





## **PANNON EGYETEM**

VEGYÉSZMÉRNÖKI- ÉS ANYAGTUDOMÁNYOK DOKTORI ISKOLA

### **Természetes eredetű kalcium-foszfát adalék hatása az apatit-wollasztonit üvegkerámiák tulajdonságaira**

DOI:10.18136/PE.2018.682

#### **DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS**

**KÉSZÍTETTE:**

**Dobrádi Annamária**

okleveles anyagmérnök

**TÉMAVEZETŐ:**

**Eniszné dr. Bódogh Margit**

egyetemi docens

**Pannon Egyetem**

**Mérnöki Kar**

**Anyagmérnöki Intézet**

**2018.**

**Természetes eredetű kalcium-foszfát adalék hatása az apatit-wollasztonit  
üvegkerámiák tulajdonságaira**

Az értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében készült a Pannon Egyetem  
Vegyéssz mérnöki-és Anyagtudományok Doktori Iskolája keretében  
Anyagtudomány tudományágban

Írta: **Dobrádi Annamária**

Témavezető: **Eniszné dr. Bódogh Margit**

Elfogadásra javaslom (igen / nem)

.....

(témavezető)

A jelölt a doktori szigorlaton ..... %-ot ért el.

Veszprém,

.....

(a Szigorlati Bizottság elnöke)

Az értekezést bírálóként elfogadásra javaslom:

Bíráló neve: ..... igen /nem

.....

(bíráló)

Bíráló neve:..... igen /nem

.....

(bíráló)

A jelölt az értekezés nyilvános vitáján .....%-ot ért el.

Veszprém,

.....

(a Bíráló Bizottság elnöke)

A doktori (PhD) oklevél minősítése.....

Veszprém,

.....

(az EDHT elnöke)

# Tartalomjegyzék

<b>Kivonat</b> .....	<b>I</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>II</b>
<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>III</b>
<b>Alkalmazott rövidítések</b> .....	<b>IV</b>
<b>BEVEZETÉS</b> .....	<b>1</b>
<b>1. IRODALMI ÖSSZEFOGLALÓ</b> .....	<b>3</b>
1.1. Bioinert anyagok.....	3
1.1.1. Fém implantátumok .....	4
1.1.2. Inert kerámia implantátumok .....	6
1.2. Bioaktív anyagok.....	9
1.2.1. Felületaktív biokeramiák.....	10
1.2.2. Biológiai oldódó vagy felszívódó anyagok .....	15
1.3. Bevonatok.....	21
1.4. Az implantátumok biológiai tulajdonságai .....	24
1.5. A csont szerkezete .....	29
<b>2. CÉLKITŰZÉS</b> .....	<b>31</b>
<b>3. VIZSGÁLATI MÓDSZEREK</b> .....	<b>32</b>
3.1. Mikroszkópia: Hevítő-, fény- és pásztázó elektronmikroszkóp .....	32
3.2. Röntgendiffrakciós fázisanalízis.....	33
3.3. Röntgenfluoreszcens spektrometria.....	34
3.4. Röntgentomográfia .....	34
3.5. Hajlító- és nyomószilárdság meghatározása.....	35
3.6. Testsűrűség, vízfelvétel, porozitás meghatározása .....	36
3.7. Infravörös és Ramann spektroszkópia .....	36
3.8. Derivatográfia.....	37
3.9. Lézeres szemcseméret eloszlás.....	37
3.10. Vickers-féle mikrokeménység .....	38
<b>4. VIZSGÁLATI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK</b> .....	<b>40</b>
4.1. Bázisüveg készítése .....	40
4.2. Adalékok előállítása és vizsgálata .....	46
4.2.1. Csapadékos módszerrel előállított hidroxipatit (HAP) adalék .....	46
4.2.2. Természetes eredetű kalcium-foszfát adalékok.....	49
4.3. Üvegkerámia nyerskeverékek előállítása és vizsgálata .....	62
4.4. Üvegkerámia minták vizsgálata.....	64
4.4.1. Röntgendiffrakciós fázisanalízis .....	64

4.4.2. Testsűrűség, porozitás és mikroszerkezet vizsgálat .....	66
4.4.3. Bioaktivitás vizsgálat .....	69
4.4.4. Mechanikai tulajdonságok vizsgálata.....	79
4.5. Plazmaszórt minták vizsgálata.....	86
4.5.1. Fázisösszetétel.....	87
4.5.2. Mikroszerkezet, porozitás, rétegvastagság.....	89
4.5.3. Bioaktivitás vizsgálat SBF-ben .....	96
4.5.4. Határfelület vizsgálata.....	99
<b>5. ÖSSZEFOGLALÁS.....</b>	<b>103</b>
<b>IRODALOMJEGYZÉK.....</b>	<b>109</b>
<b>TÉZISPONTOK.....</b>	<b>117</b>
<b>THESIS STATEMENTS.....</b>	<b>119</b>
<b>A DISSZERTÁCIÓ TÉMAKÖRÉHEZ TARTOZÓ KÖZLEMÉNYEK .....</b>	<b>121</b>
<b>KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS .....</b>	<b>124</b>
<b>MELLÉKLET .....</b>	<b>125</b>

## Kivonat

### Természetes eredetű kalcium-foszfát adalék hatása az apatit-wollastonit üvegkerámiák tulajdonságaira

Az elmúlt ötven év a biokerámiák megjelenésével komoly változásokat hozott az emberi szervezetbe épített implantátumok terén. A dolgozat a bioaktív csontpótlások, különösképpen a kalcium-foszfát alapú biokerámiák egy speciális változatának, az apatit üvegkerámiák előállításával, tulajdonságaival, felhasználási lehetőségeivel és a rendeltetészerű használati körülményeinek bemutatásával foglalkozik.

A kísérletekhez az üvegkerámia alapanyagok egy részét speciálisan előkezelt állati csontokkal helyettesítettem. Az állati csontok alkalmazása a költségek csökkentése és egy hulladék értékes kerámiává alakítása mellett azzal az előnnyel jár, hogy ez a nyersanyag készen adja az emberi csontok anyagával csaknem azonos összetételű és szerkezetű kalcium-foszfátokat, ami elősegítheti az implantátumok élő szervezetbe történő hatékonyabb beépülését. A kísérletek során állati csontok felhasználásával, 1000 és 1100 °C közötti hőkezeléssel bioaktív-üvegkerámiákat készítettem. Megvizsgáltam az anyagrendszerek fizikai tulajdonságait, mikroszerkezetét és a végső felhasználást közelítő, szimulált testfolyadékban való viselkedését. Az eredmények alapján megállapítottam, hogy a hulladéknak tekintett állati csontok felhasználásával kedvező mechanikai tulajdonságú bioaktív üvegkerámiák állíthatók elő. Ez egyúttal azt is jelenti, hogy a biokerámiák előállításához használt meglehetősen költséges technológiával gyártható hidroxipatit állati csont felhasználásával helyettesíthető.

Az előkezelt állati csont hevítőkamrás röntgendiffrakciós vizsgálatával megállapítottam, hogy a bioaktivitás és oldhatóság szempontjából fontos  $\alpha$ -whitlockit 1430 °C fölött képződik. Igazoltam azt is, hogy a mesterségesen előállított hidroxipatit oldhatósága a legkisebb, ezt követi a csontból előállított hidroxipatit és  $\beta$ -whitlockit, majd a sokkal nagyobb oldhatóságú  $\alpha$ -whitlockit. Az utóbbi három fázis eltérő oldódási sebességével sikerült tudatosan szabályozni az élő szervezetbe való beépüléshez optimális oldódást. Elektronmikroszkópos és röntgendiffrakciós vizsgálatokkal igazoltam, hogy szimulált testfolyadékban a bioüvegkerámiák felületén megindul az apatitképződés, ami a bioaktivitás bizonyítéka. Ez a protézisek beépülése szempontjából elengedhetetlenül fontos folyamat.

A felhasználás fontos lépése a teherviselő fém- vagy műszaki kerámia protézisek felületén a bioaktív üvegkerámia bevonat kialakítása. Megállapítottam, hogy plazmaszórással a leggyakrabban használt inert implantátumok felületén jól kötődő és megfelelő porozitású bioaktív réteg alakítható ki. Az előállított bevonatok bioaktivitása azonos a tömbi anyagokéval.

## **Abstract**

### **Effect of Natural Calcium Phosphate upon the Properties of Apatite-Wollastonite Glass Ceramics**

The development of bioceramics introduced significant changes of human implants during the past fifty years. The thesis describes production, properties, applications, and conditions of use of bioactive bone replacements, especially apatite glass ceramics, a special type of calcium phosphate based bioceramics.

Some of the raw materials of glass ceramics were replaced by specially pre-treated animal bones. Besides of reducing costs and converting a waste into a valuable high-tech ceramic, animal bones bring up another advantage by providing a calcium phosphate raw material having almost identical chemical and phase composition to the human bones. Bioactive glass ceramics were manufactured from animal bones by a 1000 to 1100 °C heat treatment. Physical properties and microstructure of obtained materials, as well as the effects of simulated body fluids were also tested. Results confirmed the possibility to convert waste animal bones into a biocompatible, valuable bioactive glass ceramic. This way the expensive raw materials of hydroxyapatite – a precursor of bioceramics – can be replaced by cheaper animal bones.

Bioactivity and solubility strongly correlates to the presence of  $\alpha$ -whitlockite being formed above 1430 °C as confirmed by heated X-ray diffraction studies. Experiments confirmed the lowest solubility of hydroxyapatite produced from pure chemicals. The solubility increases towards hydroxyapatite and  $\beta$ -whitlockite manufactured from animal bones, to the  $\alpha$ -whitlockite having the highest solubility. Changes in the amount of these three phases provide an excellent tool to control and optimize solubility necessary to the incorporation into the human body. Electron microscopy and X-ray diffraction studies confirmed the apatite formation on the surface of bio-glass ceramics submerged into simulated body fluids. This is a proof of bioactivity. The process is of utmost importance to the incorporation of implants.

An important step towards commercial applications is the preparation of a bioactive ceramic coating on the surface of load bearing metal or ceramic implants. Experiments confirmed the possibility to produce on other bioinert substrates plasma sprayed coatings with good adherence and appropriate porosity. Bioactivity of these coatings is identical to the respective bulk materials.

## **Zusammenfassung**

### **Die Wirkung des natürlichen Calciumphosphat-Zusatzes auf die Eigenschaften der Apatit-Wollastonite Glaskeramiken**

Die letzten fünfzig Jahre haben ernsthafte Veränderung mit der Erscheinung der Biokeramiken in den menschlichen Körper gebauten Implanten gebracht. Die Dissertation beschäftigt sich mit der Herstellung des bioaktiven Zusatzes, der Apatit Glaskeramiken, mit ihren Eigenschaften, mit den Möglichkeiten der Anwendung und mit der Vorstellung der vorgesehenen Verwendungsbedingungen.

Zu den Experimente habe ich ein Teil des Glaskeramik Grundmaterials mit den speziellen vorbehandelten Tierknochen ersetzt. Die Anwendung der Tierknochen hat mehrere Vorteile: die Kosten reduzieren, ein Abfall hat umgeändert zu wertige Keramik und dieses Rohmaterial gibt bereit die Kalziumphosphate, deren Zusammensetzung und Struktur mit den menschlichen Knochen fast gleich sind. Ich habe bioaktive Glaskeramiken von den Tierknochen zwischen 1000 und 1100 °C hergestellt. Ich habe die Materialsystemen untersucht: die physikalische Eigenschaften, die Mikrostrukturen und das Verhalten in den simulierten Körperflüssigkeiten, das zu der Endverwandung nähert. Ich habe aus den Ergebnissen eindeutig festgestellt, dass man sunschädliche und wertvolle bioaktive Glaskeramik mit der Anwendung der als Abfall angesehenen Tierknochen herstellen kann. So ist das teure Rohmaterial des Hydroxyapatits, das zu der Herstellung der Biokeramiken genutzt wird, mit der Anwendung des Tierknochens zu vertreten.

Ich habe mit der Heizkammer Röntgenstrahlbeugunguntersuchung des vorbehandelten Tierknochens festgestellt, dass  $\alpha$ -Whitlockit über 1430 °C entsteht, das von der Perspektive der Bioaktivität und Löslichkeit wichtig ist. Ich habe auch bestätigt, dass die Löslichkeit des künstlichen hergestellten Hydroxyapatits die kleinste ist, dann kommt das aus dem Knochen hergestellten Hydroxyapatit und das  $\beta$ -Whitlockit und das viel besser lösliche  $\alpha$ -Whitlockit. Ich bin die absichtliche Regelung mit der unterschiedlichen Auflösungsrate der drei Phasen gelungen, dass die Auflösung für die Integration im Organismus optimal wird. Ich habe mit den Elektronenmikroskopie- und Röntgenbeugungsuntersuchungen bestätigt, dass die Apatitbildung auf der Oberfläche von der Bio-Glaskeramik im simulierten Körperflüssigkeit losgeht. Dieser Prozess ist sehr wichtig zu der Integration der Prothesen.

Der wichtige Tritt der Anwendung ist die Gestaltung der bioaktiven Glaskeramik auf der Oberfläche des lasttragenden Metalls oder der technischen Keramik Prothese. Ich habe festgelegt, dass man eine Schicht formieren kann, die guten Verbund auf der Oberfläche des Trägers, richtige Porosität und Festigkeit hat. Die Bioaktivität der formierten Schichten ist identisch mit dem Blockmaterial.



## Alkalmazott rövidítések

LTI	Pirolitikus szén kis hőmérsékletű izotrópja
ULTI	Pirolitikus szén nagyon kis hőmérsékletű izotrópja
CHA	Karbonát-hidroxiapatit ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_6(\text{OH})_2$ )
HAP	Hidroxiapatit ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ )
TCP	Trikalcium-foszfát
$\beta$ -TCP	$\beta$ -trikalcium-foszfát ( $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ )
$\alpha$ -TCP	$\alpha$ -trikalcium-foszfát ( $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ )
TTCP	Tetrakalcium-foszfát ( $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ )
DCPD	Dikalcium-foszfát-dihidrát ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )
DCP	Dikalcium-foszfát ( $\text{CaHPO}_4$ )
OCP	Okta-kalcium-foszfát ( $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )
ACP	Amorf kalcium-foszfát
SBF	Szimulált testfolyadék
PTB	Előkezelt állati csont
SBB	Szinterelt állati csont
HTSBB	Nagy hőmérsékleten szinterelt állati csont
XRD	Röntgendiffrakció
SEM	Pásztázó elektronmikroszkóp

## BEVEZETÉS

Az emberi test egyes fiziológiai funkcióinak idegen anyagok beültetésével való helyreállításával már nagyon régóta foglalkoznak. Az első próbálkozások eredményei már az ókori civilizációkban megjelentek (*Mayer, 2008*).

Az emberi test egyes részeinek, bizonyos funkcióinak helyettesítésére, illetve kezelésére szolgáló szilárd bioanyagok lehetnek szerves vagy szervetlen, ezen belül fémes vagy nemfémes anyagok. A szervetlen nemfémes anyagok csoportjába tartoznak a kerámiák, üvegek és üvegkerámiák, melyeknek kémiai összetétele, kötéstípusa és tulajdonságai tág határok között változnak. A biokerámiák azok a megtervezett anyagok, melyeket széles körben alkalmaznak a gyógyászatban. A kerámiákat az inertségük, nagy szilárdságuk és esztétikai megjelenésük miatt kezdték el a fogászatban használni, majd alkalmazásukat később kiterjesztették az ortopédiára is. Nagy igény merült fel ezekre az anyagokra, mivel a szerves szövetek károsodása nagymértékű és ez a károsodás az életkor előrehaladtával erősödik. Idősebb korban a sejtek, melyek csontszövetet generálnak (oszteoblasztok) kevésbé hatékonyak az új szövet képzésben, tehát a csontsűrűség az életkorral csökken. A csökkenő sűrűség lényegesen rontja a szivacsos csont szilárdságát, ennek következtében sokszor eltörik a csípőcsontszár vagy a csigolyák alakja megváltozik, ennek hatására fájdalom kezdődhet a gerincoszlopban. Ezeknek az új anyagoknak az alkalmazásában az alapvető probléma, hogy olyan anyagok kellenek a helyettesítésre, amelyek sikeresen működhetnek a beteg egész életén át (*Ravaglioli et al., 1992; De Aza, 2006*).

A biokerámiák az élő szervezetben tartózkodásuk teljes ideje alatt semmiféle kedvezőtlen hatást nem váltanak ki, ugyanakkor tulajdonságaik elősegítik a szervezetbe való beépülésüket, bizonyos testrészek regenerációját. Az apatit-üvegkerámiák fejlesztésének kiindulópontja a  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$  rendszerben előállított első olyan bioaktív üveg volt, melyet sikeresen alkalmaztak csontpótlásra az emberi gyógyászatban. Ezután újabb előrelépést jelentett a nagyobb mechanikai szilárdságú hidroxipatit és apatit kristályos fázist tartalmazó üvegkerámiák előállítása. Ezek az anyagok lehetővé tették a bioanyag és az élő csont között a közvetlen kötés gyors, kötőszövet nélküli kialakulását. A bioanyagból a testnedvek hatására bekövetkező fokozatos kalcium kilépéssel egyidejűleg a felületen  $\text{SiO}_2$  gélréteg keletkezik, melyben a kalcium a testnedvekben levő foszfát csoportokkal amorf kalcium-foszfátot képez,

ami ezután kristályos hidroxikarbonát-apatittá alakul. A biokerámiák előállításához szükséges hidroxiapatitot nem csak mesterségesen lehet előállítani, hanem természetes forrásai is ismertek. A szakirodalmak alapján korall, tojáshéj és állati csontok (szarvasmarha csont) felhasználásával is állítottak már elő ilyen bioaktív anyagokat. Yoganand és munkatársai, Rakmae és munkatársai és Joschek és munkatársai szarvasmarha csontból nyert hidroxiapatit felhasználásával készítettek biokerámiákat és kompozitokat. Az én munkám ezektől abban tér el, hogy az állati csontot többféle hőmérsékleten hőkezelttem, ezáltal a hidroxiapatit mellett más bioaktív kalcium-foszfát fázisok keletkeztek, melyket különböző mennyiségben adagoltam az üvegfritthez. Ezekkel az eltérő oldhatóságú bioaktív fázisokkal lehet szabályozni a biokerámiák beépülését az élő szervezetbe (*Bunte et al., 1977; Lendtadt, 1980; Joschek et al., 2000; Balázsi et al., 2007; Yoganand et al., 2009; Yoganand et al., 2010; Rakmae et al., 2012; Hench, 2013; Nandi et al., 2015*).

## 1. IRODALMI ÖSSZEFOGLALÓ

Az emberi szervezetbe beültetett bioanyagok a szövet és az implantátum között négyféle reakciót válthatnak ki. Ha az anyag toxikus, akkor negatív hatást gyakorol, mivel 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 legjobb, ha az anyag nem toxikus és biológiailag aktív, akkor új csontfelület képződik, mellyel kötések alakulnak ki a beültetett anyag és a környező szövetek között. A biokerámiákat különböző szempontok szerint csoportosíthatjuk (*Fuller és Rosen, 1986; De Aza, 2006*):

1. *A fiziológiai környezetben mutatott reakcióképességük alapján:*

- bioinert
- bioaktív

2. *Alkalmazás szerint:*

- szerkezeti kerámiák
- nem szerkezeti kerámiák

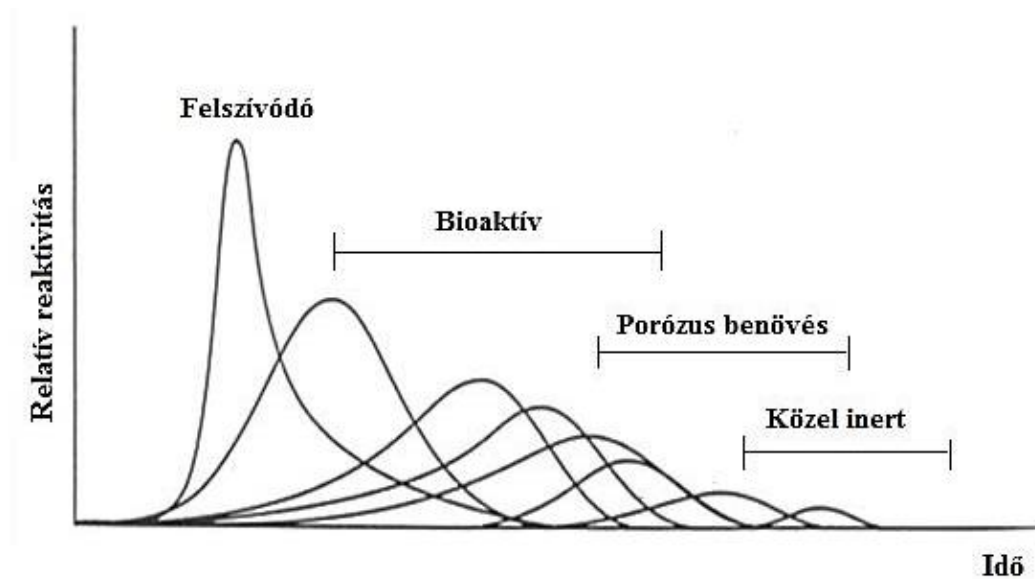
3. *Anyag jellemzői szerint:*

- tömör inert kerámiák
- porózus inert kerámiák
- tömör vagy porózus bioaktív (felületaktív) kerámiák
- tömör vagy porózus felszívódó (oldódó) biokerámiák

### 1.1. Bioinert anyagok

A bioinert anyagok a szervezettel semmiféle káros kölcsönhatást nem mutatnak, megtartják a fizikai és mechanikai tulajdonságaikat a gazdaszervezetben, biokompatibilisek és megfelelő mechanikai szilárdsággal rendelkeznek, így alkalmasak nagy terhelésnek kitett csontok pótlására. A kutatás két fő irányban folytatódott: egyrészt a jobb biokompatibilitást mutató fémötvözetek és bevonatok kiválasztására, másrészt új, nem fémes anyagok (pl. oxid-kerámiák) vizsgálatára és továbbfejlesztésére (*Swiecki et al., 1979; Williams, 1976*).

Az implantátum anyagok egyik legfontosabb tulajdonsága a biokompatibilitás, azaz az élő szervezetbe ültetve nem okoznak káros szöveti reakciót, nem alakul ki akut gyulladás, és nem gátolják a szövetek regenerációját. A 1. ábrán mutatom be a bioanyagok reaktivitását. Az implantátum és a környező szövetek között fiziológiai kapcsolat alakul ki. A kötőszövetek implantátumba való benövéséhez megfelelő vérellátásra van szükség, így szükséges a 100  $\mu\text{m}$ -nél nagyobb méretű pórusok jelenléte.



1. ábra: Bioanyagok reaktivitása (Schneider, 1991)

A bioinert anyagok porozitásuk, illetve felületi egyenetlenségeik révén a szervezetbe való beültetéskor a környező szövetekkel csak mechanikai kapcsolatot létesítenek. A szervezetben hosszú ideig nem változnak, de a fémek felületi oxidrétege sérülékeny. Mechanikai vagy kémiai hatásra bekövetkező sérülésüknél nem keletkezik káros termék (Schneider, 1991).

### 1.1.1. Fém implantátumok

Fémek esetében a szövetekkel való kapcsolat kialakításában fontos szerepe van a stabil felületi oxidrétegnek, mert ez megakadályozza a fémionok bejutását a környező szövetekbe. A fémek felhasználásának célja a terhelésnek kitett ízületek, csontok pótlása, a törött csontok stabilizálása és mielőbbi regenerációjának elősegítése (Hench et al., 1972).

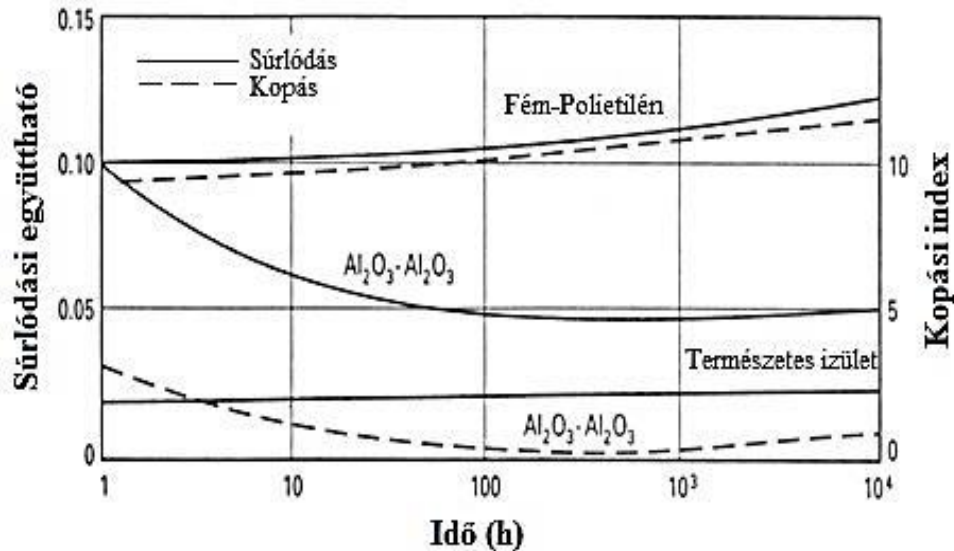
Az első ilyen fém a "vanádium-acél" volt, amelyet az 1900-as években fejlesztettek ki orvosi célra. Legnagyobb problémát az jelentette, hogy nem korrózióálló, és a nem megfelelő biokompatibilitása miatt könnyen gyulladást okozott a szervezetben. A legelterjedtebb anyag a vas és az acél volt, de ezeknél az anyagoknál problémát okozott a testnedvekben való oldhatóság és a szomszédos csontokra gyakorolt negatív hatás. A réz és a nikkelt ugyancsak nem volt alkalmas implantátumnak, mivel nem biokompatibilisek. Ezzel ellentétben az arany, ezüst vagy a tiszta alumínium alkalmas, de teherbírásuk nem megfelelő. Sebészeti alkalmazásokhoz olyan rozsdamentes (18% Cr, 8% Ni tartalmú) acélt állítottak elő, mely sokkal ellenállóbb volt a testnedvekkel szemben. Később kis mennyiségben molibdént adtak még hozzá a jobb korrózió elleni védelem érdekében (316-os rozsdamentes acél).

Jó kémiai ellenállóképessége miatt az ortopédiai eszközök és sebészeti implantátumok előállításánál 1947-ben kezdték el használni a ma is egyik leggyakrabban alkalmazott biokompatibilis fémet, a titánt és ötvözeit (pl. Ti6Al4V). Az inert fém bioanyagok közül stabil oxidrétege miatt a titán a legstabilabb, kémiaiilag a legellenállóbb. A titán szintén jó biokompatibilitású, nagy a sűrűsége ( $16,69 \text{ g/cm}^3$ ), de kicsi a keménysége, ezért csak olyan helyeken alkalmazható, ahol kis kopásállóság is elég (csavar- és tűimplantátumok). Meg kell említeni még a nióbbiumot is, amelyet csak ötvözetekben, bevonatokban (pl. fogászati implantátumokban) használnak. Az egyik legdrágább anyag az implantátumok körében a platina, mely az utóbbi időben megbízhatósága miatt a gyógyászatban nagyon elterjedt. Alkalmazzák orvosi eszközök készítésére, csontok rögzítésére és a fogászatban is használják, mert teljesen szövetbarát. Emellett antiallergén, nagyon jó a kémiai ellenállóképessége, és előnyös tulajdonsága, hogy a testnedvekkel nem lép reakcióba. Nagyon stabil az emberi szervezetben, és a savak sem károsítják. A fémek biokompatibilitásának növelésére a felületüket különböző bevonatokkal látják el. Ilyen bevonatok pl. a bioüvegek, az  $\text{Al}_2\text{O}_3$  és a  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , valamint az ezeken alapuló olvadékok. A fémek magas olvadáspontú anyagokkal való bevonását legtöbbször plazmaszórással végzik (*Strunz et al., 1978; Michieli et al., 1980; Contoli et al., 1982; Bigal et al., 1982; Perugini et al., 1982; Weinstein et al., 1982*).

### 1.1.2. Inert kerámia implantátumok

Az inert biokerámiai anyagokhoz tartoznak többek között az  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a  $\text{ZrO}_2$  és a különböző szénbázisú kerámiák.

Az **alumínium-oxid** implantátum anyagként való felhasználásának gondolata már 1932-ben felmerült, amikor Max Rock szabadalmában kihangsúlyozta, hogy az alumínium-oxid fizikai és kémiai tulajdonságai az implantátumokkal szemben támasztott követelményeket maradéktalanul teljesítik. 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  $\leq 0,02\ \mu\text{m}$  felületi érdességű termékek. A fémekénél kb. tízszer nagyobb kopásállósággal és jó kémiai ellenálló-képességgel rendelkeznek, de a fémekhez viszonyítva kisebb a törési szilárdságuk és nehezebben formázhatók. Tömény savakban és lúgokban az oldhatóságuk  $10^{-4}\ \text{g/cm}^2/\text{nap}$  értéknél kisebb, ami 10 év alatt maximum 1 mm 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. A törési szilárdságot nagymértékben befolyásolja a szemcseméret, valamint a szemcsehatáron koncentrált szennyezés (*Topazian et al., 1972; Zeibig, 1982;*). Az alumínium-oxid biokerámiákat nagyon finom szemcsés, polikristályos  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -ból állítják elő, ( $99,9\% \text{Al}_2\text{O}_3 + 0,05\% \text{MgO}$ ), ahol a MgO adalék az  $\text{Al}_2\text{O}_3$  szemcsenövekedését gátolja. A termékeket többnyire izosztatikus préssel vagy fröccsöntéssel formázzák. A nyers megmunkálást követően a szinterelést  $1600\text{-}1700\ \text{°C}$  csúcshőmérsékleten oxidáló atmoszférában végzik és további meleg izosztatikus préssel ( $\sim 1400\ \text{°C}$ , 1000 bar) növelhető a tömörség. A kívánt minőségű felületet csiszolással és polírozással állítják elő. Leggyakrabban az ortopédiában (csípő- és térdprotézisek) alkalmazzák, de egyéb klinikai feladatokra, például csavarok, foggyökér, szemüregfal, felsőállkapocs rekonstrukciós és fogászati implantátumokhoz is használják. Az alumínium-oxid kerámiáknál az  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  súrlódási együttható az idő függvényében csökken, és a kopás kb. 10-szer kisebb, mint fém/polietilén határfelületeknél, amit a 2. ábra mutat. A fő probléma a csípőízületi komponensek fáradása, a csípőízület lazulása, amely kopási törmelékkel okozhat. Ezek a részecskék felhalmozódnak és káros szöveti reakciót indukálhatnak. A leggyakoribb meghibásodás a keresztmetszeti törés a hajlítással szembeni kis ellenállás miatt következik be (*Bhashar et al., 1971; De Aza, 2006*).



2. ábra: Az alumínium-oxid kerámiák sűrűlési együtthatója és kopási indexe az idő függvényében (Schneider, 1991)

A korund kerámiák népszerű alternatívája lehet a **cirkónium-dioxid** kerámia. Az alumínium-oxid kerámiákhoz képest nagyobb hajlítószilárdságú és törési szívósságú, de kisebb keménységű inert biokerámiák készíthetők tetragonális vagy köbös kristályszerkezetű  $ZrO_2$  felhasználásával (pl. hidroxiapatit-YTZP (Y-mal stabilizált polikristályos tetragonális  $ZrO_2$ ) kompozit). Ezt az anyagot főként nagy hajlító igénybevételű helyeken alkalmazzák. Előállításán nagyon hasonló a korund kerámiáéhoz. Annak érdekében, hogy elkerüljük a kis mechanikai szilárdságú monoklin szerkezetté való átalakulást és növeljük a szívósságot, a köbös vagy tetragonális szerkezet teljes vagy részleges stabilizációja szükséges megfelelő adalékanyaggal. Az orvosi alkalmazásokban az  $Y_2O_3$  és  $MgO$  adalékanyagok használatosak. Ezeknél a stabilizált  $ZrO_2$  kerámiáknál 2 év után még mindig sokkal nagyobb szilárdságot tapasztaltak, mint azonos feltételek mellett a korund biokerámiáknál. A  $ZrO_2/ZrO_2$  kopási sebessége 5000-szer nagyobb, mint az  $Al_2O_3/Al_2O_3$  esetén, ezért nem alkalmazzák egymáshoz kapcsolódó, elmozduló felületeken. A  $ZrO_2$  protézis hafnium szennyezettségéből adódóan radioaktív lehet, az észlelt aktivitás kicsi, de az  $\alpha$  sugárzás hosszú távú hatásait fel kell mérni. Cirkónium-dioxiddal szívósított  $Al_2O_3$  (legfeljebb 15 V/V% tetragonális  $ZrO_2$  tartalmú) kerámiát állítottak elő kutatók annak érdekében, hogy javítsák az egyfázisú implantátumok megbízhatóságát. Nemcsak a szívósság ( $K_{IC}$ ) nagyobb, hanem a feszültségtörési küszöbérték ( $K_{I0}$ ) is, mely alatt a repedés nem terjed tovább. A feszültség küszöbérték biztosítja, hogy biztonságosan használják a kompozit anyagot adott mechanikai erőfeszítés alatt. A keménység és kémiai stabilitás is fontos.



Az így előállított kompozit keménysége hasonló, mint az  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kerámiáké és hidrotermális instabilitás nem figyelhető meg (*Bhashar et al., 1971; De Aza, 2006; Nayak et al., 2008*).

A főbb bioanyagok mechanikai tulajdonságait az 1. táblázatban hasonlítom össze.

1. táblázat: Fontosabb bioanyagok mechanikai tulajdonságai (*Schneider, 1991*)

Anyag	Hajlítószilárdság (MPa)	Törési szívósság (MPa·m <sup>1/2</sup> )	Rugalmassági modulus (GPa)	Vickers- keménység (MPa)
Csont	70-100	2,8-12	8-17	2000
Hidroxiapatit	110-240	0,5-1,2	100	3700
$\text{Al}_2\text{O}_3$	500	4-5	380	24000
$\text{ZrO}_2$	800-1200	5-15	210	14000
Ti	200	>30	110	7000
Co-Cr-Mo	300-700	>30	160-210	8000

A szén, többek között amorf szén, grafit, gyémánt, üveges szén és pirolitikus szén formájában lehet jelen. Ezek közül hármat használnak orvosi feladatokra (a pirolitikus szén kis- (LTI) és nagyon kis hőmérsékletű (ULTI) izotrópjait, valamint az üveges szenet). A **pirolitikus szén** kerámiákat jó biokompatibilitásuk, kémiai ellenállóképességük és tromboerezisztens tulajdonságaik miatt széles körben alkalmazzák az orvosbiológiai gyakorlatban. További előnyük, hogy a fizikai jellemzőik a csontéhoz hasonlítanak. Ezeket az eszközöket kémiai gőzfázisú lecsapással készítik. A szén implantátumok nagy előnye a vérrel és a lágy szövetekkel szembeni teljes sejtes biokompatibilitás valamint a tromboerezisztencia. Ezért a keringési rendszerben véredények pótlására és mechanikus szívbillentyű protézisekként alkalmazzák. Ezeknél a billentyűknél polikristályos grafit hordozóra vagy monolit anyagra viszik fel az LTI bevonatot és gyakran adnak hozzá szilíciumot (10 m/m%) vagy a mátrixban szubmikronos  $\beta$ -SiC részecskéket diszpergálnak. A szilícium-karbid adalék javítja a mechanikai tulajdonságokat. Ez különösen fontos a csatlakozási helyeknél, ahol a ciklikus fáradás, feszültségkorrózió és kavitációs erózió miatt romlanak a mechanikai tulajdonságok (*De Aza, 2006*).

## 1.2. Bioaktív anyagok

A bioanyag akkor aktív, ha biológiai és biokémiai folyamatok következtében a csontszövetekbe részben vagy teljesen beépül. Az emberi csont a 10 m/m% víz és 20 m/m% szerves anyag mellett 70 m/m% ásványi anyagból, és ezen belül főként kalcium-foszfátokból áll (*White and Best, 2007*). Kémiai összetételüket tekintve a bioaktív kerámiák a természetes csontokban található kalcium-foszfát fázisokhoz hasonló fázisokat tartalmaznak különböző mennyiségben. A bioaktív kerámiák lehetnek felületaktívak (bioüvegek, bioüvegkerámiák) vagy biológiailag lebomló/oldhatóak. A fémimplantátumok beültetését követően nehézfém-ionok oldódhatnak ki, amelyek gyulladást okozhatnak az emberi szervezetben. Ezzel szemben a kerámiákból esetlegesen kioldódó elemek nem szövetidegenek, így képesek aktívan összenőni a csontszövetekkel. Ez az összenövés a biokerámiák kémiai összetétele mellett elsősorban a megfelelő pórusméretüknek köszönhető. A véredények és a csontsejtek így bejutnak az implantátumba, ezáltal az implantátumok hosszabb távra és erőteljesebben kötődnek a természetes szövetekhez. A beültetés során a kerámia erős kötést alakít ki a szomszédos szövetekkel, így egy biológiailag aktív karbonát-hidroxiapatit (CHA) rétegen keresztül kapcsolódik az élő csonthoz és biztosítja a biokerámia élő szervezettel való összeépülését. Ez a CHA fázis kémiai és szerkezeti is megegyezik a csont fő ásványi komponensével. A bioaktív anyagokhoz tartoznak a hidroxiapatit (HAP), SiO<sub>2</sub> bázisú kerámiák, bioüvegek, bioüvegkerámiák és kompozitok. A csont helyreállítására alkalmazott apatit alapú biokerámiák közé tartoznak a szinterelt és granulált szintetikus apatit és biológiai apatitfázisok, melyek tengeri algából, korallból, tojáshéjból és állati csontokból származhatnak (*Groot, 1982; Joschek et al., 2000; De Aza, 2006; Balázs et al., 2007; Yoganand et al., 2010; Rakmea et al., 2012; Hench, 2013; Jones, 2013; Nandi et al., 2015*).

Az oldható bioanyagok folyamatosan feloldódnak, beépülnek a szervezetbe és elősegítik a szövetek képződését. A szövetképződés, az implantátum beépülése szempontjából kedvező a nem túl gyors oldódás, mivel ellenkező esetben a vékony határretegéből adódóan az implantátum könnyen elmozdulhat. Emiatt fontos az oldódás és a szövetbeépülés sebességének összehangolása (*Bahn, 1966*).

A bioanyagok sikeres klinikai beültetésének feltételei:

- stabil határfelület kialakulása a környező szövetekkel való érintkezésnél,
- az implantátumnak funkcionálisan meg kell felelnie a helyettesített szövetek mechanikai viselkedésének (*White and Best, 2007*).

### 1.2.1. Felületaktív biokerámiák

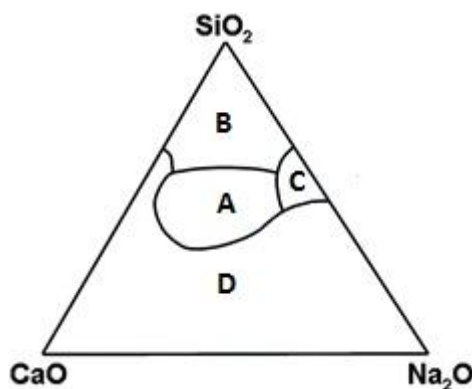
Az inert biokerámiák kidolgozásával párhuzamosan történt a 70-es évek elején a **felületaktív kerámiák** fejlesztése. A felületaktív anyagok lassú, folyamatos oldódásuk révén elősegítik a szövetképződést, a gyógyulási folyamatot, mivel a szövetekkel közvetlen kémiai, mechanikai kapcsolatot tudnak létesíteni. Ilyen speciális fiziológiai tulajdonságokkal rendelkező felületaktív anyagok a bioüvegek és a bioüvegkerámiák (*Talbert, 1969; Hench et al., 1972*).

A felületaktív anyagok átmenetet jelentenek a bioinert és lebomló/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 meghibásodások ilyenkor leggyakrabban az implantátum/szövet határfelületen jelentkeznek. Ha az inert bioanyag felületét speciális összetételű, úgynevezett felületaktív anyaggal vonják be, akkor bizonyos idővel a szervezetbe való beépítésük után az implantátum és a környező szövetek között biokémiai kötés jöhet létre (*De Aza, 2006*).

#### 1.2.1.1. Bioüvegek

A **bioüvegeket** gyakran használják az inert implantátumok felületének bevonására, elősegítve a szervezetbe való beépülésüket. Bioüveggel bevont korund kerámiákat sikeresen alkalmaznak a szájsebészetben, a bioüvegekkel bevont fémprotéziseket csípő-, könyök- és térdizületeknek a pótlására használják. A beépítéskor mechanikai rögzítés történik, de bizonyos idő elteltével kialakul a biokémiai kötés a csontszövet és a bevonat között. A  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$  rendszerhez tartozó bioüvegeket Larry L.

Hench fedezte fel (Hench, 1991). Ezek nem indukálják a hegszövet képződést az implantátum körül. A fiziológiai környezettel kémiaailag reaktívak, kémiai kötést alakítanak ki a szomszédos szövetekkel. Az első bioaktív üveg L. L. Hench nevéhez fűződik, mely a kereskedelmi forgalomban Bioglass® 45S5 (45% SiO<sub>2</sub>, 24,5% Na<sub>2</sub>O, 24,4% CaO és 6% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) néven kapható. Ezeket az üvegeket két csoportra oszthatjuk, egyik az alkáliban gazdag (alkáli-oxid > 20 m/m%) a másik csoport pedig az alkáliban szegény (alkáli-oxid < 5 m/m%) üvegek. A hagyományos üveggyártási módszerekkel állítják elő nagy tisztaságú vegyszerekből. A pontosan kimért alapanyagokat platina vagy platina/ródium tégelyben olvasztják, homogenizálják, majd az olvadékat grafit- vagy acélformába öntik és utólagosan hőkezelik; vagy az olvadékat hideg vízbe öntéssel frittelik, a frittet szárítják, őrlik, formázzák, majd újra hőkezelik. Az összetételtől függően eltérő tulajdonságokkal rendelkeznek. A 3. ábrán az „A” területben található a csonthoz kötődő bioüvegek. Ebben az esetben a csontszövet és az üveg közötti kapcsolat kis idő elteltével létrejön. A „B” tartományban található az olyan csontokhoz nem kapcsolódó üvegek összetételei, ahol a felületi reaktivitás nem elegendő a kötés kialakításához, míg a „C” összetételű üvegek teljesen feloldódnak.



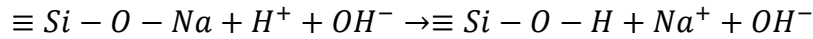
- A: kötés 30 nap alatt
- B: nem kötő, reaktivitás túl kicsi
- C: nem kötő, reaktivitás túl nagy
- D: nem kötő, nem üveges forma

3. ábra: Bioüvegek összetételi tartományai (Griss et al., 1976)

A kötésmechanizmust vizsgálva megfigyelték, hogy a csonthoz kötődő bioüvegek esetén a felületen 3-30 nm vastag szilícium-dioxidban gazdag gélréteg alakul ki, melynek aktivitása növekszik, amennyiben a gél állapotú anyag mellett hidroxiapatit kristály-agglomerátumok is kialakulnak (Beckham et al., 1971; Hench and Paschall, 1973; Piotrowski et al., 1975; Stanley et al., 1976; Griss et al., 1976; De Aza, 2006; Sureshbabu et al., 2012; Jones, 2013).

Az apatitképződés mechanizmusa a bioüvegeknél:

1. Az üvegfázisban található gyengén kötött módosító ionok ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  stb.) kioldódása protoncsere-reakcióban:



A reakcióképesség és a szilanol (Si-OH) csoportok keletkezése a határfelületen diffúzió által kontrollált folyamat. Ennek során a felületen az  $\text{OH}^-$  koncentráció növekszik, ami pH növekedést (pH=10,5-ig) eredményez.

2. A pH növekedés megkönnyíti a hálózat oldódását és további szilanol csoportok alakulnak ki:



Ezzel egyidejűleg az oldatból  $\text{Si}(\text{OH})_4$  formájában  $\text{SiO}_2$  távozik, és a felületen géles réteget képez.

3. A géles réteg polimerizációja  $\text{SiO}_2$ -ben gazdag amorf felületi réteget eredményez.
4. A  $\text{Ca}^{2+}$  és  $\text{PO}_4^{3-}$  ionoknak a  $\text{SiO}_2$  réteg felületére történő vándorlásakor egy CaO- $\text{P}_2\text{O}_5$ -ben gazdag amorf réteg alakul ki. Ez a réteg folyamatosan növekszik az oldatból érkező további  $\text{Ca}^{2+}$  és  $\text{PO}_4^{3-}$  ionok beépülése miatt.
5. Az amorf CaO- $\text{P}_2\text{O}_5$  réteg kristályosodása  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  és  $\text{F}^-$  anionok testfolyadékból történő beépülésével, ami karbonát-, fluor- vagy hidroxapatit képződését eredményezi (De Aza, 2006).

A kereskedelmi forgalomban kapható bioaktív üvegek kémiai összetételét a 2. táblázatban mutatom be.

2. táblázat: Kereskedelmi forgalomban kapható bioaktív üvegek összetétele (De Aza, 2006)

Alkotó (m/m%)	SiO <sub>2</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaF <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O
45S5	45	24,5	24,5	6	-	-	-
45S5F	43	12	23	6	-	16	-
45B15S5	30	24,5	24,5	6	15	-	-
45B5S5	40	24,5	24,5	6	5	-	-
KCP 1	45	24,5	-	6	-	-	24,5
45S5-N	50	24,5	19,5	6	-	-	-
45S5-C	50	19,5	24,5	6	-	-	-

### 1.2.1.2. Bioüvegkerámiák

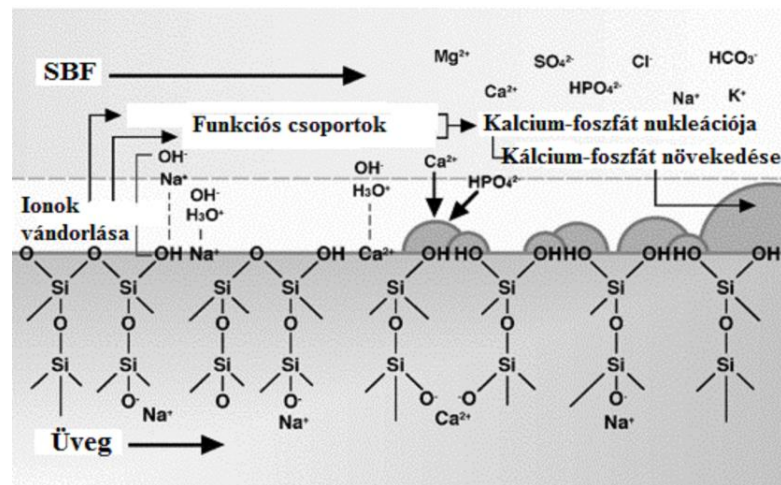
A **bioüvegkerámiák** olyan felületaktív anyagok, melyek összetételükben (3. táblázat) a bioüvegeknél (2. táblázat) kisebb mennyiségű (többnyire 3-5 m/m%) Na<sub>2</sub>O-ot tartalmaznak, továbbá kristályos fázisként apatit, vagy TCP található bennük.

3. táblázat: Kereskedelmi forgalomban kapható üvegkerámiák összetétele (De Aza, 2006)

Összetétel (m/m%)	Bioglass® 45S5	Ceravital®	Cerabone® A/W	Ilmaplant®	Bioverit®
Na <sub>2</sub> O	24,5	5-10	0	4,6	3-8
K <sub>2</sub> O	0	0,5-3	0	0,2	0
MgO	0	2,5-5	4,6	2,8	2-21
CaO	24,5	30-35	44,7	31,9	10-34
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	0	0	8-15
SiO <sub>2</sub>	45	40-50	34	44,3	19-54
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	6	10-50	6,2	11,2	2-10
CaF <sub>2</sub>	0	0	0,5	5	3-23
<b>Fázisok</b>	üveg	apatit, üveg	apatit, wollasztontit, üveg	apatit, wollasztontit, üveg	apatit, flogopit, üveg

A jobb mechanikai tulajdonságok, illetve megmunkálhatóság érdekében gyakran egyéb (wollasztontit, csillám) fázisokat is kristályosítanak bennük. A kisebb Na<sub>2</sub>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 ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH},\text{F})_2$ ) és wollasztonit ( $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ) fázis elősegíti a csontszövetek kialakulását a 4. ábrán bemutatott oldódási mechanizmus alapján. Ennek során a testfolyadékok hatására az üvegkerámia és a testfolyadékok között lejátszódó  $\text{Ca}^{2+} \parallel 2 \text{H}^+$  ioncsere következtében a testfolyadék Ca-tartalma megnő és a testnedvekben lévő foszforral apatitot képez. Az üvegszerkezetben ekkor kialakuló  $\equiv\text{Si}-\text{OH}$  csoportok elősegítik az implantátum felületén az apatit nukleációját, ezáltal az új csontszövetek kialakulását. A kétfázisú kalcium-foszfát kerámiák a lassabban oldódó HAP kristályos fázis mellett a nagyobb oldódási sebességű  $\beta$ -TCP-t is tartalmaznak, így ezen fázisok mennyiségével, egymáshoz viszonyított arányával szabályozhatjuk az oldódási sebességet és a biológiai tulajdonságokat.



4. ábra: Apatit képződés mechanizmusa a  $\text{CaO}\text{-SiO}_2$  bázisú üvegkerámia felületén (Lee et al., 2006)

Bioaktív kerámiák, például bioüvegek, apatit-wollasztonit üvegkerámiák vagy HAP/ $\beta$ -TCP kétfázisú kalcium-foszfát kerámiák beültetésekor, a beültetés helyén nanokristályos kalcium hiányos karbonát-apatit képződik a kötési felületen. Ez a közbenső apatitréteg hasonló a biológiai apatithoz, mert kalciumhiányos és karbonát helyettesítések találhatók benne. Ez az oszteoblasztokkal (csontképző sejtekkel) a biológiai apatithoz hasonló módon kölcsönhatásba lép. Ez az in vivo apatit képződés reprodukálható szimulált testfolyadékban, melynek az ionkoncentrációja közel azonos a humán vérplazmáéval. A szimulált testfolyadékban (SBF) a felület apatittal való teljes borítottságához szükséges idő a  $\text{SiO}_2$ -tartalom növekedésével nő (Kokubo et al., 1990b; Kokubo et al., 1990c; Kotani et al., 1991; Fujita et al., 1991; Hench, 1991; Kokubo et al., 1992; Kim et al., 1995; Höland and Beall, 2002; Daculsi et al., 2003; Fujibayashi et al., 2003; Lee et al., 2006; Li et al., 2007).

Különböző típusú egyszerű fém-oxid géleket kezeltek SBF-ben és ennek eredménye az lett, hogy a  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  és a  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  felületén képződött apatit, de az  $\text{Al}_2\text{O}_3$  felületén ezt nem tapasztalták. Ez azt jelzi, hogy a Si-OH, Ti-OH, Zr-OH, Nb-OH és a Ta-OH funkciós csoportok hatékonyak az apatit nukleációban. Különböző funkciós csoportokkal vizsgálták az apatit-képző potenciált SBF-ben önálló monorétegeken, és azt tapasztalták, hogy a COOH és  $\text{PO}_4\text{H}_2$  funkcionális csoportok is hatásosak az apatit nukleációjában (*Li et al., 1992; Li et al., 1994; Tanahashi and Matsuda., 1997; Uchida et al., 2001; Miyazaki et al., 2001a; Miyazaki et al., 2001b*).

A rétegszilikátokhoz tartozó flogopit  $((\text{Si}_3\text{AlO}_{10})\text{F}_2\text{Mg}_3(\text{Na},\text{K}))$  csillámnak az apatit melletti jelenléte a biokerámiák jobb megmunkálhatóságát eredményezi, míg a szálás szerkezetű wollasztonit ( $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ) kristályok növelik a mechanikai szilárdságot. Az üvegkerámiák előállítása egyrészt hagyományos üvegolvasztással, formázással, majd ezt követően a két lépcsős utólagos hőkezeléssel történő irányított kristályosítással lehetséges, ahol az első alacsonyabb (kb. 600-700 °C) hőkezelés a magképzést, míg az ezt követő magasabb hőmérsékletű (~800-1000 °C) hőkezelés a kristályok növekedését szolgálja. A másik eljárás esetén a megolvasztott keveréket hideg vízbe öntve frittelik, majd a frittet őrlés után kerámiai eljárással formázzák, és ezt követi a két lépcsős hőkezeléssel történő irányított kristályosítás. Ennek eredményeként alakul ki az üveges mátrixban a kisméretű, homogén eloszlású kristályos fázist/fázisokat tartalmazó szerkezet. A legtöbb üvegkerámia összetétele az orvosbiológiai alkalmazásokban a Bioglass®-hez (3. táblázat) hasonló (*Elmore and Farr, 1940; De Aza, 2006; Massera et al., 2012*).

A bioaktív anyagok felhasználásának legtöbbször kis mechanikai szilárdságuk szab korlátot. Tömbanyagként csak olyan helyen lehet alkalmazni őket, ahol csak nyomó igénybevételnek vannak kitéve. Egyéb helyeken a kerámiával bevont nagyobb szilárdságú fémek kerülnek felhasználásra (*Dubok, 2000*).

### **1.2.2. Biológiailag oldódó vagy felszívódó anyagok**

Ezek a biokerámiák feloldódnak és idővel fokozatosan felváltja őket a természetes szövet. Ezek lennének az ideális implantátumok, mivel csak addig maradnak a szervezetben, amíg a feladatukra szükség van, majd eltűnnek, és amíg a szövetek regenerálódnak, tulajdonképpen állványzatként szolgálnak. Nagy hátrányuk, hogy a mechanikai szilárdság

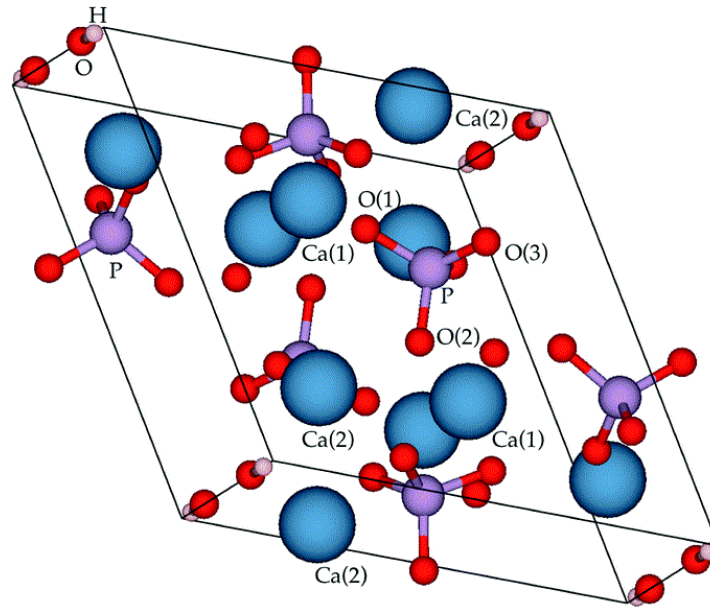


csökken a felszívódási folyamat során. Minden felszívódó kerámiai (kivéve a gipsz) kalcium-foszfát alapú és különböző biológiai lebomlású.

Az oldható biokerámiák fő alkotói a kalcium-foszfátok, például  $\beta$ -whitlockit ( $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) és hidroxiapatit ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ). Az oldható biokerámia kedvező feltételeket teremt arra, hogy a természetes csontszövetek az implantátumba behatoljanak, így nagyon megkönnyítik a csont regenerálódását. Ezek az anyagok olyan állványzatként vagy összekötőként szerepelnek, amelyek lehetővé teszik a csontszövet benövését azáltal, hogy a kalcium és a foszfor a testnedvek hatására csontszövevé alakul. Ezeknek a biokerámiáknak a legfontosabb alkalmazási területe az esztétikai/plasztikai sebészet, ortopédia és a fogászati implantáció. Csonttörések esetén gyakran használják a baleseti sebészetben is. Ilyen kerámiával végzett csontpótlások esetén a gyógyulás hosszabb időt igényel, mivel az implantátum feloldódása néhány hónapig is eltarthat (*Groot, 1982; Hulbert, 1982; Jacobs, 1983*).

Az emberi csontokban található ásványi anyagok kb. 70%-a hidroxiapatit, 30%-a pedig amorf kalcium-foszfát ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{Ca},\text{Mg})_3(\text{PO}_4)_2$ ). Az emberi csontszövet pótlására tehát ehhez hasonló összetételű Ca-foszfát bioanyagok szükségesek. Fontos a kalcium és a foszfor atomaránya. Azok a foszfátok, melyek Ca/P atomaránya 1-1,33 közötti, fiziológiailag nem alkalmazhatók, mert túl gyorsan oldódnak. Az orvosi gyakorlatban a trikálcium-foszfát és a hidroxiapatit alapú kerámiák terjedtek el, ahol a Ca/P atomarány 1,5 illetve 1,67 értékű. A biodegradáció sebessége nő a fajlagos felület növelésével, a kristályosodási fok, a szemcseméret és a kristályméret csökkenésével, és ha az anyag  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  ionos helyettesítéseket tartalmaz.

