



**XXXI. Országos Tudományos  
Diákköri Konferencia  
2013**



**Állati csontok égetésével nyert Ca-foszfátokat tartalmazó  
bioüvegkerámiák előállítása**

Készítette: Dobrádi Annamária

Társszerző: Stáhl Barbara

Témavezető: Eniszné Dr. Bódogh Margit

Pannon Egyetem

Mérnöki Kar

Anyagmérnöki Intézet

## TARTALMI ÖSSZEFOGLALÓ

A Ca-foszfát (apatit ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$ ),  $\beta$ -whitlockit ( $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) kristályos fázist tartalmazó bioaktív üvegkerámiák sikeresen alkalmazhatók az emberi csontok pótlására, mivel gyors csontképződést, az élő csonthoz való közvetlen kapcsolódást tesznek lehetővé. Az érintkező testnedvek hatására lejátszódó ( $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{H}^+$ ) ioncsere során a felületükön kilépő  $\text{Ca}^{2+}$  ionok reagálnak a testnedvekben levő foszfát csoportokkal, melynek eredményeként a csont fő ásványi komponensét adó apatit képződik. Ezen fázis kristályosodását az üvegben kialakuló  $\equiv\text{Si-OH}$  csoportok elősegítik. A megfelelő minőségű üvegkerámiák előállításánál különösen fontos a  $\text{Ca}^{2+}$  forrásként szolgáló nagy apatit koncentráció, valamint a megfelelő mechanikai szilárdság biztosítása. A nagyobb Ca : P atomarányval rendelkező, ezáltal a testnedvekben lassabban oldódó hidroxipapatit mellett a gyorsabb oldódást mutató  $\beta$ -whitlockit különböző arányban való kristályosításával a bioanyag oldhatósága szabályozható, míg a mechanikai tulajdonságok a wollastonit ( $\text{CaSiO}_3$ ) fázis kristályosításával javíthatók. A wollastonit jelenléte részben az apatit irányított kristályosítását segíti elő, részben szális szerkezete révén kedvezően befolyásolja a mechanikai szilárdságot, ezáltal az implantátum nagyobb igénybevételnek kitett csontok pótlására is alkalmazható.

Kísérleti munkánk célja állati csontból nyert Ca-foszfát bioaktív üvegkerámiák előállításánál a felhasználhatóság vizsgálata, valamint az így kapott bioanyagok a nagy tisztaságú vegyszerekből előállított, továbbá a csapadékos módszerrel gyártott hidroxipapatitot tartalmazó üvegkerámiák tulajdonságainak összehasonlítása volt. Ennek során egyrészt nagy tisztaságú vegyszerekből kiindulva állítottuk elő a bázisüveget, másrészt a kiindulási keverékben a kalcium és a foszfor részleges bevitele csapadékos eljárással készített, 950 °C-on hőkezelt hidroxipapatittal ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ), illetve állati csontok égetésével nyert  $\beta$ -whitlockittal ( $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) történt. A vizsgálatok célja annak meghatározása volt, hogy az eltérő kiindulási összetétel milyen hatással van a különböző hőmérsékleten hőkezelt üvegkerámiák tulajdonságaira. A bázisüvegek frittelésénél alkalmazott olvasztási hőmérséklet, valamint az üvegkerámiák kristályosítási hőmérsékletének megválasztása a minták hevítőmikroszkópos vizsgálati eredményeinek felhasználásával történt. A frittek és a különböző programok szerint hőkezelt üvegkerámiák fázisösszetételét röntgendiffrakciós felvételek alapján határoztuk meg, míg a morfológia jellemzése pásztázó elektronmikroszkópi felvételek segítségével történt. Vizsgáltuk továbbá az üvegkerámiák lineáris hőtágulását, desztillált vízben való oldhatóságát, a mechanikai tulajdonságokat pedig a hajlítószilárdsággal és a mikrokeménységgel jellemeztük.

**„Jelen publikáció a TÁMOP-4.2.2/B-10/1-2010-0025 azonosítójú projekt támogatásával valósult meg.”**

## ABSTRACT

Calcium phosphate (apatite ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$ ),  $\beta$ -whitlockite ( $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) as bioactive glass ceramic can successfully be used as human bone replacement, since it allows fast ossification and direct connection to living bone. Due to the contact with the body fluids an ion exchange reaction ( $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{H}^+$ ) occurs, that draws out  $\text{Ca}^{2+}$  ions from the phosphate's surface, which then reacts with the phosphate groups present in the body fluids resulting the creation of apatite, which is the main mineral component of the bone. The crystallization of this phase is facilitated by the  $\equiv\text{Si-OH}$  groups created in the glass. For the production of good quality glass ceramics a high apatite concentration (the source of  $\text{Ca}^{2+}$ ) is necessary, as well as to ensure adequate mechanical fixity. The solubility of the biomaterial can be regulated with the different crystallization ratio of hydroxyapatite (with greater Ca:P, thus slowly soluble in body fluids) as well as of  $\beta$ -whitlockite (shows faster solubility), while the mechanical properties can be improved with the crystallization of wollastonite phase. The presence of wollastonite on one part helps the directional solidification of apatite, on the other part its fibrous structure has a positive influence on the mechanical strength, thus the implant can be used to replace highly stressed bones.

The aim of our experiments was to investigate the usability of Ca-phosphates, derived from animal bones, in the preparation of glass ceramics, as well as to compare its properties with the properties of hydroxyapatite containing glass ceramics produced by using high purity chemicals and precipitation method. By doing so, on the one hand we produced the glass base with high purity chemicals, on the other hand the partial input of calcium and phosphorus in the starting mixture was done with hydroxyapatite (produced by using precipitation method and heat-treated at 950 °C) and with  $\beta$ -whitlockite (produced by burning animal bones). The goal of the studies was to determine the effects of different starting composition on the properties of glass ceramics heat-treated at different temperatures. The election of the melting temperature used in the calcar arch, as well as the crystallization temperature of the glass ceramics was done using the results of the heating microscope studies of the samples. The phase composition of the calcar and of the glass ceramics heat-treated via different programs was determined by X-ray diffraction, while the morphology characterization was examined by using scanning electron microscope. In addition we studied the glass ceramic's linear thermal expansion, distilled water solubility and mechanical properties characterized via the flexural strength and the microhardness.

## Tartalomjegyzék

|        |                                                                                 |    |
|--------|---------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.     | Bevezetés .....                                                                 | 1  |
| 2.     | Irodalmi összefoglaló .....                                                     | 3  |
| 2.1.   | Bioinert anyagok .....                                                          | 3  |
| 2.2.   | Bioaktív anyagok.....                                                           | 7  |
| 2.2.1. | Oldható bioanyagok .....                                                        | 7  |
| 2.2.2. | Felületaktív anyagok .....                                                      | 8  |
| 2.3.   | Vizsgálati módszerek .....                                                      | 13 |
| 2.3.1. | Oladási viselkedés vizsgálata hevítőmikroszkóppal .....                         | 13 |
| 2.3.2. | Röntgendiffrakciós vizsgálat .....                                              | 14 |
| 2.3.3. | Vickers-féle mikrokeménység vizsgálat .....                                     | 16 |
| 2.3.4. | Pásztázó elektronmikroszkópia .....                                             | 17 |
| 3.     | Kísérleti rész .....                                                            | 18 |
| 3.1.   | Bázisüveg-keverékek összetétele .....                                           | 18 |
| 3.2.   | Nyerskeverékek hevítőmikroszkópos vizsgálata.....                               | 20 |
| 3.3.   | Frittelt bázisüvegek oladási viselkedése .....                                  | 21 |
| 3.4.   | Különböző összetételű frittekből próbatestek előállítása.....                   | 23 |
| 3.5.   | Frittek fázisösszetételének vizsgálata .....                                    | 23 |
| 3.6.   | Különböző hőmérsékleten hőkezelt minták fázisösszetételének vizsgálata .....    | 26 |
| 3.7.   | Különböző hőmérsékleten hőkezelt minták Vickers-féle keménység vizsgálata ..... | 30 |
| 3.8.   | Különböző hőmérsékleten hőkezelt minták kioldódás vizsgálata.....               | 32 |
| 3.9.   | Különböző hőmérsékleten hőkezelt minták elektronmikroszkópos vizsgálata .....   | 33 |
| 3.10.  | Az 1200°C*-on hőkezelt minták dilatόμεteres vizsgálata .....                    | 37 |
| 3.11.  | Az 1200°C*-on hőkezelt minták hajlítószilárdsága .....                          | 38 |
| 4.     | Összefoglalás .....                                                             | 41 |

## 1. Bevezetés

Az emberi testbe idegen anyagok beültetésének gyökerei régi időkre nyúlnak vissza. A mai plasztika szó, a görög 'plastikos' szóból ered, melynek jelentése formázás, alakítás. A szó eredeti jelentése az orrműtétekre, megsérült testrészek helyreállítására utal.

Már az ókori mítoszok, színdarabok is foglalkoztak amputációval, sőt a ránk maradt írások már számot adnak különböző helyreállító módszerekről is. A régészek ebből a korszakból már protéziseket is tártak fel. Régészeti leletek bizonyítják, hogy ebben az időszakban már foglalkoztatta az orvosokat a fog implantátum is. Ezek a kezdetleges fogpótlások még minden bizonnyal kivehetőek voltak.

Az ősi Egyiptomban Kr.e. 1600 környékén kezdtek el rekonstrukciós beavatkozásokat végezni. Akinek fontos volt és számított a megjelenés, annál az orrtöréseket, állkapocs ízületeket próbálták korrigálni, esztétikussá tenni.

A középkorban a tudomány nem sokat fejlődött, egyre kevesebb ember tanult meg olvasni, és feledésbe merültek a főként rómaiak és görögök által kifejlesztett eddigi amputációs technikák is. Olyan fejletlen technikákat alkalmaztak, mint a forró vassal égetés, forró olajba merítés. Itt a lényeg a gyorsaság volt. Protézis gyanánt primitív művégtagokat alkalmaztak, például kalózláb vagy kampókéz. Csak a gazdagok engedhették meg maguknak, hogy protézist készíttessenek. Ebben a korban a fogimplantátum a tehetősebb emberek számára volt elérhető. Nem kifejezetten humánus módszerhez folyamodtak, miszerint az utcagyerekek szájából operáltattak ki egészséges fogakat és a romlásnak induló sajátjuk helyére ültették be. Természetesen a foggyökér és a sterilizálás hiánya miatt, a szájüregben szétterjedő baktérium okozta fertőzés következtében csak ideig-óráig jelentett megoldást. A középkor nem adott teret a plasztikai sebészet fejlődésének. A XIII. században III. Ince pápa szigorúan megtiltotta bármilyen jellegű rekonstrukciós műtét végrehajtását.

Nagy lépést a plasztikai sebészet történetében a reneszánsz kor hozta, mely nemcsak a művészetek, hanem a tudomány, az orvosi módszerek újrafelfedezését is jelentette. Ebből a korszakból már több funkcionális protézist is találtak.

A XVI. században olasz orvosok egyre nagyobb rendszerességgel kezdték alkalmazni a bőrátültetés technikáját, amelyet már nem csak a homlokon lévő bőrből nyertek, hanem a karból és különböző testrészekből.

A XIX. századra olyannyira bővültek a technikai lehetőségek, hogy a fogimplantátumokat egyre nagyobb sikerrel tudták alkalmazni. A természetes fogak beültetése nem járt kellő eredménnyel, ezért az orvosok a mesterséges alapanyagok felé fordultak. Vulkanizált kaucsukot, porcelánt, elefántcsontot és aranyat alkalmaztak a fogpótlások nyersanyagaként, melyeket különféle huzalokkal és csavarokkal rögzítettek. A következő század közepére az orvostudomány odáig jutott, hogy a rögzített pótlás (a korona és a híd) és a kivethető protézis mellett, a fogbeültetés is szinte tökéletes megoldásnak bizonyult.

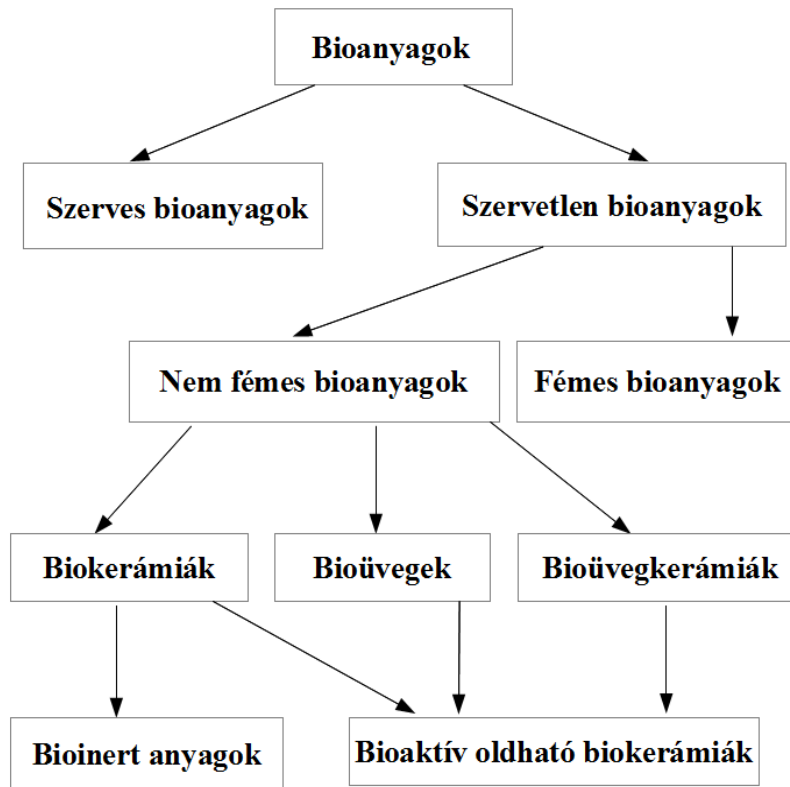
Az orvostudomány virágzásával egyetemben ebben az időben született meg a rekonstrukciós plasztikai sebészet. Atyjaként Johann Diffenbach-ot nevezzük, mert ő volt az első olyan orvos, aki már altatással és különböző fertőzés-gátló módszerekkel hajtotta végre a műtéteit a XIX. század elejétől.

Az I. világháború után a rengeteg sebesült, lehetővé tette az aenesthesia és a fertőzés-gátlás módszereinek gyors fejlődését, a plasztikai műtéteket, a maradandó sérülések korrigálását.

A második világháború alatt oly mértékben megnőtt az igény az eltorzult testrészek helyreállítására, hogy ezen időszakban szinte több fejlődést mutatott a protetika, mint egyébként 50 év békeidőben. Később megjelentek a neuro- és a mioelekromos kontrollal működő protézisek, melynek működése az izmokról elvezetett, felerősített elektromos jellel történik. A komputervezérelt térdízületek, a benne lévő érzékelők segítségével nagy előrelépést jelentettek az alsóvégtag-protetikában. [1, 2]

## 2. Irodalmi összefoglaló

Az emberi test egyes részeinek, bizonyos funkcióinak helyettesítésére, illetve kezelésére szolgáló szilárd bioanyagok a következő csoportokba sorolhatók [3]:



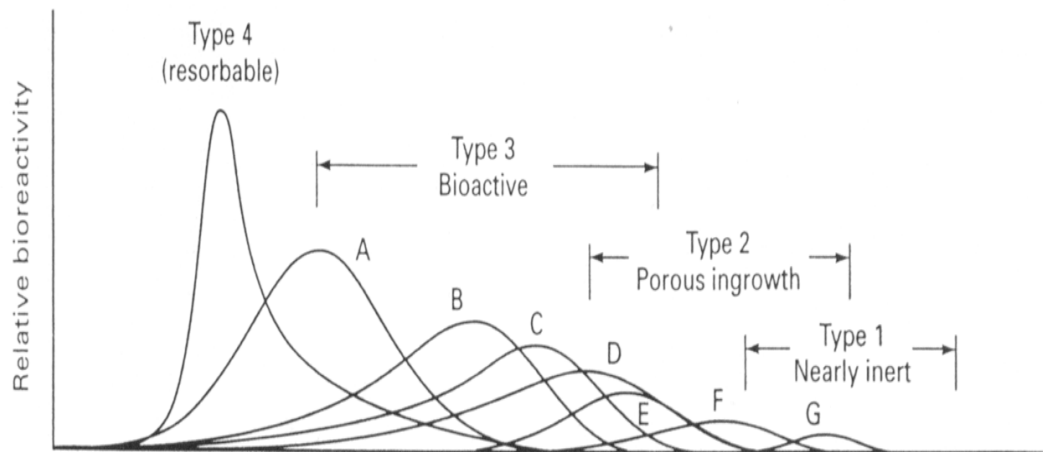
1. ábra  
Bioanyagok csoportosítása

Szövet és implantátum közti reakciót négy csoportba sorolhatjuk. Ha az anyag toxikus, akkor negatív hatást gyakorol, hiszen a környező szövetek elhalnak. Ha az anyag nem toxikus és oldódik, akkor a környező szövet helyébe lép. Ha az anyag nem toxikus és biológiailag inaktív, akkor rostos szövet képződik. Az utolsó, mely a legideálisabb, ha az anyag nem toxikus és biológiailag aktív, akkor új csontfelület képződik, mellyel kötések alakulnak ki a beültetett anyag és a környező szövetek között.

### 2.1. Bioinert anyagok

Az implantátumként alkalmazható anyagok fő jellemzője a biokompatibilitás, vagyis az élő szervezetbe ültetve nem eredményeznek káros szöveti reakciót, nem vezetnek akut gyulladásához, nem gátolják a szövetek regenerációját. A 2. ábra a bioanyagok reaktivitását

szemlélteti. Az implantátum és a környező szövetek között fiziológiai kapcsolat alakul ki. A kötőszövetek összenövéséhez megfelelő vérrellátásra van szükség, hiszen  $<100\mu\text{m}$  méretű pórusokban nincs véredényrendszer. Pórusos implantátumnál már kis elmozduláskor is károsodnak a véredények.



**2. ábra**  
**Bioanyagok reaktivitása [4]**

Bioinertnek nevezzük azokat az anyagokat, melyek a szervezetbe való beültetéskor a környező szövetekkel csak mechanikai kapcsolatot létesítenek porozitásuk, illetve felületi egyenetlenségeik révén. Ebbe a csoportba tartoznak a fémek és az inert biokerámiák. A szervezetben hosszú ideig nem változnak, de a fémek felületi oxidrétege sérülékeny. Mechanikai vagy kémiai hatásra bekövetkező sérülésüknél nem keletkezik káros termék. Inert bioanyagok használhatók többek között, terhelésnek kitett helyeken, például a csont implantátumoknál, a csont hézagpótlásoknál és az ízületi pótlásoknál is, stb.

