



*Üvegipari Szakmai
Konferencia*



**Természetes eredetű
Ca-foszfát adalék hatása
a bio-üvegkerámiák
tulajdonságaira**



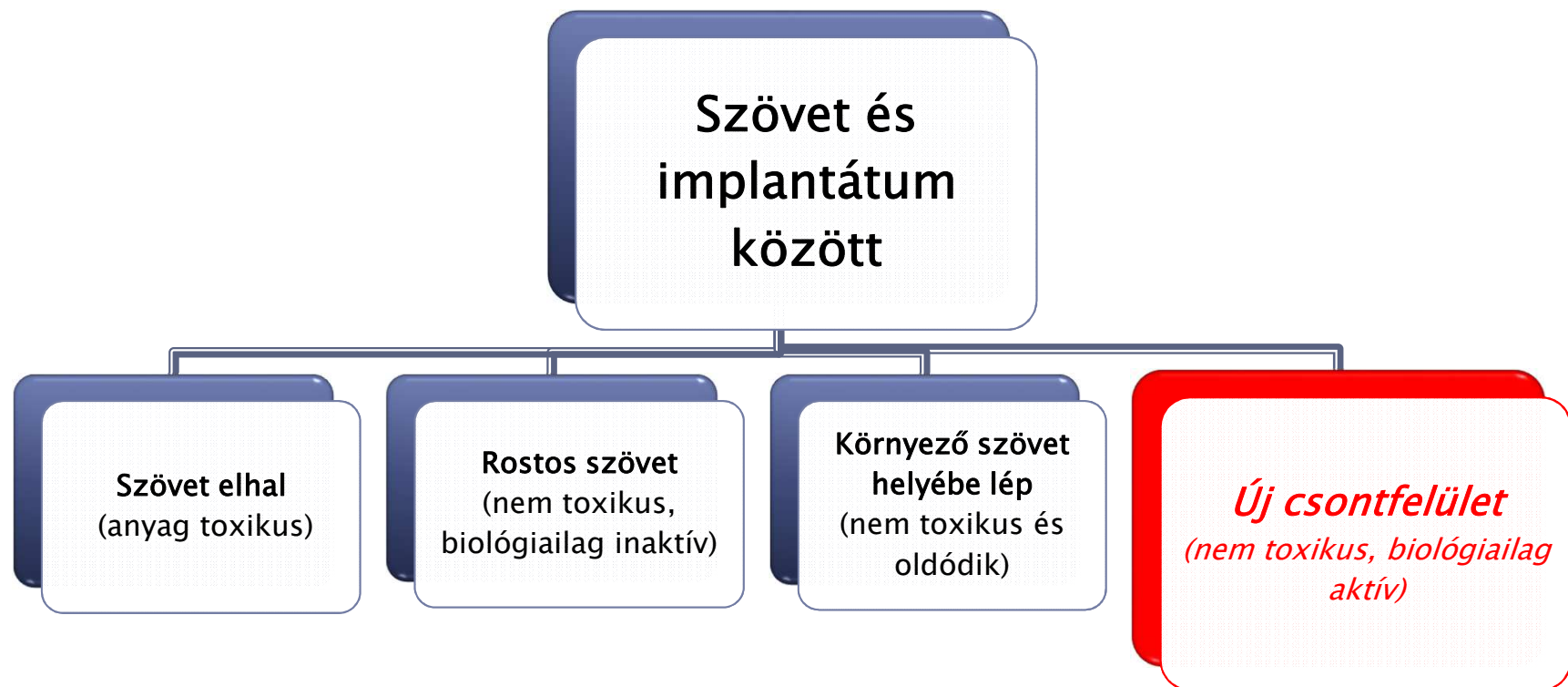
Dobrádi Annamária
Pannon Egyetem
Anyagmérnöki Intézet
2016.11.15.

Csoportosítás I.

- ▶ Az emberi test egyes részeinek, bizonyos funkcióinak helyettesítésére vagy kezelésére alkalmas szilárd bioanyagok:



Reakciók



Csoportosítás II.