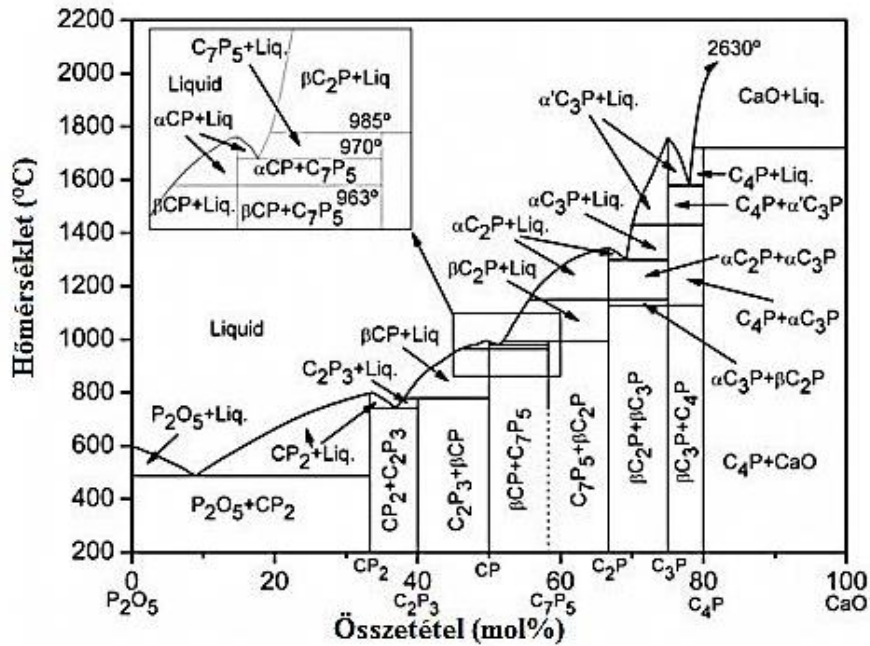
A szintetikus HAP sztöchiometrikus, a kémiai összetétele  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  és hexagonális rácsban kristályosodik ( $P6_3/m$ ,  $a=0,9432$  nm és  $c=0,6881$  nm). A hidroxil ionok a megtervezett bázissíkok sarkaiban található egyenlő távolságra az oszlopok mentén, merőlegesen az alapsíkra és párhuzamosan a  $c$  tengellyel. A tíz  $\text{Ca}^{2+}$  ionból 6 az elemi cellában társul a hidroxil csoportokkal ezekben a meghatározott oszlopokban. A hat  $(\text{PO}_4)^{3-}$  tetraéder spirális elrendezésben helyezkedik el, és ezeknek a  $(\text{PO}_4)^{3-}$  csoportoknak a hálózata hozza létre az apatit stabilitását adó vázat (5. ábra).



5. ábra: A hidroxiapatit kristályszerkezete (Carter and Norton, 2007)

Tiszta vagy sztöchiometrikus HAP nem létezik az emberi csontokban, mivel különböző helyettesítő ionokat, például karbonát ionot, valamint nyomokban  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  és  $\text{F}^-$  ionokat tartalmaz. Így a biológiai apatitok általános kémiai képlete  $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Na})_{10}(\text{PO}_4, \text{HPO}_4, \text{CO}_3)_6(\text{OH})_2$ . A hexagonális struktúrájú hidroxiapatit a csontok és a fogak legfontosabb ásványi alkotója, ezért széles körben alkalmazzák implantátumgyártásnál. Jelentős szerepe van a csontpótlásban, mivel biokompatibilis az emberi szövetekkel, továbbá oszteokonduktív, bioaktív, kémiaiilag stabil, így alkalmas a csontok illetve csontiányok részleges vagy teljes pótlására. Gyakran alkalmazzák bioinert anyagok (pl. titán) bevonataként, ezáltal elősegítik az implantátum gyors rögzítődését. Természetes előfordulásai is vannak, például a mészkőben, vulkáni kőzetekben, különböző fémek érceiben és korallokban (Kostorz, 1989; Vallet-Regí, 2001; Wiltfang et al., 2002; Singh et al., 2005; De Aza, 2006; Murugan et al., 2006; Carter and Norton, 2007; John et al., 2008; Bodhak et al., 2011; Hench, 2013).

Napjainkban néhány injektálható hidraulikus csontcement, biológiailag lebomló biokerámia és csontjavításra alkalmas kompozit alapanyagként egyre nagyobb figyelmet kap az  $\alpha$ -trikalcium-foszfát ( $\alpha$ -TCP,  $\alpha$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ). A  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$  rendszer fázisdiagramjában (6. ábra)  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  összetétellel három polimorf módosulatot ismerünk:  $\beta$ -TCP,  $\alpha$ -TCP és  $\alpha'$ -TCP.

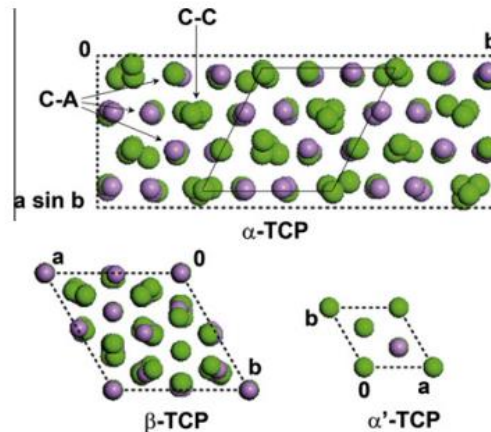


6. ábra: CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> fázisdiagramja (Carrodegua and De Aza, 2011)

Az  $\alpha$ -TCP a kis hőmérsékletű  $\beta$ -TCP módosulat hevítésével vagy a megfelelő összetételű amorf prekursor transzformációs hőmérséklet fölötti kristályosításával keletkezik. Az  $\alpha$ -TCP fázis gyors hűtéssel szobahőmérsékleten metastabil állapotban megtartható, stabilitási tartományát erősen befolyásolják az ionos helyettesítések. Ugyanúgy biokompatibilis, mint a  $\beta$ -TCP, de oldhatósága nagyobb és gyorsan kalciumhiányos hidroxapatittá hidrolizál, ezért az  $\alpha$ -TCP az önkötő oszteotranszduktív csontcementek, csontjavításra alkalmas biológiailag lebomló biokerámiák és kompozitok hasznos komponense. Az  $\alpha'$ -TCP módosulatnak nincs gyakorlati jelentősége, mert csak 1430 °C fölötti hőmérsékleten létezik és hűtés közben az átalakulási hőmérséklet alatt csaknem azonnal  $\alpha$ -TCP módosulattá alakul. Ezzel szemben a  $\beta$ -TCP szobahőmérsékleten stabil és 1125 °C hőmérsékleten újraképződő átalakulással  $\alpha$ -TCP módosulattá alakul, amely szobahőmérsékletre történő gyors hűtés közben metastabil állapotban megmarad (Carrodegua and De Aza, 2011).

Az  $\alpha$ -TCP elemi cellájába a 7. ábrán vékony folytonos vonallal berajzolt rombusz a hidroxapatit szerkezetnek megfelelő elemi cellát jelzi, amelyben az OH-oszlopokat a cella sarkain a C-C (kation-kation) oszlopok helyettesíthetik. Hasonlóan a hidroxapatit Ca-PO<sub>4</sub> oszlopai nagyon torzult C-A (kation-anion) „oszlopoknak” tekinthetők, és mindegyik oszlopot az  $\alpha$ -TCP-hez hasonlóan három C-A oszlop, két C-C oszlop és egy OH oszlop vesz körül (Mathew et al., 1977).

Az  $\alpha$ -TCP és  $\beta$ -TCP közötti jelentős szerkezeti különbség, hogy az utóbbiban nincsenek C-C oszlopok. Ehelyett a  $\beta$ -TCP-ben kétféle C-A oszlop van, ahol az A oszlopok ...-P-Ca-Ca-P-..., a B oszlopok ...-P-Ca-Ca-Ca-P-P-...szekvenciával rendelkeznek, és mindegyik A oszlopot hat B oszlop veszi körül, miközben minden B oszlop körül két A és négy B oszlop található (Yashima et al., 2003).



7. ábra: Az  $\alpha$ -TCP,  $\beta$ -TCP és  $\alpha'$ -TCP elemi cellák [0 1 1] irányú projekciója

$\text{Ca}^{2+}$ : zöld;  $\text{P}^{5+}$ : lila; az áttekinthetőség kedvéért az  $\text{O}^{2-}$  ionok nincsenek ábrázolva.

C-C: kation-kation oszlop; C-A: kation-anion oszlop (Carrodegas and De Aza, 2011).

Az azonos kémiai összetétel ellenére az  $\alpha$ - és  $\beta$ -TCP szerkezete, sűrűsége és oldhatósága jelentősen eltér, ami viszont meghatározza biológiai tulajdonságaikat és klinikai felhasználásukat. Az  $\alpha$ -TCP szerkezete kisebb sűrűségű, mint a  $\beta$ -TCP, és tömörebb, mint az  $\alpha'$ -TCP. A három polimorf szerkezeti tömörségének különbsége összhangban van a termodinamikai szempontokkal és stabilitási hőmérséklet-tartományukkal. Ezen kívül várható, hogy egy fiziológiai környezetben a "lazább" szerkezetű  $\alpha$ -TCP oldódása és degradációja gyorsabban megy végbe, mint a  $\beta$ -TCP anyagé. A hidroxipatittal és a  $\beta$ -TCP fázissal ellentétben nincsenek olyan szabványok, amelyek előírnák a sebészeti implantátumok céljára szánt  $\alpha$ -TCP alapú anyagok kémiai összetételével kapcsolatos követelményeket. Mindazonáltal az  $\alpha$ -TCP és a csontjavító anyagként használt egyéb kalcium-ortofoszfátok pontos jellemzésére a kémiai analízis csaknem megszokott. Az alábbiakban tárgyaltak szerint a Ca- és P-tartalom, a Ca/P atomarány, valamint a kisebb koncentrációjú nyomelemek minősége kifejezett hatást gyakorolnak a termikus stabilitásra, a fázistisztaságra és az  $\alpha$ -TCP oldhatóságára. A mennyiségi röntgenfluoreszcenciás módszerek sikerrel alkalmazhatók a tiszta és szubsztituált  $\alpha$ -TCP Ca- és P-tartalmának, valamint egyéb, kisebb koncentrációban és

nyomnyi mennyiségben jelenlévő Mg, Si és egyéb elemek meghatározására. A TCP  $\alpha$ - és  $\beta$ -módosulatok eltérő kémiai és biológiai viselkedésének, így eltérő oldhatóságának és biodegradációjának oka a szerkezetben mutatkozó különbség. A 4. táblázat az  $\alpha$ -TCP és egyéb kalcium-ortofoszfátok oldhatóságát tartalmazza. Megállapítható, hogy a fiziológias pH-értékek (7,2–7,4) mellett a kalcium-ortofoszfátokból kioldódó Ca és P mennyisége a következő sorrendben csökken: TTCP >  $\alpha$ -TCP > DCPD > DCP > OCP >  $\beta$ -TCP > HAP. Ugyanakkor ilyen körülmények között az összes kalcium-ortofoszfát közül a HAP a legstabilabb, ezért az  $\alpha$ -TCP oldódásának előrehaladtával ennek kell az oldatból kiválnia.

4. táblázat: Egyes kalcium-ortofoszfátok oldhatósága (Carrodeguas and De Aza, 2011)

Ca/P	Vegyület	-log $K_{ps}$		Oldhatóság (mg L <sup>-1</sup> )	
		25 °C	37 °C	25 °C	37 °C
1.0	CaHPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O (DCPD)	6.59	6.73	87	74
1.0	CaHPO <sub>4</sub> (DCP)	6.90	7.04	48	41
1.33	Ca <sub>8</sub> (HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O (OCP)	96.6	98.6	0.025	0.018
1.5	$\alpha$ -Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ( $\alpha$ -TCP)	25.5	28.5	0.97	0.24
1.5	$\beta$ -Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ( $\beta$ -TCP)	28.9	29.6	0.20	0.15
1.67	Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub> (HAP)	116.8	117.2	0.00010	0.000096
2.0	Ca <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O (TTCP)	38–44	37–42	0.28–0.038	0.39–0.075

Az  $\alpha$ -TCP szintézisét alapvetően az előzőleg előállított, Ca/P = 1,5 atomarányú (kalciumhiányos hidroxipatit, amorf kalcium-foszfát, vagy  $\beta$ -TCP) prekursor termikus átalakításával, vagy a szilárd prekursorok keverékének nagy hőmérsékletű szilárd fázisú reakciójával lehet végrehajtani. Az  $\alpha$ -TCP szintézisének legközvetlenebb és valószínűleg leggyorsabb és legolcsóbb módja a  $\beta$ -TCP termikus átalakítása. A 6. ábra egyensúlyi fázisdiagramja szerint >1130 °C hőmérséklet elegendő kell, hogy legyen a  $\beta$ -fázis  $\alpha$ -TCP fázissá alakításához. Egyes ionos helyettesítések drasztikus hatással vannak az  $\alpha$ - és  $\beta$ -TCP közötti termodinamikai egyensúlyra, így például a kalcium magnéziummal való helyettesítése növeli a  $\beta$ -TCP fázis stabilitását és létrehoz egy biner fázismezőt, ahol együtt létezik a  $\beta$ - és  $\alpha$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> szilárd oldat. Ugyanígy a magnéziumhoz hasonló hatású a Ca-ionok Zn- és Sr-ionokkal való részleges helyettesítése. Ennek figyelembe vételével nyilvánvaló, hogy az  $\alpha$ -TCP szintéziséhez használt nyersanyagok nem tartalmazhatnak Mg, Sr, Zn és semmilyen más szennyezőst sem, ami stabilizálhatná a  $\beta$ -fázist. Ezzel szemben, ha a PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> - tetraéderekben a foszfor egy részét szilícium helyettesíti, úgy az stabilizálja az  $\alpha$ -fázist és a polimorf átalakulás hőmérséklete csökken. Ezért alkalmazható a szilikátos adalékolás a tiszta  $\alpha$ -TCP fázis

szintéziséhez. Biológiai szempontból az  $\alpha$ -TCP in vitro és in vivo körülmények között egyaránt nem toxikus, oszteokonduktív és bioaktív. Az  $\alpha$ -TCP csont implantátumként való felhasználása iránt az egyre nagyobb érdeklődés fő oka az anyag biodegradációs képessége. Biológiailag jobban reszorbeálódik, mint a klinikai gyakorlatban jelenleg alkalmazott HAP,  $\beta$ -TCP és a kétfázisú (HAP/ $\beta$ -TCP) biokerámiák. Ezáltal az  $\alpha$ -TCP ideális implantátum anyag lehet, amelyet az új csont gyorsabban helyettesíthet, mint bármelyik, manapság kereskedelmi forgalomban kapható kalcium-foszfát alapú anyagot. Ezen kívül felhasználható a gyógyszerek, makromolekulák vagy sejtek biológiailag lebomló hordozójaként is (*Carrodeguas and De Aza, 2011*).

### 1.3. Bevonatok

A hidroxapatit biokompatibilis és oszteokonduktív, így lehetővé teszi a csontsejtek növekedését a felületen. A kedvező biológiai tulajdonságok eredményeként már sikeresen alkalmazzák a fogászatban és ortopédiában implantátumok bevonataként is (*Levingstone et al., 2015*). A plazmaszórással készített hidroxapatit bevonatok orvosbiológiai alkalmazása sikeresnek bizonyult, mivel a hidroxapatit rétegben lejátszódó csontszövet képződés révén erős kötés jön létre az inert implantátum és a csontszövet között (*Nimkerdphol et al., 2014*). A plazmaszórás wollasztonit bevonatok az in vitro vizsgálatok alapján kiváló biokonduktivitással és jó mechanikai tulajdonságokkal rendelkeznek, ami előrejelzi, hogy a wollasztonit bevonat alkalmas lehet csontpótlásra és helyreállításra, különösen a teherviselő helyeken (*Xue et al., 2005*). Az ilyen implantátumok sikeres beültetése szempontjából legfontosabb tényező a bevonat stabilitása.

Sokféle módszerrel, például plazmaszórással, pulzáló lézeres leválasztással (PLD), gőzfázisú kémiai leválasztással (CVD), szol-gél módszerrel (SG), nedves kémiai leválasztással, elektrokémiai leválasztással (ED), elektroforetikus bevonással (EPD), eletrosztatikus szórással (ES), katódporlasztással, bemeztetéses (dip coating) technológiával készíthetünk HAP vagy egyéb kerámia bevonatot fém- és más implantátum felületére. (*Yoshinari et al., 1994; Li et al., 1996; Kaciulis et al., 1998; Gross and Berndt, 1998; Wie et al., 1998; Cleries et al., 2000; Han et al., 2000; Choi et al., 2000; Habibovic et al., 2002; Ding, 2003; De Groot et al., 2004; Mohensi et al., 2014; Furkó et al., 2017*).

Az egyes módszerekkel előállított rétegek vastagsága széles határok között változik (Mohensi et al., 2014; Ben-Nissan et al., 2015):

- elektrokémiai leválasztás: 0,05-0,5 mm
- elektroforetikus leválasztás: 0,1-2 mm
- plazmaszórás: 30-200  $\mu\text{m}$
- pulzáló lézeres abláció: 0,05-5  $\mu\text{m}$
- szol-gél eljárás: 50-400 nm
- katódporlasztás: 0,5-3  $\mu\text{m}$
- elektrosztatikus szórás: 40-120  $\mu\text{m}$
- nedves kémia leválasztás: 100-250  $\mu\text{m}$  (egy lépésben)
- katódporlasztás: 0,5-3  $\mu\text{m}$
- termikus leválasztás: 30-200  $\mu\text{m}$
- bemerítéses technika (dip-coating): 0,05-0,5 mm

A plazmaszórással kialakított rétegek jellemző vastagsága 30 és 200 mikrométer közötti. Megítélésünk szerint ez az a rétegvastagság, amellyel optimális bioüvegkerámia bevonatok készíthetők. A bevonatok elkészítésére ezért a plazmaszórást választottam.

Plazmaszórás esetén az erre a célra mechanikus módszerekkel (pl. homokszórással) előkészített hordozóra való felszórás előtt a port egy vivőgázzal bevisszük a plazmasugár belsejébe. Az olvadt por részecskéket (cseppeket) ezután a bevonandó felületre permetezik, így kialakul egy védőrétteg, amely meggátolja a korróziót, véd a kopás és a magas hőmérséklet ellen. A módszer nagy előnye, hogy viszonylag olcsó és gyors a leválasztás sebessége (Boch and Niepce, 2007; Mohensi et al., 2014).

Hidroxiapatit bevonatok készítésénél ez a módszer több kérdést vet fel, alapvetően a HAP szemcsék nagy hőmérsékleten bekövetkező részleges és felületi bomlása miatt. Ennek következtében az így kapott bevonat a rétegben heterogén eloszlásban megjelenő különféle fázisokból áll. Ezek a különböző idegen fázisok (CaO, TCP, TTCP, oxipatit) mennyiségüktől függően módosíthatják a bioanyag kémiai, mechanikai és biológiai viselkedését. A HAP fázisnál nagyobb oldhatóságú fázisok (TCP, TTCP) jelenléte in vivo (az élő szervezetben) segítheti egy újonnan képződő apatitrétteg nukleációját és növelheti a bioanyagok biológiai aktivitását. Az ortopédiában a bevonatokat a fém protéziseknek a csontokkal közvetlenül érintkező felületén kell létrehozni, így ez a réteg egybeépülhet a csonttal. A kerámia bevonatot elsődlegesen a réteg biológiai tulajdonságai, a bevonni kívánt hordozó anyag, valamint a hordozó és a felvitt réteg

közötti kötés kívánt tulajdonságai, illetve a réteg fizikai, kémiai és mechanikai tulajdonságai alapján kell kiválasztani (*Boch and Niepce; 2007*).

A fém hordozón lévő hidroxipatit bevonat élettartamát különböző típusú hibák megjelenése korlátozza. Ilyen hiba a bevonat repedése, szétválása, a réteg/hordozó közötti kapcsolat gyengülése, a fém hordozó korróziója stb. Az implantátumok beépülését két folyamat teszi lehetővé. Egyrészt a hidroxipatit bevonatba benő a csontszövet, amely mechanikai rögzítést ad, másrészt pedig egy kétirányú oldódási/kicsapódási reakció játszódik le a csont és a bevonat között, amit a testfolyadékokban lévő ionok (például a  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{OH}^-$ , és  $\text{PO}_4^{3-}$ ) határoznak meg. Ezek a folyamatok erősen befolyásolják a HAP és más foszfátalapú bevonattal rendelkező implantátumok mechanikai tulajdonságait (*Nimkerdphol et al., 2014*).

Kimutatták, hogy a HAP bevonatok stabilitását nagymértékben befolyásolja a kristályosodottsági fok és a tisztaság. Erősen amorf bevonatok (amelynek nagyobb a belső energiája) gyorsabban oldódnak, ami a bevonat gyors gyengülését és szétesését eredményezi. A nagy kristályossági fokú bevonatok kisebb kioldódási sebességgel rendelkeznek, így in vivo stabilabbak. A plazmaszórt HAP bevonatoknál a nagy előállítási hőmérsékleten a HAP bomlik. Ennek során kevésbé stabil kalcium-foszfát fázisok, mint például  $\alpha$ -trikalcium-foszfát ( $\alpha$ -TCP),  $\beta$ -trikalcium-foszfát ( $\beta$ -TCP), tetrakalcium-foszfát (TTCP), valamint amorf kalcium-foszfát (ACP) és kalcium-oxid keletkezhetnek (*Levingstone et al., 2015*). A bevonat hosszú távú stabilitása szempontjából kritikus tényező az oldódási viselkedés. A bevonat oldódási viselkedését meghatározó két legfontosabb tényező egyrészt az anyagi tulajdonságok (kémiai összetétel, szekunder fázisok, kristályosság, szemcseméret, felületi morfológia, felületi érdesség), másrészt a környezeti hatás (közeg összetétele, pH értéke). A HAP bevonatos implantátumoknál az amorf kalcium-foszfát jelenléte erősen fokozza a bevonatok oldódását (*Vahabzadeh et al., 2015*).

A HAP bevonatok beépülésének kezdeti szakaszában nagy jelentőségű a felületi érdesség (mikrométeres tartomány) (*Hayashi et al., 1994; Deligianni et al., 2001*), mert befolyásolja a csontképző (osteoblast) sejtek tapadását és így a csontnövekedést. Az osteoblastok kapcsolódása és szaporodása a durva felületeken hatékonyabban megy végbe, míg a rostos szövetek (fibroblasztok) és a hámsejtek inkább a simább felületeket kedvelik. Egyértelmű tehát, hogy az implantátum élettartamának javításához rendkívül fontosak a HAP bevonatok tulajdonságai (*Levingstone et al., 2015*).

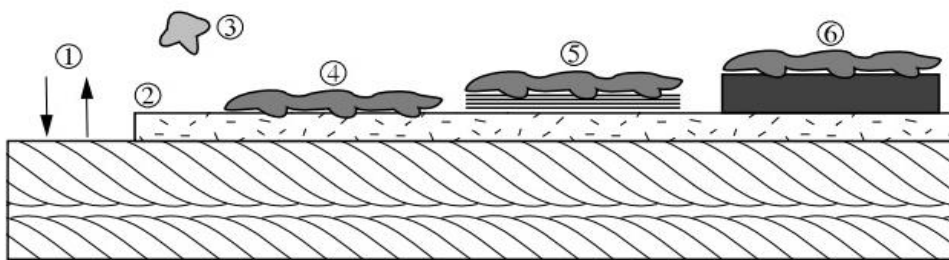


#### 1.4. Az implantátumok biológiai tulajdonságai

Az emberi szervezetbe bevitt bioanyag és a szervezet között különböző kölcsönhatások játszódnak le. A biológiai viselkedés idővel módosul, a változás gyakran összefügg a beültetett kerámia felületével vagy annak lebomlásával. A biointegrációt, azaz a kerámia integrációját az élő szervezetbe a **kerámia-szövet kölcsönhatás** határozza meg. A mechanikai rögzítés az implantátum kezdeti stabilizálását adja, a kémiai rögzítés pedig meghatározza az implantátum beépülését a gazdaszervezetbe. Ha egy kémiailag inert idegen test kerül a szervezetbe, akkor több reakció játszódik le, amelyek végeredménye egy rostos, beágyazó szövet kialakulása. Ez a szálas szövet elszigeteli az idegen testet, biztosítja a csatlakozást az egészséges szövet és az implantátum között. Ez a biointegráció elsődleges formája. Nem megfelelő minőségű csontszövet képződésénél a rostos réteg lehetővé teszi az implantátum viszonylagos mobilitását, mikromozgások kialakulását, végül kopási jelenségek és gyulladással járó folyamatok jöhetnek létre. A mikromozgások kialakulása növeli a beágyazó rostos réteg vastagságát. A kis amplitúdójú mozgásnak (<50  $\mu\text{m}$ ) nincs hatása a rostos réteg vastagságára, viszont a 200  $\mu\text{m}$ -nél nagyobb amplitúdójú mozgás esetén rostos szövet alakul ki. A morfológiai tényezők meghatározzák az implantátum mechanikai rögzítését, így a porózus vagy durva felület a kedvező. A részben lebomló felületek szabálytalan módon szívódnak fel, és ezt a mechanikai integráció szempontjából kedvezőnek tekinthetjük. Az implantátum csontszövetbe történő integrációja függ a biomechanikai tényezőktől. A csontszövet sejtaktivitása különösen szorosan kapcsolódik a mechanikai ingerekhez: mechanikai feszültségek hiányában a csontosodás lelassul. A kerámiák Young-modulusa sokkal nagyobb, mint a csontszöveté, és maga az implantátum is okozhat mechanikai feszültséget a csont felületén. A nem megfelelő mechanikai feszültségek az implantátum közelében csonthibákat hozhatnak létre. Ez a jelenség néha röntgen vizsgálattal is kimutatható, amelyet az implantátum közelében a csökkenő csontsűrűség jelez. A jelenség összefügg a csontszövet mechanikai ingerlésével (*Bonfield and Lublinska, 1991; Hollis et al., 1992; Pillar et al., 1995*).

A fenti kutatási eredményekben jelentkező ellentmondások arra utalhatnak, hogy a szervezetbe ültetett anyagok jelenléte, azok anyagi minősége módosíthatja a sejtek aktivitását és befolyásolhatja a szövet rekonstrukcióját, ezért fontos a **sejt és a kerámia közötti kölcsönhatás**. A kerámiákon kialakuló sejtnövekedést a 8. ábra mutatja be:

1. Egyensúly a kerámia felületén és az oldatban, ásványi ionok esetleges megjelenése, ionok és/vagy proteinek adszorpciója.
2. Karbonát-apatit réteg nukleációja és növekedése (a réteg számos bioaktív fehérjét tartalmaz).
3. A sejtek a módosított felület felé vándorolnak → leülepednek, differenciálódnak annak érdekében, hogy oszteoblasztok keletkezzenek.
4. Oszteoblasztok szaporodnak, elfoglalják a bioanyag felületét.
5. Sejtréteg szintetizálja a kollagén szerves mátrixot.
6. Szerves mátrix mineralizációja és lerakódik az új csont.



8. ábra: Sejtnövekedés a kerámia felületén (Boch and Niepce, 2007)

Az apatitos réteg kialakulása csak a csontpótlásnál pozitív jelenség, szívbillentyű implantátumoknál és súrlódási pároknál nem kívánatos. Vannak kerámiák (pl.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) melyek nem kedveznek az ilyen kristályok nukleációjának. A biológiai aktivitás szempontjából az újonnan képződött réteg meghatározó fontosságú elem. Az újonnan képződött apatit nanokristályok rendkívül reakcióképesek és hajlamosak arra, hogy kötődjenek a specifikus csontfehérjékhez (oszteopontin, oszteokalcin, stb.), amelyek később elősegítik a tapadást, sokszorozódást és a sejtek megjelenését. Ugyanakkor ennek a rétegnek a képződési folyamata teljesen eltér az elsődleges csontképződés alatt végbemenő folyamatoktól, amelyek az előzetesen kialakuló kollagén mátrix mineralizációjának (ásványosodásának) tekinthetők. Ezen kívül ez a réteg nem rendelkezik a kollagén szálakhoz viszonyítva jól orientálódó apatit kristályokat tartalmazó csontszövet jellegzetes szerveződésével, és sokkal inkább szabályozatlan ásványosodásnak tekinthető. Ugyanakkor a bioaktív ásványok felületén végbemenő jelenségek bizonyos mértékig hasonlóak azokhoz, amelyek a csontpótlásnál a cementálódó zónában lejátszódnak és korlátozzák a csont-oszteonokat. Az újonnan képződött réteg az oszteoblaszt sejtek tapadásának kedvez, amelyek ezután megsokszorozódnak és először létrehozzák a kollagén mátrixot, majd később ezt

ásványosítják. Meg kell említeni azt is, hogy az oszteoblasztok a nem bioaktív anyagok felületén is megtapadhatnak, kifejlődhetnek és csontot alkothatnak. Például műanyagból készült sejttenyésztő csészékben, érdekes módon rendszerint hatékonyabban, mint az apatit hordozón.

A bioaktív jelző megőrzéséhez az anyagnak egyidejűleg képesnek kell lennie arra, hogy kötést alakítson ki a szövetrel és elősegítse annak megújulását. A sejtek általában aminosav-szekvenciákkal (különösen az arginin-glicin-asztpartámsav–RGD-atripeptid-szekvenciával) jellemezhető tapadóképes (adhezív) fehérjékkel telepednek meg egy szubsztráton. Másrészt ezen proteinek kiválasztódása és/vagy adszorpciója, valamint a felületi jellemzők közötti kapcsolat továbbra sem ismert. Az energia tartalom és a felületi terhelés elsődleges szerepet tölt be, így a hordozón eltérő terheléssel rögzített fehérjék eltérő tulajdonságúak és befolyásolhatják a sejtek pótlását és kifejlődését. A negatív töltésű sejtek felületre való beépülése és tapadása szempontjából a pozitív töltésű szubsztrátok általában kedvezőbbek. Ugyanígy a nagy bipoláris energiájú felületek elősegítik a sejtek fejlődését. Ugyanakkor, ha egy idő után a fehérjefilm kialakult a felületen, úgy ezek a kezdeti tényezők már nem befolyásolják a sejtek aktivitását. Ezért úgy látszik, hogy a fehérjefilm képződésének kinetikai tényezői, valamint a különféle proteinek egymással versengő (kompetitív), és valószínűleg a felület tulajdonságai által meghatározott megtapadása döntő szerepet tölt be a sejtek aktivitásában. A sejt rehabilitáció szempontjából nagyon fontos az implantátum pórusmérete, ezeknek az anyagoknak határozott pórusmérettel kell rendelkezniük. A nagyon nagy pórusok nem ösztönzik a csont növekedését, míg a nagyon kicsik nem teszik lehetővé a megfelelő vérellátást. A pórus átmérő legyen legalább 100  $\mu\text{m}$ , de akár 500  $\mu\text{m}$  is. A szöveti rehabilitáció összekapcsolódó pórusokat igényel (*Shelton et al., 1988; Mckee and Nanci, 1993; Hott et al., 1997; Dewez et al., 1999*).

A biológiai környezetek különösen korrozívak (oxid gyökök kialakulása és a molekulák erős kelátképző képessége miatt) és viszonylag savas pH-t tudnak kialakítani. Ezek a jelenségek a kerámiák **biodegradációjához** vezethetnek, melyek hol kívánatos, hol nem kívánatos folyamatok is lehetnek. Különbséget lehet tenni passzív (nem sejt) biológiai lebomlás és sejtaktivált biológiai lebomlás között. A passzív bomlásmódok nem különböznek attól, amit más vizes közegben meg tudunk figyelni. Ilyen például a szemcsehatárokánál kialakuló oldódás, a részecskék felszabadulásával kapcsolatos hidrolízis jelenségek, amelyek néha az anyag felületére korlátozódnak.

A részecskék szövetekbe vagy biológiai folyadékokba történő kibocsátása olykor gyulladásos reakciót eredményezhet. A kopási törmelék a lebomlási folyamatot gyorsítja, a súrlódási párok felülete romlik és ilyenkor is helyi gyulladás léphet fel, amely az implantátum kilazulásához vezethet. A műtét utáni első néhány napban a szervezet integritásának védelme érdekében minden implantátum a sejtek (több magvú óriás sejtek, makrofágok, monociták) támadásának van kitéve. A lebomlásban résztvevő fő sejt a makrofág. Ezek a sejtek, melyek kezdetben káros feltételeket (pH megváltozása) hoznak létre, oxidálják az anyagot. A beültetés utáni néhány napban a bevonatok jelentős bomlást szenvedhetnek. Ha az implantátum nem toxikus, ezek a folyamatok leállnak és nem generálnak gyulladást. Ellenkező esetben helyi gyulladásos reakció alakulhat ki és romlik az implantátum és a környező szövetek kötődése. Anyagi minőségüktől függetlenül az oldhatatlan részecskék súlyos gyulladásos reakciókat válthatnak ki. Ezek a jelenségek hasonlatosak azokhoz, amelyeket a kristályos bevonatokkal kapcsolatos betegségek idéznek elő: artritisz (whitlockit, apatit, kalcium-pirofoszfátok), ízületi gyulladás vagy köszvény (húgysav), inak meszesedése (kalcium-foszfátok). A gyulladásos reakció rendszerint időszakosan visszatérő jelenség, amely ugyanakkor súlyosan károsíthatja a szöveteket és a bioanyagokat és végül a protézis elvesztéséhez vezethet. A szemcsékkel kapcsolatos gyulladásos jelenségek elsődleges tényezője a szemcseméret. Az 50  $\mu\text{m}$ -nél kisebb szemcséket a makrofágok a lizoszómákban végbemenő lehetséges degradációhoz fagocitózissal bekebelezik. A fagocitózis aktiválja a makrofágokat, amelyek viszont az effektor sejtekre hatásos növekedési faktorokat, különféle citokineket szintetizálnak. Ezek között vannak távoli hatású immunizáló sejtek vagy lokális hatású sejtek, például oszteoklasztok, amelyek – ha egyszer aktiválódnak – masszív csontpusztulást idéznek elő. A gyulladásos jelenség annál súlyosabb, minél kisebb a szemcseméret. Ugyanakkor egyéb tényezők, például a kémiai összetétel, kristálytípus, a kristályok morfológiája, a felület összetétele, a fehérjék adszorpciója és deszorpciója is szerepet játszik. Az éles szélű szemcsék például sokkal inkább gyulladáskeltő hatásúak, mint a gömb alakúak. A gyulladásos folyamatokkal foglalkozó vizsgálatok többségét ugyanakkor lágy szöveteken végezték, és általánosságban elmondható, hogy a csontszövetek gyulladásos reakciója korlátozottabb.

Az orvosi, biológiai anyagoknál foglalkozni kell az alkotó elemek **toxicitásával** (5. táblázat) is. Több elem is előfordulhat a kerámiákban, akár mint szennyező, vagy mint alkotó elem, melyek veszélyesek lehetnek. Megkülönböztethetünk elengedhetetlen nyomelemeket, az élethez szükséges oligoelemeket és toxikus nyomelemeket. Ezeknek az elemeknek különböző a toxikus határértéke. A beültetett anyag esetében meg kell különböztetni a helyi hatást (szöveteken) a távoli hatástól (szöveteken vagy szerveken). Mérgező az alumínium, ólom, arzén, higany és kadmium jelenléte. Ugyanakkor az  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (korund) implantátumok soha nem mutattak az alumíniummal összefüggő toxicitást. A lebomló üvegek kisebb mennyiségben tartalmazhatnak alumíniumot, ez jelentősen károsíthatja a csontszövet kialakulását. A korundhoz hasonlóan viselkedik a fluorapatit, mely erősen oldhatatlan, így a fluor toxicitása ellenére nem indukál semmilyen negatív reakciót. A fogászati amalgám is hasonló, a higany mérgező hatása nagyon ellentmondásosnak tűnik. Az elemek toxicitása egyaránt függ az oxidáció mértékétől és azok komplexképződési állapotától. A kalcium-foszfátokban nyomelemként jelenlévő arzenátok sokkal kevésbé toxikusak, mint az arzenitek. A foszfor bizonyos szerves vegyületei erősen mérgezőek, ugyanakkor az ortofoszfátok ártalmatlanok. A nagy hőmérsékleten végzett kezelések (szinterelés, plazmaszórás) általában csökkentik az illékony szennyezések hatását. Az egyes szennyezések szemcsehatáron vagy a felszínen kialakuló szegregációja elősegítheti és növelheti a biológiai hatásukat (Boch and Niepce; 2007).

**5. táblázat: Szervetlen bioanyagokban előforduló elemek toxicitása (Boch and Niepce, 2007)**

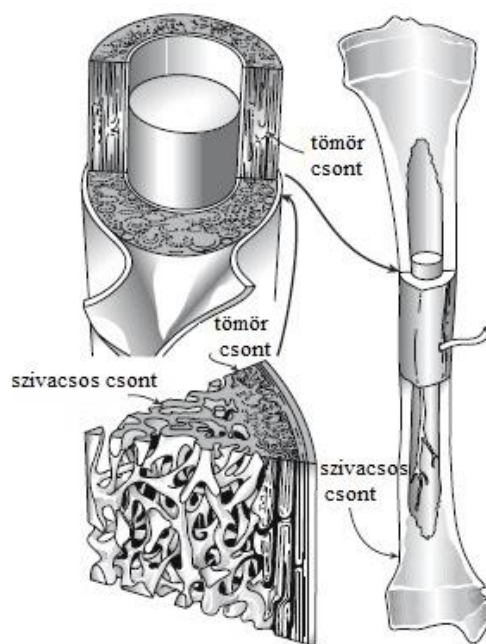
<b>Elemek</b>	<b>Biológiai hatás</b>
<b>Mg</b>	Alapvető elem, hatással lehet helyileg a sejtműködésre, gátolja a csontásvány kristály növekedését.
<b>Al</b>	Az elem neurológiai hatása nem kellően megalapozott. Kis dózisban segíti a sejtzaporodást. Nagy dózisban gátolja a sejt fejlődést, megváltoztatja a mineralizációt és gátolja a csontásvány kristály növekedését.
<b>Si</b>	Alapvető elem, az izolált szilikát ion toxikus lehet a sejtekre. Segíti az újonnan képződő apatit réteg kialakulását.
<b>As, Pb, Hg, Cd</b>	Ezek a nyomelemek inhomogén eloszlásban a legtöbb kerámiában megtalálhatók. Fontos neurológiai következményük van és súlyosan zavarják a sejtek működését. A maximálisan elfogadható koncentráció szabványban rögzített.
<b>Ti</b>	Fontosabb toxikus hatása nem ismert. Az egyedi fém- vagy oxidrészecskék toxikusak lehetnek.
<b>Zr</b>	Nagyobb a toxicitása, mint az ugyanakkora dózisú alumíniumnak. Lerakódik a petefészkekben, kisebb mértékben a csontokban és a tüdőben.

### 1.5. A csont szerkezete

A legtöbb biokerámia implantátum érintkezik a csonttal. A csont hierarchikusan strukturált kompozit anyag, amely főként biopolimert (1. típusú kollagén), ásványi fázist és vizet tartalmaz. Ezen kívül tartalmaz bizonyos mennyiségű nem-kollagén proteint is, amely összeragasztja egymással a kollagén szálakat és rögzíti az ásványt a kollagéhez. A kollagén rugalmas és nagyon szívós, a hidroxipatit komponens pedig a csontok keménységét adja. A csont fő ásványi anyaga a kalciumhiányos, gyengén kristályosodott hidroxipatit. A hidroxil- és foszfát-csoportot mintegy 4-6% karbonát-csoport helyettesíti, ezért pontosabb karbonát-hidroxipatitként leírni. A biológiai apatitok eltérnek a tiszta szintetikus apatitoktól, más a kémiai összetétel, a kristályosság, a kristályok mérete, eltérők az oldódási, fizikai és mechanikai tulajdonságok, ami összességében a csontoknál jobb minőségű biokerámiát eredményezhet. Két különböző típusú csont található az emberi szervezetben:

- szivacsos csont (cancellous)
- tömör (kérges) csont (cortical)

A csontváz minden csontján egy, a szivacsos csontot fedő külső, nagyobb sűrűségű, kompakt réteg található. Ez a réteg méhsejt szerkezetű, kis túszerű vagy lapos részekből, úgynevezett trabeculákból áll. A 9. ábra vázlatosan mutatja be egy hosszú csöves csont hosszanti metszetét.



9. ábra: A csont szerkezete (Carter and Norton, 2007)

A nyitott tereket trabeculák töltik ki vörös vagy sárga csontvelővel az élő csontban. Mindkét típusú csontnak nagyobb a rugalmassági modulusa (E), mint a lágy kötőszöveteknek (ínaknak és ínzalagoknak). A különböző típusú kötőszövetek közötti eltérő E-értékek biztosítják a folyamatos gradienst az egész csont mechanikai igénybevételénél (a csontok és az izmok-csontok között). Az implantátumok mechanikai tulajdonságai egyértelműen nagyon fontosak. A 6. táblázat összehasonlítja a csont egyes részeinek mechanikai tulajdonságait.

**6. táblázat: Csontváz szöveteinek mechanikai tulajdonságai (Novitskaya et al., 2011)**

<b>Tulajdonság</b>	<b>Tömör csont</b>	<b>Szivacos csont</b>	<b>Izületi porc</b>	<b>Ín</b>
<b>Nyomószilárdság (MPa)</b>	100-230	2-12		
<b>Hajlítószilárdság (MPa)</b>	50-150	10-20	10-40	80-120
<b>Törőerő arány</b>	1-3%	5-7%	15-50%	10%
<b>E (GPa)</b>	7-30	0,05-0,5	0,001-0,01	1
<b>K<sub>IC</sub> (MPa m<sup>1/2</sup>)</b>	2-12			
<b>Nyomómerevség (N/mm)</b>			20-60	
<b>Alakváltozási modulus (MPa)</b>			4-15	
<b>Szakító merevség (MPa)</b>			50-225	

Ha az implantátum E-értéke sokkal nagyobb, mint a helyettesített csonté, akkor úgynevezett feszültségárnyékolási probléma fordulhat elő. A feszültségárnyékolás abban a tartományban gyengíti a csontot, amelynél az alkalmazott terhelés és a nyomás a legkisebb. (A csontot terhelni kell, hogy egészséges maradjon). A terhelt vagy terheletlen csontban a nyomás hatására biológiai változások következnek be. A feszültségárnyékolás kiküszöböléséhez az E-értékét csökkenteni kell, a biokerámia kompozitok fejlesztésének ez az egyik elsődleges motivációja (Vallet-Regí and Gonza' lez-Calbet, 2004; Carter and Norton, 2007; Kokubo, 2008; Novitskaya et al., 2011).

---

## 2. CÉLKITŰZÉS

A kutatásaim célja olyan bioüvegkerámiák előállítása, ahol a Ca-P tartalmú kristályos fázisok kialakulásához szükséges kalciumot és foszfort analitikai tisztaságú vegyszerekkel, lecsapásos módszerrel előállított hidroxipatittal (HAP) vagy állati csontőrleménnyel vittem be. A fritteléssel előállított  $\beta$ -whitlockit kristályos fázist tartalmazó bázisüveghez természetes és mesterséges kalcium-foszfát adalékok hozzáadásával, az összetétel és az előállítási paraméterek szisztematikus változtatásával bioaktív üvegkerámiákat készítettem. A csontból előállított, eltérő hőmérsékleteken égetett természetes adalékok különböző arányban tartalmaznak hidroxipatitot,  $\beta$ -whitlockitot és  $\alpha$ -whitlockitot. Vizsgáltam az eltérő kémiai- és fázisösszetétel, valamint a morfológia hatását az üvegkerámiák fizikai, kémiai és biológiai tulajdonságaira. A fázisösszetételt röntgendiffrakcióval, infravörös spektroszkópiával és termikus analízissel határoztam meg. A morfológiát fénymikroszkóppal és pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltam és mértem a minták porozitását. A biológiai viselkedést szimulált testfolyadékban végzett oldási vizsgálatokkal jellemeztem. A mikroszerkezet és fázisösszetétel mechanikai tulajdonságokra gyakorolt hatását a hajlító- és nyomószilárdság, valamint a mikrokeményység mérésével adtam meg. A biológiai aktivitás alapján kiválasztottam két összetételt, melyekből különböző hordozó anyagok felületére plazmaszórással bevonatokat készítettem. Vizsgáltam a bevonatok anyagszerkezeti tulajdonságait és biológiai aktivitását. A kapott eredmények alapján javaslatot tettem az állati csontőrlemény bioaktív üvegkerámiák gyártásánál való felhasználására és az optimális előállítási paraméterekre.

A bioaktív üvegkerámiák előállításához használt bázisüveg  $\beta$ -whitlockitot és a szilárdságot növelő wollasztonit kristályos fázist is tartalmazott. A fritthez, mint mátrix fázishoz adagoltam különböző mennyiségben az eltérő módon kezelt állati csontőrleményeket, valamint a csapadékos módszerrel előállított hidroxipatitot. Célom tehát olyan bioaktív üvegkerámiák előállítása volt, ahol a viszonylag kisebb méretű  $\beta$ -whitlockit és wollasztonit kristályokat tartalmazó üveges fázis köti össze a mesterséges hidroxipatit, illetve a csontőrlemények nagyobb méretű szemcséit. Ezáltal a különböző felhasználási igényekhez jobban igazodó tulajdonságokkal rendelkező, szabályozhatóbb minőségű bioüvegkerámiák előállításához kívántam hozzájárulni.



### 3. VIZSGÁLATI MÓDSZEREK

#### 3.1. Mikroszkópia: Hevítő-, fény- és pásztázó elektronmikroszkóp

Növekvő hőmérséklet hatására az anyagokban olyan kémiai és fizikai változások következhetnek be, amelyek méret- és/vagy alakváltozással járnak. A **hevítőmikroszkóp** alkalmazásával ezeknek a tulajdonságoknak a vizsgálata alapján következtethetünk az anyagban végbemenő zsugorodási, szinterelődési, gázképződéssel járó, továbbá lágyulási, olvadási folyamatok hőmérsékletére és intenzitására. Ez a módszer különösen az üveges fázist tartalmazó anyagok vizsgálatában játszik fontos szerepet (*Duma, 1983*).

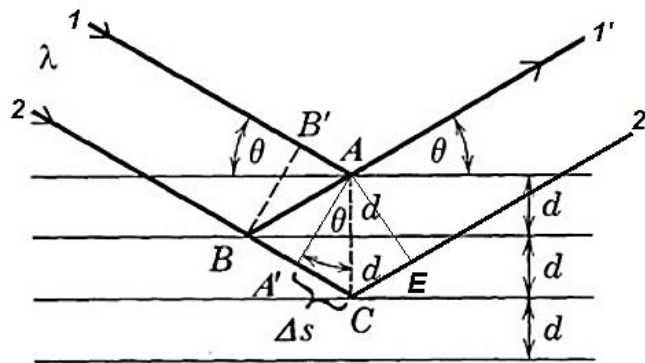
A klasszikus áteső vagy ráeső fényben működő **fénymikroszkópok** a morfológia vizsgálatának fontos eszközei. A leképezés feloldóképességét (felbontását) a látható fény hullámhossza korlátozza. A fénymikroszkópok rendkívül kis mélységélessége a tagolt, durvább felületek vizsgálatát megnehezíti. Ezen segítenek a korszerű digitális fénymikroszkópok, amelyek a tárgyasztal vagy az objektív folyamatos mozgása közben rögzített éles képsíkokból rekonstruálnak egy nagy mélységélességű képet.

A **pásztázó elektronmikroszkóp** a leképezést (a tárgy- és képpontok közötti kölcsönösen egyértelmű megfeleltetést) úgy valósítja meg, hogy egy finoman fókuszált elektronsugárral sorról sorra, pontról pontra végigpásztázza a tárgy felületét. A képalkotás fontos jellemzője a pont-pont megfeleltetés. A letapogatott minta minden egyes pontjához a megjelenítő képernyőn egy és csak egy pont rendelhető. Az elektronsugár és az anyag kölcsönhatásakor keletkező jelek egyrészt képalkotásra, másrészt az összetétel elemzésére alkalmas információt hordoznak. A primer elektronok által gerjesztett szekunder elektronokat a felület topográfiájának megjelenítésére használjuk. A rugalmas szóródással keletkező visszaszórt elektronok a topográfiai információ mellett utalnak az összetételre is (a nagyobb rendszámú atomokról több elektron szóródik és fordítva). A primer elektronsugár a maghoz közeli (belső) héjakról elektronokat üthet ki. Az elektronhiányt az anyag a magtól távolabbi (külső, nagyobb energiájú héjakról) pótolja. Az átmenet közben az elektronok energiátöbbletüket karakterisztikus röntgensugárzás formájában leadják. A félvezető detektorral érzékelt röntgensugárzás számítógépes feldolgozás után minőségi és mennyiségi elemzésre alkalmas (*Pozsgai, 2016*).

*Készülék adatok:* ZEISS MHO-2 hevítőmikroszkóp, Keyence VHX 2000 digitális fénymikroszkóp, FEI/PHILIPS XL30 pásztázó elektronmikroszkóp és EDAX Genesis energiadiszperzív röntgenanalizátor

### 3.2. Röntgendiffrakciós fázisanalízis

A polikristályos anyagban jelenlévő különböző kristályos fázisok jellemző röntgeninterferencia-képet adnak. A röntgendiffrakciós vizsgálat lehetővé teszi a fázisok minőségének és mennyiségének meghatározását. 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 (10. ábra) szerint a tökéletesen párhuzamos, tökéletesen monokromatikus  $\lambda$  hullámhosszú röntgensugár  $\theta$  szög alatt esik az egymástól  $d$  távolságra lévő rácssíkokra.



10. ábra: Vázlat a Bragg-egyenlet levezetéséhez (Tamás, 1970)

A sugarak az atomokkal ütközve minden irányban szóródnak, és akkor kapunk jelet, ha erősítik egymást. Ezek  $\theta$  szöget zárnak be a rácssíkkal, így a két sugár között úthossz és fáziskülönbség nincs. Az  $1'$  és  $2'$  sugár között  $A'C + CE$  úthossz különbség lép fel. Az  $1'$  és  $2'$  sugarak akkor lesznek tökéletesen fázisban, ha az úthossz különbség a hullámhossz  $n$  egész számú többszöröse. Ez a Bragg-egyenlet (1), 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 anyagokra jellemző reflexiók  $d$  és relatív intenzitás ( $I$ ) értékeit (Tamás, 1970).

---

*Készülék adatok: PW3710 X-ray diffraktométer (PANanalytical X'Pert Data Collector, X'Pert High Score Plus), mennyiségi meghatározáshoz 10 m/m% ZnO-os belső standard módszer, Rietveld analízis.*

### 3.3. Röntgenfluoreszcens spektrometria

A röntgenfluoreszcens spektrometria (XRF) szilárd és folyadékminták elemi összetételének meghatározására szolgáló műszeres analitikai eljárás. A módszer elve, hogy röntgensugárzás hatására a mintában lévő atomok gerjesztődnek, és az adott elemekre jellemző karakterisztikus sugárzást emittálnak. A karakterisztikus sugárzás energiája (hullámhossza) az elem minőségére, intenzitása pedig a koncentrációjára jellemző, amely kvantitatív analízist tesz lehetővé. Elméletileg ezzel a módszerrel az elemek börtől uránig vizsgálhatók. Ugyanabból a mintából végezhető el a nyomelemek analízise (ppm tartomány), valamint a főkomponensek (%-os tartomány) meghatározása is. A spektrométer fő egységei: sugárforrás, jelfelbontó rendszer és a detektor. Alapvetően megkülönböztetik a szekvenciális (pásztázó) és a szimultán (többcsatornás) készülékeket. Másrésztől, attól függően, hogy milyen módon történik a karakterisztikus röntgensugárzás mérése, hullámhossz-diszperzív (WD-XRF) és energia-diszperzív (ED-XRF) röntgenfluoreszcens spektrometriát, illetve spektrométereket különböztetünk meg. A hullámhossz-diszperzív készülékek az elemek által emittált sugárzások azonosítására rendkívüli felbontást biztosító analizáló kristályokat alkalmaznak, az energia-diszperzív készülékeknél erre a célra sokcsatornás analizátorok szolgálnak. Jelfelbontásuk az előzőeknél jóval gyengébb, kevésbé érzékenyek, ugyanakkor gyorsabb berendezések. Az egyszerű, egyelemes spektrométerek alapja általában egy radioizotópos sugárforrás, a multielemes spektrométereknél pedig általában röntgensöves gerjesztést alkalmaznak (Woldseth, 1973).

*Készülék adatok: Philips Minipal 4, Philips Axios 4400/24*

### 3.4. Röntgentomográfia

A képalkotási eljárások speciális területe a röntgensugaras leképezés. A röntgensugár a tárgyakban az összetételtől, sűrűségtől, vastagságtól függően különböző mértékben nyelődik el. Ezt a tényt az orvostudomány évtizedek óta használja, és a számítástechnikai eszköztár fejlődésével tökéletesíti. Az anyagtudományi alkalmazások elve azonos: röntgensugár-nyalábbal átvilágítjuk a tárgyat és síkdetektorral érzékeljük

az elnyelődést. Így előállítjuk a tárgy síkbeli röntgenképét (árnyképét). A tárgy (vagy a röntgensugár-forrás és a detektor) forgatásával síkfelvételek sorozatát rögzítjük. A rögzített síkbeli képekből a műveleteket tekintve egyszerű, ám hatalmas adatmennyiséggel dolgozó programmal térbeli rekonstrukciót végezhetünk, a síkbeli, digitálisan rögzített képpontokból (pixelekből) térbeli képpontokat (voxeleket) állíthatunk elő. A térbeli képpontokat tartalmazó rekonstruált adatállományból tetszés szerinti sík mentén metszetek készíthetők, így a tárgyak belső szerkezete, méretviszonyai roncsolásmentesen vizsgálhatók és mérhetők (Maire *et al.*, 2000).

Készülék adatok: NIKON XT 225 HS röntgentomográf, VGStudio 2.2 rekonstrukciós szoftver

### 3.5. Hajlító- és nyomószilárdság meghatározása

A minták hajlító- és nyomószilárdsága – különös tekintettel a biokerámiák funkcionalitására és felhasználási körülményeire – fontos jellemző paraméter. A minták jellegéből adódóan a mérésekhez esetenként a szabványostól eltérő méretű/alakú próbatesteket használtam, de az egyedi geometriai méretek ismeretében mind a hajlítószilárdságot, mind a nyomószilárdságot pontosan számíthatjuk.

A hajlítószilárdságot a (2) képlet alapján számíthatjuk:

$$\sigma(MPa) = \frac{F \cdot L}{4 \cdot W} \quad (2)$$

ahol,  $F$  a hajlítóerő (N),  $L$  az alátámasztási távolság (mm),  $W$  a keresztmetszeti tényező ( $\text{mm}^3$ ).

A nyomószilárdságot a (3) képlet alapján számíthatjuk:

$$\sigma(MPa) = \frac{F}{A} \quad (3)$$

ahol,  $F$  a nyomóerő (N), és  $A$  a felület ( $\text{mm}^2$ ) (Tamás, 1970).

Készülék adatok: Instron 3385 H nyomószilárdság mérő, Plastobend hajlítószilárdság mérő

### 3.6. Testsűrűség, vízfelvétel, porozitás meghatározása

A próbatestek testsűrűségét ( $\rho_t$ ), vízfelvételét ( $W$ ) és látszólagos porozitását ( $P_L$ ) hidrosztatikai módszerrel határoztam meg. Ekkor a kiégetett, ismert tömegű ( $m_{sz}$ ) próbatestek nyitott pórusait desztillált vízben történő másfél órás forralással telítettem, majd a tömegük ( $m_n$ ) mérése után a desztillált vízbe lógatott próbatestek felhajtó erővel csökkentett tömegének ( $m_v$ ) mérésével meghatároztam a térfogatukat. Az így kapott értékekből az adott jellemzők a következő képletekkel számíthatók:

$$\rho_t (\text{g/cm}^3) = \frac{m_{sz}}{m_n - m_v} \cdot \rho_v \quad (4)$$

$$W(\%) = \frac{m_n - m_{sz}}{m_{sz}} \cdot 100 \quad (5)$$

$$P_L(\%) = \frac{\rho_t \cdot W}{\rho_v} \quad (6)$$

ahol  $\rho_v$  a víz sűrűsége ( $\text{g/cm}^3$ ) (Tamás, 1970).

### 3.7. Infravörös és Ramann spektroszkópia

Az anyagszerkezeti vizsgálati módszerek közül nagy jelentőségűek a rezgési spektroszkópai módszerek, amelyek nemcsak egy molekulát azonosítanak, de a csoportfrekvenciákon keresztül a molekula felépítéséről/szerkezetéről is adnak információt. Rezgési spektroszkópai módszerek az infravörös spektroszkópia és a Raman spektroszkópia. Az infravörös tartományban az elektromágneses sugárzás energiája már nem elegendő ahhoz, hogy elektrongerjesztést idézzon elő. Az anyag és infravörös sugárzás kölcsönhatása következtében a molekulák rezgési és forgási viszonyai változnak meg. Az infravörös tartomány 3 fő részre osztható. A 12800-4000  $\text{cm}^{-1}$  tartomány az ún. közeli IR tartomány. Az analitikai alkalmazások nagy része a közepes (4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ) tartományba esik. Az ún. távoli IR tartomány 400  $\text{cm}^{-1}$ -től 10  $\text{cm}^{-1}$ -ig terjed. Ezen módszerek elve, hogy a foton és a molekula kölcsönhatásba lép, azaz az elektromágneses hullám elektromos komponense és a molekula kölcsönhat, így a molekula rezgési energiája megváltozik és ez hordozza az

információt. A rezgési energiát két paraméter befolyásolja: az amplitúdó és a frekvencia. A gerjesztés során az amplitúdó változik. A frekvencia-eltolódások oka az inter- és intramolekuláris kölcsönhatások következtében a kötőerő-állandó változása (Kristóf, 2000).

*Készülék adatok:* Bruker Vertex ATR feltétes FT-IR spektrométer, Kubelka Munk függvény,  $2\text{ cm}^{-1}$  felbontás; Bruker RFS 100/S spektrométer, 1065 nm hullámhosszú gerjesztő lézer,  $2\text{ cm}^{-1}$  felbontás

### 3.8. Derivatográfia

A derivatográfia olyan összetett termoanalitikai módszer, amellyel a vizsgált minta hevítése során bekövetkező átalakulásokat kísérő entalpia és tömegváltozások egyidejűleg meghatározhatók. Az erre alkalmas készülék a Paulik F.- Paulik J. –Erdey L.-féle derivatográf, amely a DTA-, TG-, T- és DTG-görbéket egy időben automatikusan veszi fel. A derivatográfos görbék alapján könnyebben tudunk értelmezni, illetve ellenőrizni olyan folyamatokat, amelyek hőtartalom változással járnak (Tamás, 1970).

