti ar polimēra prekursora piesūcināšanas metodi (vidējie izmēri 8,5 x 8,5 x 8,5 mm) un liešanas metodi (vidējie izmēri $\varnothing = 6,65$ mm un $h = 12,5$ mm). Lai samazinātu virsmas nelīdzenumu izraisītos spriegumus, paraugu virsmas nolīdzinātas ar smilšpapīru, tādējādi paaugstinot iegūto mehānisko pārbaužu rezultātu kvalitāti.

Materiālu pārbaudei spiedē pielieto paraugu sloģošanu aksiālā virzienā, ko veic ar ātrumu 1 mm/min. Spiedes pārbaude notika ar konstantu sloģošanas ātrumu - 1,000 kN/min, pie apkārtējās vides temperatūras ($20 \pm 0,5^\circ\text{C}$) un relatīvā gaisa mitrums 50%. Materiāla izmēru izmaiņa spiedē parādīta shematiski 4.5.2. attēlā.



4.5.2. att. Materiāla izmēru izmaiņas spiedē (l_0 - materiāla sākotnējais izmērs;
 l - materiāla izmērs pēc slogošanas) shēma

Parametrus - spriegumu un relatīvo pagarinājumu aprēķina pēc 4.5.5. un 4.5.6. formulām [izmantota *Instron Series IX Automated Materials Testing System* norādes rokasgrāmata, versija 5, M22-12410-3, Numurs B, Novembris, 1990]:

$$\sigma = F/A \quad (4.5.5.)$$

kur σ - spriegums, Pa;
 F - pieliktais spēks, N;
 A - laukums, uz kuru darbojas spēks, m^2 .

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l} \cdot 100\% \quad (4.5.6.)$$

kur ε - relatīvais pagarinājums, %
 Δl - pagarinājums, jeb starpība starp nenoslogota materiāla garumu un noslogota materiāla garumu, m
 l - nenoslogota materiāla garums, m.

Datu ieguvei un apstrādei izmantota datorprogramma *Series IX Automated Materials Testing System*, bet datu tālākai apstrādei datorprogramma *Microsoft Office Excel*.

4.6. Pētījumi *in vivo*

Sadarbībā ar Rīgas Stradiņa universitātes mediķiem pirmo reizi veikti pētījumi *in vivo*. Eksperimentus veica, ieoperējot uniaksiāli presētos, apdedzinātos porainos HAp keramikas paraugus, kur kā poru veidotājs izmantots želatīns 5 masas % (izmēri 10 mm diametrā, 1,5 mm augstumā, kas modificēti ar lidokaīnu, deksametazonu), dzīvnieku audos - truša apakšžoklī ar noteiktu izturēšanas laiku - divas nedēļas, 3 mēneši. Pēc noteiktā laika veica reimplantāciju. Paraugi un kaulaudi ar apkārtējiem mīkstajiem audiem izņemti

morfofunkcionālai izmeklēšanai. Audi speciāli sagatavoti audu mikroskopēšanai. Veiktas analīzes, izmantojot histoloģijas un imūnhistoķīmijas metodes.

REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

1. Kompozīciju sastāvi un izejvielu raksturojums

Pētījumiem kā keramiskā komponente izmantots: hidroksilapatīts (HAp), sintezēts RBIAC, un komerciālais HAp (firma Riedel - de Haën®). Kā saistvielas izmantotas: parafīns, poliols jeb glicerīns, sausais olbaltumvielas pulveris un jēlas olas baltums, kā poru veidotāji - amonija hidrogenkarbonāts - NH_4HCO_3 , likopodijs, hitīns, kartupeļu ciete, želatīns.

Darbā eksperimentāli pētītas un izvērtētas porainas keramikas paraugu īpašības un to struktūra atkarībā no pielietotajiem poru veidotājiem un keramisko paraugu izgatavošanas metodēm (paņēmienu). Porainas keramikas iegūšanai izmantota polimēra prekursora piesūcināšanas metode, liešanas un uniaksiālās presēšanas paņēmiens.

Eksperimentāli izgatavoti 80 masu sastāvi porainu keramisko paraugu iegūšanai. Keramisko paraugu izgatavošanai masu sastāvos ievadīts mainīgs HAp daudzums un poru veidojošo piedevu daudzums, kā arī mitrinošā aģenta - destilēta H_2O daudzums (1.1. tab.). Detalizēti un sistemātiski izpētīti paraugi, kuriem pēc apdedzināšanas, vizuāli novērtējot, nekonstatēja plaisas un defektus, kā arī raksturota to struktūra optiskajā mikroskopā un izvērtēta cietība, izmantojot negraduētas metodes.

Keramikas paraugi darbā apzīmēti pēc šāda principa: poraina keramika, kas iegūta ar polimēru prekursoru piesūcināšanas metodi un izgatavota no komerciāli ražota HAp pulvera, paraugu sērijas apzīmētas ar A1 un A2. Paraugu sērijām A1 kā gēlu veidojošais aģents un kā saistviela izmantota sausā olbaltumviela, savukārt sērijām A2 - gēlu veidojošais aģents un saistviela izmantots jēlas olas baltums. Keramikai, kas iegūta ar liešanas paņēmienu, paraugu sērijas apzīmētas kā B. Paraugi B izgatavoti no RBIAC sintezēta HAp pulvera un izmantotais poru veidojošais aģents - NH_4HCO_3 . Porainas biokeramikas paraugu iegūšanai ar uniaksiālās presēšanas (pulvera sablīvēšanas) metodi, keramikas sastāvi, kuri izgatavoti no komerciālā HAp apzīmēti ar indeksu "k-", bet sastāvi, kuru izgatavošanai izmantots RBIAC sintezētais HAp - ar indeksu "s-". Kā poru veidotājs izmantots likopodijs 5, 10 un 15 % no keramiskās masas daudzuma un šo sastāvu apzīmējumā tas norādīts ar indeksu "L-5", "L-10" un "L-15". Kā poras veidojošo piedevu izmantojot cieti 5, 10 un 15 % no keramiskās masas daudzuma, tie apzīmēti attiecīgi ar indeksu "C-5", "C-10" un "C-15". Kā poras veidojošo piedevu izmantojot hitīnu 5, 10 un 15 % no keramiskās masas daudzuma, tie apzīmēti ar indeksu "H-5", "H-10" un "H-15". Kā poras veidojošo piedevu izmantojot želatīnu 5% no keramiskās masas daudzuma, pētītie sastāvi apzīmēti ar indeksu "Ž-5" (1.1. tab.).

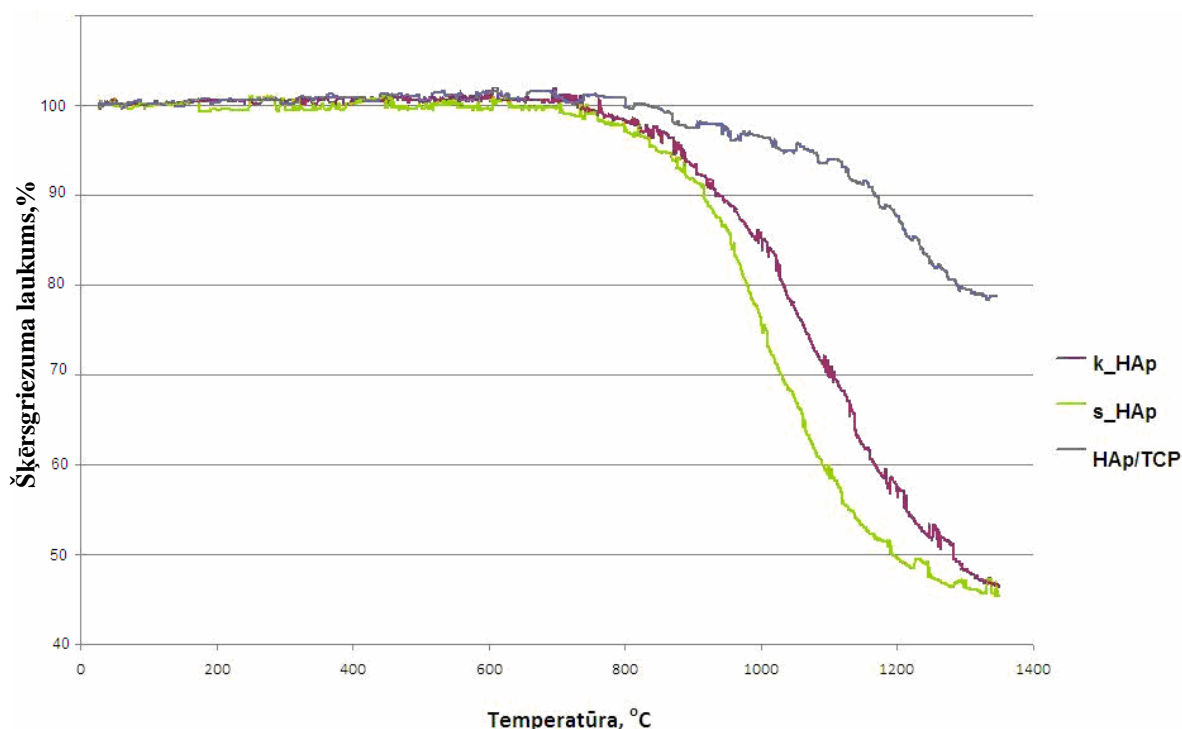
Eksperimentālie masu sastāvi porainas keramikas iegūšanai

1.1. tabula

Paraugu sērijas	Keramiskās komponentes		Poru veidojošās piedevas/ saistvielas/ destilēts H ₂ O									
	HAp, g	TCP, g	Sausais olb.v. pulveris, g	Jēlas olas baltums, ml	Ciete, g (masas %)	Destilēts H ₂ O, ml	NH ₄ HCO ₃ , g	Glicerīns, g	Likopodījs, g (masas %)	Želatīns, g (masas %)	Hitīns, g (masas %)	Parafīns, g
Porainas biokeramikas iegūšana ar polimēru prekursoru piesūcināšanas metodi												
A1	16	24	10	-	-	50	-	-	-	-	-	-
A2	16	24	-	40	-	70	-	-	-	-	-	-
Porainas biokeramikas iegūšana ar liešanas paņēmieni												
B	5,2	-	-	-	-	0,6	0,2	4,8	-	-	-	-
Porainas biokeramikas iegūšana ar uniaksiālās presēšanas (pulvera sablīvēšanas) metodi												
k-Ž-5 s-Ž-5	5	-	-	-	-	-	-	-	-	0,4 (5)	-	2
k-H-5 s-H-5	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,4 (5)	2
k-H-10 s-H-10	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,7 (10)	2
k-H-15 s-H-15	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,1 (15)	2
k-L-5 s-L-5	5	-	-	-	-	-	-	-	0,4 (5)	-	-	2
k-L-10 s-L-10	5	-	-	-	-	-	-	-	0,7 (10)	-	-	2
k-L-15 s-L-15	5	-	-	-	-	-	-	-	1,1 (15)	-	-	2
k-C-5 s-C-5	5	-	-	-	0,4 (5)	-	-	-	-	-	-	2
k-C-10 s-C-10	5	-	-	-	0,7 (10)	-	-	-	-	-	-	2
K-C-15 s-C-15	5	-	-	-	1,1 (15)	-	-	-	-	-	-	2

Eksperimentāli izstrādāto optimālāko keramikas paraugu masu sastāvi (paraugu pagatavošana aprakstīta darba nodaļā „Materiāli un metodes” 3. punktā), kas termiski apdedzināti temperatūras režīmos (skat. nodaļu „Materiāli un metodes” 3. punktā, 3.1.2. att., 3.2.2. att., 3.3.3. att.) apkopoti 1.1. tabulā. Temperatūras režīmi izvēlēti, pamatojoties uz keramikas pulveru (izejvielu) augsttemperatūras mikroskopijas datiem. Ar augsttemperatūras mikroskopijas palīdzību saķepšanas sākuma temperatūra komerciālajam HAp pulverim

(k_HAp) konstatēta pie 795°C, RBIAC centrā sintezētajam HAp pulverim (s_HAp) pie 768°C un komerciālajam HAp/ β -TCP pulveru maisījumam (HAp/TCP) pie 815°C. Pēc augsttemperatūras mikroskopijas datiem sintezētā HAp pulvera paraugs raksturojas ar lielāko procentuālo šķēsgriezuma laukuma sarukuma vērtību (1.1. att.) t. i. ~ 57%, savukārt komerciālajam HAp un HAp/ β -TCP pulveru maisījuma laukuma sarukuma vērtība sastāda attiecīgi 53% un 22%. Tas izskaidrojams ar sintezētā HAp pulvera daļiņu smalkkristāliskumu, kas sekmē sarukuma palielināšanos un struktūras daļiņu sablīvēšanos.



1.1. att. Keramikas pulveru augsttemperatūras mikroskopa diagrammas

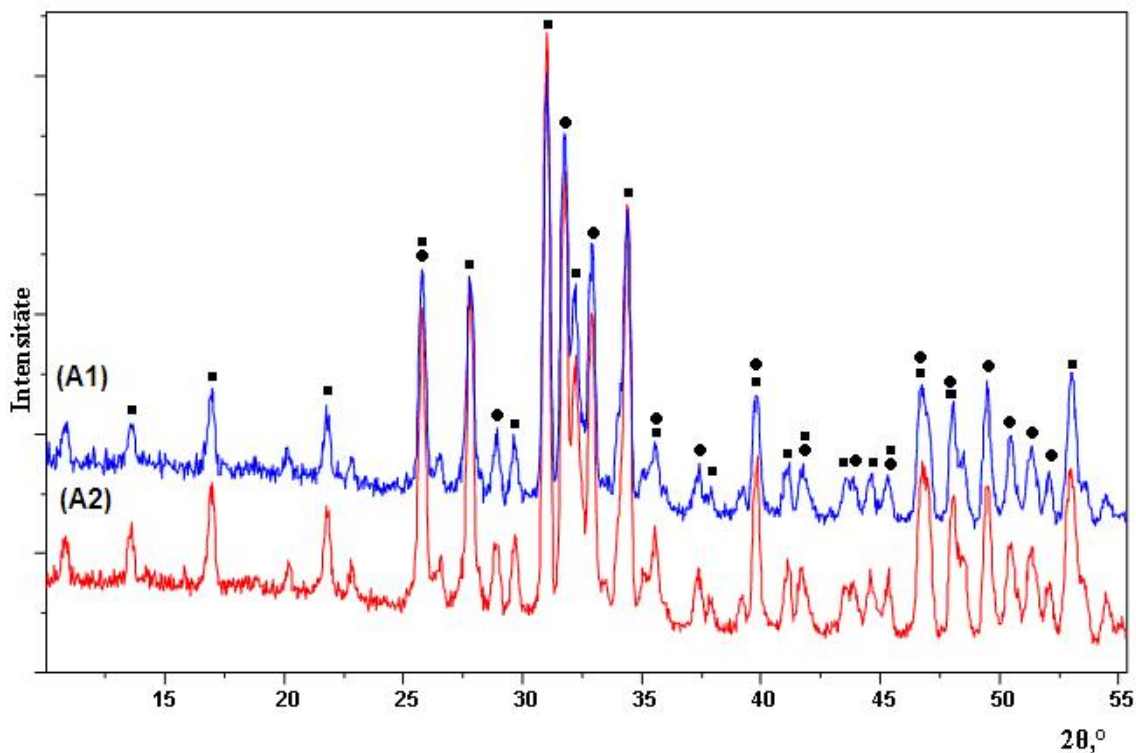
Ņemot vērā, ka katra poru veidotāja pielietojumam keramisko materiālu izgatavošanā nepieciešama specifiska tehnoloģija, pētījumos izvērtēta arī šo tehnoloģisko paņēmieni (metožu) un to parametru ietekme uz keramisko materiālu struktūru un īpašībām.

2. Porainas polimēru prekursoru keramikas struktūras raksturojums un īpašību izvērtējums

Paraugiem (sērija A1 un A2), kas izgatavoti ar polimēra prekursora piesūcināšanas paņēmieni, pētīts fāzu sastāvs, mikrostruktūra, fizikāli - mehāniskās īpašības.

Pēc termiskās apstrādes (1250°C) porainas polimēru prekursoru keramikas paraugu sērijai A1 kā saistvielu izmantojot sauso olbaltumvielu, un sērijai A2, kā saistvielu izmantojot jēlu olas baltumu, XRD spektrā (2.1. att.) novērojamas absorbcijas joslas ir raksturīgas HAp

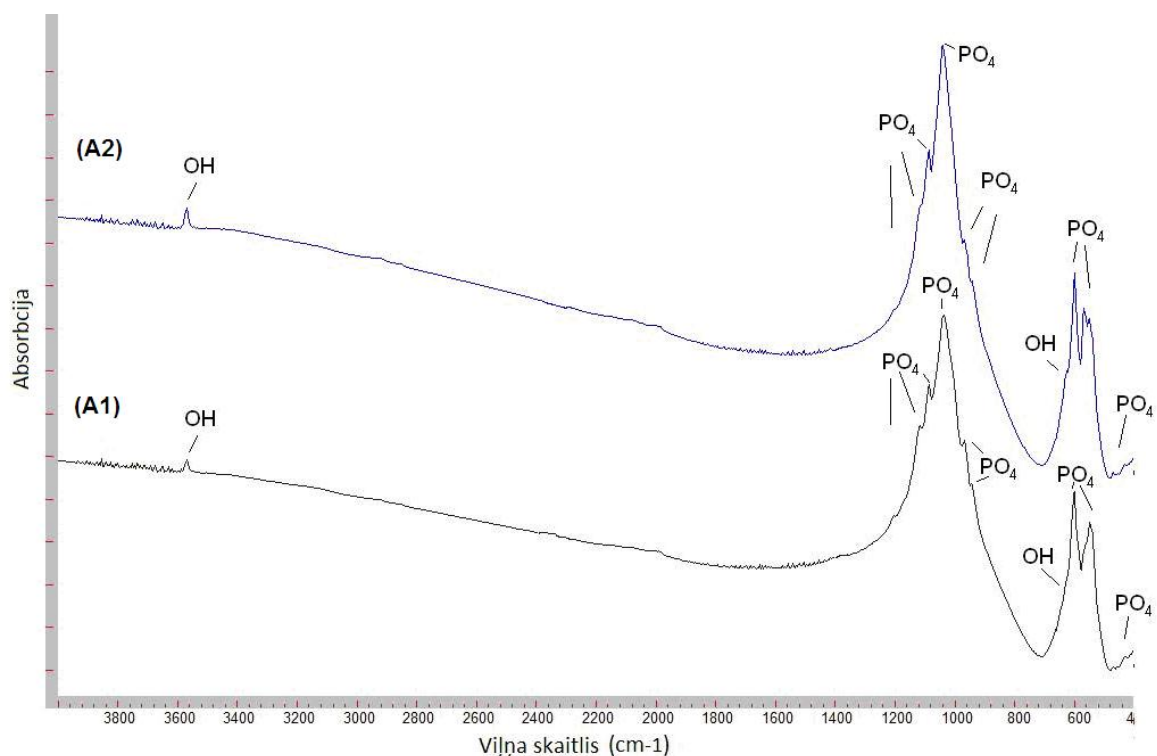
un β -TCP kristāliskajai fāzei. Puskvantitatīvi analizējot izejvielu maisījuma fāžu sastāvu konstatēts, ka paraugu A1 un A2 sērijas satur aptuveni 66 - 69% HAp (ICDD datu bāzes nr. 01-076-0694) un 31 - 34% β -TCP (ICDD datu bāzes nr. 00-055-0898). Rezultātu kļūda ir robežās $\pm 5\%$.



2.1. att. Porainas polimēru prekursoru keramikas XRD difraktogrammas

● – HAp, ■ - β -TCP rentgendifrakcijas maksimumi

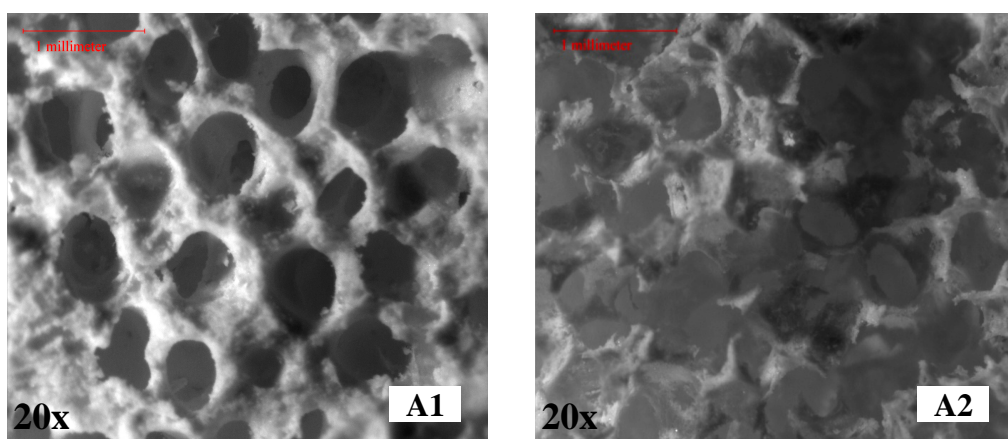
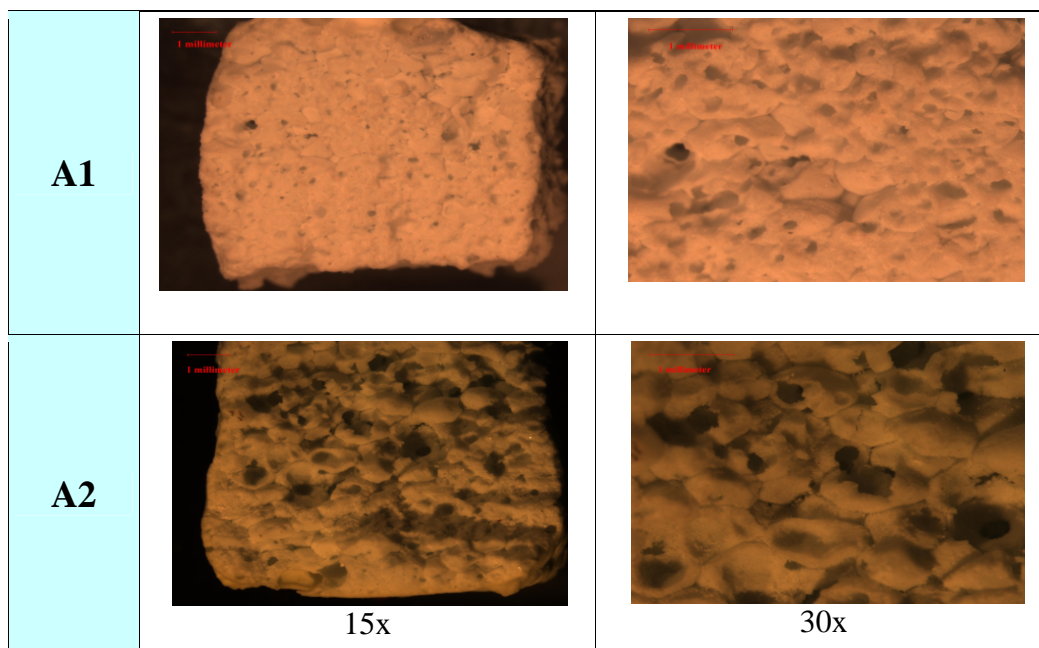
Izvērtējot šo pašu sēriju A1 un A2 paraugu FT-IR spektrogrammas (2.2. att.), konstatē HAp un β -TCP fāžu sastāvam raksturīgās funkcionālo grupu absorbcijas joslas, kas korelē ar XRD rezultātiem. HAp fāzei raksturīgās OH⁻ funkcionālās grupas iezīmējas pie 3572 cm⁻¹ un 631 cm⁻¹. Kā arī HAp fāzei raksturīgās PO₄³⁻ funkcionālo grupu svārstības pie 1090 un 1047 cm⁻¹, 961 cm⁻¹, 601 cm⁻¹, 571 cm⁻¹ un 474 cm⁻¹ un β -TCP fāzei raksturīgās PO₄³⁻ funkcionālo grupu svārstības pie 1210 cm⁻¹, 1120 cm⁻¹, 972 cm⁻¹, 946 cm⁻¹ un 434 cm⁻¹.



2.2. att. Porainas polimēru prekursoru keramikas FT-IR spektrogrammas

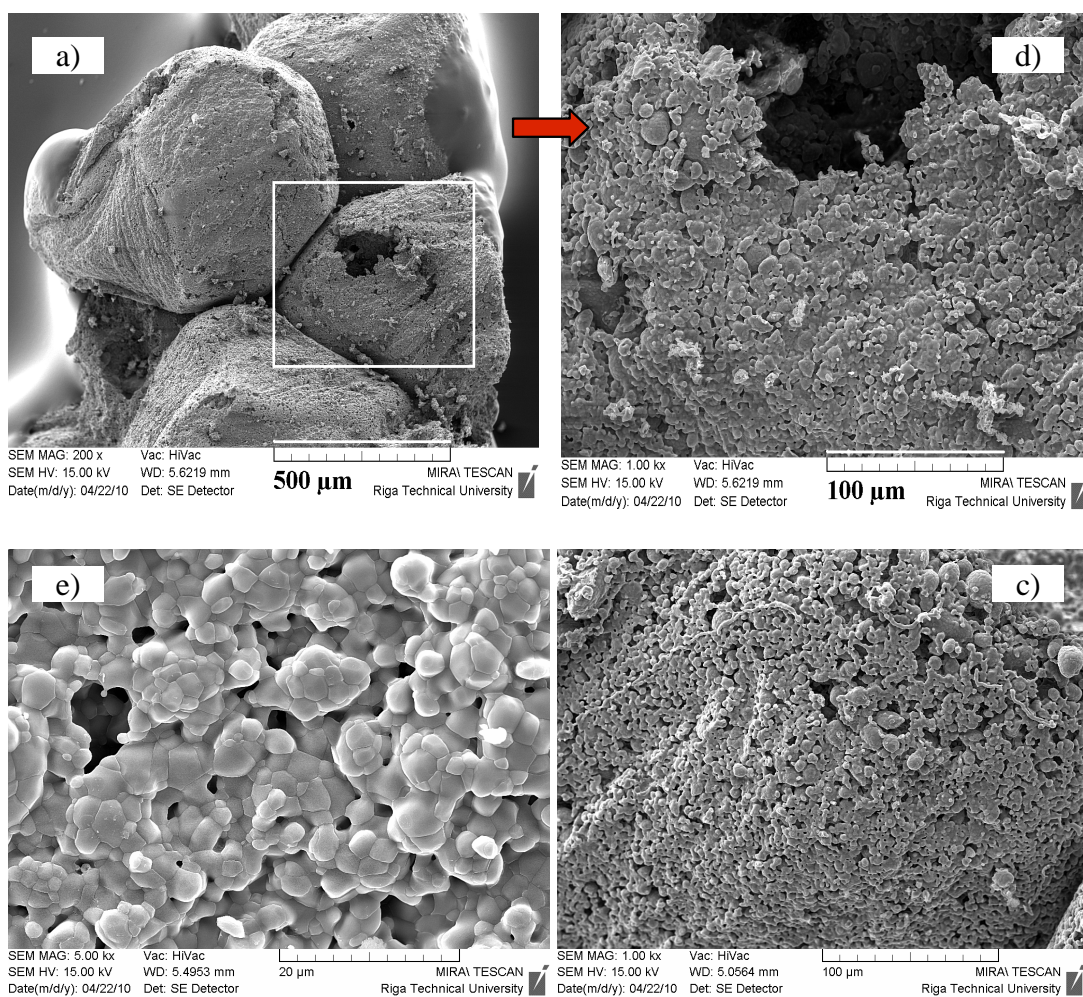
Ņemot vērā, ka fāžu sastāvs ir atkarīgs no izmantotām izejvielu komponentēm, tehnoloģijas, struktūras un materiāla īpašībām, pēc iegūtajiem XRD un FT-IR datiem var secināt, ka saķepinot polimēru prekursora keramikas paraugus 1250°C kā vienīgās kristāliskās fāzes konstatētas HAp un β -TCP. Saistvielas un polimēru prekursors sadalās un izdeg, neietekmējot un neizmainot materiālu ķīmisko un fāžu sastāvu.