A fiziológiai
környezetben mutatott
reakcióképességük
alapján:

Bioinert

(nem lépnek reakcióba,
megtartják fizikai és
mechanikai tulajdonságaikat)
Korund, Cirkón , Karbon

Bioaktív/felületaktív

(erős kötés a szomszédos
szövetekkel)
*Kerámiák, Üvegek,
Üvegkerámiák*

Biológiailag lebomló vagy felszívódó

(feloldódik, és idővel helyébe
lép a szövet)
TCP



Bioaktív/ felületaktív anyagok

- ▶ Átmenet a bioinert és biológiailag lebomló vagy felszívódó anyagok között;
- ▶ Beültetés során erős kötés a szomszédos szövetekkel;
- ▶ Egy biológiailag aktív CHA rétegen keresztül kapcsolódnak az élő csonthoz;
- ▶ Ez a fázis kémiaileg és szerkezetileg megegyezik a csont ásványi fázisával;
- ▶ HA, SiO₂ bázisú kerámiák, bioaktív üvegek, **bioaktív üvegkerámiák**, bioaktív kompozitok.

Hidroxiapatit $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

- ▶ A csont fő ásványi alkotója;
- ▶ Ca-foszfát, $\text{Ca}/\text{P}=1,67$;
- ▶ Alkalmazás: felső állkapocs protézis bevonat, fogászati implantátum, középfül implantátum, periodontális hibák, gerincsebészet.

SiO_2 bázisú kerámiák

- ▶ Szilikátok megfelelő mechanikai, termikus és optikai tulajdonságai;
- ▶ Diopszid ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$), wollasztonit (CaSiO_3);
- ▶ Felhasználás: kis mechanikai igénybevételű helyeken.

Bioaktív üvegek

**Első anyag ami kötést
létesít a csonttal**



Bioglass® (45S5)

45% SiO₂, 24,5% Na₂O, 24,4% CaO és
6% P₂O₅ (Hench, 1971)



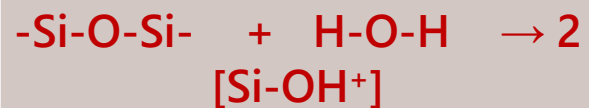
- ▶ Jelentős bioaktivitás mutat, lágy és kemény szövetekkel kötést létesít;
- ▶ További összetételek a SiO₂-CaO-Na₂O-P₂O₅ rendszerben (de P₂O₅ állandó 6%);
- ▶ 2 csoportra osztható: alkáliban gazdag (>20 %) és szegény (<5 %);
- ▶ Hagyományos üvegyártási módszerrel gyártható;
- ▶ Élő csonttal való kötés során a felületen biológiailag aktív apatitszerű réteg keletkezik;
- ▶ Ez az egyetlen közös tulajdonság valamennyi bioanyagnál.

Apatitképződés mechanizmusa I.

1. Protonok ionos cseréje a fiziológiai közegben (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}):

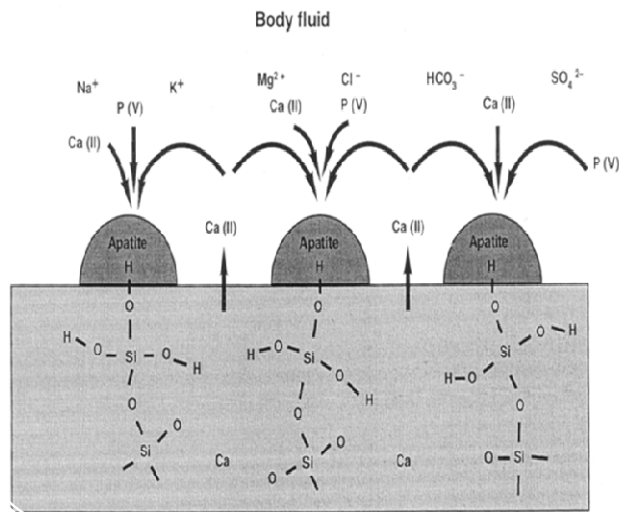


2. További szilanol csoportok kialakulása a felületen:

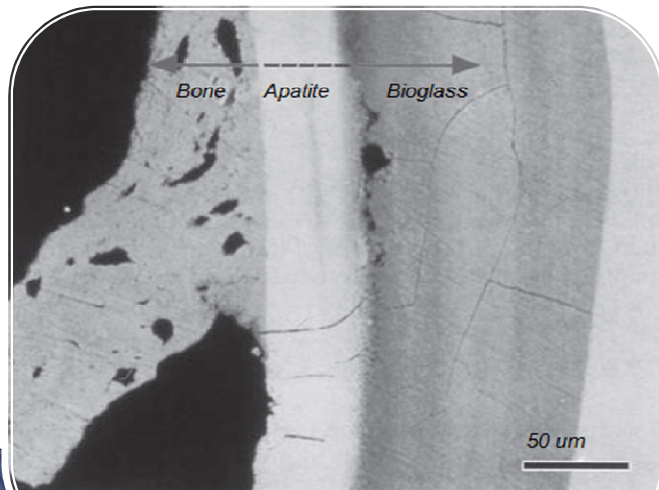


3. SiO_2 -ben gazdag réteg polimerizációja, amely amorf SiO_2 réteget eredményez.

Apatitképződés mechanizmusa II.