**Fémek** esetében a szövetekkel való kapcsolat kialakításában fontos szerepe van a felületi stabil oxidrétegnek, mely megakadályozza a fémionok környező szövetekbe való bekerülését. A fémek felhasználásának célja, a törött csontok stabilizálása és mielőbbi regenerációjának elősegítése. [5]

Az első ilyen fém a "vanádium-acél" volt, amelyet az 1900-as években fejlesztettek ki orvosi célra. Legtöbb probléma ezzel az anyaggal az volt, hogy nem volt korrózióálló, rossz biokompatibilitása következtében könnyen gyulladást okozott a szervezetben. A legszélesebb körben alkalmazott anyag a vas és az acél volt, de ezeknél problémát jelentett, hogy a testnedvek oldják őket és a szomszédos csontokra negatív hatást gyakorolnak. A réz és a

nikkel ugyancsak nem volt alkalmas implantátumnak, mivel nem biokompatibilisek. Ezzel szemben az arany, az ezüst, vagy a tiszta alumínium jól alkalmazható, de teherbírásuk nem megfelelő. 1926-ban, sebészeti alkalmazásokhoz olyan rozsdamentes 18% króm, 8% nikkel tartalmú acélt állítottak elő, mely sokkal ellenállóbb volt a testnedvekkel szemben. Később kis mennyiségben molibdént adtak még hozzá a jobb korrózió elleni védelem érdekében. Ez az új anyag a 316-os rozsdamentes acél elnevezését kapta.

A jó kémiai ellenállása miatt az 1947-es évben kezdték el használni és ma is az egyik leggyakrabban alkalmazott biokompatibilis fém a titán, illetve ötvözetei (pl. Ti6Al4V) az ortopédiai eszközök (például lemezek, csavarok) és sebészeti implantátumok előállításánál. Az inert fém bioanyagok közül, a titán a legstabilabb, kémiaiilag a legellenállóbb a stabil oxidréteg miatt, s jó biokompatibilitással rendelkezik. A tantál ugyancsak jó biokompatibilitást képvisel, nagy a sűrűsége ( $16,69\text{g/cm}^3$ ), de kicsi a keménysége, ezért csak olyan helyeken tudják alkalmazni ahol kis kopásállóság is elég, például csavar- és tűimplantátumoknál. Ide tartozik még a nióbium is, amelyet csak ötvözetekben, bevonatokban (például fogászati implantátumokban) tudnak alkalmazni.

Az egyik legdrágább anyag a csontpótlók körében a platina, mely az utóbbi időben a gyógyászatban az egyik legelterjedtebb anyaggá vált megbízhatósága miatt. Alkalmazzák orvosi eszközök készítésére, csontok rögzítésére és a fogászatban is használják, mert teljesen szövetbarát. Emellett antiallergén, bizonyos vegyületeit daganatellenes gyógyszerként is alkalmazzák. Kémiaiilag nagyon ellenálló, az egyetlen fém, amely testnedvekkel nem lép reakcióba. Nagyon stabil az emberi szervezetben, a savak sem károsítják. Csak forró királyvízben, vagy oxidálószer jelenlétében sósavban oldódik. [6,7]

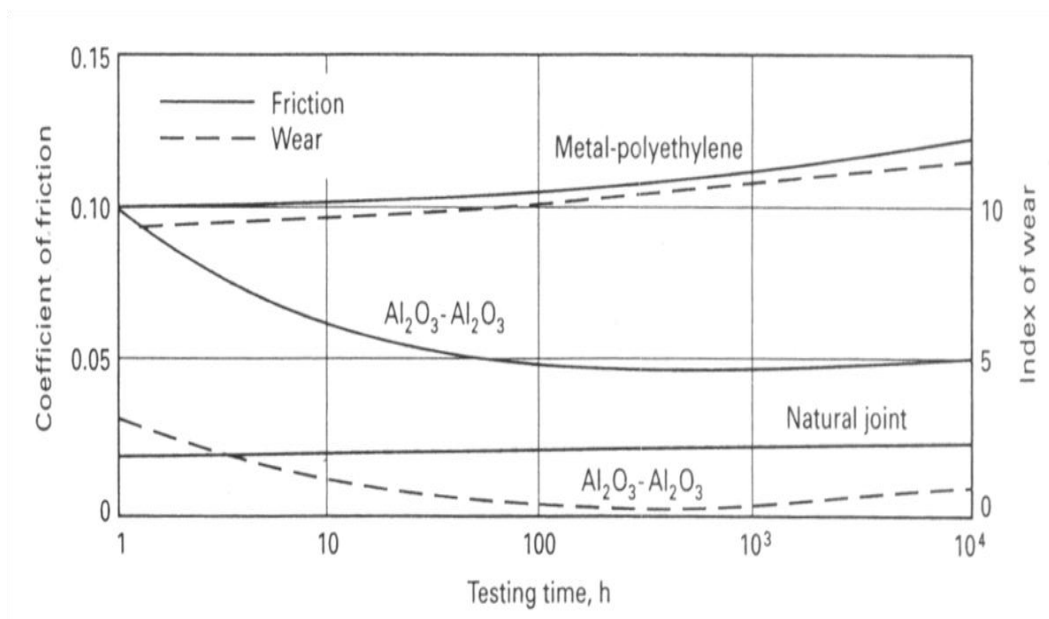
Az inert biokerámiai anyagokhoz tartoznak többek között az  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a  $\text{ZrO}_2$ , a  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , az  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ , valamint különböző szénbázisú kerámiák.

Az inert **alumínium-oxid biokerámiák**  $<7\mu\text{m}$ -nél kisebb szemcseméretű, nagy tisztaságú ( $>99,9\text{ m/m}\%$ )  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -t tartalmazó, nagy tömörségű és  $\leq 0,2\mu\text{m}$  felületi érdességű termékek. A fémekénél kb. tízszer nagyobb kopásállóság és jó kémiai ellenállóképesség jellemzi őket, de a fémekhez viszonyítva kisebb törési szilárdáguk és nehezebben formázhatók. Tömény savakban és lúgokban az oldhatóságuk  $10^{-4}\text{g/cm}^2/\text{nap}$  értéknél kisebb, ami 10 év alatt maximum 1mm méretcsökkenést jelent. Ugyanakkor a vérsavóban a pH közel semleges, így a korrózió elhanyagolható. Az alumínium-oxid bioanyagokkal szembeni követelmény a nagy

tisztaság (szennyeződés <0,05%), továbbá nem tartalmazhatnak üvegfázist. Előírás továbbá a <7µm szemcseméret, a nagy tömörség, valamint a felületi érdesség  $\leq 0,2\mu\text{m}$  értékű lehet. A törési szilárdságot nagymértékben befolyásolja a szemcseméret, valamint a szemcsehatáron koncentrált szennyezés, azaz a tisztaság. [8]

Alumínium-oxid biokerámiák előállításakor nagyon finom szemcsés, polikristályos  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -ra van szükség, (99,9%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 0,05%MgO (szemcsenövekedés gátló)), s a termékek formázása többnyire izosztikus préseléssel, vagy fröccsöntéssel történik. A nyers megmunkálást követően a szinterelést 1600-1700°C csúcshőmérsékleten oxidáló atmoszférában végzik. Az utólagos melegizosztikus préseléssel (~1400°C, 1000 bar) növelhető a tömörség. A kívánt minőségű felület csiszolással és polírozással biztosítható [9].

Az alumínium-oxid kerámiáknál az  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  súrlódási együttható az idő függvényében csökken, s a kopás kb. 10-szer kisebb, mint fém/polietilén felületeknél, amint ezt a 3. ábra mutatja.



3. ábra  
Az alumínium- oxid kerámiák súrlódási együtthatója az idő függvényében [4]

Az alumínium-oxid kerámiákhoz képest nagyobb hajlítószilárdsággal és törési szívóssággal, de kisebb keménységgel rendelkező inert biokerámiák készíthetők tetragonális vagy kőbös kristályszerkezetű  $\text{ZrO}_2$  felhasználásával (pl. hidroxiapatit-YTZP kompozit). Ezt az anyagot főként nagy hajlító igénybevételű helyeken alkalmazzák. Előállítása nagyon hasonló az  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -éhoz. [9, 29]

A főbb bioanyagok mechanikai tulajdonságait a 1. táblázat mutatja be.

| anyag                          | Hajlító-<br>szilárdság<br>MPa | Törési<br>szívósság,<br>MPa.m <sup>1/2</sup> | Rugalmas-<br>sági<br>modulus,<br>GPa | Keménység<br>(Vickers)<br>MPa |
|--------------------------------|-------------------------------|----------------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|
| Csont                          | 70-100                        | 2,8-12                                       | 8-17                                 | 2000                          |
| HAP                            | 110-240                       | 0,5-1,2                                      | 100                                  | 3700                          |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 500                           | 4-5                                          | 380                                  | 24000                         |
| ZrO <sub>2</sub>               | 800-1200                      | 5-15                                         | 210                                  | 14000                         |
| Ti                             | 200                           | >30                                          | 110                                  | 7000                          |
| Co-Cr-Mo                       | 300-700                       | >30                                          | 160-210                              | 8000                          |

1. táblázat  
Fontosabb bioanyagok mechanikai tulajdonságai [4]

## 2.2. Bioaktív anyagok

A bioaktív kerámiák kémiai összetétele nagyon hasonló a természetes csontéhoz, mivel olyan elemek építik fel (pl. kalcium, foszfor), amelyek a csontokban és a környező szövetekben is megtalálhatók. [10]

A fémimplantátumok beültetését követően nehézfém-ionok oldódhatnak ki, amelyek hatására gyulladások jöhetnek létre az emberi szervezetben. Ezzel ellentétben a kerámiák esetében az esetlegesen kioldódó elemek nem szövetidegenek, képesek aktívan összenőni a csontszövetekkel. A bioaktív kerámiák összenövése kémiai összetételük mellett elsősorban a megfelelő pórusméretüknek köszönhető, melyek alkalmassá teszik őket a csontsejtek bejutására, ezáltal lehetővé teszik az implantátumok hosszabbtávú és erőteljesebb kötődését a természetes szövetekhez. [11]

A bioaktív anyagokhoz tartoznak a bioüvegek, a bioüvegkerámiák és az oldható biokerámiák.

### 2.2.1. Oldható bioanyagok

Az első széleskörűen tanulmányozott biokerámia a gipsz volt. 1828-ban egyes kutatók úgy gondolták, hogy egyes kalcium sók alkalmasak lehetnek a csontok pótlására. A gipsz nem került széleskörű felhasználásra a kedvező tapasztalatok ellenére sem kis mechanikai szilárdsága következtében. Ezt a negatív tulajdonságot az epoxi gyanta használatával

próbálták javítani. Igaz, így a szilárdságot tudták növelni, de a gipszet biológiailag inkompatibilissé teszi az epoxi. [12]

Az oldható bioanyagokat az idő elteltével folyamatosan bontja le a szervezet, eltűnnek és szövet helyettesíti őket. Akkor optimális a szövetképződés, ha nem túl gyors az oldódás. Ha a kialakuló határréteg vastagsága nagyon vékony, úgy az implantátum könnyen elmozdul. Az oldható biokerámiáknál fontos az oldódás és a szövetbeépülés sebességének összehangolása. Például a porózus vagy szemcsés Ca-foszfátok kis terhelésnél csontszövettel jól helyettesíthetők. [13]

Az oldható bioanyagok közül legfontosabbak a kalcium-foszfát alapú kerámiák.

Az emberi csontok, fogak 60%-át a szerves anyagok mellett ásványi anyagok alkotják. Ezeknek kb. 70%-a hidroxipatit, 30% pedig amorf kalcium-foszfát. Tehát, ha az emberi csontszövetet pótolni akarják, akkor ahhoz hasonló összetételű Ca-foszfátokkal tudják megoldani. Fontos a kalcium és a foszfor atomaránya. Azokat a foszfátokat, melyekben a Ca:P atomarány 1-1,33 közötti, fiziológiailag nem tudják ideálisan használni, mert túlságosan gyorsan oldódnak. Az orvosi gyakorlatban két anyagot használnak leginkább, az egyik a trikálcium-foszfát ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) (TCP,  $\beta$ -whitlockit), a másik a hidroxipatit ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) (HAP). A csontokban levő hidroxipatitban az  $\text{OH}^-$  csoportok egy részét  $\text{CO}_3^{2-}$ , illetve a fogaknál  $\text{F}^-$ -ion helyettesíti, tartalmazhatnak továbbá bizonyos nyomelemeket (pl. Mg, Sr) is. Mivel a hexagonális struktúrájú hidroxipatit a csontoknak és a fogaknak legfontosabb ásványi alkotója, ezért jelentős szerepe van a csontpótlásban. Már kimutatták a hidroxipatit megfelelő orvosbiológiai alkalmazását, mert biokompatibilis az emberi szövetekkel és kémiai tartós így lehetőség van részleges javításra, vagy teljes pótlásra. Gyakran alkalmazzák nem biokompatibilis anyagok bevonataként (pl. titán). Kiváló implantátum, mert kötéseket alakít ki az emberi szövetekkel. A természetes előfordulási helye a mészkőben, vulkáni kőzetekben, különböző fémek érceiben és a korallokban. [14, 28, 30, 32]

### **2.2.2. Felületaktív anyagok**

Az inert biokerámiák kifejlesztésével egy időben új irányzatként alakult ki a 70-es évek elején a felületaktív kerámiák kifejlesztése. Abból a megfigyelésből indultak ki, hogy ha az inert bioanyag felületét bizonyos speciális összetételű ún. felületaktív anyaggal vonják be, úgy az implantátum és a környező szövetek között biokémiai kötés jöhet létre bizonyos idővel a szervezetbe való beépítésük után. A felületaktív anyagok ugyanis lassú, folyamatos oldódásuk

révén elősegítik a szövetképződést, a gyógyulási folyamatot, mivel a szövetekkel közvetlen kémiai, mechanikai kapcsolatot tudnak létesíteni. Ilyen speciális fiziológiai tulajdonságokkal rendelkező felületaktív anyagok a bioüvegek és a bioüvegkerámiák. [5, 15]

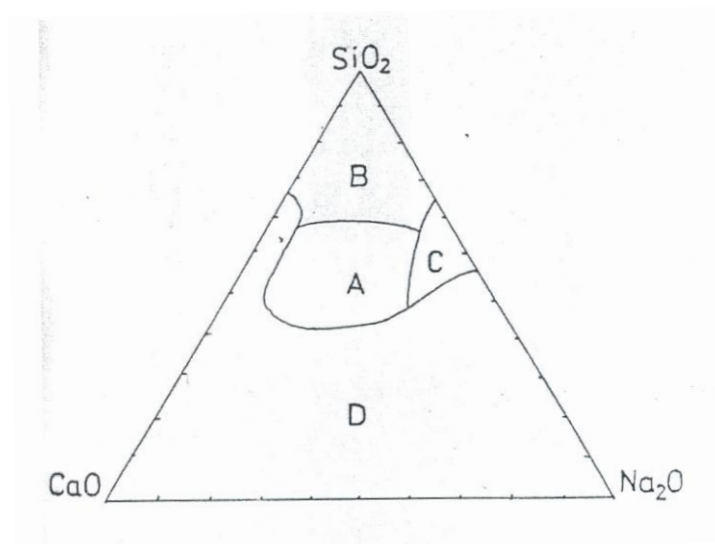
A szövetek implantátumokhoz való kapcsolódási mechanizmusa alapján a biokerámiákat négy csoportba sorolhatjuk.

A tömör, pórusokat nem tartalmazó, közel inert kerámiák (pl. az egykristályos, vagy polikristályos alumínium-oxid, üveges (izotróp) karbon) esetén úgynevezett morfológiai rögzítés történik, amikor a csontszövet benő a felületi egyenetlenségekbe. A porózus inert kerámiáknál (polikristályos alumínium-oxid, HAP bevonatú fémek) a szövetbenövés mechanikailag köti a csonthoz az implantátumot, ilyenkor biológiai rögzítés következik be. A tömör, nem porózus felületaktív anyagoknál, (pl. HAP, üvegek, üvegkerámiák) közvetlen kémiai kötés alakul ki a csont és az implantátum között, mely bioaktív rögzítést eredményez. A felületaktív anyagok átmenetet jelentenek a bioinert és oldható anyagok között. A határfelületen jön létre kötés a csont és a bioanyag között. Néhány speciális összetételű üveg mind a lágy szövetekkel, mind a csontokkal képes kötést létrehozni. Beültetésnél mechanikailag rögzítik az implantátumot, majd a felület időfüggő változása, a felületen biológiailag aktív HAP réteg kialakulása eredményezi a mechanikai hatásoknak ellenálló kötést. Sok esetben a felületi réteg/implantátum határfelület tapadási szilárdsága nagyobb vagy éppen ugyanakkora, mint az implantátum anyagában ható kötőerők, vagy a szövet/bioaktív felület közti kötőerők. A negyedik csoportba tartozó tömör, nem porózus (vagy porózus) oldható kerámiáknál (gipsz,  $\alpha/\beta$ -TCP, Ca-foszfát-sók) lassan helyettesíti a csont az implantátumot. A meghibásodások ilyenkor leggyakrabban az implantátum/szövet határfelületen jelentkeznek. [16, 34]

A **bioüvegek** gyógyászati szerepe nagy jelentőségű, mivel a hagyományosan használt inert implantátumok felületének bevonásával elősegíthető szervezetbe való beépülésük. Bioüveggel bevont korund kerámiákat eredményesen alkalmaztak a szájsebészetben, de a bioüvegekkel bevont fémprotéziseket is sikeresen használták többek között csípő-, könyök- és térdízületeknek pótlására. [16] A beépítéskor a protézist mechanikailag rögzítik a csonthoz, de bizonyos idő elteltével kialakul a biokémiai kötés a csontszövet és a bevonat között. [17]

A bioüvegek fő alkotói  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{P}^{5+}$  és az  $\text{O}^{2-}$  ionok. A bioüvegek az összetételtől függően eltérő tulajdonságokkal rendelkeznek, a 4. ábrán az „A” területben található a csonthoz kötődő bioüvegek. Ezeknél a csontszövet és az üveg közötti kapcsolat kis idő

elteltével létrejön. A „B” tartományban találhatók az olyan csontokhoz nem kapcsolódó üvegek összetételei, ahol a felületi reaktivitás nem elegendő a kötés létrehozásához, míg a „C” összetételű üvegek teljesen feloldódnak. [18, 19]



**4. ábra**  
**Bioüvegek összetételi tartományai [17]**

- A: kötés 30 nap alatt
- B: nem kötő, reaktivitás túl alacsony
- C: nem kötő, reaktivitás túl magas
- D: nem kötő, nem üveges forma

A kötésmechanizmust vizsgálva megfigyelték, hogy a csonthoz kötődő bioüvegek esetén a felületen 3-30 nm vastag, szilícium-dioxidban gazdag gélréteg alakul ki. [20] Még aktívabb felület jön létre, ha a beépített implantátum felületén e gél állapotú anyag mellett hidroxipatit kristály-agglomerátumok is kialakulnak. A kötések mechanikai szilárdságát az biztosítja, ha az előbb említett anyagok glikoproteinekkel és mucopoliszacharidokkal való kölcsönhatásaképpen egy organikus-inorganikus határfelület jön létre. Ha a hidroxipatitból álló réteg nem alakul ki túl kis reaktivitáskor, akkor a szerves molekuláknak sincs kötődési lehetőségük. [16]

A tömbkerámiák előállításával szükségtelenné válna a rossz kompatibilitású vázanyagok felhasználása. Alkalmazásukkal elkerülhető lenne egy-egy újabb műtét, a beépített fém implantátum és a kerámia bevonat kapcsolatának romlásával, esetleges megszűnésével szükségessé váló implantátum csere. [21]

A **bioüvegkerámiák** olyan felületaktív anyagok, melyek összetételükben (3. táblázat) a bioüvegeknél (2. táblázat) kisebb mennyiségű (3-5 m/m%)  $\text{Na}_2\text{O}$ -ot tartalmaznak, továbbá kristályos fázisként apatit, vagy  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  található bennük.