Iegūtās poraino polimēru prekursoru keramikas paraugu mikrofotogrāfijas (2.3. att.) liecina, ka keramikai apdedzināšanas procesā izveidojusies tīklveida struktūra, analogiska sintētiskā polimēra prekursora struktūrai (skat. nodaļu „materiāli un metodes” 2. punktā 2.3. att.). Izdedzinot sintētisko polimēru prekursoru, iespējams iegūt keramiku ar porainu, homogēnu struktūru un atvērtām, savstarpēji savienotām monoizmēra porām - 450 - 550 μm (2.3. att.). Poru kanālu izvietojums keramikā ir vienmērīgi izkliedēts visā parauga tilpumā (2.3. att. sērijas A1 paraugiem pie palielinājuma 20x).



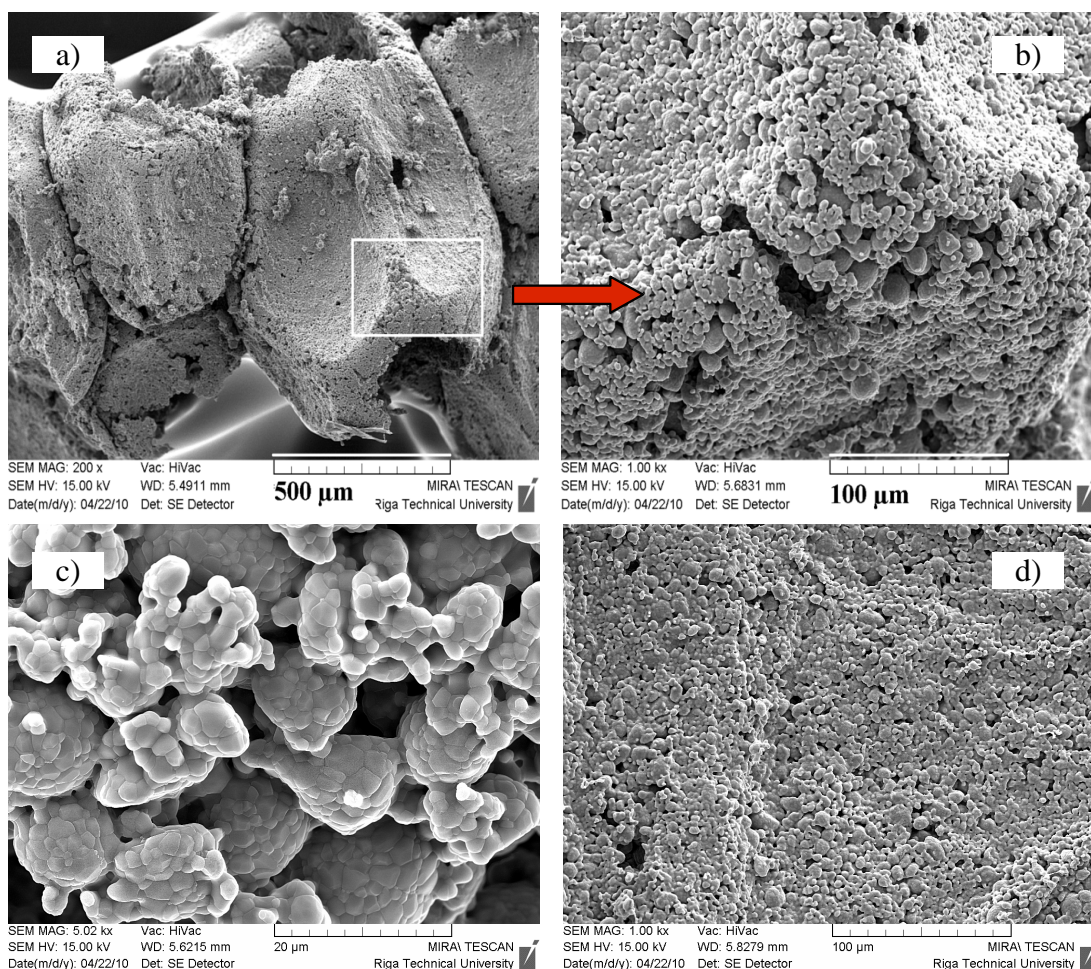
2.3. att. Porainas polimēru prekursoru keramikas mikrostruktūra, pie palielinājuma 15, 20 un 30 reizes (optiskais mikroskops):
(A1) saistviela - sausā olbaltumviela; (A2) saistviela - jēlas olas baltums

Raksturojot poru morfoloģiju un sienīgas, porainas keramikas paraugu A1 un A2 sērijām, kas uzskatāmi attēlotas 2.4. un 2.5. attēlos, konstatēts, ka eksperimentālo paraugu (2.4. a) un 2.5. a) att.) poru sienīgām ir mikroporaina struktūra, mezoporu lielumi ir daži desmiti mikroni. Polimēru prekursoru keramikas struktūras poru ārējo izmēru diametrs ir robežās no 500 līdz 600 μm .



2.4. att. Porains polimēru prekursoru keramikas paraugu A1 (saistviela - sausā olb. viela) sērijas lūzumu vietu SEM mikrofotogrāfijas

Raksturojot iegūto paraugu struktūru lūzuma vietā, iegūta informācija par graudu robežvirsmu (2.4. e) un 2.5. c) att.). Mikrofotogrāfijas liecina, ka lielāko daļu virsmas laukuma sedz ieapaļu veidu formas graudi. Graudu robežvirsmas vāji izteiktas, tomēr tās saglabājas. Paraugu sērijai ar sausās olbaltumvielas piedevu graudu izmēri ir robežās no 2,0 - 5,0 μm , savukārt paraugu sērijai ar jēlas olas baltuma piedevu graudu izmēri ir mazāki, aptuveni 2,0 - 3,5 μm .



2.5. att. Porainas polimēru prekursoru keramikas paraugu A2 (saistviela - jēlas olas baltums) sērijas lūzumu vietu SEM mikrofotogrāfijas

Polimēru prekursoru keramikas paraugu A1 un A2 sēriju struktūra ir irdena, keramika maz sablīvēta. Šo faktu apstiprina 2.1. tabulā uzrādītās atvērtās porainības un šķietamā blīvuma vērtības.

Porainas polimēru prekursoru keramikas paraugu sērijām noteikts termiskais sarukums, atvērtā porainība, tilpummasa atbilstoši standartiem. Iegūtie rezultāti apkopoti 2.1. tabulā. Porainības un šķietamā blīvuma jeb tilpummasas rezultātu izvērtējums liecina, ka porainas polimēru prekursoru keramikas A1 un A2 struktūras veidošanās procesā palielinoties porainībai, samazinās tilpummasa. Salīdzinot keramikas paraugu sērijas ar sauso olbaltumvielas piedevu un paraugu sēriju ar jēlas olas baltuma piedevu sarukumus, ir pamats atzīt, ka pielietotās piedevas būtiski neietekmē sarukuma skaitlisko vērtību un apdedzināšanas temperatūrā 1250°C tas ir 54 - 58%.

2.1. tabula

Ar polimēra prekursora metodi iegūtās porainās keramikas fizikāli/ mehāniskās īpašības

Paraugu sērijas	Fizikāli/mehāniskās īpašības	
	A1	A2
Temperatūra, °C	1250	1250
Atvērtā porainība, %	53 - 75	50 - 66
Tilpummasa, g/ cm ³	1,24 - 0,56	1,36 - 0,75
Spiedes stiprība, MPa	1,50 - 1,89	1,00 - 1,07
Elastības modulis starp sprieguma līmeni 0,1 un 0,2, MPa	43 - 45	38 - 39
Termiskais sarukums, %	54 - 57	55 - 58

Nosakot paraugu mehāniskās īpašības, apstiprinās likumsakarība, ka porainība, poru izmēri, kā arī poru izkārtojums materiāla tilpumā ir nozīmīgi parametri, kas ietekmē šīs īpašības.

Makroporu, mezoporu un mikroporu klātbūtne pazemina keramikas mehānisko izturību - makroporas, mezoporas un mikroporas no mehānikas viedokļa ir struktūras defekti. Materiāla graužošais spriegums ir apgriezti proporcionāls struktūras defektu lielumam, t.i. jo lielākas poras, jo mazāka materiāla mehāniskā izturība. Porainības ietekmē samazinās keramikas mehāniskās īpašības.

Ņemot vērā keramikas izteikto atvērtu porainību 50 - 75%, eksperimentāli iegūtie spiedes stiprības rādītāji ir relatīvi zemi 1,00 - 1,89 MPa. Pētīto materiālu zemā mehāniskā izturība varētu būt izskaidrojama ar materiālu zemo šķietamo blīvumu un relatīvi augsto porainību. Eksperimentālo sēriju paraugiem kvantitatīvi analizētas mikrostruktūras (2.2. tab.) un mehānisko īpašību kopsakarības. Eksperimentāli konstatēts, ka paraugu mehāniskās īpašības ietekmē ne tikai poru daudzums (t.i. tilpuma daļa) materiālā, bet arī to izmērs un poru sieniņu biezums.

2.2. tabula

Ar polimēra prekursora metodi iegūtās porainās keramikas mikrostruktūras parametri

Paraugu sērijas	Mikrostruktūras parametri	
	A1	A2
Temperatūra, °C	1250	1250
Vid. makroporu izmērs, μm	450 - 500	500 - 550
Vid. poru sienu biezums, μm	100 - 110	80 - 90
Vid. mezoporu izmērs, μm	2 - 3	3 - 7

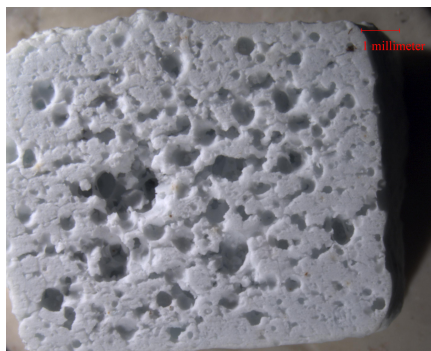
Izvērtējot paraugu mikrostruktūru (2.3. att. paraugi A1 un A2 pie palielinājuma 20x), var secināt, ka salīdzinoši spiedes stiprības rādītāji pieaug polimēru prekursoru keramikas paraugu sērijai A1, kur kā saistviela izmantota sausā olbaltumviela, tas saistīts ar poru sienīņu, makroporu, mezoporu (2.2. tab.) un mikroporu izmēriem. Jo mazāks ir poru izmērs un biežākas to sienīņas, jo relatīvi augstāka ir materiāla mehāniskā izturība. Dienvidkorejas pētnieki [110], pētot iegūtu porainu keramiku uz polimēru prekursoru bāzes, mikroporu rašanos skaidro ar polimēra iztvaikošanu keramikas apdedzināšanas laikā. Iespējams, ka gēlu veidojošais aģents (saistviela) - sausais olbaltumvielas pulveris nodrošina keramisko daļiņu daudz ciešāku salipšanu ap polimēra prekursoru, nekā jēlas olas baltums, kas palielina masas viskozitāti un nesekmē saistvielas iespiešanos visā materiāla tilpumā, tādējādi pēc paraugu apdedzināšanas, nodrošinot lielāku poru sienu balstu blīvumu un mazāku poru lielumu, līdz ar to palielinot paraugu mehāniskās īpašības paraugu sērijai A1.

Eksperimentālie rezultāti par polimēra prekursora metodes ietekmi uz porainas HAp biokeramikas struktūru apliecina, ka porainai polimēru prekursoru keramikai raksturīgas atvērtas, savstarpēji savienotas monoizmēra poras, kas atkarīgas no polimēra prekursora struktūras un izmēriem. SEM mikroskopijas rezultāti liecina par iegūto porainas keramikas paraugu vaļējo un savstarpēji saistīto poru struktūru un to izmēriem. Ar šo metodi iespējams iegūt paraugus ar porainību līdz 75% (50 - 75%), tilpummasu 0,56 - 1,36 g/cm³. Kā liecina iegūtie pētījuma rezultāti, pie šādas porainības spiedes stiprība ir 1,00 - 1,89 MPa un elastības modulis 38 - 45 MPa.

Pētīto biokeramikas paraugu poru struktūra, kas iegūta ar polimēru prekursoru piesūcināšanas metodi, ir līdzīga spongiozā kaula poru struktūrai.

Novērtējot iepriekš eksperimentāli pētīto poraino polimēru prekursoru keramiku iegūšanu un paraugu īpašības, ir pamats secināt, ka materiāli ir piemērojami porainu keramisko implantu ieguvei, piemēram, kā pildvielas kaulaudu defektu novēršanai, porainu pamatņu izgatavošanai un tālāku pētījumu veikšanai ar zāļu izdalīšanu un šūnu pētījumiem.

Kā trūkums jāmin porainas polimēru prekursoru keramikas nevienmērīga piesūcināšanās ar keramikas šlikeri visā materiāla tilpumā. Kā redzams 2.6. attēlā polimēru prekursoru keramikai poru izvietojums parauga vidū ir blīvāks nekā gar parauga malām. Tas norāda uz nepieciešamību pilnveidot piesūcināšanas tehnoloģiju.

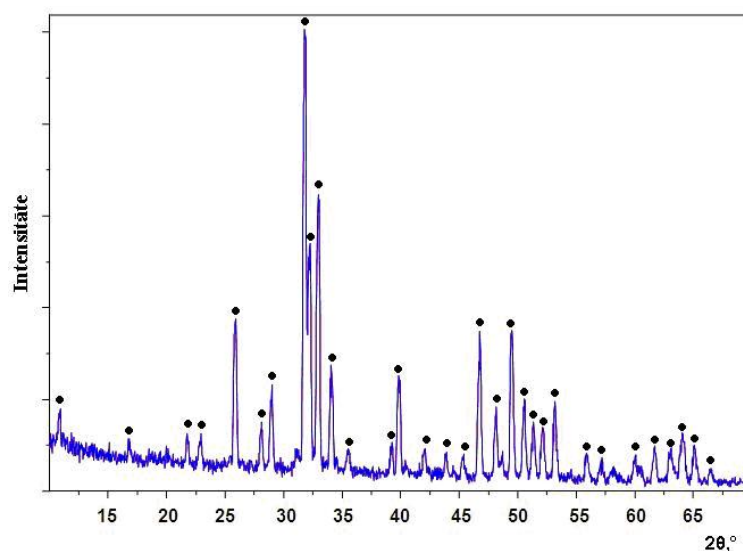


2.6. att. Polimēru prekursoru keramika (optiskais mikroskops)
(uz griešanas iekārtas sagatavota parauga virsmas struktūra)

3. Ar liešanas paņēmienu iegūtās porainās keramikas struktūras raksturojums un īpašību izvērtējums

Paraugu sērijām B, kas izgatavotas ar liešanas paņēmienu, pētīts fāzu sastāvs, mikrostruktūra, fizikāli - mehāniskās īpašības.

Pēc termiskās apstrādes (1150°C) formās lietiem porainas keramikas paraugiem, kuros kā putojošs poru veidojošs aģents izmantots NH_4HCO_3 , difraktogramma parāda, ka analizētā keramika atbilst HAp kristāliskajai fāzei (ICDD datu bāzes nr. 01-076-0694). Difraktogrammā iezīmējas HAp trīs raksturīgākie, intensīvākie maksimumi pie 31.74° , 32.18° , $32.86^{\circ} 2\theta$ un viens maksimums pie $25.88^{\circ} 2\theta$ (3.1. att.).

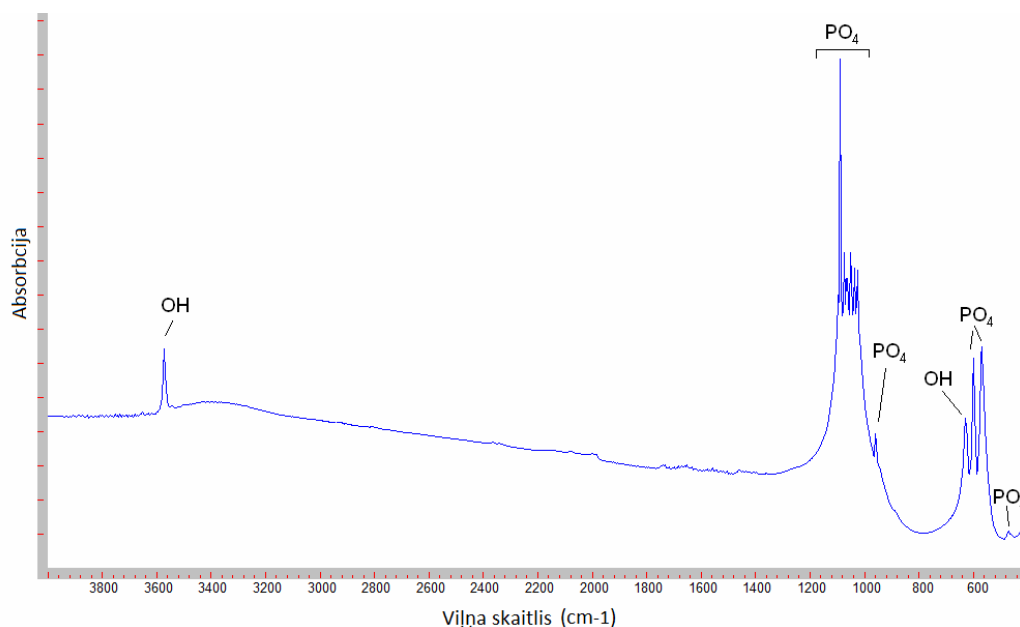


3.1. att. Formās lietas porainas keramikas XRD difraktogramma

● – HAp rentgendifrakcijas maksimums

Izvērtējot šīs pašas paraugu sērijas FT-IR spektrogrammu (3.2. att.), konstatētas HAp fāžu sastāvam raksturīgās funkcionālo grupu absorbcijas joslas, kas korelē ar XRD

rezultātiem. HAp fāzei raksturīgās OH⁻ funkcionālās grupas skaidri iezīmējas pie 3572 cm⁻¹ un 631 cm⁻¹. Kā arī HAp fāzei raksturīgās PO₄³⁻ grupu svārstības pie 1160-1000 cm⁻¹, 961 cm⁻¹, 601 cm⁻¹, 571 cm⁻¹ un 474 cm⁻¹.



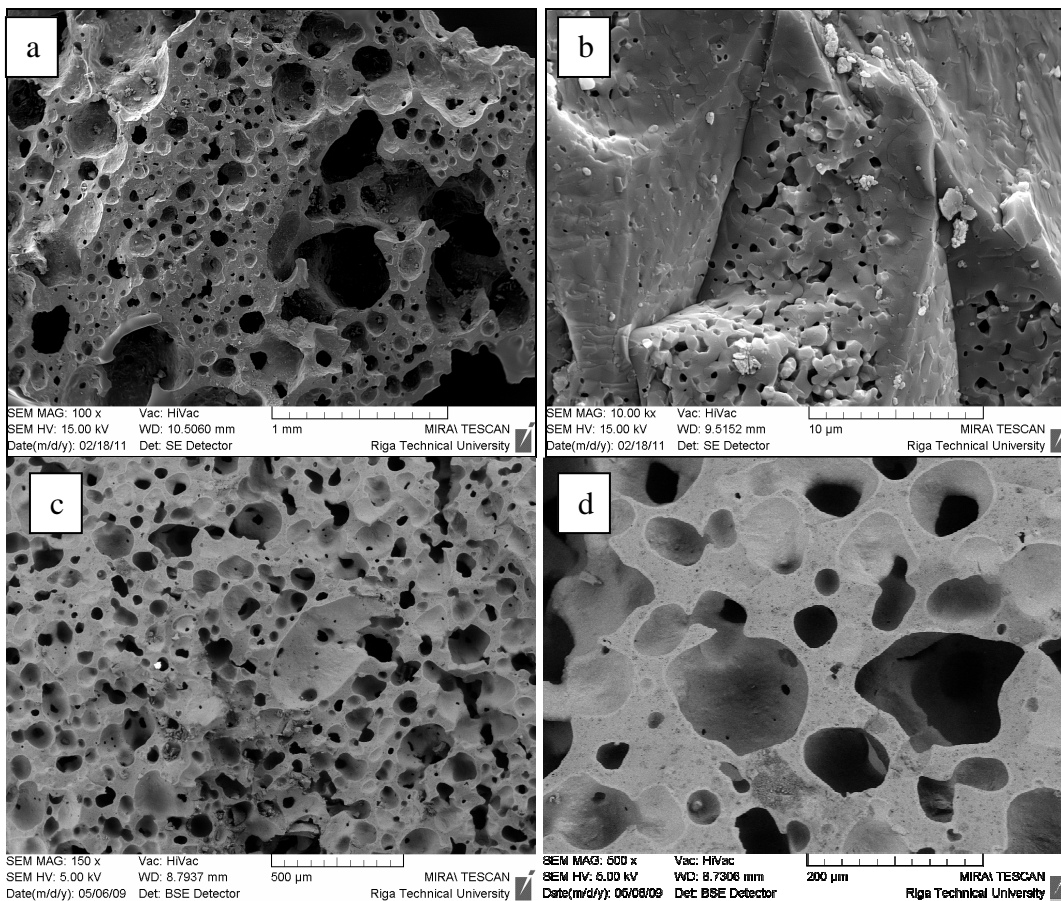
3.2. att. Formās lietas porainas keramikas FT-IR spektrogramma

Pēc iegūtajiem XRD un FT-IR datiem var secināt, ka, saķepinot formās lietas keramikas paraugus, kā vienīgā kristāliskā fāze konstatēts HAp. Saistvielas, piedevas jeb poru veidotāji sadalās un izdeg, neietekmējot un neizmainot materiālu ķīmisko un fāzu sastāvu.

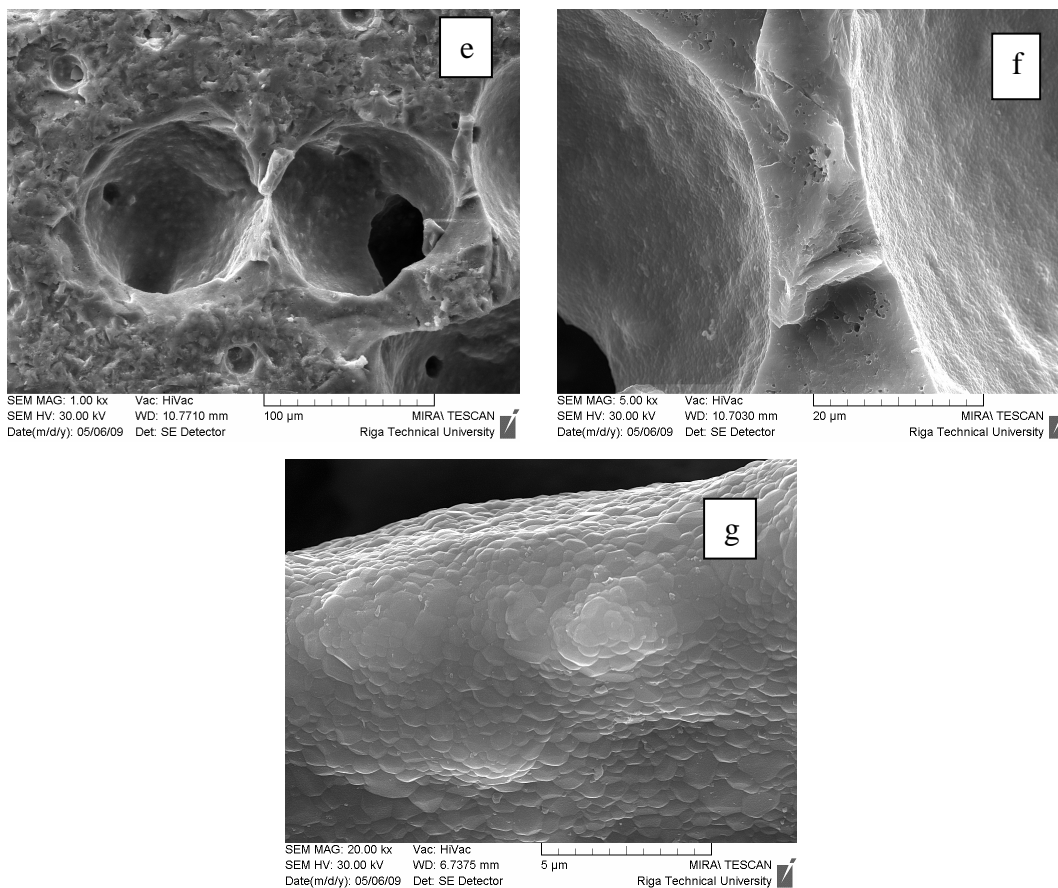
Formās lietai porainai keramikai pētīta tās mikrostruktūra: poras, to savstarpējais novietojums, kā arī raksturotas poru sienīņas, izmantojot skenējošo elektronu mikroskopiju. Pētījumos konstatēts, ka keramikai raksturīga poraina, tilpumā nehomogēna struktūra ar atvērtām, savstarpēji savienotām multiizmēru porām (diapazons 50 - 600 μm), virsmas tekstūra raupja, neviendabīga (3.3. att. un 3.4. a), c), d) att.). Savukārt uz parauga virsmas un poru sienās (3.4. b), d) att.) novērojamas mezoporās (2 - 50 μm) un makroporās < 2 μm. Blīva poru sienīņa uzskatāmi parādīta 3.5. e), f) att.. Lielāko daļu poru sienas laukuma sedz ieapaļu formu graudi. Graudu robežvirsmas vāji izteiktas, tomēr tās saglabājas. To izmēri ir robežās no 200 nm - 1 μm ((3.5. g) att.).



3.3. att. SEM mikrofotogrāfija: formās lieta poraina keramika
(paraugs pēc žāvēšanas 120°C)



3.4. att. Formās lietas porainas keramikas mikrostrukturās SEM mikrofotogrāfijas



3.5. att. SEM mikrofotogrāfijas: formās lietās porainas keramikas poru sienas

Formās lietās porainas keramikas paraugiem noteikts termiskais sarukums, atvērtā porainība, tilpummasa atbilstoši standartiem. Iegūtie rezultāti apkopoti 3.1. tabulā.