- 4. Ionvándorlás: Ca⁺, PO₄³⁻ ionok a SiO₂-ben gazdag réteg felületére → CaO-P₂O₅-ben gazdag amorf réteg alakul ki.



SEM picture of apatite layer formed at interface between Bioceramics glass and tibial bone of rat (Virolainen et al., 1997)

- 5. Az újonnan alakult réteg kristályosodása OH⁻, CO₃²⁻, F⁻ anionok beépülésével az oldatból (karbonát-, vagy fluorapatit).

Miért üvegkerámia?

- A kristályos fázisok mechanikai szilárdsága önmagában gyenge;
- A kristályos diszperz fázist és üveges mátrixot tartalmazó kompozit anyagrendszer szilárdsága sokkal nagyobb;
- Az üvegfázis kémiai tulajdonságai (oldódása) kedvezően befolyásolják a felületi apatit réteg képződését.

Bioaktív üvegkerámiák I.

- Üvegből, megfelelő hőkezeléssel (nukleáció, kristálynövekedés);
- Összetett formák;
- Jobb mechanikai tulajdonságok (kristályosítás miatt);
- Orvosbiológia területén a P_2O_5 az összes termék komponense;
- Összetétel hasonló a Bioglass® -hez;
- A bioüvegeknél kisebb mennyiségű (3-5 m/m%) Na_2O -ot tartalmaznak;
- Kristályos fázisként apatit vagy TCP van bennük;
- Nincs amorf SiO_2 - réteg a CHA és üvegkerámia között;
- Szilanol csoportok felelősek a CHA kialakulásáért → kedvező hely az apatit nukleációjához (Kokubo).

Kereskedelmi forgalomban

Ceravital® (1973): apatit+üveg

- $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ rendszer;
- Hajlítószilárdsága hasonló az emberi csontéhoz;
- Ossicular lánc cseréjénél középfülben.

Cerabone A/W®: apatit+wollasztonit+üveg

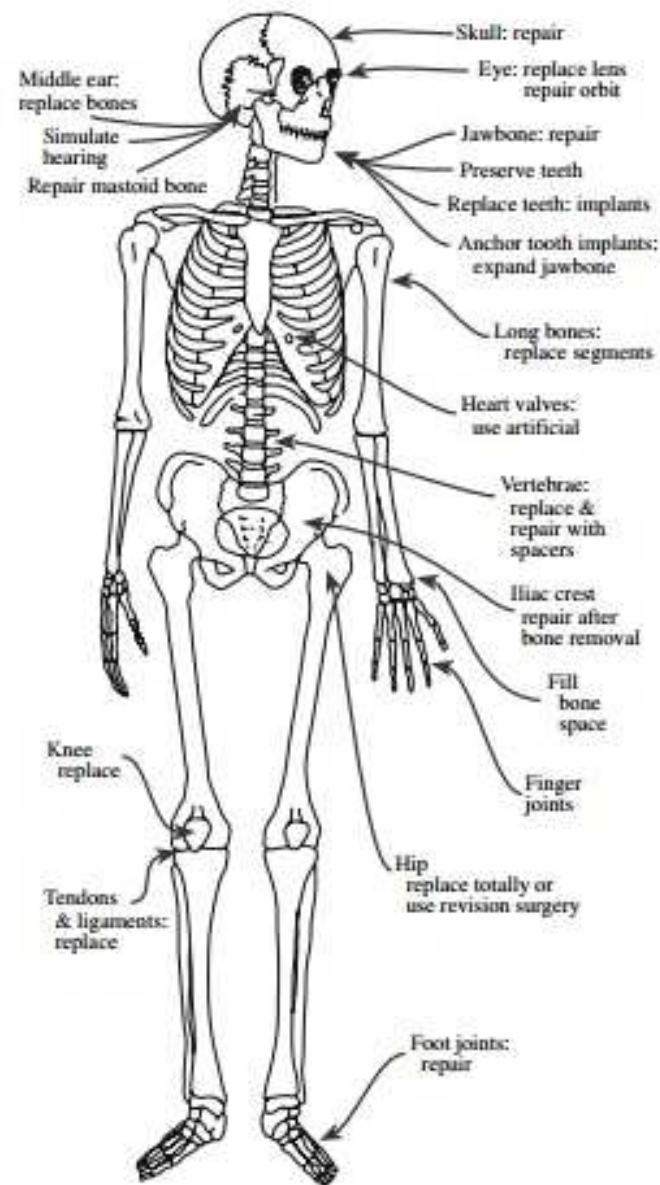
- $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ rendszer;
- Csípőtaraj rekonstrukcióknál, mesterséges csigolyák, porckorongok;
- Csonthibák kitöltése.