| Alkotó,<br>%(m/m)      | 45S5 | 45S5F | 45S5.4F | 40S5B5 | 52S4.6 | 55S4.3 |
|------------------------|------|-------|---------|--------|--------|--------|
| $\text{SiO}_2$         | 45   | 45    | 45      | 40     | 52     | 55     |
| $\text{P}_2\text{O}_5$ | 6    | 6     | 6       | 6      | 6      | 6      |
| $\text{CaO}$           | 24,5 | 12,25 | 14,7    | 24,5   | 21     | 19,5   |
| $\text{CaF}_2$         |      | 12,25 | 9,8     |        |        |        |
| $\text{Na}_2\text{O}$  | 24,5 | 24,5  | 24,5    | 24,5   | 21     | 19,5   |
| $\text{B}_2\text{O}_3$ |      |       |         | 5      |        |        |
| Szerke-<br>zet         | üveg | üveg  | üveg    | üveg   | üveg   | üveg   |

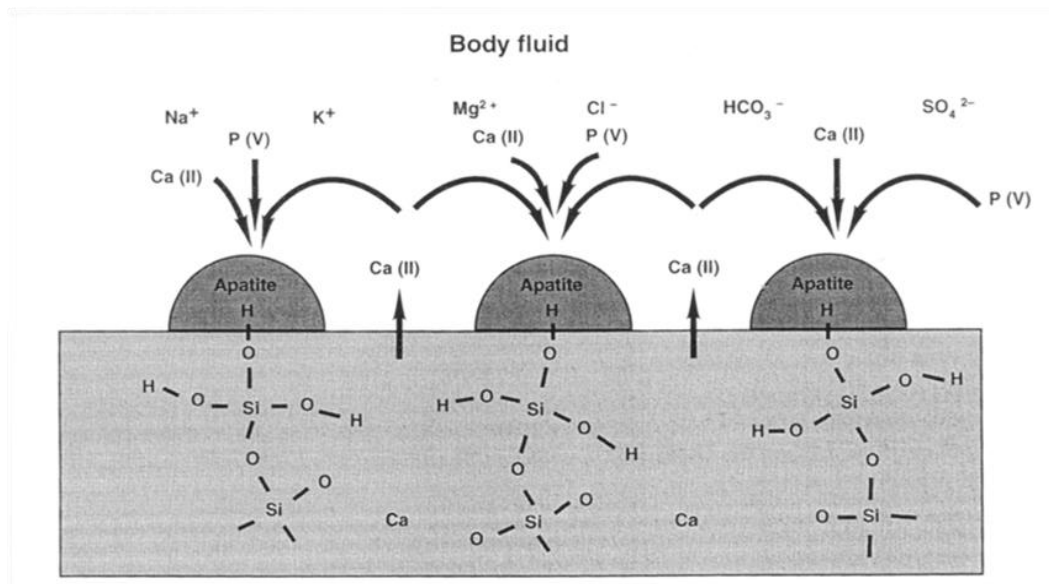
**2. táblázat**  
**Kereskedelmi forgalomban kapható bioaktív üvegek összetétele [4]**

| Alkotó,<br>%(m/m)                    | KGC<br>Ceravital | KGS<br>Ceravital | KGy213<br>Ceravital | A-W-GC | MB-GC |
|--------------------------------------|------------------|------------------|---------------------|--------|-------|
| $\text{SiO}_2$                       | 46,2             | 46               | 38                  | 34,2   | 19-52 |
| $\text{P}_2\text{O}_5$               | -                | -                | -                   | 16,3   | 4-24  |
| $\text{CaO}$                         | 20,2             | 33               | 31                  | 44,9   | 9-3   |
| $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$           | 25,5             | 16               | 13,5                | -      | -     |
| $\text{CaF}_2$                       | -                | -                | -                   | 0,5    | -     |
| $\text{MgO}$                         | 2,9              | -                | -                   | 4,6    | 5-15  |
| $\text{Na}_2\text{O}$                | 4,8              | 5                | 4                   | -      | 3-5   |
| $\text{K}_2\text{O}$                 | 0,4              | -                | -                   | -      | 3-5   |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$              | -                | -                | 7                   | -      | 12-33 |
| $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ | -                | -                | 6,5                 | -      | -     |

**3. táblázat**  
**Kereskedelmi forgalomban kapható bioaktív üvegkerámiák összetétele [4]**

A jobb mechanikai tulajdonságok, illetve megmunkálhatóság érdekében gyakran egyéb (wollastonit, csillám) fázisokat is kikristályosítanak bennük. A kisebb  $\text{Na}_2\text{O}$  tartalom az üvegfázis kisebb oldhatóságát, a csonttal való jobb kötést eredményezi (pl. Ceravital). A kis mennyiségű Al-, Ta-, Ti-, Zr-oxid tartalom gátolja a csonttal való kötődést. Az üveges mátrixban a kristályos apatit ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH},\text{F})_2$ ), (wollastonit ( $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ )) fázis elősegíti a csontszövetek kialakulását az 5. ábrán bemutatott oldódási mechanizmus alapján. Ennek során a testfolyadékok hatására az üvegkerámia és a testfolyadékok között lejátszódó  $\text{Ca}^{2+} \parallel \text{H}^+$

ioncsere hatására a testfolyadék Ca-tartalma megnő és a testnedvekben lévő foszforral apatitot képez. Az üvegszerkezetben ennek során kialakuló  $\equiv\text{Si-OH}$  csoportok elősegítik az implantátum felületén az apatit nukleációját, ezáltal az új csontszövetek kialakulását. [22]



**5. ábra**  
**Apatit képződés mechanizmusa a  $\text{CaO-SiO}_2$  bázisú üvegkerámia felületén [22]**

A rétegszilikátokhoz tartozó flogopit ( $(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})\text{F}_2\text{Mg}_3(\text{Na},\text{K})$ ) csillám apatit mellett való jelenléte a biokerámia jobb megmunkálhatóságát eredményezi, míg a szálak szerkezetű wollastonit ( $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) kristályok növelik a mechanikai szilárdságát.

Az üvegkerámiák előállítása egyrészt hagyományos üvegolvasztással, formázással, majd ezt követően a két lépcsős utólagos hőkezelés révén történő irányított kristályosítással lehetséges, ahol az első alacsonyabb (kb.  $600\text{-}700^\circ\text{C}$ -os) hőkezelés a magképzést, míg az ezt követő magasabb hőmérsékletű ( $\sim 800\text{-}1000^\circ\text{C}$ -os) hőkezelés a kristályok növekedését szolgálja.

A másik eljárás esetén a megolvasztott keveréket hideg vízbe történő öntéssel frittelik, majd a frittet őrlés után kerámiai eljárással formázzák, s ezt követi a két lépcsős hőkezeléssel történő irányított kristályosítás. Ennek eredményeként alakul ki az üveges mátrixban kisméretű, homogén eloszlású kristályos fázist/fázisokat tartalmazó szerkezet. [23,33]

## 2.3. Vizsgálati módszerek

### 2.3.1. Olvadási viselkedés vizsgálata hevítőmikroszkóppal

A nemfémes szervesetlen anyagokban (kerámiai nyersanyagokban, masszákban és mázakban, üvegekben, zománcokban, színtestekben, kötőanyagokban, stb.) hőkezelés során bonyolult fizikai és kémiai folyamatok mennek végbe, melynek eredményeként gyakran a termék külső megjelenése is megváltozik. Ezen változások jellege és intenzitása szempontjából döntő jelentőségű az alkalmazott égetési program. Az anyagok egy része nem rendelkezik jól definiált olvadásponttal, ezért ezeket egy olvadási tartománnyal lehet jellemezni. Gyakorlati szempontból fontos, hogy az előállítandó termékek hevítés közbeni viselkedését ismerjük, nyomon tudjuk követni szobahőmérséklettől a teljes megolvadásig lejátszódó változásokat. Mindezt hevítőmikroszkópok használata teszi lehetővé. A kerámiai anyagok hőkezelése során lejátszódó folyamatok: zsugorodás, szinterelődés, lágyulás, felfűvódás, olvadás, elpárolgás.

Hevítőmikroszkóp segítségével megadható, hogy ezek a folyamatok mely hőmérsékleten és milyen intenzitással játszódnak le, s ebből következtetni lehet az adott anyag alkalmazhatóságára, valamint a technológiai folyamatban szükséges optimális hőkezelési programra. A hevítőmikroszkóp két lényeges előnnyel rendelkezik:

- a vizsgálathoz nagyon kis mennyiségű minta szükséges
- a minták vizsgálata során az alátétben szabadon állnak, nincsenek terhelésnek kitéve, így a felfűvódási és lágyulási folyamatok külső behatás nélkül mennek végbe.

A berendezés legfontosabb része az elektromos fűtésű csökmence, mely 1500°C, vagy bizonyos típusoknál ennél magasabb hőmérsékletre történő hevítést tesz lehetővé. A csökmence egyik végén található egy fényforrás, mely egy kondenzorlencsén át megvilágítja a próbatestet. A kemence másik oldalán a mintának az objektív/okulár rendszer által leképzett árnyképe jelenik meg a négyzetrácsos látómezőn. A hőmérséklet a minta alatti skálán olvasható le, így lehetséges a minta és a hőmérséklet egyidejű megfigyelése. A hevítőmikroszkóp kiképzése olyan, hogy lehetőség van a kemencén történő gázáteresztésre, ezáltal a vizsgálatok meghatározott gázatmoszférában is végezhetők. A hevítőmikroszkóppal megfigyelt illetve mért zsugorodás nem tekinthető a tulajdonképpeni égetési zsugorodásnak, mivel ez utóbbit a lehűlt mintán, hideg állapotban mérik.

A próbatest hevítőmikroszkópban megfigyelt alakváltozásai megadják azokat a jellegzetes állapotokat, melyek alapján a kerámiai massa szinterelődési és olvadási folyamatai

megítélhetők. A vizsgálati eredmények értékeléséhez ezen jellemző állapotok ismerete alapvető fontosságú. Ezek a következők:

- zsugorodás kezdete az a hőmérséklet, melynél a próbatest zsugorodása megkezdődik
- zsugorodás vége az a hőmérséklet, melynél a próbatest a legnagyobb zsugorodást éri el anélkül, hogy az eredeti alakja megváltozna
- lágyulás kezdete (olvadékfázis megjelenése) az a hőmérséklet, melynél a próbatest első alakváltozásai megjelennek (élek legömbölyödnek, vagy megkezdődik a minta felfűvódása)
- félgömbpont megfelel az olvadáspontnak, ez azt a hőmérsékletet jelenti, amikor a minta szabályos félgömb alakúvá olvad össze
- folyáspont ahhoz a hőmérséklethez rendelhető, amelyenél a minta az alátétén elfolyik, s ekkor magassága a félgömb sugarának harmadára csökken.

A korábban említetteknek megfelelően a nemfemes-szervetlen nyers- és alapanyagok többnyire nem egy határozott olvadásponttal, hanem egy olvadási intervallummal jellemezhetők. Célszerű megadni a jellegzetes állapotokat hőmérsékleti intervallumokkal, melyek a következők lehetnek:

- zsugorodási intervallum: a zsugorodás kezdete és vége közötti hőmérséklettartomány
- lágyulási intervallum: azt a hőmérséklettartományt foglalja magába, mely a lágyulási pont és félgömbpont között található
- olvadási intervallum: az a hőmérséklet tartomány, mely a félgömbpont és a folyáspont között helyezkedik el. [24]

### **2.3.2. Röntgendiffrakciós vizsgálat**

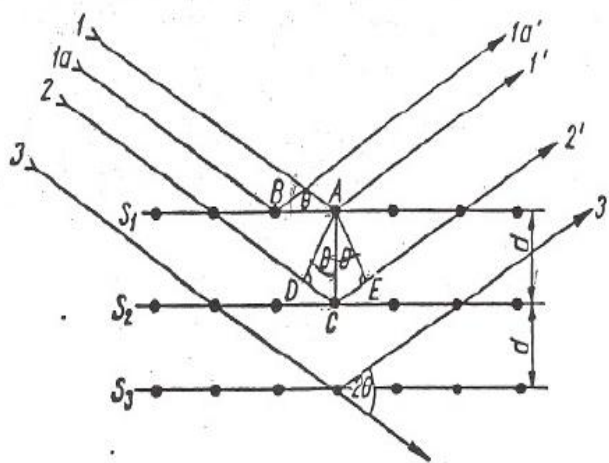
A polikristályos anyagban jelenlévő különböző kristályos fázisok jellemző röntgeninterferencia-képet adnak. A röntgenvizsgálat lehetővé teszi a fázisok minőségének és mennyiségének meghatározását.

A kristály olyan szilárd anyag, amelyben a részecskék (atomok, ionok, molekulák) meghatározott szabályszerűséggel ismétlődnek a tér három irányában, így kialakul a térrács. A térrács tulajdonképpen tömegrészeket magába foglaló rácssíkok halmaza. Egymással párhuzamos rácssíkok is végtelenszer ismétlődnek és merőleges távolságuk állandó. Két sík egymástól való távolságát nevezzük síkháló távolságnak ( $d$ ). A rácssíkok térbeli helyzetének megadására Miller-indexeket ( $hkl$ ) használunk, ami a párhuzamos síkok egész sorozatára

vonatkozik. A rácssíkok rendszere a különböző szerkezetű kristályokban eltérő és jellemző az illető rácstra, lehetőséget nyújtva a kristályfázisok azonosítására.

1912-ben Laue német fizikus az akkori felfedezéseknek megfelelően úgy gondolta, hogy a kristályokban az atomok szabályos elrendeződésűek, másrészt a röntgensugár olyan elektromágneses sugár, amelynek hullámhossza a kristályok atomtávolságaival megegyező nagyságrendű, így a kristállyal, mint optikai ráccsal eltéríthető.

A monokromatikus röntgensugárzás hatására az atomok gömbhullámok alakjában koherens sugarakat bocsátanak ki. A hullámok egymással interferálnak, erősítést csak azokban az irányokban észlelünk, amelyekben a találkozó sugarak úthossz különbsége a hullámhossz egész számú többszöröse. Az elhajlás jelenségének leírására a Bragg-féle értelmezés terjedt el a röntgenanalitikában. Bragg szerint a kristályrács hkl indexszel leírható rácssíkjain elhajlik, visszaverődik a sugárzás. A Bragg-féle értelmezés (6. ábra) szerint a tökéletesen párhuzamos, tökéletesen monokromatikus  $\lambda$  hullámhosszú röntgensugár  $\theta$  szög alatt esik az egymástól  $d$  távolságra lévő  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$  rácssíkokra.



6. ábra  
Vázlat a Bragg-egyenlet levezetéséhez [25]

A sugarak az atomokkal ütközve minden irányban szóródnak, s akkor kapunk jelet, ha erősítik egymást. Az 1 és 1a sugarak az  $S_1$  sík A és B atomjaiba ütközve minden irányba szóródnak, de csak az 1' és 1a' irányban lesznek azonos fázisban, így erősítik egymást. Ezek  $\theta$  szöget zárnak be a rácssíkkal, így a két sugár között úthossz és fáziskülönbség nincs. Az 1 és 2 sugár között  $DC+CE$  úthossz különbség lép fel.  $DC+CE=d \sin\theta+d \sin\theta$ . Az 1' és 2' sugarak akkor

lesznek tökéletes fázisban, ha az úthossz különbség a hullámhossz  $n$  egész számú többszöröse. Ez a Bragg-egyenlet, ahol az  $n$  a reflexió rendűségét jelenti:

$$2d \cdot \sin\Theta = n\lambda \quad (1)$$

A fázisok minőségi elemzését az teszi lehetővé, hogy a kristályok egyedi diffrakciós képet adnak. Adatbankok tartalmazzák a tiszta anyagok diffrakciós képeit és a reflexiók  $d$  és relatív intenzitás ( $I$ ) értékeit. Ha egy ismeretlen mintát vizsgálunk, a kristályos fázisokat az adatbankban tárolt úgynevezett röntgenkártyák segítségével tudjuk azonosítani. [25]

### 2.3.3. Vickers-féle mikrokeménység vizsgálat

A benyomódáson alapuló alakváltozás- és repedésvizsgálatokat a gyakorlatban általánosan alkalmazzák keménység és törési szívósság mérésére. A megfelelő felület előkészítés után ezek gyakorlatilag roncsolásmentes vizsgálatok. E vizsgálatok során meghatározott alakú és méretű tárgyat ugyancsak meghatározott nagyságú erővel nyomnak a vizsgálandó anyagba. A benyomódáson alapuló keménységvizsgálatok közül általánosan használt a Brinell-, a Vickers- és a Rockwell-féle keménységmérő eljárás.

A keménységméréseknél azt vizsgáljuk, hogy egy standard erőforrást alkalmazva hogyan áll ellen a kérdéses anyag a plasztikus deformációnak. A Vickers-féle keménységmérés mérési tartománya az egyik legszélesebb a keménységvizsgálati módszerek közül. A mérés során egy szabványos méretű gyémánt behatolótestet, - amelynek alakja olyan négyzet alapú szabályos gúla, amelynek szemközti lapjai által bezárt lapszöge  $136^\circ$  - a próbadarab felszínébe adott terhelő erő ( $F$ ) és terhelési idő alkalmazásával be kell nyomni, majd a terhelőerő megszűntetését követően meg kell mérni a felszínen keletkezett lenyomat átlóinak hosszát.

A Vickers-féle keménység ( $H_V$ ) a következő összefüggés segítségével adható meg:

$$H_V(MPa) = \frac{F}{A} \cdot 9,81 \approx \frac{1,854 \cdot F}{d^2} \cdot 9,81 \quad (2)$$

ahol  $F$  a behatoló test által kifejtett terhelőerő (kp),  $A$  lenyomat felülete ( $\text{mm}^2$ ),  $d$  az átlók átlaga (mm).

A  $K_{IC}$  tényező meghatározására a következő összefüggés alapján lehetséges:

$$K_{IC} = 0,0084 (E/H)^{0,4} \cdot \frac{P}{a \cdot l^{0,5}} \quad (3)$$

ahol  $P$  a nyomóerő (N),  $a$  a benyomódás átmérőjének fele ( $\mu\text{m}$ ),  $l$  a repedés hossza ( $\mu\text{m}$ ),  $E$  a Young-modulus (GPa),  $H$  a keménység. Összefoglalva, a  $K_{IC}$  tényező a különböző anyagi jellemzőktől ( $E$ ,  $H$ ), a terhelő erőből ( $P$ ), a benyomódás mértékétől és a repedés hosszától ( $l$ ) függ. A Young-modulus értéke a terhelés/alakváltozás összefüggéséből számítható,  $a$  és  $l$  értékek a keménységmérés során mikroszkóp segítségével határozhatók meg.

A Vickers-keménységmérés részben kiküszöböli a Brinell-vizsgálat hibáit, a gúla gyémántból készül és így a legkeményebb anyagok vizsgálatára is alkalmas, valamint a szerszám és az alkalmazott terhelés olyan kicsi, hogy alig észrevehető nyomot hagy, ezért legtöbbször kész tárgyak is károsodás nélkül vizsgálhatók. A Vickers-keménység méréshez használt szúrószerszámot úgy alakították ki, hogy a vele mért keménységértékek lehetőség szerint egyezzenek meg a vizsgált darab Brinell keménységével. [26, 37]

### **2.3.4. Pásztázó elektronmikroszkópia**

A pásztázó elektronmikroszkóp olyan berendezés, amelyben jól fókuszált elektronnyalábbal végigpásztázzuk a vákuumban lévő minta felületét és a mintából kilépő szekunder elektronokkal vagy a mintából származó egyéb jelekkel (pl. visszaszórt elektronokkal) leképezzük a minta felszínét oly módon, hogy a mikroszkóp elektronnyalábjával szinkron működő katódsugárcső fényintenzitását a mintáról kapott jellel moduláljuk.