*Készülék adatok:* Q-1500 D MOM

### 3.9. Lézeres szemcseméret eloszlás

Szemcseméret meghatározás többféle módszerrel történhet. A durva (többnyire 800-1000  $\mu\text{m}$  feletti) szemcsék esetén a leggyakrabban használt eljárás a szitálás, míg a finomabb szemcséknél általában a következő módszereket alkalmazzák: mikroszkópi, ülepítéssel, felületmérés, fény/lézer sugárelhajlás, elektromos vezetés vizsgálatán alapuló eljárások. Az Analysette 22 egy lézersugár elhajlason alapuló berendezés, amely a Fraunhofer-féle elhajlási elv alapján működik. A kis részecskék kevés fényt a nagy szögterületben, míg a nagy részecskék sok fényt kis szögterületben szórnak. Ha egy megfelelő elektromágneses sugárzást bocsátunk egy gömb alakú testre, úgy azon a sugárzás a tér minden irányába szóródik. A szórt sugárzás térbeli intenzitás eloszlása a gömb átmérőjének a sugárzás hullámhosszához való viszonyától függően változik. Eszerint három tartományt lehet megkülönböztetni:

- gömbátmérő lényegesen kisebb a hullámhossznál, ez a Raylight-szórás tartománya (felső határa kb. 0,02  $\mu\text{m}$ -nél),

- gömbátmérő kisebb a hullámhossznál, ez a Mie-szórás tartománya ( $0,2 \mu\text{m}$  körüli részecskeméret),
- gömbátmérő nagyobb a hullámhossznál, ez a geometriai optika tartománya. Ha ebben a tartományban egy gömb alakú részecskét párhuzamos és monokromatikus sugárzás ér, úgy a test mögött elhelyezett lencse fókusz síkjában a gömb szélein elhajlított sugarak interferenciája révén egy elhajlási kép keletkezik, amit Fraunhofer-féle elhajlási képnek nevezünk. Egy gömb alakú részecske elhajlási képe egymástól fokozatosan eltávolodó világos és sötét koncentrikus körökből áll. Az első sötét kör sugara ( $R_0$ ) a következő egyenlettel számítható:  $R_0 = 1,84 \cdot f \cdot \lambda / d$ . Ha  $\lambda$  hullámhosszúságú monokromatikus sugárzást és egy adott fókusz távolságú ( $f$ ) optikai elrendezést használunk, úgy az  $R_0$  méréssel meghatározható a részecske átmérője ( $d$ ). Egy Fraunhofer-féle elhajlási kép intenzitás eloszlásának vizsgálatához általában Fourier-transzformációs lencsét használnak, melynek fókuszpontjában található a detektor, melyben egy szögfüggő energia spektrumot kapunk (*Götz von Bernuth, 1988; Babl, 1989*).

Készülék adatok: *Fritsch Particle Sizer Analysette 22*

### 3.10. Vickers-féle mikrokeménység

A benyomódáson alapuló alakváltozás- és repedésvizsgálatokat a gyakorlatban általánosan alkalmazzák keménység és törési szívósság mérésére. A felület megfelelő előkészítése után ezek gyakorlatilag roncsolásmentes vizsgálatok. 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 behatoló testet, - 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 megszüntetését követően meg kell mérni a felszínen keletkezett lenyomat átlóinak hosszát.

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

$$H_V(\text{MPa}) = \frac{F}{A} \approx \frac{1,854 \cdot F}{d^2} \quad (7)$$

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

A kritikus feszültségintenzitási ( $K_{IC}$ ) tényező az a feszültség, ahol a repedésképződés bekövetkezik. Számítása a következő egyenlettel lehetséges:

$$K_{IC} \left( \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2} \right) = \frac{0,0084 \cdot (E/H)^{0,4} \cdot P}{a^{1/2}} \quad (8)$$

ahol,  $E$  a Young-modulus (GPa),  $H$  a Vickers-keménység (GPa),  $P$  a nyomóerő (N),  $a$  a benyomódás átmérőjének a fele ( $\mu\text{m}$ ),  $l$  a repedés hossza ( $\mu\text{m}$ ) (Lawn, 1983).

Készülék adatok: Wolpert 402M/VD mikrokeménység-mérő, 200 pond (1,962 N) terhelés, 10 s terhelési idő



## 4. VIZSGÁLATI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

### 4.1. Bázisüveg készítése

A bázisüveg nyerskeveréke a következő alapanyagok felhasználásával készült:

- $\text{SiO}_2$ : analitikai tisztaságú (Reanal)
- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ : analitikai tisztaságú, 99,9% (Merck)
- $\text{CaCO}_3$ : analitikai tisztaságú (Reanal)
- $\text{K}_2\text{CO}_3$ : analitikai tisztaságú, 99% (Reanal)
- $\text{P}_2\text{O}_5$ : analitikai tisztaságú, 98,2% (Reanal)
- $\text{MgO}$ : analitikai tisztaságú, >97% (Merck)

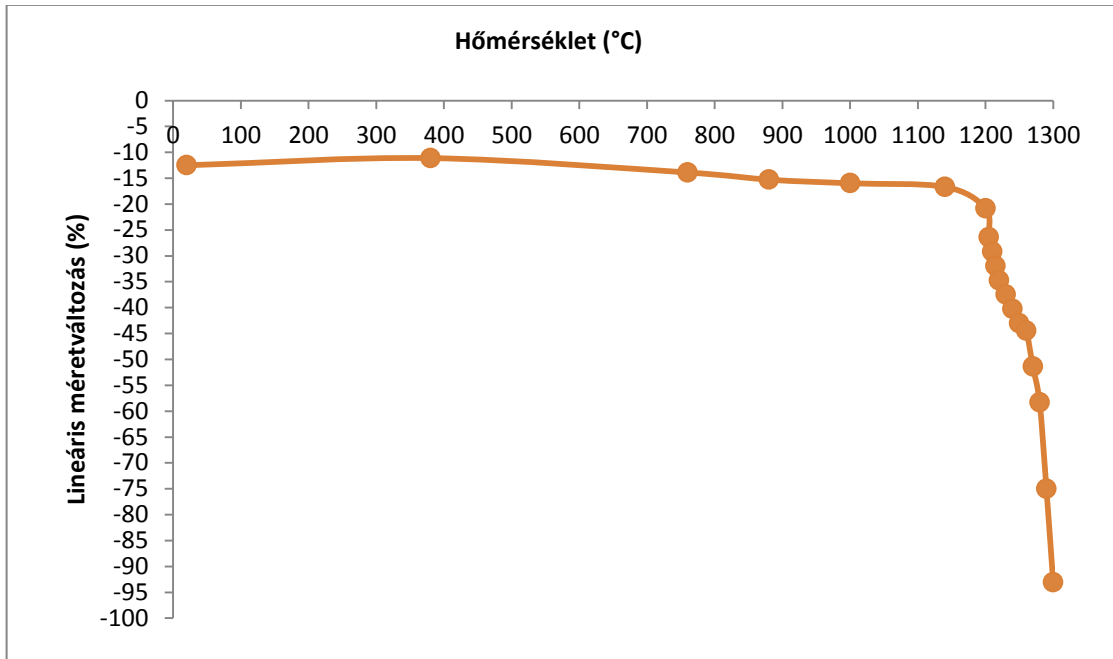
Az összes további kísérlethez ugyanazt a bázisüveget használtam. A nagy tisztaságú vegyszerekből előállított nyerskeveréket (7. táblázat) porcelán golyósmalomban 1-3 cm átmérőjű porcelán golyókkal (minta:örlőtest 1:1 tömegarány alkalmazásával) száraz örléssel homogenizáltam.

7. táblázat: A nyerskeverék összetétele

Alapanyag	Összetétel (m/m%)
$\text{SiO}_2$	35
$\text{CaCO}_3$	42
$\text{MgO}$	2
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	7
$\text{K}_2\text{CO}_3$	1
$\text{P}_2\text{O}_5$	13

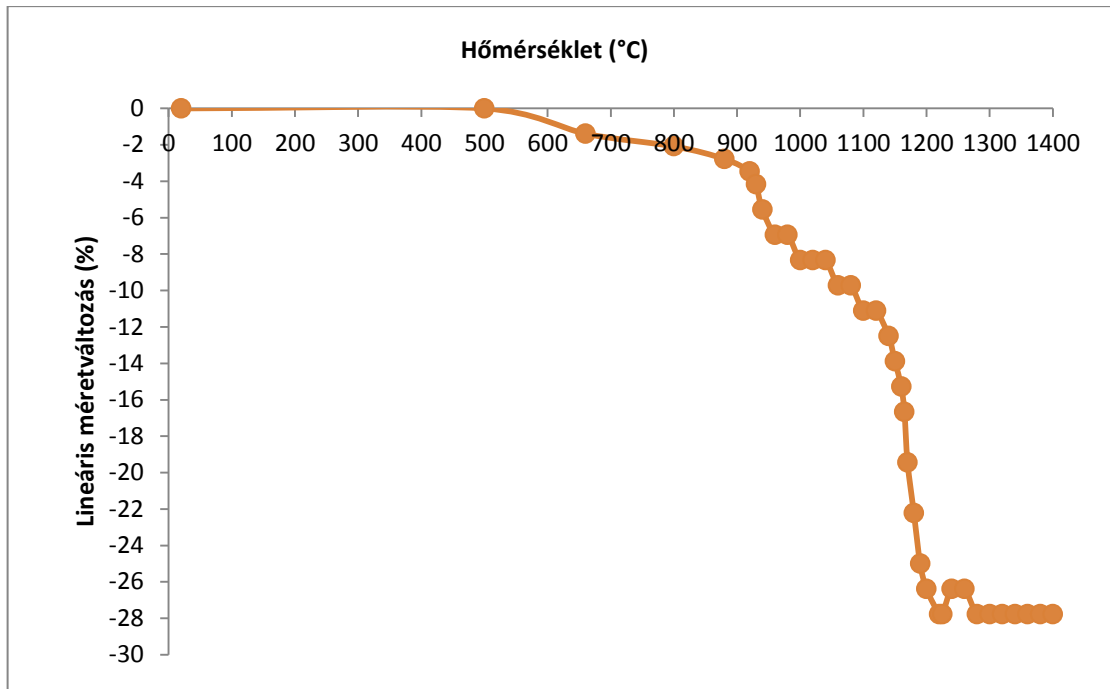
A későbbi kísérletek során bevitt adalékok hatásának összehasonlítására, az eredmények reprodukálhatóságának biztosítására vizsgáltam az alapüveg keverék termikus tulajdonságait, az előállított fritt fázisösszetételét és örlés utáni szemcseméret-eloszlását.

Az alapüveg nyerskeverék olvadási viselkedését Zeiss MHO-2 típusú hevítőmikroszkóppal korund alátétre helyezett, kézi préssel formázott 3 mm élhosszúságú kocka alakú próbatesten vizsgáltam. A próbatest a hevítés során az olvadási hőmérsékletet jelző félgömb alakot 1280 °C-on érte el és 1300 °C-on elfolyt az alátéten (11. ábra).



11. ábra: A nyerskeverék lineáris méretváltozása

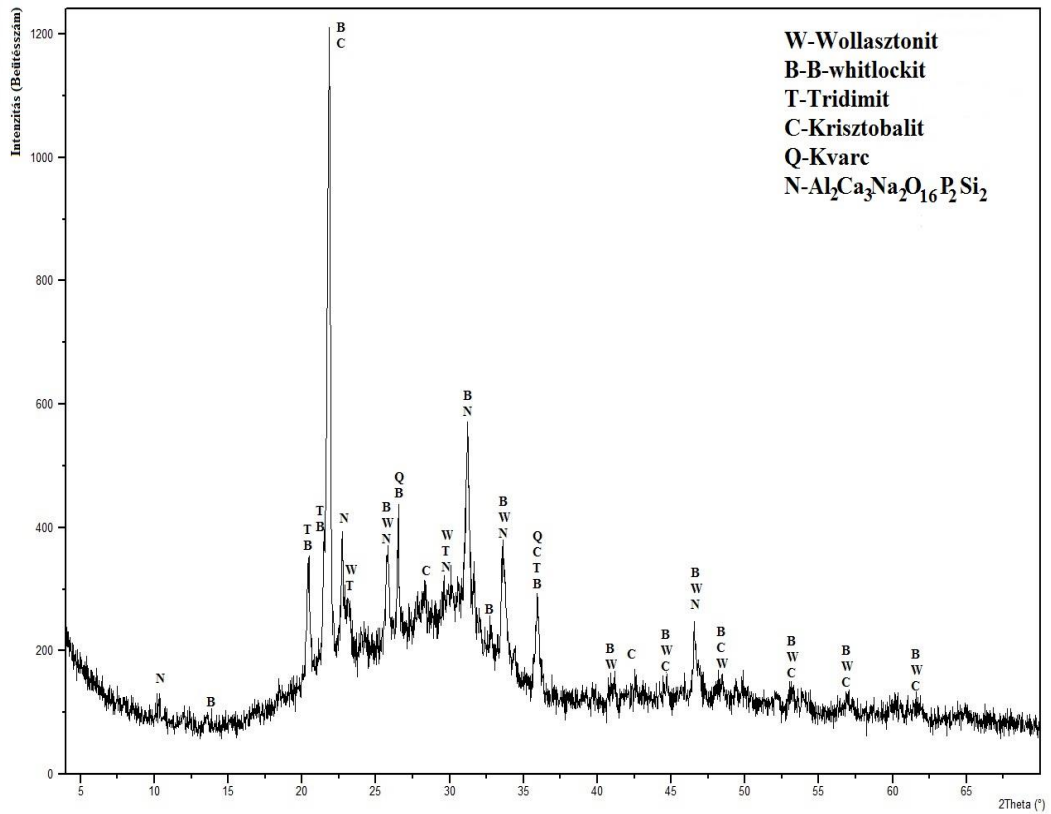
Ezeknek az eredményeknek megfelelően a bázisüveg előállításakor a nyerskeveréket korund tégelyben 1300 °C-on megolvasztottam, majd hideg vízbe öntéssel frittelttem. A kiszáritott frittet előbb porcelán golyósmalomban, majd a végső 100 µm alatti szemcseméret eléréséhez bolygómalomban öröltem. Az így készített alapüveg fritt termikus tulajdonságait ismét hevítőmikroszkóppal vizsgáltam és megállapítottam, hogy a fritt olvadása (félgömbpont) 1100 °C-on, míg a folyása 1250 °C-on, vagyis a nyerskeverékénél kisebb hőmérsékleten figyelhető meg (12. ábra).



12. ábra: Az alapfritt lineáris méretváltozása

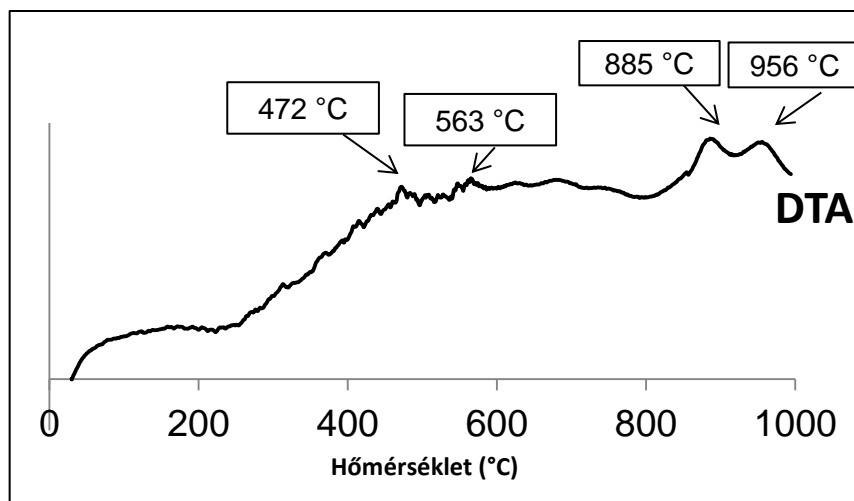
A röntgendiffrakciós felvétel alapján (13. ábra) megállapítható, hogy a fritt túlnyomórészt üveges (amorf) fázisból áll. Rietveld analízissel meghatározva a fritt 82% üveges és 18% kristályos fázist tartalmaz.

Kristályos fázisként a különböző szilícium-dioxid módosulatok (2,23 m/m% tridimit, 8,79 m/m% krisztobalit, 2,34 m/m%  $\alpha$ -kvarc) mellett  $\beta$ -whitlockit (2,33 m/m%), wollastonit (0,96 m/m%) és kisebb (1,35 m/m%) mennyiségben  $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)_2$  mutathatók ki. Az utóbbi fázis jelenléte a fritt olvasztásnál használt korund téggel (beoldódott alumínium-oxiddal) való reakciónak tulajdonítható. Általában az alumínium jelenléte az üvegben növelheti a kémiai ellenállóképességet, viszont csökkentheti az üvegkerámiák kristályosodási hajlamát, ami befolyásolhatja az üvegkerámia oldódási viselkedését. Ez a csekély alumíniumtartalom (<1 m/m%) azonban lényegesen nem befolyásolja az üvegkerámia viselkedését.



13. ábra: Az alapfritt XRD felvétele

Az alapfritt derivatográfias felvétele a fázisösszetételnek megfelelően 1000 °C hőmérsékletig nem mutat számottevő tömegváltozást. A DTA-görbén (14. ábra) jelentkező exoterm csúcsok részben az üvegfázisban jelenlévő kristályos fázisok polimorf módosulat változásait, (például az  $\alpha$ -kvarc  $\leftrightarrow$   $\beta$ -kvarc 573 °C körüli, a  $\beta$ -kvarc  $\leftrightarrow$   $\alpha$ -tridimit 870 °C körüli fázisátalakulását) részben pedig az üvegfázisból a különböző fázisok (whitlockit, wollasztonit) kristályosodását jelzik.



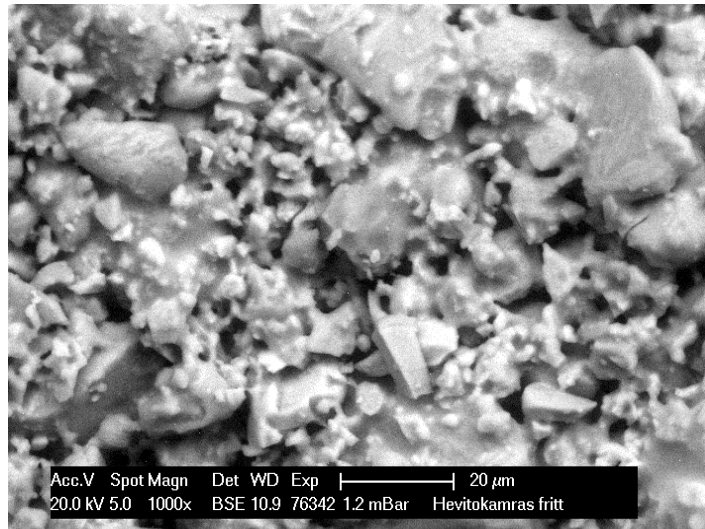
14. ábra: Az alapfritt DTA görbéje

Az alapfritt hőkezelésekor lejátszódó fázisátalakulások pontosabb megismeréséhez hevítőkamrás röntgendiffrakciós felvételt készítettem Philips PW 3710 röntgendiffraktométer HTK 16 Anton Paar típusú hevítőkamrájával a platina alátéten levegő atmoszférában 1100 °C csúcshőmérsékletre 1 °C/perc fűtési sebességgel hevített mintáról. A felvételek a 28-1100 °C hőmérséklet-tartományban 600, 700, 800, 900, 950, 1000, 1050 és 1100 °C hőmérsékleteken, valamint a 28 °C-ra visszahűtött mintáról  $2\Theta = 20-37^\circ$  szögtartományban készültek (Melléklet 77. ábra).

A felvételek alapján krisztobalit, tridimit,  $\alpha$ -kvarc,  $\beta$ -whitlockit, wollasztonit és  $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)_2$  kristályos fázisokat tartalmazó fritt hevítésekor a krisztobalit és a tridimit fázis a hőmérséklet növelésével folyamatosan oldódik, de csúcsaik kis intenzitással a visszahűtött mintában is megtalálhatók. A hőmérséklet növelésével az  $\alpha$ -kvarc is oldódik és 900 °C felett már nem mutatható ki a jelenléte. A frittben található wollasztonit 950°C-ig folyamatosan feloldódik, majd 1000 °C-on átalakul pszeudowollasztonittá és a szobahőmérsékletre hűtött mintában a wollasztonit kristályosodik ki újra. A  $\beta$ -whitlockit jellemző reflexióinak intenzitása a hevítés során csökken, azonban mind az 1100 °C-on hőntartott, mind pedig a lehűtött mintában kimutatható.

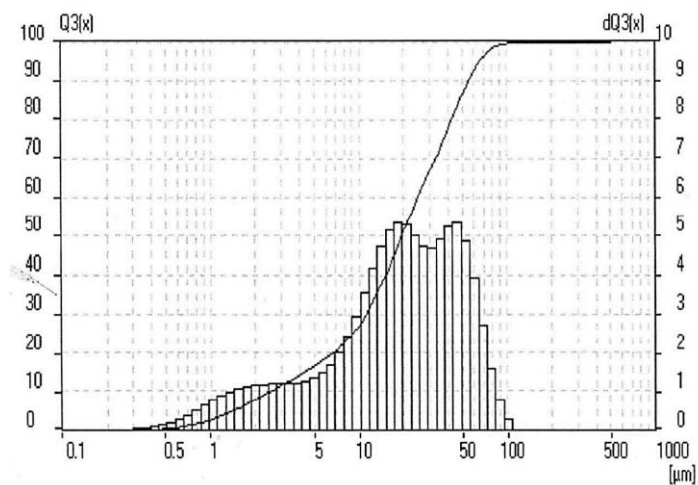
A  $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)_2$  vegyület mennyiségének változását nehéz nyomon követni, mivel csúcsai egybeesnek más fázisok reflexióival. A 28 °C-ra hűtött fritt fázisösszetételének vizsgálata alapján (Melléklet 78. ábra) az 1100 °C-ig hevített, majd lehűtött frittben ugyanazok a kristályos fázisok találhatóak, mint a kiindulási mintában, azonban attól eltérő mennyiségben. A hőkezelt mintában a  $\beta$ -whitlockit, wollasztonit és krisztobalit fő kristályos fázisok hasonló mennyiségben vannak jelen, míg a kiindulási összetételhez képest a krisztobalit mennyisége jelentősen csökkent és a wollasztonit mennyisége nőtt.

A lehűtött minta pásztázó elektronmikroszkópos felvételén (15. ábra) látható 10-50  $\mu\text{m}$  méretű szemcsék az energiadiszperzív elemanalízis szerint Na-Mg-Al-Si-P-K-Ca tartalmú üveges részecskék, míg az 1-2  $\mu\text{m}$ -es, közel gömb alakú részecskék (Ca/P=1,64) olyan kristály kiválások ahol, a  $\beta$ -whitlockit kristályos fázis felületén szálas wollasztonit kristályok találhatóak. Ebből adódóan a Ca/P atomarány az elméletinél (Ca/P=1,5) nagyobb értékű. A gerjesztett térfogat nagyobb, a gerjesztési mélység mélyebbre hatol, mint a gömb alakú szemcsék mérete. Ezért az összetételben szerepet játszik a gerjesztett térfogat nagysága is (Melléklet 79. ábra).

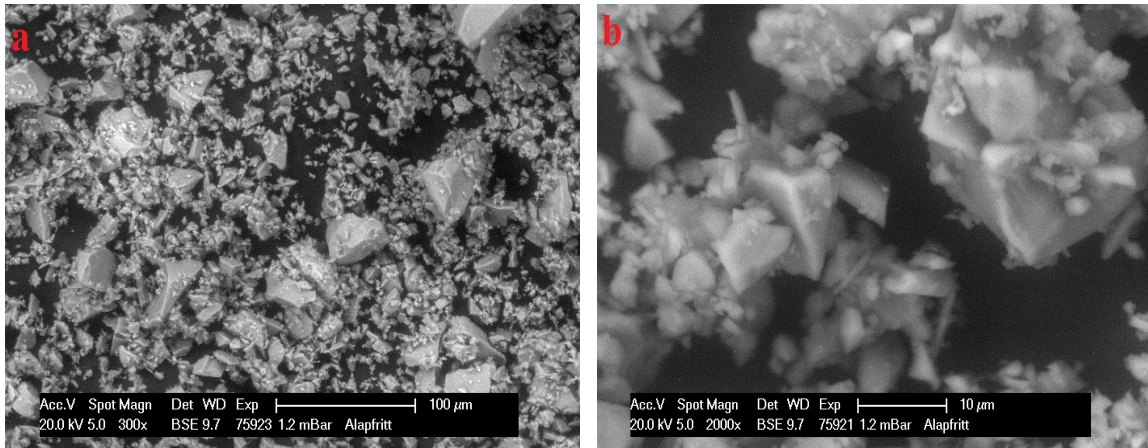


15. ábra: 28 °C-ra visszahűtött hevítéses röntgenkamrás fritt minta SEM felvétele

A 100 μm-nél finomabbra őrlött alapfritt szemcseméret eloszlását (16. ábra) 8-10 m/m%-os szilárd anyag tartalmú szuszpenziók esetén desztillált vízben való keverés és 60 másodperces ultrahangos diszpergálás után Fritsch Analysette 22 típusú lézeres szemcseméret-analizátorral mértem. A közel izometrikus szemcséket tartalmazó fritt átlagos szemcsemérete a négyzetes középértékekkel számolva 25 μm. Megfigyelhető, hogy a szemcsék döntő hányada (60 m/m%) 10-50 μm-es mérettartományban található, így a finomabb (<5 μm) szemcsék mennyisége mindössze 17 m/m%. Mindez összhangban van a fritt pásztázó elektronmikroszkópos és röntgendiffrakciós fázisösszetétel vizsgálati eredményével, mely szerint a frittben ~82 m/m% üveges/amorf és ~18 m/m% kristályos fázis van, vagyis a kristályos fázisok a finomabb szemcsékben találhatóak.



16. ábra: A tiszta vegyszerekből előállított alapfritt szemcseméret eloszlása



17. ábra: Az alapfritt SEM felvételei a) áttekintő kép, b) nagyobb nagyítású kép

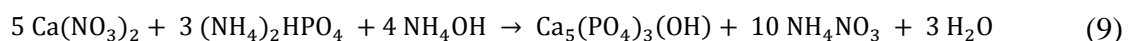
Az alapfritt elektronmikroszkópos képén (17. ábra) látható, hogy az átlagos szemcseméret kb. 25 μm. A nagyobb szemcsék az energiadiszperzív röntgenanalízis szerint a nagyobb szilícium és kisebb kalcium tartalmú üveges fázist alkotják, míg a kisebb méretű (0,5-5 μm) nagyobb kalcium tartalmú szemcsék a kristályos fázist és részben az üveges fázis adják (Melléklet 80-81. ábra).

## 4.2. Adalékok előállítása és vizsgálata

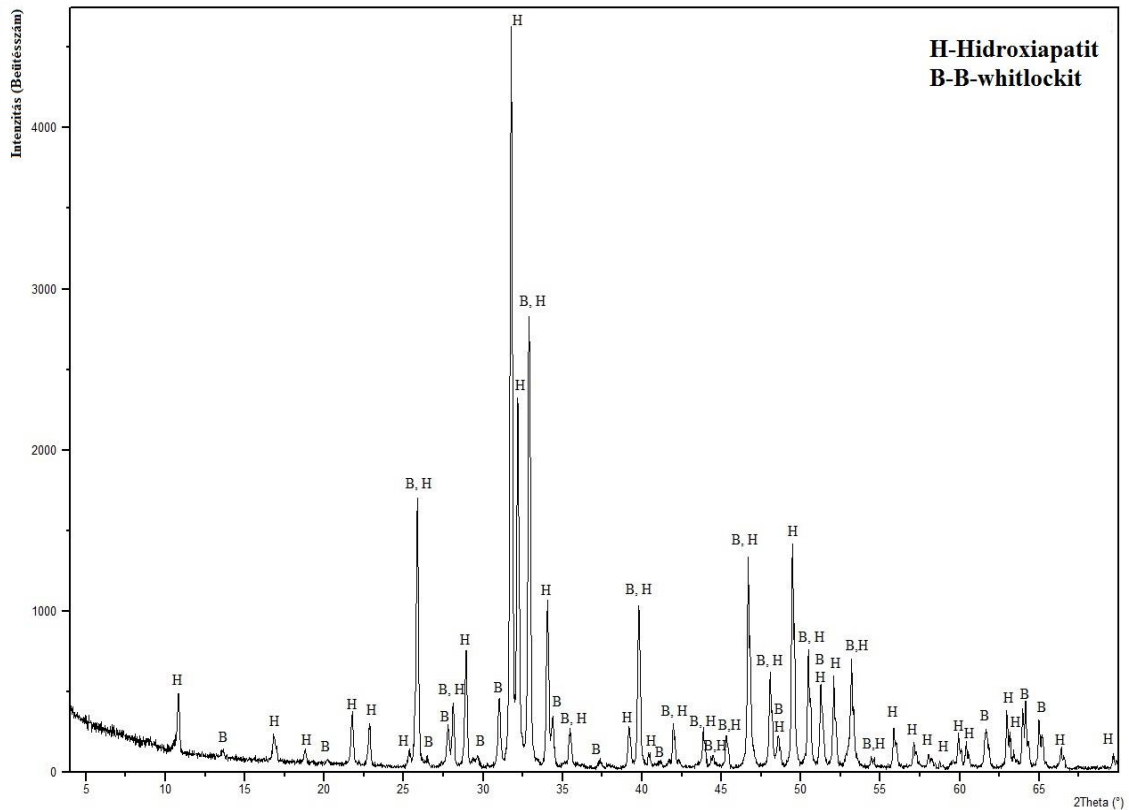
A 4.1. fejezetben ismertetett összetételű vegyszerekből előállított fritthez a kristályos hidoxiapatit és whitlockit tartalom növelése érdekében különböző arányokban adagoltam természetes (előkezelt, majd 965°C-on és 1430°C-on égetett állati csontőrlemény) és mesterséges (nedves kémiai eljárással, lecsapásos módszerrel előállított HAP) kalcium-foszfát adalékokat. Az előkezelt állati csontot a továbbiakban PTB, a 965 °C-on égetett állati csontot SBB, az 1430 °C-on égetett állati csontot HTSBB, a lecsapásos módszerrel előállított mesterséges kalcium-foszfátot pedig HAP jelöléssel láttam el.

### 4.2.1. Csapadékos módszerrel előállított hidroxapatit (HAP) adalék

A Pannon Egyetem Anyagmérnöki Intézetében korábban az alábbi reakciónak megfelelően lecsapásos módszerrel állítottak elő fázistiszta hidroxapatitot (HAP,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ) (Bakó és Kotsis, 1992):



Vizsgálataimhoz mosott, 105 °C-on 1 órán át szárított, majd 950 °C-on 1 órán át hőkezelt, porított anyagot használtam, melynek fázisösszetételét (18. ábra) Philips PW 3710 típusú röntgen-diffraktométerrel, a szemcseméret-eloszlást (19. ábra) pedig a Fraunhofer-diffrakció elvén működő, Fritsch Analysette-22 típusú lézeres granulométerrel határoztam meg.

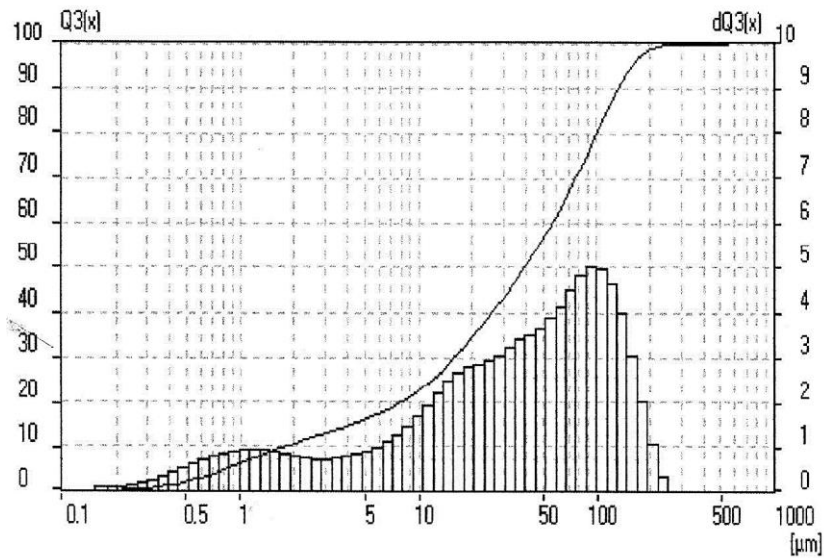


**18. ábra: Lecsapós módszerrel előállított 950°C-on hőkezelt hidroxiapatit XRD felvétele**

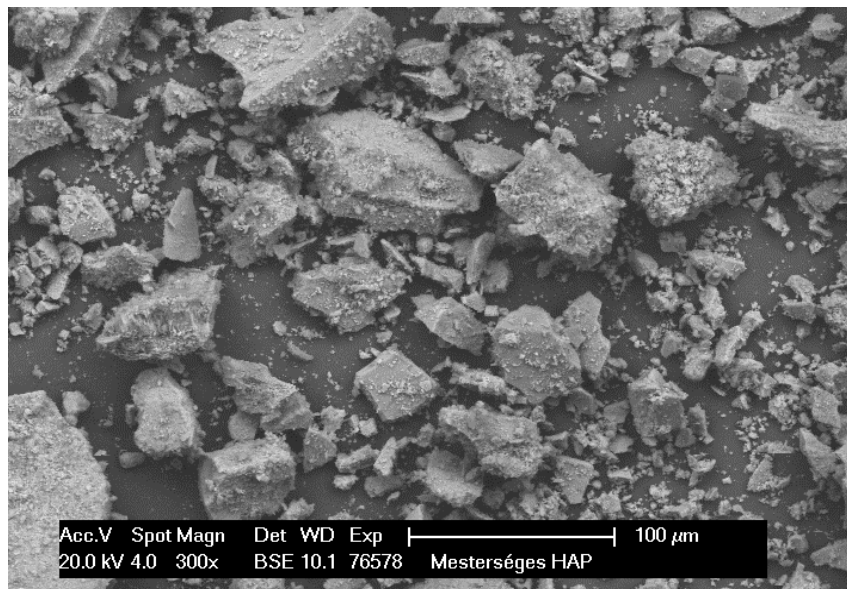
Az 18. ábra röntgendiffrakciós felvétele és a Rietveld analízis alapján egyértelműen megállapítható, hogy a csapadékos módszerrel mesterségesen előállított, majd 950 °C-on hőkezelt adalék kristályos fázisként főként hidroxiapatitot (86,97 m/m%), mellette kisebb mennyiségben  $\beta$ -whitlockitot (13,03 m/m%) tartalmaz. Az adalék Ca/P atomaránya klasszikus analízissel meghatározva 1,66 (*Bakó és Kotsis, 1992*), a röntgendiffrakciós fázisösszetétel vizsgálat alapján 1,65, míg az energiadiszperzív röntgenanalízis szerint 1,61 (Melléklet 82. ábra) értékű, vagyis az első két módszer adja a realisabb adatokat, figyelembe véve, hogy a tiszta hidroxiapatitnál a Ca/P atomarány 1,67 és a  $\beta$ -whitlockitnál pedig 1,5.



A szemcseméret vizsgálat (19. ábra) szerint a mesterséges hidroxiapatit adalékanyagban kisebb hányadban (15,97%) 5  $\mu\text{m}$ -nél kisebb, nagyobb hányadban (84,03%) pedig 5-300  $\mu\text{m}$  méretű szemcsék, illetve szemcse-aggregátumok találhatóak, amit az elektronmikroszkópos képen (20. ábra) is láthatunk.



19. ábra: A mesterségesen előállított hidroxiapatit szemcseméret-eloszlása



20. ábra: A mesterségesen előállított hidroxiapatit SEM képe

#### 4.2.2. Természetes eredetű kalcium-foszfát adalékok

A természetes eredetű kalcium-foszfát adalékokat az Alfalox Bt. által rendelkezésünkre bocsátott mintákból készítettem. Az Alfalox Bt. munkatársai a kiindulási anyagként használt 10-15 cm-es darabokra vágott, kereskedelmi forgalomban kapható marhalábszárcsontot az általuk kidolgozott eljárás szerint először a zsírok eltávolítása érdekében vízben többször kifőzték és mikor már nem vált ki belőle zsír, ioncserélt vízbe tették és kis mennyiségű tripszint, valamint pepszint adtak hozzá. Ezt követően meleg helyen több napig reagáltatták, majd alaposan átmosták, és ioncserélt vízben ismételtelen kifőzték. Az így kapott tisztított alapanyagot korund tokokban 850 °C-on 1 órás hőntartással, erősen oxidáló atmoszférában, kellő elszívás mellett kiégették. A kapott anyag fő tömegében hidroxapatit, azonban ebben a formában még nem használható csontpótlásra, mert kevés kalcium-oxidot is tartalmaz. Ennek eltávolításához az Alfalox Bt.-ben a kiégett csontot Fritsch bolygómalomban 50 µm-nél kisebb szemcseméretűre őrölték és 85%-os foszforsavval reagáltatták, majd ioncserélt vízzel feliszapolták és mosták. A továbbiakban ez a PTB adalék. Ezt az előkezelt állati csontot elektromos fűtésű laboratóriumi kemencében 965 °C-on 10 órás hőntartással levegő atmoszférában kiégettem, így kaptam az SBB adalékot. A hőkezelés célja a kristályos hidroxapatit mellett jelenlevő amorf hidroxapatit kristályítása volt, mely folyamat a lecsapásos módszerrel előállított hidroxapatit esetén 950 és 1000°C között megy végbe (*Bakó és Kotsis, 1992*). A HTSBB adalékot szintén az előkezelt állati csontból állítottam elő, ebben az esetben nagyobb, 1430 °C-os égetési hőmérsékletet, 10 órás hőntartást és cseppfolyós nitrogénes gyors hűtést alkalmaztam az  $\alpha$ -whitlockit fázis megőrzése érdekében.

##### 4.2.2.1. Kémiai összetétel

A különböző állati csont adalékok kémiai összetételét Philips Axios hullámhossz-diszperzív röntgenfluoreszcens spektrométerrel határoztam meg.

8. táblázat: A csont adalékok kémiai összetétele

Kémiai összetétel (m/m%)	PTB	SBB	HTSBB
SiO <sub>2</sub>	<0,01	<0,01	0,21
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0,01	<0,01	0,34
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0,001	0,002	0,039
CaO	55,8	53,68	54,08
MgO	1,21	1,11	1,22
SO <sub>3</sub>	0,04	0,05	0,01
K <sub>2</sub> O	0,01	0,01	0,01
Na <sub>2</sub> O	0,93	0,81	<0,01
TiO <sub>2</sub>	<0,01	<0,01	<0,01
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	41,9	43,73	44,87
SrO	0,05	0,04	0,06
ZnO	0,05	0,05	0,04
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0,01	<0,01	<0,01

A csont adalékok kémiai összetételéből (8. táblázat) megállapítható, hogy legnagyobb mennyiségben kalcium-oxidot és foszfor-pentoxidot tartalmaznak. Ez utóbbi mennyisége az égetési hőmérséklet növelésével nő, és a kalcium-oxid mennyiségében is magasabb hőmérsékleten történő égetésnél bizonyos növekedés tapasztalható. A kisebb hányadban jelenlevő elemek közül is magasabb hőmérsékleten a SiO<sub>2</sub>, az Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> és a MgO mennyiségében növekedés figyelhető meg, miközben a Na<sub>2</sub>O és SO<sub>3</sub> tartalom csökkenő tendenciát mutat. A többi nyomelem mennyisége lényegesen nem változik. A kémiai összetétel változása hatással lehet a biokerámia oldódására, az  $\alpha$ -TCP  $\rightarrow$   $\beta$ -TCP átalakulásra, ezáltal az élőszerkezetbe való beépülési folyamatra.

Az általam elkészített por adalékokban a Ca/P atomarányt (9. táblázat) EDAX Genesis energiadiszipatív röntgenanalizátorral (Melléklet 83-85. ábra) és Philips AXIOS hullámhossz-diszipatív röntgenfluoreszcens spektrométerrel határoztam meg. Az előző vizsgálatokhoz (4.2.1. fejezet) hasonlóan ez esetben is az energiadiszipatív röntgenanalízissel kapjuk a kevésbé megbízható eredményeket.

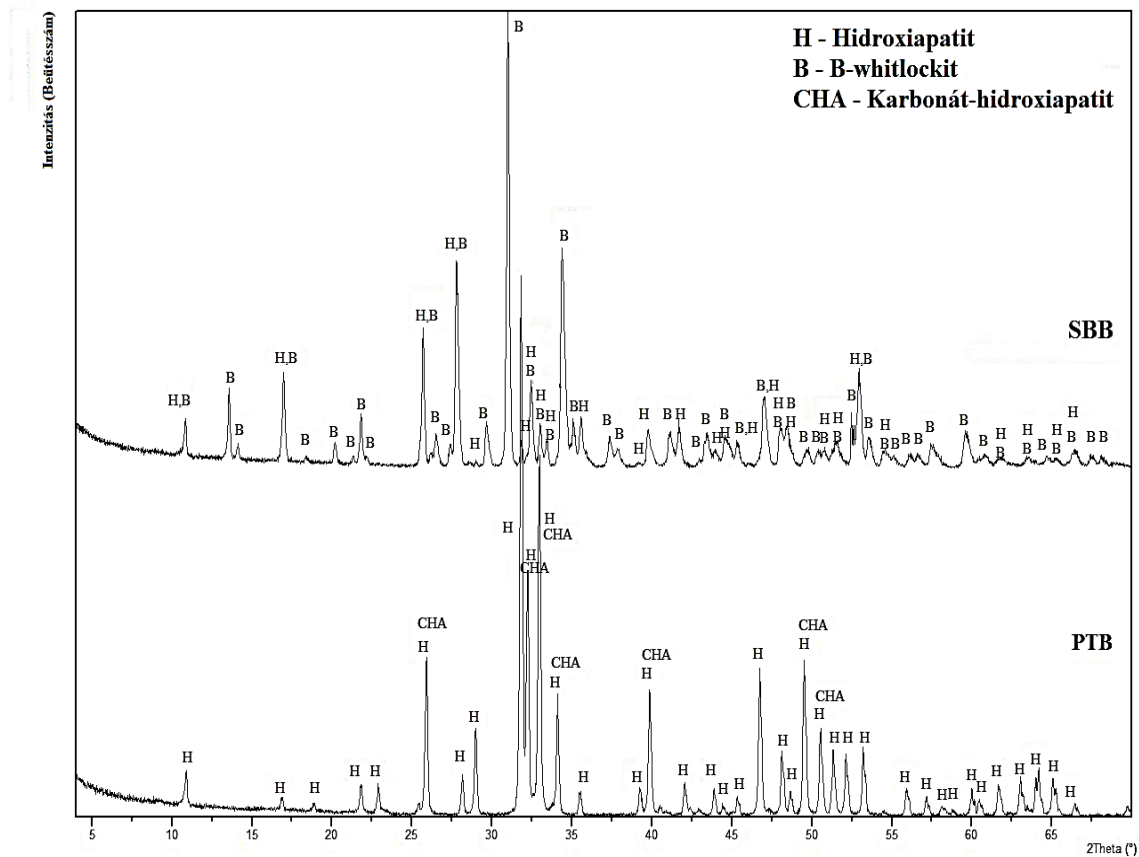
9. táblázat: A felhasznált adalékok Ca/P atomaránya

Adalékok	Ca/P atomarány Elméleti ( <i>Samavedi et al., 2013</i> )	Ca/P atomarány (EDX)	Ca/P atomarány (XRF)
<b>PTB</b>	1,67	1,57	1,68
<b>SBB</b>	1,5	1,64	1,55
<b>HTSBB</b>	1,5-1,67	1,75	1,53

A röntgensugár-emisszió geometriai viszonyai miatt az elektronsugaras gerjesztésű energiadiszipatív röntgenanalízissel csak akkor kapunk igazán pontos eredményt, ha sík (csiszolt) felületű mintát vizsgálunk. A töretfelületek, porok, préselt porok csak közelítő (félmennyiségi) eredményt adnak. A mérési hibánál nagyobb eltérések esetén a röntgenfluoreszcens elemzés eredményeit vettem figyelembe. A minőségi és mennyiségi összetétel alapján számított Ca/P arány az előkezelt marhacsontnál (PTB) 1,68, a szinterelt csontnál (SBB) 1,55, a nagy hőmérsékleten szinterelt csontnál (HTSBB) 1,53. A Ca/P atomarány csökkenése a hidroxipatit mellett a  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  és egyéb kalcium-foszfát fázisok egyre nagyobb mennyiségben való megjelenésére, és ezáltal az oldhatóság növekedésére utal. Láthatjuk, hogy mindhárom adalék esetében az arány jól egyezik az elméleti értékkel. A mesterségesen előállított HAP és PTB adalékoknál kapjuk a legnagyobb arányt, ez alapján ezeknél várható a legkisebb oldhatóság.

#### 4.2.2.2. Röntgendiffrakciós vizsgálat

A fázisösszetételt röntgendiffrakciós módszerrel határoztam meg. A 21. ábrán bemutatott felvételen látható, hogy az előkezelt (850 °C-on égetett) PTB állati csont adalék kristályos fázisként hidroxipatitot és karbonát-hidroxipatitot tartalmaz, míg a 965 °C-on ismételtlen hőkezelt SBB-adalékban már megjelenik és nagyobb hányadban lesz jelen a  $\beta$ -whitlockit és nem mutatható ki a karbonát-hidroxipatit.



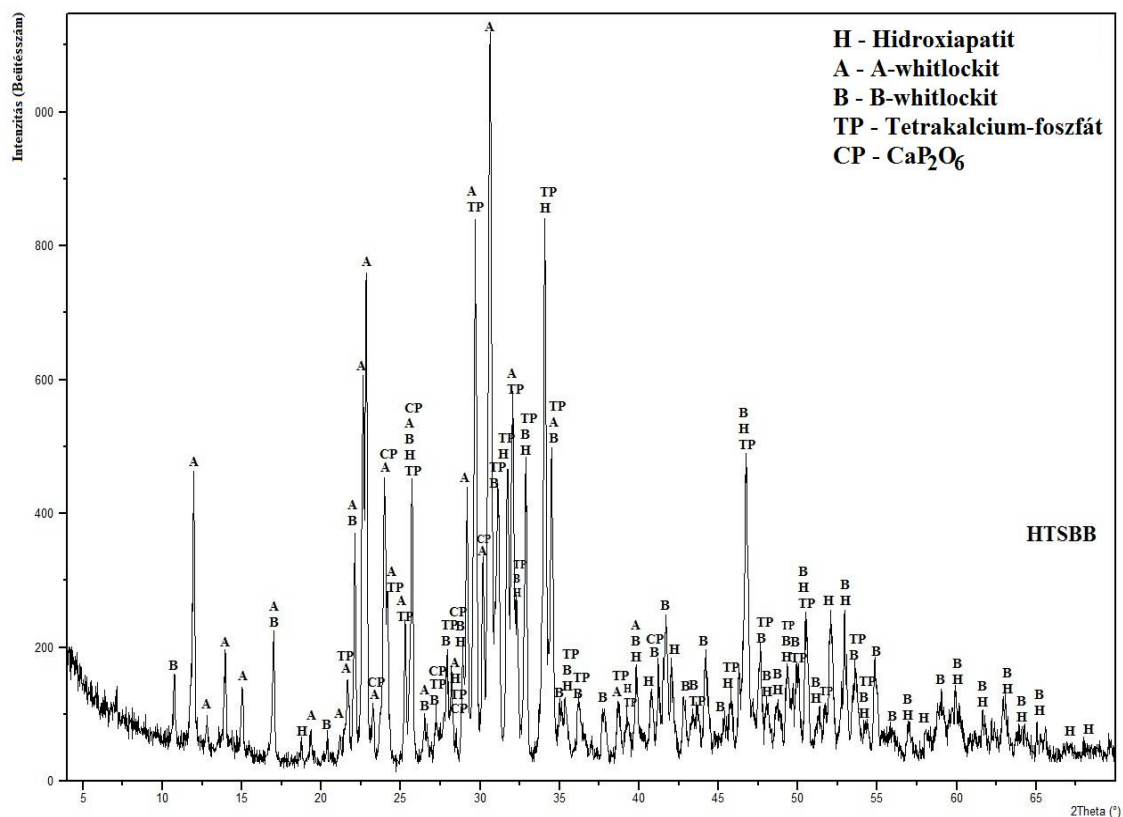
21. ábra: A PTB és SBB adalékok XRD felvétele

Kutatásom célja a hidroxiapatit és  $\beta$ -whitlockit mellett a metastabil  $\alpha$ -whitlockit előállítása, mert ennek a fázisnak a legjobb a biológiai lebomló képessége. Az  $\alpha$ -TCP szintézisének egyszerű és valószínűleg leggyorsabb és legolcsóbb módja a  $\beta$ -TCP termikus átalakítása. Az  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$  (6. ábra) egyensúlyi fázisdiagramja szerint ez a folyamat 1130 °C felett a nagy tisztaságú anyagoknál végbemehet, azonban jelentős hatást gyakorolhatnak az átalakulási hőmérsékletre a jelenlevő egyéb (Mg, Sr, Zn, Fe, Si) elemek (Carrodegua and De Aza; 2011).

Az  $\alpha$ -whitlockit előállítási hőmérsékletének meghatározására hevítőkamrás röntgendiffrakciós felvételt készítettem Philips PW 3710 röntgendiffraktométer HTK 16 Anton Paar típusú hevítőkamrájával a platina alátétlen levegő atmoszférában 1430 °C-ra hevített előkezelt (PTB) mintáról. A mérés 1 °C/perc fűtési sebességgel, 28-1430 °C hőmérséklet tartományban, majd 28 °C-ra visszahűtve a  $2\theta = 20-36^\circ$  szögterületben történt (Melléklet 89. ábra). Az ábrából láthatjuk, hogy a kiindulási anyagban a fő fázis a hidroxiapatit, mely 900 °C-os hevítés hatására elkezd átalakulni,

megjelenik a  $\beta$ -whitlockit és a karbonát-hidroxiapatit. Ez az átalakulási folyamat magasabb hőmérsékleten játszódik le, mint a Ca-hiányos lecsapásos módszerrel előállított apatit (700-800 °C) esetén (Bakó és Kotsis, 1992). További hevítéskor a hidroxiapatit folyamatosan átalakul. 1100 °C-on megjelenik az  $\alpha$ -CaP<sub>2</sub>O<sub>6</sub> fázis és 1150 °C-nál jelentős amorfizáció figyelhető meg. A  $\beta$ -whitlockit csúcsok intenzitása 1430 °C-ig folyamatosan csökken, és ezen a hőmérsékleten részben átalakul  $\alpha$ -whitlockittá. 28 °C-ra visszahűtve mindkét módosulat ( $\alpha$ - és  $\beta$ -whitlockit) jelen lesz. 1430 °C-on megjelenik a  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> kristályos fázis is, és reflexióinak intenzitása 28 °C-ra hűtve kissé csökken. 1430 °C-on a minta szinte teljesen amorf, a gyors 28 °C-ra hűtésnél kismértékben kristályosodik. A hűtés után a  $\beta$ -whitlockit,  $\alpha$ -whitlockit,  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> fázisok mellett ismét megfigyelhetők a hidroxiapatit reflexiók. A hevítőkamrás röntgendiffrakciós felvétel alapján megállapítható, hogy 1430 °C-on már egyértelműen megjelenik az  $\alpha$ -whitlockit fázis, így a továbbiakban ezt az égetési hőmérsékletet alkalmaztam a HTSBB adalék előállításához.

Az elektromos fűtésű laboratóriumi kemencében 300 °C/h fűtési sebességgel hevített, 1430 °C csúcshőmérsékleten 10 órás hőntartással égetett állati csont fázisösszetételében (22. ábra) a hidroxiapatit és  $\beta$ -whitlockit mellett megjelenik a gyors hűtésnek köszönhetően az  $\alpha$ -whitlockit, továbbá a nagy hőmérsékleten kialakuló kalcium-foszfát módosulatok, mint például tetrakalcium-foszfát (Ca<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>9</sub>) (TTCP) és az  $\alpha$ -CaP<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (CP). Ezek a kristályos fázisok nagymértékben befolyásolhatják a bioaktivitás szempontjából fontos oldódási sebességet.



22. ábra: A HTSBB adalék XRD felvétele

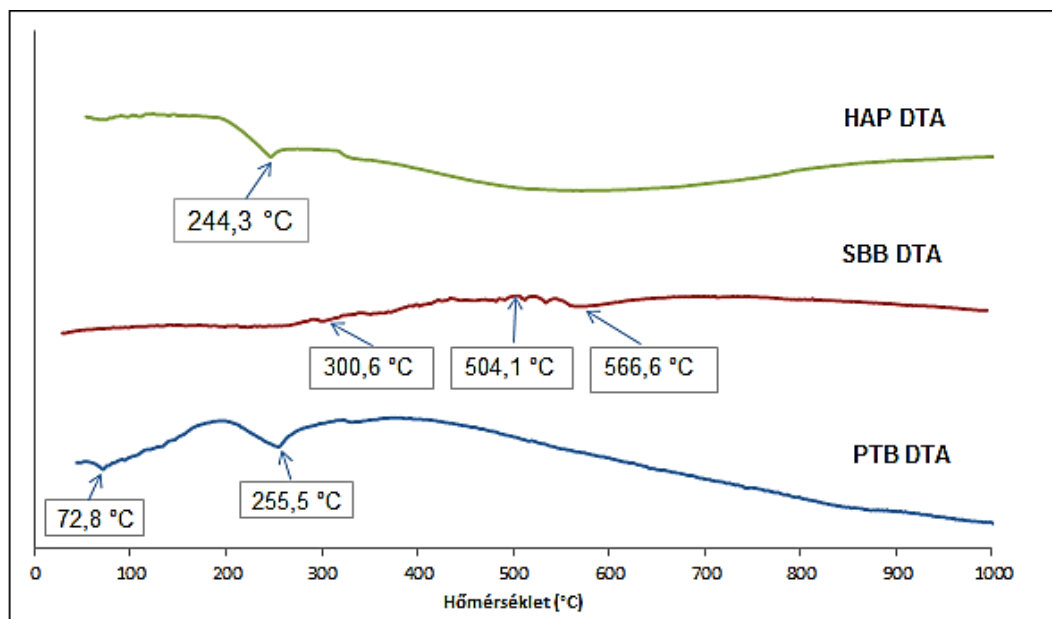
A természetes csont adalékok ásványi összetételét, valamint amorf hányadát szintén röntgendiffrakciós módszerrel, Rietveld analízissel határoztam meg, melynek eredményeit a 10. táblázat tartalmazza.

10. táblázat: A csont adalékok ásványi összetétele

Ásványi összetétel	PTB	SBB	HTSBB
<b>Hidroxiapatit</b>	77,83 m/m%	1,8 m/m%	10,4 m/m%
<b>Karbonáthidroxiapatit</b>	3,77 m/m%	-	-
<b>β-whitlockit</b>	-	71,6 m/m%	2,6 m/m%
<b>α-whitlockit</b>	-	-	33,8 m/m%
<b>α-CaP<sub>2</sub>O<sub>6</sub></b>	-	-	15,6 m/m%
<b>Ca<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (TTCP)</b>	-	-	0,7 m/m%
<b>Amorf</b>	18,4 m/m%	26,6 m/m%	36,9 m/m%

A mennyiségi meghatározás eredményeiből látható, hogy a csont adalékoknál az égetési hőmérséklet növelésével az amorf hányad nő. A PTB adaléknál hidroxipatit és karbonát-hidroxipatit fázis van jelen, az SBB adaléknál ez átalakul és nagyobb mennyiségben (71,6 m/m%)  $\beta$ -whitlockit lesz belőle és a hidroxipatit mennyisége lecsökken 1,8 m/m%-ra. A nagy hőmérsékleten égetett HTSBB adalék esetében 33,8 m/m%  $\alpha$ -whitlockit mellett 15,6 m/m%  $\alpha$ -CaP<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, 2,6 m/m%  $\beta$ -whitlockit, 0,7 m/m% Ca<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>9</sub> mutatható ki. A lehűtött mintában található  $\alpha$ -whitlockit egy része a levegő nedvesség tartalmának hatására hidroxipatittá (10,4 m/m%) alakul.

#### 4.2.2.3. Derivatográfias vizsgálat

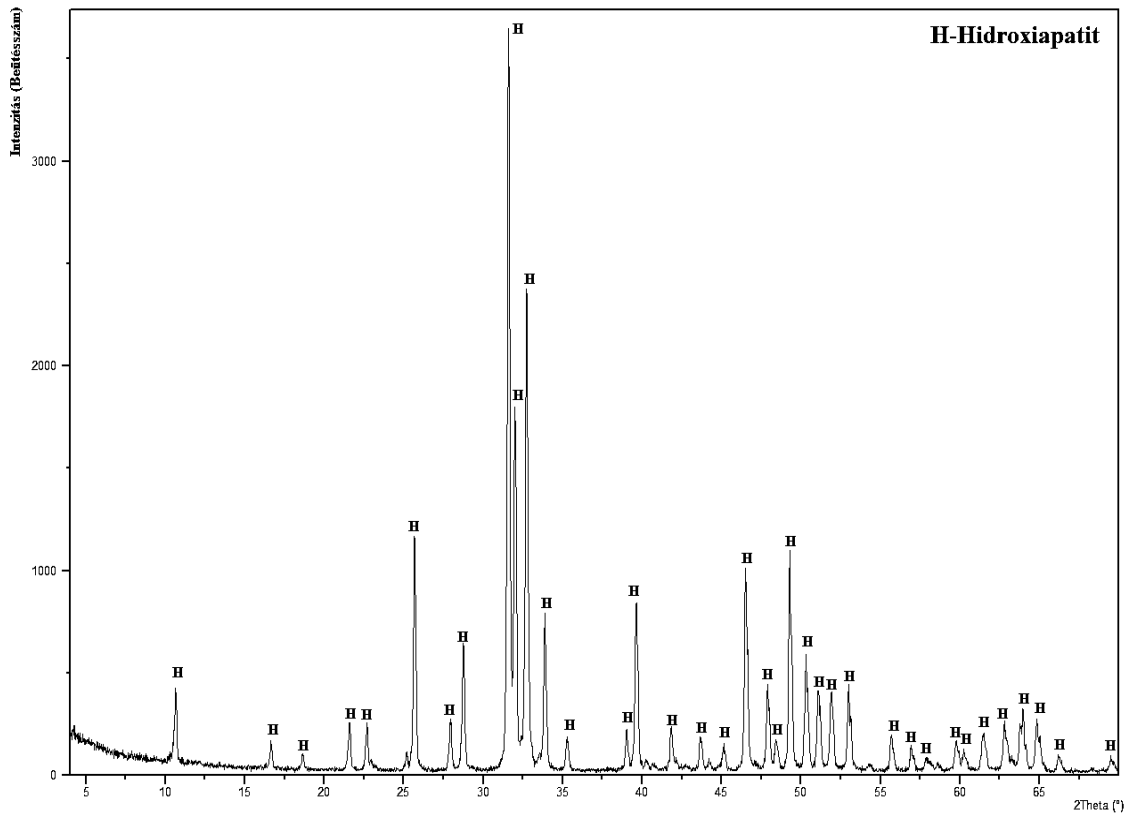


23. ábra: A HAP, PTB és SBB adalékok DTA görbéi

A PTB állati csont derivatográfias felvétele (23. ábra) alapján megállapítható, hogy az előkezelések után nem tartalmaz szerves fázist, és az anyagból 72,8 °C-os endoterm csúcsnál az adszorpciós víz távozik, ami 1,77%-os tömegvesztéssel jár. A 255-400 °C között található diffúz exoterm csúcs az amorf, illetve rosszul kristályosodott apatit kristályosodásából adódik, melyet 1,92% tömegcsökkenés kísér. Mindez összhangban van Nayak és munkatársai megfigyelésével (Nayak *et al.*, 2008). Ezt a folyamatot alátámasztja az elektromos fűtésű laboratóriumi kemencében 400 °C-on 15 percig hőkezelt minta röntgendiffrakciós felvétele (24. ábra), amelyen csökken a HAP csúcsok félértékszélessége (például  $2\theta=45,1^\circ$ -nál  $0,096^\circ$ -ról  $0,072^\circ$ -ra, kb. 25-30%-kal),



valamint a háttérintenzitás ( $2\theta=31,8^\circ$ -nál 33,75 cts-ről 24,09 cts-re, kb. 25-30%-kal), ami jobban kristályosodott anyagra utal.