Ilmaplant®: apatit+wollasztonit+üveg

- $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{CaF}_2$ rendszer;
- Kisebb a hajlítással szembeni ellenállás;
- Szájsebészeti implantátumok.

Bioverit®: apatit+flogopit+üveg

- $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{CaF}_2$ rendszer;
- Ortopédiai műtétek (csigolya pótlás, sípcsont fej, csigolyák, csípőízület gyökerének rekonstrukciója);
- Fej- és nyaki műtétek (hallójárat hátsó falának rekonstrukciója, orrplasztika);



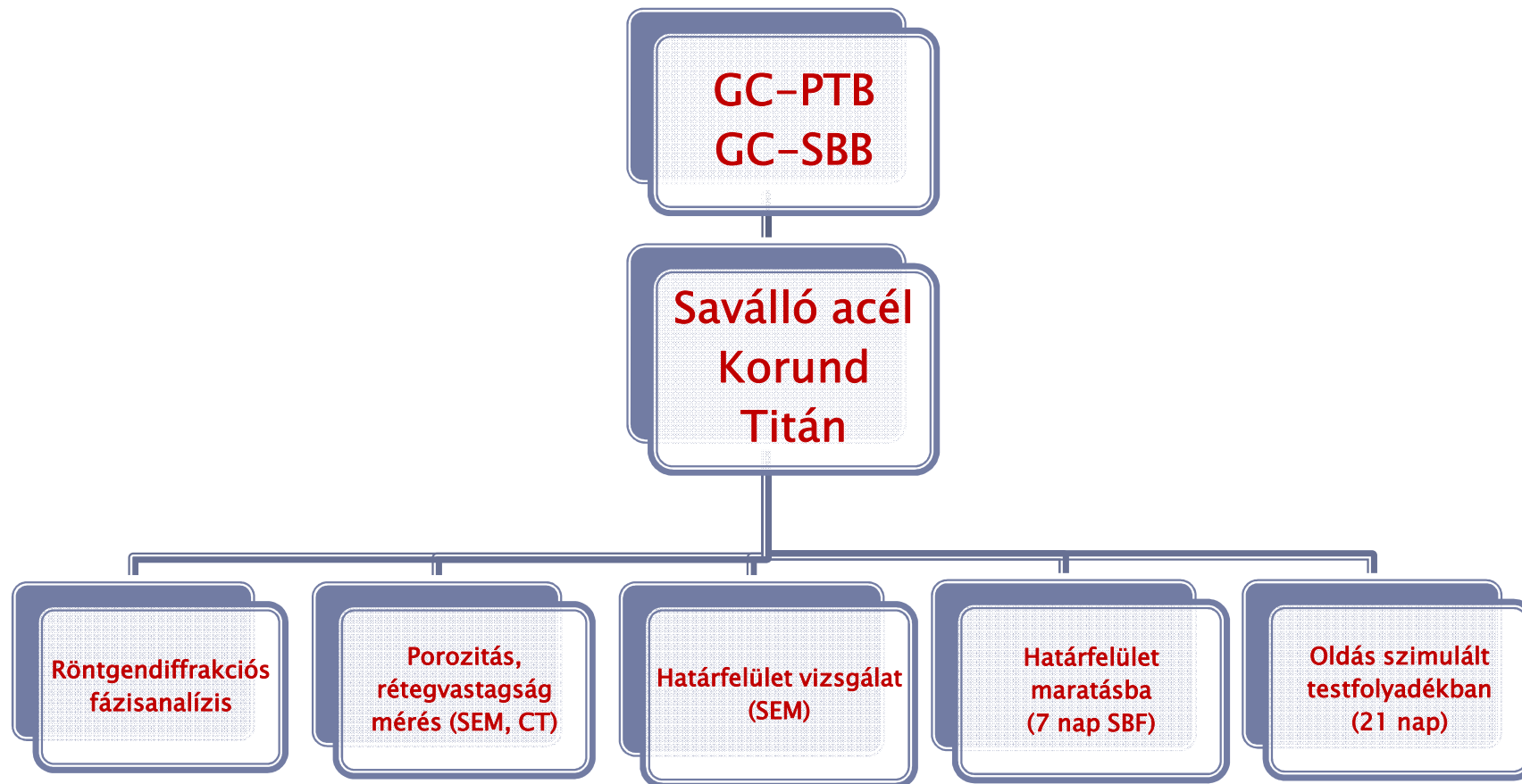
Bioaktív kompozitok

- Kerámiák, üvegek, üvegkerámiák alkalmazásának korlátja a gyenge mechanikai tulajdonságok →kompozit anyagok
- Növelni kell a mechanikai szilárdságot, de tartani kell a kiváló biokompatibilitást és bioaktivitást;
- Első rozsdamentes acél-bioaktív üveg kompozit;
- Ortopédiában, fogászatban használják.

PhD kutatási téma

- Bioaktív üvegkerámiák előállítása állati csontból származó Ca-foszfát adalékkal, a felhasználhatóság vizsgálata;
- A kiindulási összetétel hatása a különböző hőmérsékleten hőkezelt üvegkerámiák tulajdonságaira;
- Fázisösszetétel, porozitás, morfológia, oldhatóság, mikrokeménység, szilárdság, plazmaszórás kísérletek.

Plazmaszórási kísérletek



Plazmaszórási kísérletek

Szemponatok a hordozó kiválasztásához:

Korund:

- + Olcsó, gyártása, megmunkálása egyszerű;
- + Nagy szilárdságú, kémiaileg ellenálló, bioinert;
- Sűrűsége nagy (nehéz).

Titán ötvözet (Ti6Al4V):

- + Nagy szilárdságú, gyártása, megmunkálása egyszerű;
- + Kémiaileg ellenálló, bioinert;
- + Kis sűrűségű (könnyű);
- Drága.

Saválló acél:

- + Olcsó, gyártása, megmunkálása egyszerű;
- + Nagy szilárdságú, kémiaileg ellenálló ;
- Nagy sűrűségű (nehéz).