Az első pásztázó elektronmikroszkópot Zworykin és munkatársai készítették 1942-ben, kereskedelmi forgalomban 1965-ben jelent meg.

Népszerűségét nagy mélységélességének köszönheti, amely elérheti a 3-4 mm-t is.

Az elektronnyaláb a minta anyagával kölcsönhatásba lép és kialakul egy úgynevezett gerjesztési térfogat. A minta e részében az anyagra jellemző jelek jönnek létre. Ilyen jel pl. a szekunder elektronok, melyek a mintáról topográfiai információt hordoznak és velük készíthetjük a legjobb felbontású képet. A visszaszórt elektronok a felszíni geometriai információkon kívül kémiai összetételi információt is hordoznak magukban. Karakterisztikus röntgensugárzás is keletkezik a kölcsönhatás során, amit elemanalízisre tudunk felhasználni. [27]

### 3. Kísérleti rész

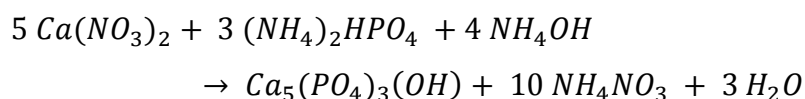
Kísérleti munkánk célja állati csontból nyert Ca-foszfát bioaktív üvegkerámiák előállításánál a felhasználhatóságának vizsgálata volt. Ennek során egyrészt nagy tisztaságú vegyszerekből kiindulva állítottunk elő bázisüveget, másrészt a kiindulási keverékben a kalcium és a foszfor részleges bevitele csapadékos eljárással készített, 950 °C-on hőkezelt hidroxipatittal ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ), illetve állati csontok égetésével nyert  $\beta$ -whitlockittal ( $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) történt. A vizsgálatok célja annak meghatározása volt, hogy az eltérő kiindulási összetétel milyen hatással van a különböző hőmérsékleten hőkezelt üvegkerámiák tulajdonságaira.

A bázisüvegek frittelésénél alkalmazott olvasztási hőmérséklet, valamint az üvegkerámiák kristályosítási hőmérsékletének megválasztása a minták hevítőmikroszkópos vizsgálati eredményeinek felhasználásával történt. A frittek és a különböző programok szerint hőkezelt üvegkerámiák fázisösszetételét röntgendiffrakciós felvételek alapján határoztuk meg, míg a morfológiát pásztázó elektronmikroszkópi felvételek segítségével jellemeztük. Vizsgáltuk továbbá az üvegkerámiák lineáris hőtágulását, desztillált vízben való oldhatóságát, a mechanikai tulajdonságokat pedig a hajlítószilárdsággal és a mikrokeménységgel jellemeztük.

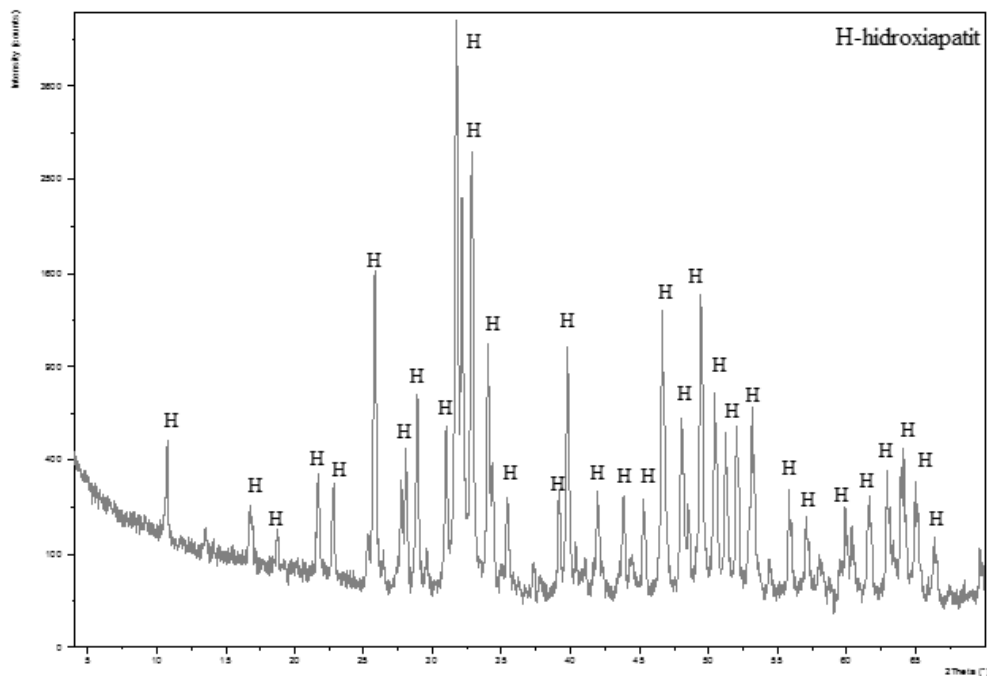
#### 3.1. Bázisüveg-keverékek összetétele

A bázisüvegek a következő alapanyagok felhasználásával készültek:

- Reanal at. minőségű  $\text{SiO}_2$
- Reanal at. minőségű vízmentes  $\text{Na}_2\text{CO}_3$
- Reanal at. minőségű  $\text{CaCO}_3$
- Reanal at. minőségű  $\text{K}_2\text{CO}_3$
- Reanal at. minőségű  $\text{P}_2\text{O}_5$
- Merck pa  $\text{MgO}$
- A Pannon Egyetem Anyagmérnöki Intézetében az alábbi reakciónak megfelelően lecsapásos módszerrel előállított fázis tiszta hidroxipatit ( $\text{HAP}$ ,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ), (7. ábra).

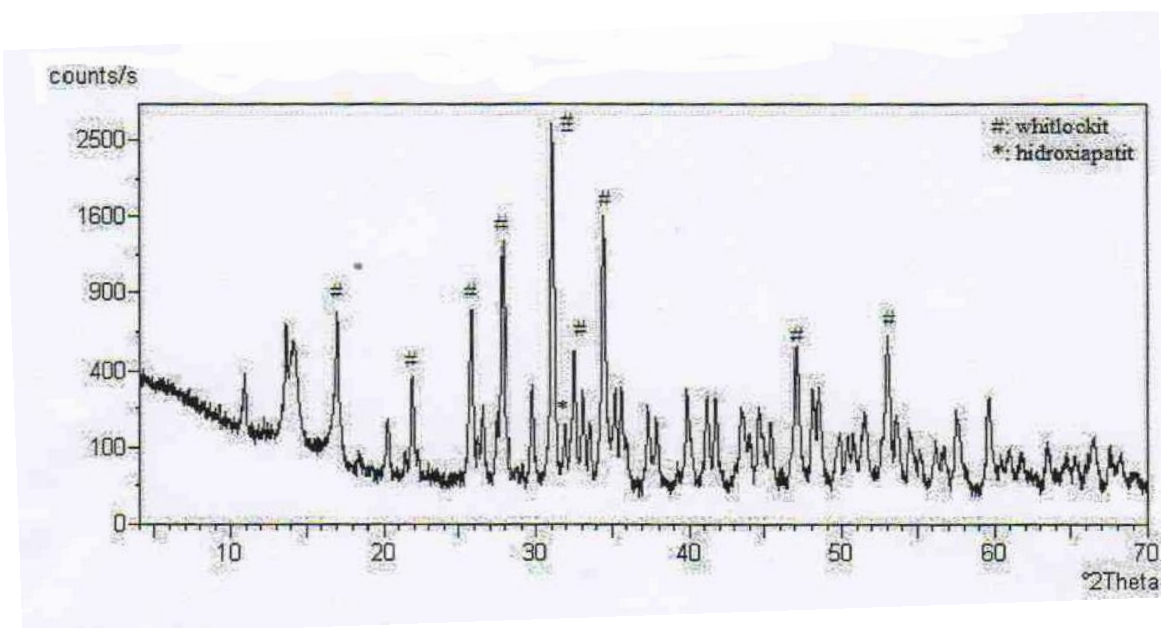


- ALFALOX Bt. által rendelkezésünkre bocsátott, marhacsont égetésével és 965°C-os hőkezelésével előállított 95 m/m %  $\beta$ -whitlockitot ( $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) és 5 m/m % hidroxiapatitot tartalmazó anyag (8. ábra).



7. ábra

A csapadékos módszerrel előállított hidroxiapatit röntgendiffrakciós felvétele [35]



8. ábra

Állati csont égetésével előállított túlnyomóan  $\beta$ -whitlockitot tartalmazó bioanyag röntgendiffrakciós felvétele

A fenti alapanyagok felhasználásával a következő összetételű keverékeket készítettük:

| Alapanyag                                 | Összetétel, m/m % |             |              |
|-------------------------------------------|-------------------|-------------|--------------|
|                                           | I. keverék        | II. keverék | III. keverék |
| <b>SiO<sub>2</sub></b>                    | 35                | 51          | 46           |
| <b>CaCO<sub>3</sub></b>                   | 42                | 10          | 16           |
| <b>MgO</b>                                | 2                 | 4           | 3            |
| <b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>       | 7                 | 6           | 9            |
| <b>K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>        | 1                 | 1           | 1            |
| <b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>         | 13                | 0           | 0            |
| <b>HAP</b>                                | 0                 | 28          | 0            |
| <b>Állati csontból<br/>nyert bioanyag</b> | 0                 | 0           | 25           |

4. táblázat  
Keverékek összetétele

A 4. táblázat adatai azt mutatják, hogy az I. jelű keveréket nagy tisztaságú vegyszerekből állítottuk elő. A II. és III. keverék esetén viszont a foszfornak és a kalcium egy részének bevitele a lecsapásos módszerrel nyert hidroxipatit (II. jelű minta), illetve az állati csontból előállított 95 m/m %  $\beta$ -whitlockit + 5 m/m % hidroxipatit tartalmú anyaggal (III. keverék) történt.

A különböző összetételű, 250g tömegű keverékek homogenizálását golyósmalomban való száraz őrléssel végeztük.

### 3.2. Nyerskeverékek hevítőmikroszkópos vizsgálata

A bázisüveg olvasztási hőmérsékletét Zeiss MHO-2 típusú hevítőmikroszkóppal határoztuk meg. Az I. jelű homogenizált mintát 900 °C-on előégettük, majd kézi présel 3mm élhosszúságú kocka alakú próbatestet készítettünk. A próbatest hevítése korund égetési alátéten 20 °C/ min fűtési sebességgel levegő atmoszférában történt. A minta előégetésére

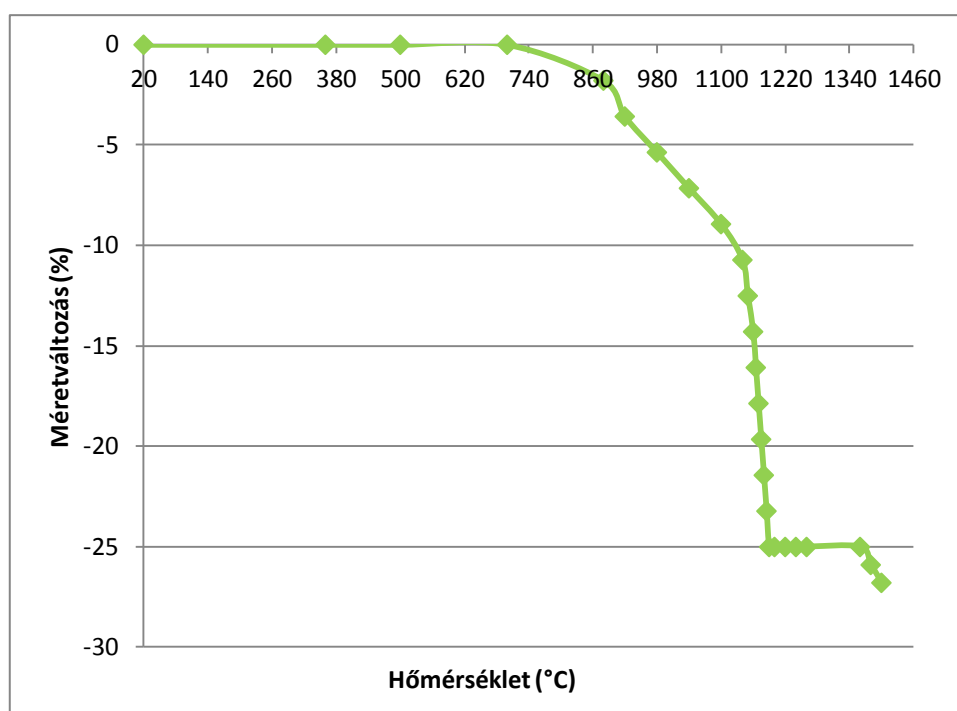
azért volt szükség, mert a karbonátok bomlását kísérő erős gázleadás következtében még lassú felfűtés esetén is a próbatest szétesett.

A próbatest hevítés során az olvadási hőmérsékletet jelző félgömb alakot 1300 °C-on érte el. Így a továbbiakban a nyerskeverékek korund tégelyben való olvasztását 1300 °C-on 1 órás hőntartással végeztük, majd az olvadékot hideg vízbe öntve fritteltük. A megszáritott fritteket porcelán golyósmalomban fritt : őrlőgolyó 1:1 tömegarány esetén 72 órán át őrltük, majd a mintákat achát mozsárban 63µm-nél kisebb szemcseméretűre porítottuk. Az így kapott bázisüveg őrlményeknél a továbbiakban I. fritt, II. fritt és III. fritt jelölést használjuk.

A lineáris méretváltozás a következő képlettel számolható:

$$\text{lineáris méretváltozás (\%)} = \frac{\Delta l}{l_0} * 100 \quad (4)$$

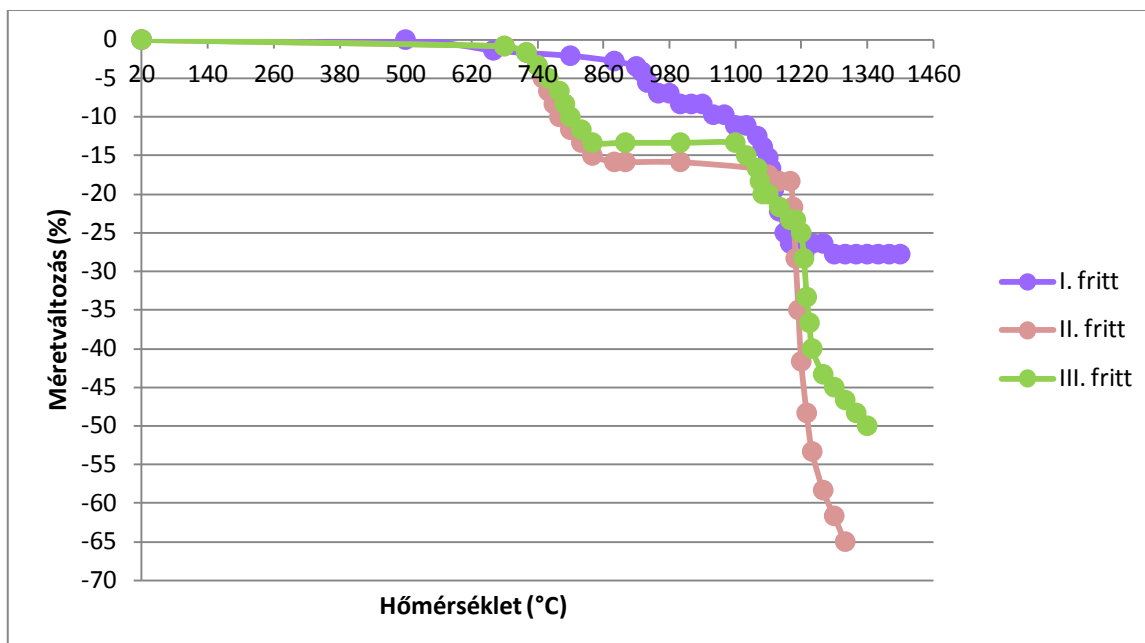
ahol  $\Delta l = l_T - l_0$ ,  $l_0$  a 20°C-on mért méret.



9. ábra  
Lineáris méretváltozás a hőmérséklet függvényében

### 3.3. Frittelt bázisüvegek olvadási viselkedése

Mivel a porított frittekből formázott próbatestek utólagos hőkezelésével, irányított kristályosításával kapjuk az üvegkerámia végterméket, ezért a frittelt minták égetés közbeni viselkedését ugyancsak MHO-2 Zeiss típusú hevítőmikroszkóppal vizsgáltuk az előzőekben ismertetett paraméterek alkalmazásával 1400 °C csúcshőmérsékletig.



**10. ábra**  
Különböző összetételű frittek lineáris méretváltozása a hőmérséklet függvényében

Az I. fritt minta a hevítőmikroszkópi felvétel (10. ábra) szerint 500°C felett folyamatosan zsugorodott, majd 1220°C-on alakja is elkezdett megváltozni, azaz a nagyobb mennyiségű olvadék fázis megjelenéséből adódóan a kocka élei elkezdtek legömbölyödni. 1225°C-ot elérve a próbatest gömb alakot vett fel, s a gömb mérete 1400°C-ig nem változott.

A II. jelű, hidroxipatit hozzáadásával készült fritt, az I. frittchez viszonyítva, alacsonyabb hőmérsékleten olvadt. Ez esetben már 1140°C-nál megkezdődik az élek legömbölyödése, 1200°C-on elérte a gömb alakot, majd 1210°C-on a félgömb alakot felvéve megolvadt.

A III. jelű, állati csontból előállított 95 m/m %  $\beta$ -whitlockitot és 5 m/m % hidroxipatitot tartalmazó adalék hozzáadásával készített fritt esetén a próbatest élei 1180°C-on kezdtek legömbölyödni, majd 1210°C-on megjelent a csepp alak, s a minta 1225°C-on megolvadt.

Az olvadék fázis megjelenésének (élek legömbölyödése), a gömb alak elérésének és az olvadási (félgömbpont) hőmérsékleteknek az összehasonlítása (5. táblázat) azt mutatja, hogy a hidroxipatit és a  $\beta$ -whitlockit + hidroxipatit adalékok hozzáadásával készített II. és III. fritteknél alacsonyabb hőmérsékleten, feltehetően kisebb viszkozitású, s kisebb felületi feszültséggel rendelkező olvadék fázis képződik, különösen a csak hidroxipatitot tartalmazó II. jelű fritt esetén.

| Minta jele | Élek<br>legömbölyödése,<br>(°C) | Gömbalak,<br>(°C) | Félgömbpont,<br>(°C) |
|------------|---------------------------------|-------------------|----------------------|
| I. fritt   | 1220                            | 1225              | >1400                |
| II. fritt  | 1140                            | 1200              | 1210                 |
| III. fritt | 1180                            | 1210              | 1225                 |

5. táblázat  
A frittelt mintáknál mért jellemző olvadási hőmérsékletek

### 3.4. Különböző összetételű frittekből próbatestek előállítása

A homogenizált porított mintákból hidraulikus préssel 60MPa nyomás alkalmazásával, 25,8mm átmérőjű, 3-5mm magas pasztillákat készítettünk, melyeket elektromos fűtésű laboratóriumi kemencében különböző hőfokokon kiégettünk.