24. ábra: A 400 °C-on 15 percig hőkezelt PTB adalék XRD felvétele

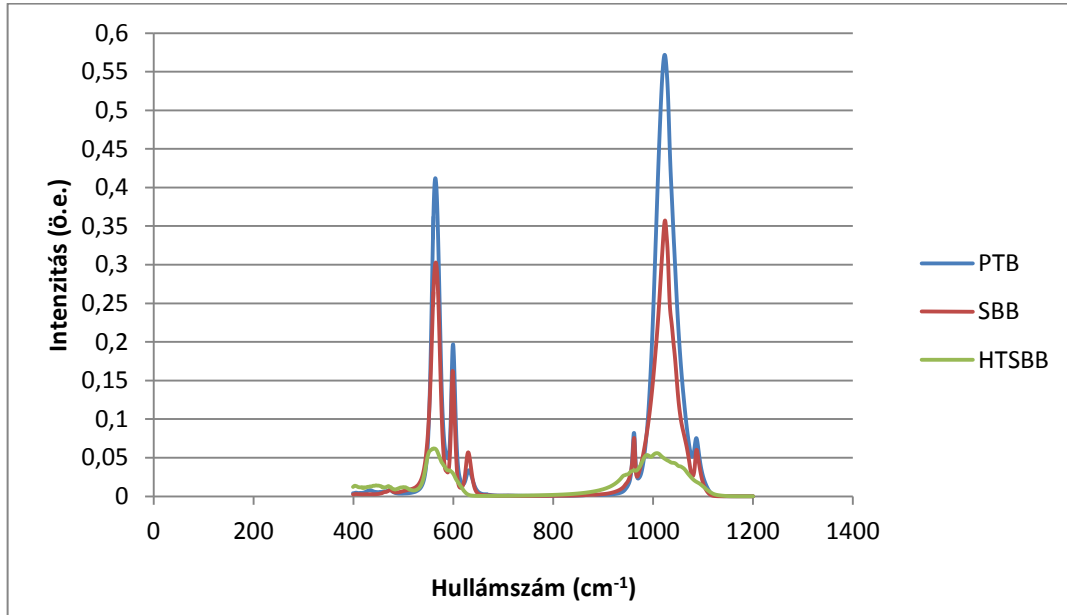
A magasabb hőmérsékleten ismételtlen hőkezelt, kisebb hidroxipatit tartalmú SBB adalék derivatográfiai felvételén 300 °C felett kezdődik az exoterm folyamat (23. ábra), míg a lecsapásos módszerrel nyert 950 °C-on égetett hidroxipatit felvételén a legkisebb (244-320°C közötti) az adott exoterm változás hőmérséklete (23. ábra). Ha összehasonlítjuk az adalékok röntgendiffrakciós felvételein található hidroxipatit csúcsok félértékszélességeit például  $2\theta=31,8^\circ$ -nál, láthatjuk, hogy a magasabb hőmérsékleten égetett SBB mintánál jobban kristályosodott hidroxipatitot kapunk a félértékszélesség csökkenés alapján (11. táblázat).

11. táblázat: Adalékok hidroxipatit csúcsainak félértékszélesség változása  $2\theta=31,8^\circ$ -nál

	FWHM (°)
PTB	0,1562
SBB	0,0984
HAP	0,1574

#### 4.2.2.4. FT-IR és Raman-spektroszkópiai vizsgálat

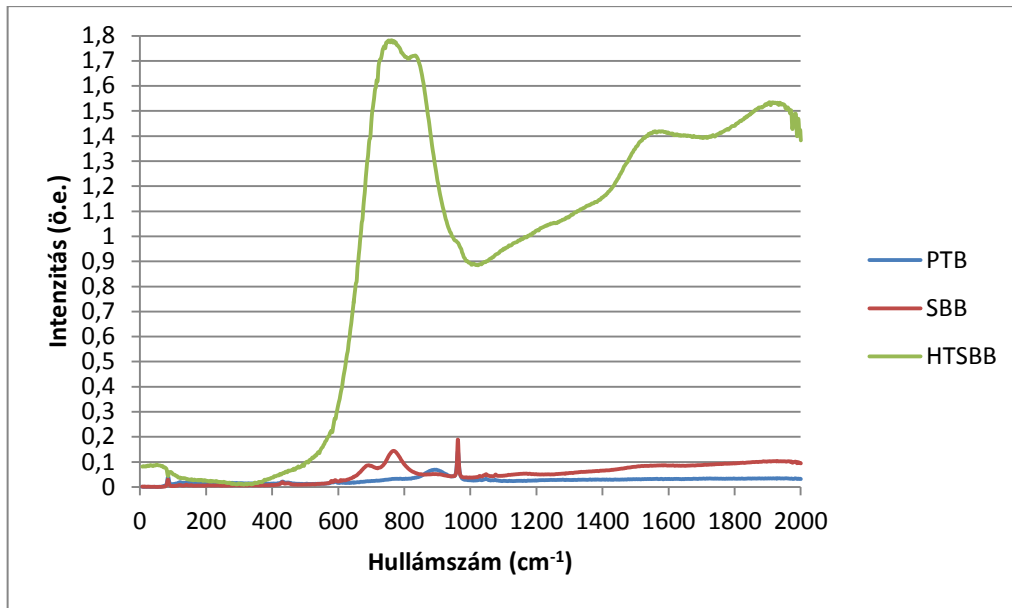
Az állati csont adalékok minőségi összetételének meghatározásához az anyagokat FT-IR és Raman-spektroszkópiával is megvizsgáltam (25-26.ábra).



25. ábra: Állati csont adalékok FT-IR spektruma

12. táblázat: Az állati csont adalékok FT-IR spektrumának értékelése

Rezgés típusa	PTB Hullámszám (cm <sup>-1</sup> )	SBB Hullámszám (cm <sup>-1</sup> )	HTSBB Hullámszám (cm <sup>-1</sup> )
Aszimmetrikus P-O nyújtási rezgés (3- szor degenerált)	1086 1023	1086 1023	-
Szimmetrikus P-O nyújtási rezgés	-	-	1008
P-O nyújtási rezgés	962	962	988
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ortofoszfát nyújtási rezgés	631	629	-
Aszimmetrikus P-O hajlítási rezgés (3- szor degenerált)	599	598	593 562
Szimmetrikus P-O hajlítási rezgés	564 (HAP)	565	
Szimmetrikus P-O hajlítási rezgés (2- szer degenerált)	-	-	471



26. ábra: Az állati csont adalékok Raman spektruma

13. táblázat: Az állati csont adalékok Raman spektrumának értékelése

Rezgés típusa	PTB	SBB	HTSBB
	Hullámszám (cm <sup>-1</sup> )	Hullámszám (cm <sup>-1</sup> )	Hullámszám (cm <sup>-1</sup> )
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> hajlítási rezgés	431	430	-
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> hajlítási rezgés	580, 591	579, 590	-
	-	692	-
	-	768	763
	-	-	833
	896	-	-
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> nyújtási rezgés	962	962	-
Aszimmetrikus P-O nyújtási rezgés (3-szor degenerált)	1028 1047 1075	1028 1047 1076	-

A hevítőkamrás röntgendiffrakciós felvétellel összhangban, 1430 °C-on a hőkezelés hatására jelentős amorfizáció lép fel, a csúcsok ellaposodnak, kevésbé élesek, ez látható az FT-IR és Raman felvételeken is. Az 1060 cm<sup>-1</sup> körüli csúcs kiszélesedése arra utal, hogy a HAP elbomlott TCP-re. A szakirodalom alapján ismert HAP, β-, és α-whitlockit fázisok jellemző adszorpciós sávjait azonosítottam a felvételeken (Rehman et al., 1994; Nayak et al., 2008; Carrodegua and De Aza, 2011; Meiszterics, 2011).

#### 4.2.2.5. Szemcseszerkezet vizsgálata

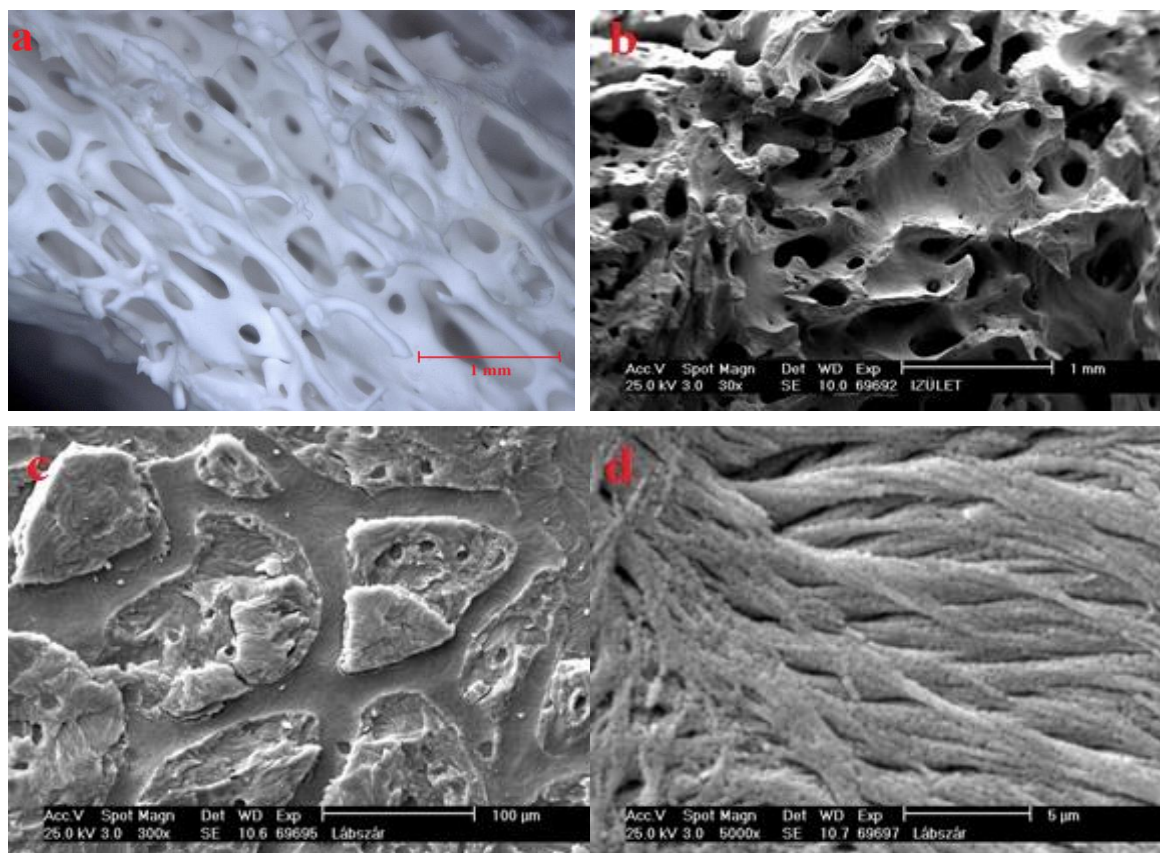
Az adalékok szemcseméret eloszlását is a Fraunhofer elhajlás elvén működő lézeres szemcseméret analizátor segítségével határoztam meg.

14. táblázat: Adalékok átlagos és maximális szemcsemérete

Adalék	Átlagos szemcseméret ( $\mu\text{m}$ )	Maximális szemcseméret ( $\mu\text{m}$ )
HAP	55,1	260
PTB	14,5	130
SBB	9,5	40
HTSBB	22,5	100

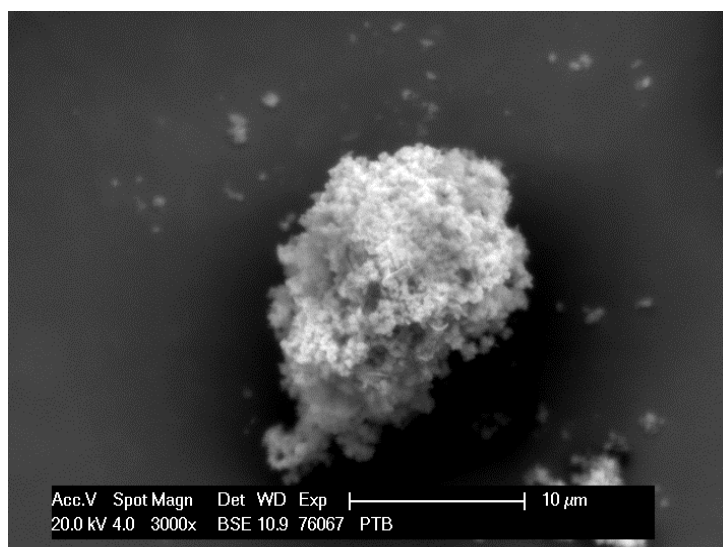
A 14. táblázatban megadott eredményekből látható, hogy az adalékok 260  $\mu\text{m}$  alatti szemcsékből állnak, és a legnagyobb szemcsék, illetve szemcse aggregátumok a HAP mintában találhatóak (19. ábra). Az állati csont adalékok átlagos szemcsemérete lényegesen kisebb ( $< 23 \mu\text{m}$ ), különösen az SBB mintáé (Melléklet 86-88. ábra).

A minták mikroszerkezetét Philips/FEI XL30 típusú pásztázó elektronmikroszkóppal és Keyence VX2000 típusú digitális fénymikroszkóppal vizsgáltam.

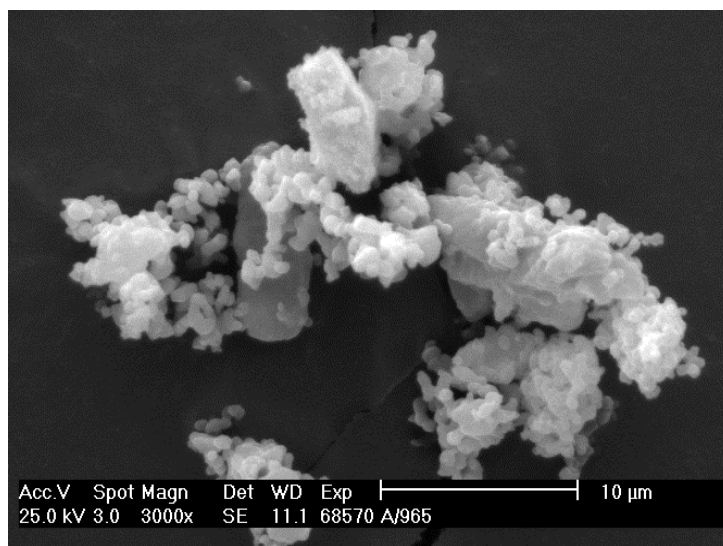


27. ábra: A szivacsos előkezelt marha lábszárcsont (PTB) digitális fénymikroszkópos (a) és pásztázó elektronmikroszkópos felvételei (b, c, d)

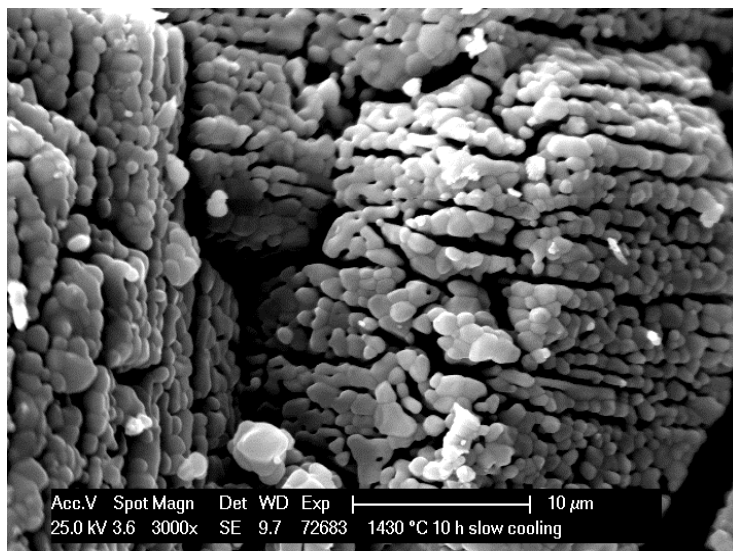
A 27. ábrán bemutatott képeken láthatjuk az előkezelt csont szervetlen vázának porózus szerkezetét. A pórusok jellemző mérete 100 és 200  $\mu\text{m}$  közötti, de nem nagyobb, mint 500  $\mu\text{m}$ . Az ízületek és a lábszárcsont szerkezete alapvetően eltérő. A laza, porózusabb ízületi részekkel szemben a lábszárcsont anyaga a kompozitok jellegzetes szerkezetét mutatja: a tömbös, alig porózus, egyenletesen 100-120  $\mu\text{m}$  méretű szigeteket átszövi a szálas hidroxiapatit mátrix (27c. ábra). A nagyobb nagyítású 27d. ábrán a mátrixban jól megfigyelhető a csontszövet szálas szerkezete és az egyes szálakat alkotó, jellemzően 500 nm méretű hidroxiapatit „gyöngyök” sora.



28. ábra: A porított PTB adalék SEM felvétele



29. ábra: A porított SBB adalék SEM felvétele



**30. ábra: A porított HTSBB adalék SEM felvétele**

A porított csontadalékok szerkezetét a 28-30. ábrákon mutatom be. A porítás hatására a 27d. ábrán látható szálak szerkezet szétesik, de a PTB adalék agglomerátumait alkotó, 0,5-1  $\mu\text{m}$  méretű egyedi gömb alakú szemcsék (Ca/P=1,68 ami hidroxiapatit) megmaradnak (lásd a PTB adalék jellegzetes agglomerátumát bemutató 28. ábrát). A 965 °C hőmérsékleten hőkezelt SBB adalék egyedi szemcséi nagyobb, jobban kristályosodott, 1-2  $\mu\text{m}$  méretűek (Ca/P=1,55,  $\beta$ -whitlockit) és a kisebb felületi energia miatt kevésbé hajlamosak az agglomerációra (29. ábra). A legnagyobb hőmérsékleten szinterelt HTSBB adalék jól kristályosodott, 1-3  $\mu\text{m}$  nagyságú gömb alakú kalcium-foszfát szemcséi (Ca/P=1,53 elsődlegesen whitlockit) a hőkezelés hatására egymáshoz tapadnak és rendeződnek (30. ábra). Egyértelműen megfigyelhető, hogy az égetési hőmérséklet növelésével nő az egyedi szemcsék mérete.

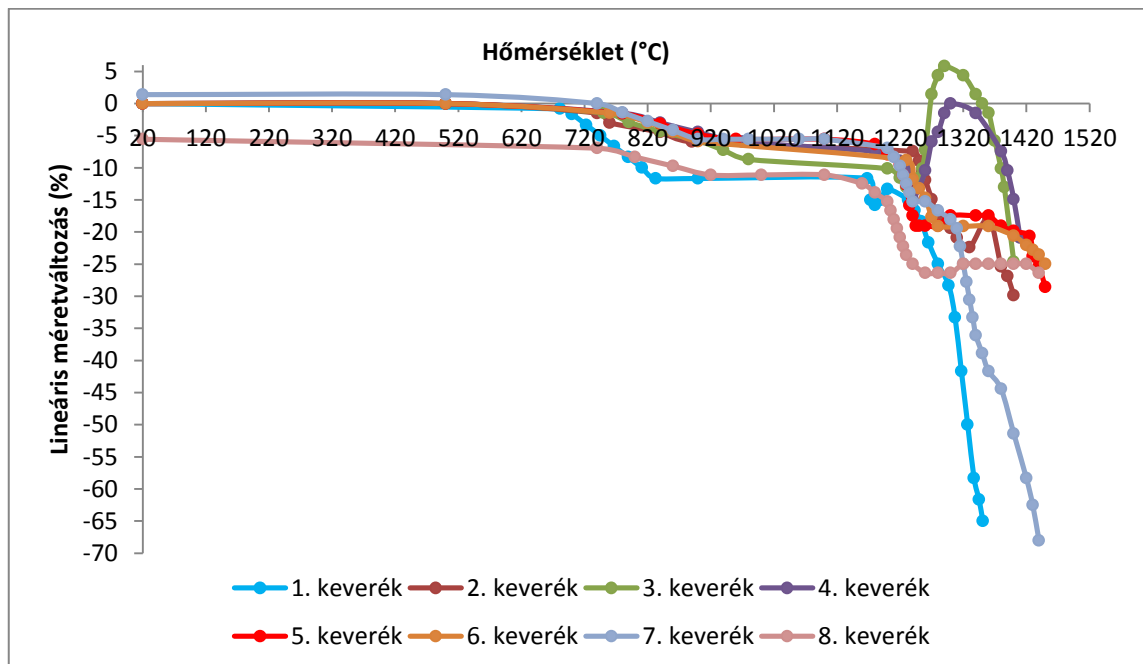
### 4.3. Üvegkerámia nyerskeverékek előállítása és vizsgálata

Az előző fejezetben leírt módon előállított adalékokat a 15. táblázatban megadott arányokban adagoltam az alapfritthez.

**15. táblázat: Üvegkeverékek összetétele**

Keverék	Alapfritt	Adalék
1.	75 m/m%	25 m/m% HAP
2.	70 m/m%	30 m/m% HAP
3.	75 m/m%	25 m/m% PTB
4.	70 m/m%	30 m/m% PTB
5.	75 m/m%	25 m/m% SBB
6.	70 m/m%	30 m/m% SBB
7.	75 m/m%	25 m/m% HTSBB
8.	80 m/m%	20 m/m% HTSBB

A porított fritt és adalékok keverékéből formázott próbatestek utólagos hőkezelésével, irányított kristályosításával kapjuk az üvegkerámia végterméket, ezért a keverékek égetés közbeni viselkedését a korábban leírt paraméterekkel, 1450 °C csúcshőmérsékletig MHO-2 Zeiss típusú hevítőmikroszkóppal vizsgáltam.



31. ábra: Különböző összetételű keverékek lineáris méretváltozása

A diagramon (31 ábra) látható, hogy az előkezelt PTB-adalékot tartalmazó 3. és 4. jelű keveréknél az 1220 °C felett bekövetkező gázleadásból adódóan duzzadás lép fel, ami az apatit teljes átalakulását/eltűnését jelzi. Ezt látjuk a hevítőkamrás röntgendiffrakciós felvételen (Melléklet 89. ábra) is. Az olvadás a mintáknál 1255-1360 °C között következett be és PTB és SBB adalékot tartalmazó mintáknál kaptam a magasabb olvadási hőmérsékleteket (16. táblázat).

**16. táblázat: Eltérő összetételű üvegkerámia keverékek olvadáspontja  
Olvadási hőmérséklet (°C)**

<b>1. keverék</b>	1255
<b>2. keverék</b>	1260
<b>3. keverék</b>	1320
<b>4. keverék</b>	1340
<b>5. keverék</b>	1360
<b>6. keverék</b>	1270
<b>7. keverék</b>	1260
<b>8. keverék</b>	1260

Az elkészített és 63 µm-nél kisebb szemcseméretűre porított keverékeket golyósmalomban homogenizáltam, majd hidraulikus préssel 60 MPa nyomással ~25 mm átmérőjű és 3-5 mm magas pasztillákat készítettem, melyeket elektromos fűtésű laboratóriumi kemencében különböző hőfokokon (300 °C/óra fűtési sebesség, 1000 °C, 1050 °C, 1100 °C csúcshőmérséklet, 2 óra hőntartási idő) kiégettem. A minták szinterelését a hevítőmikroszkópi felvételek szerinti ~5-11 %-os zsugorodási tartományban végeztem, és ennek megfelelően alakult a minták égetési zsugorodása (17. táblázat). Az alapfrittből a fent említett módon készített (F-jelű) minták referenciaként szolgáltak a későbbi vizsgálatoknál.

**17. táblázat: A különböző hőmérsékleten szinterelt minták égetési zsugorodása**

Égetési hőm. (°C)	Égetési zsugorodás (%)								
	F	1. kev.	2. kev.	3. kev.	4. kev.	5. kev.	6. kev.	7. kev.	8. kev.
<b>1000</b>	4,7	4,9	3,2	2,1	1	3,1	1	7	1,9
<b>1050</b>	9,5	5,8	4	4,7	3,4	5,5	3,3	7,9	4,7
<b>1100</b>	9,7	8,4	6	7,4	7,2	9,6	8,8	10,7	10,3



## 4.4. Üvegkerámia minták vizsgálata

### 4.4.1. Röntgendiffrakciós fázisanalízis

A különböző összetételű (1-8. keverék, F (alapfritt)) és eltérő hőmérsékleten (1000, 1050, 1100 °C) égetett minták fázis összetételét röntgendiffrakciós módszerrel határoztam meg (Melléklet 90-98. ábra). A frittből előállított referencia mintákban fő kristályos fázisként azonosítható a biológiailag aktív  $\beta$ -whitlockit, a mechanikai szilárdság szempontjából fontos wollasztonit és pszeudowollasztonit, valamint kisebb mennyiségben kimutatható a tridimit, krisztobalit és feloldatlan kvarc is. A PTB-vel és SBB-vel adalékolt (3., 4., 5. és 6. keverékekből készült) üvegkerámiákban ugyanezek a kristályos fázisok vannak jelen, azonban minden hőmérsékleten a  $\beta$ -whitlockit csúcsok lényegesen nagyobb intenzitással jelennek meg. A mesterséges HAP adalékot tartalmazó 1000 °C-on hőkezelt mintáknál (1. és 2. keverék) kimutatható még a hidroxipatit is. A nagy hőmérsékleten égetett állati csonttal (HTSBB) adalékolt mintáknál (7. és 8. keverék) megjelenik ezek mellett a tetrakalcium-foszfát (Ca/P=2), az  $\alpha$ -whitlockit (Ca/P=1,5) és az  $\alpha$ -CaP<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (Ca/P=0,5) is, melyek eltérő biológiai lebomlási képességük miatt nagymértékben befolyásolják a minták szimulált testfolyadékban való viselkedését.

Az egyes kristályos fázisok jellemző reflexióinak intenzitását a hőmérséklet függvényében vizsgálva (32. ábra) megfigyelhető, hogy a különböző összetételű mintáknál a  $\beta$ -whitlockit és az  $\alpha$ -whitlockit csúcsok intenzitása az égetési hőmérséklet növelésével nő, és az  $\alpha$ -whitlockit fázissal egyidejűleg megjelenő tetrakalcium-foszfát csúcsok intenzitása is az  $\alpha$ -whitlockit csúcsok intenzitás változásával azonos tendencia szerint növekszik. A többi jelenlevő kristályos fázis intenzitásának hőmérséklet függvényében való változására vonatkozóan nem lehet egyértelmű tendenciát megállapítani. A vizsgálati eredmények azt mutatják, hogy az égetési hőmérséklet növelésével egyre jobban kristályosodott  $\alpha$ - és  $\beta$ -whitlockit fázis van jelen, ami az oldhatóság csökkenését eredményezheti. Mindezt alátámasztja az  $\alpha$ - és  $\beta$ -whitlockit jellemző reflexiók félértékszélességének változása is (18. táblázat).

18. táblázat: A 7. és 8. keverékben az  $\alpha$ - és  $\beta$ -whitlockit félértékszélességének változása az égetési hőmérséklet függvényében

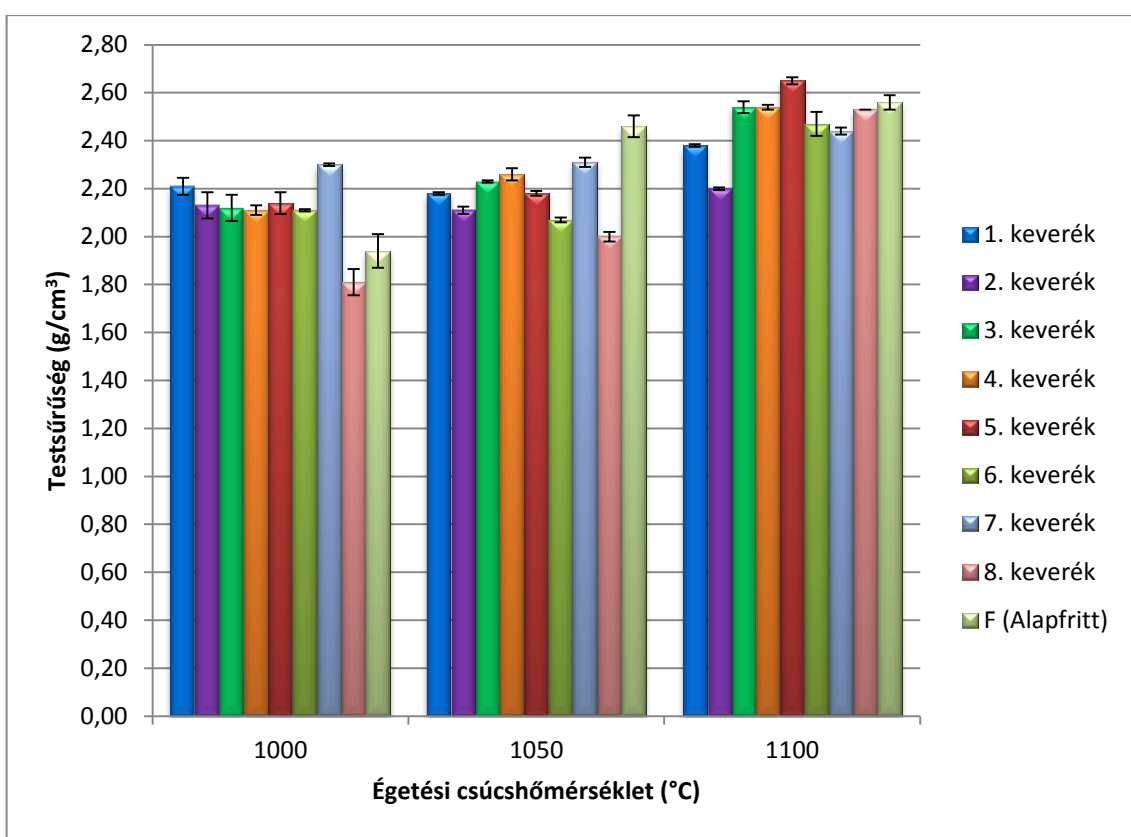
	FWHM (°)					
	7/1000	7/1050	7/1100	8/1000	8/1050	8/1100
$\alpha$ -whitlockit 2 $\theta$ =23,1 °	0,1574	0,0787	0,1378	0,1181	0,1181	0,0984
$\beta$ -whitlockit 2 $\theta$ =35,6 °	0,1968	0,1378	0,1181	0,1574	0,1181	0,1574



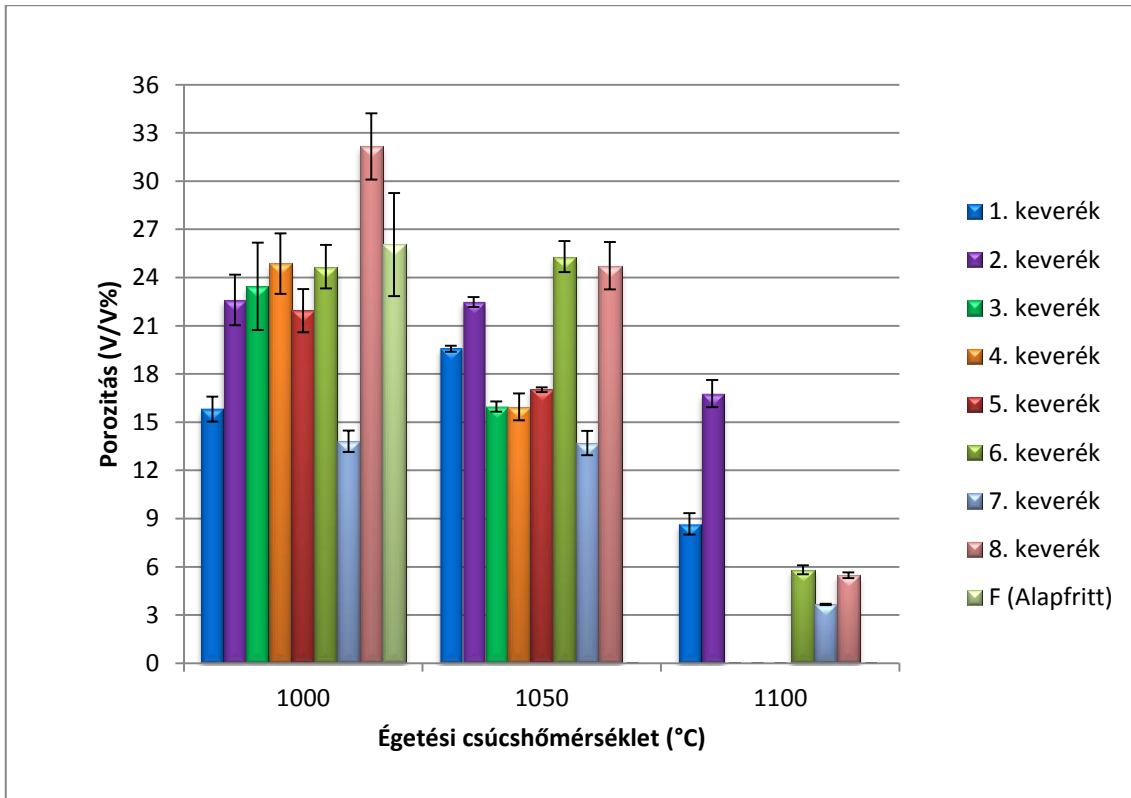
32. ábra: Az egyes kristályos fázisok fő csúcsainak intenzitás változása

#### 4.4.2. Testsűrűség, porozitás és mikroszerkezet vizsgálat

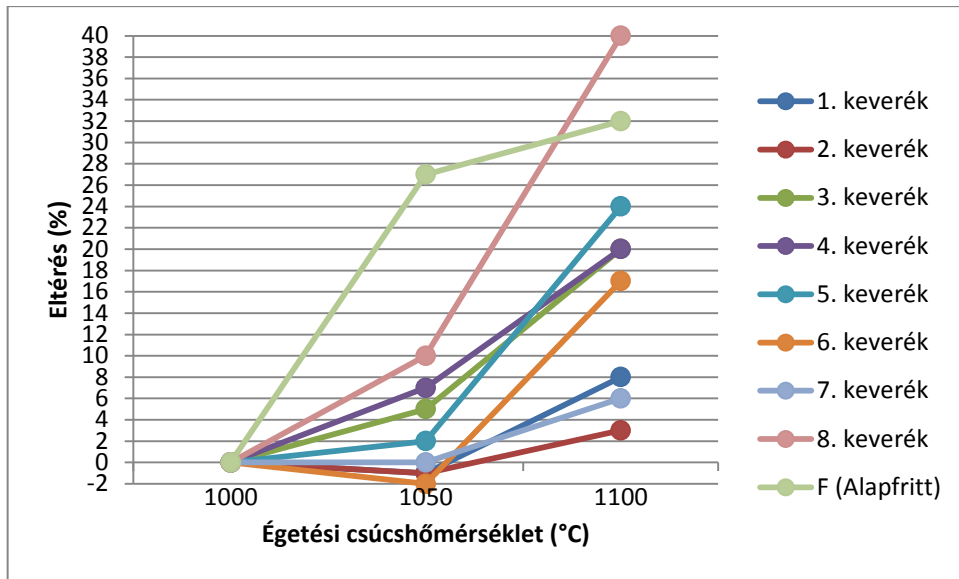
A minták testsűrűségét és látszólagos porozitását (Melléklet 27. táblázat) hidrosztatikai módszerrel határoztam meg (33-34. ábra), a mikroszerkezetet pedig pásztázó elektronmikroszkóppal (36-37. ábra) vizsgáltam. Megfigyelhető, hogy adott hőmérsékleten történő hőkezeléskor a látszólagos porozitás az adalékok mennyiségének növelésével nő, és ebből adódóan a testsűrűség csökken. A testsűrűség értékek az égetési hőmérséklet 1000 °C-ról 1050°C-ra növelésével kismértékben növekszenek, viszont az 1100°C-os égetésnél nagyobb mértékű növekedés tapasztalható (35. ábra), ami bázisüveg olvadásával ( $T_{op}=1100^{\circ}\text{C}$ ), a keletkező olvadék szinterelődési sebességre gyakorolt kedvező hatásával, a nyílt pórusok mennyiségének jelentős csökkenésével magyarázható. A legnagyobb szemcseméretű HAP adalékot tartalmazó (1. és 2. jelű) mintáknál kapjuk a legporózusabb szerkezetet, míg a legtömörebb szerkezet a viszonylag kis átlagos szemcseméretű, meglehetősen tömör szemcsékből álló előkezelt PTB adalékkal (3. és 4. jelű), valamint a kisebb mennyiségű SBB adalékkal (5. jelű) készített mintáknál adódik. A porozitás, ezáltal a testsűrűség változását az adalékok fázisösszetétele kevésbé, míg azok porozitása, szemcsemérete és mennyisége jelentősebben befolyásolja. A porozitás hatékonyabb csökkentése és a testsűrűség növelése az égetési hőmérséklet növelésével érhető el. Egyes esetekben (3., 4., 5. keverék és alapfritt) az 1100 °C-os égetéssel nagyon tömör, közel zérus látszólagos porozitású termékeket tudtam előállítani. Ezek az eredmények jelentősen befolyásolják a mechanikai tulajdonságokat (keménység, szilárdság) valamint meghatározhatják a szimulált testfolyadékban való viselkedést is, és egyben lehetőséget adnak az adott tulajdonságok szabályozására is.



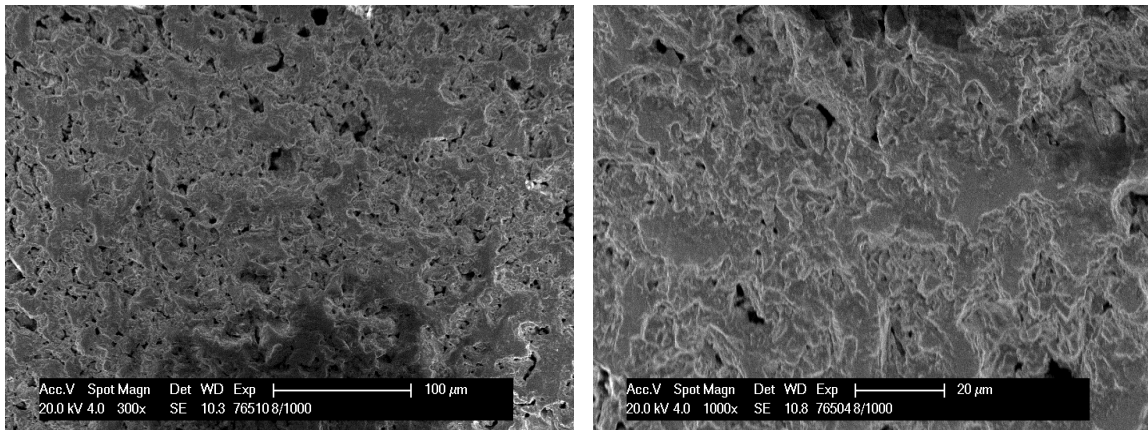
33. ábra: Különböző összetételű minták testsűrűsége az égetési hőmérséklet függvényében



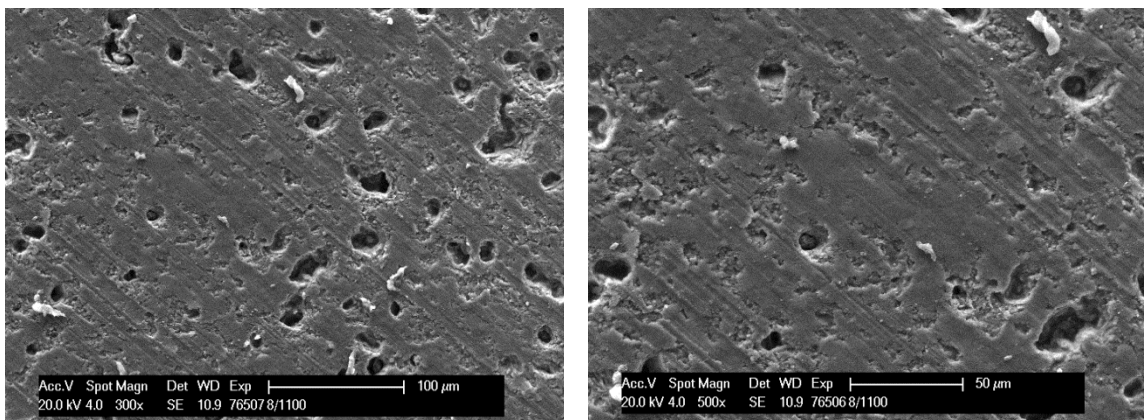
34. ábra: Különböző összetételű minták látszólagos porozitása az égetési hőmérséklet függvényében



35. ábra: A testsűrűség értékek %-os változása az égetési hőmérséklet függvényében



36. ábra: 8/1000 °C-os minta SEM felvételei (csiszolt felület)



37. ábra: 8/1100 °C-os minta SEM felvételei (csiszolt felület)

A 36-37. ábrákon láthatjuk, hogy az előállított üvegkerámiák meglehetősen tömör szerkezetűek, porozitásuk kicsi. Az üvegfázis erősen összetartja az adalékolt kristályos fázisokat, ezzel befolyásolja a mikrokeménységet. Az eltérő keménységű üveg és kristályos fázisok jelenléte magyarázatot ad a későbbiekben ismertetendő (4.4.4.1. fejezet) mikrokeménység értékek szórására.

#### 4.4.3. Bioaktivitás vizsgálat

A kutatások során az élő szervezetben lejátszódó folyamatok modellezésére és a várható reakciók feltérképezésére különböző összetételű szimulált testfolyadékokat (SBF) alkalmaznak. Az első és legelterjedtebben használt SBF-összetételt Kokubo és munkatársai fejlesztették ki (*Kokubo et al., 1990*). Ez az összetétel szervesen ionkoncentrációjában nagyon hasonló az élő szervezet testfolyadékához (19. táblázat).

19. táblázat: SBF és vérplazma ionkoncentrációja (Kokubo et al., 1990)

Ion	Koncentráció (mmol/dm <sup>3</sup> )	
	Szimulált testfolyadék (SBF)	Vérplazma
Na <sup>+</sup>	142,0	142,0
K <sup>+</sup>	5,0	5,0
Mg <sup>2+</sup>	1,5	1,5
Ca <sup>2+</sup>	2,5	2,5
Cl <sup>-</sup>	147,8	103,0
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4,2	27,0
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,0	1,0
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,5	0,5

A bioüveg-kerámia minták bioaktivitásának vizsgálatára a 20. táblázatban megadott összetétel szerinti szimulált testfolyadékot állítottam elő.

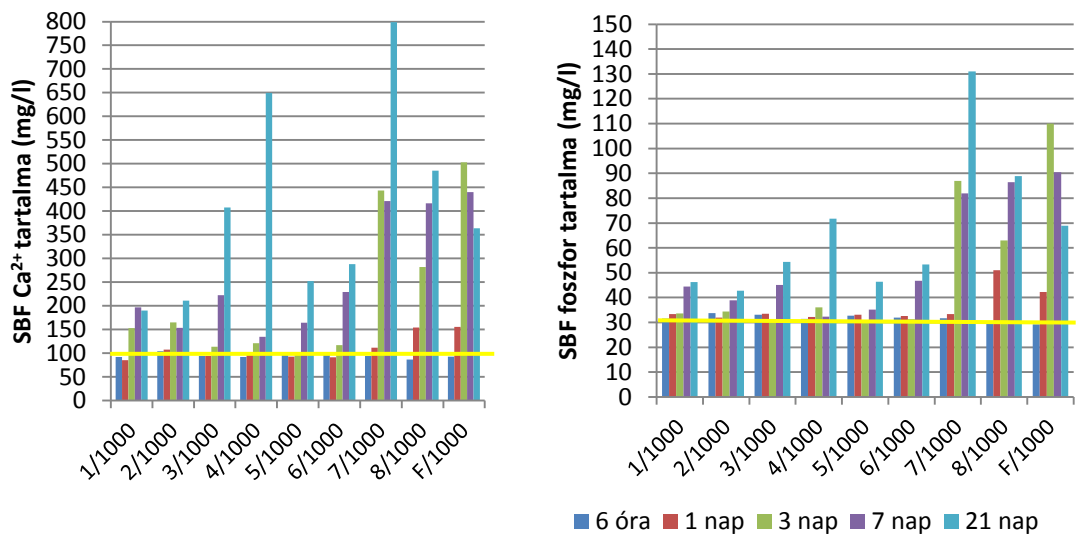
**20. táblázat: Szimulált testfolyadék összetétele (Kokubo et al., 1990)**

	<b>Reagens</b>	<b>Mennyiség</b>
<b>1.</b>	NaCl	7,996 g
<b>2.</b>	NaHCO <sub>3</sub>	0,350 g
<b>3.</b>	KCl	0,224 g
<b>4.</b>	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	0,228 g
<b>5.</b>	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,305 g
<b>6.</b>	1M-HCl	40 ml
<b>7.</b>	CaCl <sub>2</sub>	0,278 g
<b>8.</b>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,071 g
<b>9.</b>	(CH <sub>2</sub> OH) <sub>3</sub> CNH <sub>2</sub>	6,057 g

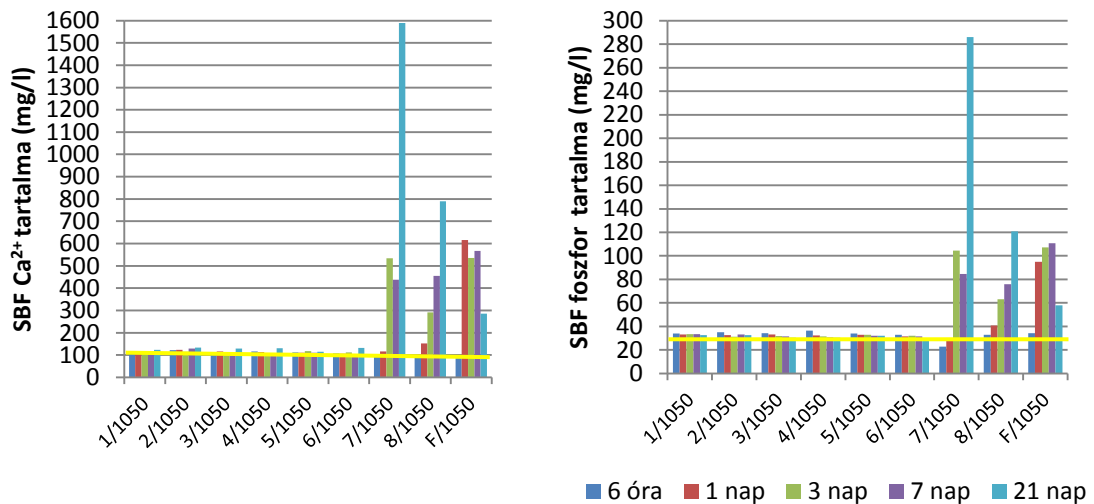
A szimulált testfolyadék előállításához első lépésként 750 ml kétszer desztillált vizet műanyag edényben 36,5 °C-ra melegítettem, majd a folyadék elkészítése során a hőmérsékletet ezen az állandó értéken tartottam és az oldatot mágneses keverővel homogenizáltam. A 20. táblázatban szereplő 1-8. jelű reagenseket állandó kevertetés mellett a vízhez adagoltam, majd a 9. reagenst kis mennyiségekben (legfeljebb 1-1 grammos adagokban) szintén hozzáadtam a folyadékhoz. Erre azért volt szükség, hogy elkerüljem a pH helyi növekedését. Ezután a folyadék mennyiségét további kétszer desztillált víz hozzáadásával 1000 ml-re egészítettem ki, és 1 M-os HCl oldat adagolásával beállítottam a folyadék pH-ját (7,25-7,4). A 20 °C-ra hűtött folyadékot felhasználásig 5-10 °C-os hőmérsékleten hűtőszekrényben tároltam, és felhasználáskor szintén ellenőriztem a folyadék pH-ját. (Kokubo et al., 1990; Oyne et al., 2003).

Vizsgáltam a különböző mintákból a szimulált testfolyadékban kioldódott kalcium és foszfor mennyiségét. Az üvegkerámiák kalcium- és foszfor-kioldódásának meghatározásához a különböző hőfokon égetett, analitikai mérlegen lemért mintákat (pasztillákat) 250 cm<sup>3</sup>-es lezárható műanyag edényben, 0,1 g minta/10 cm<sup>3</sup> SBF mennyiségben hozzáadott szimulált testfolyadékban kezeltem és állandó 36,5 °C-os hőmérsékletű szárítószekrényben tároltam. Az oldódást 6 óra, valamint 1, 3, 7 és 21 napos állásidő után vizsgáltam. (A mintákat az egyes állásidők után kivettem és leöblítettem desztillált vízzel, majd kiszárítottam.) A kalcium- és foszfortartalom változást először induktív csatolású plazma spektroszkópiával (ICP) vizsgáltam. Az ICP módszer a kalcium tartalom meghatározására (tisztá SBF esetében a kalciumtartalom:

75,3 mg/l-nak adódott a 100,2 mg/l helyett) nagyon pontatlannak bizonyult. Ezért a kiindulási SBF oldathoz (kalcium tartalma: 100,20 mg/liter, foszfor tartalma 30,97 mg/liter) képest a különböző mintáknál kapott oldatok kalcium- és foszfortartalmának változását a kezelési idő függvényében röntgefluoreszcens spektrométerrel határoztam meg (38-40. ábra, Melléklet 28. táblázat). Az ábrákon látható sárga vonal a kiindulási SBF oldat kalcium, illetve foszfortartalmát jelöli. A kalcium tartalom változását az oldási idő függvényében (összetételenként) a 41-44. ábrákon mutatom be.

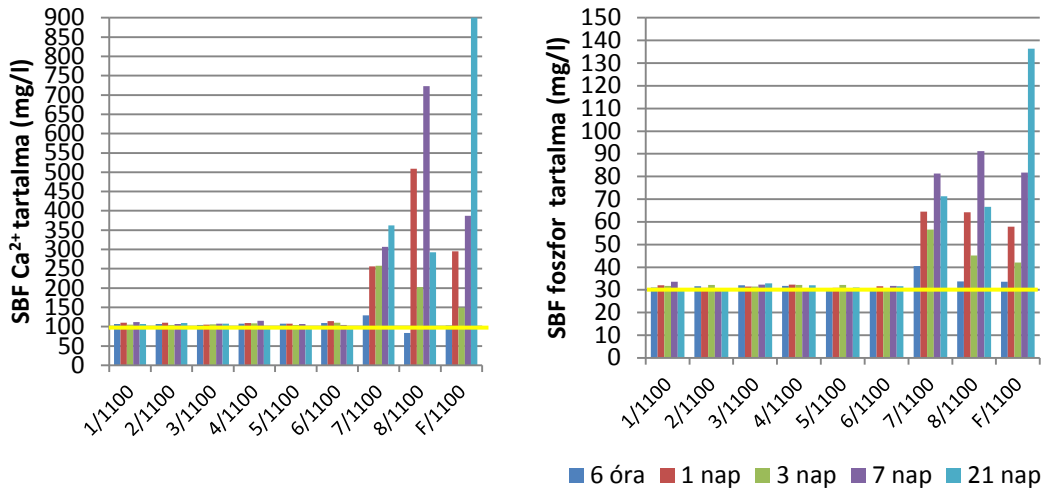


38. ábra: SBF kalcium és foszfor tartalma az 1000°C-on égetett minták oldása után

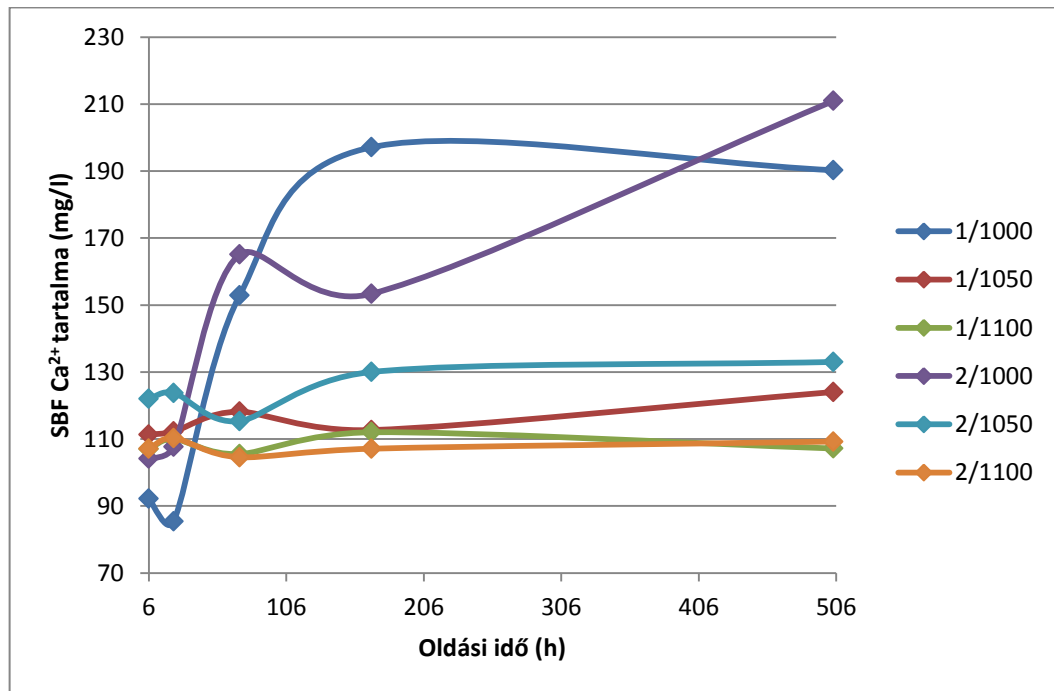


39. ábra: SBF kalcium és foszfor tartalma az 1050°C-on égetett minták oldódása után

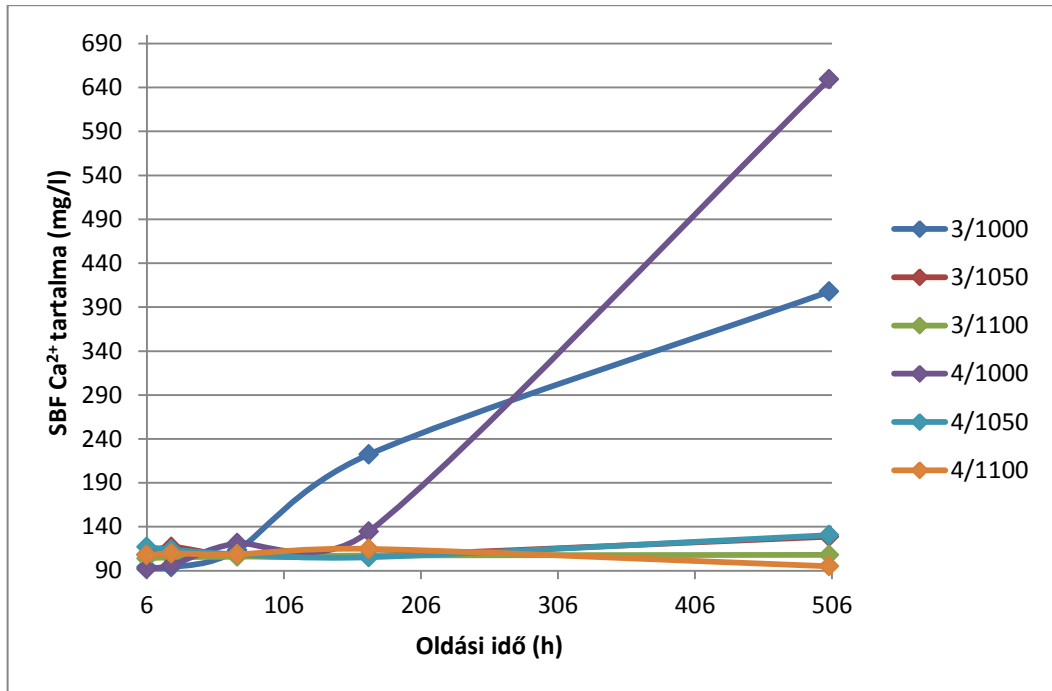




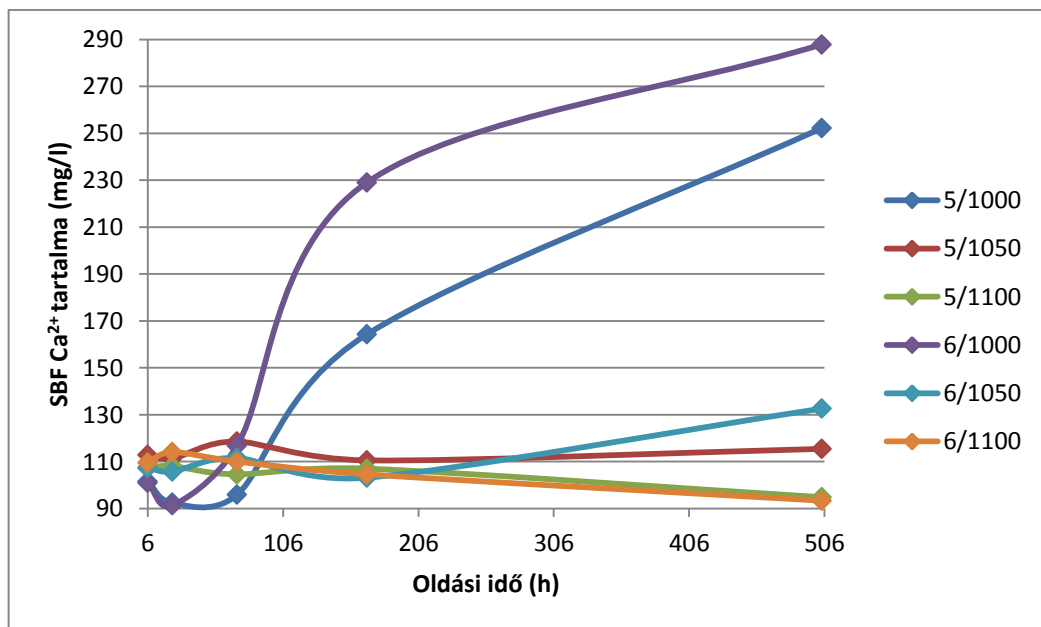
40. ábra: SBF kalcium és foszfor tartalma az 1100°C-on égetett minták oldódása után



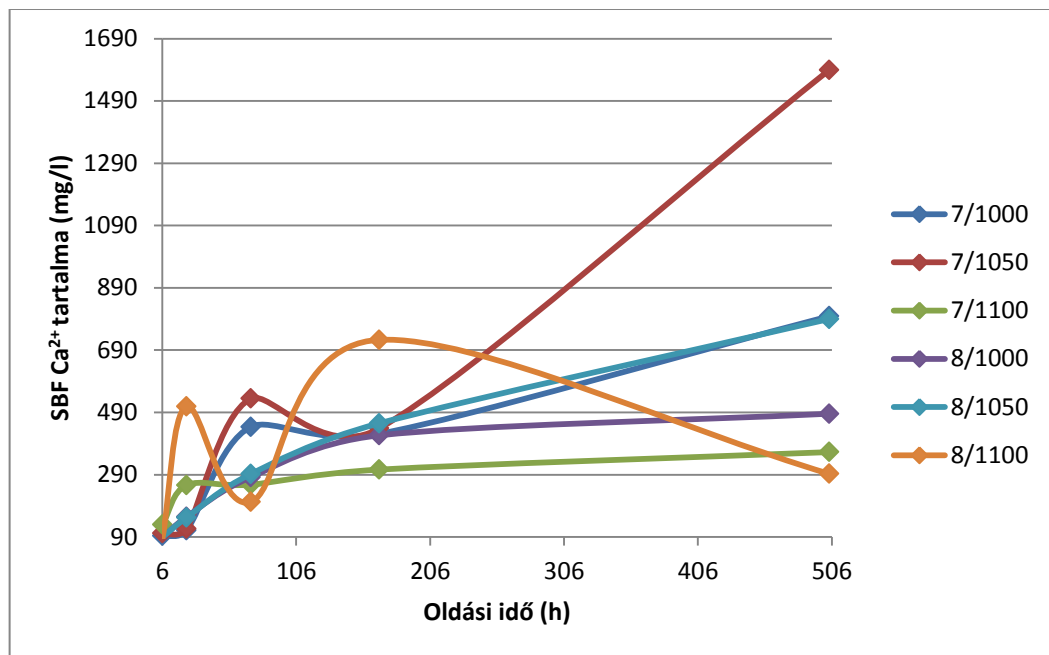
41. ábra: SBF kalcium tartalma a mesterséges HAP adalékot tartalmazó minták oldása után



42. ábra: SBF kalcium tartalma PTB adalékot tartalmazó minták oldása után



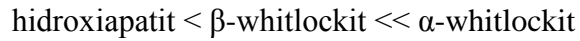
43. ábra: SBF kalcium tartalma az SBB adalékot tartalmazó minták oldása után



44. ábra: SBF kalcium tartalma a HTSBB adalékot tartalmazó minták oldása után

A kioldódás vizsgálat során azt tapasztaltam, hogy az összetétel mellett az adalékanyagok szemcsemérete és a szemcsék morfológiája és aggregációja, a próbatestek égetési hőmérséklete, ezáltal a porozitása is befolyásolja a szimulált testfolyadékban való viselkedést. Adott hőmérsékleten hőkezelt mintáknál a testfolyadékban való kezelés időtartamának növelésével többnyire nő a kioldott kalcium és foszfor mennyisége. A különböző hőmérsékleten égetett, szimulált testfolyadékban 21 napig kezelt mintákból kioldódó kalcium mennyisége az égetési hőmérséklet növelésével csökken. Az 1100 °C-on előállított minták porozitása minimális, itt a kalcium- és foszforkioldódás is sokkal kisebb (40. ábra), valamint a HAP, PTB és SBB adalékot tartalmazó minták 21 napos oldódása között szinte nincs is különbség (95-110 mg/l). A HTSBB adalék esetében az újonnan megjelent kalcium-foszfát fázisok ( $\alpha$ -whitlockit,  $\alpha$ -CaP<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, TTCP) miatt nagyobb az oldódás. Az égetési hőmérséklet növelésével, a porozitás csökkenésével csökken az oldódási sebesség (41-44. ábra). Az 1000 °C-on égetett mintákból a 21 napos kezelés után nagy mennyiségű kalcium oldódik ki, amely a testfolyadékkal reakcióba lépve egy új kalcium-foszfát réteget eredményez a felületen. Az 1050 °C és 1100 °C-on hőkezelt minták közül csak a HTSBB adalékot tartalmazó 7 és 8. jelű keverékeknél, továbbá a frittból készített próbatesteknél tapasztalható jelentősebb oldódás (39-40. ábra).