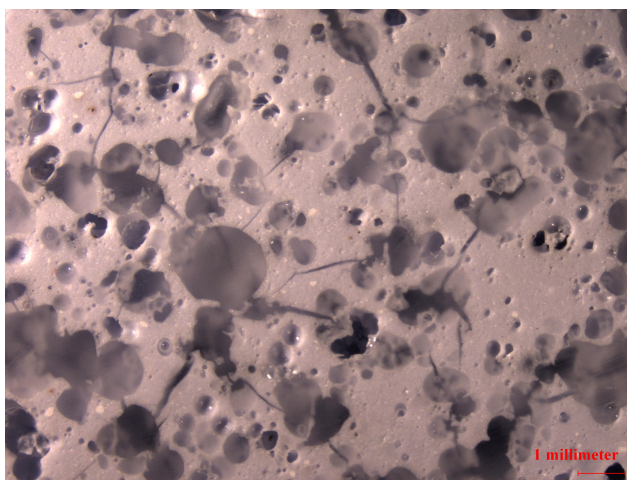
3.1. tabula

Ar liešanas paņēmieni iegūtās porainās keramikas fizikāli/ mehāniskās īpašības

	Fizikāli/mehāniskās īpašības
Paraugu sērijas	B
Temperatūra, °C	1150
Atvērtā porainība, %	55 - 60
Tilpummasa, g/ cm ³	1,10 - 1,02
Spiedes stiprība, MPa	7 - 10
Elastības modulis starp sprieguma līmeni 1,0 un 1,1, MPa	118 - 135
Termiskais sarukums, %	65 - 69

Porainības un šķietamā blīvuma jeb tilpummasas rezultātu izvērtējums liecina, ka ar liešanas paņēmieni keramikas paraugu struktūras veidošanās procesā palielinoties porainībai, samazinās tilpummasa.

Apkopojot iegūtos rezultātus ir secināms, ka paraugu atvērtās porainības skaitliskā vērtība ir no 55 - 60%, spiedes stiprības rādītāji ir 7 - 10 MPa ar tilpummasu 1,10 - 1,02 g/cm³. Keramikas sarukums pēc apdedzināšanas 1150°C ir 65 - 69%, kas veicina poru un tās sasaistošo kanālu un kakliņu izmēru samazināšanos. Tas varētu būt izskaidrojams ar to, ka, paaugstinoties temperatūrai, notiek intensīvāks keramikas saķepšanas process, par ko liecina arī pieaugošās sarukuma vērtības. Formās lietai porainai keramikai raksturīga poraina, tilpumā nehomogēna struktūra ar atvērtām, savstarpēji savienotām multiizmēru porām. Ar pielietoto liešanas tehnoloģiju nav iespējams nodrošināt poru homogēnu veidošanos visā materiāla tilpumā. Kā trūkums formās lietai porainai keramikai jāmin plaisu veidošanās. Piemēram, lielas atsevišķas poras, daļiņu izmēru segregācija un apgabali ar atšķirīgu blīvumu, katrs no šiem defektiem var radīt pamatu plaisāšanai, iekšējo spriegumu koncentrēšanai, kas savukārt var radīt nevēlamas pārmaiņas žāvēšanas un saķepšanas laikā (3.6. att.). Plaisu novēršanu varētu veikt ar detalizētas termiskās apstrādes izvērtēšanu.



3.6. att. Ar liešanas paņēmieni iegūtas porainas keramikas mikrostruktūra

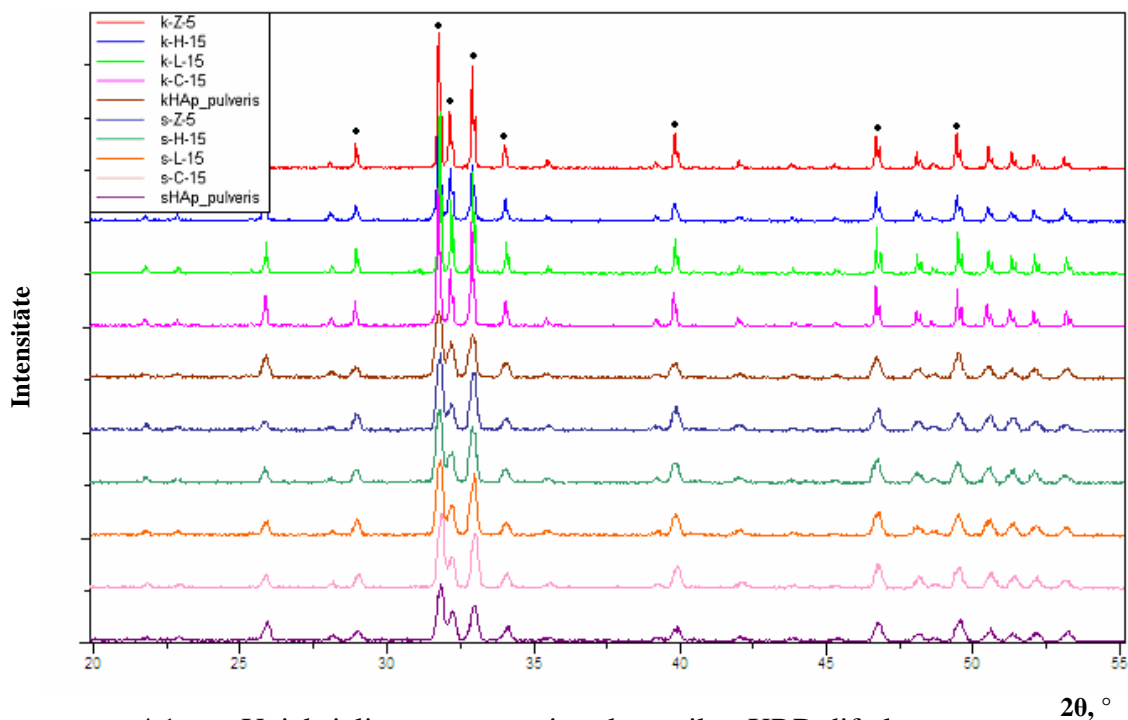
Novērtējot formās lietas keramikas struktūru un īpašības ir pamats secināt, ka šī metode ir piemērota porainu keramisko implantu ieguvei, piemēram, kā pildvielas kaulaudu defektu novēršanai, porainu pamatņu izgatavošanai un tālāku pētījumu veikšanai ar zāļu izdalīšanu un šūnu pētījumiem.

4. Uniaksiāli presētas porainas keramikas struktūras raksturojums un īpašību izvērtējums

Paraugu sērijām, kas izgatavotas uz komerciālā un sintezētā HAp bāzes ar uniaksiālo presēšanas paņēmienu, pētīti fāzu sastāvi, porainas keramikas mikrostruktūra, fizikāli - mehāniskās īpašības.

Fāzu sastāva raksturojums

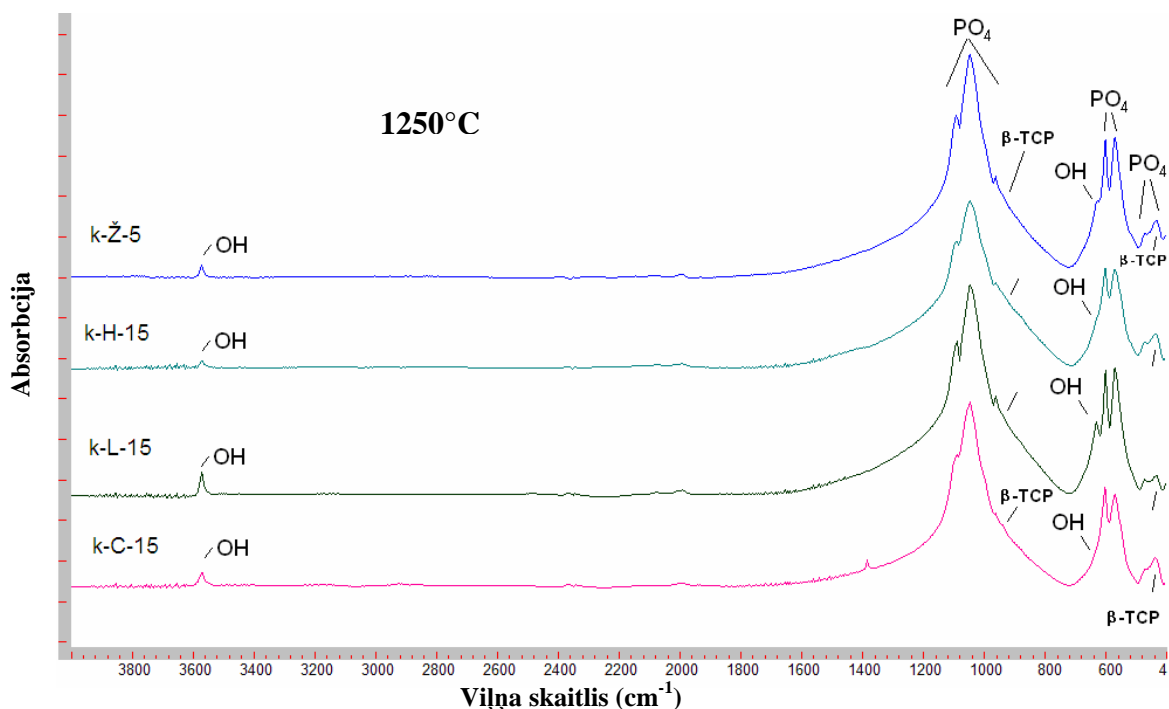
Ekspērimētāli iegūtās keramikas sastāviem uz komerciālā HAp bāzes, kā arī sastāviem uz sintezētā HAp bāzes ar poru piedevu saturu prespulverī (5, 10, 15 masas %), pēc termiskās apstrādes 1100 - 1250°C ar intervālu 50°C, kristālisko fāžu veidošanās procesu pētījumi liecina, ka pamatā novērojamās absorbcijas joslas ir raksturīgas HAp fāzei (ICDD datu bāzes nr. 01-076-0694). Visiem keramikas sastāviem uz sintezētā HAp bāzes difraktogrammu maksimumi ir mazāk intensīvi un plati, kas liecina par paraugu smalkkristāliskumu. Kā piemērs parādīti pēc termiskās apstrādes 1250°C iegūtās keramikas sastāvi uz komerciālā un sintezētā HAp bāzes, ar vislielāko poru piedevu saturu prespulverī, kas salīdzināti ar komerciālā un sintezētā HAp pulvera rentgenogrammām (4.1. att.). Pēc fāžu analīzes rezultātiem konstatēta sakritība, kas atbilst HAp kristāliskajai fāzei (ICDD datu bāzes nr. 01-076-0694).



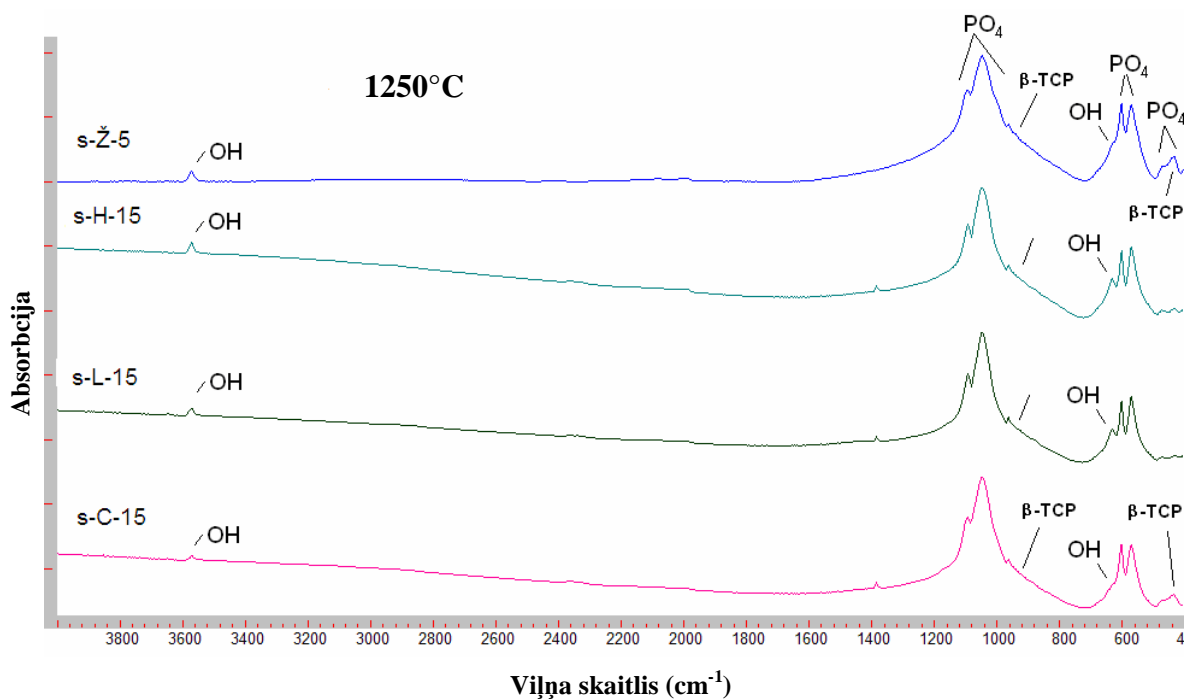
4.1. att. Uniaksiāli presētas porainas keramikas XRD difraktogrammas

• - HAp rentgendifrakcijas maksimumi

Eksperimentāli iegūtās keramikas sastāviem uz komerciālā HAp bāzes, kā arī sastāviem uz sintezētā HAp bāzes ar poru piedevu saturu prespulverī (5, 10, 15 masas %), pēc termiskās apstrādes 1100 - 1250°C ar intervālu 50°C, izvērtējot FT-IR spektrogrammas, konstatē HAp raksturīgās funkcionālo grupu absorbcijas joslas. Pie 1200°C FT-IR spektrogrammas raksturojas ar HAp fāzes termālas dekompozīcijas sākumu un otras fāzes β -TCP veidošanos. Kā piemērs parādīti pēc termiskās apstrādes 1250°C iegūtās keramikas sastāvi uz komerciālā (4.2. att.) un sintezētā (4.3. att.) HAp bāzes, ar vislielāko poru veidotāju daudzumu prespulverī. Izvērtējot FT-IR spektrogrammas, konstatē HAp fāžu sastāvu, kā arī β -TCP fāžu sastāvām raksturīgās funkcionālo grupu absorbcijas joslas, par ko liecina PO_4^{3-} grupu spektrālo joslu paplašināšanās. HAp fāzei raksturīgās OH funkcionālās grupas iezīmējas pie 3572 cm^{-1} un 631 cm^{-1} . Uz HAp fāzes dehidroksilāciju temperatūras ietekmē norāda OH maksimumu intensitātes samazināšanās. OH saite pie 631 cm^{-1} ir ļoti jūtīga pret temperatūras izmaiņām salīdzinot ar OH saiti pie 3572 cm^{-1} . HAp fāzei raksturīgās PO_4^{3-} funkcionālo grupu svārstības iezīmējas pie 1090 un 1047 cm^{-1} , 961 cm^{-1} , 601 cm^{-1} , 571 cm^{-1} un 474 cm^{-1} un β -TCP fāzei raksturīgās PO_4^{3-} funkcionālo grupu svārstības pie 1210 cm^{-1} , 1120 cm^{-1} , 972 cm^{-1} , 946 cm^{-1} un 434 cm^{-1} .



4.2. att. Uniaksiāli presētas porainas keramikas FT-IR spektrogrammas

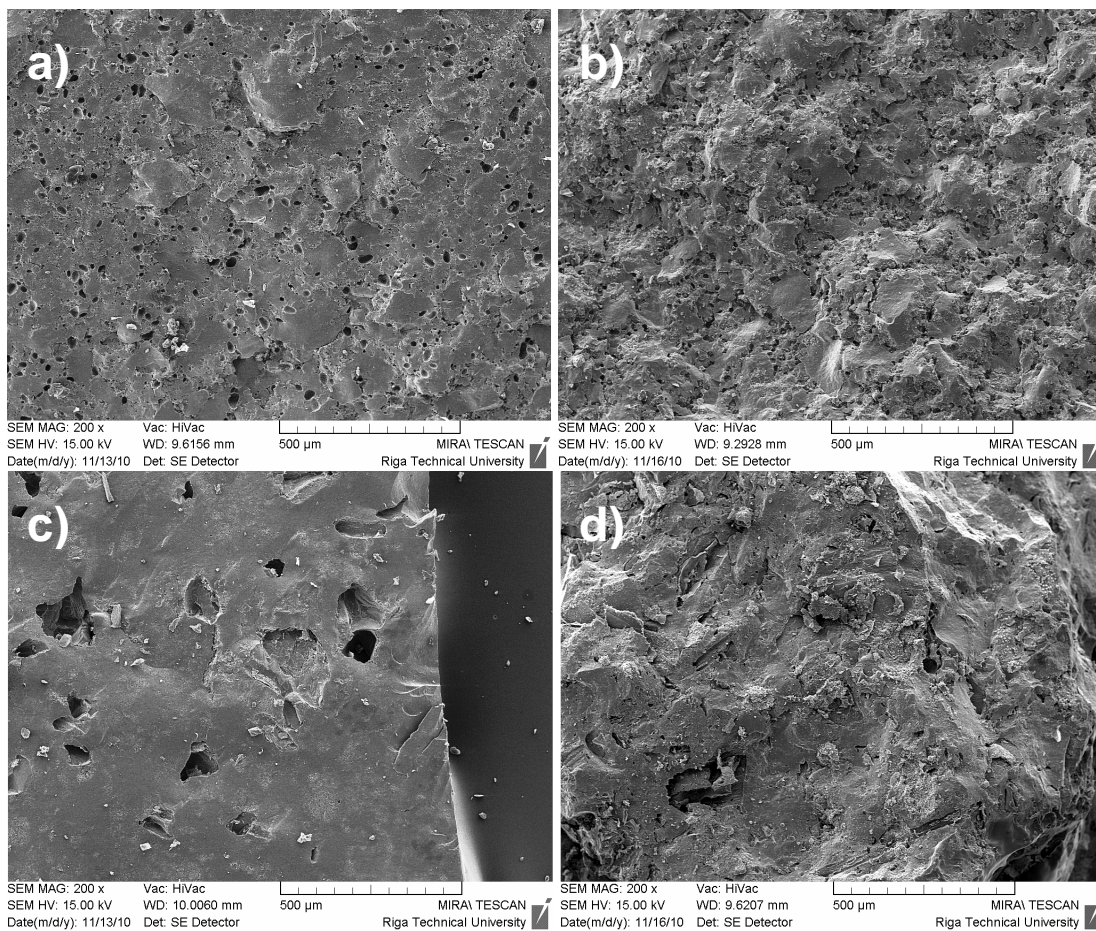


4.3. att. Uniaksiāli presētas porainas keramikas FT-IR spektogrammas

Pēc iegūtajiem XRD un FT-IR datiem var secināt, ka apdedzināšanas procesā uniaksiāli presētas porainas keramikas paraugus saistvielas, poru veidotāji sadalās un izdeg, neietekmējot un neizmainot materiālu ķīmisko un fāzu sastāvu.

Poru struktūras raksturojums

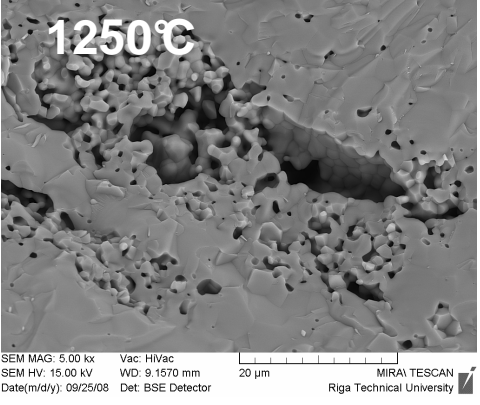
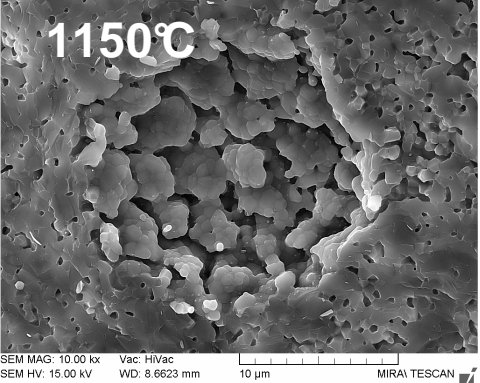
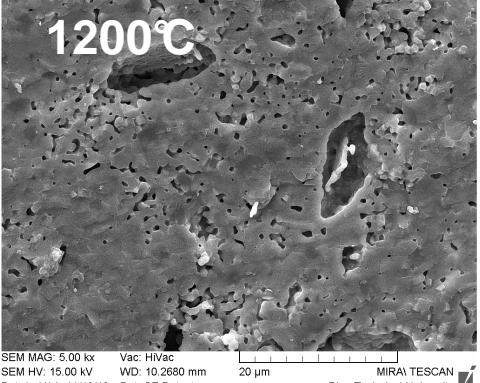
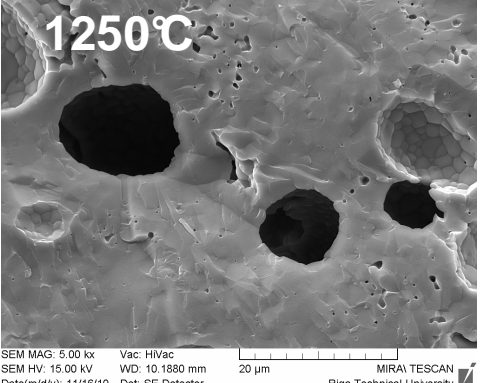
Uniaksiāli presētai porainai keramikai uz mikrostruktūras pētījumu pamata iegūta informācija par porainas keramikas struktūru, poru morfoloģiju, to raksturu un izvietojumu atkarībā no pievienotā poru veidotāja (želatīna, likopodija, hitīna, cietes). Virsmas struktūrai ir svarīga nozīme, jo raupja virsma un savstarpēji saistītas poras nodrošina šūnu spēju pieķerties keramikas virsmai, lai šūnas varētu infiltrēties porās. Izvērtējot uniaksiāli presētās porainās keramikas sastāvu virsmas struktūru (4.4. att.) uz komerciālā un sintezētā HAp bāzes, kur kā poru veidotāji izmantoti - ciete, likopodijis, želatīns, hitīns, var secināt, ka ir iegūta raupja, nehomogēna virsmas struktūra. Pielietoto poru veidotāju ietekmē keramikas mikrostruktūrā konstatējamas dažādu izmēru un formas poras, kas atkarīgas no poru veidotāju masas daudzuma, apdedzināšanas temperatūras un keramiskā materiāla veidojošās pamatkomponentes (komerciālais vai sintezētais HAp) (4.1. tab.).



4.4. att. Uniaksiāli presētas porainas keramikas tekstūra, kur kā poru veidotāji izmantoti: a) ciete, b) likopodijs, c) želatīns, d) hitīns

Poru raksturojums dots, izvērtējot uniaksiāli presētas porainas keramikas sastāvus uz komerciālā un sintezētā HAp bāzes, kur kā poru veidotāji izmantoti - ciete, likopodijs, želatīns, hitīns.

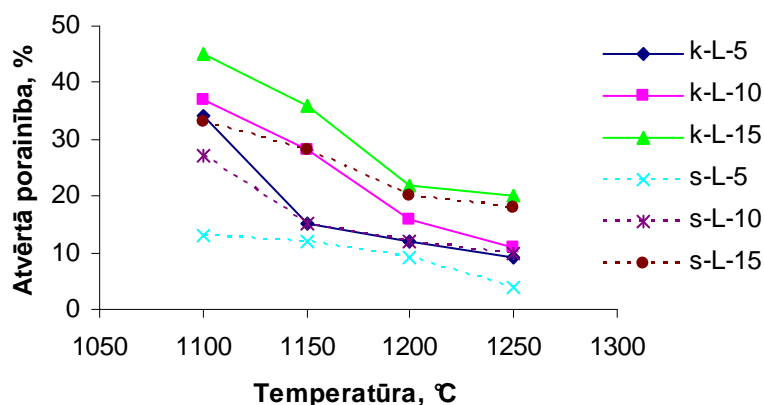
Poru raksturojums

Paraugu sērijas	Apdedzināšanas temperatūras 1100, 1150, 1200, 1250°C	Mikrofotogrāfijas: mezoporas un mikroporas
k-Ž-5 s-Ž-5	Multiizmēru, neregulāras formas poras: makroporu izmēri ir robežās no 50 - 350 μm, mezoporu izmēri ir robežās no 2 - 50 μm, vaļējas necaurejošas poras, uz virsmas un poru sienās ir vaļējas, caurejošas mikroporas < 2 μm.	
k-L-5, 10, 15 s-L-5, 10, 15	Monoizmēru, ieapaļas (globulu) poras, mezoporu izmēri ir robežās no 17 - 22 μm, vaļējas necaurejošas poras, uz virsmas un poru sienās ir vaļējas, caurejošas mikroporas < 2 μm.	
k-H-5, 10, 15 s-H-5, 10, 15	Multiizmēru, neregulāras formas poras: makroporu izmēri ir robežās no 50 - 200 μm, mezoporu izmēri ir robežās no 2 - 50 μm, vaļējas caurejošas un daļēji caurejošas poras, uz virsmas un poru sienās ir vaļējas, caurejošas mikroporas < 2 μm.	
k-C-5, 10, 15 s-C-5, 10, 15	Multiizmēru, ieapaļas poras, mezoporu izmēri ir robežās no 2 - 45 μm, vaļējas necaurejošas un daļēji caurejošas kanālu veidojošas poras, uz virsmas un poru sienās ir vaļējas, caurejošas mikroporas < 2 μm.	

Dažādi tehnoloģiskie procesi un to parametri, piemēram, saķepšanas temperatūra, pievienotās piedevas, ietekmē porainas keramikas mikrostruktūru, porainību un mehāniskās īpašības. Eksperimentāli fizikāli - mehānisko īpašību, un porainas keramikas mikrostruktūras pētījumi izvērtēti katrai porainas keramikas paraugu sērijai, kas iegūta ar poru veidotāju likopodiju, cieti, hitīnu, želatīnu.

Poraina keramika, kas iegūta ar poru veidotāju likopodiju

Apdedzināšanas paraugu temperatūru diapazonā no 1100°C līdz 1250°C ar intervālu 50°C, tilpummasa porainajiem keramikas paraugiem k-L-5, 10, 15 masas % ir robežās no 1,49 - 2,58 g/cm³, savukārt s-L-5, 10, 15 masas % ir diapazonā 1,58 - 2,89 g/cm³. Palielinot poru veidojošās piedevas daudzumu no 5 līdz 15 masas %, samazinās apdedzināto paraugu tilpummasa no 2,58 - 1,49 g/cm³ komerciālajam HAp, bet no 2,89 - 1,58 g/cm³ - sintezētajam HAp. Samazinājums izskaidrojams ar to, ka pievienotā poru veidotāja likopodija pieaugošais daudzums efektīvāk aktivizē poru veidošanos gan keramikas sastāvos ar komerciālo HAp, gan arī ar sintezēto HAp. To apliecina arī atvērtās porainības izmaiņu likumsakarības (4.5. att.). Jo lielāks ir pievienotā likopodija daudzums, jo lielāka ir atvērtā porainība. To ietekmē arī paraugu apdedzināšanas temperatūra (4.5. att.).