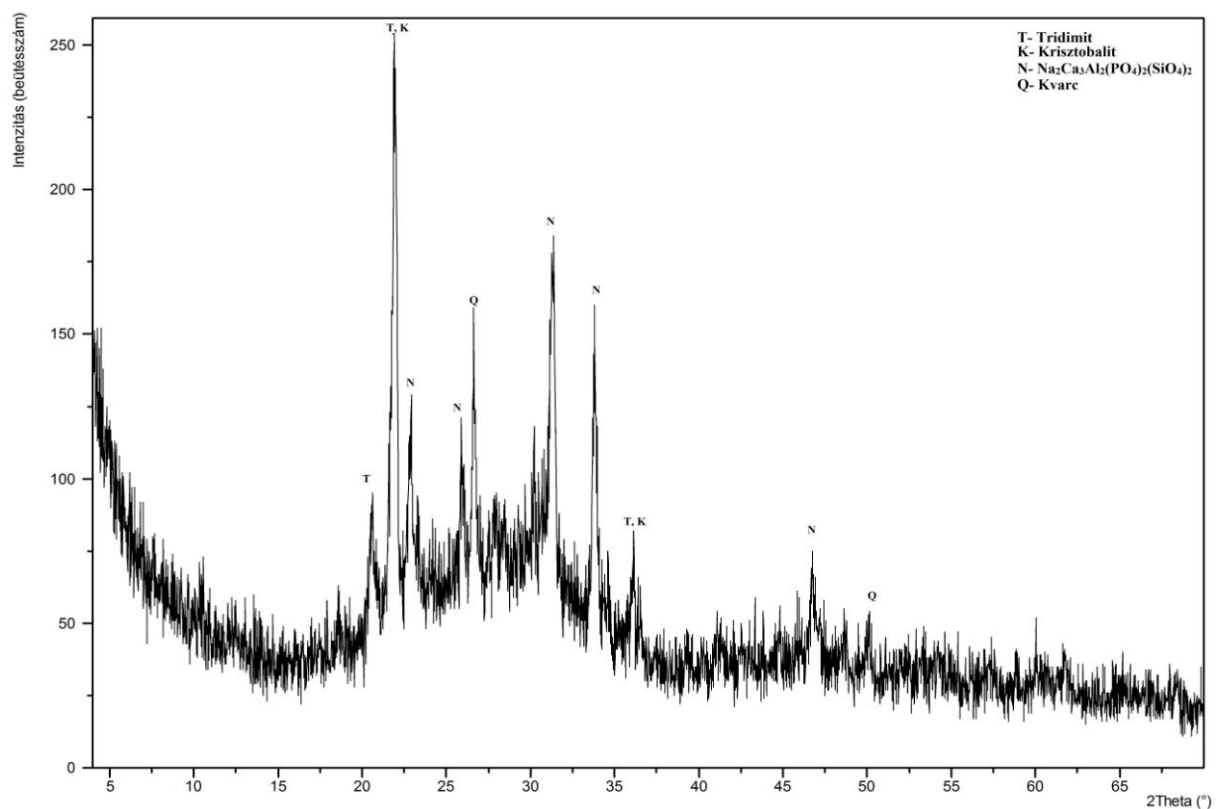
Az 1. jelű fűtési program esetén egy adott csúcshőmérsékletre való hevítésnél vizsgáltuk a kristályosodást, míg a 2. jelű fűtési programoknál irányított kristályosítást próbáltunk megvalósítani, ahol a bázisüvegből préselt próbatestek 700 °C-os hőkezelése a magképződés lejátszódását szolgálta, majd az ezt követő magasabb hőmérsékletű hőkezeléssel a kristálynövekedést kívántuk elérni. Ez utóbbi csúcshőmérsékletet változtattuk, s vizsgáltuk ennek fázisösszetételre és morfológiára gyakorolt hatását.

1. Fűtési program: 300°C/h fűtési sebesség 1200°C-ig, majd ezen a hőmérsékleten 1 óra hűtőtartás. (Továbbiakban ezeket a mintákat 1200°C\*-gal jelöltük.)

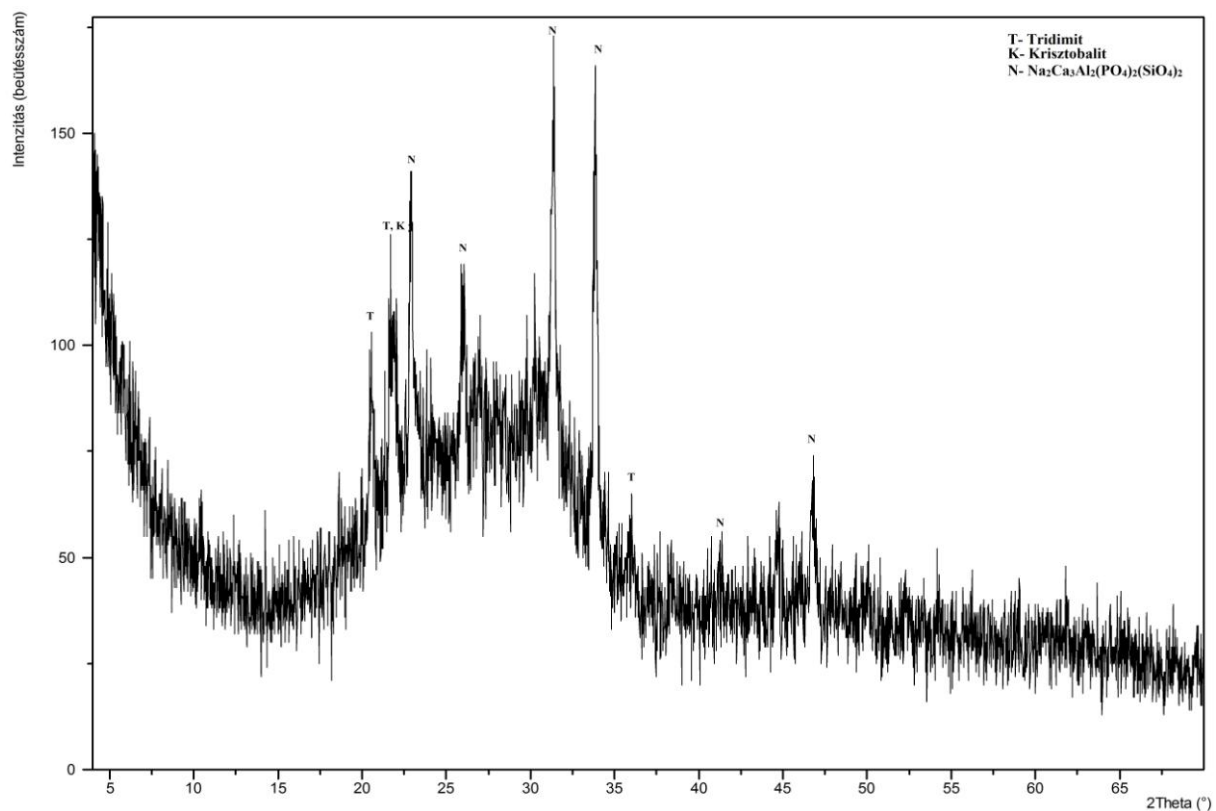
2. Fűtési programok: 300°C/h fűtési sebesség 700°C-ig, majd ezen a hőmérsékleten 1 óra hűtőtartás, ezt követően 300°C/h-ás sebességgel az alábbi csúcshőmérsékletekre történő hevítés és az adott hőmérsékleten 1 óra hűtőtartás. Csúcshőmérsékletek: 900°C, 1000°C, 1100°C, 1200°C.

### 3.5. Frittek fázisösszetételének vizsgálata

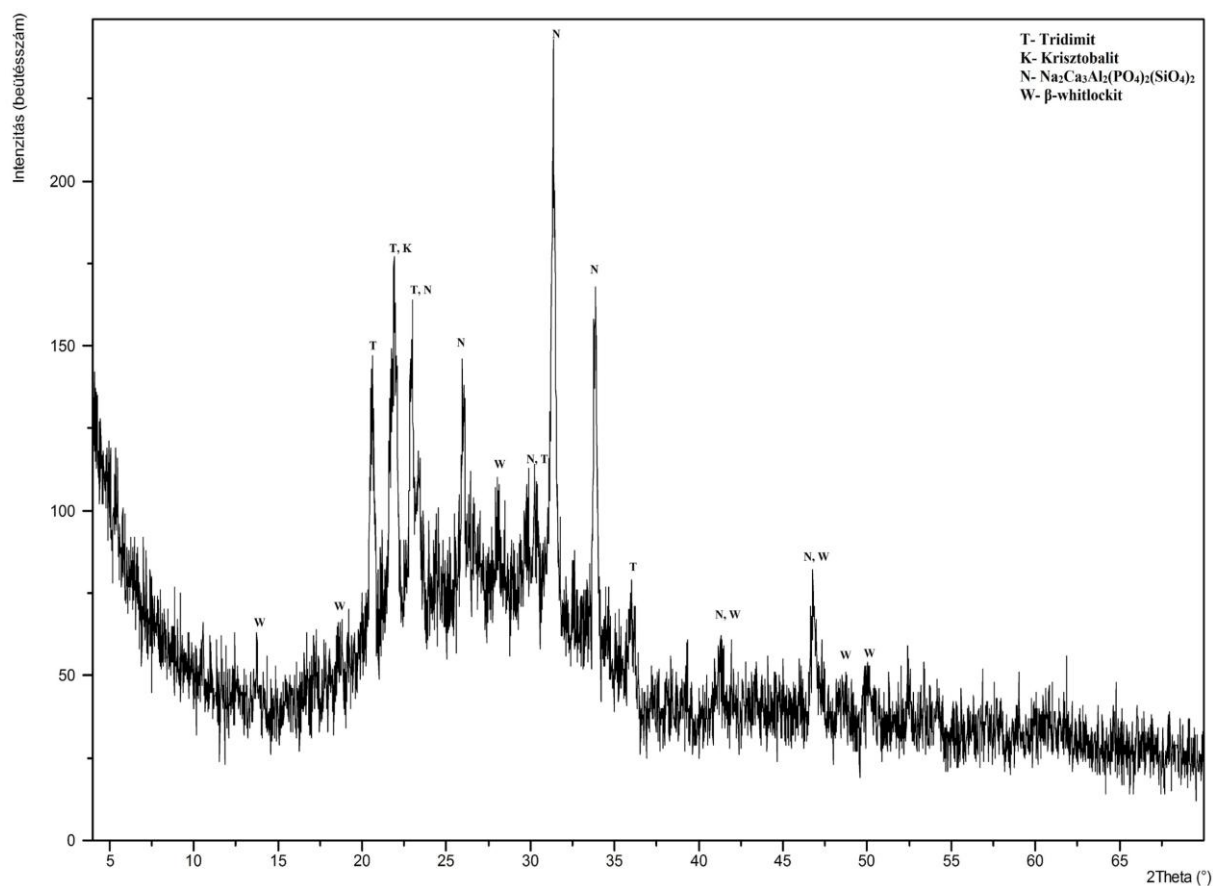
A frittek fázisösszetételét röntgendiffrakciós módszerrel határoztuk meg. A 63 µm-nél kisebb szemcseméretűre porított minták röntgendiffrakciós felvételei (11-13. ábra) Philips PW 3710 típusú berendezéssel készültek.



**11. ábra**  
**I. fritt röntgendiffrakciós felvétele**



**12. ábra**  
**II. fritt röntgendiffrakciós felvétele**



13. ábra  
III. fritt röntgendiffrakciós felvétele

|                                                                                                                        | Jellemző reflexió intenzitása, (cts) |          |           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|----------|-----------|
|                                                                                                                        | I.fritt                              | II.fritt | III.fritt |
| <b>Tridimit d=4,33Å</b>                                                                                                | 42,66                                | 30,52    | 80,44     |
| <b>Krisztobalit d=4,05Å</b>                                                                                            | 174,28                               | 38,66    | 99,90     |
| <b>Na<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub><br/>d=2,65Å</b> | 88,57                                | 97,87    | 100,48    |
| <b>β-whitlockit d=2,86Å</b>                                                                                            | 0                                    | 0        | 50        |
| <b>Kvarc d=3,34Å</b>                                                                                                   | 40,76                                | 0        | 0         |
| <b>Háttér</b>                                                                                                          | 63,65                                | 68,49    | 76,48     |

6. táblázat  
Bázisüvegek fázisösszetétele

A mérési eredmények alapján a frittelt minták túlnyomórészt üveges/amorf fázisból állnak. Kristályos fázisként legnagyobb mennyiségben a II. és III. jelű frittben a Na<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> található a kisebb intenzitással jelentkező tridimit (SiO<sub>2</sub>) és krisztobalit (SiO<sub>2</sub>), valamint a III. frittben a reagálatlan β-whitlockit mellett. (A

$\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)_2$  vegyületben az Al jelenléte a frittek olvasztásánál használt korund tégléből beoldódott Al-nak tulajdonítható.)

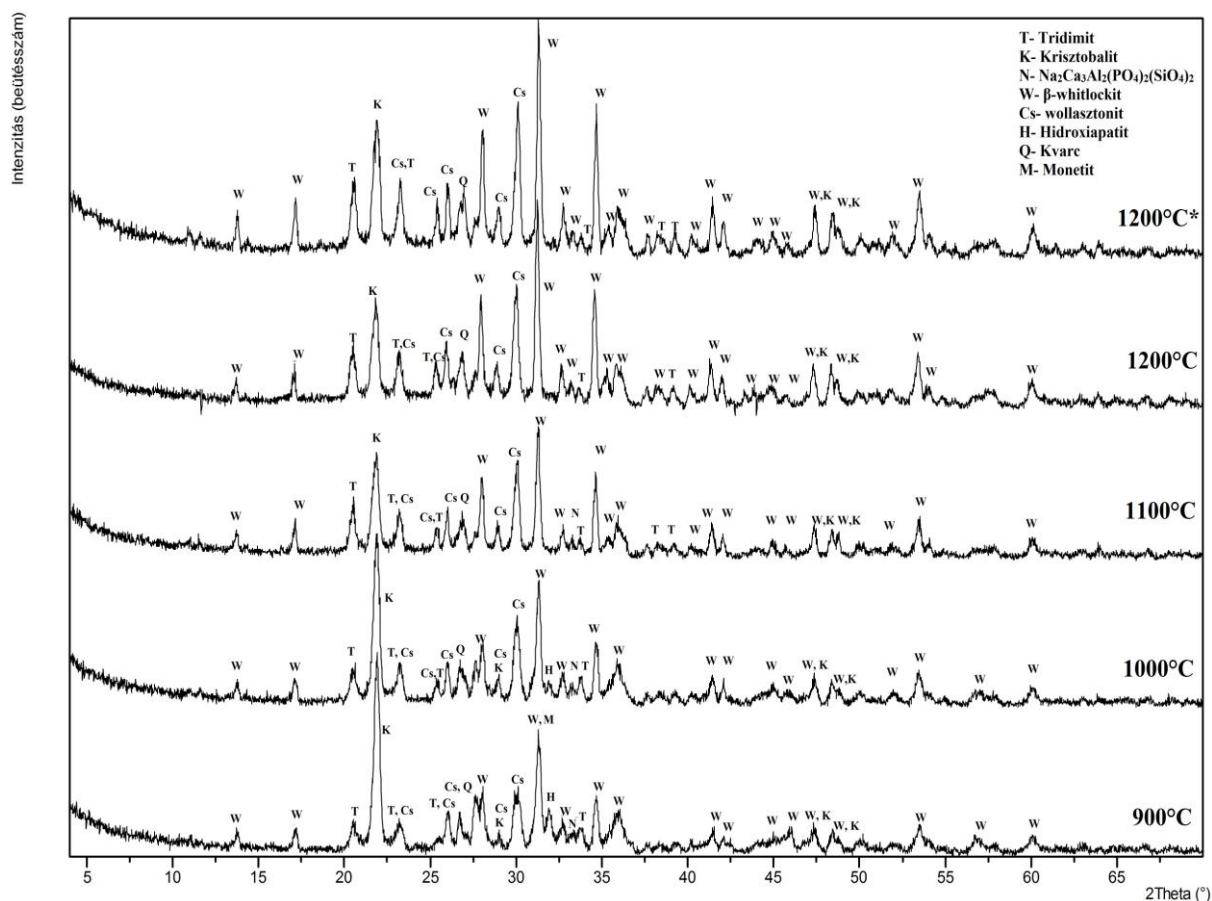
A nagy tisztaságú vegyszerekből előállított I. jelű frittben nagyobb hányadban vannak jelen a kristályos fázisok, mégpedig legnagyobb intenzitással a krisztobalit ( $\text{SiO}_2$ ) csúcsok jelentkezik a  $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)_2$ , az  $\alpha$ -kvarc és a tridimit csúcsok mellett (6. táblázat). Mindez arra utal, hogy a vegyszer formában bevitt finomszemcsés kvarc a frittelés során nem oldódott fel teljesen, illetve egy része egyéb  $\text{SiO}_2$  polimorf módosulatokká alakult. A kisebb kiindulási kvarc tartalmú II. és III. frittekben nem mutatható ki feloldatlan, reagálatlan kvarc jelenléte. Ez utóbbi mintákban a nagyobb háttér intenzitásból adódóan nagyobb mennyiségű olvadék fázis képződött, ami összhangban van a hevítőmikroszkópi vizsgálatok során tapasztalt alacsonyabb olvadási hőmérsékletükkel.