Röntgendiffrakciós fázisanalízis

• GC-PTB

- β -whitlockit
- α -whitlockit
- α -CaP₂O₆
- TTCP
- P-Wollasztonit
- Tridimit

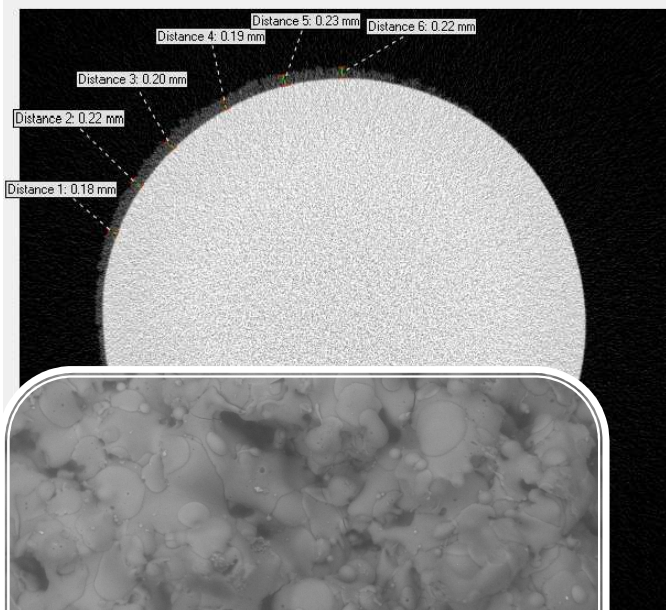
korund
saválló acél

• GC-SBB

- β -whitlockit
- α -CaP₂O₆
- TTCP
- Wollasztonit
- Tridimit

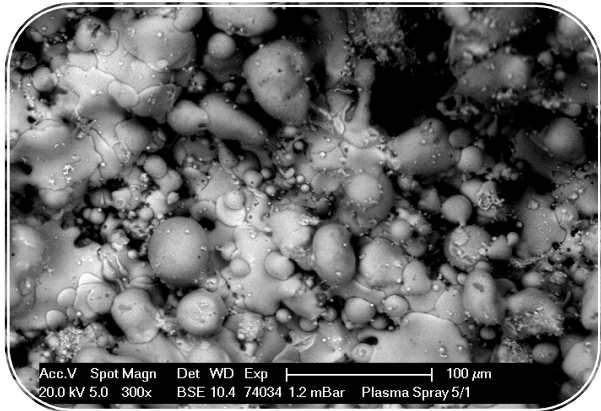
korund
saválló acél

Porozitás, rétegvastagság



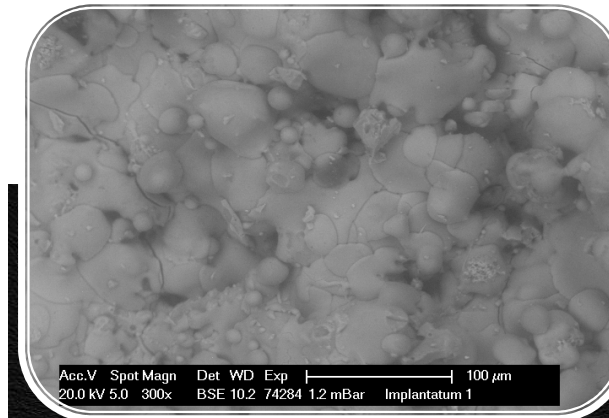
GC-PTB/Titán

Acc.V Spot Magn Det WD Exp | 100 µm
20.0 kV 5.0 300x BSE 10.1 74287 1.2 mBar Implantatum 5



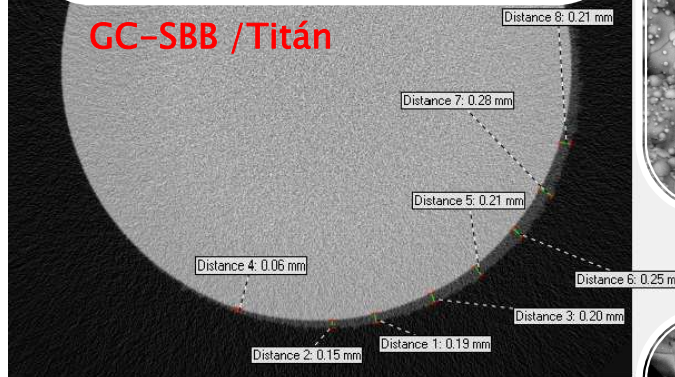
GC-PTB/Saválló acél

Acc.V Spot Magn Det WD Exp | 100 µm
20.0 kV 5.0 300x BSE 10.4 74034 1.2 mBar Plasma Spray 5/1

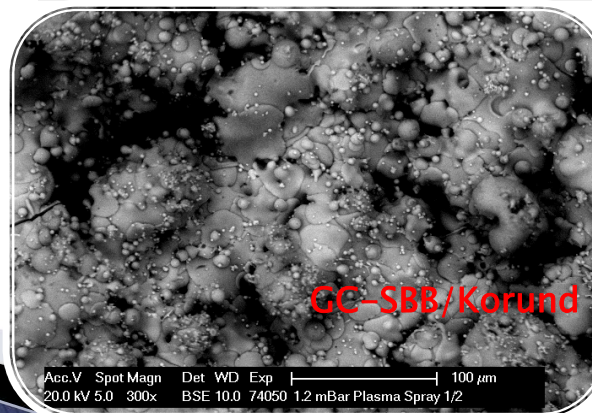


GC-SBB /Titán

Acc.V Spot Magn Det WD Exp | 100 µm
20.0 kV 5.0 300x BSE 10.2 74284 1.2 mBar Implantatum 1