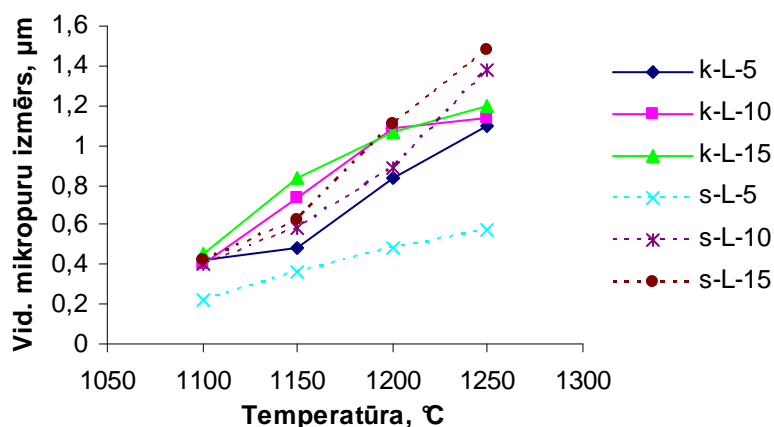


4.5. att. Atvērtās porainības atkarība no pievienotā likopodija daudzuma un paraugu apdedzināšanas temperatūras

Keramikas sastāviem uz komerciālā HAp bāzes, kas apdedzināti 1100°C temperatūrā, atvērtā porainība samazinās no 45% līdz 33%, samazinoties ievadītajam likopodija daudzumam no 15% līdz 5%. Keramikas sastāviem uz sintezētā HAp bāzes, kas apdedzināti 1100°C temperatūrā, atvērtā porainība samazinās no 33% līdz 13%, samazinoties ievadītajam likopodija daudzumam no 15% līdz 5%. Paaugstinot paraugu apdedzināšanas temperatūru,

konstatēts, ka samazinās arī atvērtā porainība. Visintensīvākā atvērtās porainības samazināšanās novērojama temperatūru intervālā 1100 - 1200°C, kas izskaidrojams ar paraugu kristālisko daļiņu sablīvēšanos, atvērtu poru aizpildīšanos, jo poras saķepšanas procesā tiek izspiestas no paraugu tilpuma. Kā poru veidotāju izmantojot 5% likopodiju, sintezētajos HAp keramiskajos sastāvos, atvērtās porainības izmaiņas temperatūru intervālā 1100 - 1250°C ir nenozīmīgas un samazinās no 13% līdz 4%.

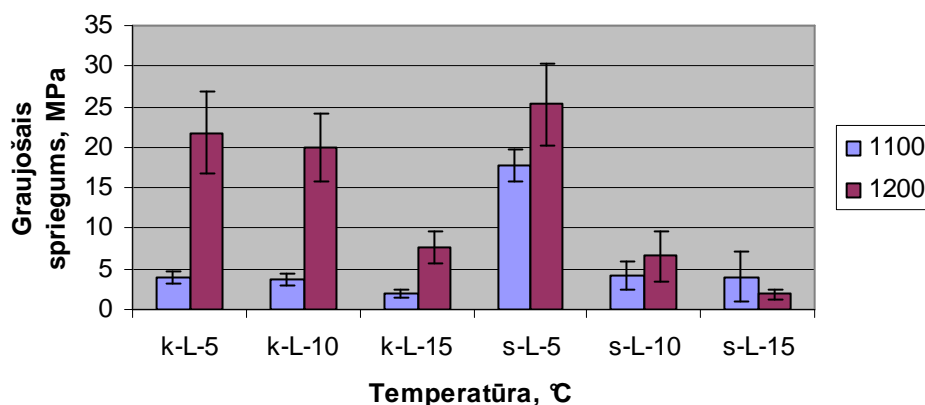
Ekspimentāli konstatētas arī sakarības starp vidējo mikroporu izmēru, poru veidojošā aģenta - likopodija daudzumu un apdedzināšanas temperatūru (4.6. att.). Ar lielāku vidējo mikroporu izmēru 1,48 μm raksturojas keramiskie sastāvi uz sintezētā HAp bāzes ar 15% likopodija kā poru veidojošā aģenta piedevu apdedzināšanas temperatūrā 1250°C. Samazinoties poru veidojošā aģenta daudzumam līdz 5%, samazinās arī vidējais mikroporu izmērs līdz 0,4 μm (1250°C). Paaugstinot apdedzināšanas temperatūru no 1100 līdz 1250°C palielinās arī vidējais mikroporu izmērs. Nenozīmīgas šīs izmaiņas novērojamas keramikas sastāviem uz sintezētā HAp bāzes ar 5% likopodija piedevu.



4.6. att. Vidējā mikroporu izmēra atkarība no pievienotā likopodija daudzuma un paraugu apdedzināšanas temperatūras

Keramisko materiālu mikrostruktūra, tās porainība (daudzums un izmēri) vistiešāk ietekmē šo materiālu mehāniskās īpašības. Nosakot graužošo spriegumu rādītājus četrpunktu liecē konstatēts (4.7. att.), ka tie ir augstāki sastāviem, kas apdedzināti 1200°C temperatūrā nekā tiem keramikas sastāviem, kas apdedzināti zemākā temperatūrā. Tā, piemēram, sastāviem uz komerciālā HAp bāzes graužošais spriegums liecē ir $21,81 \pm 5,13$ MPa, savukārt keramikas sastāviem uz sintezētā HAp bāzes, kas apdedzināti 1200°C tas ir $25,28 \pm 5,11$ MPa. Pie 1100°C apdedzināto paraugu graužošie spriegumi liecē komerciālajiem sastāviem samazinās līdz $1,97 \pm 0,52$ MPa, bet sintezētā HAp apdedzinātiem paraugiem - līdz $4,02 \pm$

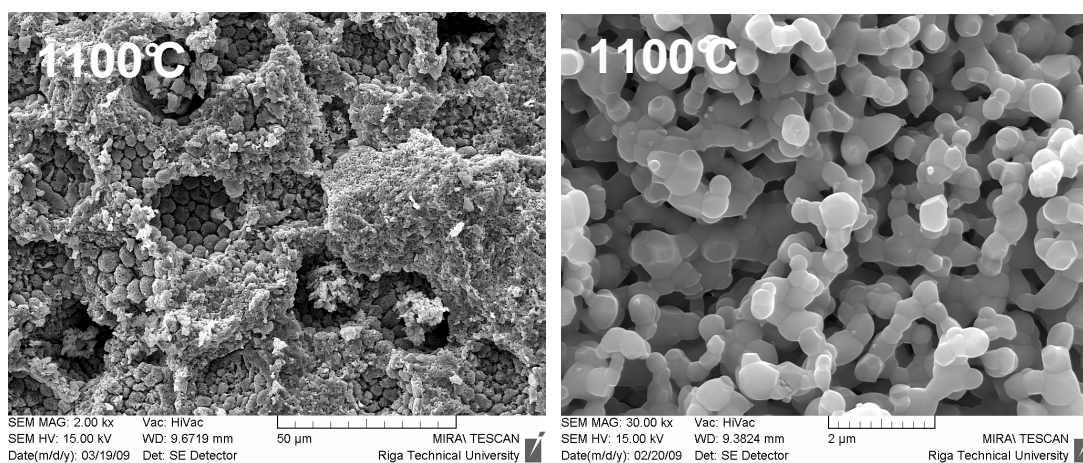
3,05 MPa. Graujošo spriegumu rādītāju palielināšanās izskaidrojama ar keramisko paraugu porainības samazināšanos, kas sekmē blīvuma palielināšanos. To apliecina arī fakts, ka keramikas sastāvs uz sintezētā HAp bāzes ar 5% likopodija piedevu, kas raksturojas ar viszemāko porainību un minimāliem mikroporu izmēriem, uzrāda visaugstāko lieces pretestību - $25,28 \pm 5,11$ MPa paraugiem, kas apdedzināti 1200°C . Eksperimentālie rezultāti ir pamatā secinājumam, ka jo lielāks ir ievadītā likopodija daudzums keramikas masas sastāvā, jo lielāka ir porainība, bet zemāka lieces pretestība. Keramikas sagraušanas spriegums liecē pieaug, paaugstinot apdedzināšanas temperatūru, kas izskaidrojams ar blīvuma palielināšanos un porainības samazināšanos.



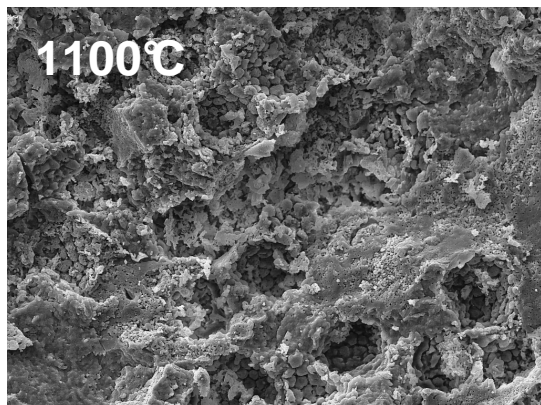
4.7. att. Graujošā sprieguma atkarība no pievienotā likopodija daudzuma un paraugu apdedzināšanas temperatūras

Šai likumsakarībai neatbilst sastāvs s-L-15, kur pie saķepšanas temperatūras 1100°C lieces stiprība ir $4,02 \pm 3,05$ MPa, bet pie 1200°C graujošā sprieguma rādītāji samazinās, lieces stiprība samazinās līdz $1,85 \pm 0,68$ MPa. Novērojums izskaidrojams ar to, ka sastāvs raksturojas ar lielu atvērto porainību - 20% un lieliem mikroporu izmēriem, kas sasniedz $1,5 \mu\text{m}$ (4.5. att. un 4.6. att.), kā arī keramikas mikrostruktūru, kurā intensīva un nehomogēna graudu augšana (izmēri sasniedz 1.08 MPa) var būt par iemeslu lieces stiprības rādītāju samazinājumam, jo keramika maz saķepusi (4.8. att. 1200°C s-L-15). Salīdzinot mehāniskos rādītājus liecē, var secināt, ka iemesls mehānisko īpašību samazināšanai ir keramikas saķepšanas atšķirības, porainības palielināšanās un lieli mikroporu izmēri. Termiskais sarukums uz komerciālā HAp bāzes ar 5, 10 un 15 masas % likopodija piedevu ir diapazonā 40 - 67% un paraugiem uz sintezētā HAp bāzes ar 5, 10 un 15 masas % likopodija piedevu ir 60 - 70%. Lielāks sarukums ir paraugiem, kuros ievadīts lielāks likopodija daudzums un kuri apdedzināti augstākā temperatūrā.

Iegūtās keramikas mikrostruktūras lūzuma vietas pētītas, izmantojot skenējošo elektronu mikroskopiju. Izvēlētie paraugi uzskatāmāk parāda virsmas mikrostruktūru saķepšanas procesa rezultātā pie temperatūrām 1100°C un 1200°C. Vidējie mezoporu izmēri iegūtajai porainajai keramikai temperatūru diapazonā no 1100 - 1250°C ar intervālu 50°C ir robežās no 22 - 17 μm, ar tendenci poru izmēriem samazināties, paaugstinoties saķepšanas temperatūrām. Saķepšanas laikā poras ir saglabājušas poru veidotājam - likopodijam raksturīgo daļiņu struktūru un formu (skat. nodaļā „Materiāli un metodes” 2. punktā 2.4. att.). Keramikai raksturīga raupja un nehomogēna virsmas struktūra ar ieapaļām (globulas veida) monoizmēra porām. Globulās un uz paraugu virsmas novērojamas savstarpēji savienotas mikroporas, kuru izmēri atkarībā no pievienotā likopodija daudzuma k-L-5, 10 un 15 masas % ir robežās no 0,40 - 1,33 μm un robežās no 0,40 - 1,48 μm s-L-5, 10, 15 masas % (4.6. att.). Graudu izmērs k-L-5, 10, 15 masas % un s-L-5, 10, 15 masas % ir robežās no 0,4 - 1,6 μm. Vidēji poru izmēru palielināšanās, graudu augšana un sekojoša kopējās poru virsmas samazināšanās un keramikas sablīvēšanās notiek vienlaicīgi ar apdedzināšanas temperatūras paaugstināšanu. Pie 1100°C k-L-10 paraugiem starpgraudu robežvirsmas vāji izteiktas, tomēr saglabājas, savukārt s-L-10 struktūrā konstatējami blīvi saķepuši graudu apgabali. Pie 1200°C k-L-10 paraugiem starpgraudu robežvirsmas ir izzudušas, keramika salīdzinoši ir daudz labāk sablīvējusies. Paraugiem s-L-10 starpgraudu robežvirsmas saglabājas, tomēr keramika salīdzinoši ir daudz labāk sablīvējusies. Līdz ar to grauļošā sprieguma rādītāji liecē palielinās. Izņēmums ir paraugi s-L-15. Šo paraugu mikrostruktūru veido noapaļotas formas kristālisku graudu aglomerāti un nevienmērīgi sadalītas dažādu izmēru un formu poras.



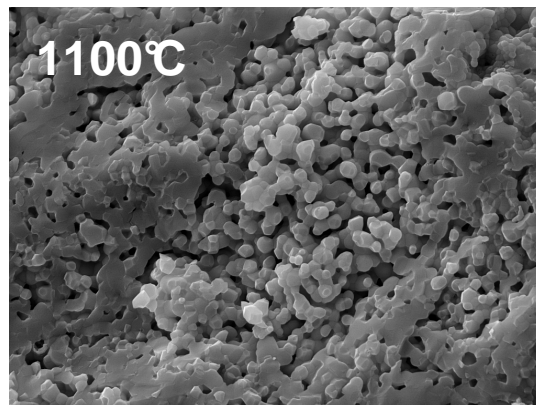
k-L-10



SEM MAG: 2.00 kx Vac: HiVac
SEM HV: 15.00 kV WD: 9.6336 mm
Date(m/d/y): 08/27/10 Det: SE Detector

50 μ m

MIRAI TESCAN
Riga Technical University

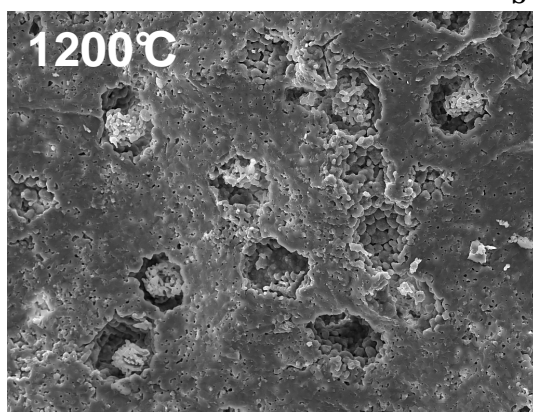


SEM MAG: 15.00 kx Vac: HiVac
SEM HV: 15.00 kV WD: 9.6438 mm
Date(m/d/y): 08/27/10 Det: SE Detector

5 μ m

MIRAI TESCAN
Riga Technical University

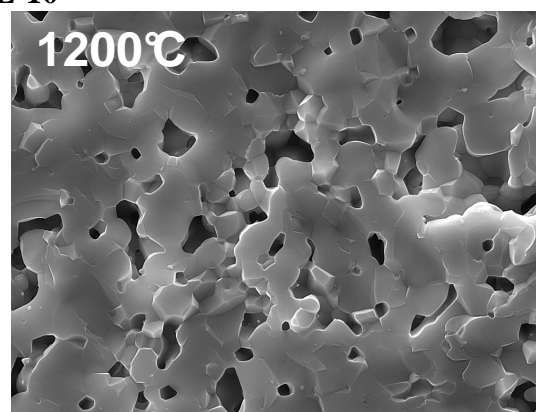
S-L-10



SEM MAG: 2.00 kx Vac: HiVac
SEM HV: 15.00 kV WD: 8.7224 mm
Date(m/d/y): 02/20/09 Det: SE Detector

50 μ m

MIRAI TESCAN
Riga Technical University

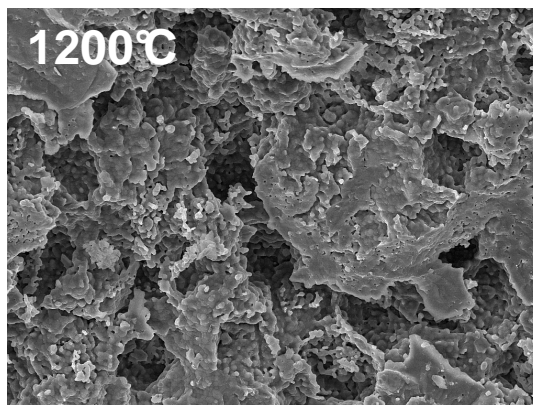


SEM MAG: 15.00 kx Vac: HiVac
SEM HV: 15.00 kV WD: 8.6887 mm
Date(m/d/y): 02/20/09 Det: SE Detector

5 μ m

MIRAI TESCAN
Riga Technical University

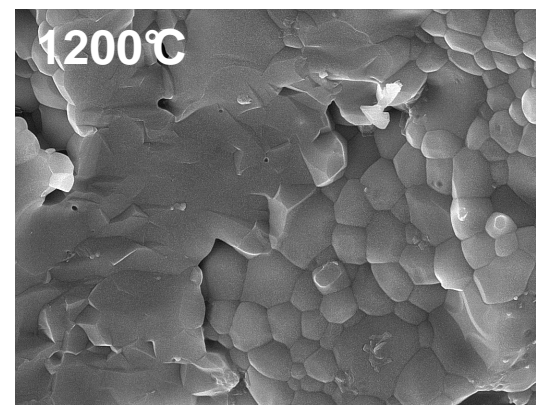
k-L-10



SEM MAG: 2.00 kx Vac: HiVac
SEM HV: 15.00 kV WD: 10.4490 mm
Date(m/d/y): 11/13/10 Det: SE Detector

50 μ m

MIRAI TESCAN
Riga Technical University

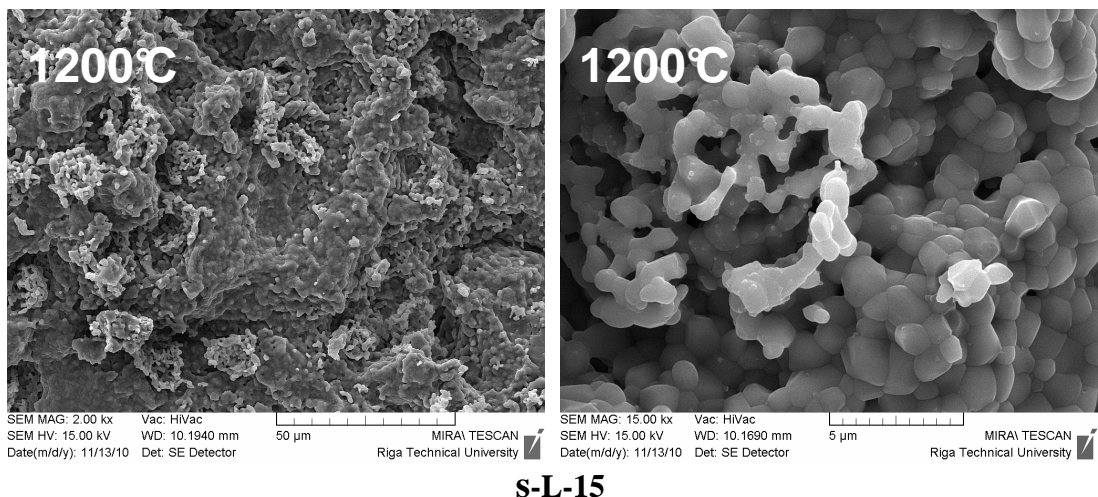


SEM MAG: 15.00 kx Vac: HiVac
SEM HV: 15.00 kV WD: 10.4310 mm
Date(m/d/y): 11/13/10 Det: SE Detector

5 μ m

MIRAI TESCAN
Riga Technical University

S-L-10



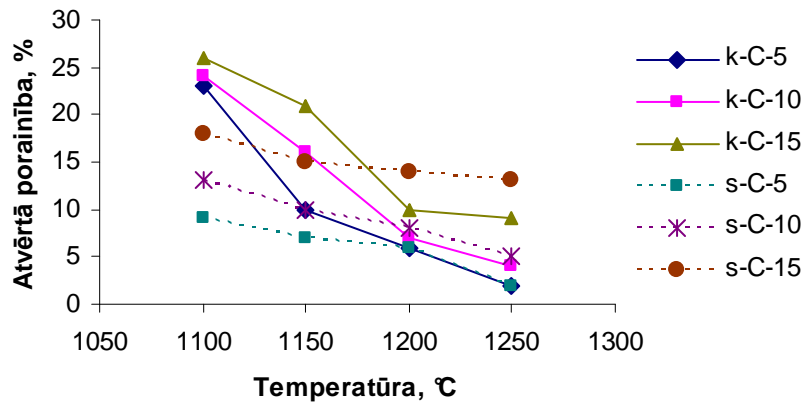
s-L-15

4.8. att. Ar likopodiju veidotas porainas keramikas lūzumu vietu SEM mikrofotogrāfijas

Poraina keramika, kas iegūta ar poru veidotāju cieti

Šo sastāvu izgatavošanai, tāpat kā iepriekš, izmantoti dažādu ražotāju HAp, kas atšķiras ar to, ka sastāvos kā poru veidojošā piedeva izmantota ciete (5, 10, 15 masas %). Ievadot keramikas masu sastāvā kā poru veidotāju cieti, konstatētas īpašību izmaiņu analogiskas likumsakarības kā rādījumā, ja masu sastāvā kā poru veidojošo aģentu ievada likopodiju.

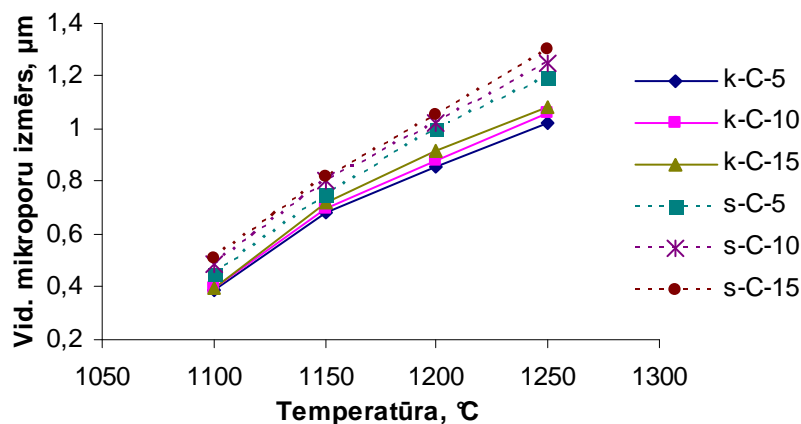
Konstatēts, ka temperatūru diapazonā no 1100 - 1250°C ar intervālu 50°C, tilpummasa porainajiem keramikas paraugiem k-C-5, 10, 15 masas % ir robežās no 1,94 - 2,82 g/cm³, savukārt s-C-5, 10, 15 masas % ir diapazonā 2,19 - 2,87 g/cm³. Palielinot poru veidojošās piedevas daudzumu no 5 līdz 15 masas %, apdedzināto paraugu tilpummasa samazinās no 2,82 - 1,94 g/cm³ komerciālajam HAp, bet no 2,87 - 2,19 g/cm³ - sintezētajam HAp. Novērojums izskaidrojams ar to, ka pievienotā poru veidotāja cietes pieaugošais daudzums efektīvāk aktivizē poru veidošanos gan keramikas sastāvos ar komerciālo HAp, gan ar sintezēto HAp. To apliecina arī atvērtās porainības izmaiņu likumsakarības (4.9. att.). Jo lielāks ir pievienotās cietes daudzums, jo lielāka ir atvērtā porainība. To ietekmē arī paraugu apdedzināšanas temperatūra (4.9. att.).



4.9. att. Atvērtās porainības atkarība no pievienotā cietes daudzuma un paraugu apdedzināšanas temperatūras

Keramikas sastāviem uz komerciālā HAp bāzes, kas apdedzināti 1100°C temperatūrā, atvērtā porainība samazinās no 26% līdz 23%, samazinoties ievadītajam cietes daudzumam no 15% līdz 5%. Keramikas sastāviem uz sintezētā HAp bāzes, kas apdedzināti 1100°C temperatūrā, atvērtā porainība samazinās no 18% līdz 9%, samazinoties ievadītajam cietes daudzumam no 15% līdz 5 masas %. Paaugstinot paraugu apdedzināšanas temperatūru, konstatēts, ka samazinās arī atvērtā porainība. Visintensīvāk šī samazināšanās novērojama temperatūru intervālā 1100 - 1200°C, kas izskaidrojams ar paraugu kristālisko daļiņu sablīvēšanos, atvērto poru aizpildīšanos, jo poras saķepšanas procesā tiek izspiestas no paraugu tilpuma. Saķepšanas process sākas ap mazākajām porām, tām izzūdot, tādējādi veicinot vidējo poru izmēru palielināšanos ar tai sekojošu kopējās poru virsmas samazināšanos.

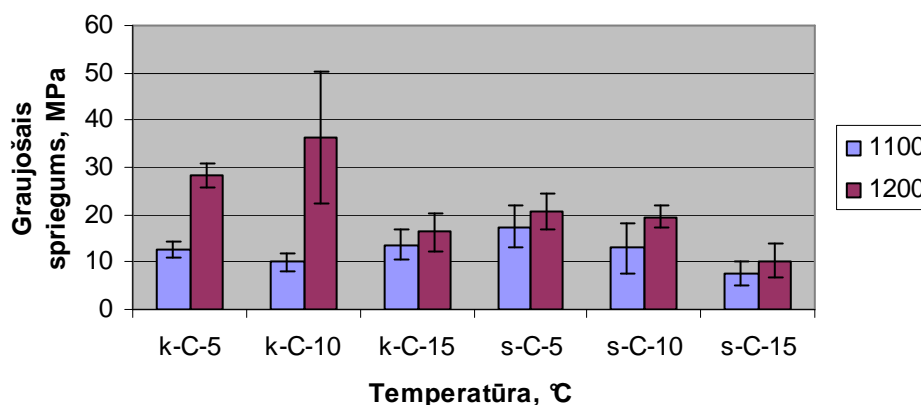
Eksperimentāli konstatētas arī sakarības starp vidējo mikroporu izmēru, poru veidojošā aģenta - cietes daudzumu un apdedzināšanas temperatūru (4.10. att.).



4.10. att. Vidējā mikroporu izmēra atkarība no pievienotā cietes daudzuma un paraugu apdedzināšanas temperatūras

Ar lielāku vidējo mikroporu izmēru 1,30 μm raksturojas keramiskie sastāvi uz sintezētā HAp bāzes ar 15% cietes kā poru veidojošā aģenta piedevu apdedzināšanas temperatūrā 1250°C. Samazinoties poru veidojošā aģenta daudzumam līdz 5 masas %, samazinās arī vidējais mikroporu izmērs līdz 1,20 μm (1250°C). Paaugstinot apdedzināšanas temperatūru no 1100 līdz 1250°C, palielinās arī vidējais mikroporu izmērs.

Nosakot graužošo spriegumu rādītājus četrpunktu liecē (4.11. att.) konstatēts, ka tie ir augstāki sastāviem, kas apdedzināti 1200°C temperatūrā nekā tiem keramikas sastāviem, kas apdedzināti zemākā temperatūrā.