### 3.6. Különböző hőmérsékleten hőkezelt minták fázisösszetételének vizsgálata

A porított frittekből préselt, majd különböző programok szerint hőkezelt minták fázisösszetételét szintén Philips PW3710 típusú röntgendiffraktométerrel készített felvételek alapján határoztuk meg (14-16. ábra, 7-9. táblázat).

|                                                                                                                     | Beütésszám (cts) |        |        |        |        |         |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|--------|--------|--------|--------|---------|
|                                                                                                                     | fritt            | 900°C  | 1000°C | 1100°C | 1200°C | 1200°C* |
| <b>Tridimit <math>d=4,33\text{Å}</math></b>                                                                         | 42,66            | 69,34  | 77,89  | 124,74 | 121,34 | 165,99  |
| <b>Krisztobalit <math>d=4,05\text{Å}</math></b>                                                                     | 174,28           | 533,59 | 418,45 | 261,54 | 228,67 | 337,03  |
| <b>Kvarc <math>d=3,3\text{Å}</math></b>                                                                             | 40,76            | 92,96  | 87,18  | 77,29  | 96,12  | 145,32  |
| <b><math>\text{Al}_2\text{Ca}_3\text{Na}_2\text{O}_{16}\text{P}_2\text{Si}_2</math> <math>d=2,65\text{Å}</math></b> | 88,57            | 54,39  | 63,95  | 28,5   | 0      | 30,22   |
| <b><math>\beta</math>-witlockit <math>d=2,86\text{Å}</math></b>                                                     | 0                | 275,95 | 323,08 | 342,01 | 505,02 | 569,22  |
| <b>Wollastonit <math>d=2,97\text{Å}</math></b>                                                                      | 0                | 125,57 | 199,33 | 245,96 | 264    | 377,76  |
| <b>Monetit (<math>\text{CaHPO}_4</math>) <math>d=2,95\text{Å}</math></b>                                            | 0                | 112,17 | 0      | 0      | 0      | 0       |
| <b>Hidroxiapatit <math>d=2,81\text{Å}</math></b>                                                                    | 0                | 108,29 | 45,64  | 0      | 0      | 0       |
| <b>Háttér (~amorf hányad)</b>                                                                                       | 63,65            | 29,11  | 28,63  | 32,88  | 66,35  | 53,87   |

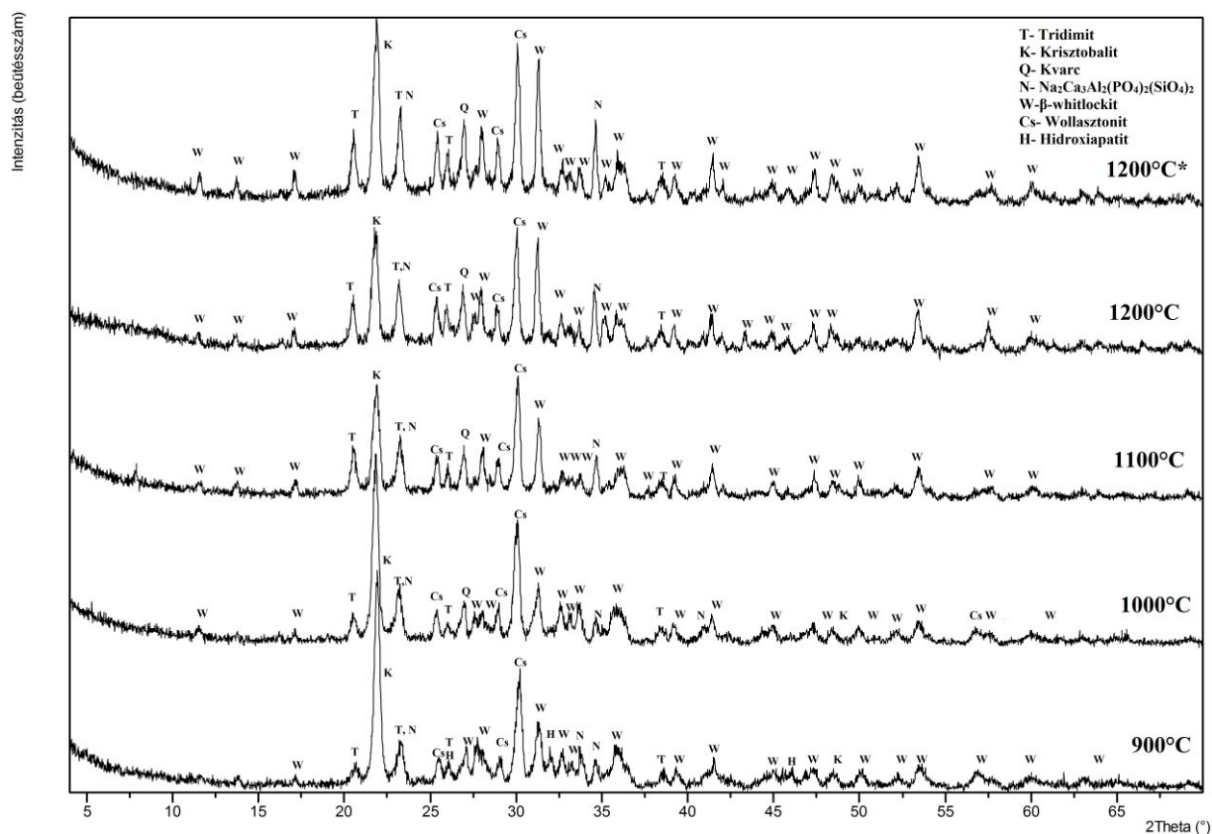
7. táblázat  
I. frittből készült minták fázisösszetétele



14. ábra  
I. frittből készült minták röntgenndiffrakciós felvételei

|                                                                                                    | Beütésszám (cts) |        |        |        |        |         |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|--------|--------|--------|--------|---------|
|                                                                                                    | fritt            | 900°C  | 1000°C | 1100°C | 1200°C | 1200°C* |
| <b>Tridimit d=4,33Å</b>                                                                            | 30,52            | 42,52  | 61,26  | 121,9  | 120,95 | 140,4   |
| <b>Krisztobalit d=4,05Å</b>                                                                        | 38,66            | 557,83 | 482,44 | 296,91 | 302,22 | 424,34  |
| <b>Kvarc d=3,3Å</b>                                                                                | 0                | 0      | 99,02  | 103,8  | 124,03 | 191,43  |
| <b>Al<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>16</sub>P<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> d=2,65Å</b> | 97,87            | 99,56  | 92,83  | 50,99  | 69,54  | 70,76   |
| <b>β-witlockit d=2,86Å</b>                                                                         | 0                | 155,47 | 143,1  | 210,58 | 290,47 | 365,66  |
| <b>Wollastonit d=2,97Å</b>                                                                         | 0                | 292,44 | 299,96 | 322,52 | 269,45 | 377,7   |
| <b>Hidroxiapatit d=2,81Å</b>                                                                       | 0                | 89,75  | 0      | 0      | 0      | 0       |
| <b>Háttér (~ amorf hányad)</b>                                                                     | 68,49            | 34,64  | 29,86  | 34,67  | 58,78  | 57,56   |

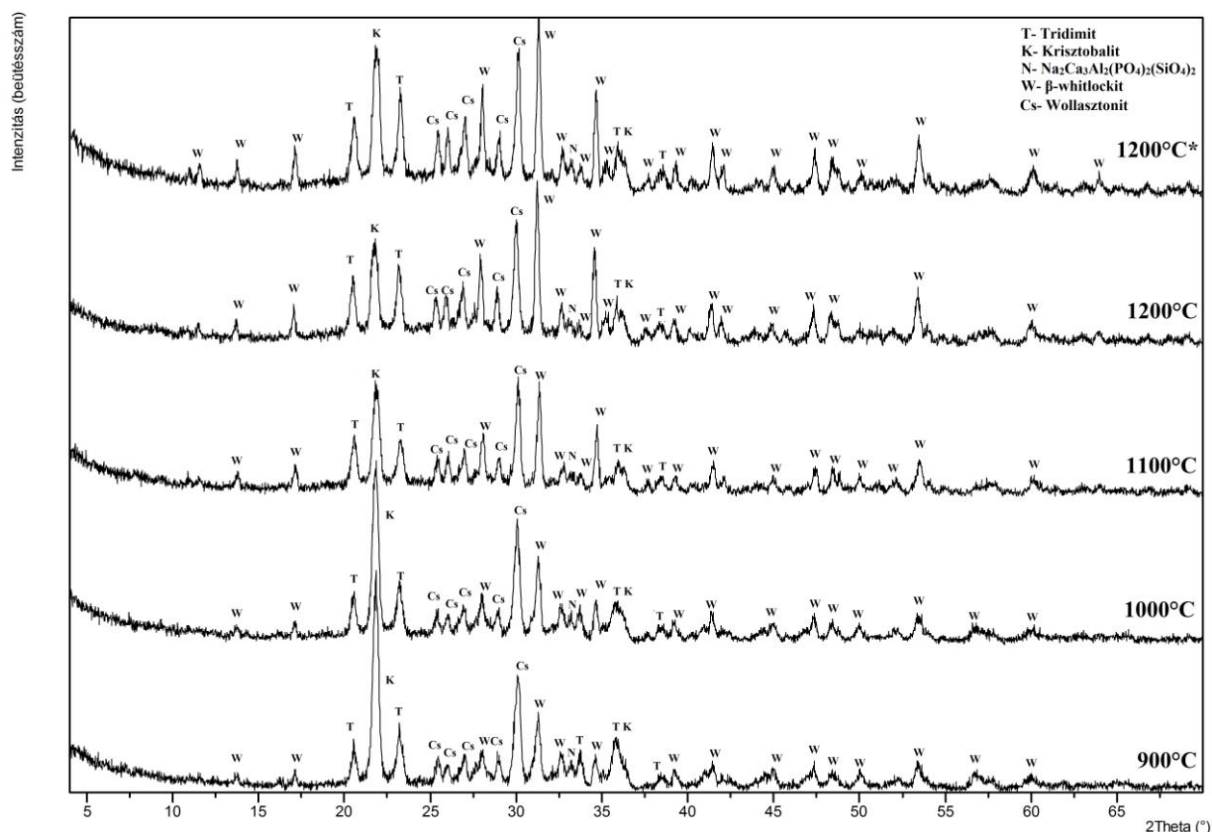
8. táblázat  
II. frittből készült minták fázisösszetétele



15. ábra  
II. frittből készült minták röntgendiffrakciós felvételei

|                                                                                                                       | Beütésszám (cts) |        |        |        |        |         |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|--------|--------|--------|--------|---------|
|                                                                                                                       | fritt            | 900°C  | 1000°C | 1100°C | 1200°C | 1200°C* |
| <b>Tridimit <math>d=4,33\text{\AA}</math></b>                                                                         | 80,44            | 98,4   | 110,18 | 129,23 | 144,27 | 160,99  |
| <b>Krisztobalit <math>d=4,05\text{\AA}</math></b>                                                                     | 99,9             | 580,65 | 443,34 | 244,14 | 189,13 | 295,39  |
| <b>Kvarc <math>d=3,3\text{\AA}</math></b>                                                                             | 0                | 0      | 0      | 0      | 0      | 0       |
| <b><math>\text{Al}_2\text{Ca}_3\text{Na}_2\text{O}_{16}\text{P}_2\text{Si}_2</math> <math>d=2,65\text{\AA}</math></b> | 100,48           | 71,23  | 56,77  | 39,61  | 35,29  | 41,58   |
| <b><math>\beta</math>-witlockit <math>d=2,86\text{\AA}</math></b>                                                     | 50               | 180,29 | 193,92 | 260,16 | 420,55 | 421,55  |
| <b>Wollastonit <math>d=2,97\text{\AA}</math></b>                                                                      | 0                | 282,67 | 295,62 | 303,65 | 295,64 | 354,3   |
| <b>Háttér (~ amorf hányad)</b>                                                                                        | 76,48            | 33,54  | 34,21  | 38,65  | 64,9   | 64,58   |

9. táblázat  
III. frittből készült minták fázisösszetétele



**16. ábra**  
**III. frittből készült minták röntgendiffrakciós felvételei**

A különböző hőmérsékleten hőkezelt minták röntgendiffrakciós felvételei alapján (14-16. ábra) megállapítható, hogy az adott égetés során a  $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)_2$  mennyisége jelentősen lecsökkent, mindhárom mintában nagyobb mennyiségű  $\beta$ -whitlockit ( $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) és wollastonit ( $\text{CaSiO}_3$ ) kristályosodott ki, mégpedig a nagy tisztaságú vegyszerekből előállított I. jelű frittben képződött a legnagyobb hányadban  $\beta$ -whitlockit, s mellette a legkevesebb a  $\beta$ -wollastonit. Hőkezelés során a mintákban a tridimit hányad nő, míg a krisztobalit mennyisége csökkenő tendenciát mutat.

A kiindulási összetétel jelentősen meghatározza a keletkező kristályos fázisok arányát. Amennyiben az üvegkerámiát tisztán vegyszerekből állítottuk elő, úgy a  $\text{SiO}_2$  módosulatok mellett az oldható, csontképzésben fontos szerepet játszó  $\beta$ -whitlockit a fő kristályos fázis a mechanikai szilárdság szempontjából kedvező szálerősítő anyagként szolgáló kisebb mennyiségű wollastonit és a csökkenő tendenciát mutató, majd 1200°C-on eltűnő  $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)_2$  mellett.

A hidroxiapatittal adagolt II. fritt hőkezelésekor a  $\beta$ -whitlockit csúcsok intenzitása folyamatosan növekvő tendenciát mutat, s 1200°C-on közel azonos hányadban van jelen, mint a wollastonit. A viszonylag nagy mennyiségű krisztobalit mellett növekvő tendenciát mutat a tridimit is, ami egy kisebb bioaktivitású, de nagyobb mechanikai szilárdságú terméket eredményezhet. 900°C-on még kimutatható a hidroxiapatit is.

A III. fritt hőkezelésével, azaz a  $\beta$ -whitlockit és hidroxiapatit bevitelekor a II. mintánál valamivel nagyobb, 1200°C-on viszont jóval nagyobb  $\beta$ -whitlockit tartalmú anyagot kaptunk. A tridimit mennyisége ennél a mintánál is fokozatosan növekszik, ezzel ellentétben a krisztobalit mennyisége pedig csökken ugyanúgy, mint az előző két esetben is. A II. és III. frittben még 1200°C-os hőkezelésnél is kimutatható a  $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)_2$ , mint kristályos fázis.

A fázisösszetétel vizsgálati eredmények alapján a kétlépcsős 700°C-os, majd 1200°C-os hőkezelés tűnik a legkedvezőbbnek. A hőkezelt állati csont adalékkal készített III. jelű frittből előállított üvegkerámia rendelkezik a legelőnyösebb fázisösszetétellel, mivel ebben nagy hányadban van jelen a bioaktív  $\beta$ -whitlockit a kisebb mennyiségű, szilárdságot kedvezően befolyásoló wollastonit mellett, s nem mutatható ki a mechanikai szilárdság szempontjából kedvezőtlen kvarc kristályos fázis.

### 3.7. Különböző hőmérsékleten hőkezelt minták Vickers-féle keménység vizsgálata

A Vickers-féle mikrokeménység vizsgálatához Wolpert 402M/VD mikrokeménység mérő berendezést használtunk. A méréseket 200 pond terhelés és 40 másodperces terhelési idő alkalmazásával 10-10 ponton végeztük az előzetesen csiszolt és polírozott minták felületén (10-13. táblázat).

| Minta   | Mikrokeménység (MPa) |      |       |      |      |      |       |      |       |       | Átlag (MPa) | Szórás |
|---------|----------------------|------|-------|------|------|------|-------|------|-------|-------|-------------|--------|
| 900°C   | 1670                 | 2560 | 2570  | 2450 | 3060 | 1600 | 5480  | 3570 | 1810  | 3370  | 2814        | 1159,3 |
| 1000°C  | 3370                 | 4550 | 1800  | 2950 | 3460 | 6410 | 3080  | 8170 | 1740  | 4240  | 3977        | 2003,8 |
| 1100°C  | 5180                 | 6680 | 11670 | 7490 | 2240 | 1380 | 3110  | 5000 | 3570  | 6470  | 5279        | 3004,9 |
| 1200°C  | 6270                 | 4960 | 3690  | 6220 | 4990 | 5130 | 2730  | 7120 | 5810  | 8240  | 5516        | 1597,7 |
| 1200°C* | 9020                 | 7890 | 12200 | 8100 | 6900 | 8470 | 10540 | 9650 | 11440 | 14440 | 9860        | 2305,4 |

10. táblázat

I. frittből készült különböző hőmérsékleten hőkezelt minták mikrokeménysége

| Minta          | Mikrokeménység (MPa) |       |      |      |      |      |       |       |      |      | Átlag (MPa) | Szórás |
|----------------|----------------------|-------|------|------|------|------|-------|-------|------|------|-------------|--------|
| <b>900°C</b>   | 1160                 | 2170  | 970  | 695  | 1540 | 1870 | 3700  | 2410  | 4490 | 4230 | 2323,5      | 1370,8 |
| <b>1000°C</b>  | 1150                 | 1880  | 1460 | 3120 | 1130 | 4050 | 4180  | 1470  | 1490 | 5170 | 2510        | 1490,1 |
| <b>1100°C</b>  | 7250                 | 5360  | 2350 | 2310 | 5600 | 3920 | 5280  | 4730  | 3930 | 5210 | 4594        | 1515,4 |
| <b>1200°C</b>  | 10970                | 12730 | 6120 | 7830 | 7370 | 5210 | 20400 | 4960  | 5950 | 5680 | 8722        | 4834,0 |
| <b>1200°C*</b> | 6470                 | 10980 | 7820 | 9740 | 7560 | 9730 | 11330 | 10650 | 8940 | 7130 | 9040        | 1716,2 |

**11. táblázat**  
**II. frittből készült különböző hőmérsékleten hőkezelt minták mikrokeménysége**

| Minta          | Mikrokeménység (MPa) |       |       |       |       |      |      |      |       |       | Átlag (MPa) | Szórás |
|----------------|----------------------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|-------|-------|-------------|--------|
| <b>900°C</b>   | 1210                 | 1250  | 2040  | 1770  | 1470  | 1400 | 1840 | 1490 | 1110  | 2950  | 1653        | 543,5  |
| <b>1000°C</b>  | 1320                 | 1520  | 1390  | 905   | 1430  | 2720 | 1600 | 1270 | 2090  | 1910  | 1616        | 509,7  |
| <b>1100°C</b>  | 7430                 | 3100  | 5100  | 10860 | 8540  | 8020 | 3810 | 6780 | 8390  | 11800 | 7383        | 2809,6 |
| <b>1200°C</b>  | 19570                | 13010 | 13320 | 5850  | 7560  | 6040 | 8090 | 9470 | 10230 | 8240  | 10138       | 4182,2 |
| <b>1200°C*</b> | 4730                 | 6900  | 10020 | 11060 | 10120 | 5480 | 7690 | 9470 | 8470  | 6510  | 8040        | 2131,0 |

**12. táblázat**  
**III. frittből készült különböző hőmérsékleten hőkezelt minták mikrokeménysége**

|                 | Mikrokeménység átlagértékek (MPa) |              |             |              |             |
|-----------------|-----------------------------------|--------------|-------------|--------------|-------------|
|                 | 900°C                             | 1000°C       | 1100°C      | 1200°C       | 1200°C*     |
| <b>1. fritt</b> | 2814 ±41,2%                       | 3977 ±50,4%  | 5279 ±56,9% | 5516 ±29%    | 9860 ±23,4% |
| <b>2. fritt</b> | 2323,5 ±59%                       | 2510 ± 59,4% | 4594 ±33%   | 8722 ±55,4%  | 9040 ±19%   |
| <b>3. fritt</b> | 1563 ±32,9%                       | 1616 ±31,5%  | 7383 ±38,1% | 10138 ±41,3% | 8040 ±26,5% |

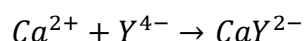
**13. táblázat**  
**Különböző frittekből készült próbatestek mikrokeménység átlagértékei**

A Vickers-féle mikrokeménység mérés alapján elmondható, hogy mindhárom frittnél a keménységértékek a hőmérséklet növelésével növekednek és az 1200°C-os csúcshőmérsékleten hőkezelt minták a legkeményebbek. A 13. táblázat értékei jól szemléltetik, hogy amíg a 900°C-os és 1000°C-os hőkezelésnél az állati csontból előállított  $\beta$ -whitlockit és hidroxiapatit adalékkal készített III. jelű mintáknál a legkisebbek a mikrokeménység értékek, addig az 1100°C-os és 1200°C-os kétlépcsős hőkezelés már ezen mintáknál eredményezi a legnagyobb keménységet. Az 1200°C-on hőkezelt mintáknál a tisztán vegyszerekből előállított próbatest mikrokeménysége a legkisebb ezzel összhangban ez a minta tartalmazza a legtöbb üvegfazist. (21-23. ábra) Az 1200°C-III. jelű minta jóval

durvább, tömörebb szerkezetű, mint az 1100°C-III. jelű, amely a mikrokeménység értékek növekedésében is megmutatkozik. (20.,23. ábra) A jelenlevő üvegfázis kémiai összetétele, a kristályos fázisok minősége, mennyisége, mérete és eloszlása is befolyásolhatja a mechanikai paramétereket. Így az egyes mintáknál a különböző helyeken mért mikrokeménység értékek szórása a szerkezet inhomogenitására, a jelenlevő kristályos és üvegfázis eltérő keménységére utalhat. A %-os szórás értékek alapján az 1200°C-on egy lépcsős hőkezeléssel égetett mintáknál adódtak a legkisebb szórás értékek, s közülük a II-1200°C\* minta rendelkezik a leghomogénebb szerkezettel.