Láthatjuk, hogy a különböző adalékok mennyire befolyásolják az oldódást: a mesterséges HAP adaléknál a legkisebb és az  $\alpha$ -whitlockit tartalmú HTSBB adaléknál a legnagyobb az oldódási sebesség, összhangban van a kalcium-foszfát vegyületek irodalmakban közölt oldhatóságával (De Aza, 2006):



A kalciumtartalmat az oldódási idő függvényében ábrázolva (41-44. ábra) megfigyelhető, hogy a mesterséges HAP adalékot tartalmazó mintáknál változik a kalciumtartalom a legkisebb tartományban, a nagy hőmérsékleten előállított HTSBB adaléknál pedig a legszélesebb határok között.

Vizsgáltam a tiszta, bázisüveget nem tartalmazó adalékok viselkedését is szimulált testfolyadékban (kalciumtartalom: 100,2 mg/l) 7 napos állás idő után (21. táblázat). A mérési eredmények azt mutatják, hogy 7 nap után a mesterséges HAP adaléknál minimális a kalcium kioldódása, a PTB és SBB adalékoknál a testfolyadék kalciumtartalma csökken, tehát a mintából esetlegesen kioldódó kalcium mellett az SBF oldat kalciumtartalma is hozzájárult a Ca-foszfátok képződéséhez. A nagy hőmérsékleten előállított HTSBB adalék viszont gyors oldódási sebességet mutat.

21. táblázat: Adalékok kalcium kioldódása 7 napos kezelés után

7 napos oldás után	Mesterséges HAP	PTB	SBB	HTSBB
<b>SBF Kalcium tartalma (mg/l)</b>	102,88	95,60	87,00	144,2

Az üvegkerámiáknál a legnagyobb kalcium és foszfor kioldódást a 7/1050 °C-os mintánál tapasztaltam, ezért a kezelés utáni mintáról is készítettem egy röntgen-pordiffrakciós felvételt (Melléklet 99. ábra). A felvétel alapján azt tapasztaltam, hogy a 21 napos oldás hatására a kalcium-foszfát fázisok fő csúcsainak intenzitása a röntgenfluoreszcens vizsgálat eredményeivel összhangban csökken, mégpedig a legnagyobb mértékben (18,9%-kal) a legkisebb Ca/P=0,5 atomarányú  $\alpha$ -CaP<sub>2</sub>O<sub>6</sub> fázisé, míg a másik két kristályos fázisnál (TTCP Ca/P=2,  $\beta$ -whitlockit Ca/P=1,5) hasonló ~10%-os csökkenés adódott (22. táblázat).

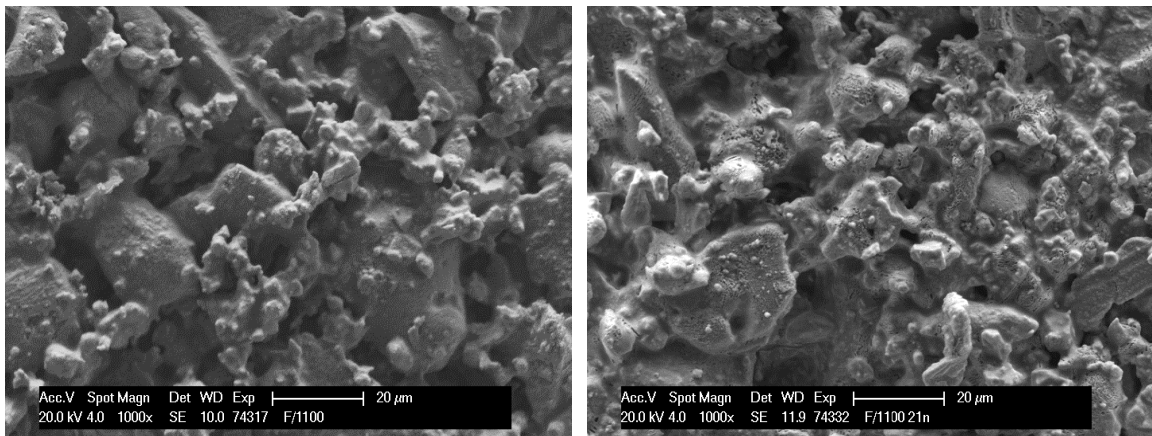
22. táblázat: 7/1050 °C kezelés előtt és 7/1050 °C 21 nap SBF oldás után a kalcium-foszfátok fő csúcsainak intenzitásának változása

	7/1050 °C kezelés előtt	7/1050 °C SBF 21 nap után
<b><math>\alpha</math>-CaP<sub>2</sub>O<sub>6</sub></b> (d=0,344 nm)	387 cts	314 cts (-18,9%)
<b>TTCP</b> (d=0,298 nm)	1318 cts	1190 cts (-9,7%)
<b><math>\alpha</math>-whitlockit</b> (d=0,261 nm)	651 cts	691 cts (+6,1%)
<b><math>\beta</math>-whitlockit</b> (d=0,286 nm)	1357 cts	1221 cts (-10,0%)

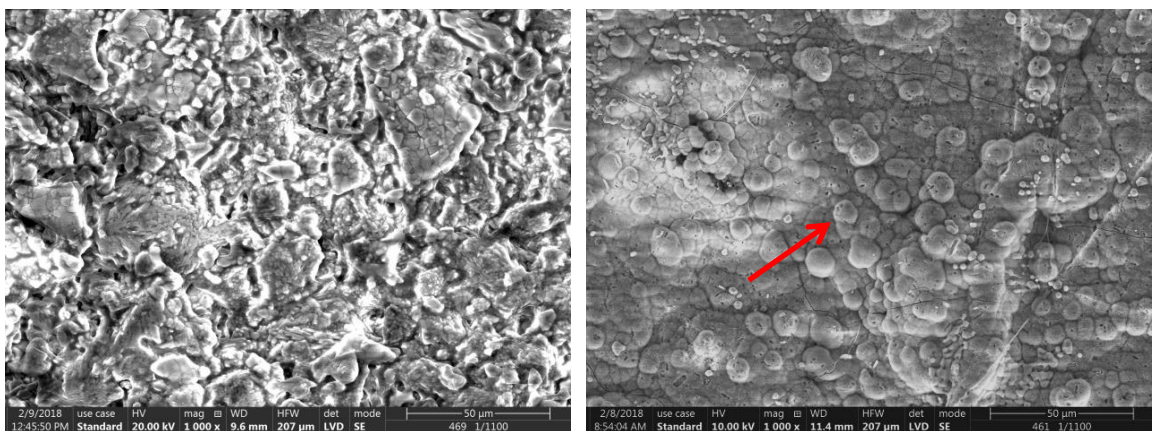
A szakirodalomban például (Guo et al., 2008) 3 napos SBF-ben történő kezeléskor a testfolyadék kalcium tartalma ~65 mg/l, a foszforé ~17 mg/l körüli (karbonát-hidroxiapatit tartalmú bevonatnál), az általam vizsgált minták közül 3 napos áztatási idő után is minden mintánál 90 mg/l-nél nagyobb a kalcium és 20 mg/l-nél nagyobb a foszfortartalom a szimulált testfolyadékban. Egy másik irodalom alapján (Gu et al., 2003) a 7 napos áztatási idő után a kalcium tartalom ~140 mg/l (50 m/m% HAP és titánötvözet kompozit). Az általam készített minták közül a mesterséges HAP-val adalékolt 2/1050 °C és az előkezelt állati csonttal (PTB) adalékolt 4/1000 °C mintáknál kaptam hasonló értékeket. A lecsapásos módszerrel előállított hidroxiapatit, valamint az előkezelt (PTB) és a szinterelt (SBB) állati csont adalékok alkalmasak a szokásos oldódási sebességű bioüvegkerámiák előállítására, míg a nagyobb hőmérsékleten égetett  $\alpha$ -whitlockit tartalmú (HTSBB) adalék esetén gyorsabban oldódó bioanyagot kapunk. A nagyon gyors oldódás sem jó (mint ahogy a nagyon lassú sem), mert nem tud az implantátum stabilan beépülni a szervezetbe.

A szimulált testfolyadékos kezelés után pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltam néhány minta (F/1100, 1/100, 3/1100, 5/1100, 7/1100 °C) felületének mikroszerkezetét (45-49. ábra). Ahhoz, hogy egy bioaktív kerámia beépüljön az emberi szervezetbe, a felületen a testfolyadék hatására tömör, összefüggő apatit rétegnek kell kialakulnia. A mikroszkópos felvételeken láthatjuk, hogy az irodalmakban említett módon (Hench, 2013) a minták pozitívan reagálnak a testfolyadékos kezelésre. Az adalékolt minták esetében a felületen már 21 nap után lejátszódik az apatit képződés, egy finomszemcsés kalcium-foszfát réteg látható a minták felületén. A bázisüvegből készült minta esetében (F/1100 °C) 21 napos kezelés hatására nagy mennyiségű kalcium oldódik ki, de a felületen még nem alakul ki az egybefüggő új kalcium-foszfát réteg (45. ábra).

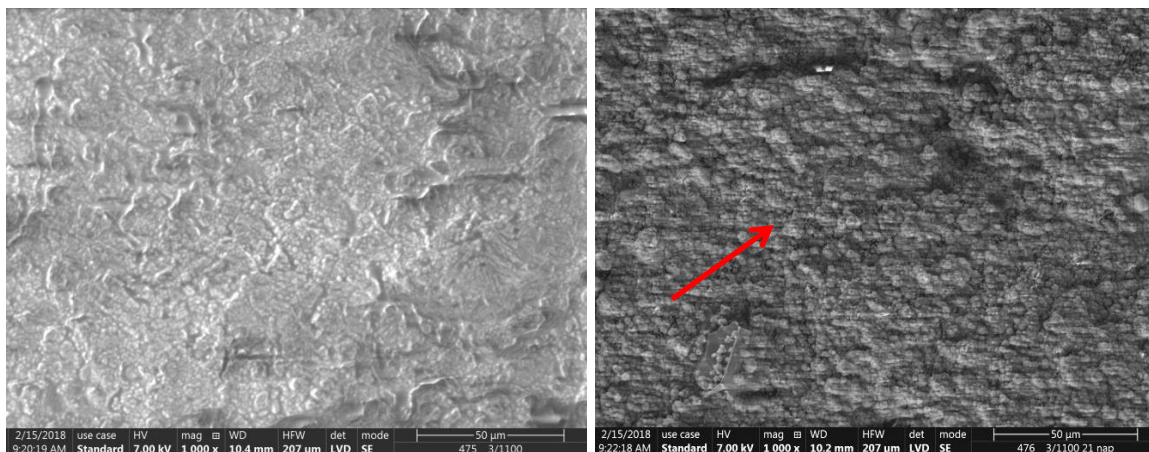
Az ábrákon piros nyíllal jelölt új réteg 2-10  $\mu\text{m}$  nagyságú, gömb alakú szemcsékből áll. Megfigyelhető, hogy a főleg  $\beta$ -whitlockit tartalmú szinterelt állati csontot (SBB) tartalmazó (5/1100  $^{\circ}\text{C}$ ) minták esetén, hasonlóan a hidroxipatittal adalékolt mintáknál a felületen keletkező apatitzemcsék mérete tág határok (3-10  $\mu\text{m}$ ) között változik (46-48. ábra). Az ugyanilyen hőmérsékleten égetett, nagyobb hányadban  $\alpha$ -whitlockit tartalmú HTSBB adalékkal készített 7/1100  $^{\circ}\text{C}$  jelű mintánál viszont jóval kisebb ( $\sim 2$   $\mu\text{m}$ ) méretű közel homodiszperz apatitzemcsék keletkeznek (49. ábra). Mindez arra utal, hogy a hidroxipatitból és  $\beta$ -whitlockitból az apatitképződés kristályosodási sebessége lényegesen nagyobb, mint az  $\alpha$ -whitlockitból. Mindegyik 1100  $^{\circ}\text{C}$ -on hőkezelt minta - különösen az 5/1100  $^{\circ}\text{C}$  jelű - felületén kialakult apatitréteg erősen repedezett, ami az apatitkristályok növekedésénél keletkező feszültségekből adódhat, valamint a diffúzió és az SBF és a felület közötti reakció eredménye is lehet, ahogy azt az irodalmak is említik (Gu et al., 2003).



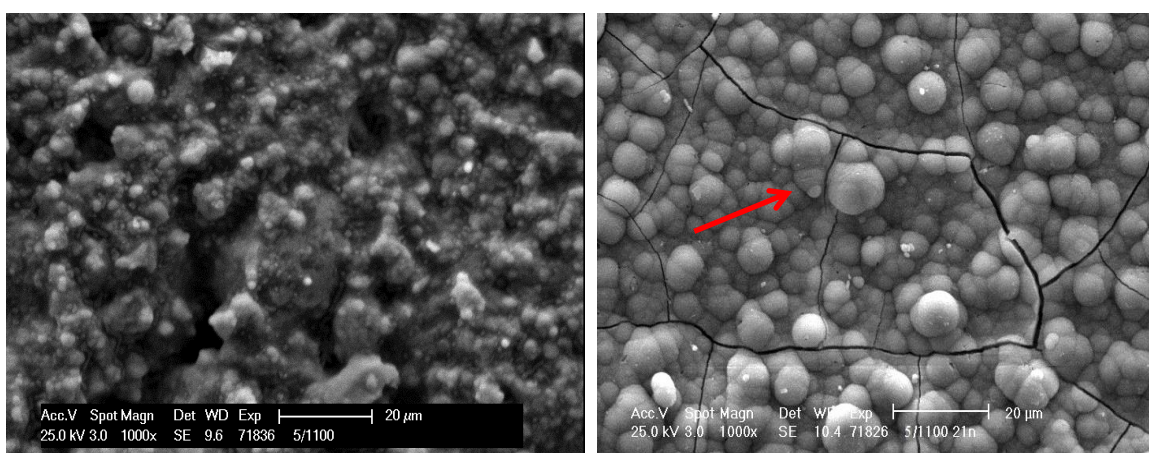
45. ábra: F/1100  $^{\circ}\text{C}$  minta SEM felvételei kezelés előtt és 21 napos SBF kezelés után



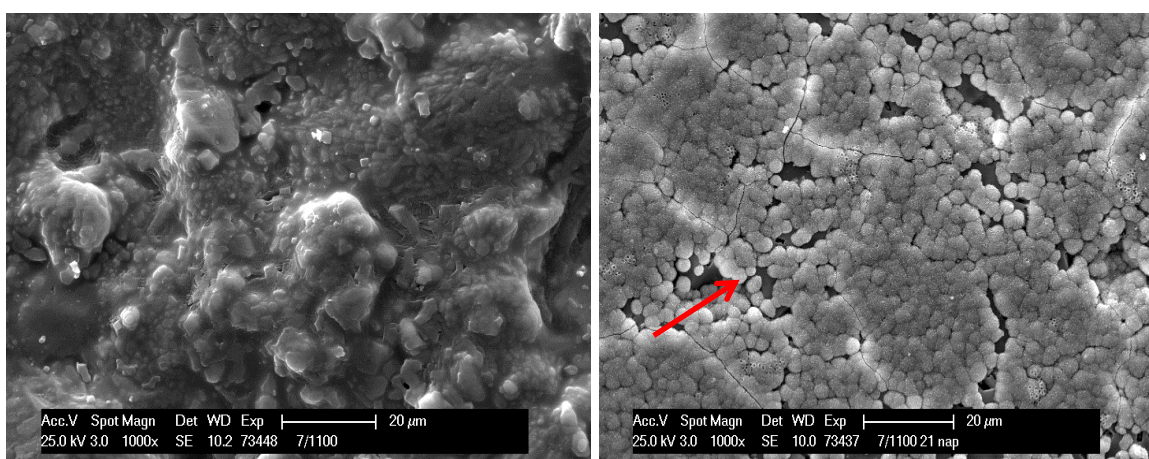
46. ábra: 1/1100  $^{\circ}\text{C}$  minta SEM felvételei kezelés előtt és 21 napos SBF kezelés után



47. ábra: 3/1100 °C minta SEM felvételei kezelés előtt és 21 napos SBF kezelés után



48. ábra: 5/1100 °C minta SEM felvételei kezelés előtt és 21 napos SBF kezelés után



49. ábra: 7/1100 °C minta SEM felvételei kezelés előtt és 21 napos SBF kezelés után

A vizsgálatok szerint a testfolyadékban való oldódás alapján minden minta bioaktívnak tekinthető, és az adalékolt minták esetében 21 napos szimulált testfolyadékos kezelés után lejátszódik a felületen az apatit képződés.

A vizsgálati eredmények alapján a 25 m/m% PTB, illetve SBB adalékkal készített 3. és 5. keverékből 1000 °C-on égetett mintákat választottam ki arra, hogy fém- és kerámia hordozókra plazmaszórással bevonatot készítsék.

#### 4.4.4. Mechanikai tulajdonságok vizsgálata

Az implantátumok mechanikai szilárdsága, kopásállósága nagymértékben meghatározza a felhasználási területüket. Az általam előállított bioüvegkerámia minták mechanikai tulajdonságait a Vickers-féle mikrokeménységgel, hajlító- és nyomószilárdsággal jellemeztem.

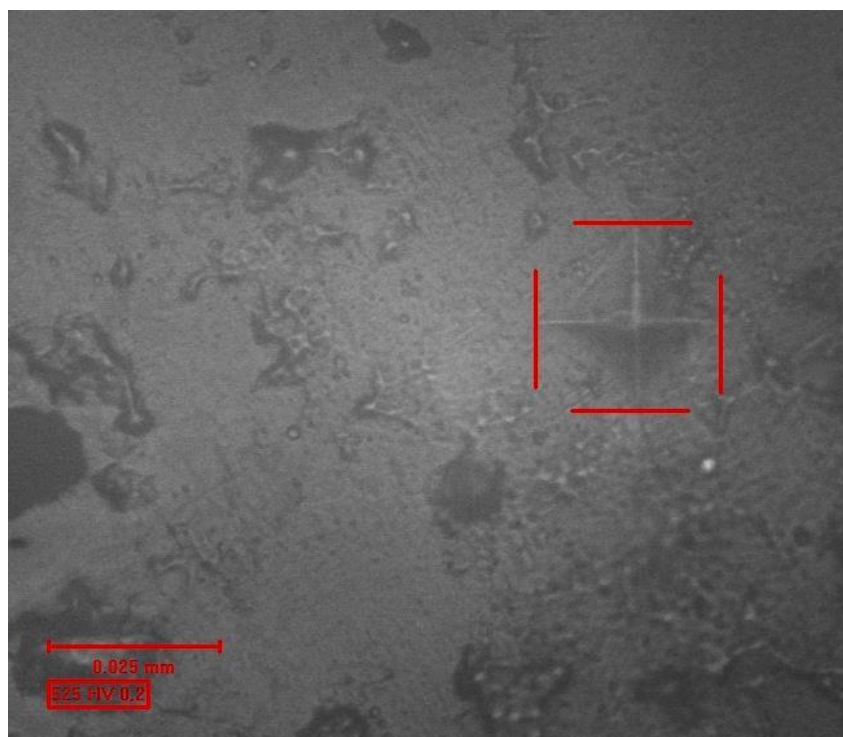
##### 4.4.4.1. Vickers-féle mikrokeménység

Az üvegkerámia minták keménységét 401 MVD<sup>TM</sup> Micro-Vickers típusú keménységmérő berendezéssel határoztam meg. A gyémántgúla benyomódásának mérésén alapuló Vickers-mikrokeménységet (50. ábra) a különböző hőmérsékleten égetett, polírozott felületű, illetve ezt követően szimulált testfolyadékban 21 napig kezelt minták felületén 10-10 ponton határoztam meg (51. ábra, Melléklet 29. táblázat). Az 51. ábrán látható, hogy az égetési hőmérséklet növelésével a legdurvább szemcseméretű HAP adalékkal készített 1. és 2. jelű minták kivételével minden esetben nő a keménység, ezáltal a kopásállóság. A legnagyobb keménységértéket (5582 MPa) a legkisebb szemcseméretű SBB adalékot 25 m/m%-ban tartalmazó (5. keverék), 1100 °C-on égetett mintánál kaptam, ami 21%-kal nagyobb az 1100 °C-on égetett fritt mintához képest (4621 MPa). Az egyes esetekben tapasztalt nagyobb szórásérték a minták inhomogenitására utal, ami a kristályos és az üvegfázis eltérő keménységéből adódik.

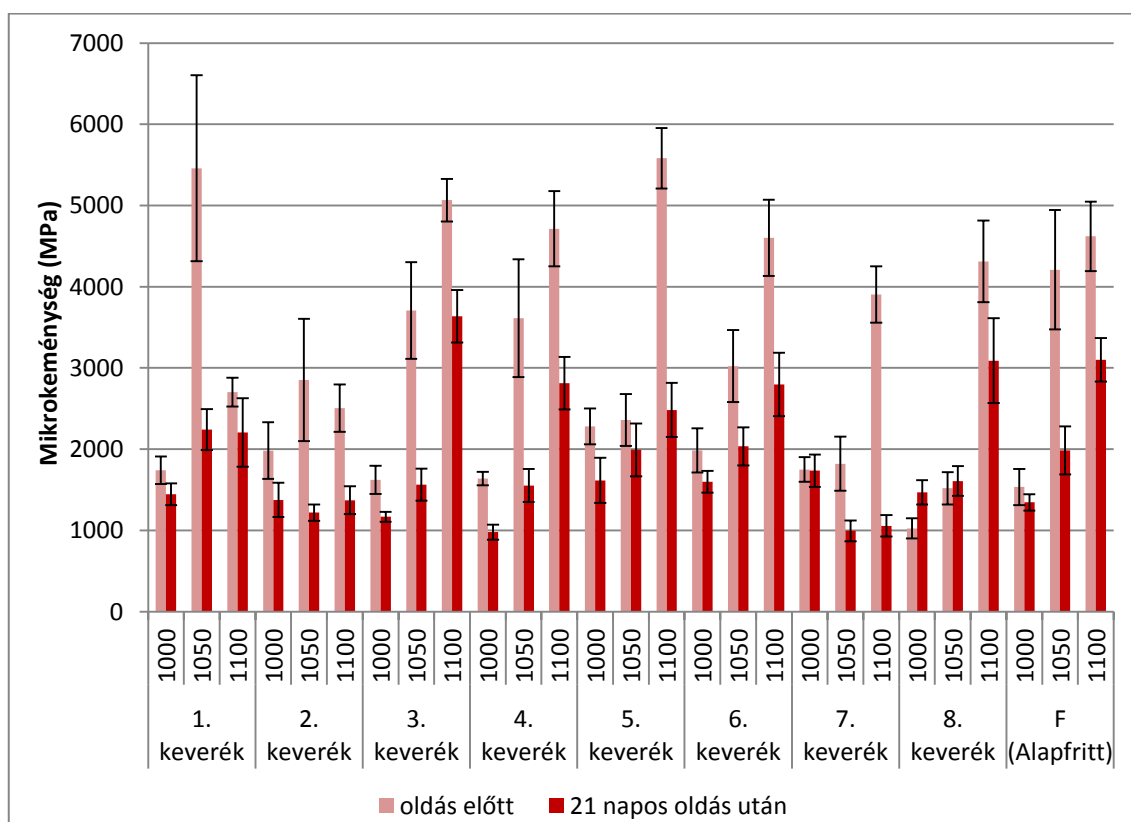
Megállapíthatjuk azt is, hogy az SBF kezelés hatására csökkennek a keménységértékek. Mindez összefügg azzal, hogy az SBF kezelés hatására a mintákból kioldódó  $\text{Ca}^{2+}$  és  $\text{P}^{5+}$  ionok az implantátum felületén idővel egy apatit réteget képeznek, melynek keménysége (elméleti Vickers-féle keménység 3700 MPa (1. táblázat)) ~20%-kal kisebb, mint a mintákban található üvegmátrixé (4621 MPa). Valamint ha a felületről eltávolítjuk az újonnan kialakult apatit réteget és újra megmérve a mikrokeménység értéket, (például a 7/1100 °C-os minta esetében, 2750 MPa) szintén csökken a mikrokeménység a kezelés előtti értékhez képest.



A hidroxipatit kristályos fázissal adalékolt mintáknál (1.-4. keverék) és az alapfrittből készült mintáknál az 1050 °C-on égetettek esetében a legnagyobb az SBF kezelés hatására bekövetkező keménységcsökkenés. A főként whitlockit kristályos fázist tartalmazó 5.-8. jelű mintáknál az 1100 °C-os égetésnél tapasztalható ugyanez. A szimulált testfolyadékos kezelés hatására a keménységértékek <20%-kal csökkennek az 1/1000, 1/1100, 5/1050, 7/1000 és F/1000 °C mintáknál, a többi esetben, ahol nagyobbak a keménységértékek, jóval nagyobb mértékű ez a csökkenés, egyes esetekben >50%-os is lehet a változás. Oldás előtt az 5. keverékből készült 1000 és 1100 °C-on égetett minták rendelkeztek a legnagyobb mikrokeménység értékkel (2280 MPa, illetve 5582 MPa), azonban a szimulált testfolyadékban történő 21 napos oldás után ezek az értékek 1616 MPa-ra, illetve 2483 MPa-ra csökkentek. Az 1000 °C-on égetett, majd 21 napig testfolyadékban kezelt minták közül a legnagyobb mikrokeménységgel a HTSBB tartalmú 7/1000 °C minta (1735 MPa) rendelkezett, ami 29%-kal nagyobb az azonos hőmérsékleten égetett kezelt frittéhoz képest. Az 1100 °C-on égetett, testfolyadékban kezelt mintáknál a PTB adalékkal készített 3/1100 °C összetétel (3636 MPa) eredményezte a legjobb keménységet, ami 17%-kal nagyobb, mint a kezelt fritt mintánál mért érték. Megfigyelhető, hogy 1000 °C-os égetés esetén a 21 napos kezeléskor általában a frittből készült próbatesthez hasonló, vagy annál nagyobb keménység értékek aódtak, ugyanakkor magasabb hőmérsékleten való hőkezelésnél többnyire a keménységértékek csökkenése tapasztalható, és 1100 °C-os égetésnél csupán a 3. jelű mintánál kaptam a fritténél nagyobb értéket. Mindez azt mutatja, hogy az égetési hőmérséklet növelésével nő ugyan a minták keménysége, azonban a frittből készült próbatestéhez hasonló, vagy annál némileg kisebb keménységű minták a PTB és az SBB adalékkal készíthetők. A szimulált testfolyadékos kezelés hatására az üvegkerámiák felületének Vickers mikrokeménysége a képződő kisebb keménységű apatit rétegből adódóan csökken. A felületen képződő apatit réteg kristályosodásának sebességétől függően a legkisebb képződésű sebességű, finomabb szemcseméretű apatit rétegnél jön létre a legnagyobb csökkenés. Az apatit réteg alatt elhelyezkedő üvegmátrix keménysége is kisebb mértékben csökken az oldódás következtében.



50. ábra: 5/1100 °C minta mikrokeménység mérése



51. ábra: Bioüvegkerámia minták Vickers-féle mikrokeménysége SBF kezelés előtt és után

Megvizsgáltam a kezelt minták kritikus feszültségintenzitási tényezőjét ( $K_{IC}$ ) is. A mérés során a mintákat 1000 pond terhelésnek vetettem alá, és ekkora nyomóerőnél is csak viszonylag kisméretű repedések keletkeztek. A kezeletlen mintáknál az adott készülékkel 1000 pond terheléssel nem lehetett  $K_{IC}$ -t mérni mert a minták nem repedtek meg. A 23. táblázat értékeiből is láthatjuk, hogy a vizsgált mintáknál viszonylag nagy, és közel azonos  $K_{IC}$  értékeket kaptam, ugyanis az üvegek és a kerámia mázak esetén többnyire 2-3 MPa  $m^{1/2}$ , alumínium-oxidnál 3-4,5 MPa  $m^{1/2}$  értékek adódnak (Kostorz, 1989).

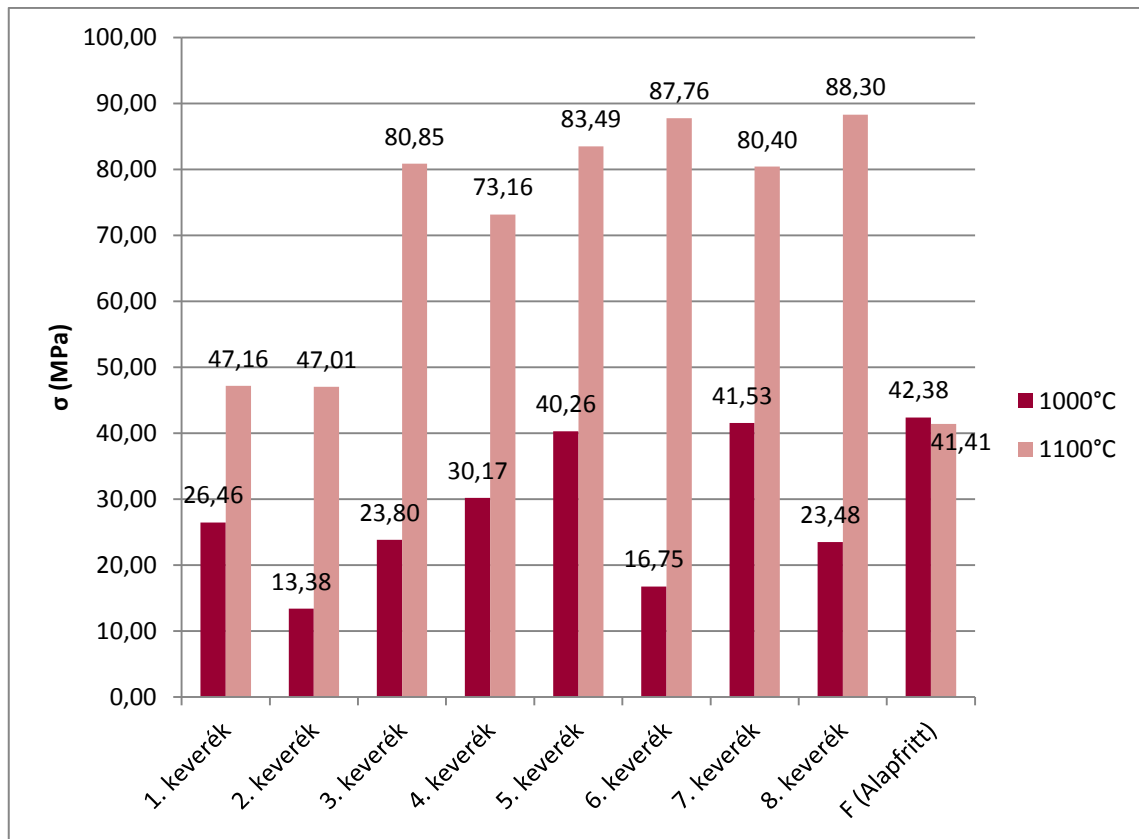
**23. táblázat: 5/1100, 7/1000 °C és 7/1100 °C minták átlagos  $K_{IC}$  tényezői**

<b>5/1100 21 nap</b> <b>(MPa·m<sup>1/2</sup>)</b>	<b>7/1000 21 nap</b> <b>(MPa·m<sup>1/2</sup>)</b>	<b>7/1100 21 nap</b> <b>(MPa·m<sup>1/2</sup>)</b>
4,78	4,96	4,75

#### 4.4.4.2. Hajlító- és nyomószilárdság

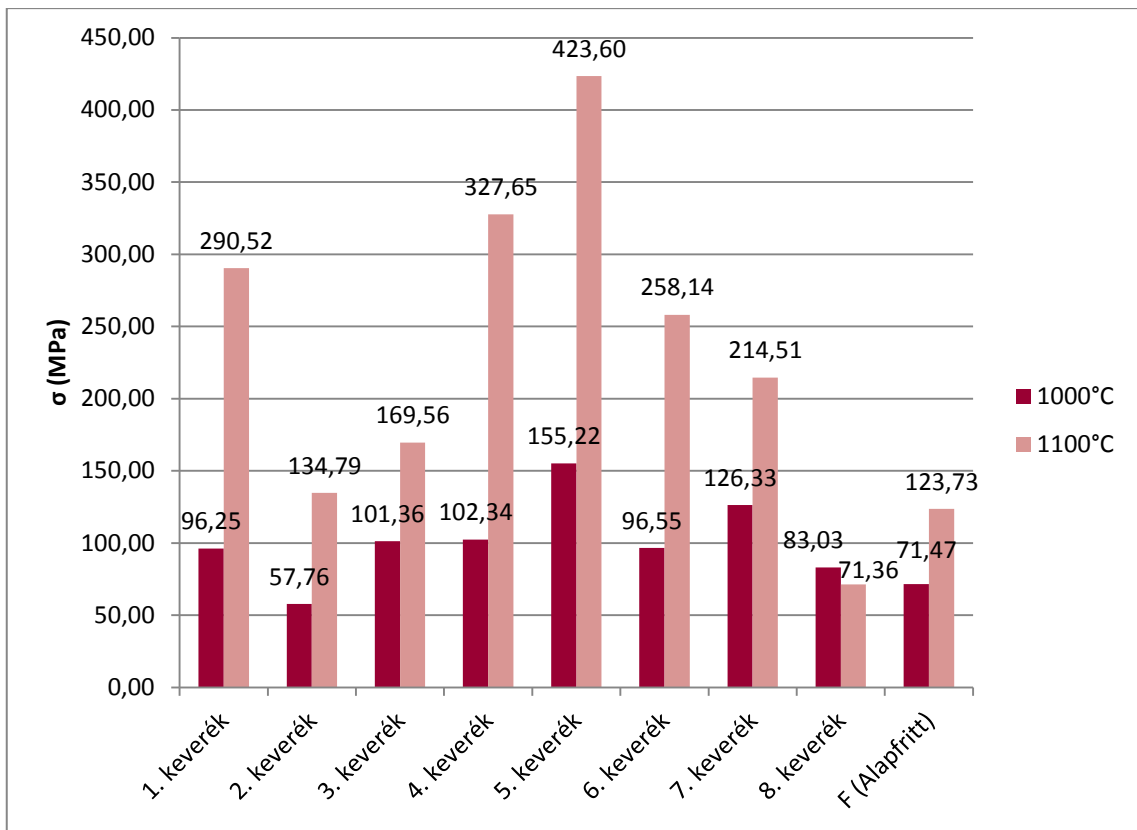
Fontos mechanikai tulajdonság a hajlító- és nyomószilárdság (52-53. ábra, Melléklet 30. táblázat). A méréseket 60 MPa nyomással hidraulikusan préselt hasáb alakú (59 mm×11 mm×10 mm méretű), legkisebb és legnagyobb égetési hőmérsékleten (1000 °C és 1100 °C) hőkezelt mintákon végeztem el Plastobend illetve Instron 3385 H típusú berendezéssel. Az irodalmi adatok (Carter and Norton, 2007) alapján a tömör csont hajlítószilárdsága 50-150 MPa, a szivacsos csonté 10-20 MPa, míg a bioüvegek hajlítószilárdsága 40-60 MPa értékek közötti (Hench, 2013). Az adalék nélküli bázisüveg frittből készített referencia mintáim hajlítószilárdsága 41-42 MPa, ami az irodalmi adatoknak megfelelő. A különböző adalékok hozzáadásával ezek az értékek változnak, a változásokat nagymértékben befolyásolja az égetési hőmérséklet is. A kisebb hőmérsékletű hőkezeléssel előállított, ezáltal nagyobb porozitású minták hajlítószilárdsága kisebb (13 MPa-42 MPa), de még így is a szivacsos csontra megadott irodalmi határértékek között vannak. Az égetési hőmérséklet növelésével nő a szilárdság (41 MPa-88 MPa), egyes esetekben a közel zérus nyílt porozitású termékek szilárdsága jóval nagyobb, meghaladja a biokerámiákra adott értéket és a tömör csontéhoz hasonló. A legkedvezőbb hajlítószilárdságot az 1100 °C-on hőkezelt mintáknál az SBB (6/1100 °C, 87,76 MPa) és a HTSBB (8/1100 °C, 88,30 MPa) adalékok eredményezik, ami 112-113%-os növekedést jelent az azonos hőmérsékleten égetett alapfritthez (41,41 MPa) képest.

A Vickers-keménység értéke is az SBB adalékkal készített mintánál (5/1100 °C) a legnagyobb, ami 2%-kal haladja meg az 1100 °C-on égetett fritt mintánál mért értéket.



52. ábra: Az 1000 és 1100 °C-os hőkezeléssel előállított minták hajlítoszilárdsága

A szakirodalom (*Carter and Norton, 2007*) szerint a tömör csont nyomószilárdsága 100-230 MPa, szivacsos csonté 2-12 MPa, a HAP esetén 300-900 MPa, míg a TCP-é 450-650 MPa közötti érték. A mintáim nyomószilárdság értékei minden esetben meghaladják a szivacsos csont adott értékét. A kisebb égetési hőmérsékleten készült minták esetében (57-155 MPa) a tömör csontéhoz hasonlóak az értékek, míg a nagyobb, 1100 °C-on égetett mintáknál (71-424 MPa) inkább a tömör HAP és TCP értékeihez hasonlítanak. A kereskedelmi forgalomban kapható apatit tartalmú CERAVITAL üvegkerámia 500 MPa-os, a BIOVERIT II 450 MPa-os nyomószilárdságával és 150 MPa-os, illetve 90-140 MPa-os hajlítoszilárdságával összehasonlítva az általam előállított mintáknál maximum 424 MPa nyomószilárdság és 88 MPa hajlítoszilárdság értékek adódtak. Látható, hogy az égetési hőmérséklet növelésével a szilárdsági értékek szinte minden esetben nőnek, és az 1100 °C-on égetett minták közül a legnagyobb nyomószilárdsággal (424 MPa) a legnagyobb mennyiségű  $\beta$ -whitlockitot tartalmazó SBB adalékkal készített 5/1100 °C üvegkerámia rendelkezik.



53. ábra: Az 1000 és 1100 °C-os hőkezeléssel előállított minták nyomószilárdsága

Ha megvizsgáljuk a porozitást, a wollasztonit tartalom, a Vickers-féle keménység és a hajlító szilárdság változását az égetési hőmérséklet függvényében, akkor az 1100 °C-os hőkezelés után megfigyelhető, hogy a legdurvább szemcseméretű HAP adalékkal készített 1. és 2. jelű mintáknál a legnagyobb a porozitás, azok közül is a nagyobb porozitás a kisebb alapfritt tartalmú 2. jelű mintánál adódott. A legkisebb, azaz nem mérhető porozitást az alapfrittből készített, valamint a PTB tartalmú (3. és 4. jelű), illetve a nagyobb fritt tartalmú SBB adalékot tartalmazó (5. jelű) próbatesteknél kaptam. A mechanikai tulajdonságok szempontjából ugyancsak lényeges wollasztonit tartalmat vizsgálva megállapítható, hogy a legkevesebb wollasztonit a HTSBB adalékot, azaz  $\alpha$ -whitlockitot tartalmazó 7. és 8. jelű mintákban, valamint az adalék nélküli alapfrittből készített hőkezelt próbatestekben található. A wollasztonit tartalom adott csökkenése legfeljebb a nyomószilárdságra volt némi hatással, viszont a hajlító szilárdságot érdemileg nem befolyásolta. A pseudowollasztonit tartalom szinte minden esetben az égetési hőmérséklet növelésével nő, ezzel összhangban a nyomószilárdságnál és a hajlítószilárdságnál is a nagyobb hőmérsékleten égett mintáknál kaptam a nagyobb értékeket.

Az 1100 °C-os próbatetek Vickers-féle mikrokeménysége a HAP adalékot tartalmazó, legnagyobb porozitású 1. és 2. mintáknál a többi mintáéhoz viszonyítva lényegesen kisebb, és a legnagyobb keménységgel a legkisebb porozitású (alapfritt és 3-5. jelű) minták rendelkeztek. Mindez arra utal, hogy a Vickers-féle keménységet, ezáltal a minták kopásállóságát nagymértékben a porozitás befolyásolja.

Az 1100 °C-on égetett minták hajlítószilárdság értékeit vizsgálva megállapítható, hogy a PTB, SBB és HTSBB adalékkal készített minták közel kétszer akkora (73,16-88,30 MPa) hajlítószilárdsággal rendelkeztek, mint a HAP adalékot (1. és 2. jelű) tartalmazók (~47 MPa), illetve az alapfrittből készítettek (41,41 MPa). Az állati csont adalékkal készített minták közül is a hidroxipatit kristályos fázist a legnagyobb hányadban tartalmazó, előkezelt csont (PTB) adalékolású (4. jelű) mintánál kaptuk a legkisebb hajlítószilárdságot (73,16 MPa). Mindez arra utal, hogy a hajlítószilárdságot a porozitás mellett a jelenlevő kristályos fázis minősége is jelentősen befolyásolja. A vizsgálati eredmények azt mutatják, hogy amennyiben az adott alapfrittthez különböző módon előkezelt állati csont őrleményt adunk, úgy mind 1000 °C, mind pedig 1100 °C-os hőkezelésnél az alapfrittnél nagyobb nyomószilárdságú termékeket kapunk. Ugyanakkor az 1100 °C-on történő hőkezelés közel kétszer nagyobb hajlítószilárdságot eredményez az állati csont adalékot tartalmazó mintáknál az adalék nélkülihez képest. Ez utóbbi az implantátumok felhasználása szempontjából különösen jelentős.

#### 4.5. Plazmaszórt minták vizsgálata

A kutatási munkám során elkészített bioaktív üvegkerámia kompozitok közül az előkezelt és a szinterelt állati csont adalékokat tartalmazó, 1000 °C-on hőkezelt (3/1000 °C, 5/1000 °C), mintákból plazmaszórással bioaktív bevonatokat készítettem különböző hordozók felületére.

Plazmaszórással por vagy granulátum formájában adagolt anyag részleges vagy teljes megolvastásával és így folyamatosan képződő nagy hőmérsékletű és sebességű részecskéknek a kezelendő felületre szórásával, termomechanikai úton jön létre bevonat. A bevonatképzéshez szükséges port a plazmagenerátor fűvókáján kilépő nagy sebességű és nagy hőmérsékletű plazmasugárba juttatják. A bevonóanyag részecskéit a plazmasugár gyorsítja, és hőcsere révén hevíti. A részecskék a tárgyfelületbe való ütközés pillanata után ellapulnak, és a tárgyfelülethez vagy egymáshoz tapadnak (Jazi, 2012).

Az üvegkerámia mintákat bolygómalomban (Netzsch) <63 µm szemcseméretűre őröltem, majd a plazmaszórási folyamathoz granulátumot állítottam elő belőlük. A granuláláshoz szerves kötőanyagot, diszpergálószeret és vizet adtunk a porított mintákhoz 51/49 szilárd/folyadék tömegarányban. Az így kapott szuszpenziókat folyékony nitrogénben porlasztottuk, és a fagyott, porlasztott anyagot 1 napig 105 °C-on szárítottuk. A kapott terméket 220 µm-es szitán átszitáltuk és 1000 °C-os hőmérsékleten 1 óra hőntartással kiégettük. A granulált üvegkerámia porokat saválló acél (lapka), korund (lapka) és titán ötvözet (Ti6Al4V, hengeres csípőimplantátum) hordozókra vittük fel plazmaszórással. A plazmaszórásnál alkalmazott paraméterek: a poradagolási sebessége 10 g/perc; por vivőgáz Ar 15 liter/perc, plazma gázok Ar (42 liter/perc) és H<sub>2</sub> (3 liter/perc). A szóráshoz a hordozókat 200 °C-ra előmelegítettük. A saválló acél hordozó felületét homokszórással érdesítettük.

A bevonatkészítéshez a hordozók kiválasztásánál a következő tulajdonságokat vettük figyelembe:

24. táblázat: Hordozók főbb tulajdonságai (Carter and Norton, 2007)

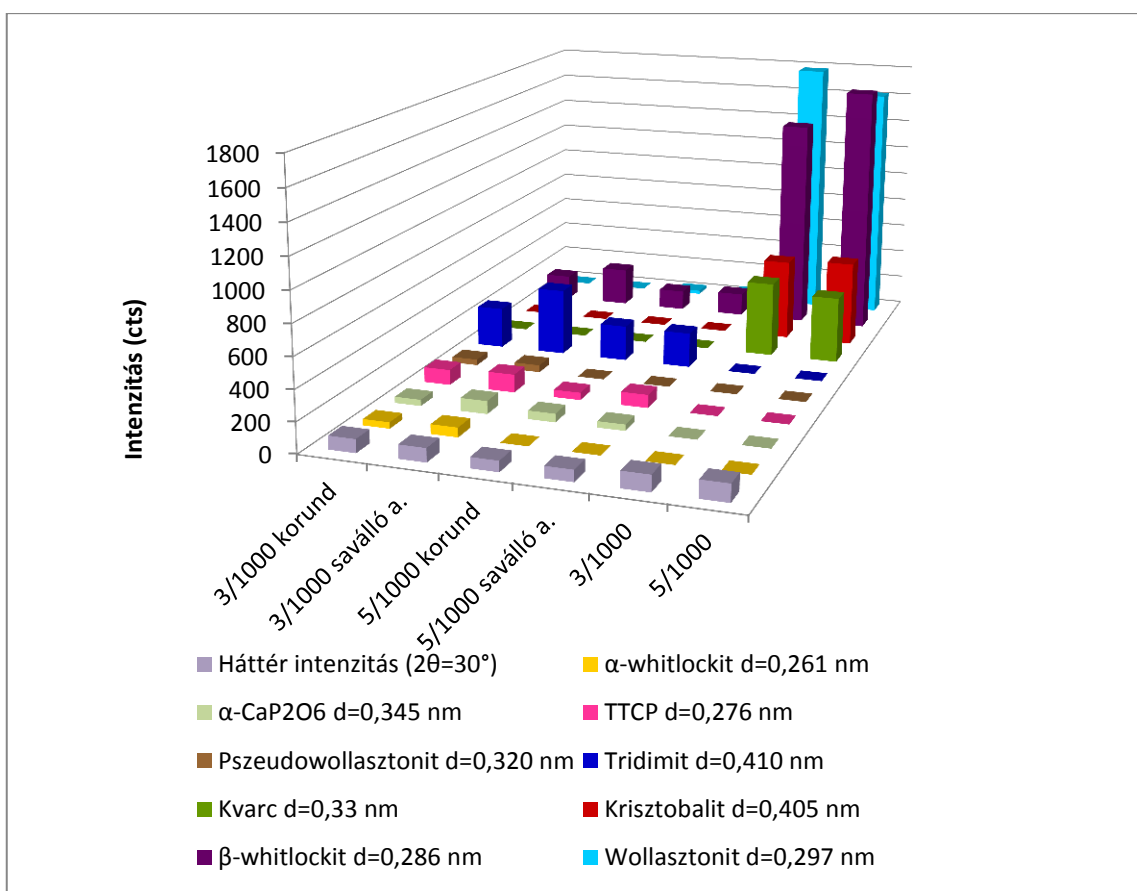
Hordozó	Költség	Sűrűség (g/cm <sup>3</sup> )	Nyomószilárdság (MPa)	Kémiai ellenállóképesség (biokompatibilitás)	Gyártás
Saválló acél	alacsony	7,8-8,2	1000-4000	Nagy	egyszerű
Korund	alacsony	3,85-3,99	3000-5000	Nagy	közepesen egyszerű
<b>Titán ötvözet (Ti6Al4V)</b>	magas	4,4	450-1850	Nagy	bonyolult

A különböző hordozókra felvitt bevonatokon vizsgáltam a fázisösszetételt, a morfológiát, a rétegvastagságot, a porozitást, a bioaktivitást és a határfelületi kötődést.

#### 4.5.1. Fázisösszetétel

A korund és saválló acél hordozóra vitt bevonatok fázisösszetételét röntgendiffrakciós (Melléklet 100-101. ábra) módszerrel, Philips PW3710 röntgendiffraktométerrel határoztam meg. A titán ötvözetre felvitt bevonat fázisösszetételét a hengeres geometria miatt nem tudtam megmérni.





54. ábra: A plazmaszórt minták fázisainak fő csúcsának intenzitása

A PTB és SBB csonttal adalékolt üvegkerámia minták (3/1000 °C, 5/1000 °C) és az ezekből készült bevonatok fázisösszetételének összehasonlításából az alábbi következtetések vonhatók le (54. ábra):

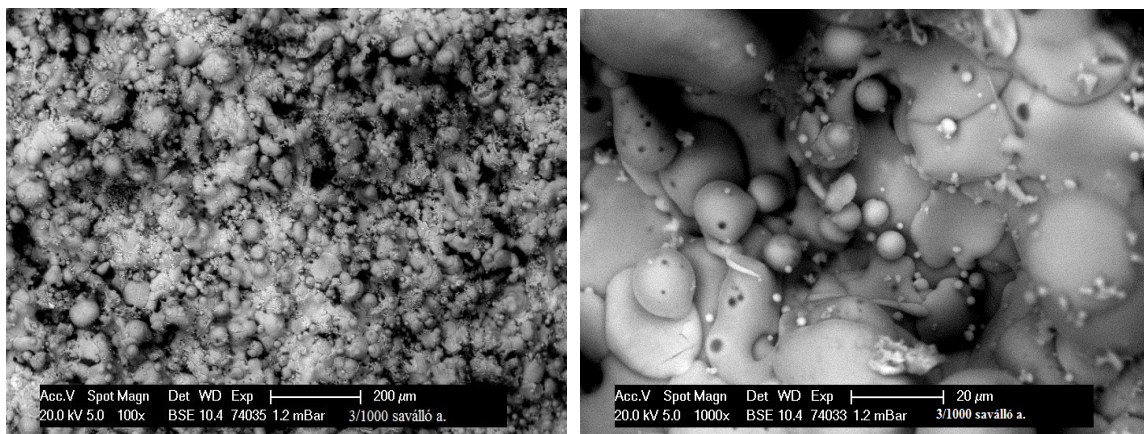
- A kiindulási üvegkerámia minták (3/1000 °C, 5/1000 °C) legnagyobb hányadban β-whitlockit és wollasztonit kristályos fázisokat tartalmaznak a kisebb mennyiségben jelenlevő krisztobalit és kvarc mellett.
- A plazmaszórási folyamat nagy hőmérséklete miatt a bevonatokban a β-whitlockit és wollasztonit mennyiségének csökkenése (54. ábra) mellett nagy mennyiségű üveges fázis képződött, és az eredeti mintában található kvarc és krisztobalit helyett a nagyobb kémiai ellenálló-képességű tridimit SiO<sub>2</sub> módosulat keletkezett. Ezen kívül esetenként tetrakalcium-foszfát (Ca<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>9</sub>), α-CaP<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, α-whitlockit és pseudowollasztonit kristályos fázisok is jelen vannak.

- Az előkezelt, fehérjementesített csonttal adalékolt bevonatban (3/1000 °C) a  $\beta$ -whitlockit mellett tridimit, TTCP,  $\alpha$ -CaP<sub>2</sub>O<sub>6</sub>,  $\alpha$ -whitlockit és pszeudowollasztont kristályos fázisok találhatók.
- A szinterelt állati csonttal (5/1000 °C) adalékolt bevonatban a  $\beta$ -whitlockit és wollasztont kíséretében tridimit, TTCP és  $\alpha$ -CaP<sub>2</sub>O<sub>6</sub> kristályos fázisok vannak jelen, vagyis nem mutatható ki az  $\alpha$ -whitlockit, a pszeudowollasztont helyett pedig a kisebb hőmérsékleten stabil wollasztont módosulat azonosítható.
- Az üveges/amorf fázis mennyiségére utaló háttérsugárzás alapján a 3/1000 °C minták tartalmazzák a több üvegfázist, ami összhangban van a nagyobb hőmérsékleten stabil whitlockit és wollasztont módosulatok jelenlétével.
- A plazmaszórás folyamat nagy hőmérsékletén speciális kalcium-foszfát fázisok keletkezhetnek, az így kialakult fázisok (TTCP,  $\alpha$ -whitlockit) növelhetik a szimulált testfolyadékban való oldhatóságot.