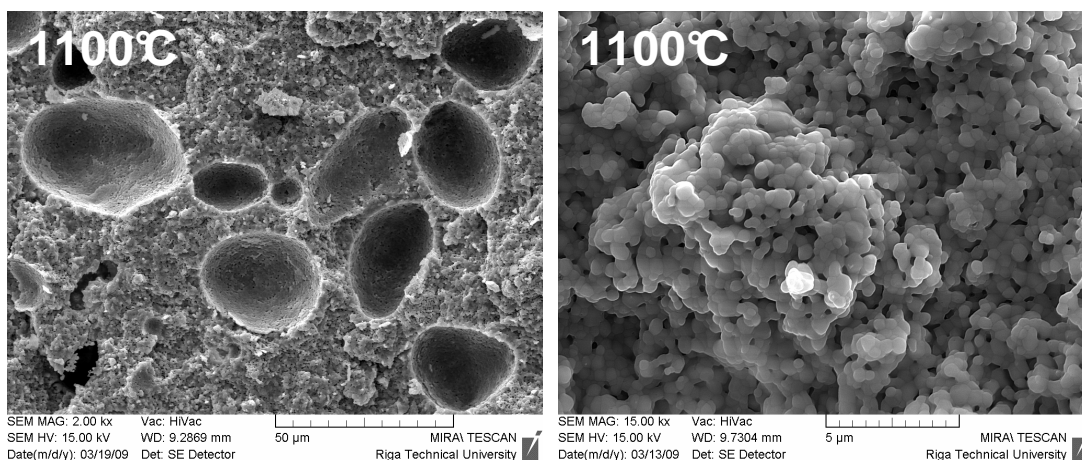


4.11. att. Graužoša sprieguma atkarība no pievienotā cietes daudzuma un paraugu apdedzināšanas temperatūras

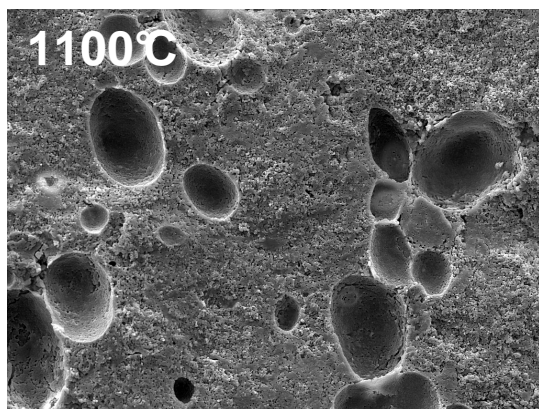
Sastāviem uz komerciālā HAp bāzes maksimālais graužošais spriegums četrpunktu liecē ir $36,28 \pm 13,86$ MPa, savukārt keramikas sastāviem uz sintezētā HAp bāzes, kas apdedzināti 1200°C temperatūrā tas ir $20,71 \pm 3,84$ MPa, palielinot cietes koncentrāciju. Pie 1200°C apdedzināto paraugu graužošie spriegumi četrpunktu liecē komerciālajiem sastāviem samazinās līdz $16,32 \pm 4,02$ MPa, bet sintezētā HAp apdedzinātiem paraugiem - līdz $10,35 \pm 3,65$ MPa. Graužošo spriegumu rādītāju palielināšanās, paaugstinot apdedzināšanas temperatūru no 1100 līdz 1200°C izskaidrojama ar keramisko paraugu porainības samazināšanos, kas sekmē blīvuma palielināšanos. Eksperimentālie rezultāti ir pamatā secinājumam, ka jo lielāks ir ievadītās cietes daudzums keramikas masas sastāvā, jo lielāka ir porainība, bet zemāka stiprība liecē. Keramikas sagraušanas spriegums pieaug, paaugstinot apdedzināšanas temperatūru, kas izskaidrojams ar porainības samazināšanos. Izņēmums ir keramikas sastāvs uz komerciālā HAp bāzes ar 15% cietes piedevu, kur pie apdedzināšanas temperatūras 1100°C, uzrāda augstāko lieces pretestību - $13,64 \pm 3,11$ MPa. Lai gan paraugi raksturojas ar lielu atvērto porainību 26% var secināt, ka tam par iemeslu ir homogēni mazi

mikroporu izmēri 0,4 μm un graudu izmēri 0,49 μm , kas veicinājuši intensīvāku keramikas sablīvēšanos. Termiskais sarukums uz komerciālā HAp bāzes ar 5, 10 un 15 masas % cietes piedevu ir diapazonā no 40 - 64% un paraugiem uz sintezētā HAp bāzes ar 5, 10 un 15 masas % cietes piedevu no 66 - 72%. Sarukums lielāks ir paraugiem, kuros ievadīts lielāks cietes daudzums un kuri apdedzināti augstākā temperatūrā.

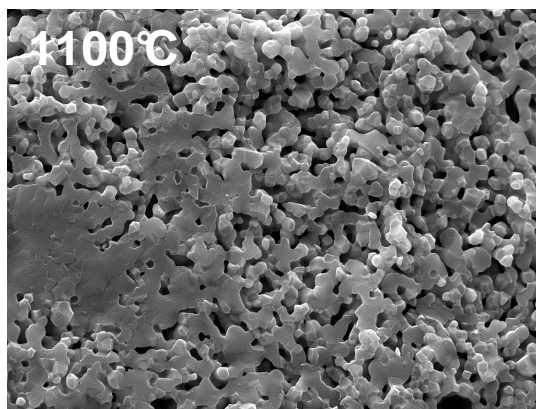
Izvērtējot iegūtās keramikas mikroskopijas pētījumus 4.12. att. konstatēts, ka pie temperatūras 1100°C un 1200°C, raksturīga raupja un nehomogēna virsmas struktūra ar ieapaļām porām. Mezoporu izmēri iegūtajai porainajai keramikai temperatūru diapazonā no 1100 - 1250°C ar intervālu 50°C ir robežās no 45 - 2 μm , ar tendenci poru izmēriem samazināties, paaugstinoties saķepšanas temperatūrai. Saķepšanas laikā poras ir saglabājušas poru veidotājam - cietei raksturīgo daļiņu struktūru un formu (skat. nodaļā „Materiāli un metodes” 2. punktā 2.4. att.). Uz paraugu virsmas un porās novērojamas savstarpēji savienotas mikroporas, kuru izmēri paraugiem k-C-5, 10 un 15 atkarībā no pievienotās cietes daudzuma ir robežās no 0,39 - 1,08 μm un s-C-5, 10, 15 ir robežās no 0,45 - 1,30 μm (4.10. att.). Graudu izmērs k-C-5, 10, 15 un paraugiem s-C-5, 10, 15 ir robežās no 0,46 - 1,95 μm . Graudu augšana un keramikas sablīvēšanās notiek vienlaicīgi ar apdedzināšanas temperatūras paaugstināšanu. Pie 1100°C k-C-10 vāji izteiktas starpgraudu robežvirsmas tomēr saglabājas, savukārt paraugiem s-C-10, redzami blīvi saķepuši graudu apgabali ar vāji izteiktām starpgraudu robežvirsmām. Pie 1200°C temperatūras k-C-10 starpgraudu robežvirsmas ir izzudušas, keramika salīdzinoši ir daudz labāk sablīvējusies. Pie 1200°C s-C-10 starpgraudu robežvirsmas nav pilnībā izzudušas, keramika salīdzinoši ir daudz labāk sablīvējusies. Līdz ar to keramikai, kas saķepināta 1200°C temperatūrā, grauļošā sprieguma rādītāji liecē palielinās.



k-C-10

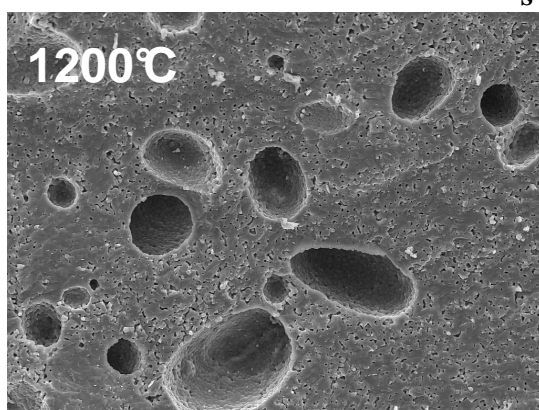


SEM MAG: 2.00 kx Vac: HiVac
SEM HV: 15.00 kV WD: 9.7008 mm
Date(m/d/y): 08/31/10 Det: SE Detector
MIRA TESCAN
Riga Technical University

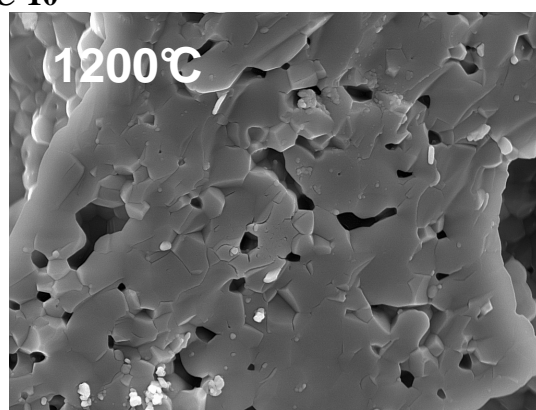


SEM MAG: 15.00 kx Vac: HiVac
SEM HV: 15.00 kV WD: 9.6861 mm
Date(m/d/y): 08/31/10 Det: SE Detector
MIRA TESCAN
Riga Technical University

s-C-10

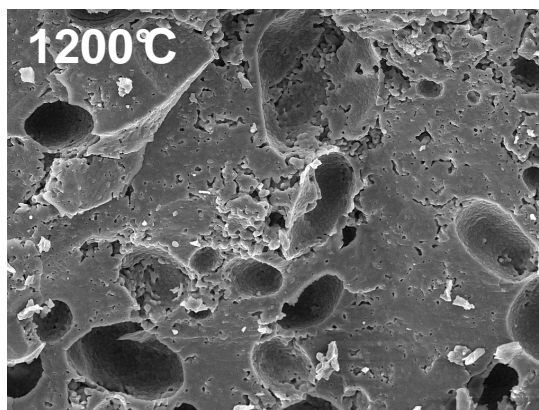


SEM MAG: 2.00 kx Vac: HiVac
SEM HV: 15.00 kV WD: 9.2621 mm
Date(m/d/y): 02/24/11 Det: SE Detector
MIRA TESCAN
Riga Technical University

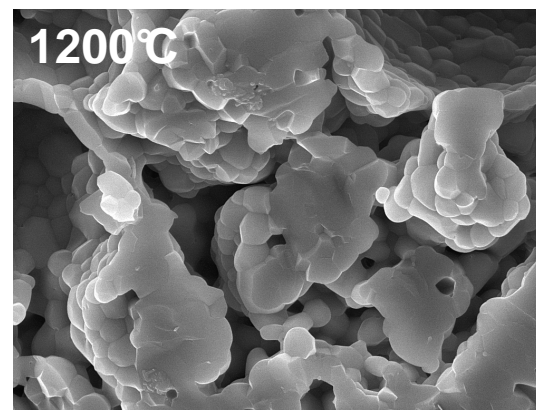


SEM MAG: 15.00 kx Vac: HiVac
SEM HV: 15.00 kV WD: 9.2725 mm
Date(m/d/y): 02/24/11 Det: SE Detector
MIRA TESCAN
Riga Technical University

k-C-10



SEM MAG: 2.00 kx Vac: HiVac
SEM HV: 15.00 kV WD: 9.6734 mm
Date(m/d/y): 11/13/10 Det: SE Detector
MIRA TESCAN
Riga Technical University



SEM MAG: 15.00 kx Vac: HiVac
SEM HV: 15.00 kV WD: 9.6956 mm
Date(m/d/y): 11/13/10 Det: SE Detector
MIRA TESCAN
Riga Technical University

s-C-10

4.12. att. Ar cieti veidotas porainas keramikas lūzumu vietu SEM mikrofotogrāfijas

Poraina keramika, kas iegūta ar poru veidotāju hitīnu

Šo sastāvu izgatavošanai, tāpat kā iepriekš, izmantoti dažādu ražotāju HAp, bet atšķiras ar to, ka sastāvos kā poru veidojošā piedeva izmantots hitīns (5, 10, 15 masas %). Ievadot keramikas masu sastāvā kā poru veidotāju hitīnu, konstatējamas īpašību izmaiņu analogiskas

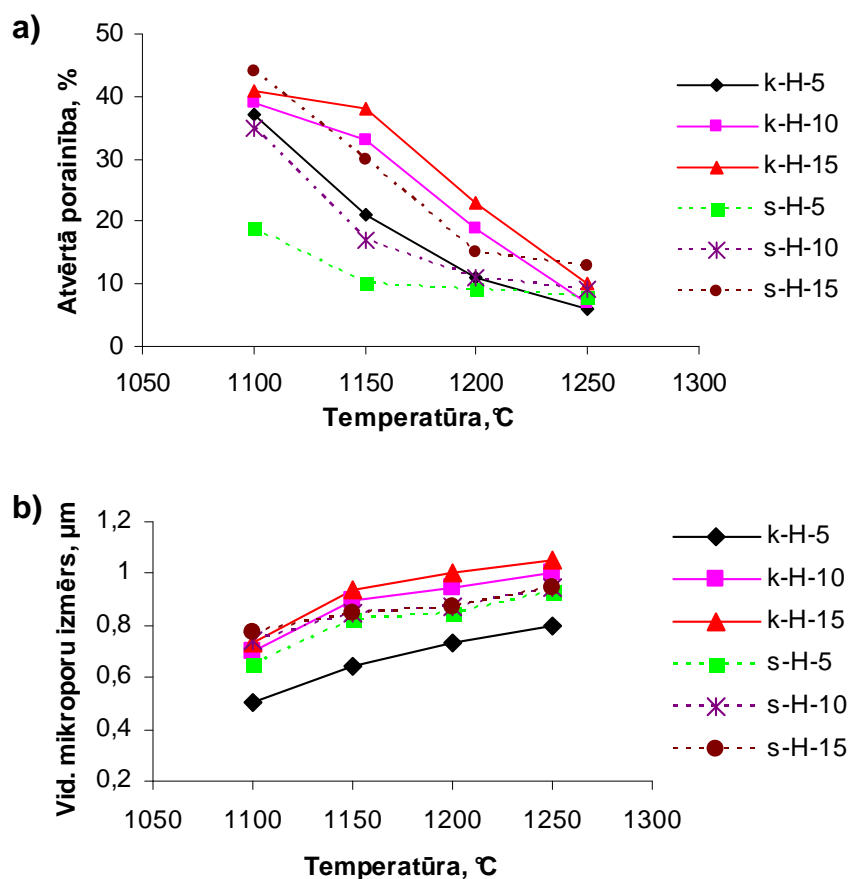
likumsakarības kā gadījumā, ja masu sastāvā kā poru veidojošo aģentu ievada likopodiju vai cieti.

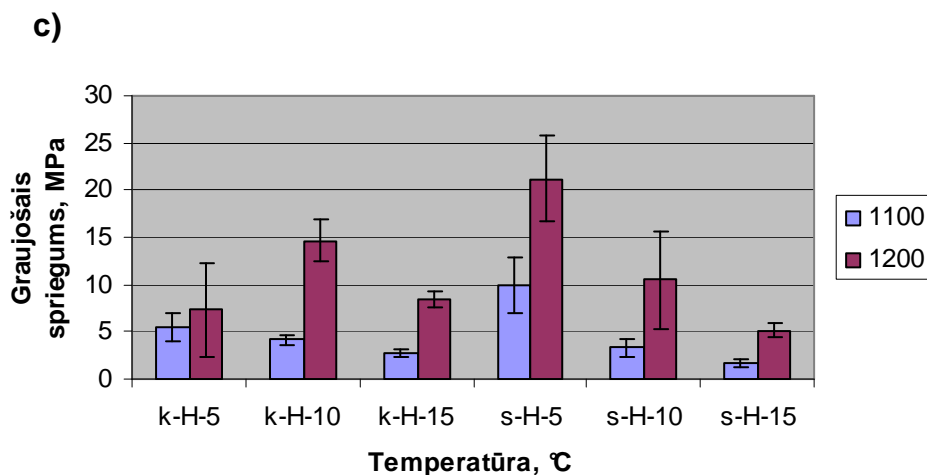
Konstatēts, ka temperatūru diapazonā no 1100°C līdz 1250°C ar intervālu 50°C, tilpummasa porainajiem keramikas paraugiem k-H-5, 10, 15 masas % ir robežās no 1,59 - 2,77 g/cm³, savukārt s-H-5, 10, 15 masas % ir diapazonā no 1,51 - 2,67 g/cm³. Palielinot poru veidojošās piedevas daudzumu no 5 līdz 15 masas %, samazinās apdedzināto paraugu tilpummasa no 2,77 - 1,59 g/cm³ komerciālajam HAp, bet no 2,67 - 1,51 g/cm³ - sintezētajam HAp. Samazinājums izskaidrojams ar to, ka pieaugošais pievienotā poru veidotāja hitīna daudzums efektīvāk aktivizē poru veidošanos gan keramikas sastāvos ar komerciālo HAp, gan arī sintezētajā HAp, ko apliecina arī atvērtās porainības izmaiņu likumsakarības (4.13. a) att.). Jo lielāks ir pievienotā hitīna daudzums, jo lielāka ir atvērtā porainība. To ietekmē arī paraugu apdedzināšanas temperatūra (4.13. a) att.). Keramikas sastāviem uz komerciālā HAp bāzes, kas apdedzināti 1100°C temperatūrā, atvērtā porainība ir 41%, bet apdedzinot 1200°C temperatūrā, tā samazinās līdz 23%. Samazinoties ievadītajam hitīna daudzumam no 15% līdz 5 masas %, atvērtā porainība samazinās. Keramikas sastāviem uz sintezētā HAp bāzes, kas apdedzināti 1100°C temperatūrā, atvērtā porainība samazinās no 44% līdz 19%, samazinoties ievadītajam hitīna daudzumam no 15% līdz 5 masas %. Paaugstinot paraugu apdedzināšanas temperatūru, konstatēts, ka samazinās arī atvērtā porainība. Visintensīvāk šī samazināšanās novērojama komerciālā HAp paraugiem temperatūru intervālā 1100 - 1250°C, kas izskaidrojams ar paraugu kristālisko daļiņu sablīvēšanos, atvērto poru aizpildīšanos, jo poras saķepšanas procesā tiek izspiestas no paraugu tilpuma.

Eksperimentāli konstatētas arī sakarības starp vidējo mikroporu izmēru, poru veidojošā aģenta – hitīna daudzumu un apdedzināšanas temperatūru (4.13. b) att.). Ar relatīvi lielāku vidējo mikroporu izmēru 1,00 un 1,05 μm raksturojas keramiskie sastāvi uz komerciālā HAp bāzes ar 10 un 15 masas % hitīna kā poru veidojošā aģenta piedevu apdedzināšanas temperatūrā 1250°C. Samazinoties poru veidojošā aģenta daudzumam līdz 5 masas %, nedaudz samazinās arī vidējais mikroporu izmērs līdz 0,8 μm (1250°C). Paaugstinot apdedzināšanas temperatūru no 1100 līdz 1250°C, palielinās arī vidējais mikroporu izmērs.

Nosakot graužošo spriegumu rādītājus četrpunktu liecē konstatēts, ka tie ir atkarīgi no ievadītā hitīna daudzuma un apdedzināšanas temperatūras (4.13. c) att.). Augstāki graužošo spriegumu rādītāji četrpunktu liecē ir sastāviem, kas apdedzināti 1200°C temperatūrā nekā tiem keramikas sastāviem, kas apdedzināti zemākā temperatūrā. Tā, piemēram, sastāviem uz komerciālā HAp bāzes ar hitīna saturu masas sastāvā 10% maksimālais iegūtais graužošais spriegums liecē ir $14,67 \pm 2,29$ MPa, savukārt keramikas sastāviem uz sintezētā HAp bāzes ar

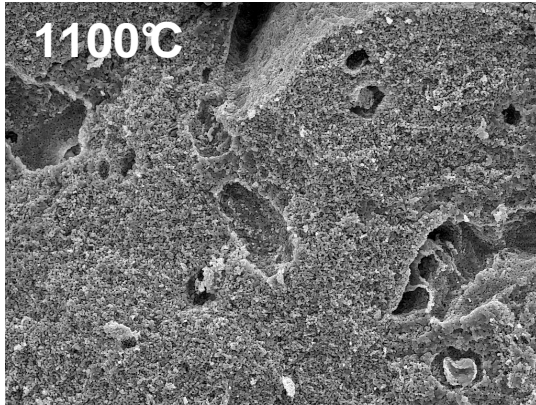
hitīna saturu masas sastāvā 5%, kas apdedzināti 1200°C temperatūrā tas ir $21,23 \pm 4,49$ MPa. Pie 1200°C apdedzināto paraugu graužošie spriegumi četrpunktu liecē komerciālajiem sastāviem ar hitīna saturu masas sastāvā 5% samazinās līdz $7,30 \pm 4,89$ MPa, bet sintezētā HAp apdedzinātiem paraugiem ar ievadītā hitīna saturu masas sastāvā 15% - līdz $5,15 \pm 0,75$ MPa. Graujošo spriegumu rādītāju palielināšanās, paaugstinot apdedzināšanas temperatūru no 1100 līdz 1200°C, izskaidrojama ar keramisko paraugu porainības samazināšanos, kas sekmē blīvuma palielināšanos. To apliecina arī fakts, ka keramikas sastāvs uz sintezētā HAp bāzes ar 5 masas % hitīna piedevu, kas raksturojas attiecīgi ar zemāko porainību 9%, un mikroporu izmēriem 0,85 μm, uzrāda visaugstāko lieces pretestību - $21,23 \pm 4,49$ MPa paraugiem, kas apdedzināti 1200°C. Eksperimentālie rezultāti ir pamatā secinājumam, ka jo lielāks ir ievadītā hitīna daudzums keramikas masas sastāvā, jo lielāka ir porainība. Keramikas sagraušanas spriegums pieaug, paaugstinot apdedzināšanas temperatūru, kas izskaidrojams ar porainības samazināšanos. Termiskais sarukums uz komerciālā HAp bāzes ar 5, 10 un 15 masas % hitīna piedevu ir diapazonā 40 - 63% un paraugiem uz sintezētā HAp bāzes ar 5, 10 un 15 masas % hitīna piedevu ir 53 - 73%. Sarukums lielāks ir paraugiem, kuros ievadīts lielāks hitīna daudzums un kuri apdedzināti augstākā temperatūrā.



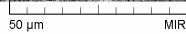


4.13. att. Ar hitīnu iegūtās porainās keramikas paraugu atvērtā porainība (a), vid. mikroporu izmērs (b) un graujošais spriegums četrpunktu liecē (c) atkarībā no apdedzināšanas temperatūras

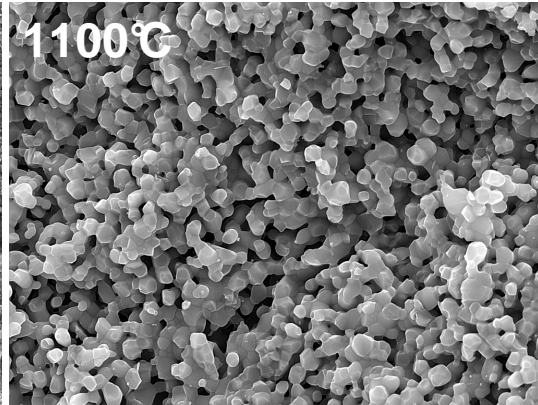
Iegūtās keramikas mikrostrukturai (4.14. att.) pie apdedzināšanas temperatūras 1100°C un 1200°C, raksturīga raupja un nehomogēna virsmas struktūra ar neregulārām, multiizmēra porām. Makroporu izmēri iegūtai porainai keramikai temperatūru diapazonā no 1100 - 1250°C ar intervālu 50°C ir robežās no 50 - 200 μm , ar tendenci poru izmēriem samazināties, paaugstinoties saķepšanas temperatūrām. Uz paraugu virsmas novērojamas savstarpēji savienotas mikroporas, kuru izmēri k-H-5, 10, 15 ir robežās no 0,5 - 1,02 μm un s-H-5, 10, 15 ir robežās no 0,64 - 0,95 μm (4.13. b) att.). Graudu izmērs k-H-5, 10, 15 un s-H-5, 10, 15 ir robežās no 0,42 - 1,53 μm . Graudu augšana un keramikas sablīvēšanās notiek vienlaicīgi ar apdedzināšanas temperatūras paaugstināšanu. Pie 1100°C keramikas paraugiem k-H-10, s-H-10 saglabājas vāji izteiktas starpgraudu robežvirsmas, kā arī uz virsmas redzami mazi saķepuši starpgraudu apgabali. Pie 1200°C k-H-10 starpgraudu robežvirsmas ir izzudušas, keramika salīdzinoši ir daudz labāk sablīvējusies. Pie 1200°C s-H-10 starpgraudu robežvirsmas nav pilnībā izzudušas, keramika salīdzinoši ir daudz labāk sablīvējusies - konstatējami kristālisko graudu aglomerāti. Līdz ar to keramikai, kas saķepināta 1200°C temperatūrā graujošā sprieguma rādītāji liecē palielinās.