### 3.8. Különböző hőmérsékleten hőkezelt minták kioldódás vizsgálata

A különböző hőmérsékleten égetett minták oldhatóságát 35°C-os bidesztillált vízben kioldódott  $\text{Ca}^{2+}$  ionok mennyiségével jellemeztük. A  $\text{Ca}^{2+}$  ionokat 12-13 pH tartományban közvetlenül titráljuk EDTA mérőoldattal fluorexon indikátor jelenlétében. A titrálási reakció egyenlete:



A fémion-EDTA komplexek stabilitási állandóit a pH érték jelentősen befolyásolja, ezen kívül a szabad fémindikátor molekulák sav-bázis indikátorként is működve a pH-tól függően különböző színűek, ezért az indikátorok helyes működése szempontjából nagyon fontos a pH beállítás.

Az üvegkerámiák kalcium oldódásának meghatározásához a különböző hőfokon égetett megporított mintákból ( $\leq 80\mu\text{m}$  szemcseméretű) analitikai mérlegen 1-1 g-ot bemértünk 250  $\text{cm}^3$ -es Erlenmeyer lombikba és 100  $\text{cm}^3$  bidesztillált vizet adtunk hozzájuk. A 35°C-os szárítószekrénybe helyezett, időnként felrázogatót minták oldódását 7 napos állásidő után vizsgáltuk.

A mintákat vákuumszűrővel leszűrtük, majd a szűrleteket megtitráltuk. A titrálandó oldatokhoz pár csepp 0,1%-os auramin indikátor jelenlétében a sárga oldat elszíntelenedéséig szilárd KOH-t adagoltunk. Az auramin 11,5 pH felett elszíntelenedik, így jelzi, hogy elértük a  $\text{Ca}^{2+}$  titráláshoz szükséges pH tartomány alsó határát. Mivel az auramin 11,5 pH felett színtelen, ezért nem zavarja a  $\text{Ca}^{2+}$  titrálásához alkalmazott fémindikátorok működését. A kontraszt lila szín kialakítására az oldatokhoz pár csepp 0,1%-os brómkrezolvörös indikátort adtunk, és 0,1-0,2g fluorexon indikátor jelenlétében a zöldesen fluoreszkáló oldatokat 0,05M EDTA mérőoldattal a fluoreszcencia megszűnéséig, illetve a lila színátcsapásig titráltuk.

|                  | Minta         | Bemért mennyiség (g) | Kezdeti koncentráció (m/m%) | EDTA fogyás (cm <sup>3</sup> ) | Kioldódott mennyiség (mg) | Kioldódott mennyiség (%) |
|------------------|---------------|----------------------|-----------------------------|--------------------------------|---------------------------|--------------------------|
| <b>I.fritt</b>   | <b>900°C</b>  | 1,00008              | 0,9901                      | 2,25                           | 6,52                      | 0,65                     |
|                  | <b>1000°C</b> | 1,00044              | 0,9905                      | 2,05                           | 5,94                      | 0,59                     |
|                  | <b>1100°C</b> | 1,00160              | 0,9917                      | 1,7                            | 4,93                      | 0,49                     |
|                  | <b>1200°C</b> | 1,00075              | 0,9908                      | 1,1                            | 3,19                      | 0,32                     |
| <b>II.fritt</b>  | <b>900°C</b>  | 1,00073              | 0,9908                      | 2,0                            | 5,8                       | 0,58                     |
|                  | <b>1000°C</b> | 1,00019              | 0,9903                      | 1,9                            | 5,32                      | 0,53                     |
|                  | <b>1100°C</b> | 1,00020              | 0,9907                      | 1,7                            | 4,93                      | 0,49                     |
|                  | <b>1200°C</b> | 1,00025              | 0,9903                      | 0,4                            | 1,16                      | 0,12                     |
| <b>III.fritt</b> | <b>900°C</b>  | 1,00059              | 0,9907                      | 0,3                            | 0,87                      | 0,087                    |
|                  | <b>1000°C</b> | 1,00048              | 0,9906                      | 0,4                            | 1,16                      | 0,12                     |
|                  | <b>1100°C</b> | 1,00044              | 0,9905                      | 1,4                            | 4,06                      | 0,41                     |
|                  | <b>1200°C</b> | 1,00055              | 0,9906                      | 1,2                            | 3,48                      | 0,35                     |

**14. táblázat**  
**Különböző frittekből készült próbatestek kioldódás vizsgálatának eredményei**

A mérési eredmények alapján megfigyelhető (14. táblázat), hogy a tisztán vegyszerekből előállított I. jelű mintáknál, és a hidroxipatittal adalékolt II. mintáknál az oldhatóság a hőkezelés hőmérsékletének növelésével csökken, míg a III. jelű mintánál, amely állati csontból származó  $\beta$ -whitlockittal és hidroxipatittal adalékolt, a tendencia eltérő, mivel a hőmérséklet növelésével az oldhatóság 1100°C-ig nő, majd az 1200°C-on égetett mintánál csökken.

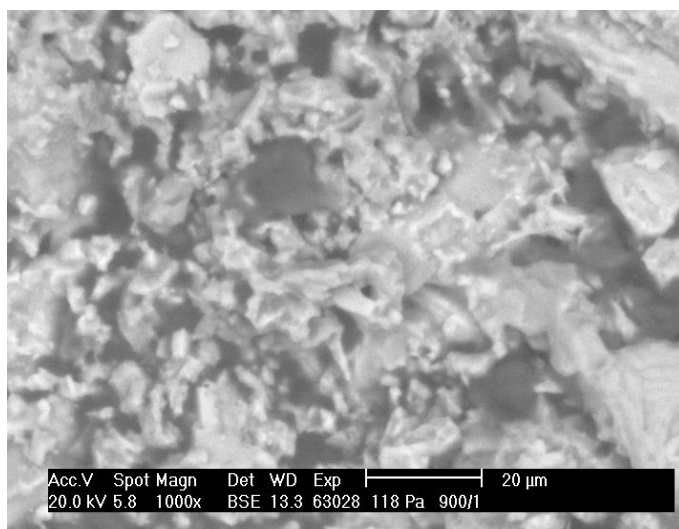
### **3.9. Különböző hőmérsékleten hőkezelt minták elektronmikroszkópos vizsgálata**

Philips XL30-ESEM típusú pásztázó elektronmikroszkóp segítségével a különböző hőfokokon kristályosított minták morfológiáját és elemösszetételét vizsgáltuk környezeti üzemmódban. Az adott berendezés alkalmas a vizsgált anyagok felszínének megfigyelésére, mivel nagy mélységélességű, erősen térhatású kép keletkezik. A mikroszkóp által lehetővé tett legnagyobb nagyítás közel 15000-szeres lehet.

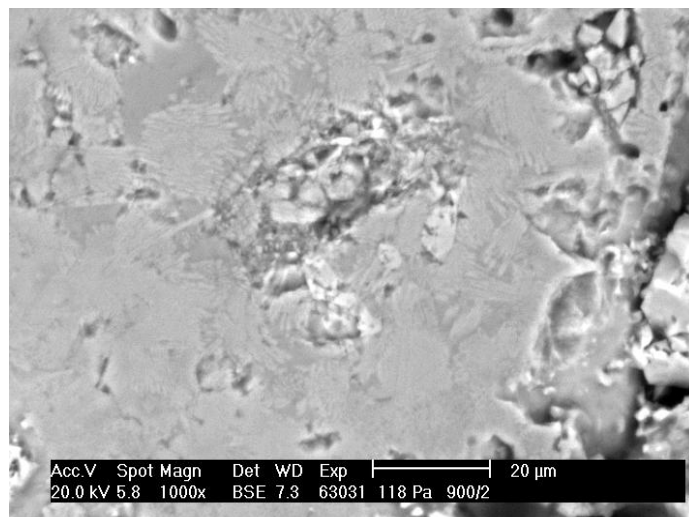
A mérésnél alkalmazott főbb paraméterek: sugáráram 40-60 mA, gyorsító feszültség 20 kV. A felvételek visszaszórt elektronos üzemmódban készültek.

Az elektronmikroszkópi felvételeken (17-19.bra) - a hevítőmikroszkópi vizsgálati eredményekkel összhangban - megfigyelhető, hogy a 900°C-on hőkezelt I. jelű, adalékok nélküli minta porózusabb szerkezettel rendelkezik a kisebb mennyiségű olvadék fázisjelenlétéből adódóan.

Az 1200 °C-on hőkezelt mintákban megfigyelhető apró szemcsés, 1-2 µm-es kristályok feltehetően β-whitlockit fázisnak felelnek meg, melyben a Ca:P atomarány ~1,8. A felvételeken látható nagyobb szálás képződmények valószínűleg wollastonit kristályok, ahol a Ca:Si atomarány ~0,7. Míg mindhárom mintában egyaránt megfigyelhető, de főként az I. jelűben nagyobb 8-9µm-es szögletes képződmények, a tridimit kristályok. (21-23. ábra)



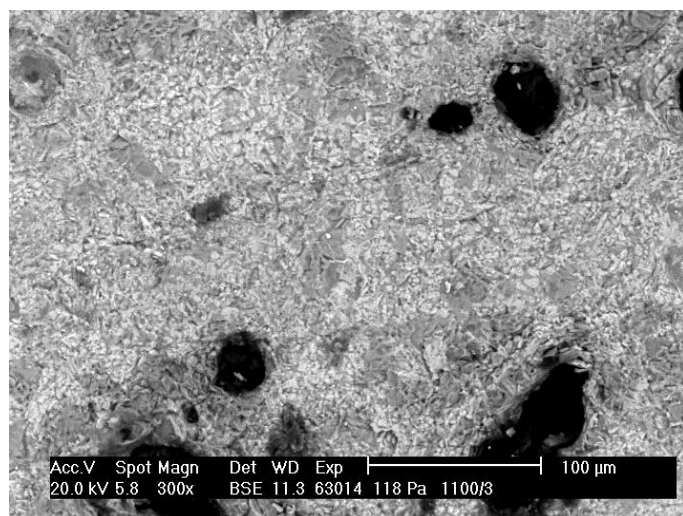
**17. ábra**  
**900°C-on hőkezelt 1. frittből készült minta elektronmikroszkópi felvétele**



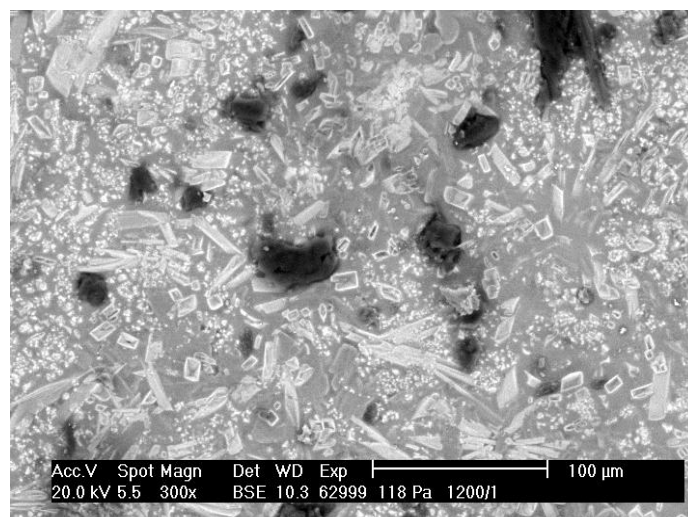
**18. ábra**  
900°C-on hőkezelt 2. frittből készült minta elektronmikroszkópi felvétele



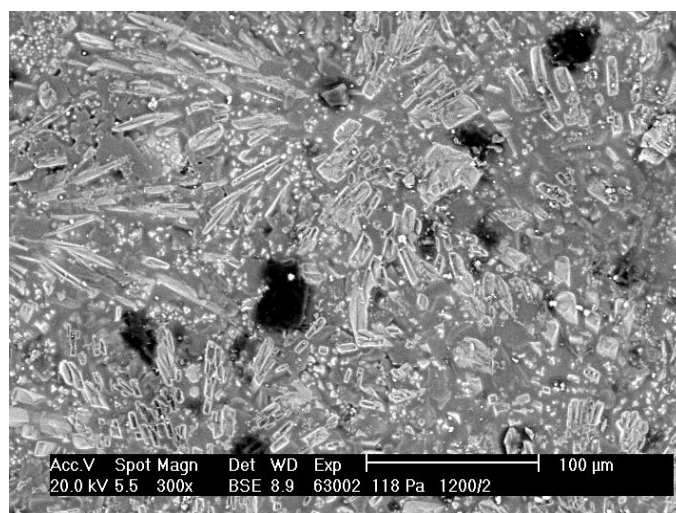
**19. ábra**  
900°C-on hőkezelt 3. frittből készült minta elektronmikroszkópi felvétele



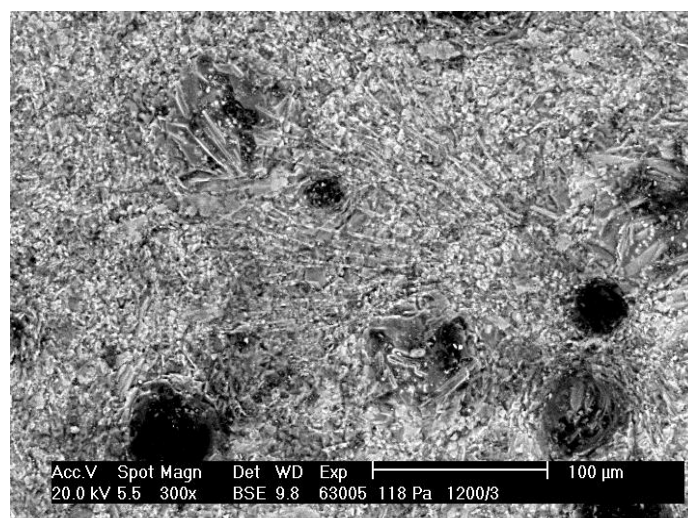
**20. ábra**  
1100°C-on hőkezelt 3. frittből készült minta elektronmikroszkópi felvétele



**21. ábra**  
**1200°C-on hőkezelt 1. frittből készült minta elektronmikroszkópi felvétele**



**22. ábra**  
**1200°C-on hőkezelt 2. frittből készült minta elektronmikroszkópi felvétele**



**23. ábra**  
**1200°C-on hőkezelt 3. frittből készült minta elektronmikroszkópi felvétele**

### 3.10. Az 1200°C\*-on hőkezelt minták dilatométeres vizsgálata

A bioüvegkerámiák felhasználhatók bioinert anyagok (pl. alumínium-oxid, fémek (Ti, Ti-ötvözetek)) bevonataként, ezért fontos a hőtágulási együtthatójuk ismerete.

A három 1200 °C -on grafitcsónakban hőkezelt (1. Fűtési program) porított fritt minta lineáris hőtágulását vizsgáltuk 20-900 °C hőmérséklet tartományban a szabályos henger alakúra csiszolt próbatestek esetén. Fontos szempont, hogy hőmérsékletváltozás hatására minél kisebb feszültség ébredjen a vizsgált anyagokban. Ilyen lehet a húzó- illetve nyomó feszültség.

A lineáris hőtágulási együttható ( $\alpha$ ) az egységnyi hosszra vonatkoztatott hosszváltozás ( $\Delta L/L_0$ ), egységnyi hőmérsékletváltozás esetén, meghatározott hőmérséklet intervallumra ( $\Delta T$ ) vonatkozóan. A mért adatokból felvesszük az adott minta hőtágulási görbéjét ( $\Delta L/L_0$  vs.  $T$  függvény), melyből meghatározható a transzformációs hőmérséklet ( $T_g$ ) és a dilatométeres lágyuláspont ( $T_l$ ). Az adott hőmérséklet intervallumra vonatkozó lineáris hőtágulási együtthatót ( $\alpha$ ) az alábbi képlet segítségével számolhatjuk ki:

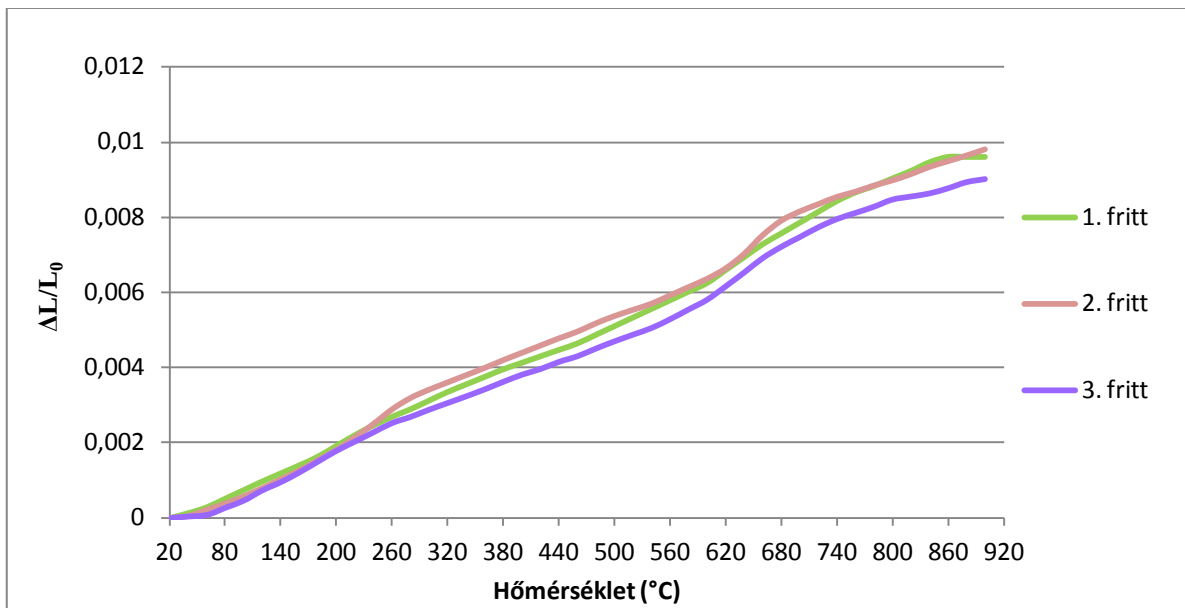
$$\alpha = \frac{\Delta L}{L_0 \Delta T} + \alpha_{kvarc} \quad (5)$$

ahol  $\alpha$  a lineáris hőtágulási együttható (1/K, 1/°C),  $\Delta L$  az adott hőmérséklet tartományban mért méretváltozás ( $\mu\text{m}$ ),  $L_0$  a 20°C -on mért hossz ( $\mu\text{m}$ ),  $\Delta T$  a vizsgált hőmérsékleti intervallum (°C).