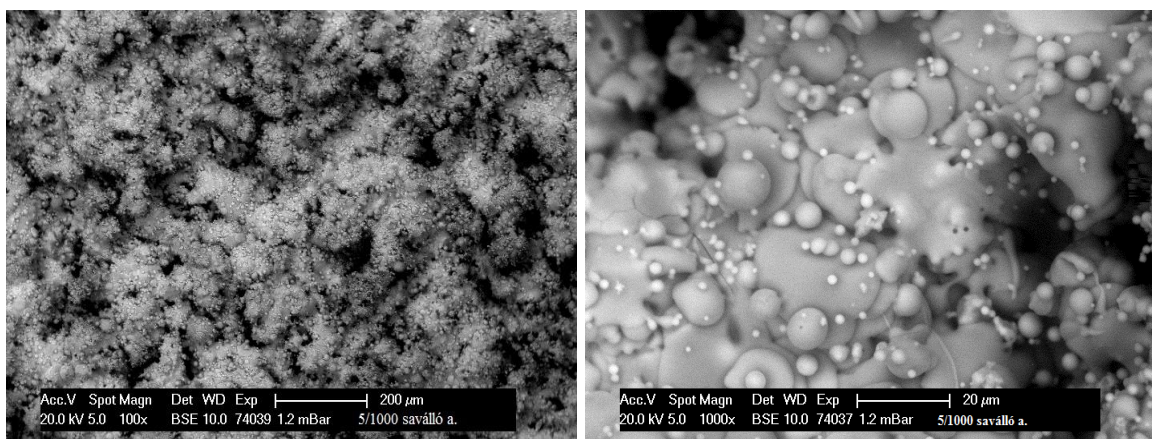
#### 4.5.2. Mikroszerkezet, porozitás, rétegvastagság

Pásztázó elektronmikroszkóppal (PHILIPS/FEI XL30) vizsgáltam a plazmaszórás bevonatok morfológiáját. A porozitást hidrosztatikai módszerrel, a bevonatok vastagságát röntgentomográfiás (NIKON XT 225 HS) méréssel és elektronmikroszkópos felvételek alapján határoztam meg. Az elektronmikroszkópos képeken (55-60. ábra) megfigyelhető, hogy a saválló acél, korund és titán ötvözet hordozókra felvitt bevonatok nem teljesen tömörek. Az  $\alpha$ -whitlockit,  $\beta$ -whitlockit és pszeudowollasztont tartalmú 3/1000 °C jelű, savállóacél és korund hordozók plazmaszórásakor jobban kristályosodott bevonat képződött, ugyanakkor a Ti6Al4V ötvözetten kialakított 3/1000 °C és 5/1000 °C jelű mintákból hasonló morfológiájú bevonatok képződtek. A 25. táblázat értékei igazolják a minták kis porozitását. Mindkét üvegkerámia esetén repedésmentes felületek keletkeztek a saválló acél ( $\alpha=15,3 \cdot 10^{-6}$  1/K) és a titán ötvözet ( $\alpha=9,1 \cdot 10^{-6}$  1/K) hordozón. A korund ( $\alpha=8,01 \cdot 10^{-6}$  1/K) hordozóra felvitt 5/1000 °C jelű bevonatnál mikrorepedések láthatók a felületen. Ha összehasonlítjuk a különböző hordozók és az üvegkerámia döntő hányadát képező üvegfázis ( $\alpha=10 \cdot 10^{-6}$  1/K,  $T_g=600$  °C) lineáris hőtágulási együtthatóit, akkor a korund kerámia és a titán ötvözet az üvegfázisénál kisebb hőtágulási együtthatóval rendelkezik, ami a bevonatban húzófeszültségek kialakulását eredményezheti, ami repedésképződéshez vezethet. Mivel a korund hordozónál nagyobb a hőtágulási

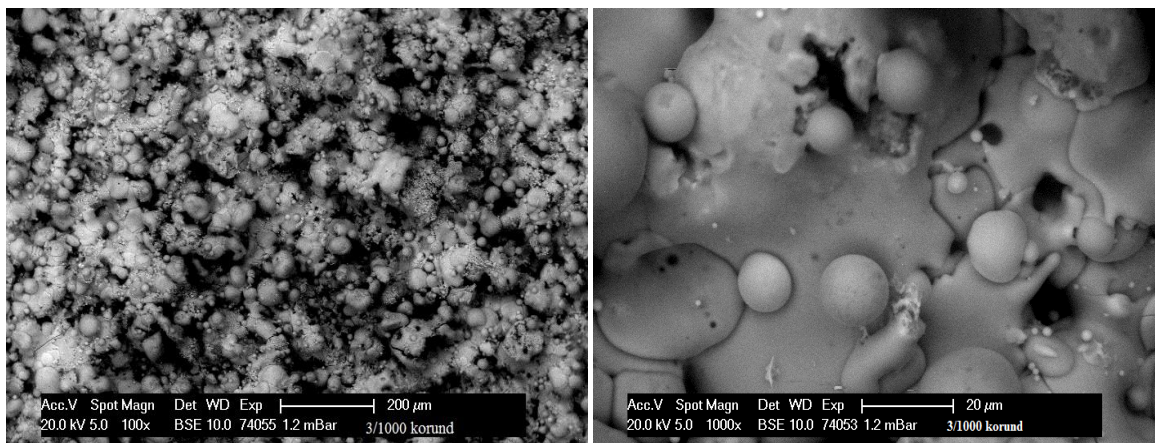
együttható eltérése, így ezeknél a bevonatoknál a legnagyobb a repedésképződés valószínűsége. A savállóacél hordozó hőtágulási együtthatója nagyobb az üvegéhez képest, így az üvegben nyomófeszültség kialakulásához vezethet. Ez a sokkal kisebb valószínűséggel bekövetkező lepattogzást hozhatja létre. Ilyen lepattogzást a mintáimnál nem tapasztaltam.



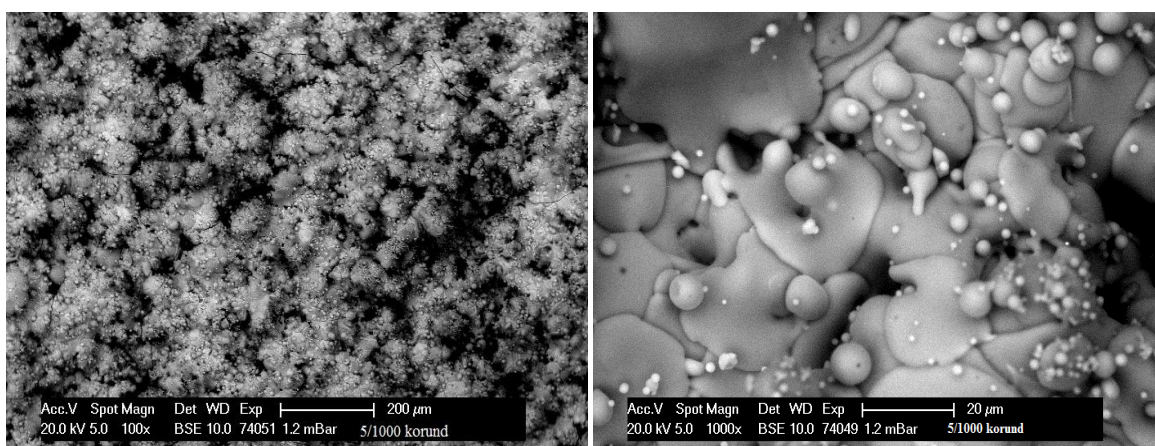
55. ábra: A 3/1000 °C mintából készült bevonat SEM képei saválló acél hordozón



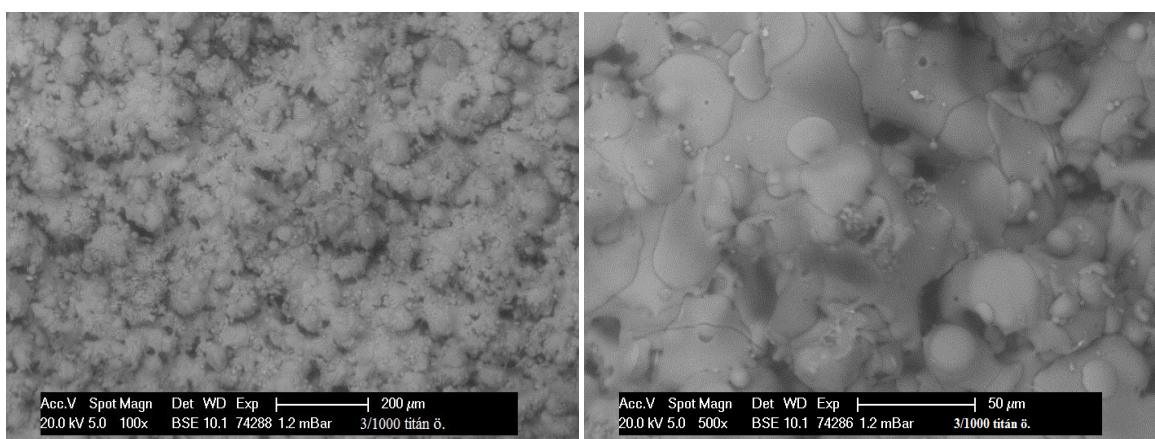
56. ábra Az 5/1000 °C mintából készült bevonat SEM képei saválló acél hordozón



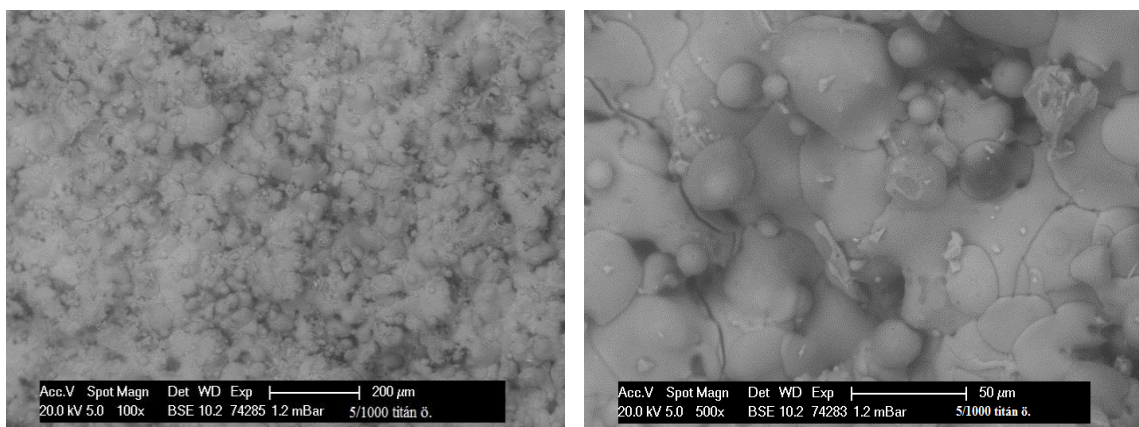
57. ábra: A 3/1000 °C mintából készült bevonat SEM képei korund hordozón



58. ábra: Az 5/1000 °C mintából készült bevonat SEM képei korund hordozón



59. ábra: A 3/1000 °C mintából készült bevonat SEM képei titán ötvözet hordozón



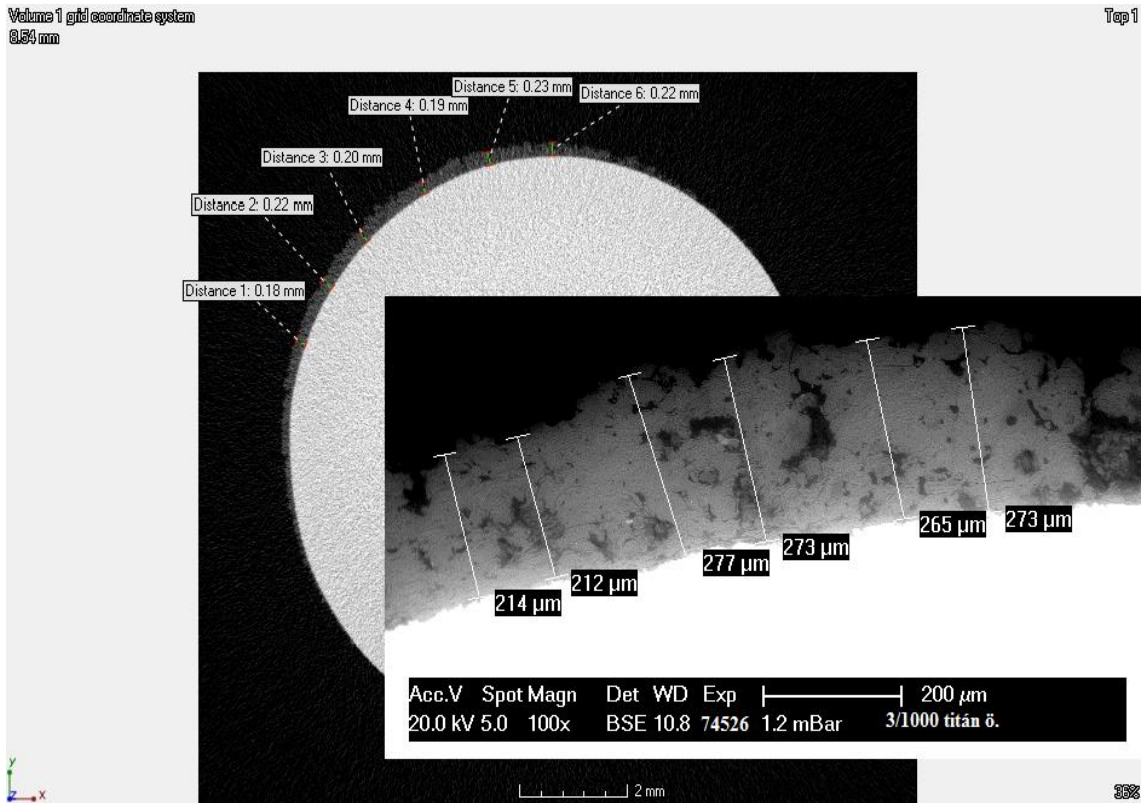
60. ábra: A 5/1000 °C mintából készült bevonat SEM képei titán ötvözet hordozón

Az előző megállapításokkal összhangban az előkezelt állati csont adalékkal készített bevonatok nagyobb üvegfázis tartalmából adódóan (3/1000 °C) kisebb porozitással rendelkeznek, mint a 965 °C-on szinterelt csont adalékkal készített 5/1000 °C minták (25. táblázat).

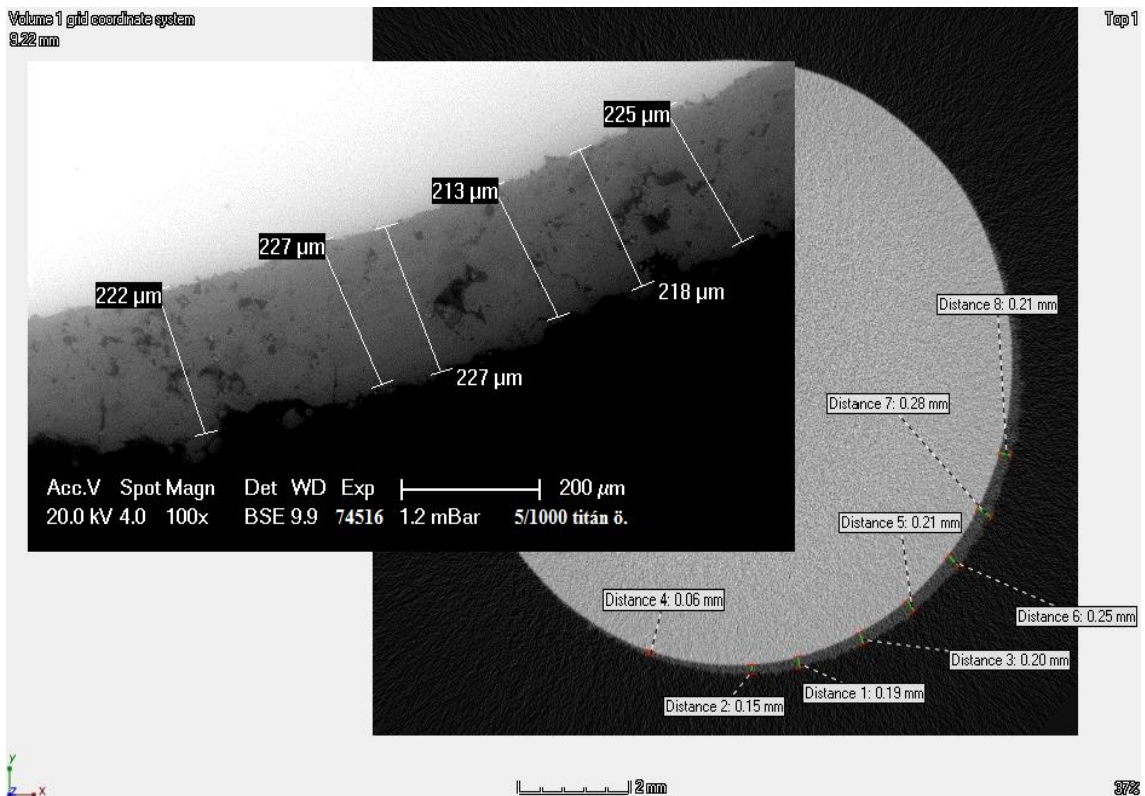
25. táblázat: Bevonatok porozitása

Minta	Porozitás (V/V%)
3/1000 °C Saválló acél	2,16
5/1000 °C Saválló acél	3,21
3/1000 °C Korund	3,7
5/1000 °C Korund	6,25

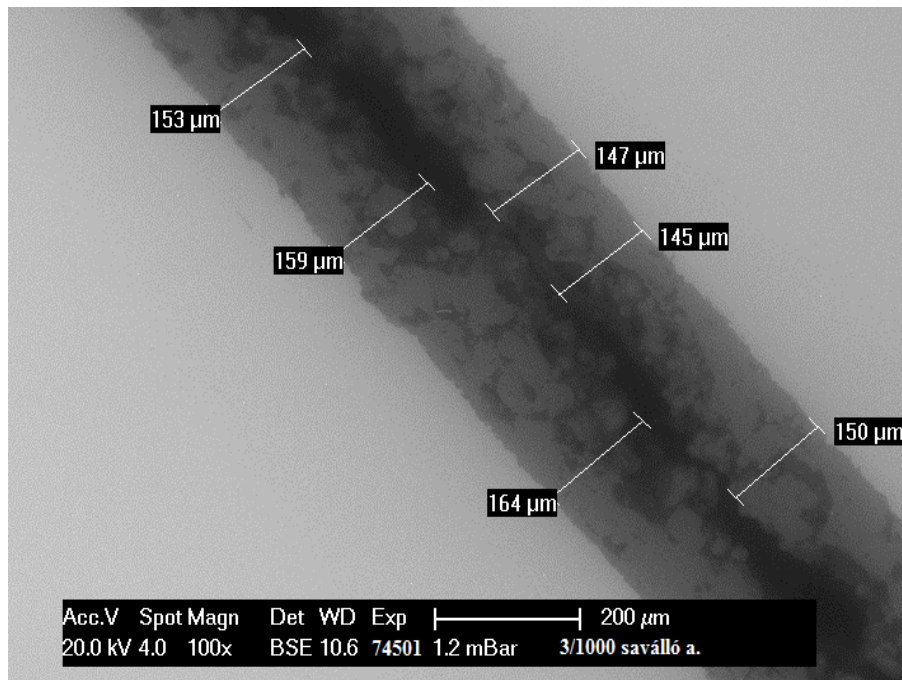
A 3/1000 és 5/1000 °C üvegkerámiákból Ti6Al4V hordozóra készített bevonatok átlagos rétegvastagsága röntgentomográfiás méréssel 212 és 223 μm, míg elektronmikroszkóppal 252 és 222 μm-nek (61-62. ábra) adódott. A saválló acél hordozókra szórt bevonatok vastagsága 153 μm (63. ábra) és 266 μm (64. ábra), míg a korund hordozókon 115 μm (65. ábra) 190 μm (66. ábra). A bevonat vastagsága erőteljesen függ a szórási folyamat körülményeitől, ezért itt további optimalásra van szükség. A mikrokeménységmérést az erősen egyenetlen felület miatt nem tudtam elvégezni a mintákon.



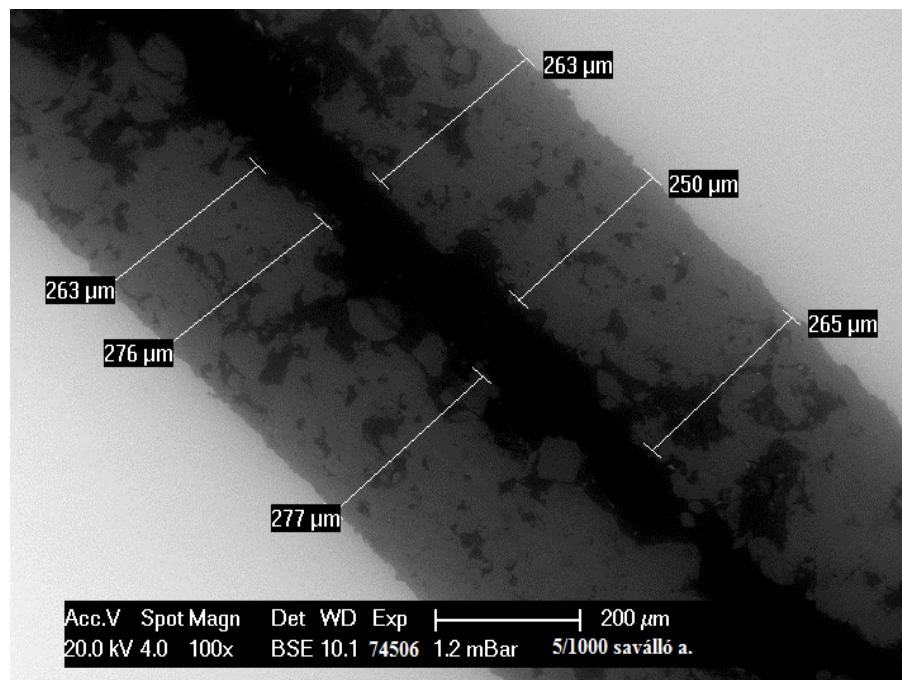
61. ábra: Ti6Al4V hordozóra felvitt 3/1000 °C üvegkerámia bevonat rétegvastagsága (röntgentomográfias és elektronmikroszkópos felvétel)



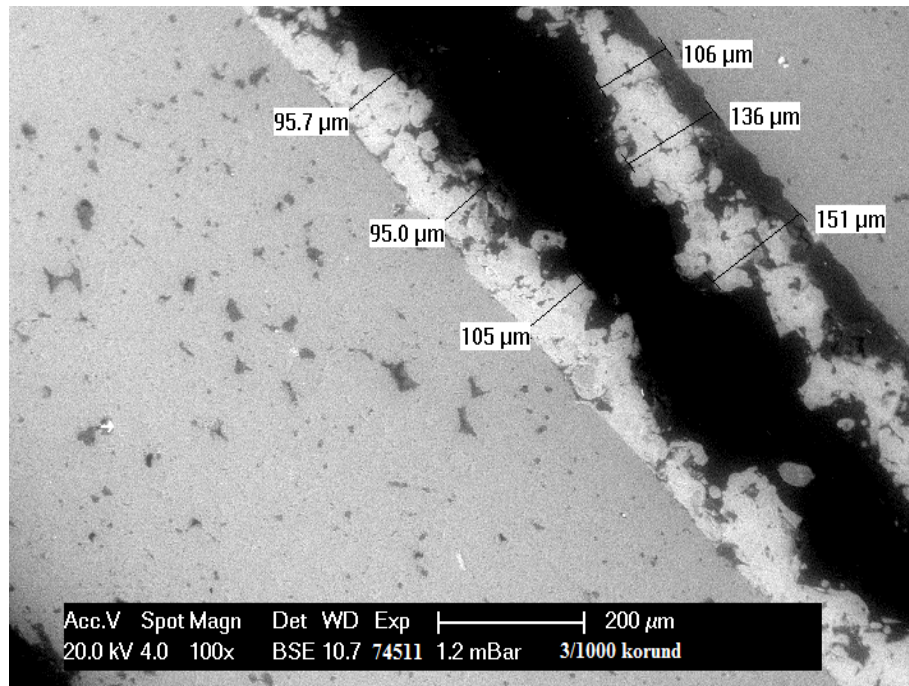
62. ábra: Ti6Al4V hordozóra felvitt 5/1000 °C üvegkerámia bevonat rétegvastagsága (röntgentomográfias és elektronmikroszkópos felvétel)



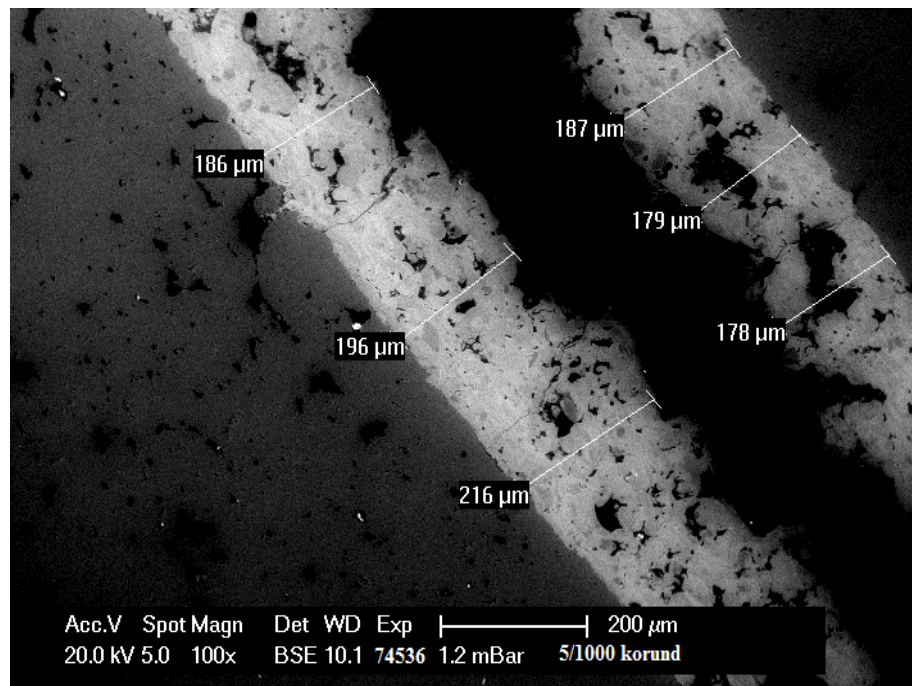
63. ábra: A 3/1000 °C üvegkerámiából saválló acél hordozóra készült bevonat rétegvastagsága



64. ábra: Az 5/1000 °C üvegkerámiából saválló acél hordozóra készült bevonat rétegvastagsága



65. ábra: A 3/1000 °C üvegkerámiából korund hordozóra készült bevonat rétegvastagsága



66. ábra: Az 5/1000 °C üvegkerámiából korund hordozóra készült bevonat rétegvastagsága



### 4.5.3. Bioaktivitás vizsgálat SBF-ben

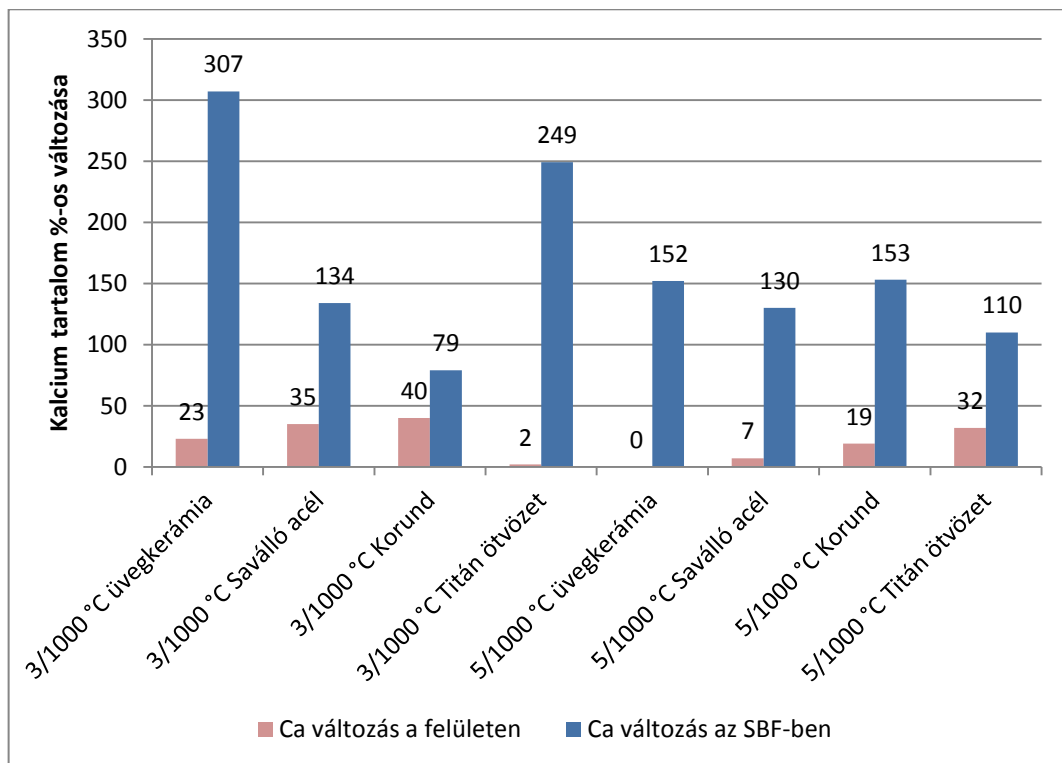
A bioaktivitás jellemzésére a plazmaszórással készített mintákat szimulált testfolyadékban kezeltem, és a 21 napos kezelés után röntgenfluoreszcens spektrométerrel (PANalytical MiniPal 4) mértem a testfolyadék kalcium- és foszfortartalmát. A kezelt minták felületén a kémiai összetétel változását pásztázó elektronmikroszkóppal, energiadiszperzív elemanalízissel határoztam meg.

A fehérjementesített (PTB) csont adalékkal (3/1000 °C) készült, kisebb porozitású,  $\beta$ -whitlockit, TTCP,  $\alpha$ -CaP<sub>2</sub>O<sub>6</sub>,  $\alpha$ -whitlockit és tridimit kristályos fázisokat tartalmazó bevonatnál a szimulált testfolyadékban való oldódási sebesség lassúbb, mint az eredeti tömbi anyagnál, de ezzel egyidejűleg a felületen gyorsabban nő a kalcium mennyisége (26. táblázat, 67. ábra). A PTB-vel adalékolt, saválló acél és korund hordozókra felvitt mintákban a röntgendiffrakciós felvétel (54. ábra) alapján megfigyelt  $\alpha$ -whitlockit fázis feltehetően hatékonyabban befolyásolja az oldódási sebességet. A titán ötvözetnél lassabban alakul ki a felületen a kalciumban gazdag réteg (a felületen 2%-os a kalcium mennyiségének a változása oldás után), de az oldódás viszont gyors (oldatban 249%-kal megnő a kalcium mennyisége).

A szinterelt állati csonttal (SBB) adalékolt (5/1000 °C) mintából előállított bevonatoknál sokkal lassúbb az oldódás, hasonló a tömbi anyagéhoz, és ezzel egyidejűleg a felületen is kisebb mértékben változik a kalcium mennyisége. Ezeknél a mintáknál a plazmaszóró rétegben röntgendiffrakciós fázisanalízissel nem mutatható ki az  $\alpha$ -whitlockit fázis.

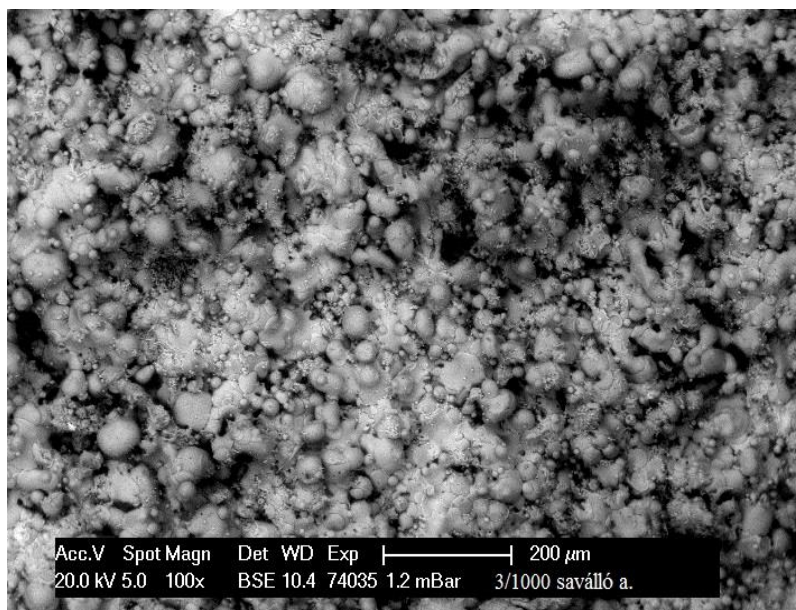
26. táblázat: A testfolyadék kalcium és foszfor tartalma és ezzel egyidejűleg a felületen képződött kalcium és foszfor mennyisége a különböző bevonatokon

Minta	Oldási idő (nap)	Felületen		SBF-ben	
		Ca (wt%)	P (wt%)	Ca (mg/l)	P (mg/l)
3/1000 °C üvegkerámia	-	36,89	12,61	100,2	31
	21	45,46	20,46	407,667	54,352
3/1000 °C Saválló acél	-	34,68	9,2	100,2	31
	21	46,84	15,68	234,01	42,151
3/1000 °C Korund	-	34,8	9,12	100,2	31
	21	48,59	16,03	178,895	35,696
3/1000 °C Titán ötvözet	-	32,15	8,46	100,2	31
	21	32,68	14,43	349,505	62,933
5/1000 °C üvegkerámia	-	35,9	13,06	100,2	31
	21	35,9	15,66	252,211	46,382
5/1000 °C Saválló acél	-	37,63	10	100,2	31
	21	40,4	12,52	230,097	39,499
5/1000 °C Korund	-	37,44	9,4	100,2	31
	21	44,67	15,7	253,202	40,291
5/1000 °C Titán ötvözet	-	31,73	9,31	100,2	31
	21	42	15,44	210,49	37,746

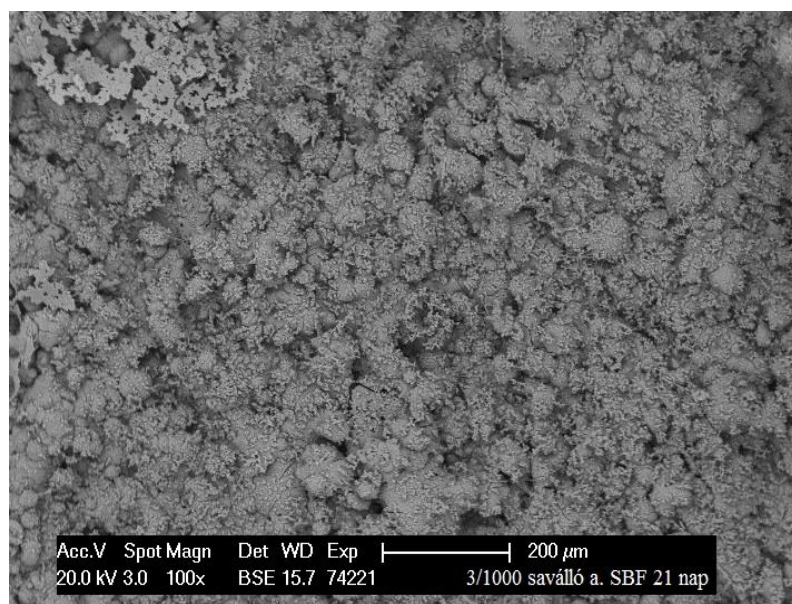


67. ábra: A kalciumtartalom %-os növekedése a felületen és a testfolyadékban 21 napos oldás után

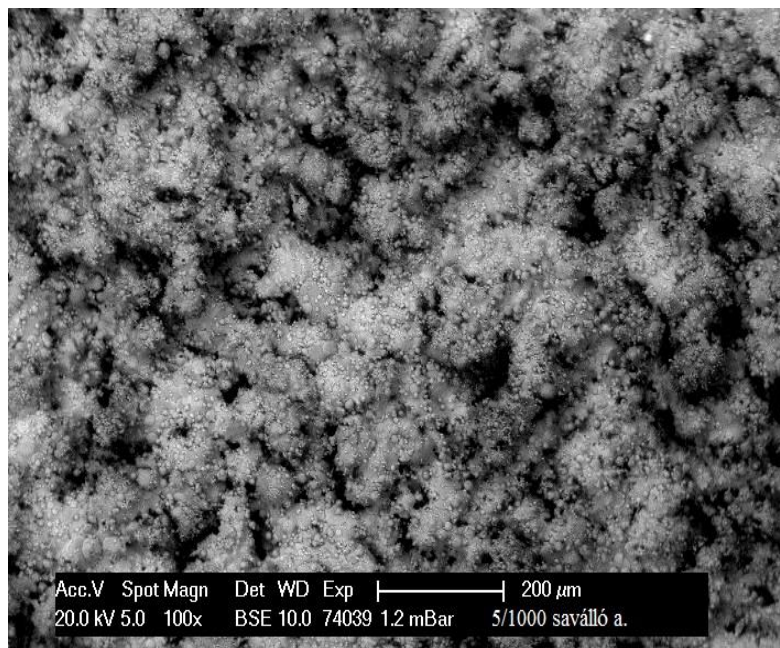
A szimulált testfolyadékos kezelés után a kalcium és a foszfor EDX elemeléssel meghatározott mennyisége a felületen minden bevonat esetében nő (67. ábra). Ezt a megfigyelést a pásztázó elektronmikroszkópos képeken is látható újonnan kialakult gömb alakú kalcium-foszfát kristályok is megerősítik (69., 71. ábra). A 21 napos SBF-es kezelés után sem sérültek, nem estek le a bevonatok a különböző hordozók felületéről.



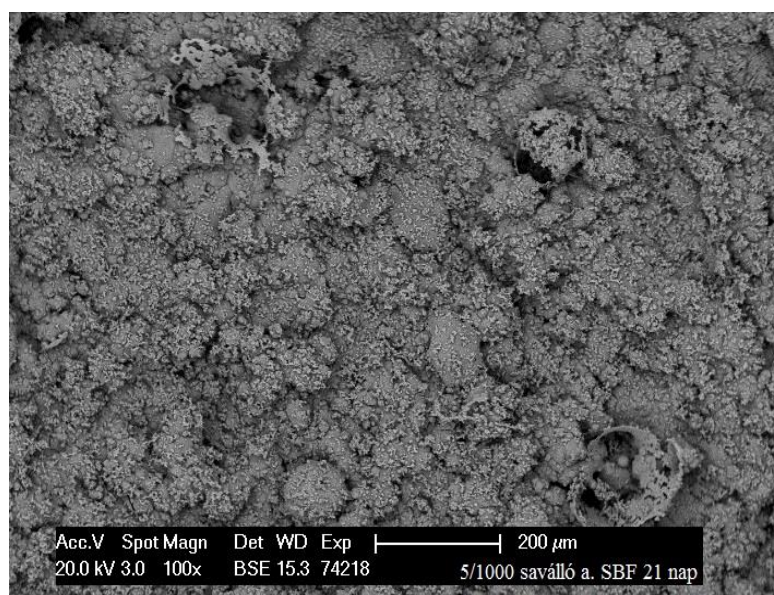
68. ábra: Saválló acél hordozóra felvitt 3/1000 °C bevonat SEM képe kezelés előtt



69. ábra: Saválló acél hordozóra felvitt 3/1000 °C bevonat SEM képe 21 napos kezelés után



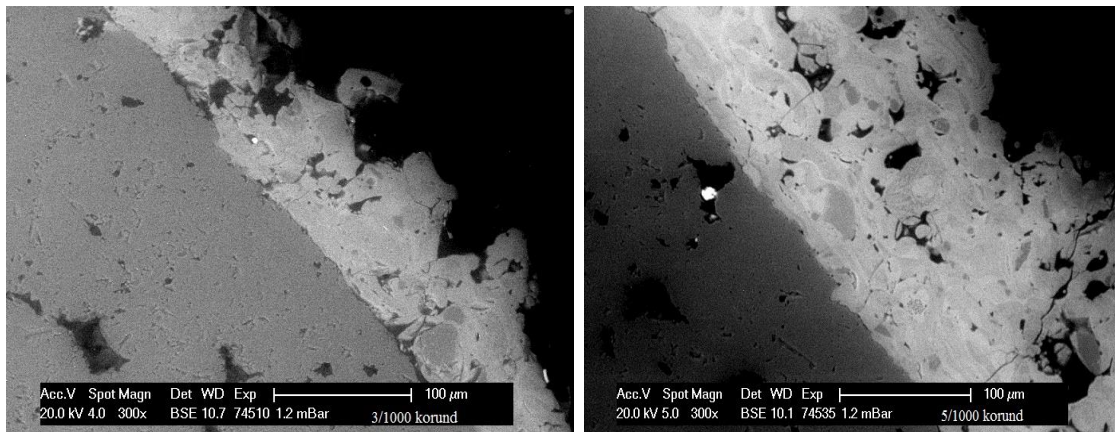
70. ábra: Saválló acél hordozóra felvitt 5/1000 °C bevonat SEM képe kezelés előtt



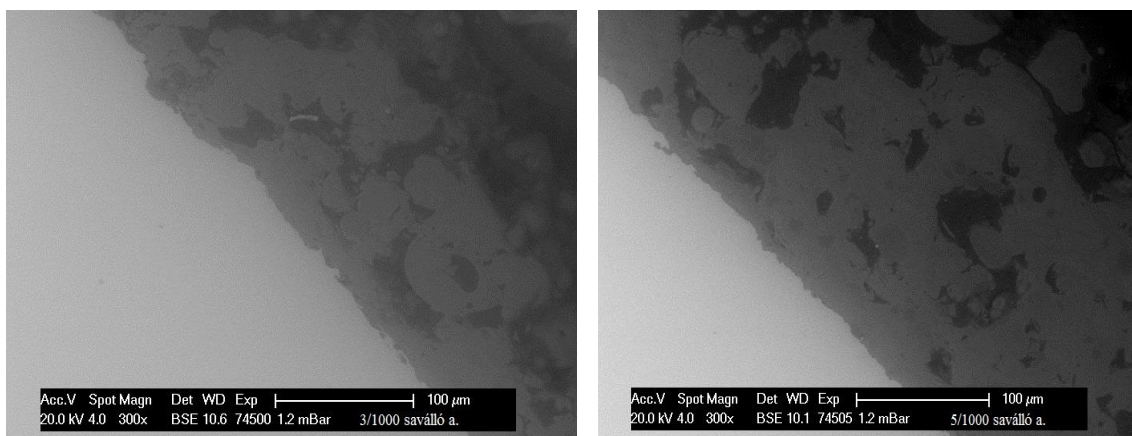
71. ábra: Saválló acél hordozóra felvitt 5/1000 °C bevonat SEM képe 21 napos kezelés után

#### 4.5.4. Határfelület vizsgálata

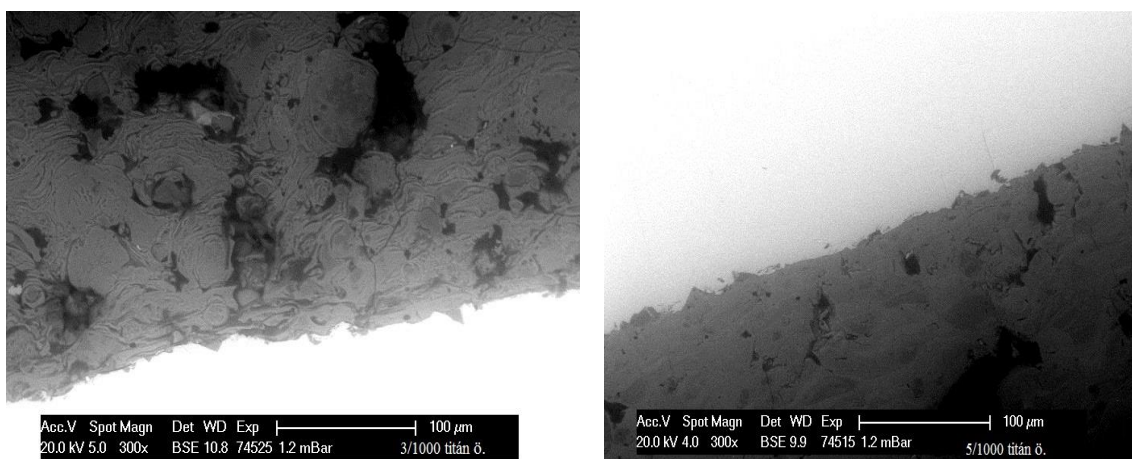
Keresztmetszeti csiszolatokon pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltam a hordozó és bevonat határfelületét (72-74. ábra). A plazmaszórt réteg külső felülete a plazmasugárban kialakuló erőteljesen turbulens áramlás miatt egyenetlen. A turbulens örvények esetenként a réteg keresztmetszeti csiszolatán is megfigyelhetők. Jól látható, ahogy az áramlás a lehűlés és megszilárdulás előtt örvénylő mozgásra kényszerítette a részecskéket. A határréteg adhéziósan, kémiai kötés nélkül kapcsolódik a hordozóhoz.



72. ábra: Korund hordozóra felvitt bevonatok (3/1000 és 5/1000 °C) keresztmetszeti csiszolatainak SEM felvételei



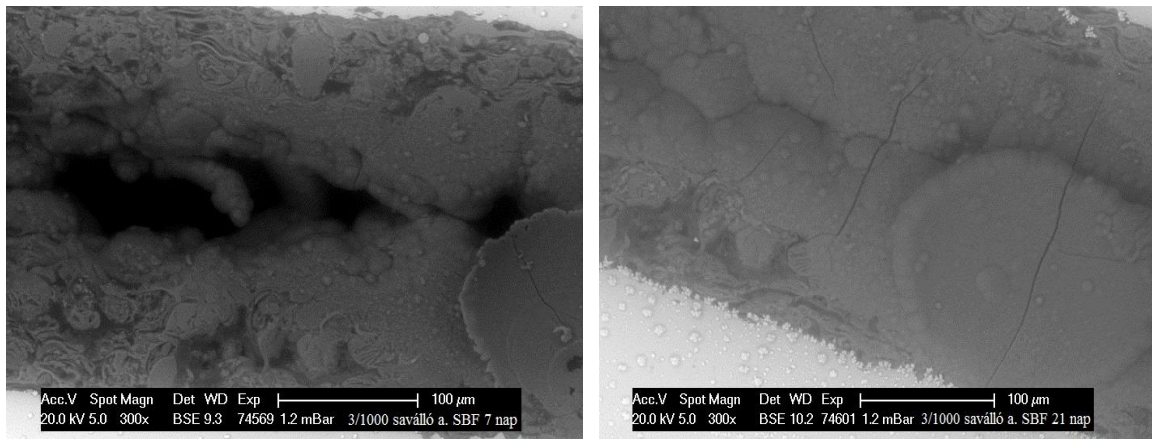
73. ábra: Saválló acél hordozóra felvitt bevonatok (3/1000 és 5/1000 °C) keresztmetszeti csiszolatainak SEM felvételei



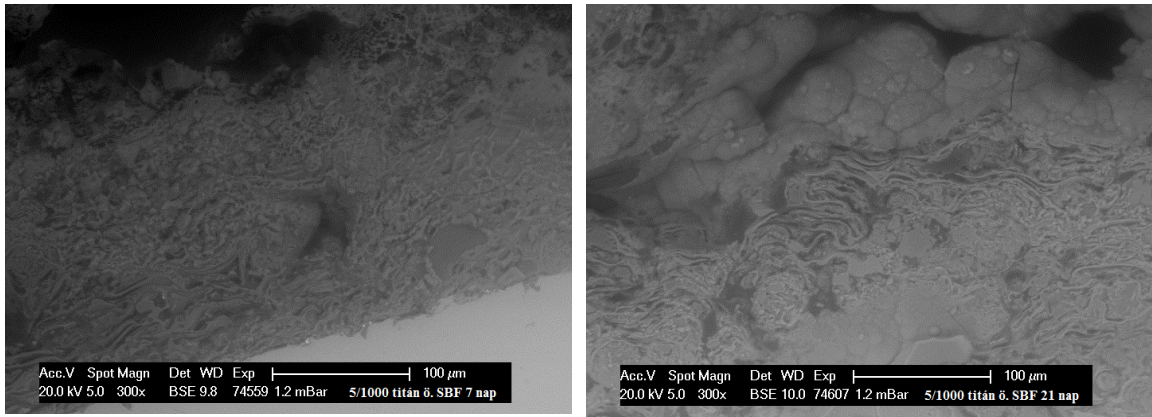
74. ábra: Titán ötvözet hordozóra felvitt bevonatok (3/1000 és 5/1000 °C) keresztmetszeti csiszolatainak SEM felvételei

A keresztmetszeti csiszolatokról készített felvételeken látható, hogy a korund hordozóra felvitt (72. ábra), - főként az 5/1000 °C jelű mintából készített - bevonatok megrepedeznek, amit a felületi elektronmikroszkópos képeken is láthatunk (57-58. ábra). Emellett a hordozó és a bevonat között a tapadás hézagmentes. A saválló acél hordozó keresztmetszeti csiszolatán a saválló acélnak a bevonatánál lényegesen nagyobb lineáris hőtágulási együtthatójából ( $\alpha=15,3 \cdot 10^{-6}$  1/K) adódóan a bevonatban nyomófeszültség keletkezhet, így nem jelentkeznek mikrorepedések, a bevonat hézag- és repedésmentesen kötődik a fémhez (73. ábra). A mintákban található üvegfázisénál ( $\alpha=10 \cdot 10^{-6}$  1/K) némileg kisebb hőtágulású ( $\alpha=9,1 \cdot 10^{-6}$  1/K) titán ötvözetnél a bevonatban keletkező húzófeszültségek az előkezelt állati csont adalékot tartalmazó (3/1000 °C) bevonatnál minimális mikrorepedés képződést eredményeznek, míg a másik adalék esetében ez a jelenség nem figyelhető meg (74. ábra). Ez adódhat a geometriából is, henger alakú alapfémén eltérő módon viselkedhet a bevonat, mint a sík felületen. Ezek alapján a saválló acél hordozóra sikerült a legjobb minőségű bevonatot készíteni.

Az elektronmikroszkópos vizsgálat után ezeket a csiszolatokat is szimulált testfolyadékban kezeltem 7 és 21 napig. A plazmaszórt bevonat és a hordozó közötti határfelület oldódását, valamint a morfológiai változásokat vizsgáltam.



75. ábra: Saválló acél hordozóra felvitt 3/1000 °C bevonat SEM felvétele 7 és 21 napos SBF kezelés után



**76. ábra:** Saválló acél hordozóra felvitt 5/1000 °C bevonat SEM felvétele 7 és 21 napos SBF kezelés után

A szimulált testfolyadékban kezelt mintákról készített elektronmikroszkópos képek alapján megállapítható (75-76. ábra), hogy a felületen itt is kialakul egy új kalcium-foszfát réteg, amely főként gömb alakú szemcsékből áll. A testfolyadékos kezelés hatására a képek alapján a kötés nem romlik. Az új réteg felületén, főként a nagyobb méretű kristályokban látható mikrorepedések a bioaktív bevonat és a szimulált testfolyadék közötti kölcsönhatásnak, a diffúzió révén lejátszódó kristálynövekedésnek, az ennek során keletkező rácshibáknak és feszültségeknek tulajdoníthatók ugyanúgy, mint a tömbi anyagoknál. Ahogy a reakció előrehalad, egyre több ion vándorol a felületre, ezzel mechanikai feszültséget gerjesztenek, ami az új rétegben mikrorepedések kialakulásához vezet (Gu et al., 2003).

## 5. ÖSSZEFOGLALÁS

A rendelkezésre álló szakirodalom feldolgozása és értékelése után kísérlettervet készítettem és meghatároztam a kutatás tárgyát képező anyagrendszereket. A kísérleteknél az alapanyagok egy részét speciálisan előkezelt állati csontokkal helyettesítettem. Az állati csontok alkalmazása a költségek csökkentése (Reagens minőségű hidroxipatit: 57 000Ft/25 g, marha ritka csont: 78 Ft/kg) és egy hulladék értékes biokerámiává alakítása mellett azzal az előnnyel jár, hogy e nyersanyag bizonyos előkészítésével az emberi csontok anyagával csaknem azonos összetételű és szerkezetű kalcium-foszfátok nyerhetők. Általában a bioüvegkerámiák előállításánál a bázisüveg többlépcsős kristályosításával állítják elő a bioaktív fázist, míg én kísérleteim során részben a bázisüveg kristályosításával, részben pedig az állati csont kezelésével nyert kalcium-foszfát adalékok bevitelével állítottam elő bioaktív anyagokat.

A kísérletek során állati csontok felhasználásával különböző kalcium-foszfát és wollasztonit kristályos fázisokat tartalmazó bioaktív üvegkerámiákat készítettem. Vizsgálataim célja, hogy a hagyományosan, a bázisüveg kristályosításával előállított apatit/wollasztonit tartalmú üvegkerámiáktól eltérően, a bázisüveghez különböző módon kezelt, ezáltal eltérő fázisösszetételű csontörlemények, illetve csapadékos módszerrel nyert hidroxipatit hozzáadásával megnöveljem a jelenlevő kalcium-foszfát kristályos fázisok mennyiségét és befolyásoljam az oldhatósági viselkedést. Célom tehát olyan bioaktív üvegkerámiák előállítása volt, ahol a kisméretű  $\beta$ -whitlockit és wollasztonit kristályokat tartalmazó üveges fázis köti össze a mesterséges hidroxipatit, illetve a csontörlemény nagyobb méretű szemcséit. Ezáltal a különböző felhasználási igényekhez jobban igazodó tulajdonságú, szabályozható minőségű bioüvegkerámiákat állítottam elő.

Megvizsgáltam az így kapott, különböző hőmérsékleteken hőkezelt anyagrendszerek fázisösszetételét, mikroszerkezetét, fizikai tulajdonságait és a végső felhasználást közelítő, szimulált testfolyadékban való viselkedését. Az eredmények alapján megállapítottam, hogy a hulladéknak tekintett állati csontok megfelelő előkészítésével és felhasználásával biokompatibilis és bioaktív anyag állítható elő. Ez egyúttal azt is jelenti, hogy a biokerámiák előállításához használt hidroxipatit költséges alapanyagait állati csont felhasználásával helyettesíthetők.



Az előkezelt állati csont hevítőkamrás röntgendiffrakciós vizsgálatával megállapítottam, hogy a bioaktivitás és oldhatóság szempontjából fontos  $\alpha$ -whitlockit 1430 °C fölött képződik. Igazoltam azt is, hogy a csapadékos módszerrel nyert hidroxiapatit oldhatósága a legkisebb, -kisebb, mint az állati csontból nyert hidroxiapatité, illetve az adalék nélküli bázisüvegé, - ezt követi a nagyobb oldhatóságú  $\beta$ -whitlockit és a sokkal nagyobb oldhatóságú  $\alpha$ -whitlockit. A három fázis eltérő oldódási sebességével sikerült tudatosan szabályozni az élő szervezetbe való kedvezőbb beépüléshez szükséges oldódást. Elektronmikroszkópos és röntgendiffrakciós vizsgálatokkal igazoltam, hogy szimulált testfolyadékban a bioüvegkerámiák felületén a jelenlevő kalcium-foszfát kristályos fázis/fázisok minőségétől függően megindul az apatitképződés, ami a bioaktivitás bizonyítéka. Ez a protézisek beépülése szempontjából elengedhetetlenül fontos folyamat.

A 4.1. fejezetben ismertetett módon vegyszerekből előállított fritthez a kristályos hidroxiapatit és whitlockit tartalom növelése érdekében különböző arányokban adagoltam természetes és mesterséges eredetű kalcium-foszfát adalékokat. A természetes eredetű kalcium-foszfát adalékokat tisztított, fehérjementesített és hőkezelt, döntő hányadban hidroxiapatitot tartalmazó marhalábszárcsont különböző hőmérsékletű égetésével állítottam elő. A csont adalékok kémiai összetételéből megállapítható, hogy a kalcium-oxid és foszfor-pentoxid mellett 1,2 m/m%-nál kisebb mennyiségben MgO és Na<sub>2</sub>O, 0,05 m/m%-nál kevesebb Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>, SrO, ZnO és Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> található bennük.

Az előkezelt (850 °C-on égetett) állati csont adalék kristályos fázisként hidroxiapatitot és karbonáthidroxiapatitot tartalmaz, míg a 965 °C-on ismételtlen hőkezelt adalékban már megjelenik és nagyobb hányadban lesz jelen a hidroxiapatit mellett a  $\beta$ -whitlockit. Kutatásom célja a hidroxiapatit és  $\beta$ -whitlockit mellett a metastabil  $\alpha$ -whitlockit előállítása volt, mert ennek a fázisnak a legjobb a biológiai lebonthatósága.

Az  $\alpha$ -whitlockit állati csontból való előállításának hőmérsékletét hevítőkamrás röntgendiffrakcióval határoztam meg. Megállapítottam, hogy 1430 °C-on már egyértelműen megjelenik az  $\alpha$ -whitlockit fázis, így a továbbiakban ezt az égetési hőmérsékletet alkalmaztam az  $\alpha$ -whitlockitot is tartalmazó adalék előállításához. Ezen a hőmérsékleten égetett állati csont fázisösszetételében a hidroxiapatit és  $\beta$ -whitlockit mellett megjelenik a gyors hűtésnek köszönhetően az  $\alpha$ -whitlockit, továbbá a nagy

hőmérsékleten kialakuló kalcium-foszfát módosulatok, mint például tetrakalcium-foszfát és az  $\alpha$ -CaP<sub>2</sub>O<sub>6</sub> is kimutatható kisebb mennyiségben. Ezek a kristályos fázisok nagymértékben befolyásolhatják a bioaktivitás szempontjából fontos oldódási sebességet.

A fritteléssel előállított bázisüvegben a bioaktív  $\beta$ -whitlockit és a mechanikai szilárdság növelése érdekében kristályosított wollasztont mellett különböző szilícium-dioxid módosulatok (kvarc, tridimit, krisztobalit) található nagyobb mennyiségben. A frittből készített referencia mintáknál és a fritthez különböző kalcium-foszfát adalékokat adva a különböző hőmérsékletű égetések után a fázisösszetételben minden mintánál megjelenik a pszeuwollasztont, valamint a mesterséges hidroxiapatitot tartalmazó 1. és 2. keveréknél a hidroxiapatit (1000 °C-on), továbbá az 1430 °C-on égetett csontőrlemény adalékkal készített 7. és 8. keveréknél az  $\alpha$ -whitlockit, tetrakalcium-foszfát és az  $\alpha$ -CaP<sub>2</sub>O<sub>6</sub>.

A mikroszerkezet vizsgálatával megállapítottam, hogy az adalékokban a kristályos fázisok mérete 0,5 és 3  $\mu$ m közötti, és a szemcsék mérete az égetési hőmérséklet növelésével növekszik. A 60 MPa nyomással hidraulikusan préselt, majd 1000, 1050 és 1100 °C-on hőkezelt üvegkerámiák viszonylag tömör szerkezetűek, látszólagos porozitásuk 0-26 V/V%. A porozitást, és ezáltal a testsűrűséget az adalékok fázisösszetétele kevésbé, míg azok szemcsemérete és mennyisége jelentősebben befolyásolja. A porozitás hatékonyabban az égetési hőmérséklet növelésével csökkenthető. Egyes esetekben (3-5. keverék és alapfritt) az 1100 °C-os égetéssel nagyon tömör, közel zérus porozitású termékeket tudtam előállítani.

A különböző összetételű üvegkerámiák mikrokeménységének összehasonlítása alapján az égetési hőmérséklet növelésével az 1. és 2. jelű (a legnagyobb méretű szemcséket, illetve szemcseaggregátumokat tartalmazó HAP adalékkal készített) minták kivételével minden esetben nő a keménység, ezáltal a kopásállóság is. A legnagyobb keménységértéket az 1000 és 1100 °C-on égetett mintáknál egyaránt az SBB adalékot tartalmazó 5. keverék esetében kaptam. A szimulált testfolyadékos kezelés hatására az üvegkerámiák felületének Vickers mikrokeménysége a képződő kisebb keménységű apatit rétegből adódóan csökken. A felületen képződő apatit réteg kristályosodásának sebességétől függően a legkisebb képződésű sebességű, finomabb szemcseméretű apatit

rétegnél jön létre a legnagyobb csökkenés. Az apatit réteg alatt elhelyezkedő üvegmátrix keménysége is kisebb mértékben csökken az oldódás következtében.