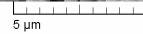
SEM MAG: 2.00 kx Vac: HiVac
SEM HV: 15.00 kV WD: 9.3176 mm
Date(m/d/y): 03/13/09 Det: SE Detector



MIRA\ TESCAN
Riga Technical University

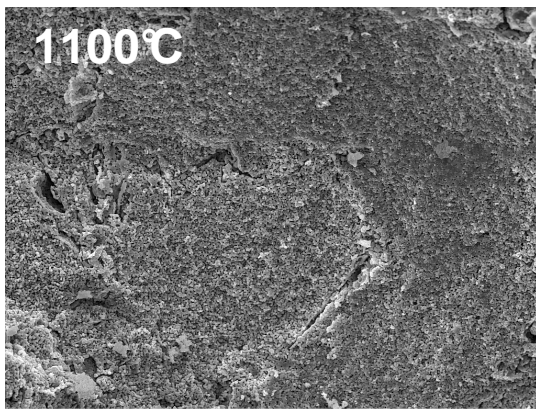


SEM MAG: 15.00 kx Vac: HiVac
SEM HV: 15.00 kV WD: 9.3474 mm
Date(m/d/y): 03/13/09 Det: SE Detector

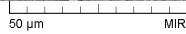


MIRA\ TESCAN
Riga Technical University

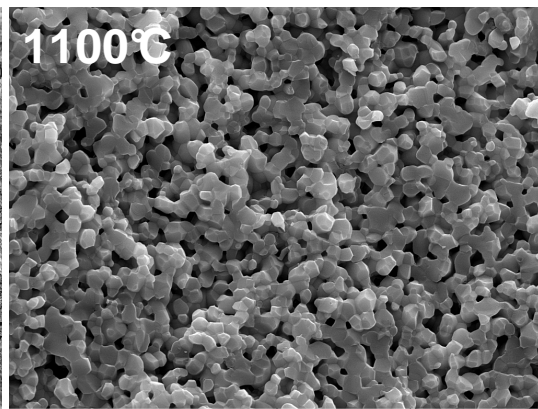
k-H-10



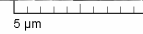
SEM MAG: 2.00 kx Vac: HiVac
SEM HV: 15.00 kV WD: 9.7513 mm
Date(m/d/y): 08/31/10 Det: SE Detector



MIRA\ TESCAN
Riga Technical University

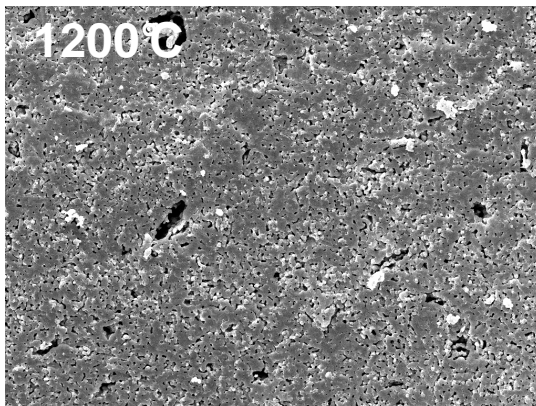


SEM MAG: 15.00 kx Vac: HiVac
SEM HV: 15.00 kV WD: 9.8839 mm
Date(m/d/y): 08/31/10 Det: SE Detector

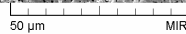


MIRA\ TESCAN
Riga Technical University

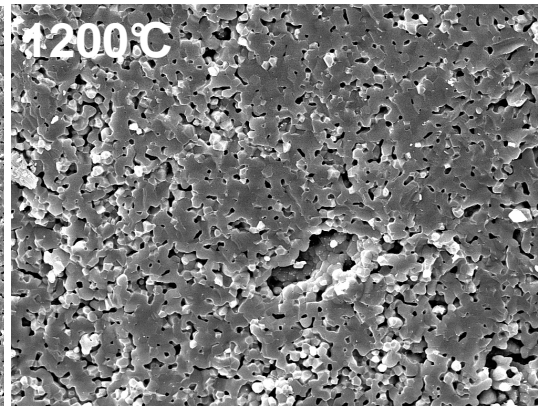
s-H-10



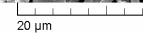
SEM MAG: 2.00 kx Vac: HiVac
SEM HV: 15.00 kV WD: 9.8772 mm
Date(m/d/y): 03/17/10 Det: SE Detector



MIRA\ TESCAN
Riga Technical University

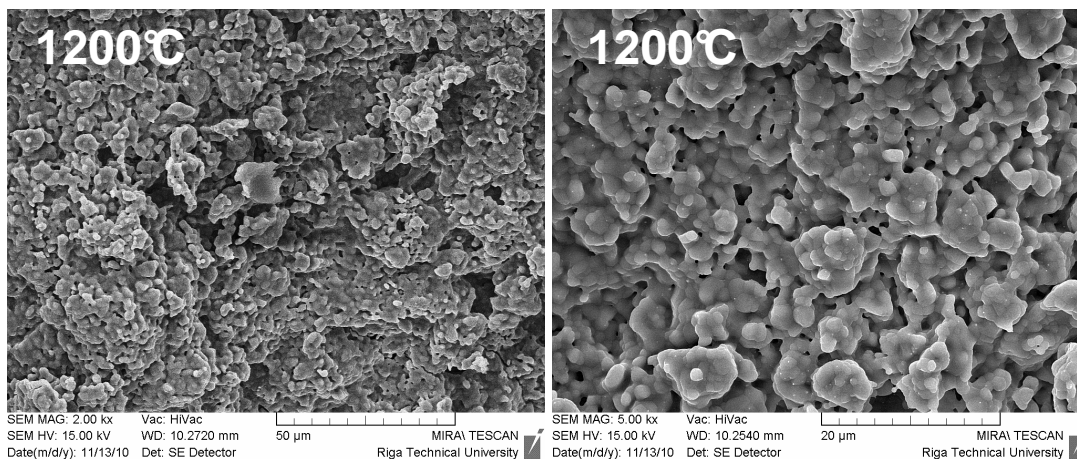


SEM MAG: 5.00 kx Vac: HiVac
SEM HV: 15.00 kV WD: 9.7928 mm
Date(m/d/y): 03/17/10 Det: SE Detector



MIRA\ TESCAN
Riga Technical University

k-H-10



s-H-10

4.14. att. Ar hiřņu veidotas porainas keramikas lūzumu vietu SEM mikrofotogrāfijas

Poraina keramika, kas iegūta ar poru veidotāju želatīnu

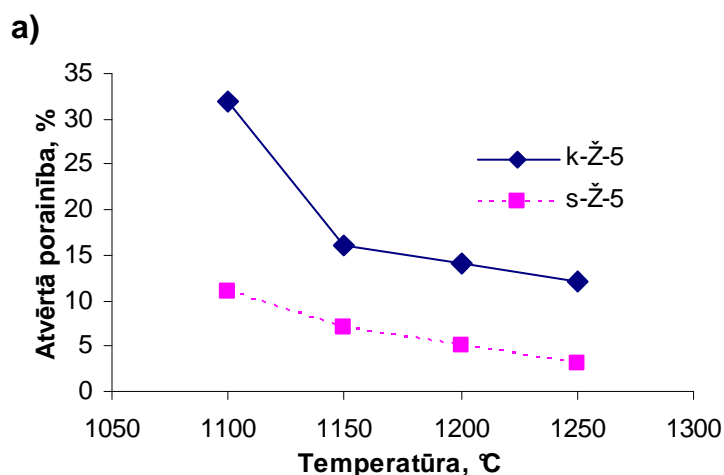
Šo sastāvu izgatavošanai, tāpat kā iepriekš, izmantoti dažādu ražotāju HAp, bet atšķiras ar to, ka sastāvos kā poru veidojošā piedeva izmantots želatīns 5 masas %. Keramikas paraugi, kuros kā poru veidotājs pielietots 10 un 15 masas % želatīns, pēc apdedzināšanas temperatūras diapazonā no 1100°C līdz 1250°C sabirza. Tādēļ izvērtēti rezultāti ar 5 masas % želatīna piedevu.

Konstatēts, ka temperatūru diapazonā no 1100°C līdz 1250°C ar intervālu 50°C, tilpummasa porainajiem keramikas paraugiem k-Ž-5 ir robežās no 1,85 - 2,49 g/cm³, savukārt s-Ž-5 ir diapazonā 2,57 - 2,82 g/cm³. To ietekmē arī paraugu apdedzināšanas temperatūra (4.15. a) att.). Keramikas sastāviem uz komerciālā HAp bāzes, kas apdedzināti temperatūru diapazonā no 1100°C līdz 1250°C, atvērtā porainība samazinās no 32% līdz 12%, keramikas sastāviem uz sintezētā HAp bāzes, atvērtā porainība samazinās no 11% līdz 3%. Visintensīvāk šī samazināšanās novērojama komerciālajiem HAp paraugiem temperatūru intervālā 1100 - 1150°C, kas izskaidrojams ar paraugu kristālisko daļiņu sablīvēšanos, atvērto poru aizpildīšanos, jo poras saķepšanas procesā tiek izspiestas no paraugu tilpuma. Kā poru veidotāju izmantojot 5% želatīnu sintezētajos HAp keramiskajos sastāvos atvērtās porainības izmaiņas temperatūru intervālā 1100 - 1250°C ir nenozīmīgas un samazinās no 11% līdz 3%.

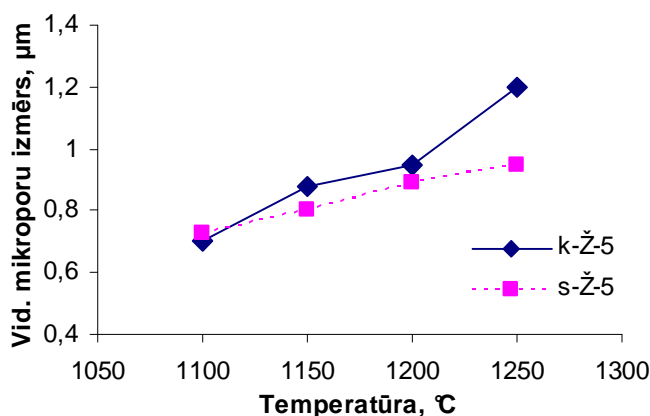
Eksperimentāli konstatētas arī sakarības starp vidējo mikroporu izmēru, poru veidojošā aģenta - želatīna daudzumu un apdedzināšanas temperatūru (4.15. b) att.). Ar lielāku vidējo mikroporu izmēru 1,2 µm raksturojas keramiskie sastāvi uz komerciālā HAp bāzes ar 5 masas % želatīna kā poru veidojošā aģenta piedevu apdedzināšanas temperatūrā 1250°C. Paaugstinot apdedzināšanas temperatūru no 1100 līdz 1250°C palielinās arī vidējais mikroporu izmērs.

Nenožīmīgas šīs izmaiņas novērojamas keramikas sastāviem uz sintezētā HAp bāzes ar 5% želatīna piedevu (4.15. b) att.).

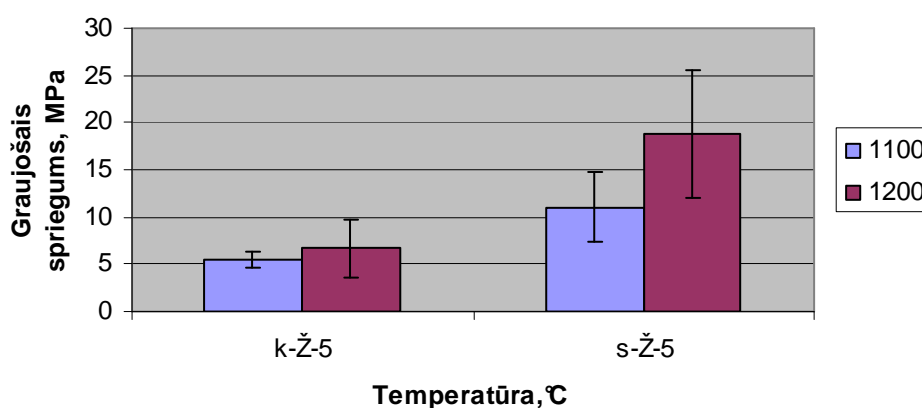
Keramisko materiālu mikrostruktūra, tās porainība (daudzums un izmēri) vistiešāk ietekmē šo materiālu mehāniskās īpašības. Nosakot graužošo spriegumu rādītājus četrpunktu liecē konstatēts (4.15. c) att.), ka tie ir augstāki sastāviem, kas apdedzināti 1200°C temperatūrā nekā tiem keramikas sastāviem, kas apdedzināti zemākā temperatūrā. Tā, piemēram, sastāviem uz sintezētā HAp bāzes, kas apdedzināti 1200°C temperatūrā tas ir $18,80 \pm 6,67$ MPa. Pie 1100°C apdedzināto paraugu graužošie spriegumi četrpunktu liecē samazinās līdz $11,06 \pm 3,37$ MPa. Nenožīmīgas šīs izmaiņas novērojamas keramikas sastāviem uz komerciālā HAp bāzes ar 5 masas % želatīna piedevu. Graužošo spriegumu rādītāju palielināšanās izskaidrojama ar keramisko paraugu porainības samazināšanos, kas sekmē blīvuma palielināšanos. To apliecina arī fakts, ka keramikas sastāvs uz sintezētā HAp bāzes ar 5 masas % želatīna piedevu, kas raksturojas ar viszemāko porainību un minimāliem mikroporu izmēriem, uzrāda visaugstāko lieces pretestību - $18,80 \pm 6,67$ MPa paraugiem, kas apdedzināti 1200°C temperatūrā. Izmaiņas izskaidrojamas ar to, ka smalkākās daļiņas veicinājušas efektīvāku sablīvēšanos presējot. Keramikas sagraušanas spriegums pieaug paaugstinot apdedzināšanas temperatūru, kas izskaidrojams ar porainības samazināšanos. Salīdzinot mehānikas rādītājus četrpunktu liecē var secināt, ka par iemeslu mehānisko īpašību samazināšanai ir keramikas saķepšanas atšķirības, porainības un lieli mikroporu izmēri. Eksperimentālie rezultāti ir pamatā secinājumam, ka jo lielāka ir porainība, jo zemāka ir lieces pretestība. Termiskais sarukums uz komerciālā HAp bāzes ar 5% želatīna piedevu ir diapazonā 49 - 65% un paraugiem uz sintezētā HAp bāzes ar 5% želatīna piedevu ir 68 - 74%. Sarukums lielāks ir paraugiem, kuri apdedzināti augstākā temperatūrā.



b)

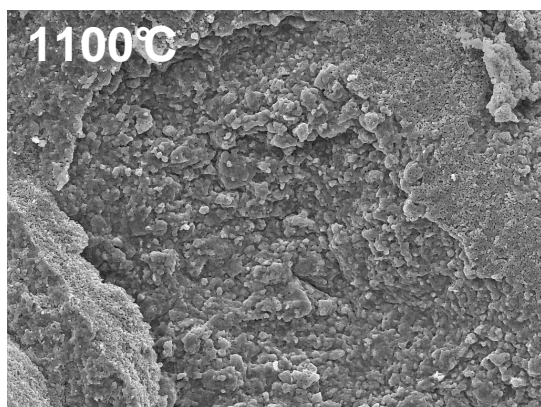


c)



4.15. att. Ar želatīnu iegūtās porainās keramikas paraugu atvērtā porainība (a), vid. mikroporu izmērs (b) un graujošais spriegums četrpunktu liecē (c) atkarībā no apdedzināšanas temperatūras

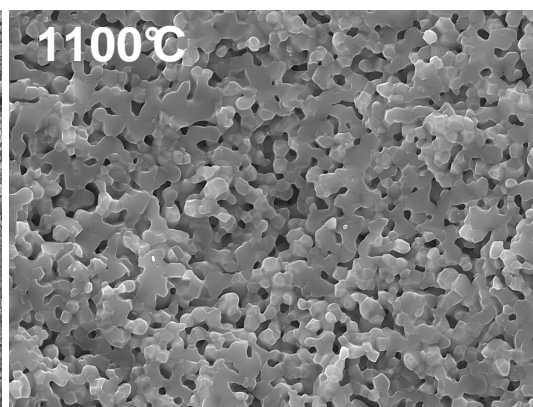
Iegūtās keramikas mikrostrukturai (4.16. att.) pie temperatūras 1100°C un 1200°C, raksturīga raupja un nehomogēna virsmas struktūra ar neregulārām, multiizmēra porām. Makroporu izmēri iegūtajai porainajai keramikai temperatūru diapazonā no 1100 - 1250°C ar intervālu 50°C ir robežās no 50 - 350 μm, ar tendenci poru izmēriem samazināties, paaugstinoties saķepšanas temperatūrām. Uz paraugu virsmas novērojamas savstarpēji savienotas mikroporas, kuru izmēri k-Ž-5 ir robežās no 0,70 - 1,2 μm un s-Ž-5 ir robežās no 0,73 - 0,90 μm (4.15 b). att.). Graudu izmērs paraugiem k-Ž-5 un s-Ž-5 ir robežās no 0,41 - 1,95 μm. Graudu augšana un keramikas sablīvēšanās notiek vienlaicīgi ar apdedzināšanas temperatūras paaugstināšanu. Pie 1100°C keramikas paraugiem k-Ž-5, s-Ž-5 starpgraudu robežvirsmas vāji izteiktas, tomēr saglabājas, kā arī uz virsmas redzami saķepuši nelieli starpgraudu apgabali. Pie 1200°C paraugiem k-Ž-5, s-Ž-5 starpgraudu robežvirsmas ir izzudušas, keramika ir salīdzinoši daudz labāk sablīvējusies. Līdz ar to keramikai, kas saķepināta 1200°C temperatūrā, graujošā sprieguma rādītāji liecē palielinās.



SEM MAG: 2.00 kx Vac: HiVac
 SEM HV: 15.00 kV WD: 8.6063 mm
 Date(m/d/y): 02/19/09 Det: SE Detector



MIRA TESCAN
 Riga Technical University

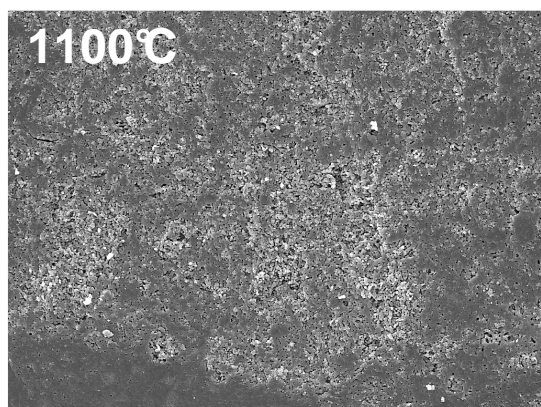


SEM MAG: 15.00 kx Vac: HiVac
 SEM HV: 15.00 kV WD: 8.6500 mm
 Date(m/d/y): 02/19/09 Det: SE Detector



MIRA TESCAN
 Riga Technical University

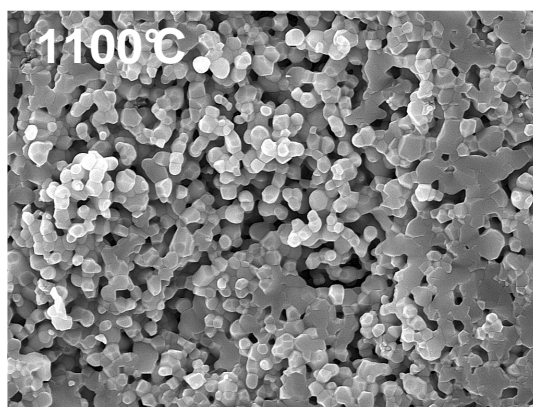
k-Ž-5



SEM MAG: 2.00 kx Vac: HiVac
 SEM HV: 15.00 kV WD: 9.5133 mm
 Date(m/d/y): 02/17/09 Det: SE Detector



MIRA TESCAN
 Riga Technical University

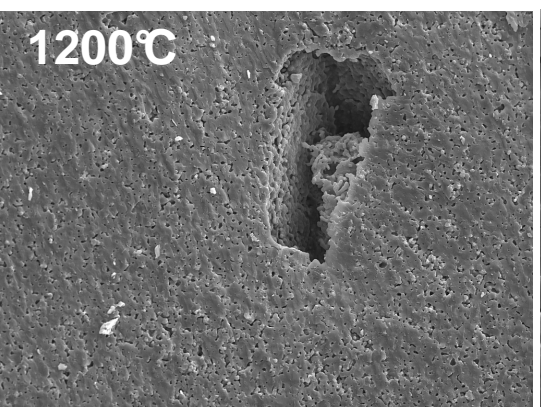


SEM MAG: 15.00 kx Vac: HiVac
 SEM HV: 15.00 kV WD: 9.5133 mm
 Date(m/d/y): 02/17/09 Det: SE Detector

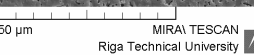


MIRA TESCAN
 Riga Technical University

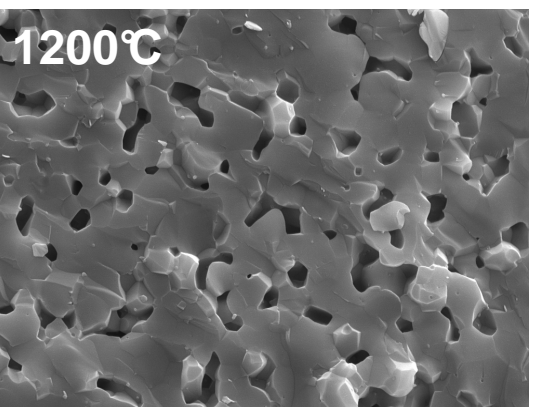
s-Ž-5



SEM MAG: 2.00 kx Vac: HiVac
 SEM HV: 15.00 kV WD: 7.2385 mm
 Date(m/d/y): 03/04/11 Det: SE Detector



MIRA TESCAN
 Riga Technical University

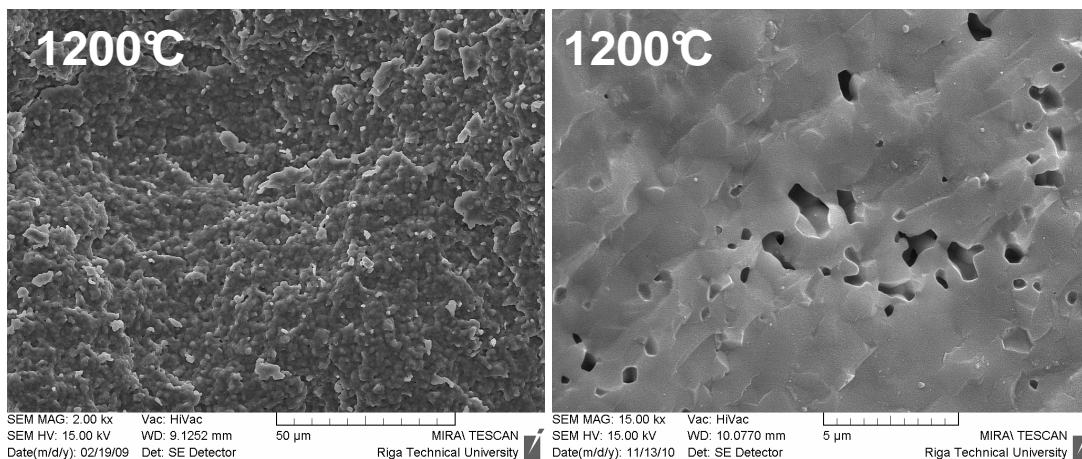


SEM MAG: 15.00 kx Vac: HiVac
 SEM HV: 15.00 kV WD: 7.2454 mm
 Date(m/d/y): 03/04/11 Det: SE Detector



MIRA TESCAN
 Riga Technical University

k-Ž-5



s-Ž-5

4.16. att. Ar želatīnu veidotas porainas keramikas lūzumu vietu SEM mikrofotogrāfijas

Katram no eksperimentāli iegūtās keramikas sastāviem uz komerciālā HAp bāzes un arī sastāviem uz sintezētā HAp bāzes ar poru piedevu - likopodija, cietes, hitīna, želatīna daudzumu prespulverī (5, 10, 15 masas %), pēc termiskās apstrādes 1100 un 1200°C, ar programmas *Series IX Automated Materials Testing System* palīdzību, iegūti *sprieguma - deformācijas līknes* punkti un aprēķināti elastības moduļi. Slogojot paraugus, iegūstam kvazi lineāras sprieguma deformācijas sakarības. Kā piemērs parādīti pēc termiskās apstrādes 1200°C iegūtās keramikas sastāvi uz komerciālā HAp bāzes, ar vislielāko poru veidotāju piedevu (15 masas %) daudzumu prespulverī (skat. 1. att. 2. pielikumā), kā arī tabulā apkopotas graujošā sprieguma un elastības moduļa vērtības sastāviem uz komerciālā un sintezētā HAp bāzes ar poru piedevu - likopodij, ciete, hitīns, želatīns daudzumu prespulverī (5, 10, 15 masas %) (1., 2. tab. 2. pielikumā). Izvērtējot iegūtos rezultātus konstatēts, ka keramikas sagraušanas sprieguma, kā arī elastības modeļu vērtības pieaug, paaugstinot apdedzināšanas temperatūru, kas ir izskaidrojams ar porainības samazināšanos un blīvuma palielināšanos.

Apkopojot iegūtos rezultātus ir secināms, ka palielinot poru veidojošo aģentu daudzumu no 5 līdz 15 masas % un apdedzinot temperatūru diapazonā no 1100°C līdz 1250°C ar intervālu 50°C, atvērtā porainība samazinās. Nenožīmīgas atvērtās porainības un mikroporu izmēru izmaiņas novērojamas sastāviem uz sintezētā HAp bāzes ar 5 masas % likopodija, hitīna un želatīna kā poru veidotāja. Paaugstinot apdedzināšanas temperatūru, pieaug tilpummasas rādītāji, palielinās vidējais mikroporu izmērs. Izvērtējot iegūtos rezultātus eksperimentāli iegūtās keramikas sastāviem uz komerciālā HAp bāzes, kā arī sastāviem uz sintezētā HAp bāzes ar poru piedevu saturu prespulverī no 5 līdz 15 masas % konstatēts, ka

keramikas sagraušanas sprieguma, kā arī elastības moduļu vērtības pieaug, paaugstinot apdedzināšanas temperatūru, kas ir izskaidrojams ar porainības samazināšanos un blīvuma palielināšanos.

Jāatzīmē, ka izgatavojot paraugus ar uniaksiālās presēšanas (sablīvēšanas) metodi, komerciālo HAp keramiku, un kā poru veidotāju izmantojot cieti, eksperimentāli iegūta keramika, kur lieces stiprība sasniedz $36,28 \pm 13,86$ MPa. Smalkākās daļiņas veicinājušas efektīvāku sablīvēšanas presēšanas procesā un rekristalizāciju apdedzināšanas laikā.

Pēc darbā veikto pētījumu rezultātiem var izdarīt secinājumu, ka paraugi, kas iegūti ar pulvera presēšanas metodi, ir mehāniski daudz izturīgāki, nekā paraugi, kas iegūti ar liešanas metodi. Šo faktu var izskaidrot ar daļiņu blīvo pakojumu, kas veidojas materiāla presēšanas gaitā, ko apstiprina SEM mikroskopijā iegūtie dati.

Paraugi ar hitīnu 5, 10, 15 masas % ir mehāniski neizturīgi un viegli sadrūp granulās, to novēroja apdedzinātiem paraugiem, apmēram pēc pusgada izturēšanas slēgtā plastikāta maisiņā. No šī viedokļa tie nav piemēroti praktiski izmantojamu biomateriālu izgatavošanai.

Praktiski, lai iegūtu porainu keramiku, kas izmantojams kā biomateriāls, minimāli ieteicamais poru veidotāju daudzums ir 10 - 15 %.

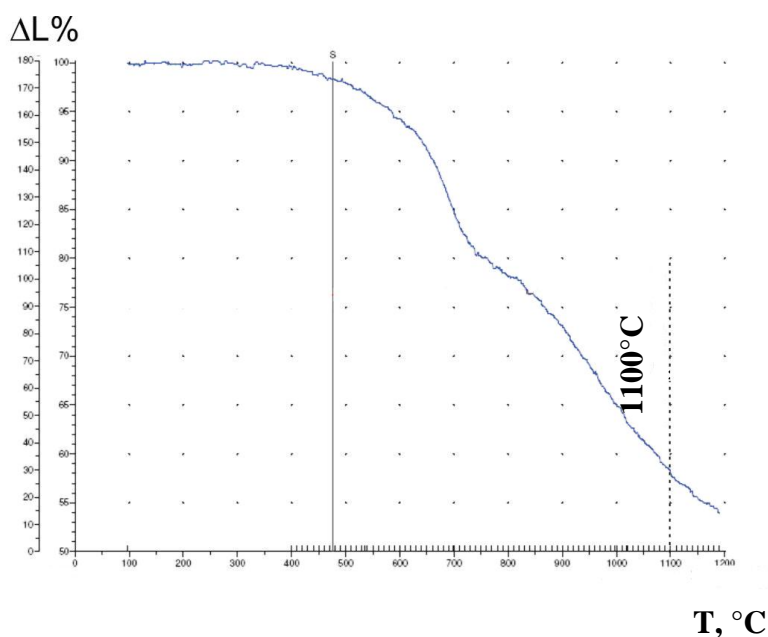
Kā perspektīvākie porainas keramikas paraugi, kas iegūti ar uniaksiālās presēšanas paņēmieni - paraugi, kuros kā poru veidotāji ievadīti ciete, likopodijis.

No ekonomiskiem apsvērumiem sausā presēšana ir viens no lētākajiem keramisko implantu iegūšanas paņēmieniem. Tāpat jāatzīmē, ka biomateriālu laboratorijas apstākļos uniaksiālā prese ir neaizvietoājama iekārta, ar kuru bez problēmām var izgatavot pētniecisko materiālu paraugus, tālākai implantēšanai in vivo un in vitro pētījumiem.