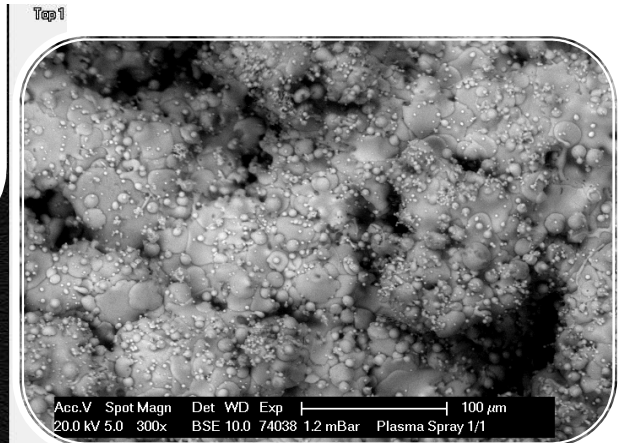
2 mm



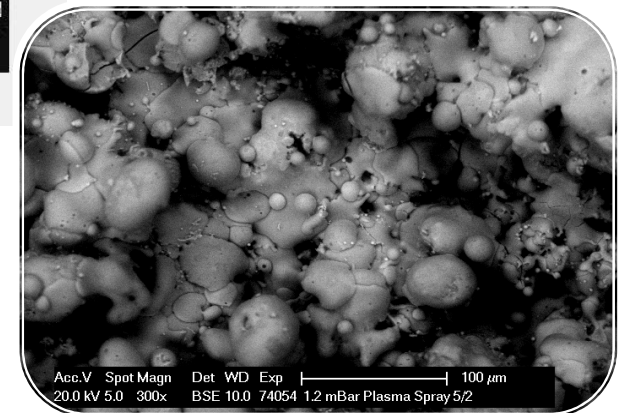
GC-SBB /Korund

Acc.V Spot Magn Det WD Exp | 100 µm
20.0 kV 5.0 300x BSE 10.0 74050 1.2 mBar Plasma Spray 1/2

GC-SBB/ Saválló acél



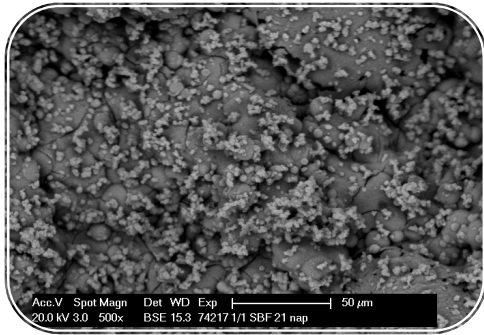
Acc.V Spot Magn Det WD Exp | 100 µm
20.0 kV 5.0 300x BSE 10.0 74038 1.2 mBar Plasma Spray 1/1



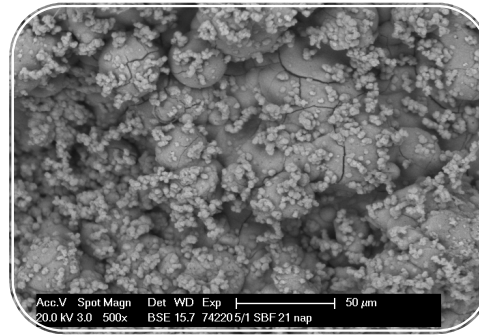
Acc.V Spot Magn Det WD Exp | 100 µm
20.0 kV 5.0 300x BSE 10.0 74054 1.2 mBar Plasma Spray 5/2

GC-PTB/Korund

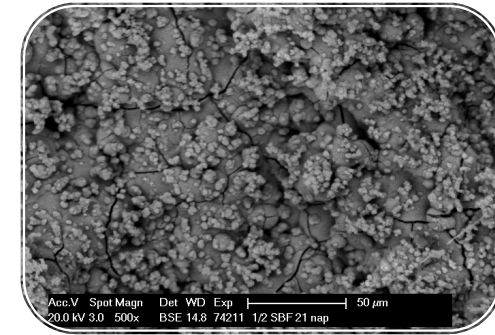
Oldás szimulált testfolyadékban (21nap)



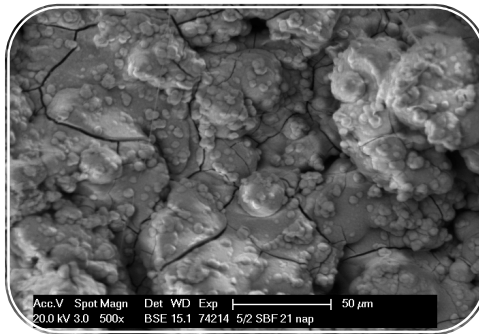
GC-SBB/Saválló a.
(Ca:230,1 mg/l, P:39,5 mg/l)