A mérési eredmények szerint (15. táblázat, 24. ábra) az 1200°C\*-on hőkezelt I. és II. jelű minták hasonló hőtágulást mutatnak, vagyis a hidroxipatit bevitele nem okoz számottevő változást, viszont az állati csontból származó  $\beta$ -whitlockit és hidroxipatit hozzáadása (III-1200°C\* minta) a lineáris hőtágulási együttható kismértékű csökkenését eredményezi. Megfigyelhető továbbá, hogy a transzformációs hőmérséklet 580-605°C intervallumban változik, vagyis e hőmérsékletnél az anyagok már termoplasztikus állapotban vannak, így ez a vizsgálat alátámasztja a kristályosításnál választott 700°C-os nukleációs hőmérsékletet.

| Minta jele        | $\alpha_{20-900^\circ\text{C}}$ (1/°C) | $T_g$ (°C) |
|-------------------|----------------------------------------|------------|
| I.fritt 1200°C*   | $11,47 \cdot 10^{-6}$                  | 590        |
| II.fritt 1200°C*  | $11,71 \cdot 10^{-6}$                  | 605        |
| III.fritt 1200°C* | $10,81 \cdot 10^{-6}$                  | 580        |

15. táblázat  
Az 1200°C\*-on hőkezelt minták lineáris hőtágulási együtthatói a 20°C – 900°C-os hőmérséklet tartományban

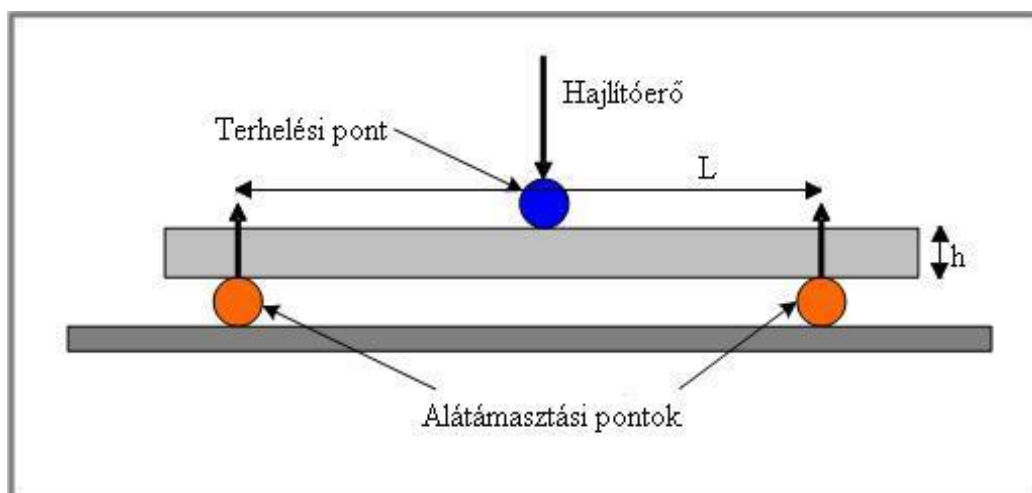


24. ábra  
1200°C\*-on hőkezelt próbatetek lineáris hőtágulása

### 3.11. Az 1200°C\*-on hőkezelt minták hajlítószilárdsága

A 63 μm-nél kisebb szemcseméretűre porított frittekből hidraulikus préseléssel 60MPa nyomással formázott, 1200 °C-on 1 órás hőntartással égetett (kb.8x7x40mm méretű) hasáb (1. Fűtési program) alakú próbatetek hajlítószilárdságát Plastobend típusú berendezéssel mértük 20 mm alátámasztási hossz alkalmazásával (25. ábra).

A hajlító vizsgálatot a szakítógépeknél szokásos módon, állandó sebességű deformáció gerjesztése mellett, azaz időben egyenletesen növelt lehajlás mellett végezzük. A lehajlás függvényében, mint válaszfüggvényt regisztráljuk az ébredő erőt.



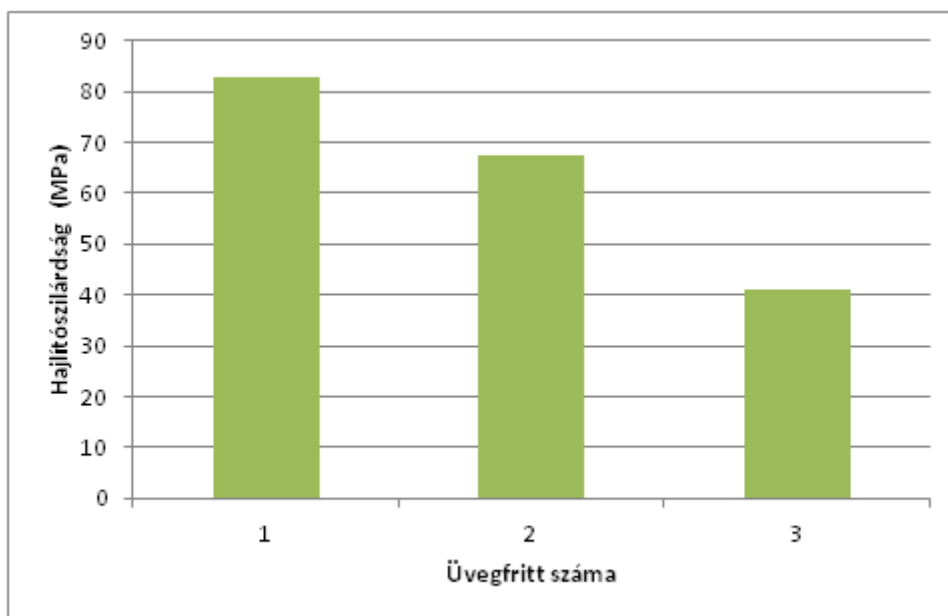
25. ábra  
Hajlítószilárdság mérés [31]

A Plastobend típusú berendezéssel végzett hajlítószilárdság mérés során a három különböző összetételű, hasáb alakú próbatestet hajlító igénybevételnek tettük ki, és mértük azt a testre ható erőt, amelynél a minta eltörik. A hajlítószilárdság a törőnyomaték ( $M$ ) és a keresztmetszeti tényező ( $W$ ) hányadosa, amit a próbatest alakjának figyelembe vételével határoztunk meg. A vizsgálat során 20 mm-es alátámasztási hosszt ( $L$ ) alkalmaztunk, a próbatest vastagsága ( $b$ ) és magassága ( $h$ ) valamint a mért hajlítóerő ( $F$ ) segítségével az alábbi képlettel számítható a hajlítószilárdság ( $\sigma_h$ , MPa) értéke:[36]

$$\sigma_h = \frac{3 \cdot F \cdot L}{2 \cdot b \cdot h^2} \quad (6)$$

| Minta jele        | Hajlítószilárdság (MPa) |
|-------------------|-------------------------|
| I.fritt 1200°C*   | 82,8                    |
| II.fritt 1200°C*  | 67,4                    |
| III.fritt 1200°C* | 41,1                    |

16. táblázat  
Az 1200°C\*-on égetett próbatestek hajlítószilárdsága



26. ábra  
Az 1200°C-on égetett próbatestek hajlítószilárdsága

A vizsgálati eredmények azt mutatják, hogy a legnagyobb hajlítószilárdsággal a legkevesebb amorf/üveg fázist tartalmazó adalék nélküli I-1200°C\* jelű minta rendelkezik, míg a legkisebb hajlítószilárdság a legnagyobb üveg/amorf fázis tartalmú III-1200°C\* jelű mintánál adódott. Tehát a hajlítószilárdságot elsődlegesen az üvegfázis mennyisége határozza meg, mégpedig az üvegmátrix hányadának növekedésével csökkenő tendenciát mutat, s a mechanikai szilárdság szempontjából egyébként kedvezőnek ítélt  $\beta$ -wollastonit pozitív hatása sem tapasztalható.

## 4. Összefoglalás

Kísérleti munkánk célja állati csontból nyert Ca-foszfát felhasználásával bioaktív üvegkerámiák előállítása és tulajdonságaik égetési hőmérséklet függvényében való vizsgálata volt. Ennek során egyrészt nagy tisztaságú vegyszerekből kiindulva állítottunk elő bázisüveget, másrészt a kiindulási keverékben a kalcium és a foszfor részleges bevitele csapadékos eljárással készített, 950 °C-on hőkezelt hidroxipatittal ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ), illetve állati csontok égetésével nyert  $\beta$ -whitlockittal ( $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) történt. A vizsgálatok célja annak meghatározása volt, hogy az eltérő kiindulási összetétel milyen hatással van a különböző hőmérsékleten hőkezelt üvegkerámiák tulajdonságaira.

A frittek és a különböző programok szerint hőkezelt üvegkerámiák fázisösszetételét röntgendiffrakciós felvételek alapján határoztuk meg, míg a morfológiát pásztázó elektronmikroszkópi felvételek segítségével jellemeztük. Vizsgáltuk továbbá az üvegkerámiák lineáris hőtágulását, desztillált vízben való oldhatóságát, a mechanikai tulajdonságokat pedig a hajlítószilárdsággal és a mikrokeménységgel jellemeztük.

A bázisüvegek frittelésénél alkalmazott olvasztási hőmérséklet, valamint az üvegkerámiák kristályosítási hőmérsékletének megválasztása a minták hevítőmikroszkópos vizsgálati eredményeinek felhasználásával történt. Az olvadék fázis megjelenésének (élek legömbölyödése), a gömb alak elérésének és az olvadási (félgömbpont) hőmérsékleteknek az összehasonlítása azt mutatja, hogy a hidroxipatit és a  $\beta$ -whitlockit + hidroxipatit adalékok hozzáadásával készített II. és III. fritteknél alacsonyabb hőmérsékleten, feltehetően kisebb viszkozitású, s kisebb felületi feszültséggel rendelkező olvadék fázis képződik, különösen a csak hidroxipatitot tartalmazó II. jelű fritt esetén.

A homogenizált porított mintákból hidraulikus préssel 60MPa nyomás alkalmazásával, 25,8mm átmérőjű, 3-5mm magas pasztillákat készítettünk, melyeket elektromos fűtésű laboratóriumi kemencében kétféle fűtési program alkalmazásával kiégettünk. Az 1. jelű fűtési program esetén egy adott csúcshőmérsékletre való hevítésnél vizsgáltuk a kristályosodást, míg a 2. jelű fűtési programoknál irányított kristályosítást próbáltunk megvalósítani, ahol a bázisüvegből préselt próbatestek 700 °C-os hőkezelése a magképződés lejátszódását szolgálta, majd az ezt követő magasabb hőmérsékletű hőkezeléssel a kristálynövekedést kívántuk elérni. Ez utóbbi csúcshőmérsékletet változtattuk, s vizsgáltuk ennek fázisösszetételre és morfológiára gyakorolt hatását.

A frittek és a különböző csúcshőmérsékleten égetett minták fázisösszetételét röntgendiffrakciós felvételek alapján határoztuk meg, mely eredmények alapján elmondható, hogy a kétlépcsős 700°C-os, majd 1200°C-os hőkezelés tűnik a legkedvezőbbnek. A hőkezelt állati csont adalékkal készített III. jelű frittből előállított üvegkerámia rendelkezik a legelőnyösebb fázisösszetétellel, mivel ebben nagy hányadban van jelen a bioaktív  $\beta$ -whitlockit a kisebb mennyiségű, szilárdságot kedvezően befolyásoló wollasztont mellett, s nem mutatható ki a mechanikai szilárdság szempontjából kedvezőtlen kvarc kristályos fázis.

A Vickers-féle mikrokeménység mérés alapján elmondható, hogy mindhárom frittnél a keménységértékek a hőmérséklet növelésével növekednek és az 1200°C-os csúcshőmérsékleten hőkezelt minták a legkeményebbek. A 900°C-os és 1000°C-os hőkezelésnél az állati csontból előállított  $\beta$ -whitlockite és hidroxiapatit adalékkal készített III. jelű mintáknál a legkisebbek a mikrokeménység értékek, addig az 1100°C-os és 1200°C-os kétlépcsős hőkezelés már ezen mintáknál eredményezi a legnagyobb keménységet. A jelenlevő üvegfázis kémiai összetétele, a kristályos fázisok minősége, mennyisége, mérete és eloszlása is befolyásolhatja a mechanikai paramétereket. Így az egyes mintáknál a különböző helyeken mért mikrokeménység értékek szórása a szerkezet inhomogenitására, a jelenlevő kristályos és üvegfázis eltérő keménységére utalhat. A %-os szórás értékek alapján az 1200°C-on egy lépcsős hőkezeléssel égetett mintáknál adódtak a legkisebb szórás értékek, s közülük a II-1200°C\* minta rendelkezik a leghomogénebb szerkezettel.

Az oldhatósági vizsgálat eredményeiből látszik, hogy a tisztán vegyszerekből előállított I. jelű mintáknál, és a hidroxiapatittal adalékolt II. mintáknál az oldhatóság a hőkezelés hőmérsékletének növelésével csökken, míg a III. jelű mintánál, amely állati csontból származó  $\beta$ -whitlockittal és hidroxiapatittal adalékolt, a tendencia eltérő, mivel a hőmérséklet növelésével az oldhatóság 1100°C-ig nő, majd az 1200°C-on égetett mintánál csökken.

A hőtágulási eredmények szerint az 1200°C\*-on hőkezelt I. és II. jelű minták hasonló hőtágulást mutatnak, vagyis a hidroxiapatit bevitele nem okoz számottevő változást, viszont az állati csontból származó  $\beta$ -whitlockit és hidroxiapatit hozzáadása (III-1200°C\* minta) a lineáris hőtágulási együttható kismértékű csökkenését eredményezi. Megfigyelhető továbbá, hogy a transzformációs hőmérséklet 580-605°C intervallumban változik, vagyis e hőmérsékletnél az anyagok már termoplasztikus állapotban vannak, így ez a vizsgálat alátámasztja a kristályosításnál választott 700°C-os nukleációs hőmérsékletet

A vizsgálati eredmények azt mutatják, hogy a legnagyobb hajlítószilárdsággal a legkevesebb amorf/üveg fázist tartalmazó adalék nélküli I-1200°C\* jelű minta rendelkezik, míg a legkisebb hajlítószilárdság a legnagyobb üveg/amorf fázis tartalmú III-1200°C\* jelű mintánál adódott. Tehát a hajlítószilárdságot elsődlegesen az üvegfázis mennyisége határozza meg, mégpedig az üvegmatrix hányadának növekedésével csökkenő tendenciát mutat, s a mechanikai szilárdság szempontjából egyébként kedvezőnek ítélt  $\beta$ -wollastonit pozitív hatása sem tapasztalható.

A vizsgálati eredmények alátámasztják az állati csontból nyert kalcium-foszfátok bioaktív üvegkerámiák előállításánál való felhasználhatóságát, azonban a tulajdonságok optimalizálásához még további hőkezelésekre, az irányított kristályosításnál alkalmazott égetési paraméterek tulajdonságokra gyakorolt hatásának pontosabb megismerése szükséges.

## ***Irodalomjegyzék***

- [1] Mayer Ágnes: A végtagpótlás története a kezdetektől napjainkig, 2008, 637–640
- [2] <http://www.mutetinfo.hu/index.php?page=78&id=138> (2012-05-06)
- [3] Ravaglioli, A., Krajewski, A.: Bioceramics and the human body, Elsevier Applied Science, London and New York, 1992, 1-16
- [4] Schneider, S. J.: Ceramics and glasses, ASM International, 1991, 1007-1013.
- [5] Hench, L.L.; Splinter, R.J.; Allen, W.C.; T.K.J. Biomes. Mater. Res. 1972, 6, 117.
- [6] <http://www.felsofokon.hu/dr-szonyi-gergely-blogja/2011/02/17/a-platina> (2012-05-06)
- [7] [http://www.breastimplantanswers.com/expert\\_platinum.html](http://www.breastimplantanswers.com/expert_platinum.html) (2012-05-06)
- [8] Topazian, R. G.; Hammer, W. B.; Talbert, C. D.; Hulbert, S. F. J. Biomed. Mater, Res. 1972, 6, 311.
- [9] Bhashar, S.N.; Curtight, D.E.; Knapp, M.J. Oral Surgery. 1971, 31, 282.
- [10] [http://www.ng.hu/Tudomany/2012/02/fem\\_implantatum\\_helyett\\_biokeramia](http://www.ng.hu/Tudomany/2012/02/fem_implantatum_helyett_biokeramia) (2012-05-06)
- [11] <https://vm.mtmt.hu/download/1285214.pdf> (2012-05-06)
- [12] Nyström, G. Acta Chir. Scandinavia. 1928, 36, 296
- [13] Bahn, S.L. Oral Med., Oral Path. 1966, 21, 672
- [14] Kosterz, G. High-tech Ceramics. Academic Press. 1989, 214.
- [15] Talbert, C.D. Master thesis Clemson University. Clemson, South Carolina, 1969
- [16] Stanley, H.R.; Hench, L.L.; Going, G.; Bennet, S.J. Oral Surg., Oral Med., Oral Path. 1976, 42, 339.
- [17] Griss, P.; Greenspan, D.C.; Heimke, G.; Krempien, B.J. Biomed. Mats. Res. 1976, 10, 511
- [18] Beckham, C. A.; Greenle, T.K.; Crebo, A.R. Calc. Tissue Res. 1971, 8, 165.
- [19] Hench, L. L.; H. A. J. Biomed. Mats. Res. 1973, 7, 125.

- [20] Piotrowski, G.: Hench, L.L.; Allen, W. C.; Miller, G. J. J. Biomed. Mats. Res. 1976, 9, 47.
- [21] <http://kp.elte.hu/news/biokeramiak-valthatjak-a-femimplantatumokat> (2012-05-06)
- [22] Höland, W., Beall, G.: Glass-ceramic technology, The American Ceramic Society, Westerville, 2002, 145-156.
- [23] Elmore, K. L.; Farr, T. D. Ind. Eng. Chem. 1940, 32, 580.
- [24] Eniszné dr. Bódogh Margit, (1995). Termikus vizsgálati módszerek: Hevítómikroszkóp Anyagmérnöki Intézet laborjegyzet, Veszprém
- [25] Dr. Tamás Ferenc: Szilikátipari laboratóriumi vizsgálatok Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1970
- [26] Készülék használati útmutató, München
- [27] Pozsgai Imre: A pásztázó elektronmikroszkópia és elektronsugaras mikroanalízis alapjai, Budapest 1994
- [28] D. Singh, M. de la Cinta Lorenzo-Martin, J.L. Routbort, F. Gutiérrez-Mora, E.D. Case, Int. J. Applied Ceramic Technology, 2005, 247-255
- [29] Yougojoti Nayak, Raghunath Rana, Swadesh Pratihar, Santanu Bhattacharyya, Int. J. Applied Ceramic Technology, 2008, 29-36
- [30] Annie John, Manitha B Nair, H.K. Varma, Anne Bernhardt, M. Gelinsky, Int. J. Applied Ceramic Technology, 2008, 11-19
- [31] [http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=flexural\\_strength\\_tests\\_of\\_ceramics](http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=flexural_strength_tests_of_ceramics) (2012-05-06)
- [32] Subhadip Bodhak, Susmita Bose, Amit Bandyopadhyay, The American Ceramic Society, 2011, 1281-1288

- [33] Jonathan Massera, Susanne Fagerlund, Leena Hupa, Mikko Hupa, The American Ceramic Society, 2012, 607-613
- [34] S. Sureshababu, Manoj Komath, H.K. Varma, The American Ceramic Society, 2012, 915-924
- [35] Kotsis, I., Enisz, M., Hungarian Journal of Industrial Chemistry, 1998, 37-42
- [36] [http://www.pt.bme.hu/segedletek/a1\\_hajlitas\\_v01.pdf](http://www.pt.bme.hu/segedletek/a1_hajlitas_v01.pdf) (2012-05-06)
- [37] <http://www.sasovits.hu/anyag/kemenyse/vickers/vickers.htm> (2012-05-06)