Lai gan porainai uniaksiāli presētai keramikai vērojama liela parametru izkliede kā uz graužošo spriegumu, tā uz elastības moduli, tas nemazina rezultātu vērtību un ir pamats secināt, ka materiāli ir piemērojami porainu keramisko implantu ieguvei, piemēram, kā pildvielas kaulaudu defektu novēršanai, porainu pamatņu izgatavošanai un tālāku pētījumu veikšanai ar zāļu izdalīšanu un šūnu pētījumiem.

5. Uniaksiāli presētas porainas keramikas paraugu sērijas pētījumi *in vivo*

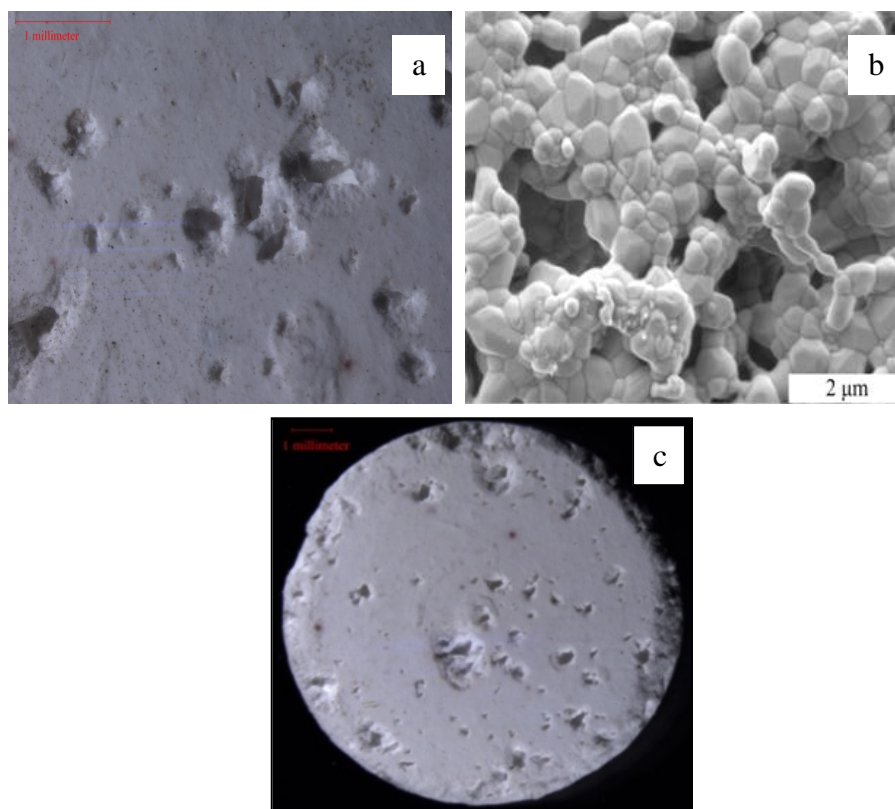
Sadarbībā ar Rīgas Stradiņa universitātes mediķiem pirmo reizi veikti pētījumi *in vivo*. Pirmos pētījumus veica ar porainas uniaksiāli presētas keramikas paraugu sēriju, kas apzīmēta kā "L29", pagatavota no sintezētā HAp pulvera (lai uzlabotu pulvera tehnoloģiskās īpašības keramikas iegūšanai, tas termiski izkarsēts 800°C), saistvielas (parafīna) un poru - veidojošās piedevas: želatīna, attiecībā 70 : 25 : 5. Paraugi pagatavoti no maisījuma, tos presējot tablešu veidā \varnothing 10 mm, h = 1,5 mm, un saķepināti 1100°C temperatūrā, pamatojoties uz augsttemperatūras mikroskopijas datiem (5.1. att.).



5.1. att. Sintezētā keramikas pulvera L29 augsttemperatūras mikroskopa diagramma (s- saķepšanas sākuma temperatūra 478°C)

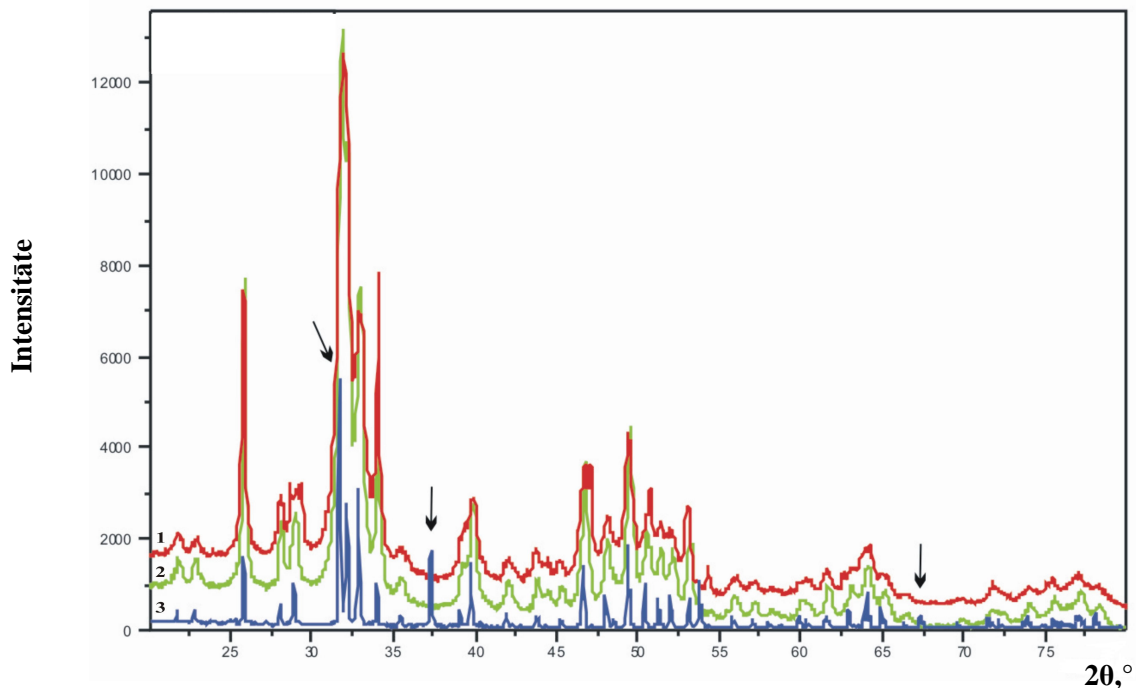
Eksperimentāli iegūta keramika ar šķietamo porainību 20 - 25%, tilpummasu 1,78 - 2,10 g/cm³, graužošo spriegumu 5,49 - 5,60 MPa. Pēc apdedzināšanas paraugiem raksturīga poraina struktūra ar neviendabīgu poru un poru izmēru sadalījumu visā tilpumā. Šo paraugu mikrostruktūru veido multiizmēru neregulāras formas poras, vidējie makroporu izmēri ir robežās no 100 - 300 μ m, mezoporu izmēri > 2 μ m. Uz virsmas un poru sienās ir vaļējas, caurejošas mikroporas < 2 μ m (5.2. att.).

Porainos implantu paraugus, kas modificēti ar lidokaīnu un deksametazonu, implantēja truša apakšžoklī ar noteiktu izturēšanas laiku - divas nedēļas un 3 mēneši. Pēc noteiktā laika tos reimplantēja.



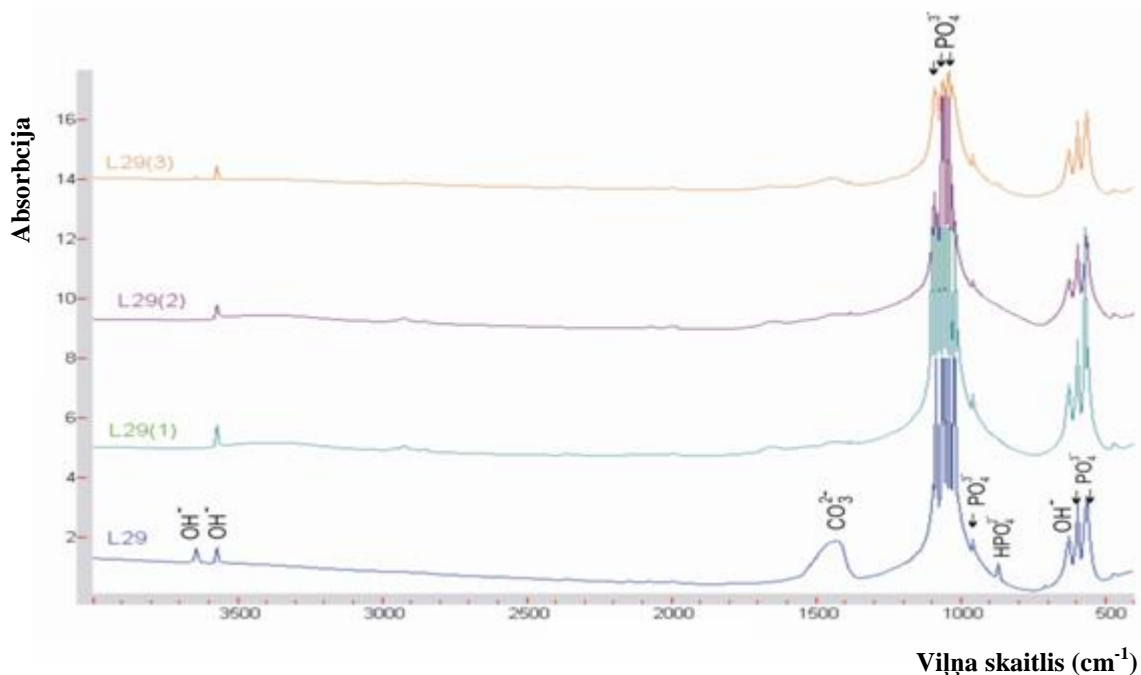
5.2. att. Porainas keramikas paraugu sērijas L29 mikrostruktūra

Salīdzinot sintezētā L29 un komerciālā pulvera rentgenogrammas fāžu analīzes rezultātus, konstatēta samērā laba spektru sakritība, kas atbilst HAp kristāliskajai fāzei (5.3. att.). Apdedzinātā (1100°C) L29 keramikas rentgenogramma raksturojas ar šaurākiem, izteiktākiem spektra līniju intensitātes maksimumiem, kas liecina par materiāla augstāku kristāliskumu, kas saistīts ar paraugu termisko apstrādi. L29 keramikas difraktogrammas spektrā konstatētas atsevišķas spektra līnijas raksturīgas CaO \longrightarrow (iezīmētas ar melnu bultiņu) (ICDD datu bāzes nr. 01-077-2010, 01-086-1199), kas liecina par nelielu atkāpi keramikas sastāvā no HAp stehiometrijas.



5.3. att. XRD difraktogramma: 1 - L29 sintezētais pulveris;
 2 - komerciālais HAp pulveris (Riedel - de Haën® 04238);
 3 - L29 keramika (sažepināta 1100°C)

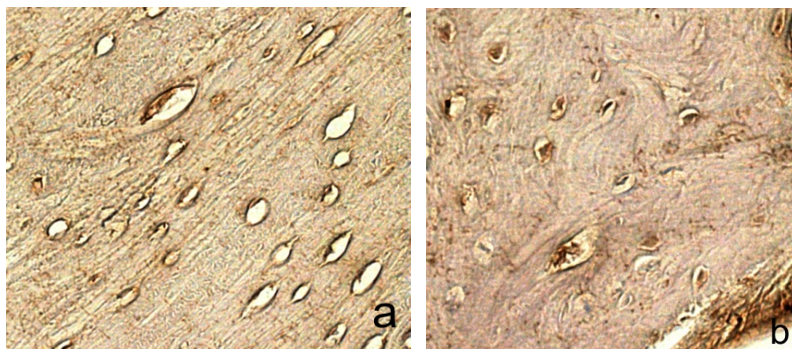
Pēc trim mēnešiem reimplantētiem paraugiem uzņemti FT-IR spektri (5.4. att.), kas salīdzināti ar nepiesūcinātiem L29 keramikas paraugiem pirms implantācijas. HAp L29 keramikas FT-IR spektrs ir raksturīgs HAp spektram, taču ar nelielu CaO klātbūtni, par ko liecina otras OH⁻ spektra līnijas parādīšanās pie 3527 cm⁻¹, ko apstiprināja arī atsevišķu līniju parādīšanās difraktogrammas spektrā. Arī HPO₄²⁻ spektra līnija pie 875 cm⁻¹ liecina par nelielu atkāpi no HAp stehiometrijas. Reimplantētais ar lidokaīnu piesūcinātais L29 parauga spektrs (L29 (3)) ir līdzīgs sākuma parauga spektram (L29), bet ar deksametazonu (L29 (1), (2)) piesūcinātam ir izzudušas CO₃²⁻ un HPO₄²⁻ raksturīgās mazās spektra līnijas, kas varētu liecināt par materiāla un deksametazona mijiedarbību.



5.4. att. FT-IR spektrometrijas spektri: L29 - HAp L29 keramika;

L29(1),(2) - HAp L29 keramika impregnēta ar deksametazonu pēc 3 mēnešu implantācijas perioda; L29(3) - HAp L29 keramika impregnēta ar lidokaīnu pēc 3 mēnešu implantācijas perioda.

In vivo testēšanas rezultāti liecina par dažādu augšanas faktoru izpausmi (augšanas faktori ir proteīni, kurus izdala šūnas un tie darbojas uz noteiktām šūnām, izsaucot specifisku darbību, ietekmējot ārpusšūnu matricē sintēzi, šūnu dalīšanos, diferenciāciju, proliferāciju, migrāciju un bojāeju). Tie ir atkarīgi no medikamentiem, ar kuriem piesūcināti implantmateriāli. Pēc implantmateriālu reimplantācijas audos iekaisuma reakcijas nekonstatēja (5.5. att.). Pētījumā novērots, ka pēc implantācijas L29 paraugi ar lidokaīnu ir mazāk apoptozi (apoptoze definēta kā mehānisms ģenētiski programmētai šūnu bojāejai bez iekaisuma pazīmēm no apkārtējiem audiem, un atšķiras no šūnu nekrozes morfoloģijas un bioķīmijas), kā kontroles grupā pēc 3 mēnešu L29 paraugu implantācijas. Attēlā brūns kodols - apoptotisks kodols.



5.5. att. Subperiostāli apakšžokļa rajonā (3 mēnešu laikā pēc L29 implantācijas) nedaudz novērojama apoptozes izpausme paraugiem ar deksametazonu (a), mērena apoptozes izpausme paraugiem ar lidokaīnu (b). Tunnel, IMHx250.

Iegūtie rezultāti liecina, ka implantmateriāls - hidroksilapatīts ar želatīnu kā poru veidotāju, ir ar labu biosaderību, audos neizraisa iekaisumu, kā arī pēc tā implantācijas mīkstajos audos veidojas plāna saistaudu kapsula bez iekaisuma šūnu klātbūtnes.

SECINĀJUMI

1. Izstrādāti porainas keramikas ieguves tehnoloģisko metožu parametri atkarībā no dažādu poru veidotāju pielietojšanas un to ietekmes uz keramisko materiālu mikrostruktūru un fizikāli - mehāniskām īpašībām.
2. Noskaidrots, ka poru veidotāji keramikas termiskās apstrādes procesā, sadaloties un izdegot, ķīmiski nereaģē ar keramiku veidojošo pamatkomponenti - kalcija fosfātiem un neietekmē to sākotnējo fāzu sastāvu.
3. Poraina polimēru prekursoru keramika raksturojas ar homogēnu mikrostruktūru, caurejošām, savstarpēji saistītām monoizmēru porām (450 - 500 μm). Pētīto biokeramikas paraugu poru struktūra, kas iegūta ar polimēru prekursoru piesūcināšanas metodi, ir līdzīga sponģiozā kaula poru struktūrai.
4. Konstatēts, ka fluorplasta formās atlietās keramikas mikrostruktūra, kā poru veidotāju masas sastāvā ievadot NH_4HCO_3 , raksturojas ar nehomogēnu mikrostruktūru ar caurejošām, savstarpēji saistītām multiizmēru porām (50 - 600 μm), virsmas struktūra ir raupja neviendabīga, graudu izmēri - 200 nm - 1 μm , to robežvirsmas vāji izteiktas, poru izmērs atkarīgs no poru veidotāja daļiņu izmēriem.
5. Pētījumi par poru veidotāju - cietes, likopodija, želatīna un hitīna ietekmi uz uniaksiāli presētas keramikas mikrostruktūru pierādīja, ka apdedzināta (1100 - 1250°C) keramika raksturojas ar raupju nehomogēnu virsmas struktūru, mikrostruktūrā konstatējamas dažādu izmēru (mikro, mezo, makro) un formas (ieapaļas, neregulāras, globulu veida) poras, kas atkarīgas no ievadītā poru veidotāju daudzuma, apdedzināšanas temperatūras un keramiskā materiāla pamatkomponentes (komerciālais un sintezētais HAp).
6. Keramikas sastāvu porainība, tilpummasa un mehāniskā izturība atkarīga no poru veidotāju sastāva, pievienotā daudzuma un apdedzināšanas temperatūras.
7. Paaugstinot keramikas apdedzināšanas temperatūru no 1100 līdz 1250°C, samazinās paraugu atvērtā porainība, palielinās blīvums un mehāniskā izturība.
8. Visos keramiskās masas sastāvos ievadīto poru veidotāju ietekmes likumsakarības apdedzināšanas procesā uz biomateriālu struktūru un īpašībām ir analogiskas, mainās tikai struktūras morfoloģija (poras, kristāliskie graudi, robežvirsmas) un īpašību skaitliskās vērtības.

9. Pētījumi *in vivo* apstiprināja, ka hidroksilapatīts ar želatīnu, kā poru veidotāju, ir ar labu biosaderību, audos neizraisa iekaisumu, kā arī pēc tā implantācijas mīkstajos audos veidojas plāna saistaudu kapsula bez iekaisuma šūnu klātbūtnes.
10. Pētīto dažādu poru veidotāju ietekme uz biokeramikas struktūru un īpašībām reglamentē to pielietošanu rekonstruktīvajā ķirurģijā, ko nosaka izmantošanas mērķis. Iegūtie keramiskie materiāli pielietojami kā porainas pamatnes šūnu pavairošanai, pildvielas kaulaudu defektu novēršanai, zāļu ievades sistēmu izgatavošanai u.c.

CONCLUSIONS

1. Parameters of technological methods on how to obtain porous ceramic depending on different foaming applications and their impact on ceramic materials, microstructure and physical - mechanical properties have been developed.
2. It has been established that the pore forming additives decompose and burn out in the heat - treatment process and do not react chemically with the ceramic - forming basic components - calcium phosphate and do not affect their initial phase composition.
3. Porous polymer precursor ceramic is characterized by a homogeneous microstructure, penetrating, mono - sized interconnected pores (450 - 500 μm). The pore structure of the studied sample pore structure that was obtained by polymer precursor impregnation method is similar to the pore structure of the cancellous bone.
4. It has been stated that the microstructure of the ceramic which is cast in fluor plastic shapes, with NH_4HCO_3 as the foaming mass, has inhomogeneous microstructure with penetrating, multi - sized interconnected pores (50 - 600 μm), the surface texture is rough and heterogeneous, the size of grains - 200 nm - 1 μm , the boundaries are attenuated, the size of the pores depends on the size of pore forming particles.
5. Studies on the impact of forming materials - starch, lycopodium, gelatine and chitin on uniaxially pressed ceramic microstructure showed that the fired (1100 - 1250°C) ceramics are characterized by rough inhomogeneous surface structure, in the microstructure are registered pores of various sizes (micro, mezo, macro) and shapes (rounded, irregular globule type), which depend on the quantity of added foaming, the sintering temperature and the basic components of the ceramic material (commercial and synthesized HAp).
6. Porosity of ceramic compositions, volume weight and mechanical strength depend on the foaming composition, the added amount and the sintering temperature.

7. By raising the drying temperature of ceramics from 1100 to 1250°C, the open porosity of samples decreases, increasing their density and mechanical strength.
8. All effects of pore formers which are added to the ceramic mass on the structure and properties of the biomaterial in the firing process are similar, only the morphology of structure (pores, crystalline grains, boundaries) and the numerical values of properties change.
9. *In vivo* research approved that hydroxyapatite with gelatine as pore builder has a high compatibility, does not cause tissue irritation, and after its implantation in the soft tissues a thin connective tissue capsule form without irritation cells.
10. Properties regulating their use in reconstructive surgery determined by the purpose. The obtained ceramic materials are applicable as porous substrate to propagation of cells, to fillings for preventing bone defects, to producing drug infusion systems etc.

DARBA APROBĀCIJA

Galvenie pētījumu rezultāti atspoguļoti sekojošās publikācijās (1.,2.,5. un 8.) un konferenču tēzēs (3.,4.,6. un 7.):

1. R. Serzane, J. Locs, L. Berzina-Cimdina, R. Sadretdinovs. Development of porous ceramics by lycopodium using uniaxial pressing and sintering. *Processing and Application of Ceramics*, 2010, 4(4), 231-235.
2. I. Salma, M. Pilmane, A. Skagers, J. Vetra, G. Salms, L. Berzina-Cimdina, R. Serzane. Early Morphofunctional Response of Contact Tissue after Intraoral Implantation in Rabbit Jaw of Pure Synthetic Hydroxyapatite (HAp) Bioceramic Materials and HAp Saturated with Lidocaine. *Stomatologija*, 2009, 11(4), 113-118.
3. R. Serzane, J. Locs, I. Freimanis, I. Salma, L. Berzina-Cimdina. Porous Calcium Phosphate Ceramic Implants. *Stomatologija, Baltic Dental and Maxillofacial Journal*, 2009, 6, 44.
4. I. Salma, M. Pilmane, J. Vetra, A. Skagers, R. Serzane. Transforming Growth Factor β (TGF β) In Contact Tissue to Synthetic Hydroxyapatite (HAp) Implants. *Stomatologija, Baltic Dental and Maxillofacial Journal*, 2009, 6, 40-41.
5. L. Berzina-Cimdina, R. Serzane, I. Salma, M. Pilmane, G. Salms, and A. Skagers. Drug infiltration in porous hydroxyapatite ceramic and tissue response. *Integrated Ferroelectrics*, 2008, 103(01), 66-71.
6. R. Serzane, Z. Irbe, L. Berzina-Cimdina. Porous Calcium Phosphate Bioceramic scaffolds. Abstracts 2 view, 8th World Biomaterials Congress, Amsterdam, The Netherlands, 2008 (CD-ROM).
7. R. Serzane, Z. Irbe, I. Salma, L. Berzina-Cimdina. Porous Calcium Phosphate Bioceramics. POROCER-2008 at Central Power Research Institute Bangalore; January 9-11th, 2008, 144-145.
8. R. Seržāne, L. Bērziņa-Cimdiņa, I. Šalma, K. Šalma. Porainas kalcija fosfātu keramikas 3D-struktūras bioloģisko šūnu pamatnēm. *RTU Zinātniskie raksti, Materiālzinātne un lietišķā ķīmija*, 15. sējums, 2007, 85-91 lpp.

Par pētījumu rezultātiem ziņots sekojošās vietējās un starptautiskās konferencēs:

1. J. Locs, R. Serzane, L. Berzina-Cimdina, R. Sadretdinovs. Development of Porous Bioceramics. "The Seventh Students` Meeting", SM -2009 Processing and Application of Ceramics, Novi Sad, Serbia, December 2-5th, 2009. Abstract book page No. 52.
2. R. Serzane, J. Locs, I. Freimanis, I. Salma, L. Berzina-Cimdina. Porous Calcium Phosphate Ceramic Implants. Conference 10th Joint Symposium Rostock - Riga, Latvia, May 07-10th, 2009.
3. I. Salma, M. Pilmane, J. Vetra, A. Skagers, R. Serzane. Transforming Growth Factor β (TGF β) In Contact Tissue To Synthetic Hydroxyapatite (HAp) Implants. Conference 10th Joint Symposium Rostock - Riga, Latvia, May 07-10th, 2009.
4. R. Serzane, L. Berzina-Cimdina. Preparation of Porous Hydroxyapatite Ceramics. RTU 49th International Scientific Conference, Riga, Latvia, October 13-15th, 2008.
5. Z. Irbe, R. Serzane, J. Locs, L. Berzina-Cimdina. Development of Porous Bioceramics."7th ScanBalt Forum & ScanBalt Biomaterials Days"- Conference, Vilnius, Lithuania, September 24-26th, 2008, abstract pp.45.
6. R. Serzane, Z. Irbe, L. Berzina-Cimdina. Porous Calcium Phosphate Bioceramic Scaffolds. 8th World Biomaterials Congress, Amsterdam, the Netherlands. 28 May - 1 June, 2008.
7. L. Berzina-Cimdina, R. Serzane, I. Salma, M. Pilmane, G. Salms, and A. Skagers. Drug infiltration in porous hydroxyapatite ceramic and tissue response. FM&NT- 2008, Institute of Solid state Physics, Riga, Latvia, April 1-4th, 2008, abstract pp.178.
8. R. Serzane, Z. Irbe, I. Salma, L. Berzina-Cimdina. Porous Calcium Phosphate Bioceramics. Porocer-2008 and 71st Annual Session of the Indian Ceramic Society, Central Power Research Institute, Bangalore, India, January 8-11th, 2008.
9. R. Seržāne, I. Šalma, L. Berziņa-Cimdiņa. Porainu biokeramisku kalcija fosfātu pamatņu izpēte. RTU 48. Starptautiskā zinātniskā konference, Rīga, Latvija, 2007.gada 11. - 13. oktobris.
10. L. Bērziņa-Cimdiņa, R. Seržāne, K. Šalma. Porainas kalcija fosfātu keramikas 3D-struktūras bioloģisko šūnu pamatnēm. RTU 47. Starptautiskā zinātniskā konference, Rīga, Latvija, 2006.gada 12. - 14. oktobris.

IZMANTOTĀ LITERATŪRA

1. A.J.Wagoner Jonson, B.A.Herschler. A review of the mechanical behavior of CaP and Ca/P polymer composites for applications in bone replacement and repair. *Acta Biomater.*, **2011**, 7, 16-30.
2. A.Dālmane, O.Koroļeva. Histoloģija. - Rīga: Zvaigzne, **1990**. - 487 lpp.
3. S.V.Dorozhkin. Calcium orthophosphates. *J. Mater. Sci.*, **2007**, 42, 1061-1095.
4. S.V.Dorozhkin. Calcium orthophosphate-based biocomposites and hybrid biomaterials. *J. Mater. Sci.*, **2009**, 44, 2343-2387.
5. Internets.- <http://www.lab.anhb.uwa.edu.au/mb140/CorePages/Bone/Bone.html> (lapa skatīta 25.10.08.)
6. R.O.Ritchie, J.H.Kinney, J.J.Kruzic and R.K. Nalla. A fracture mechanics and mechanistic approach to the failure of cortical bone. *Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct.*, **2005**, 28, 345-371.
7. M.M.Stevens. Biomaterials for bone tissue engineering. *Materialstoday*, **2008**, 11(5), 18-25.
8. M.Tirrell, E.Kokkoli, M.Biesalski. The role of surface science in bioengineered materials. *Surface Science*, **2002**, 500, 61-83;
9. В.И.Путляев. Современные биокерамические материалы. *Соросовский образовательный журнал*, **2004**, 8(1), 44-50.
10. J.Y.Rho, L.Kuhn-Spearing, P.Ziopoulos. Mechanical properties and the hierarchical structure of bone. *Med. Eng. Phys.*, **1998**, 20(2), 92-102.
11. A.R.Boccaccini, J.E.Gough. Tissue engineering using ceramics and polymers. - CRC Press, **2007**. - 3-31 p.
12. L.Huinan, T.J.Webster. Nanomedicine for implants: A review of studies and necessary experimental tools. *Biomaterials*, **2007**, 28, 354-369.
13. G.H.Nancollas. Biomineralization. Chemical and biochemical perspectives. - VCH, **1989**. - 157 p.
14. F.C.M.Driessens. The mineral in bone, dentin and tooth enamel. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **1980**, 89(8), 675.
15. E.Wintermantel, S.W.Ha. Biokompatible Werkstoffe und Bauweisen Implantate für Medizin und Umwelt, **1998**. - 121 p.
16. V.A.Dubok. Bioceramics - yesterday, today, tomorrow. *Powder Metall. Met. Ceram.*, **2000**, 39, 381-394.