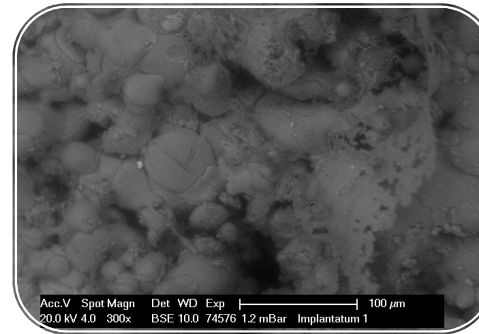
GC-PTB/Saválló a.
(Ca:234 mg/l, P:42,2 mg/l)



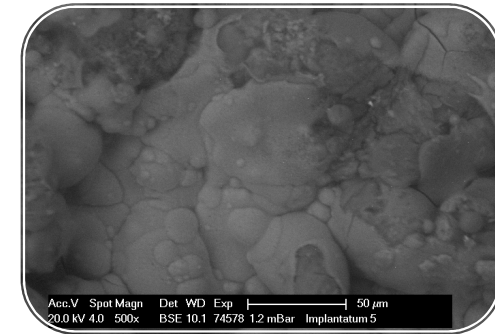
GC-SBB/Korund
(Ca:253,2 mg/l, P:40,3 mg/l)



GC-PTB/Korund
(Ca:178,9 mg/l, P:35,7 mg/l)



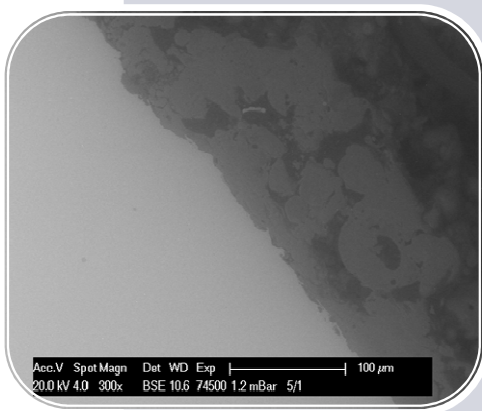
GC-SBB/Titán
(Ca:210,5 mg/l, P:37,7 mg/l)



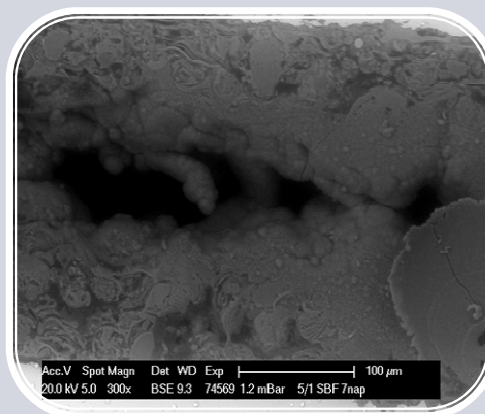
GC-PTB/Titán
(Ca:349,5 mg/l, P:62,9 mg/l)

Határfelületi kötődés, maratás

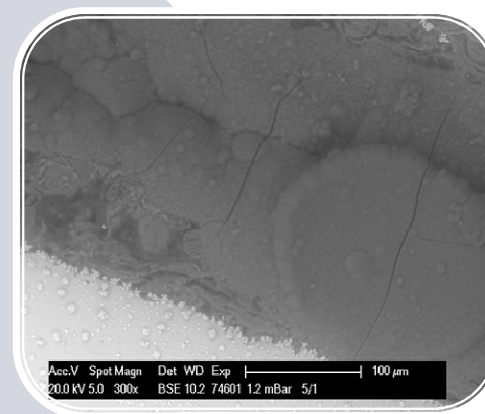
GC-PTB



GC-PTB (SBF 7 nap)



GC-PTB (SBF 21 nap)



- Bioaktív kompozitok előállítása (fém hordozó-bioaktív üvegkerámia bevonat);
- Plazmaszórással készült bevonat (PTB- és SBB-vel adalékolt üvegkerámia);
- Repedésmentes, szinte tömör, kis porozitású bevonatok;
- α -whitlockite, TTCP fázisok \rightarrow nagy hőmérsékletű plazma;
- Az új fázisok befolyásolják az oldódási sebességet;
- Ca-foszfát réteg a felületen oldódás után;
- Erős kötés, amely az oldódás után sem romlik.

**Köszönöm a megtisztelő
figyelmet!**