A mechanikai tulajdonságok szempontjából ugyancsak lényeges wollasztonit tartalmat vizsgálva megállapítható, hogy a legkevesebb wollasztonit az  $\alpha$ -whitlockitot tartalmazó mintákban, valamint az adalék nélküli alapfrittből készített hőkezelt próbatestekben található. A wollasztonit tartalom csökkenése legfeljebb a nyomószilárdságra volt hatással, viszont a hajlítószilárdságot érdemileg nem befolyásolta. A pszeudowollasztonit tartalom az égetési hőmérséklet növelésével nőtt, ennek hatására a hajlítószilárdság és nyomószilárdság értékekben is növekvő tendencia figyelhető meg. A hajlító és nyomószilárdság értékek összehasonlítása alapján megállapítható, hogy az égetési hőmérséklet növelésével mindkét szilárdság érték nő, a legnagyobb hajlítószilárdságot a nagy hőmérsékleten előállított HTSBB adalékkal készített mintáknál kaptam. Az alapfritthez különböző módon előkezelt állati csont őrleményt adva, mind az 1000 °C-os, mind pedig az 1100 °C-os hőkezeléssel az alapfrittnél nagyobb nyomószilárdságú termékeket kaptam. Ugyanakkor az 1100 °C-on történő hőkezelés közel kétszer nagyobb hajlítószilárdságot eredményez az állati csont adalékot tartalmazó mintáknál az adalék nélkülihez képest.

A kutatások során az élő szervezetben lejátszódó folyamatok modellezésére és a várható reakciók feltérképezésére szimulált testfolyadékot alkalmaztam. Vizsgáltam a különböző mintákból a szimulált testfolyadékban kioldódott kalcium és foszfor mennyiségét. A kioldódás vizsgálat során azt tapasztaltam, hogy az összetételen kívül az égetési hőmérséklet, ezáltal a porozitás is nagymértékben befolyásolja a szimulált testfolyadékban való viselkedést. Az 1100 °C-on előállított minták porozitása minimális, itt a kalcium- és foszforkioldódás is sokkal kisebb. A kisebb égetési hőmérsékleten előállított mintáknál (1000 °C) nagyobb oldódási sebességet figyelhetünk meg, 21 napos kezelési idő után minden mintából nagy mennyiségű kalcium oldódik ki, amely a testfolyadékkal reakcióba lépve egy új kalcium-foszfát réteget eredményez a felületen. A nagy hőmérsékleten égetett adalékon kívül mindegyik minta oldhatósága kisebb, mint a fritté. Az SBB-vel adalékolt minták oldhatósága sokkal kisebb határok között változik, mint a többi mintáé. A nagyon gyors oldódás nem jó (mint ahogy a nagyon lassú sem), mert nem tud az implantátum stabilan beépülni a szervezetbe.

A vizsgálatok alapján minden minta bioaktívnek tekinthető, mert lejátszódik a felületen az apatit képződés. A kapott eredmények alapján az 1000 °C-on égetett 25 m/m% PTB, illetve 25 m/m% SBB adalékot tartalmazó mintákat választottam ki arra, hogy fém- és kerámia hordozókra bevonatot készítek. Ezeket a bevonatokat plazmaszórással vittem fel a fém és kerámia felületekre.

A felhasználás fontos lépése a teherviselő fém- vagy műszaki kerámia protézis felületén a bioaktív üvegkerámia bevonat kialakítása. Megállapítottam, hogy az általam vizsgált különböző összetételű anyagokból plazmaszórással az adott hordozók felületén jó tapadású, megfelelő porozitású és szilárdságú réteg alakítható ki. Az így kialakított rétegek bioaktivitása azonos a tömbi anyagokéval.

A fázisösszetétel vizsgálat alapján az eredeti  $\beta$ -whitlockit, wollasztonit, pszeudowollasztonit, krisztobalit és kvarc kristályos fázisok közül a plazmaszórási folyamat nagy hőmérséklete miatt a bevonatokban a  $\beta$ -whitlockit és a wollasztonit mennyisége csökkent és nagy mennyiségű amorf/üveges fázis képződött. A kvarc és krisztobalit helyett a nagyobb kémiai ellenálló-képességű tridimit módosulat keletkezett. A mintákban megjelent a tetra-kalcium-foszfát,  $\alpha$ -CaP<sub>2</sub>O<sub>6</sub> és az  $\alpha$ -whitlockit is. Az előkezelt, fehérjementesített csonttal adalékolt bevonatban a  $\beta$ -whitlockit mellett tridimit, TTCP,  $\alpha$ -CaP<sub>2</sub>O<sub>6</sub>,  $\alpha$ -whitlockit és pszeudowollasztonit kristályos fázisok találhatóak. A szinterelt állati csonttal adalékolt bevonatban  $\beta$ -whitlockit és wollasztonit kíséretében tridimit, TTCP és  $\alpha$ -CaP<sub>2</sub>O<sub>6</sub> kristályos fázisok vannak jelen. A plazmaszórási folyamat nagy hőmérsékletén speciális kalcium-foszfát fázisok keletkezhetnek, az így kialakult fázisok (TTCP,  $\alpha$ -whitlockit) növelhetik a szimulált testfolyadékban való oldhatóságot.

Az elektronmikroszkópos vizsgálatok alapján a saválló acél, korund és titán ötvözet hordozókra felvitt bevonatok felülete nem teljesen tömör, 2-6 V/V% porozitással rendelkeznek. Ez a szervezetbe való beépülés szempontjából kedvező lehet, mert a testfolyadékok nagyobb felületen érintkeznek a bioaktív kerámiával és hamarabb végbemennek a beépülést segítő reakciók.

Az elektronmikroszkópos és röntgen-tomográfus képek alapján a különböző hordozókra készített bevonatok rétegvastagsága 115-266  $\mu$ m között változik. A bevonatok vastagsága erőteljesen függ a szórási folyamat körülményeitől.

---

A plazmaszórással előállított bevonatok és a hordozó közötti határfelület vizsgálata megmutatta, hogy az eltérő hőtágulási együttható miatt a korund hordozóra felvitt rétegekben repedések alakulnak ki. A titán hordozóra felvitt rétegek az összetételtől függően minimális mennyiségű mikrorepedést tartalmaznak, míg a saválló acél hordozóra felvitt rétegek repedésmentesek, a bevonat hézag- és repedésmentesen tapad a fémhez. Ezek a megfigyelések azt jelzik, hogy az anyagrendszerek tudatos tervezésével, a tulajdonságok összehangolásával megfelelő minőségű plazmaszórt bevonat állítható elő.

A plazmaszórt rétegek szimulált testfolyadékos kezelése nem rontja a bevonat és a hordozó közötti kötést, ugyanakkor a kémiai reakciók közben végbemenő térfogatváltozások felületi mikrorepedések kialakulásához vezethetnek. A plazmaszórt minták vizsgálata azt mutatja, hogy a korund hordozóra felvitt bevonatok megrepedeznek, a saválló acél hordozón a 3/1000 bevonat, a titán ötvözet hordozón az 5/1000 bevonat a kedvező, mert ezeknél a bevonatoknál a plazmaszórás után repedés nem keletkezett, a bioaktivitás vizsgálat után sem romlott a kötés és a felületükön elkezd kialakulni a hidroxipatit réteg (32-35%-kal nő a felületükön a kalcium mennyisége).

Kutatási eredményeim bizonyították, hogy a különböző módon előkezelt állati csontból nyert őrlemények alkalmasak bioüvegkerámiák előállítására. A bázisüveg frittchez való adalékolásukkal jobban szabályozható minőségű, az adott felhasználási célnak jobban megfelelő tulajdonságú, az élő szervezetbe kedvezőbben beépülő üvegkerámiák állíthatók elő.

## IRODALOMJEGYZÉK

- Babl, A.** (1989) Preinzipien und Verfachen zur Mikrokorngrössentestimmung. *Keramische Zeitschrift* 41, 10, 723-728
- Bahn, S. L.** (1966) Plaster: A bone substitute. *Oral Surg, Oral Med., Oral Pathol* 21, 672-681
- Bakó, Z.,** Kotsis, I. (1992) Composition of precipitated calcium phosphate ceramics. *Ceram Int* 18, 373-378
- Balázi, Cs.,** Wéber, F., Kövér, Zs., Horváth, E., Németh, Cs. (2007) Preparation of calcium-phosphate bioceramics from natural resources. *J Eu Cer Soc* 27, 1601-1606
- Beckham, C. A.,** Greenle, T. K., Crebo, A. R. (1971) Bone formation at ceramic implant interface. *Calc Tissue Res* 8, 165-171
- Ben-Nissan, B.,** Choi, A. H., Roest, R., Latella, B. A., Bendavis, A. (2015) Hydroxyapatite (Hap) for biomedical applications. *Woodhead Publishing Series in Biomaterials* 21-51
- Bhashar, S. N.,** Curtight, D. E., Knapp, M. J., Beasley, J. D., Perez, B. and Driskell, T. D. (1971) Tissue Reaction to Intrabony Ceramic Implants. *Oral Surg* 31, 282-289
- Bigal, F.,** Ghabat, P., Bambert, Boquet, G. (1982) An experimental study of ceramic implants in sheeps and clinical applications. 2. *Biosimp Lignano*
- Boch, P.,** Niepce, J-C. (2007) Ceramic Materials: Processes, Properties and Applications. *ISTE Ltd* 514-515
- Bodhak, S.,** Bose, S., Bandyopadhyay, A. (2011) Influence of MgO, SrO, and ZnO Dopants on Electro-Thermal Polarization Behavior and In Vitro Biological Properties of Hydroxyapatite Ceramics. *The American Ceramic Society* 1281-1288
- Bonfield, W.** and Lublinska, Z. B. (1991) High resolution microscopy of bone implant surface. *The Bone-Biomaterial Interface*, ed. J. E. Davies, Toronto University Press
- Bunte, M.,** Strunz, V., Gross, U. M., Brömer, H., Deutscher, K. (1977) Vergleichender Untersuchungen über die Haftung verschiedener Implantat materialen im Knochen. *Dtsch Zahnärztl Z.* 32, 825
- Carrodegua, R. G.,** De Aza, S. (2011)  $\alpha$ -Tricalcium phosphate: Synthesis, properties and biomedical application. *Acta Biomat* 7, 3536-3546
- Carter, C. B.,** Norton, M. G. (2007) Ceramic Materials/Science and engineering. *Springer*, 632-648
- Choi, J. M.,** Kim, H. E., Lee, I. S. (2000) Ion-beam-assisted deposition (IBAD) of hydroxyapatite coating layer on Ti-based metal substrate. *Biomaterials* 21, 469-73

- Cleries, L.,** Martinez, E., Fernandez-Pradas, J., Sardin, G., Esteve, J., Morenza, J. (2000) Mechanical properties of calcium phosphate coatings deposited by laser ablation. *Biomaterials* 21, 967–71
- Contoli, C.,** Krajeicki, A., Ravaglioli, A. (1982) Histocompatibility and biophysicochemistry of doped bioglass. 2. *Biosimp.* Lignano
- Daculsi, G.,** Laboux, O., Malard, O., Weiss, P. (2003) Current state of the art of biphasic calcium phosphate bioceramics. *J Mater Sci Mater Med* 14, 195–200
- De Aza, P. N.** (2006) Progress in bioceramic materials, Ceramics and composite materials. *Nova Science Publishers* 101-132
- De Groot, K.,** Geesink, R., Klein, C., Serekian, P. (2004) Plasma sprayed coatings of hydroxylapatite. *J Biomed Mater Res* 21, 1375–81
- Deligianni, D. D.,** Katsala, N. D., Koutsoukos, P. G., Missirlis, Y. F. (2001) Effect of surface roughness of hydroxyapatite on human bone marrowcell adhesion, proliferation, differentiation and detachment strength. *Biomaterials* 22, 87-96
- Dewez, J. L.,** Doren, A., Schneider Y. J. and Rouxhet, P. G. (1999) Competitive adsorption of proteins: key of the relationship between substratum surface properties and adhesion of epithelial cells. *Biomaterials* 20, 547-59
- Ding, S. J.** (2003) Properties and immersion behavior of magnetron-sputtered multilayered hydroxyapatite/titanium composite coatings. *Biomaterials* 24, 4233–8
- Dubok, V. A.** (2000) Bioceramics-Yesterday, Today, Tomorrow. *Powder Metall Met C* 39, 7-8
- Duma, Gy.** (1983) Zur Darstellung und Auswertung erhitzungsmikroskopischer Schmelzkurven. *Keramischer Zeitschrift* 35, 239-242
- Elmore, K. L.,** Farr, T. D. (1940) Equilibrium in the system calcium oxide-phosphorus pentoxide-water. *Ind Eng Chem* 32, 580-586
- Fujibayashi, S.,** Neo, M., Kim, H. M., Kokubo, T., Nakamura, T. (2003) Comparative study between in vivo bone ingrowth and in vitro apatite formation on Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub> glasses. *Biomaterials*, 24, 1349–1356
- Fujita, Y.,** Yamamuro, T., Nakamura, T., Kotani, S., Ohtsuki, C., Kokubo, T. (1991) The bonding behavior of calcite to bone. *J Biomed Mater Res* 25, 991–1003
- Fuller, R. A.,** Rosen, J. J. (1986) Az orvostudomány anyagai. *Tudomány* 12, 43
- Furkó, M.,** Balázs, K., Balázs, Cs. (2017) Comparative study on preparation and characterization of bioactive coatings for biomedical applications-a review on recent patents and literature. *Rev Adv Mater Sci* 48, 25-51
- Götz von Bernuth** (1988) Laser-Particle-Sizer „analysette 22”: Ein Labor-und Betriebsmessgarlat zur Messung von Partikelprössen-verteilungen an Mineralischen und Synthetischen Rohstoffen. *TIZ International Magazin für Verfakrenstechnik* 112, 5, 296-301

- Griss, P.**, Greenspan, D. C., Heimke, G., Krempien, B., Buchinger, R., Hench, L. L., Jentschura, G. (1976) Evaluation of a bioglass-coated Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> total hip prosthesis in sheep. *J Biomed Mater Res* 10, 511-518
- Groot, K.** (1982) Ceramics based on calciumphosphates. 2. *Biosimp*, Lignano
- Gross, K. A.**, Berndt, C. C. (1998) Thermal processing of hydroxyapatite for coating production. *J Biomed Mater Res* 39, 580-7
- Gu, Y. W.**, Khor, K. A., Cheang, P. (2003) In vitro studies of plasma-sprayed hydroxyapatite/Ti-6Al-4V composite coatings in simulated body fluid (SBF). *Biomaterials* 24, 1603-1611
- Guo, Y.**, Zhou, Y., Jia, D. (2008) Fabrication of hydroxycarbonate apatite coatings with hierarchically porous structures. *Acta Biomater* 4, 334-342
- Habibovic, P.**, Barrere, F., Blitterswijk, C. A., Groot, K., Layrolle, P. (2002) Biomimetic hydroxyapatite coating on metal implants. *J Am Ceram Soc* 85, 517-22
- Han, Y.**, Fu, T., Lu, J., Xu, K. (2000) Characterization and stability of hydroxyapatite coatings prepared by an electrodeposition and alkaline-treatment process. *J Biomed Mater Res* 54, 96-101
- Hayashi, K.**, Inadome, T., Tsumura, H., Nakashima, Y., Sugioka, Y. (1994) Effect of surface roughness of hydroxyapatite-coated titanium on the bone-implant interface shear strength. *Biomaterials* 15, 1187-1191
- Hench, L. L.** (1991) Bioceramics: From Concept to Clinic. *J Am Ceram Soc* 74, 1487
- Hench, L. L.** (2013) An Introduction to Bioceramics. *Imperial College Press*, London
- Hench, L. L.**, Paschall, H. A. (1973) Direct chemical bond of bioactive glass-ceramic materials to bone and muscle. *J Biomed Mater Res* 7, 25-42
- Hench, L. L.**, Splinter, R. J., Allen, W. C., Greenlee, J. T. K. (1972) Bonding mechanisms at the interface of ceramic prosthetic materials. *J Biomed Mater Res* 2, 117-141
- Hollis, J. M.**, Hofmann, O. E., Stewart, C. L., Flahiff, C. M. and Nelson, C. (1992) Effect of micromotion on ingrowth into porous coated implants using a transcortical model. *Fourth World Biomaterials Congress*, Berlin, 258
- Hott, M.**, Noel, B., Bernache, D., Rey, C. and Marie, P. J. (1997) Proliferation and differentiation of human trabecular osteoblastic cells on hydroxyapatite. *J Biomed Mater Res* 37, 508-516
- Höland, W.**, Beall, G. (2002) Glass-ceramic technology. *J Am Ceram Soc*, Westerville, 145-156
- Hulbert, S. F.** (1982) History of bioceramics. 2. *Biosimp*, Lignano
- Jacobs, H. G.** (1983) Kalziumphosphate-Keramik. *Dtsch. zahnärztl.* 38, 89
- Jazi, H. S.** (2012) Advanced plasma spray applications. *InTech* 97-146



- John, A.,** Nair, M. B., Varma, H. K., Bernhardt, A., Gelinsky, M. (2008) Biodegradation and cytocompatibility studies of a triphasic ceramic coated porous hydroxyapatite for bone substitute applications. *Int J Appl Ceram Tec* 5, 11-19
- Jones, J. R.** (2013) Review of bioactive glass: From Hench to hybrids. *Acta Biomater* 9, 4457–4486
- Joschek, S.,** Nies, B., Krotz, R., Göpferich, A. (2000) Chemical and physicochemical characterization of porous hydroxyapatite ceramics made of natural bone. *Biomaterilas* 21, 1645-1658
- Kaciulis, S.,** Mattogno, G., Napoli, A., Bemporad, E., Ferrari, F., Montenero, A., Gnappi, G. (1998) Surface analysis of biocompatible coatings on titanium. *J Electron Spectroscs* 95, 61–69
- Kim, H. M.,** Miyaji, F., Kokubo, T., Ohtsuki, C., Nakamura, T. (1995) Bioactivity of Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub> glasses. *J Am Ceram Soc* 78, 2405–2411
- Kokubo, T.** (2008) Bioceramics and their clinical applications. *CRC Press*, Cambridge
- Kokubo, T.,** Ito, S., Huang, Z. T., Hayashi, T., Sakka, S., Kitsugi, T. and Yamamuro, T. (1990) Ca, P-rich layer formed on high-strength bioactive glass-ceramic –AW. *J Biomed Mater Res* 24, 331-343
- Kokubo, T.,** Ito, S., Huang, Z. T., Hayashi, T., Sakka, S., Kitsugi, T., Yamamuro, T. (1990b) Ca, P-rich layer formed on high-strength bioactive glass-ceramic A-W. *J Biomed Mater Res* 24, 331–343
- Kokubo, T.,** Kushitani, H., Ohtsuki, C., Sakka, S. and Yamamuro, T. (1992) Chemical reaction of bioactive glass and glass-ceramics with a simulated body fluid. *J Mater Sci Mater Med* 3, 79-83
- Kokubo, T.,** Kushitani, H., Sakka, S., Kitsugi, T. and Yamamuro, T. (1990) Solutions able to reproduce in vivo surface-structure changes in bioactive glass-ceramic A-W. *J Biomed Mater Res* 24, 721-734
- Kokubo, T.,** Kushitani, H., Sakka, S., Kitsugi, T., Yamamuro, T. (1990c) Solutions able to reproduce in vivo surface-structure changes in bioactive glass-ceramic A-W. *J Biomed Mater Res* 24, 721–734
- Kostorz, G.** (1989) High-tech ceramics. *Academic Press*, Harcourt Brace Jovanovich, Publishers London 62
- Kotani, S.,** Fujita, Y., Kitsugi, T., Nakamura, T., Yamamuro, T., Ohtsuki, C., Kokubo, T. (1991) Bone bonding mechanism of beta-tricalcium phosphate. *J Biomed Mater Res* 25, 1303–1315
- Kristóf, J.** (2000) Kémiai analízis II., *Veszprémi Egyetemi Kiadó*, Veszprém
- Lawn, B. R.** (1983) Physics of fracture. *J Am Ceram Soc* 66 (2), 83-91

- Lee, K-Y.,** Park, M., Kim, H. M., Lim, J. Y., Chun, H. J., Kim, H., Moon, S. H. (2006) Ceramic bioactivity: progresses, challenges and perspectives. *Biomed Mater* 1(2), R31-R37
- Lendtodd, J.** (1980) Einführung und Standortbestimmung zur Implantologie. In *Franke: Der heutige Stand der Implantologie*. Hanser, München
- Levingstone, T. J.,** Ardhaoui, M., Benyounis, K., Looney, L., Stokes, J. T. (2015) Plasma sprayed hydroxyapatite coatings: Understanding process relationships using design of experiment analysis. *Surf Coat Tech* 283, 29-36
- Li, O.,** Ohtsuki, C., Kokubo, T., Nakanishi, K., Soga, N., Nakamura, T., Yamamuro, T. (1992) Apatite formation induced on silica gel in a simulated body fluid. *J Am Ceram Soc* 75, 2094–2097
- Li, P.,** Groot, K., Kokubo, T. (1996) Bioactive  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2\text{TiO}_2$  composite coating prepared by sol-gel process. *J Sol-Gel Sci Techn* 7, 27–34
- Li, P.,** Ohtsuki, C., Kokubo, T., Nakanishi, K., Soga, N., De Groot, K. (1994) The role of hydrated silica, titania and alumina in inducing apatite on implants. *J Biomed Mater Res*, 28, 7–15
- Li, Y.,** Weng, W., Tam, K. C. (2007) Novel highly biodegradable biphasic tricalcium phosphates composed by  $\alpha$ -tricalcium phosphate and  $\beta$ -tricalcium phosphate. *Acta Biomater* 3, 251–254
- Maire, E.,** Merle, P., Peix, G., Baruchel, J., Buffiere, J-Y. (2000) X-Ray Tomography in Material Science Paperback. *Hermes Science Publications*
- Massera, J.,** Fagerlund, S., Hupa, L., Hupa, M. (2012) Crystallization Mechanism of the Bioactive Glasses, 45S5 and S53P4. *J Am Ceram Soc* 95, 607-613
- Mathew, M.,** Schroeder, L. W., Dickens, B., Brown, W. E. (1977) The crystal structure of  $\alpha$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . *Acta Crystallogr, Sect B: Struct Sci* B33, 1325–33
- Mayer, Á.** (2008) A végtagpótlás története a kezdetektől napjainkig. *Mozaik História* 637–640
- Mckee, M. D.,** Nanci, A. (1993) Ultrastructural cytochemical and immunocytochemical studies on bone and its interfaces. *Cells and Materials* 3, 219-243
- Meiszterics, A.** (2011) Bioaktív kalciumtartalmú gél- és kerámia rendszerek című PhD értekezés. *ELTE*, Budapest
- Michieli, S.,** Bockros, J., Haubald, A., Freeman, S. S., Lealice, D., Pizziferrato, A. (1980) Mit pyrolytischer Kohle überzogene Metallimplantate. *Dtsch Zahnärztl. Prax*, 31, 492
- Miyazaki, T.,** Kim, H. M., Kokubo, T., Kato, H., Nakamura, T. (2001a) Induction and acceleration of bonelike apatite formation on tantalum oxide gel in simulated body fluid. *J Sol-Gel Sci Techn* 21, 83–88

- Miyazaki, T.,** Kim, H. M., Kokubo, T., Ohtsuki, C., Kato, H., Nakamura, T. (2001b) Apatite forming ability of niobium oxide gels in a simulated body fluid. *J Ceram Soc Jpn* 109, 929–933
- Mohseni, E.,** Zalnezhad, E., Bushroa, A. R. (2014) Comparative investigation on the adhesion of hydroxyapatite coating on Ti-6Al-4V implant: A review paper. *Int J Adhes Adhes* 48, 238-257
- Murugan, R.,** Ramakrishna, S., Panduranga, Rao K. (2006) Nanoporous hydroxy-carbonate apatite scaffold made of natural bone. *Mater Lett* 60, 2844–2847
- Nandi, S. K.,** Kundu, B., Mukherjee, J., Mahato, A., Datta, S., Balla, V. K. (2015) Converted marine coral hydroxyapatite implants with growth factors: In vivo bone regeneration. *Mat Scie Eng C* 49, 816-823
- Nayak, Y.,** Rana, R., Pratihari, S., Bhattacharyya, S. (2008) Low-temperature processing of dense hydroxyapatite-zirconia composites. *Int J Appl Ceram Techn* 5, 29-36
- Nimkerdphol, A. R.,** Otsuka, Y., Mutoh, Y. (2014) Effect of dissolution/precipitation on the residual stress redistribution of plasma-sprayed hydroxyapatite coating on titanium substrate in simulated body fluid (SBF). *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials* 36, 98-108
- Novitskaya, E.,** Chen, P-Y., Lee, S., Castro-Ceseña, A., Hirata, G., Lubarda, V. A., McKittrick, J. (2011) Anisotropy in the compressive mechanical properties of bovine cortical bone and the mineral and protein constituents. *Acta Biomater* 7, 3170-3177
- Oyane, A.,** Kim, H. M., Furuya, T., Kokubo, T., Miyazaki, T. and Nakamura, T. (2003) Preparation and assessment of revised simulated body fluid. *J Biomed Mater Res* 65A, 188-195
- Perugini, G.,** Sandrolini-Gortesi, S., Sandrolini-Gortesi, A., Sartori, F. S. (1982) Ceramizing of Metallic Arthroprostheses by Plasma Spray Technique: On the Experimental Ceramizing by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub> Graded Coating Structures. 2. *Biosomp*. Lignano
- Pillar, R.,** Deporter, D. and Watson, P. (1995) Tissue-implant interface: micromovements effects. *Advances in Science and Technology, Materials in Clinical Applications* 12, ed. P. Vincenzini, Faenza Techna
- Piotrowski, G.,** Hench, L. L, Allen, W. C., Miller, G. J. (1975) Mechanical studies of bone bioglass interfacial bond. *J Biomed Mater Res* 9, 47-61
- Pozsgai, I.** (2016) Képkötés, kémiai analízis és szerkezeti vizsgálat a korszerű pásztázó elektronmikroszkópiában. *Typotex*, Budapest
- Rakmae, S.,** Ruksakulpiwat, Y., Sutapun, W., Suppakarn, N. (2012) Effect of silane coupling agent treated bovine bone based carbonated hydroxyapatite on in vitro degradation behavior and bioactivity of PLA composites. *Mat Scie Eng C* 32, 1428-1436

- Ravaglioli, A.,** Krajewski, A. (1992) Bioceramics and the human body. *Elsevier Applied Science*, London and New York, 1-16
- Rehman, I.,** Smith, R., Hench, L. L., Bonfield, W. (1994) FT-Raman spectroscopic analysis of natural bones and their comparison with bioactive glasses and hydroxyapatite. *Bioceramics* 7, 79-84
- Samavedi, S.,** Whittington, A. R., Goldstein, A. S. (2013) Calcium phosphate ceramics in bone tissue engineering: A review of properties and their influence on cell behavior. *Acta Biomater* 9, 8037-8045
- Schneider, S. J.** (1991) Ceramics and glasses. *ASM International*, 1007-1013
- Shelton, R. M.,** Rasmussen, A. C., Davies, J. E. (1988) Protein adsorption at the interface between charged polymer substrate and migrating osteoblasts. *Biomaterials* 9, 24-29
- Singh, D.,** de la Cinta Lorenzo-Martin, M., Routbort, J. L., Gutiérrez-Mora, F., Case, E. D. (2005) Plastic deformation of hydroxyapatites and its application to joining. *Int J App Cer Techn* 2, 247-255
- Stanley, H. R.,** Hench, L. L., Going, R., Bennett, C., Chellemi, S. J., King, C. (1976) The implantation of natural form bioglasses in baboons - a preliminary report. *Oral Surg Oral Med Oral Pathol* 42, 339-56
- Strunz, V.,** Bunte, M., Gross, U. M., Manner, K., Brömer, H., Deutscher, K. (1978) Beschichtung von Metallimplantaten mit bioaktiver Glazkeramik Cerevital. *Dtsch Zahnärztl.* 33, 862
- Sureshbabu, S.,** Komath, M., Varma, H. K. (2012) In Situ Formation of Hydroxyapatite - Alpha Tricalcium Phosphate Biphasic Ceramics with Higher Strength and Bioactivity. *J Am Ceram Soc*, 95, 915-924
- Swiecki, Z.,** Michalska, G., Bieniek, J. (1979) Bioceramics for orthopedic purposes, II. The ceramic materials. *Szklo Ceramica* 30
- Talbert, C.D.** (1969) Master thesis, *Clemson University*, Clemson, South Carolina
- Tamás, F.** (1970) Szilikátipari laboratóriumi vizsgálatok. *Műszaki Könyvkiadó*, Budapest
- Tanahashi, M.,** Matsuda, T. (1997) Surface functional group dependence on apatite formation on self-assembled monolayers in a simulated body fluid. *J Biomed Mater Res*, 34, 305–315
- Topazian, R. G.,** Hammer, W. B., Talbert, C. D., Hulbert, S. F. (1972) The use of ceramics in augmentation and replacement of portions of the mandible. *J Biomed Mater Res Symposium* 2, 311-332
- Uchida, M.,** Kim, H. M., Kokubo, T., Nakamura, T. (2001) Bonelike apatite formation induced on zirconia gel in simulated body fluid and its modified solutions. *J Am Ceram Soc* 84, 2041–2044

- Vahabzadeh, S.,** Roy, M., Bandyopadhyay, A., Bose, S. (2015) Phase stability and biological property evaluation of plasma sprayed hydroxyapatite coatings for orthopedic and dental applications. *Acta Biomater* 14, 47-55
- Vallet-Regí, M.** (2001) Ceramics for medical applications. *J Chem Soc Dalton Trans* 97
- Vallet-Regí, M.** and Gonza'lez-Calbet, J. (2004) Calcium phosphates in substitution of bone tissue. *Prog Solid State Chem* 32, 1-314
- Weinstei, A.,** Cook, S. D., Anderson, R. (1982) An evaluation of ITI carbon and coated and uncoated porous titanium implants. 2. *Biosimp*, Lignano
- White, A. A.,** Best, S. M. (2007) Hydroxyapatite-carbon nanotube composites for biomedical applications: A Review. *Int J Appl Ceram Techn* 4 [1] 1-13
- Wie, H.,** Herø, H., Solheim, T. (1998) Hot isostatic pressing-processed hydroxyapatitecoated titanium implants: light microscopic and scanning electron microscopy investigations. *The International Journal of Oral & Maxillofacial Implants* 13, 837
- Williams, D. F.** (1976) Biomaterials and Bioeompatibility. *Med Progr Technol* 4, 31
- Wiltfang, J.,** Merten, H. A., Schlegel, K. A., Schultze-Mosgau, S., Kloss, F. R., Rupprecht, S., Kessler, P. (2002) Degradation characteristics of alpha and beta tricalcium phosphate (TCP) in minipigs. *J Biomed Mater Res* 63, 115–121
- Woldseth, R.** (1973) X-ray energy spectrometry. *Keve Corporation*
- Xue, W.,** Liu, X., Zheng, X., Ding, C. (2005) Dissolution and mineralization of plasma-sprayed wollastonite coatings with different crystallinity. *Surf Coat Tech* 200, 2420-2427
- Yashima, M.,** Sakai, A., Kamiyama, T., Hoshikawa, A. (2003) Crystal structure analysis of  $\beta$ -tricalcium phosphate  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  by neutro powder diffraction. *J Solid State Chem* 175, 272–7
- Yoganand, C. P.,** Selvarajan, V., Cannillo, V., Sola, A., Roumeli, E., Goudouri, O. M., Paraskevopoulos, K. M., Rouabhia, M. (2010) Characterization and in vitro-bioactivity of natural hydroxyapatite based bio-glass-ceramics synthesized by thermal plasma processing. *Ceram Int* 36, 1757-1766
- Yoganand, C. P.,** Selvarajan, V., Wu, J., Xue, D. (2009) Processing of bovine hydroxyapatite (HA) powders and synthesis of calcium phosphate silicate glass ceramics using DC thermal plasma torch. *Vacuum* 83, 319-325
- Yoshinari, M.,** Ohtsuka, Y., Dérand, T. (1994) Thin hydroxyapatite coating produced by the ion beam dynamic mixing method. *Biomaterials* 15, 529–535
- Zeibig, A.** (1982) Bioceramics an example of the innovative potential for advanced technical ceramics. *Ber DKG* 4, 242

---

## TÉZISPONTOK

- 1.) Természetes alapanyagból állítottam elő két- és többfázisú bioanyagokat. A fehérjementesített előkezelt állati csontban az amorf fázis mellett főként hidroxiapatit (77,83 m/m%) és kisebb mennyiségben karbonát-hidroxiapatit (3,77 m/m%) van jelen. A mesterséges hidroxiapatitnál szükséges 700-800 °C-nál nagyobb hőmérsékleten, 965 °C-on állítható elő a nagyobb  $\beta$ -whitlockit (71,6 m/m%) és kisebb hidroxiapatit (1,8 m/m%) tartalmú anyag. Ugyancsak magasabb hőmérsékleten (1430 °C) való égetéssel és gyors hűtéssel állítható elő állati csontból a nagyobb mennyiségű (33,8 m/m%)  $\alpha$ -whitlockitot tartalmazó anyag.
- 2.) A mesterséges hidroxiapatit-hoz hasonlóan az állati csontban található amorf, rosszul kristályosodott hidroxiapatit is ~ 400°C-ra hevítve kristályosodik.
- 3.) Az üvegkerámiák porozitását az adalékok fázisösszetétele kevésbé, míg azok szemcsemérete és mennyisége jelentősebben befolyásolja. A porozitás leghatékonyabban az égetési hőmérséklet növelésével csökkenthető. Előkezelt vagy szinterelt állati csont adalékokkal készített üvegkerámiák 1100 °C-os égetésével közel zérus porozitású termék állítható elő.
- 4.) A mesterségesen előállított durvább szemcseméretű hidroxiapatit oldhatósága kisebb és az oldási idő függvényében kevésbé változik, mint az adott állati csont adalékoké. A szimulált testfolyadékban 21 napig kezelt, különböző hőmérsékleten égetett mintákból kioldódó kalcium mennyisége az égetési hőmérséklet növelésével (a porozitás csökkenésével) csökken.
- 5.) Az előkezelt (PTB) és a szinterelt (SBB) állati csont adalékokkal készített üvegkerámiák 1000-1100°C-os égetésével a szokásos oldódási sebességű bioüvegkerámiák állíthatók elő, míg az  $\alpha$ -whitlockit tartalmú (HTSBB) adalékkal gyorsabban oldódó bioanyagot kapunk.

- 6.) A szimulált testfolyadékös kezelés hatására a fő tömegében  $\beta$ -whitlockitot tartalmazó SBB adalék esetében hasonlóan a hidroxipapatitot tartalmazó mintákhoz nagyobb átlagos szemcseméretű inhomogén szemcseméret eloszlású apatit keletkezik a felületen, míg a nagyobb oldódási sebességű  $\alpha$ -whitlockit fázist tartalmazó HTSBB adaléknál az újonnan keletkező rétegben kisebb méretű, közel homodiszperz apatit szemcsék képződnek, ami arra utal, hogy az újonnan képződő apatit kristályosodási sebessége hidroxipapatitból,  $\beta$ -whitlockitból gyorsabb, mint az  $\alpha$ -fázisból.
- 7.) A szimulált testfolyadékös kezelés hatására az üvegkerámiák felületének Vickers mikrokeménysége a képződő kisebb keménységű apatit rétegből adódóan csökken. A felületen képződő apatit réteg kristályosodásának sebességétől függően a legkisebb képződésű sebességű, finomabb szemcseméretű apatit rétegnél jön létre a legnagyobb csökkenés. Az apatit réteg alatt elhelyezkedő üvegmátrix keménysége is kisebb mértékben csökken az oldódás következtében.
- 8.) Az adalékokkal és az égetési hőmérséklettel változtatható az üvegkerámiák szilárdsága. Az égetési hőmérséklet növelésével nő a szilárdság, és az 1100°C-on hőkezelt, SBB (6/1100 °C, 87,76 MPa) és HTSBB (8/1100 °C, 88,30 MPa) adalékot tartalmazó, közel zérus porozitású termékek hajlítoszilárdsága a tömör csontokéhoz hasonló, és nagyobb a biokerámiákra jellemző értéknél. Az említett minták hajlítoszilárdsága közel kétszer nagyobb, mint az adalék nélküli frittből készített, azonos hőmérsékleten égetett mintáké (41,41 MPa).
- 9.) A plazmaszórással titán ötvözet és saválló acél felületére jól kötődő réteg alakítható ki az állati csont adalékokkal előállított bio-üvegkerámiákból, és a kapott rétegek bioaktivitása azonos a tömbi anyagokéval.

---

## THESIS STATEMENTS

- 1.) Two- and multiphase biomaterials were produced from natural raw materials. Besides of an amorphous phase, the pre-treated, protein-free animal bone contains mainly hydroxyapatite (77.83 wt%), and less amount of carbonate-hydroxyapatite (3.77 wt%). A material containing higher amount (71.6 wt%)  $\beta$ -whitlockite and less (1.8 wt%) hydroxyapatite is obtained at 965 °C, which is higher than the temperature required by the artificial hydroxyapatite (700-800 °C). Moreover a material containing higher amount (33.8 wt%) of  $\alpha$ -whitlockite is obtained from animal bones at a heat treatment of even higher temperature (1430 °C) and rapid cooling.
- 2.) Similarly to the hydroxyapatite obtained by wet chemical synthesis, the amorphous, poorly crystallized hydroxyapatite of animal bones will also crystallize when heated to about 400 °C.
- 3.) Porosity of glass ceramics is strongly influenced by the grain size and quantity of additives, while the phase composition of additives has less effect to the porosity. Most significant decrease of porosity is obtained by increasing the temperature of heat treatment. Zero porosity products are obtained by an 1100 °C sintering of glass ceramics produced from pre-treated or sintered animal bones.
- 4.) Solubility as well as time dependent changes of solubility of hydroxyapatite obtained by wet chemical synthesis are lower, than the solubility of animal bone additives. Amount of calcium dissolved from samples after 21 days submersion into simulated body fluids is decreasing as a function of sintering temperature (decreasing porosity).
- 5.) Sintering of pre-treated (PTB) and sintered (SBB) animal bone additives containing samples at 1000-1100 °C temperature produces bioceramics having the usual dissolution rate. However the additives containing  $\alpha$ -whitlockite (HTSBB) give faster dissolving biomaterials.



- 6.) In line with the hydroxyapatite containing samples, simulated body fluid treatment of the SBB additive containing mainly  $\beta$ -whitlockite results in an apatite formation of higher particle size and wider size distribution on the surface. Smaller and nearly uniform sized apatite particles are formed on the new surface layer of  $\alpha$ -whitlockite containing HTSBB additive. In contrast to the alpha phase, this observation confirms a higher crystallization rate of newly formed apatite from  $\beta$ -whitlockite.
- 7.) The thin apatite layer being formed during the SBF-treatment decreases the Vickers micro-hardness of glass ceramics. The highest decrease is observed at the lowest formation rate, fine grained apatite layer. Due to the dissolution, hardness of glass matrix under the apatite layer will also slightly decrease.
- 8.) Strength of glass ceramics can be controlled by the additives and the sintering temperature. Higher mechanical strength is obtained by increasing the sintering temperature. Flexural strength of near-zero porosity glass ceramics containing SBB (6/1100 °C, 87.76 MPa) and HTSBB (8/1100 °C, 88.30 MPa) is similar to the dense bones, and it is much higher than the respective values of traditional bioceramics. Bending strength of these samples is almost two times higher as compared to additive-free samples sintered at identical temperatures (41.41 MPa).
- 9.) Plasma spraying of bio-glass ceramics containing animal bone additives onto the surface of titanium alloy and stainless steel substrates result in layers of good adhesion, appropriate porosity, and strength. Bioactivity of these layers is almost identical to the bulk materials.

## A DISSZERTÁCIÓ TÉMAKÖRÉHEZ TARTOZÓ KÖZLEMÉNYEK

### A PhD dolgozat alapját képező közlemények

#### Idegen nyelvű, külföldi folyóiratban megjelent közlemény

1. Dobrádi, A., Enisz-Bódogh, M., Kovács, K., Balczár I. (2015) Structure and properties of bio-glass–ceramics containing natural bones, *Ceramics International* 41, 4874-4881
2. Dobrádi, A., Enisz-Bódogh, M., Kovács, K., Korim, T. (2016) Bio-degradation of bioactive glass ceramics containing natural calcium phosphates, *Ceramics International* 42, 3706-3714
3. Dobrádi, A., Enisz-Bódogh, M., Kovács, K. (2017) Plasma Spraying of Bioactive Glass Ceramics Containing Bovine Bone, *Processing and Application of Ceramics* 11 [2] 113–119

#### Magyar nyelven tartott konferencia előadás, kivonatos megjelenéssel

4. Dobrádi, A., Eniszné, B. M. (2014) Kalcium-foszfát tartalmú bioaktív üvegkerámiák előállítása és vizsgálata, *Műszaki Kémiai Napok*, Veszprém, május 14-16.
5. Dobrádi, A., Eniszné, B. M. (2014) Természetes eredetű kalcium-foszfát bioanyagok biodegradációja, „PhD hallgatók anyagtudományi napja XIV.” Veszprém, november 24.
6. Dobrádi, A., Eniszné, B. M. (2015) Természetes eredetű kalcium-foszfát adalék hatása az apatit-wollastonit üvegkerámiák tulajdonságaira, *Áthidaló PhD ösztöndíj: „Az anyag tulajdonságaitól a felhasználásig – természetes alapanyagok és hulladékok hasznosítását megalapozó kutatások”* Veszprém, február 03.
7. Dobrádi, A., Eniszné, B. M. (2015) Állati csontból nyert Ca-foszfát tartalmú bioanyagok vizsgálata, „PhD hallgatók anyagtudományi napja XV.” Veszprém, november 16.

#### Magyar nyelven tartott konferencia előadás:

8. Dobrádi, A., Eniszné, B. M. (2015) Állati csont adalék hatása bio-üvegkerámiák tervezett tulajdonságaira, *Üvegipari szakmai konferencia*, Veszprém, április 28.
9. Dobrádi, A., Eniszné, B. M. (2016) Természetes eredetű Ca-foszfát adalék a bio-üvegkerámiák tulajdonságaira, *Üvegipari szakmai konferencia*, Budapest, november 15.

**Idegen nyelvű poszter, rövid szóbeli előadással:**

10. Dobrádi, A., Enisz-Bódogh, M. (2014) The production of bioactive glass ceramics containing synthetic and natural calcium phosphates, *Junior EuroMat2014*, Switzerland, Lausanne, July 21-25.
11. Dobrádi, A., Enisz-Bódogh, M., Kovács, K. (2016) Bioactive glass ceramics from animal bones, *91st DKG Annual Meeting and Symposium on High-Performance Ceramic*, Germany, Freiberg March 07-09.

**Idegen nyelvű poszter:**

12. Dobrádi, A., Enisz-Bódogh, M., Kovács, K. (2014) Bioactive materials manufactured from natural calcium phosphates, *Cimtec 2014 13th International Conference on Modern Materials and Technologies*, Italy, Montecatini Terme, June 08-13.
13. Dobrádi, A., Enisz-Bódogh, M., Kovács, K. (2015) Investigation of bio-glass-ceramics containing natural bones, *EuroBioMat2015* Germany, Weimar April 21-22.
14. Dobrádi, A., Kovács, K. (2015) Microstructure of animal-bone derived hydroxyapatite, *MCM 2015*, Hungary, Eger August 23-28.
15. Dobrádi, A., Enisz-Bódogh, M., Kovács, K. (2016) Bioactive glass ceramics from natural calcium phosphates, *4th International conference on competitive materials and technology processes*, Hungary, Lillafüred October 3-7.
16. Dobrádi, A., Enisz-Bódogh, M., Kovács, K. (2017) Microstructure and Properties of Plasma Sprayed Bioactive Glass Ceramics Coatings, *EuroBioMat2017*, Germany, Weimar May 09-10.
17. Dobrádi, A., Enisz-Bódogh, M., Kovács, K. (2017) Microstructure of Bone Derived Bioactive Glass Ceramics Coatings, *SCGC 2017 Slovak and Czech Glass Conference & Seminar on Defects in Glass*, Slovak Republic, Trenčín Teplíce June 28-30.
18. Dobrádi, A., Enisz-Bódogh, M., Kovács, K. (2017) Microstructure and properties of bioactive glass-ceramics. *15th Conference & Exhibition of the European Ceramic Society (EcerS2017)*, Hungary, Budapest, July 9-13.
19. Dobrádi, A., Enisz-Bódogh, M., Kovács, K. (2017) Microstructure of plasma sprayed bioactive coatings. *13th Multinational Congress on Microscopy*, Croatia, Rovinj August 24-29.

**Magyar nyelvű poszter:**

20. Dobrádi, A., Eniszné, B. M., Kovács, K. (2015) Hidroxipatit tartalmú biokerámiaak előállítása állati csontból, *X. Országos Anyagtudományi Konferencia*, Balatonalmádi, október 11-13.

***A PhD dolgozat tématerületét érintő közlemények***

**Idegen nyelvű poszter, rövid szóbeli előadással:**

21. Dobrádi, A., Enisz-Bódogh, M. (2013) Investigation of Calcium Phosphates obtained from animal bones for production of bioactive glass ceramics, *ICMSE 2013: International Conference on Materials Science and Engineering*, Netherlands, Amsterdam, May 15-16.

**Magyar nyelvű poszter:**

22. Dobrádi, A., Eniszné, B. M. (2013) Állati csontból nyert Ca-foszfátok bioaktív üvegkerámiák gyártásánál való felhasználhatósága, *IX. Országos Anyagtudományi Konferencia*, Balatonkenese, október 13-15.

## **KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS**

A doktori disszertációm több éves kutatómunka eredménye. Elsősorban szeretnék köszönetet mondani szüleimnek, akik lehetővé tették, hogy eljussak idáig mind lelki és anyagi támogatással, valamint biztosították a kiegyensúlyozott családi háttérrel. Köszönöm vőlegényemnek, Hegedűs Péternek, aki nemcsak a nyugodt magánéleti háttérrel, hanem szakmai segítséget is nyújtott.

Szeretnék köszönetet mondani továbbá a Pannon Egyetem, Anyagmérnöki Intézet munkatársainak, Bakos Ferencné Marcsinak, Bartos Andreának, Soósné Balczár Idának, Kovács Andrásnak, dr. Korim Tamásnak, Kristófné dr. Makó Évának és Papné Schmidt Évának, akik szakmai segítséget nyújtottak illetve segítettek a mérések kivitelezésében.

Kiemelten szeretnék köszönetet mondani dr. Kovács Kristófnak, aki rengeteg unszolás árán a figyelmemet az elektronmikroszkópia és a képalkotó eljárások felé fordította, amit a mai napig nagyon szeretek. Valamint végig kísérte a kutató munkámat és sokat segített az idegen nyelvű publikációk megírásában.

Továbbá köszönöm Szépvölgyi Jánosnak és Bódis Eszternek valamint az MTA TTK Anyag és Környezetkémiai Intézet, Plazmakémiai Kutatócsoport dolgozóinak a segítséget, nélkülük nem jöhetett volna létre a plazmaszórás fejezet a kutatómunkámban.

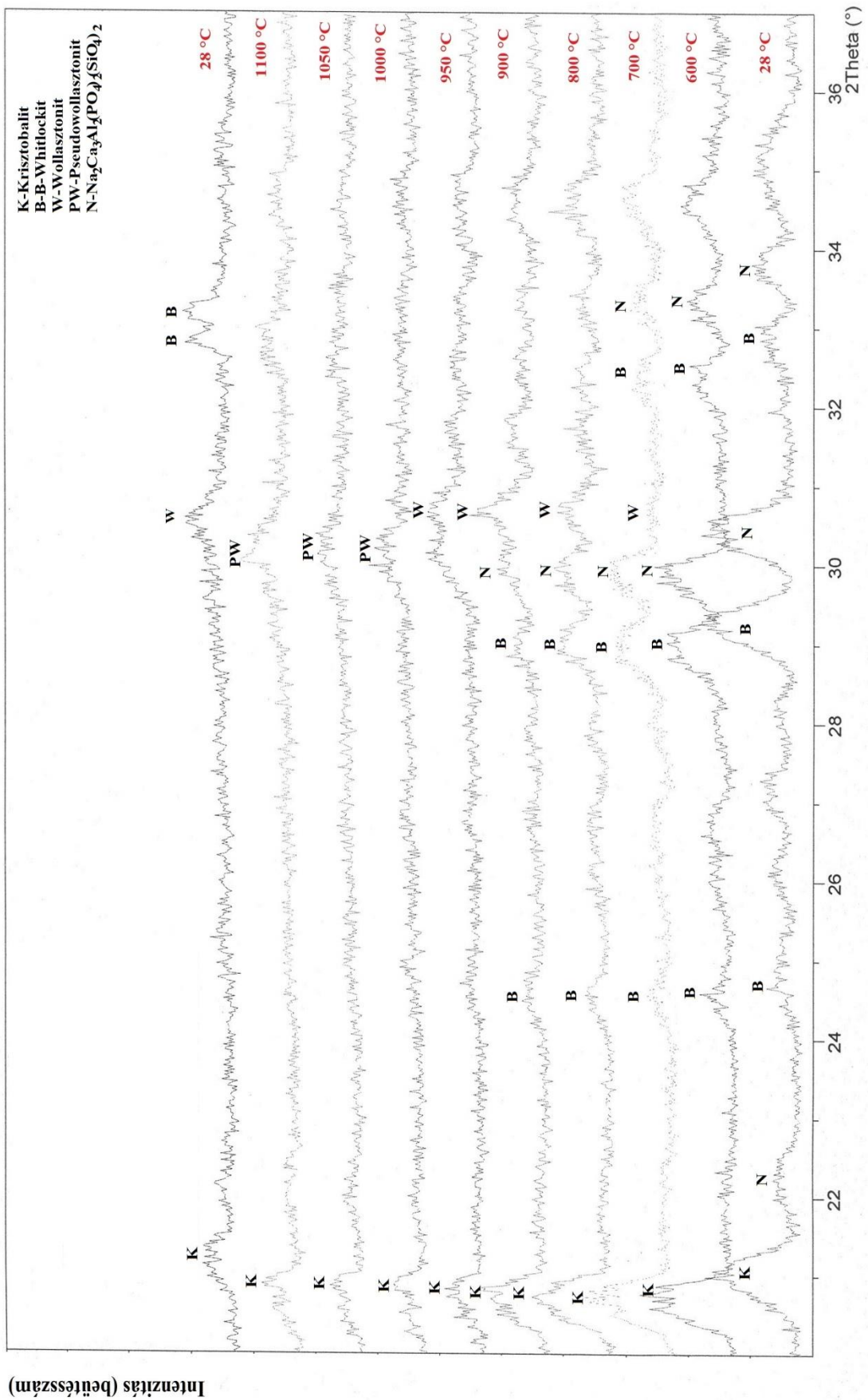
Továbbá szeretnék köszönetet mondani Kiss Melitta Patrícianak és Laczkó Lászlónak.

Végül, de nem utolsó sorban szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Eniszné dr. Bódogh Margitnak, aki alapszakos hallgató korom óta vitte a témavezetésemet és hasznos szakmai tanácsokkal látott el a PhD fokozatom megszerzése során.