17. L.L.Hench and J.Wilson (eds). An Introduction to Bioceramics. - *Singapore: World Scientific*, **1993**. - 181-98.
18. D.W.Hutmacher, J.T.Schantz, C.Xu Fu Lam et al. State of the art and future directions of scaffolds-based bone engineering from a biomaterials perspective. *J. Tissue Eng. Regen. Med.*, **2007**, 1(4), 245-260.
19. P.Roach, D.Eglin, K.Rohde. Modern biomaterials: a review - bulk properties and implications of surface modifications. *J. Mater. Sci.- Mater. Med.*, **2007**, 18, 1263-1277.
20. Internets. - <http://www.esrf.eu/news/general/bones/bones.html> (lapa skatīta 10.11.08.)
21. S.V.Dorozhkin. Bioceramics based on calcium orthophosphates (review). *Glass Ceram.*, **2007**, 64, 442-447.
22. M.N.Safina, T.V.Safronova, E.S.Lukin. Calcium phosphate based ceramic with a resorbable phase and low sintering temperature. *Glass Ceram.*, **2007**, 64, 238-243.
23. F.C.M.Driessens. Formation and stability of calcium phosphate in relation to the phase composition of the mineral in calcified tissue. In: De Groot K, editor. *Bioceramics of calcium phosphate*.- Florida: Boca Raton, CRC Press, **1983**.- 1-79 p.
24. J.B.Park, R.S.Lakes. Ceramic implant materials. In: Park JB, Laker RS, editors. *Biomaterials - An Introduction*. 2nd ed. - New York: Plenum Press, **1992**. - 125 p.
25. A.S.Posner. Crystal chemistry of bone mineral. *Physiol. Rev.*, **1969**, 49, 760-792.
26. A.J.Salinas, M.Vallet-Regi. Evolution of ceramics with medical applications. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2007**, 633, 1762-1773.
27. F.R.Baxter, C.R.Bowen, I.G.Turner, A.C.E.Dent. Electrically Activ Bioceramics: A Review of Interfacial Responses. *Ann.Biomed. Eng.*, **2010**, 36(6), 2079-2092.
28. M.Vallet-Regi, J.M.Gonzalez-Calbet. *J. Progr. Solid State Ch.*, **2004**, 32, 1-31.
29. S.Raynaud, E.Champion, D.Bernache-Assollant, P.Thomas. Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio I. Synthesis, characterisation and thermal stability of powders. *Biomaterials*, **2002**, 23, 1065-1072.
30. R.W.N.Nilen, P.W.Ricter. The thermal stability of hydroxyapatite in biphasic calcium phosphate ceramics. *J. Mater. Sci.- Mater. Med.*, **2008**, 19, 1693-1702.
31. S.J.Kalita, A.Bhardwaj, H.A.Bhatt. Nanocrystalline calcium phosphate ceramics in biomedical engineering. *Mater. Sci. Eng. C.*, **2007**, 27, 441-449.
32. S.A.Guelcher, J.O.Hollinger. *An Introduction to Biomaterials*.- CRC Taylor&Francis group, **2006**. - 311-339 p.

33. N.Rangavittal, A.R.Landa-Cànovas, J.M.Gonzàlez-Calbet, M.Vallet-Regí. Structural study and stability of hydroxyapatite and β -tricalcium phosphate: Two important bioceramics. *J. Biomed. Mater. Res.*, **2000**, 51, 660-668.
34. X.Li, D.Li, B.Lu, C.Wang. Fabrication of bioceramic scaffolds with pre-designed internal architecture by gel casting and indirect stereolithography techniques. *J. Porous Mater.*, **2008**, 15, 667-671. DOI 10.1007/s10934-007-9148-9.
35. J.Pena, M.Vallet-Regi. Hydroxyapatite, tricalcium phosphate and biphasic materials prepared by a liquid mix technique. *J. Eur. Cer. Soc.*, **2003**, 23, 1687-1696.
36. A.T.Livingston, T.Tran, J.Mcalary, G.Daculsi. A comparative study of biphasic calcium phosphate ceramics for human mesenchymal stem-cell-induced bone formation. *Biomaterials*, **2005**, 26(17), 3631-3638.
37. J.Lu, M.C.Blary, S.Vavasseur, M.Descamps, K.Anselme. Relationship between bioceramics sintering and micro-particles-induced cellular damages. *J. Mater. Sci.- Mater. Med.*, **2004**, 15(4), 361-365.
38. C.V.Ragel, M.Vallet-Regi, L.M.Rodriguez-Lorenzo. Preparation and in vitro bioactivity of hydroxyapatite/solgel glass biphasic material. *Biomaterials*, **2002**, 23, 1865-1872.
39. Y.R.Duan, Z.R.Zhang, C.Y.Wang et al. Dynamic study of calcium phosphate formation on porous HA/TCP ceramics. *J. Mater. Sci.- Mater. Med.*, **2005**, 16, 795-801.
40. P.Habibovic, H.Yuan, C.M. van der Valk et al. 3D microenvironment as essential element for osteoinduction by biomaterials. *Biomaterials*, **2005**, 26, 3565-3575.
41. L.Berzina, J.Popova, R.Cimdins, V.Kasjanovs, A.Skagers, G.Salms, D.Paegle. Hydroxyapatite - tricalcium phosphate ceramics for medical application. *In materials of the VII-th International Baltic Conference Materials Engineering - 98*, Jurmala, Latvia, **1998**, 61-63.
42. M.A.Lopes, F.J.Monteiro, J.D.Santos. Glass-reinforced hydroxyapatite composites: secondary phase proportions and densification effects on biaxial bending strength. *J. Biomed. Mater. Res.*, **1999**, 48(5), 734-740.
43. R.Z.Legeros, S.Lin, R.Rohanizadeh et al. Biphasic calcium phosphate bioceramics: preparation, properties and applications. *J. Mater. Sci.- Mater. Med.*, **2003**, 14, 201-209.
44. K.Anselme. Osteoblast adhesion on biomaterials. *Biomaterials*, **2000**, 21, 667-81.
45. Internets. - <http://www.dynacer.com/coatings.htm> (lapa skatīta 10.11.07.)

46. L.Obadia, G.Amador, G.Daculsi, J.M.Bouler. Calcium-deficient apatite: influence of granule size and consolidation mode on release and in vitro activity of vancomycin. *Biomaterials*, **2003**, 24, 1265-1270.
47. J.R.Jones, A.R.Boccaccini. Cellular Ceramics: Structure, Manufacturing, Properties and Applications - Biomedical Applications: Tissue Engineering. - Weinheim: WILEY-WCH, **2002**. - 547-567 p.
48. J.A.Hunt, D.F.Williams. Modification of the soft tissue response to implanted materials through use of an anti-inflammatory drug. *J. Mater. Sci.*, **1992**, 3, 160-169.
49. J.L.Xu, K.A.Khor, Z.L.Dong et al. Preparation and characterization of nano-sized hydroxyapatite powders produced in a radio frequency (rf) thermal plasma. *Mater. Sci. Eng. A*, **2004**, 374 (1-2), 101-108.
50. S.Best, W.Bonfield. *J. Mater. Sci.- Mater. Med.*, **1994**, 5, 516.
51. D.F.Williams. On the mechanisms of biocompatibility. *Biomaterials*, **2008**, 29, 2941-2953.
52. A.S.Ratner, F.J.Hoffman, J.E.Schoen, J.E.Lemons. Biomaterials science: an Introduction to materials in medicine.- 2nd ed. Elsevier Academic Press, **2004**.-829 p.
53. B.M.Tracy, S.D.Cook, J.F.Kay et al. Direct elektron microscope studies of the bone-HA interface. *J. Biomed.Mater. Res.*, **1984**, 18, 719-726.
54. C.A.Van Blitterswijk, J.J.Grote, W.Kuypers et al. Bioreactions at the tissue - hydroxyapatite interface. *Biomaterials*, **1985**, 6, 243-251.
55. H.P.Drobeck, S.S.Rothstien, K.I.Gumaer et al. Histological observations of soft tissue responses to implanted multifaceted particles and disks of HA. *J. Oral Maxillofac. Surg.*, **1984**, 42, 143-149.
56. U.Schubert, N.Hüsing. Synthesis of Inorganic Materials. - Germany: Weinheim, **2000**. - 313-317 p.
57. R.Švinka, V.Švinka. Silikātu materiālu ķīmija un tehnoloģija. - Rīga, **1997**. - 192 lpp.
58. Zinātnes un tehnoloģijas vārdnīca.-R: Nordeka AB, Telia Latvija, **2001**. - 754 lpp.
59. B.D.Zdravkov, J.J.Čermak, M.Šefara, J.Janku. Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective. *Cent. Eur. J. Chem.*, **2007**, 5(2), 385-395.
60. S.Aoki, S.Yamaguchi, A.Nakahira, K.Suganuma. Preparation of Porous calcium Phosphates Using a Ceramic Foaming Technique Incorporation of Osteoblast-Like Cells. *J. Ceram. Soc. JPN*, **2004**, 112(4) 193-1999.

61. K.Kaneko. Determination of pore size and pore size distribution 1. Adsorbents and catalysts, Review. *J. Membrane Sci.*, **1994**, 96, 59-89.
62. D.Hutmacher, T.Woodfield, P. Dalton, J.Lewis. Tissue Engineering. Chapter 14. Scaffold design and fabrication. - Elsevier Inc., **2008**. - 403-454 p. ISBN: 978-0-12-370869-4.
63. E.Maire, P.Colombo, J.Adrien et al. Characterization of the morphology of cellular ceramics by 3D image Processing of X-ray. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2007**, 27(4), 1905-2126.
64. W.J.Li, C.T.Laurencin, E.J.Caterson et al. Electrospun nanofibrous structure: a novel scaffold for tissue engineering. *J. Biomed. Mater. Res.*, **2002**, 60, 613-21.
65. A.C.Jones, C.H.Arns, A.P.Sheppard et al. Assessment of bone ingrowth into porous biomaterials using MICRO-CT. *Biomaterials*, **2007**, 28, 2491-2504.
66. P.Sarazin, X.Roy, B.D.Favis. Controlled preparation and properties of porous poly (L – lactide) obtained from a co – continuous blend of two biodegradable polymers. *Biomaterials*, **2004**, 25, 5965-5978.
67. A.R.Studart, U.T.Gonzenbach, E.Tervoort, L.J.Gauckler. Processing Routes to Macroporous Ceramic: A Review. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2006**, 89(6), 1771-1789.
68. K.Rezwan, Q.Z.Chen, J.J.Blaker, A.R.Boccaccini. Biodegradable and bioactive porous polymer/inorganic composite scaffolds for bone tissue engineering. *Biomaterials*, **2006**, 27, 3413-3431.
69. M.Descamps, O.Richart, P.Hardouin et al. Synthesis of macroporous β -tricalcium phosphate with controlled porous architecture. *Ceram. Int.*, **2008**, 34, 1131-1137.
70. J.X.Lu, B.Flautre, K.Anselme et al. Role of interconnections in porous bioceramics on bone recolonization in vitro and in vivo. *J. Mater. Sci.- Mater. Med.*, **1999**, 10, 111-120.
71. B.Flautre, J.X. Lu, K.Anselme et al. Role of interconnections in porous bioceramics on bone recolonization in vitro and in vivo. *J. Mater. Sci.- Mater. Med.*, **1999**, 10, 111-120.
72. L.L.Hench, J.K.Jones. Biomaterials, artificial organs and tissue engineering. - CRC Press, **2005**. - 26-36 p.
73. F.Zhang, J.Chang, K.Lin, J.Lu. Preparation, mechanical properties and in vitro degradability of wollastonite/tricalcium phosphate macroporous scaffolds from nanocomposite powders. *J. Mater. Sci.- Mater. Med.*, **2008**, 19, 167-173.

74. W.J.E.M.Habraken, J.G.C.Wolke, J.A.Jansen. Ceramic composites as matrices and scaffolds for drug delivery in tissue engineering. *Adv. Drug Delivery Rev.*, **2007**, 59, 234-248.
75. E.C.Schors, R.E.Holmes. Porous hydroxyapatite. in *An Introduction to bioceramics.*- Singapore: World scientific, **1993**.- 181-198 p.
76. L.L.Hench, E.C Ethridge. *Biomaterials: An Interfacial Approach.* Academic. - New York: Press, **1982**.- 147 p.
77. E.Tsuruga, H.Takita, H.Itoh et al. Pore size of porous hydroxyapatite as the cell-substratum controls BMP-induced osteogenesis. *J. Biochem.* (Tokyo), **1997**, 121, 317-324.
78. T.E.Grenga, J.E.Zins, T.W.Bauer. The rate of vascularization of coralline hydroxyapatite. *Plast. Reconstr. Surg.*, **1989**, 84, 245-249.
79. J.J.Klawitter, S.F.Hubert. Application of porous ceramics for the attachment of load bearing internal orthopedic applications. *J. Biomed. Mater. Res.*, **1971**, 5, 161-229.
80. M.Bohner, F.Baumgart. Theoretical model to determine the effects of geometrical factors on the resorption of calcium phosphate bone substitutes. *Biomaterials*, **2004**, 25, 3569-3582.
81. S.Bose, J.Darsell, H.L.Hosik et al. Processing and characterization of porous alumina scaffolds. *J. Mater. Sci.- Mater. Med.*, **2002**, 13, 23-28.
82. B.Flautre, M.Descamps, C.Delecourt et al. Porous HA ceramic for bone replacement: role of the pores and interconnections- experimental study in the rabbit. *J. Mater. Sci.- Mater. Med.*, **2001**, 12, 679-82.
83. B.S.Chang, C.K.Lee, K.S.Hong et al. Osteoconduction at porous hydroxyapatite with various pore configurations. *Biomaterials*, **2000**, 21, 1291-8.
84. R.Martinetti, L.Dolcini, C.Mangano. Physical and chemical aspects of a new porous hydroxyapatite. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2005**, 381, 634-638.
85. L.J.Gibson, M.F.Ashby. *Cellular solids.* - Cambridge, U K **1988**. - 532 p.
86. L.J.Gibson, M.F.Ashby. *Cellular solids. Structure and properties - Second edition.*- Cambridge: University Press, **2001**. - 16-26 p.
87. R.L.Reis, J.S.Roman. *Biodegradable systems in tissue engineering and regenerative medicine.* - CRC Press, **2005**.- 29-38 p.
88. J.B.Park, J.D.Bronzino. *Biomaterials and Applications.* - CRC Press, **2002**. - 21-42 p.
89. R.Holmes, V.Mooney, R.Bucholz, A.Tencer. A coralline hydroxyapatite bone graft substitute. *Clin. Orthopaed. Related. Res.*, **1984**, 188, 252-262.

90. F.Khavari, P.K.Bajpai. Coralline – Sulfate bone substitutes. *Biomed. Sci. Instrument*, **1993**, 29, 65-69.
91. D.J.Sartoris, D.H.Gershuni, W.H.Akeson et al. Coralline hydroxyapatite bone graft substitutes: preliminary report of radiographic evaluation. *Radiology*, **1986**, 159, 133-137.
92. Biocoral. From coral to biocoral. - Paris, France: Innoteb, **1989**.- 46 p.
93. R.A.White, J.N.Weber, E.W.White. Replamineform: a new process for preparing porous ceramic, metal and polymer prosthetic materials. *Science*, **1976**, 176, 922.
94. М.И.Роговой. Технология искусственных пористых заполнителей и керамики. - Москва: Стройиздат, **1974**. - 320 с.
95. T.Fukasawa, Z.-Y.Deng, M.Ando et al. Pore structure of porous ceramics synthesized from water-based slurry by freeze-dry process. *J. Mater. Sci.*, **2001**, 36, 2523-2527.
96. S.Deville, E.Saiz, A.P.Tomsia. Freeze casting of hydroxyapatite scaffolds for bone tissue engineering. *Biomaterials*, **2006**, 27, 5480-5489.
97. A.R.Boccaccini, J.E.Gough. Tissue engineering using ceramics and polymers. - CRC Press, **2007**. - 52-71 p.
98. C.Widmer. Sound decision to use design software. *Materials World*, **2003**.
99. R.W.Phillips. Science of Dental Materials.- Canada : W.B.Saunders Company, **1984**.- 646 p.
100. Ya.Guzman. Certain principles of formation of porous ceramic structures. Properties and applications. *Glass ceram.*, **2003**, 60(9-10), 210-283.
101. J.Luyten, S.Mullens, J.Cooymans et al. Different methods to synthesize ceramic foams. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2009**, 29, 829-832.
102. M.Scheffer, P.Colombo. Cellular ceramic: structure, manufacturing, properties and applications. - WILEY-VCH Verlag GmbH & Co KGaA: Weinheim, **2005**.-547-570 p.
103. I.-K.Jun, Y.-H.Koh, S.-H.Lee, H.-E.Kim. Novel hydroxyapatite (HA) dual-scaffold with ultra-high porosity, high surface area, and compressive strength. *J. Mater. Sci.-Mater. Med.*, **2007**, 18, 1071-1077.
104. S.-H.Kwon, Y.-K.Jun, S.-H.Hong et al. Calcium Phosphate Bioceramics with Various Porosities and Dissolution Rates. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2002**, 85(12), 3129-31.
105. L.A.Cyster, D.M.Grant, S.M.Howdle et al. The influence of dispersant concentration on the pore morphology of hydroxyapatite ceramics for bone tissue engineering. *Biomaterials*, **2005**, 26, 697-702.

106. M.Kitamura, C.Ohtsuki, S.Ogata et al. Fabrication of α -Tricalcium Phosphate Porous Body Having a Uniform Pore Size Distribution. *Key Eng. Mater.*, **2004**, 254-256, 965-968.
107. L.L.Hench, J.M.Polak. Third generation Biomaterials. *Science*, **2002**, 295(5557), 1014-1017.
108. S.J.Hollister. Porous scaffold design for tissue engineering. *Nat. Mater.*, **2005**, 4, 518-524.
109. Internets.-http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=ionic_and_covalen_bonding.html (lapa skatīta 15.02.10.)
110. Z.K.Kim, J.J.Oak, H.Kimura et al. Architecture of porous hydroxyapatite scaffolds using polymer foam process. *J. Biomech. Engrg.*, **2009**, 4, 377-383.

PIELIKUMI

Kalcija fosfātu īpašības

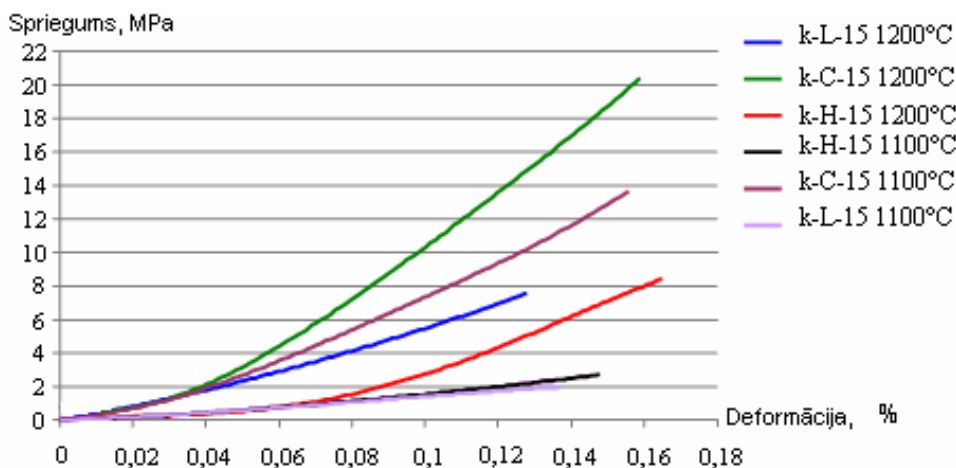
1. tabula

1. Pielikums

Savienojums	Ķīmiskā formula	Būvums, g/cm ³	Ca/P	Šķīdība 25°C, - log(K _s)	Šķīdība 37°C, - log(K _s)	Stabils pH apgabālā (ūdens vidē 25°C) ^a
β- Trikalcija fosfāts (β-TCP), minerāls vitlokītis	β-Ca ₃ (PO ₄) ₂	3,08	1,5	28,9	29,5	^a
α-Trikalcija fosfāts (α-TCP)	α-Ca ₃ (PO ₄) ₂	2,86	1,5	25,5	25,5	^a
Tetralcalcija fosfāts (TTCP), minerāls hilgenstokīts	Ca ₄ (PO ₄) ₂ O	3,05	2,0	38 – 44	37 - 42	^a
Oktakalcija fosfāts (OCP)	Ca ₈ (HPO ₄) ₂ (PO ₄) ₄ ·5H ₂ O	2,61	1,33	96,6	95,9	5,5 – 7,0
Nestehiometrisks hidroksilapatīts (CDHA) ^e HAp ar kalcija deficītu	Ca _{10-x} (HPO ₄) _x (PO ₄) _{6-x} (OH) ^f _{2-x} (0 < x < 1)	–	1,5 līdz 1,67	~ 85,1	~ 85,1	6,5 – 9,5
Amorfais kalcija fosfāts (ACP)	Ca _x H _y (PO ₄) _z ·nH ₂ O, n = 3-4,5; 15-20% H ₂ O	–	1,2 – 2,2	^c	^c	~ 5 - 12 ^d
Kalcija hidroģenfosfāts (DCPA), minerāls monēfīts	CaHPO ₄	2,89	1,0	6,90	7,02	^a
Monokalcija fosfāta monohidrāts (MCPPM)	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·H ₂ O	2,23	0,5	1,14	–	0,0 – 2,0
Monokalcija hidroģenfosfāts (MCPA)	Ca(H ₂ PO ₄) ₂	2,58	0,5	1,14	–	^b
Hidroksilapatīts (HA vai HAp)	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	3,16	1,67	116,8	117,2	9,5 - 12
Fluorapatīts (FA)	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂	3,20	1,67	120,0	119,2	7 – 12
Kalcija hidroģenfosfāta dihidrāts (DCPD), minerāls brušīts	CaHPO ₄ ·2H ₂ O	2,32	1,0	6,59	6,63	2,0 – 6,0

^a - šos savienojumus nevar nogulsināt ūdens vidē; ^b - stabils temperatūrā virs 100°C; ^d - vienmēr metastabils; ^c - nevar tikt precīzi noteiktas. Tomēr tika atrastas šādas vērtības: 25,7±0,1 (pH = 7,40), 29,9±0,1 (pH = 6,00), 32,7±0,1 (pH = 5,28); ^e - CDHA tiek saukts par nogulsnēto HAp;

^f - gadījumā, ja x = 1 (robežstāvoklis Ca/P = 1.5), ķīmiskā formula CDHA izskatās šādi Ca₉(HPO₄)(PO₄)₅(OH).



1. att. Tipveida kvazi lineāras sprieguma - deformācijas līknes uniaksiāli presētiem porainas keramikas paraugiem

1. tabula

Uniaksiāli presētas porainas keramikas mehāniskie parametri četrpunktu liecē

Paraugu sērijas	t, °C	Graujošais spriegums, MPa*	Elastības modulis starp sprieguma līmeni 1,0 un 1,5 MPa*
k-Ž-5	1100	5,48 ± 0,89	3484 ± 695
	1200	5,68 ± 3,02	4803 ± 710
k-H-5	1100	5,51 ± 1,46	3369 ± 818
	1200	7,30 ± 4,89	7952 ± 2120
k-H-10	1100	4,14 ± 0,54	3540 ± 1002
	1200	14,67 ± 2,29	9279 ± 3898
k-H-15	1100	2,70 ± 0,44	2160 ± 591
	1200	8,45 ± 0,87	6424 ± 1101

Paraugu sērijas	t, °C	Graujošais spriegums, MPa*	Elastības modulis starp sprieguma līmeni 1,0 un 1,5 MPa*
k-L-5	1100	3,96 ± 0,79	3123 ± 509
	1200	21,81 ± 5,13	14690 ± 2569
k-L-10	1100	3,74 ± 0,71	2941 ± 494
	1200	19,93 ± 4,12	10320 ± 1374
k-L-15	1100	1,97 ± 0,52	1588 ± 641
	1200	7,56 ± 1,99	8982 ± 1970
k-C-5	1100	12,72 ± 1,78	3415 ± 602
	1200	28,39 ± 2,64	13410 ± 1787
k-C-10	1100	9,93 ± 1,85	8318 ± 1642
	1200	36,28 ± 13,86	19990 ± 3828
k-C-15	1100	13,64 ± 3,11	9013 ± 1925
	1200	16,32 ± 4,02	12400 ± 1502

2. tabula

Uniaksiāli presētas porainas keramikas mehāniskie parametri četrpunktu liecē

Paraugu sērijas	t, °C	Graujošais spriegums, MPa*	Elastības modulis starp sprieguma līmeni 2,0 un 3,0 MPa*
s-Ž-5	1100	11,06 ± 3,73	11490 ± 9994
	1200	18,80 ± 6,67	10710 ± 5929
s-H-5	1100	9,90 ± 3,02	10730 ± 3610
	1200	21,23 ± 4,49	19710 ± 5058

Paraugu sērijas	t, °C	Graujošais spriegums, MPa*	Elastības modulis starp sprieguma līmeni 2,0 un 3,0 MPa*
s-H-10	1100	3,29 ± 1,04	3722 ± 434
	1200	10,46 ± 5,08	15450 ± 4536
s-H-15	1100	1,70 ± 0,36	-
	1200	5,15 ± 0,75	9685 ± 207
s-L-5	1100	7,56 ± 1,99	9512 ± 1041
	1200	25,28 ± 5,11	12490 ± 3293
s-L-10	1100	4,20 ± 1,64	4554 ± 780
	1200	6,60 ± 3,10	9598 ± 5351
s-L-15	1100	4,02 ± 3,05	9101 ± 2834
	1200	1,85 ± 0,68	-
s-C-5	1100	17,53 ± 4,42	11010 ± 7187
	1200	20,71 ± 3,84	13720 ± 10340
s-C-10	1100	12,93 ± 5,30	9995 ± 8670
	1200	19,61 ± 2,20	11320 ± 4590
s-C-15	1100	7,61 ± 2,61	9895 ± 3242
	1200	10,35 ± 3,65	9240 ± 5280

* vid ± STD (standarta deviācija)