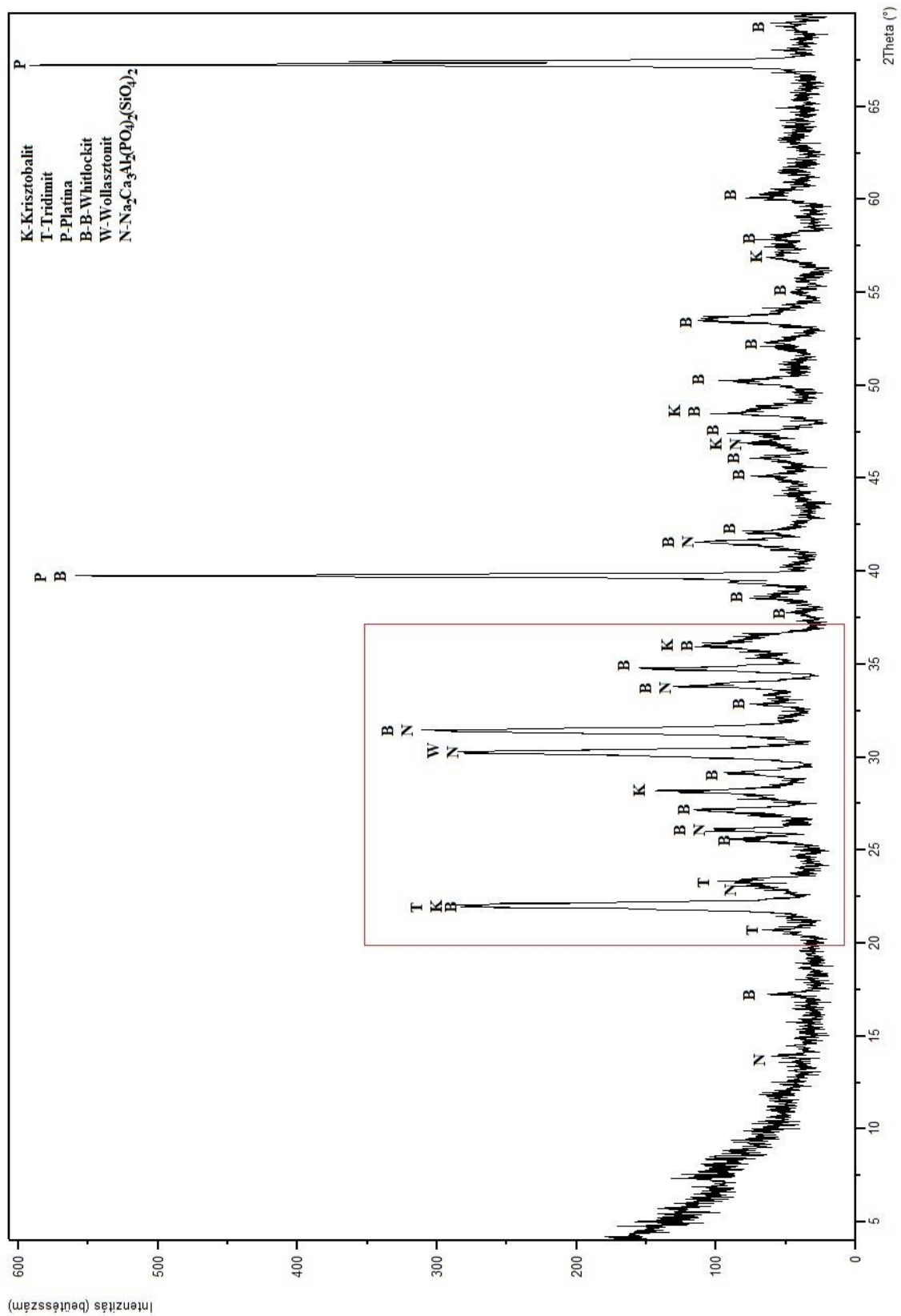
Veszprém, 2018. február

Dobrádi Annamária

# MELLÉKLET



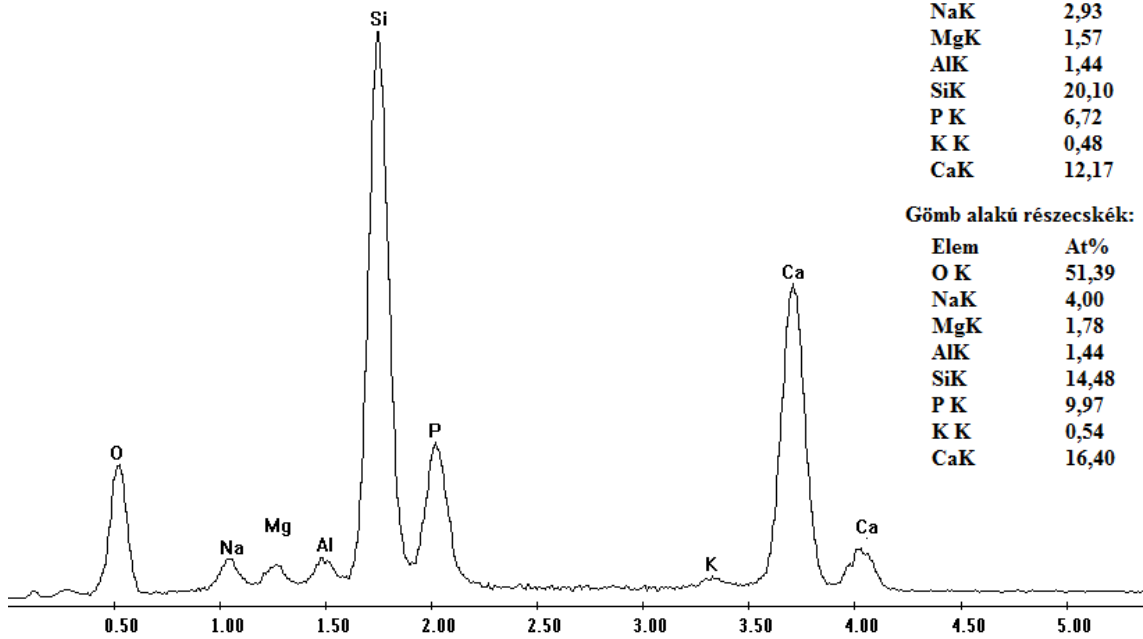
77. ábra: Az alapfritt hevítőkamrás XRD felvétele



78. ábra: A hevítőkamrás 28 °C-ra lehűtött alapfritt minta XRD felvétele

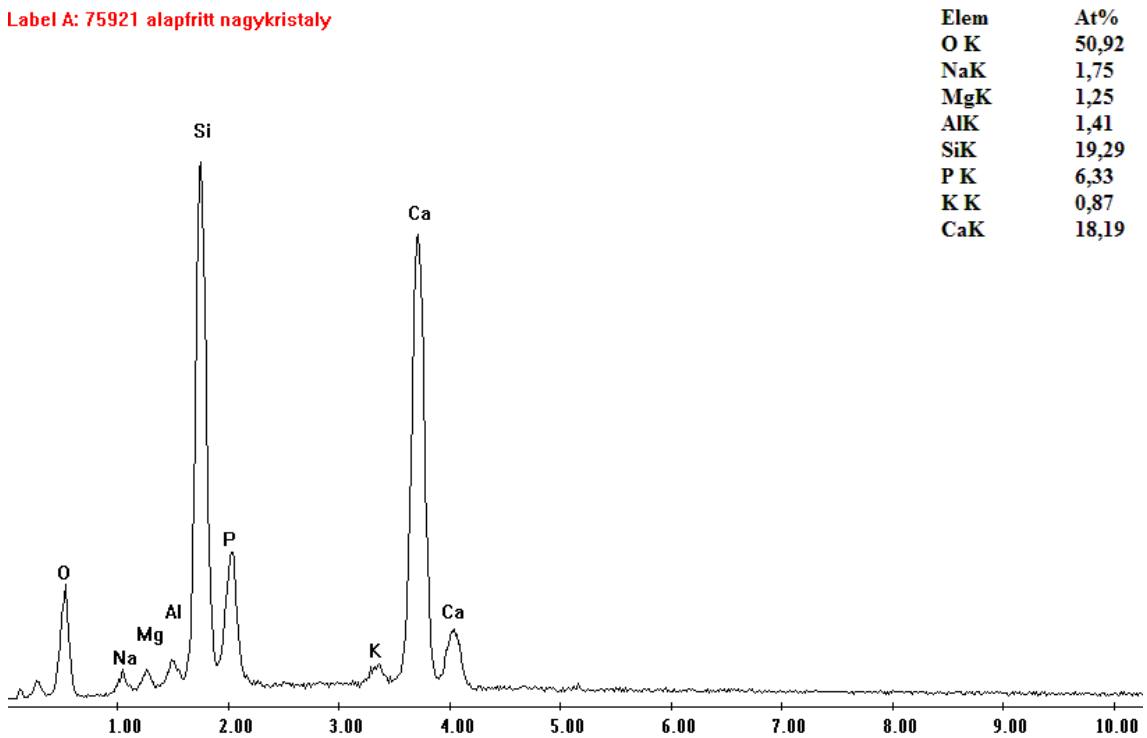


Label A: 76342



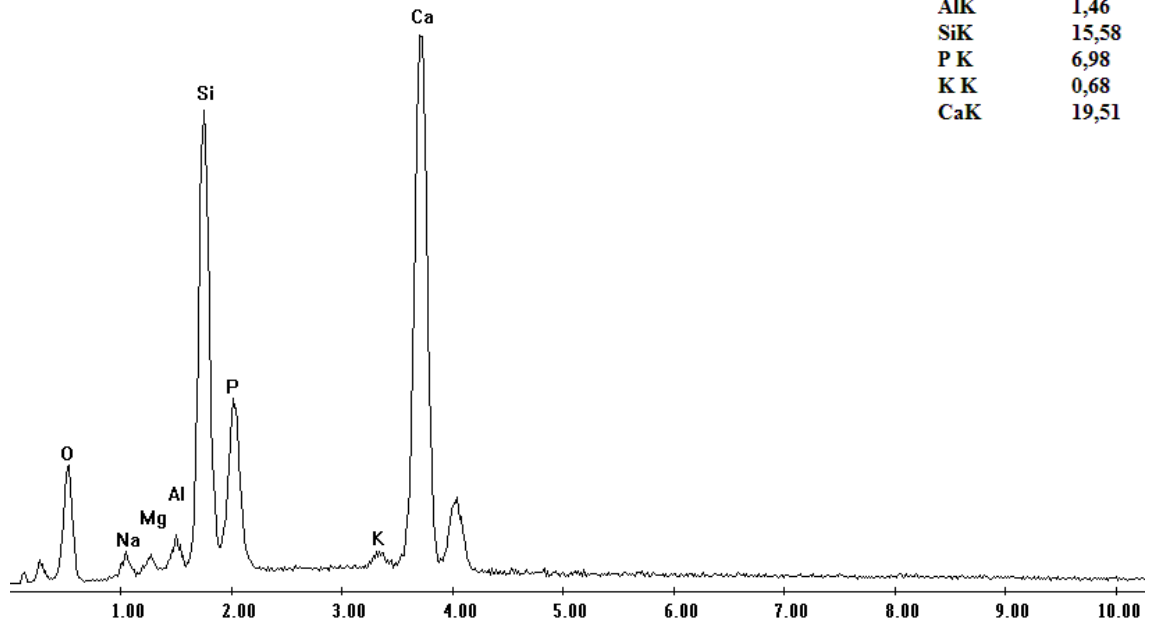
79. ábra: A hevítőkamrás 28 °C-ra lehűtött alapfrítt minta EDX röntgen spektruma  
Vízszintes tengely: Energia (keV), függőleges tengely Intenzitás (önkényes egységek)

Label A: 75921 alapfrítt nagykristály



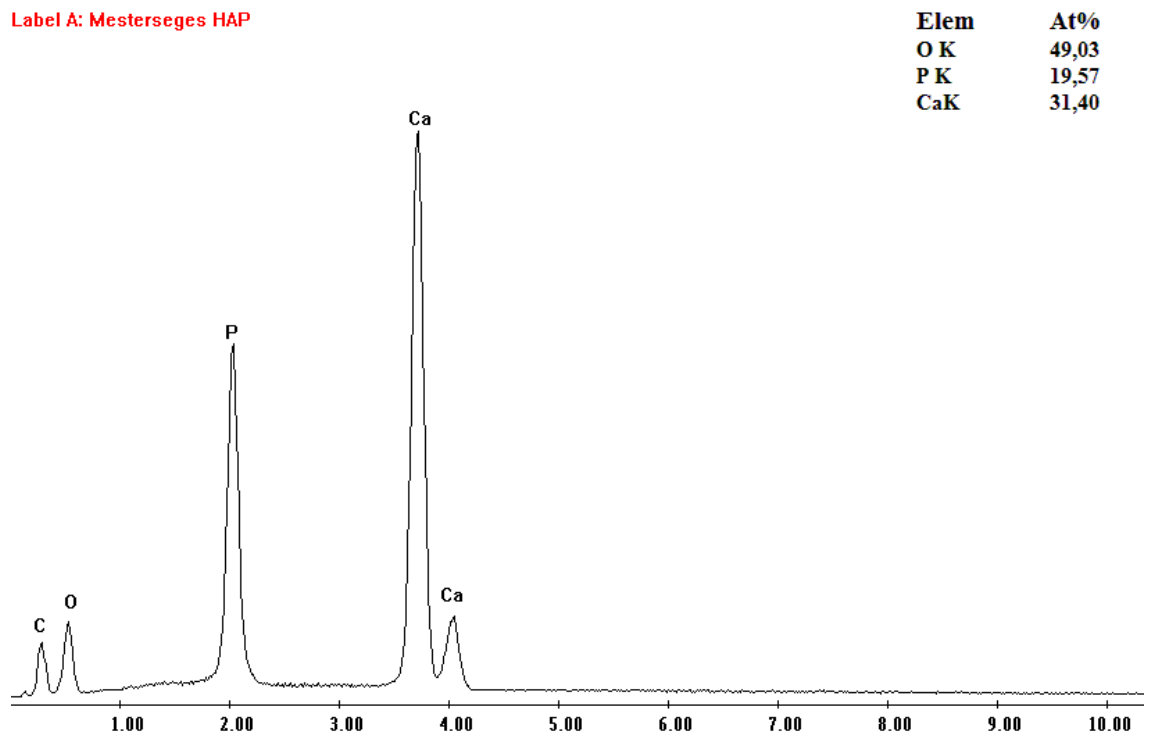
80. ábra: Az alapfrítt minta EDX röntgen spektruma (nagyobb szemcse)  
Vízszintes tengely: Energia (keV), függőleges tengely Intenzitás (önkényes egységek)

Label A: 75921 alapfritt gomb



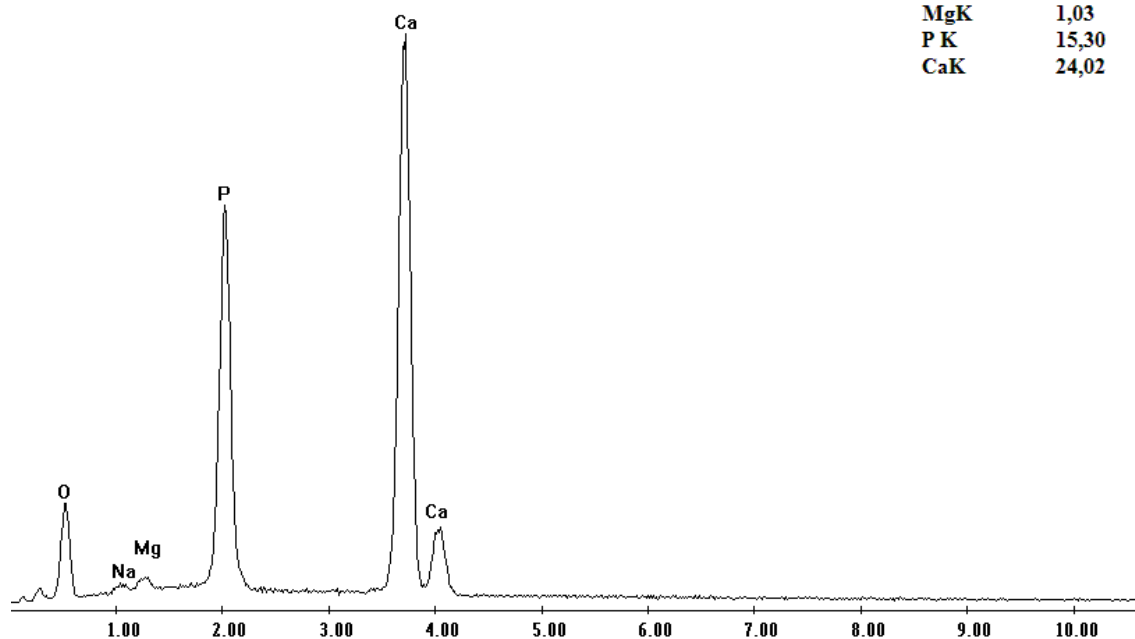
81. ábra: Az alapfritt minta EDX röntgen spektruma (kisebb szemcse)  
Vízszintes tengely: Energia (keV), függőleges tengely Intenzitás (önkényes egységek)

Label A: Mesterseges HAP



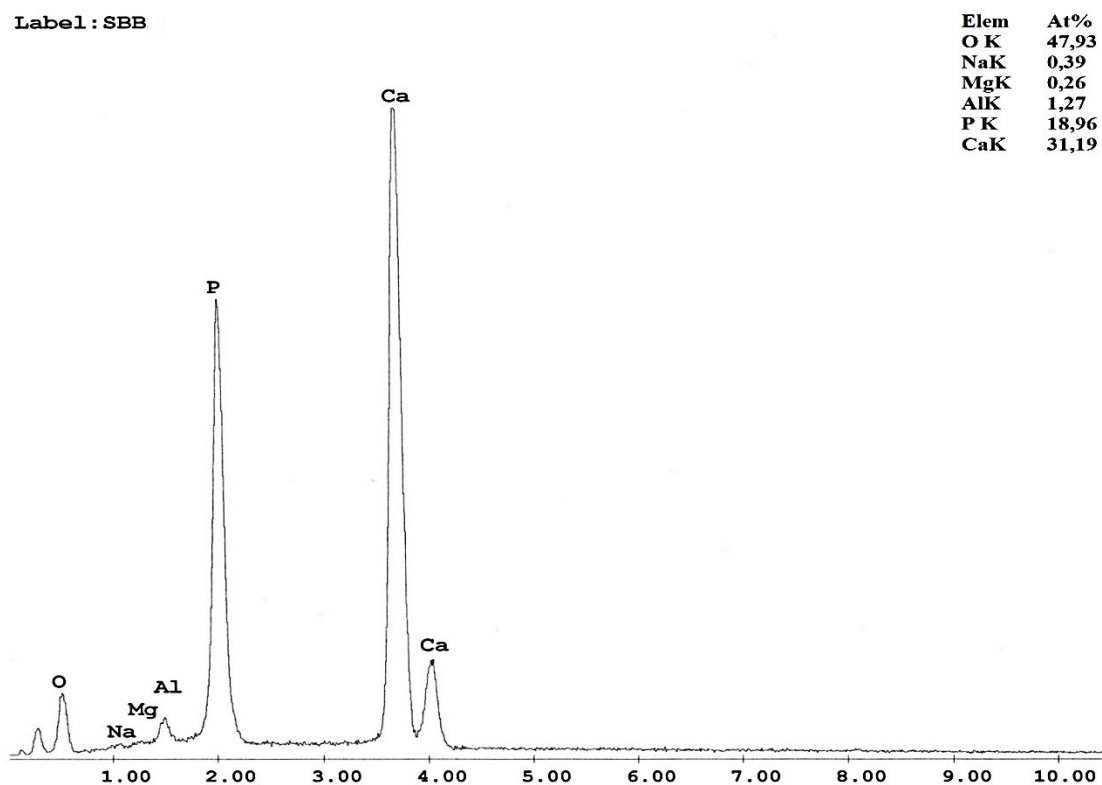
82. ábra: Mesterséges HAP EDX röntgen spektruma  
Vízszintes tengely: Energia (keV), függőleges tengely Intenzitás (önkényes egységek)

Label A: 69688



83. ábra: PTB adalék EDX röntgen spektruma  
Vízszintes tengely: Energia (keV), függőleges tengely Intenzitás (önkéntes egységek)

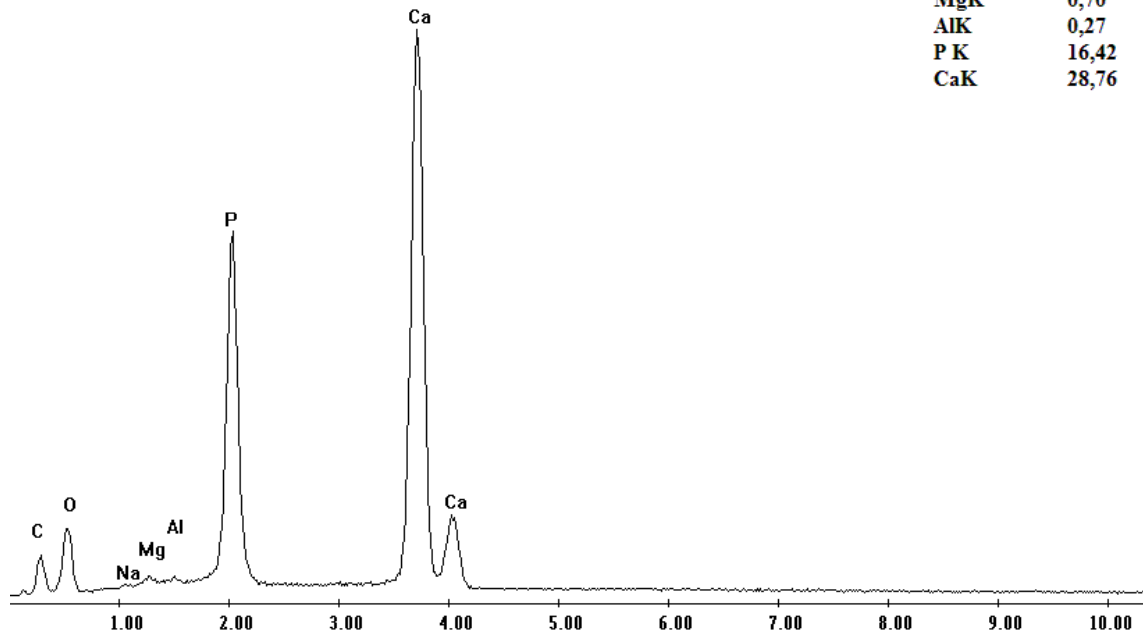
Label : SBB



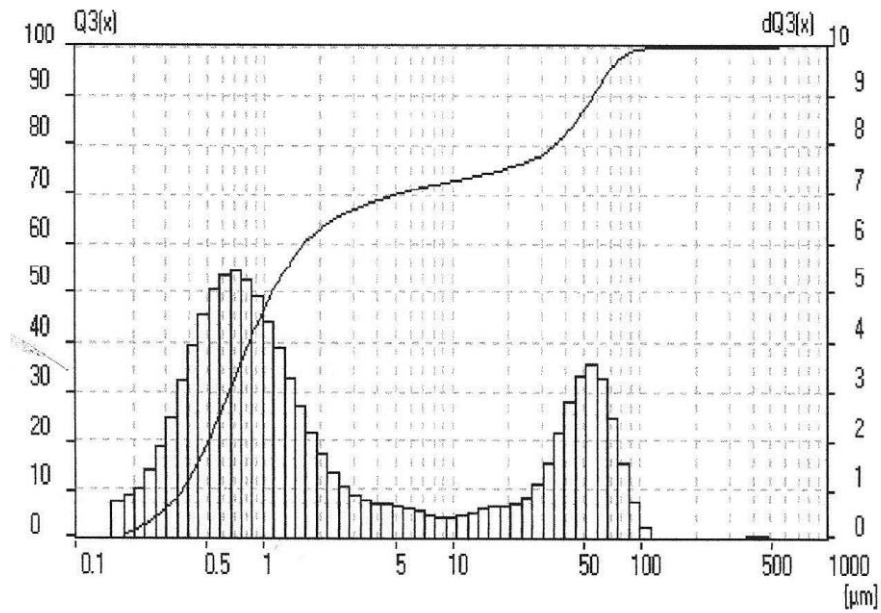
84. ábra: SBB adalék EDX röntgen spektruma  
Vízszintes tengely: Energia (keV), függőleges tengely Intenzitás (önkéntes egységek)

Label A: Alpha-w

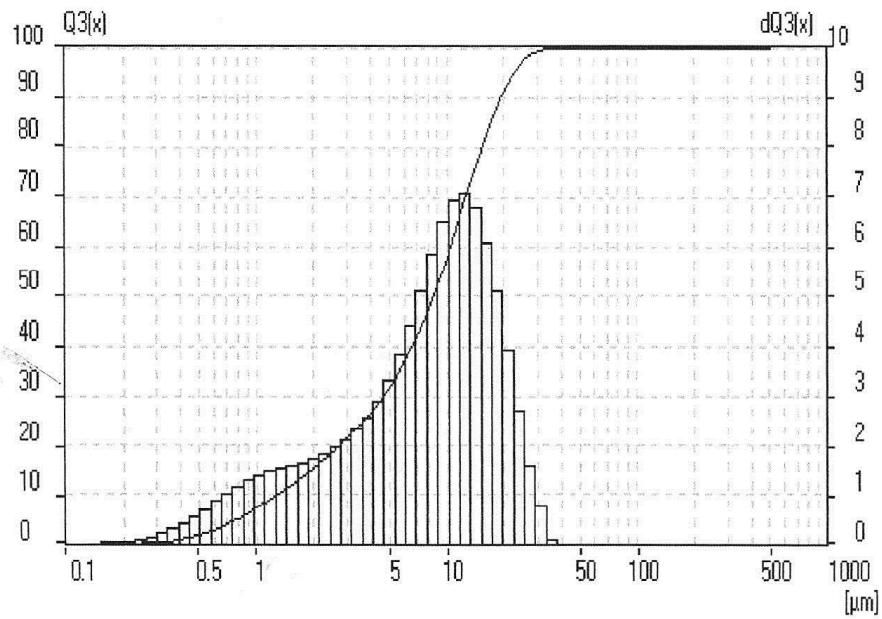
Elem	At%
O K	53,42
NaK	0,41
MgK	0,70
AlK	0,27
PK	16,42
CaK	28,76



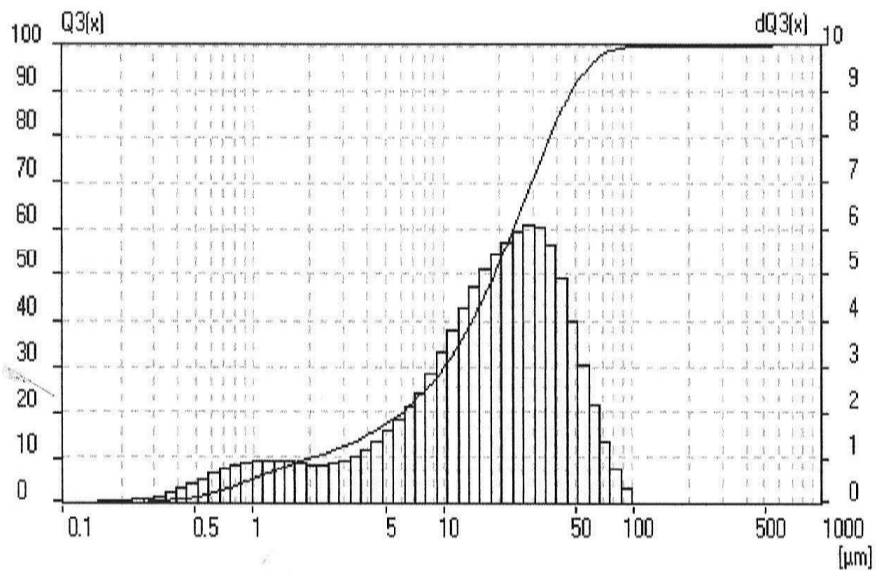
85. ábra: HTSBB adalék EDX röntgen spektruma  
 Vízszintes tengely: Energia (keV), függőleges tengely Intenzitás (önkényes egységek)



86. ábra: Előkezelt állati csont (PTB) adalék szemcseméret-eloszlása



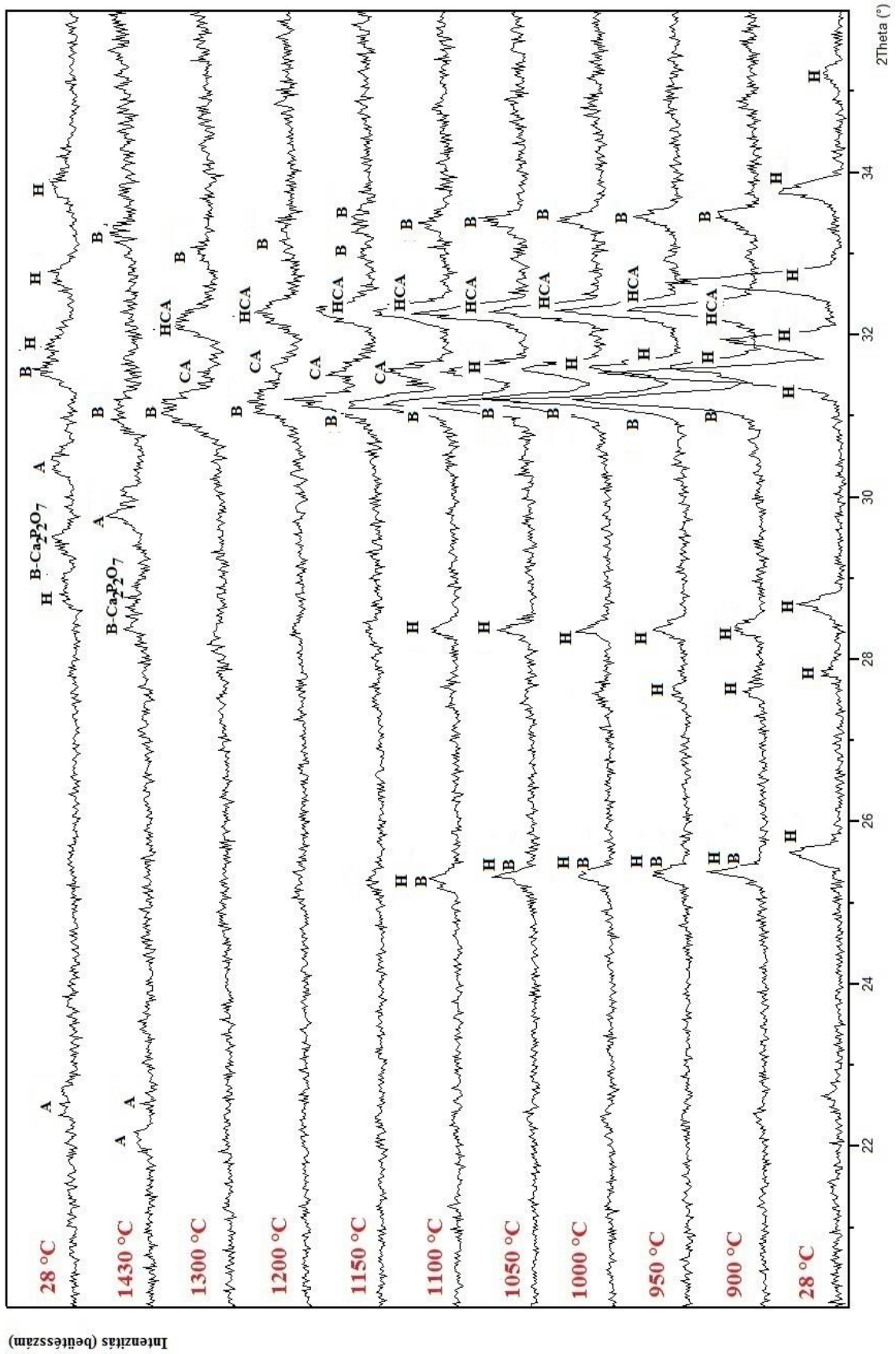
**87. ábra: Szinterelt állati csont (SBB) adalék szemcseméret-eloszlása**



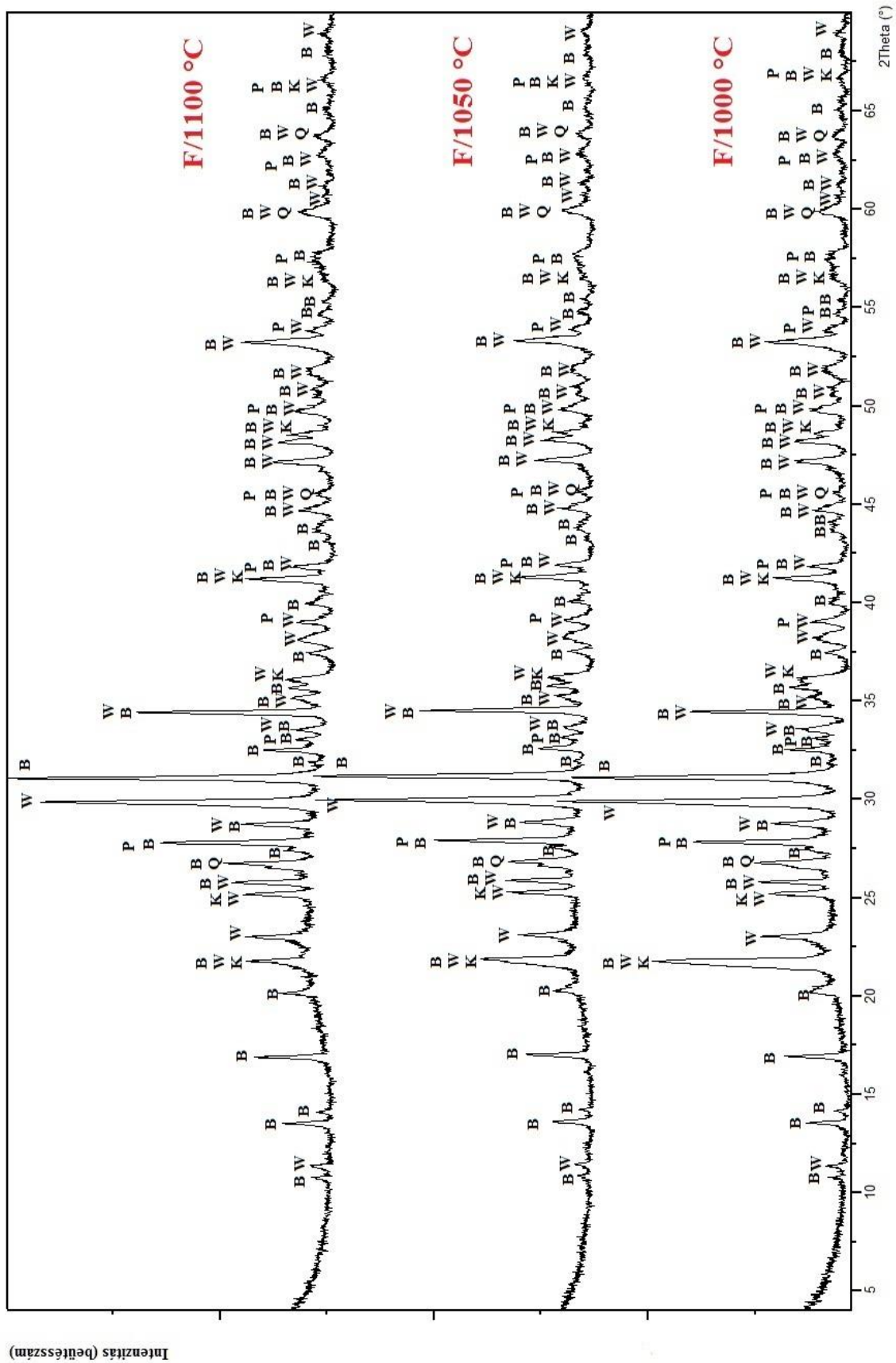
**88. ábra: Nagy hőmérsékleten szinterelt állati csont (HTSBB) adalék szemcseméret-eloszlása**

**Röntgendiffrakciós fázisanalízis:***Jelölések:*

<b>Rövidítés</b>	<b>Vegyület</b>	<b>JCPDS kártyaszám</b>
<b>B</b>	$\beta$ -whitlockit	9-169
<b>W</b>	Wollasztonit	42-547
<b>K</b>	Krisztobalit	39-1425
<b>T</b>	Tridimit	18-1169
<b>Q</b>	Kvarc	5-490
<b>TP</b>	Tetrakalcium-foszfát ( $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ )	25-1137
<b>H</b>	Hidroxiapatit	9-432
<b>A</b>	$\alpha$ -whitlockit	29-359
<b>HCA</b>	Hidroxikarbonátapatit	19-272
<b>CA</b>	$\alpha$ - $\text{CaP}_2\text{O}_6$	15-204
<b>P</b>	Pszeudowollasztonit	10-486
<b>N</b>	$\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)_2$	35-327
<b>B-<math>\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7</math></b>	$\beta$ - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	9-346
<b>P</b>	Platina	4-802

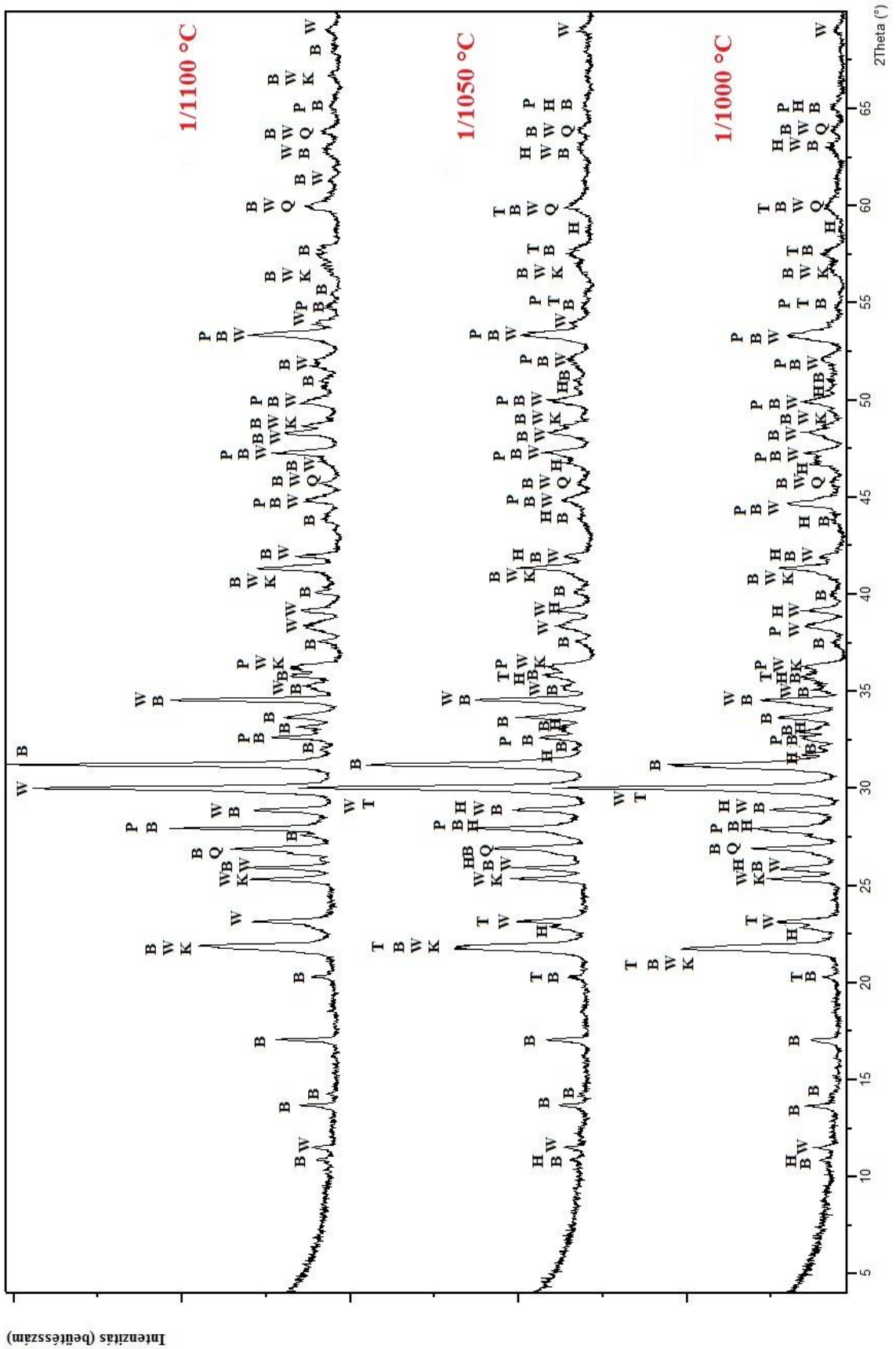


89. ábra: Az előkezelt állati csont hevítőkamrás XRD felvétele

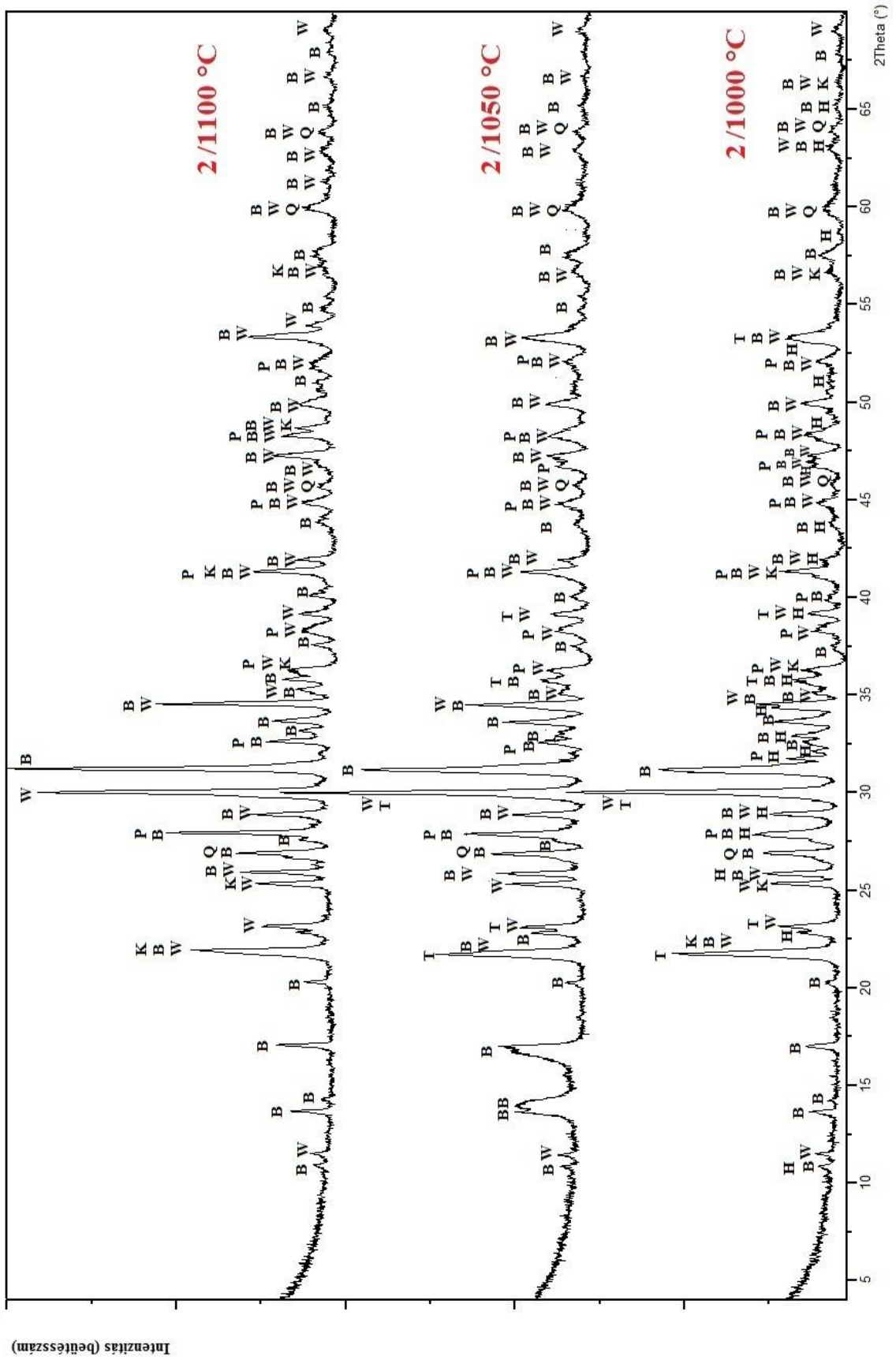


90. ábra: Alapfrittből (F) készült üvegerámiák XRD fázisanalízise

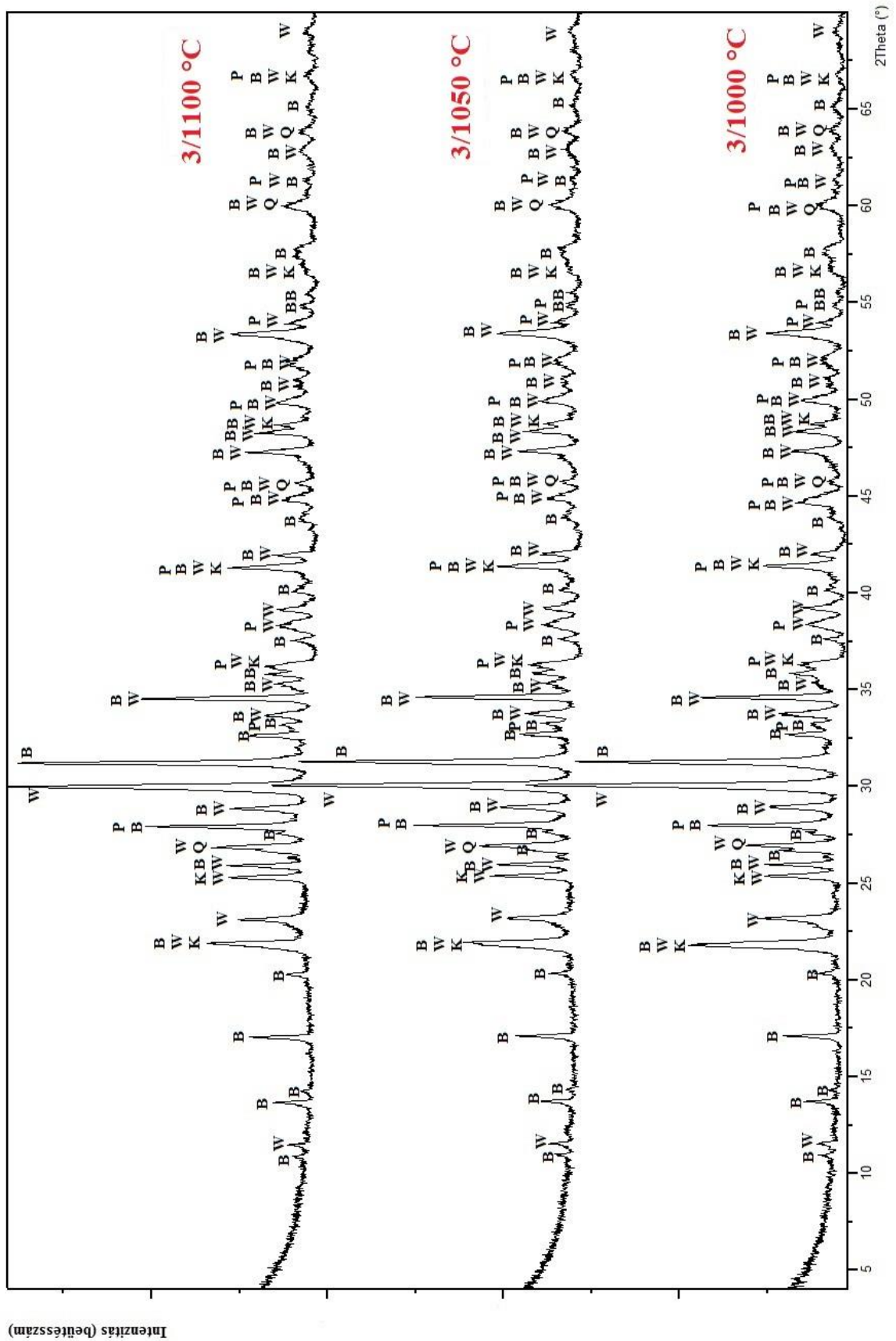




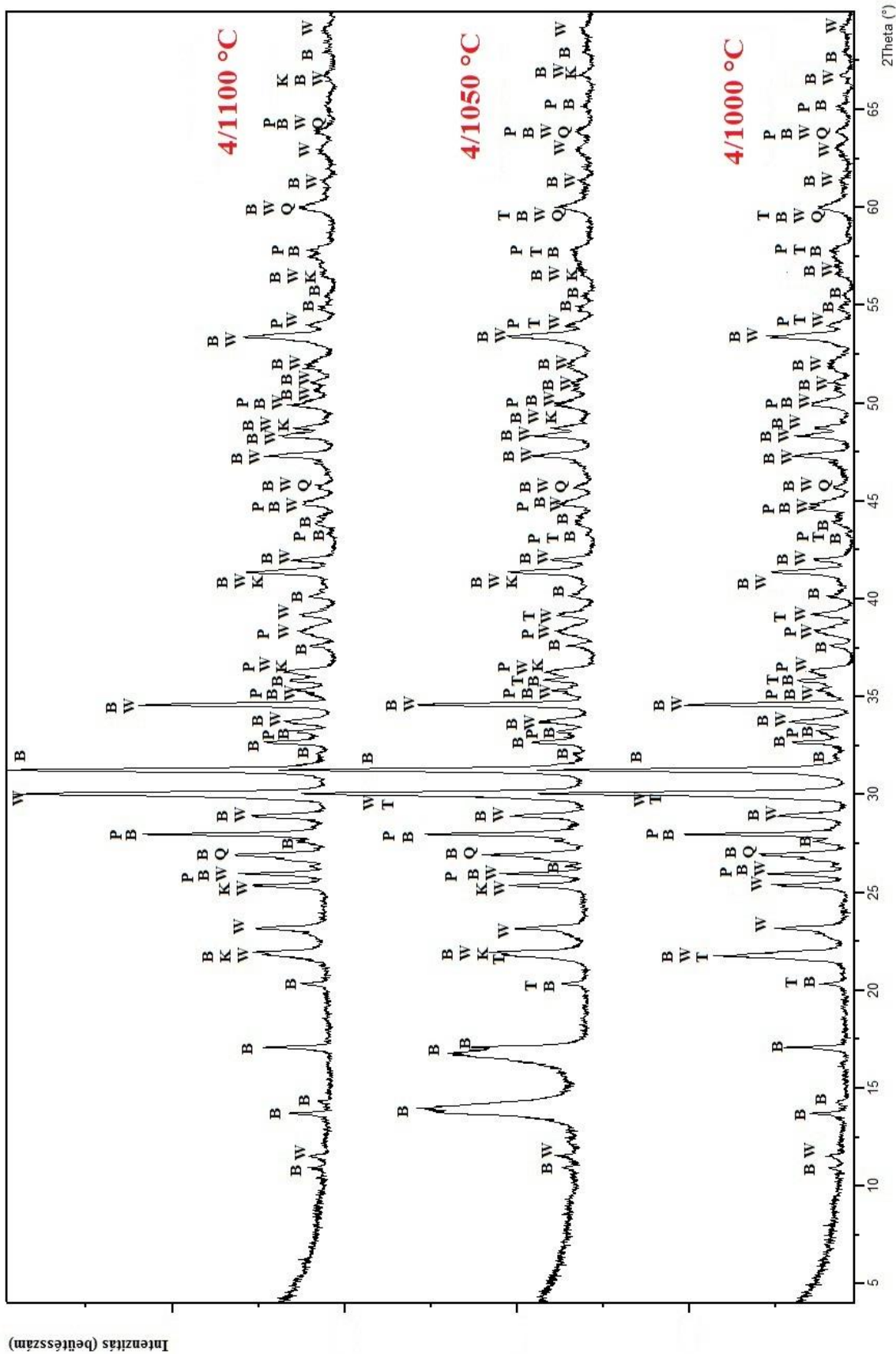
91. ábra: 1. keverékből készült üvegkerámia minták XRD fázisanalízise



92. ábra: 2. keverékből készült üvegkerámia minták XRD fázisanalízise

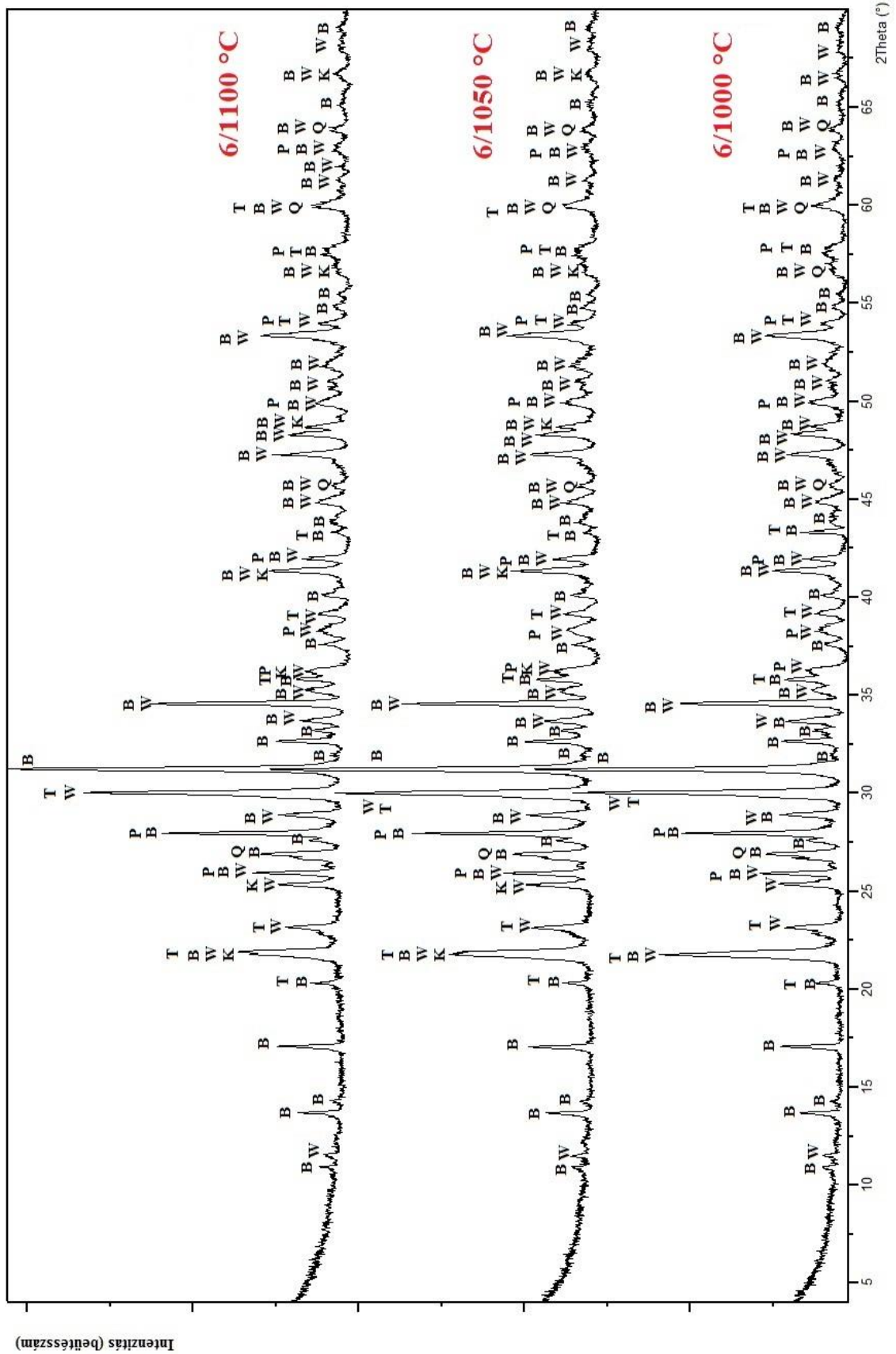


93. ábra: 3. keverékből készült üvegkerámia minták XRD fázisanalízise

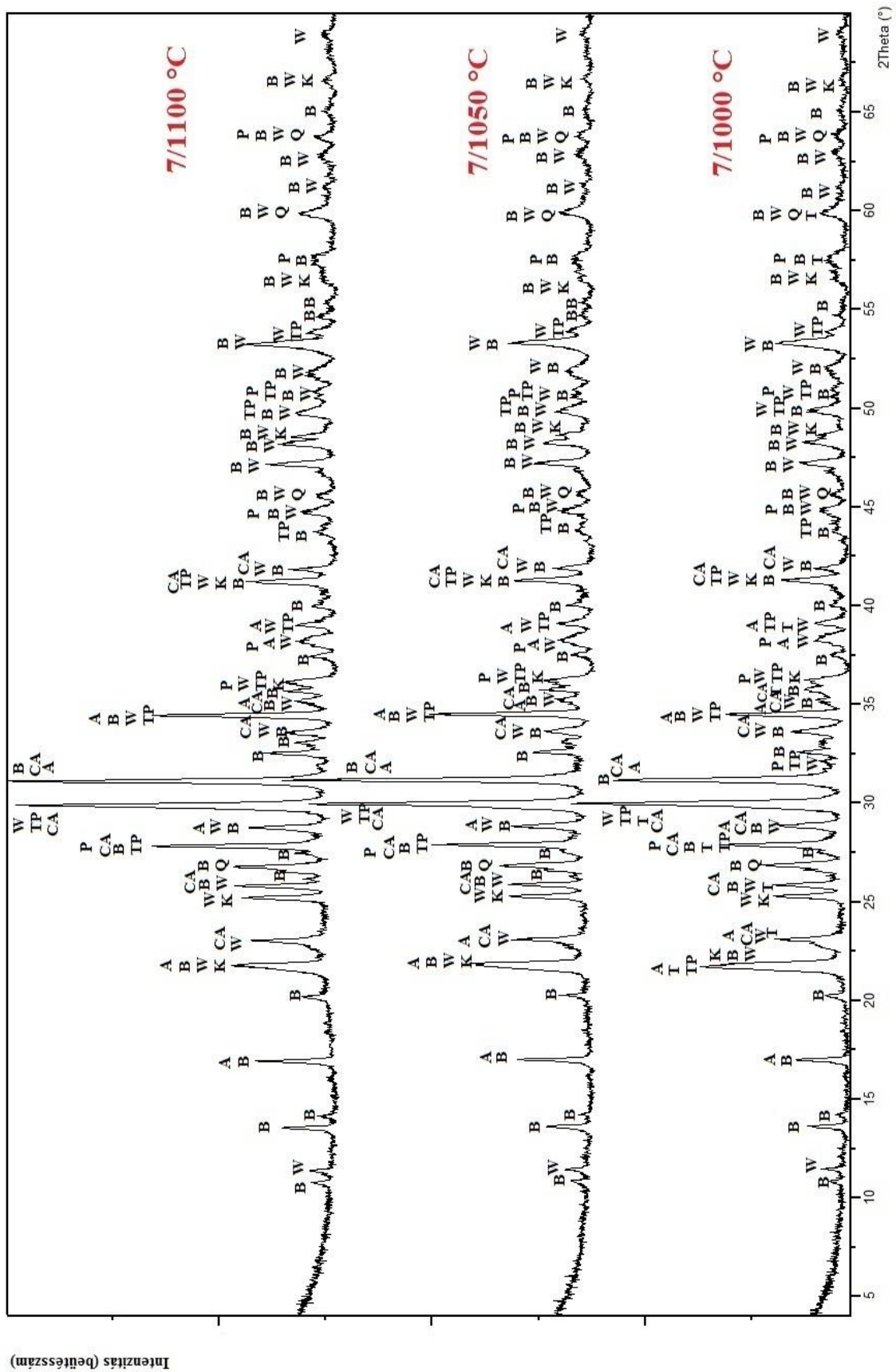


94. ábra: 4. keverékből készült üvegkerámia minták XRD fázisanalízise





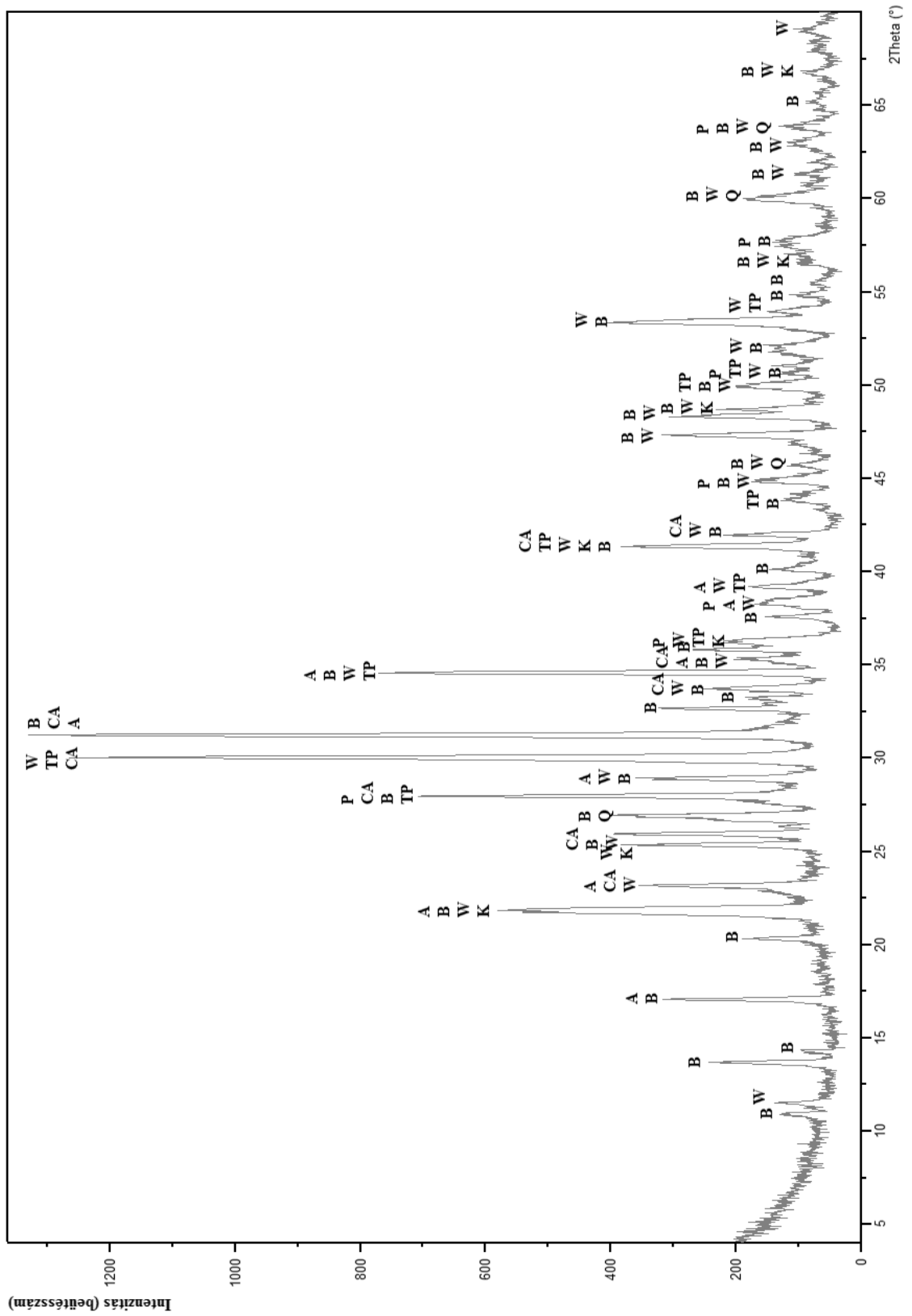
96. ábra: 6. keverékből készült üvegkerámia minták XRD fázisanalízise



97. ábra: 7. keverékből készült üvegkerámia minták XRD fázisanalízise







99. ábra: A 7/1050 °C-os minta 21 napos SBF kezelés utáni XRD felvétele

27. táblázat: A különböző összetételű minták testsűrűsége és látszólagos porozitása az égetési hőmérséklet függvényében

	Égetési hőmérséklet (°C)	Testsűrűség (g/cm <sup>3</sup> )	Nyílt porozitás (V/V%)
<b>1. keverék</b>	1000	2,21	15,82
	1050	2,18	19,57
	1100	2,38	8,67
<b>2. keverék</b>	1000	2,13	22,61
	1050	2,11	22,48
	1100	2,20	16,78
<b>3. keverék</b>	1000	2,12	23,46
	1050	2,23	15,97
	1100	2,54	0,00
<b>4. keverék</b>	1000	2,11	24,87
	1050	2,26	15,95
	1100	2,54	0,00
<b>5. keverék</b>	1000	2,14	21,94
	1050	2,18	17,02
	1100	2,65	0,00
<b>6. keverék</b>	1000	2,11	24,68
	1050	2,07	25,30
	1100	2,47	5,81
<b>7. keverék</b>	1000	2,30	13,81
	1050	2,31	13,70
	1100	2,44	3,66
<b>8. keverék</b>	1000	1,81	32,16
	1050	2,00	24,74
	1100	2,53	5,47
<b>F (Alapfritt)</b>	1000	1,94	26,05
	1050	2,46	0,00
	1100	2,56	0,00

28. táblázat: SBF oldatok kalcium és foszfor tartalma az oldási idő függvényében

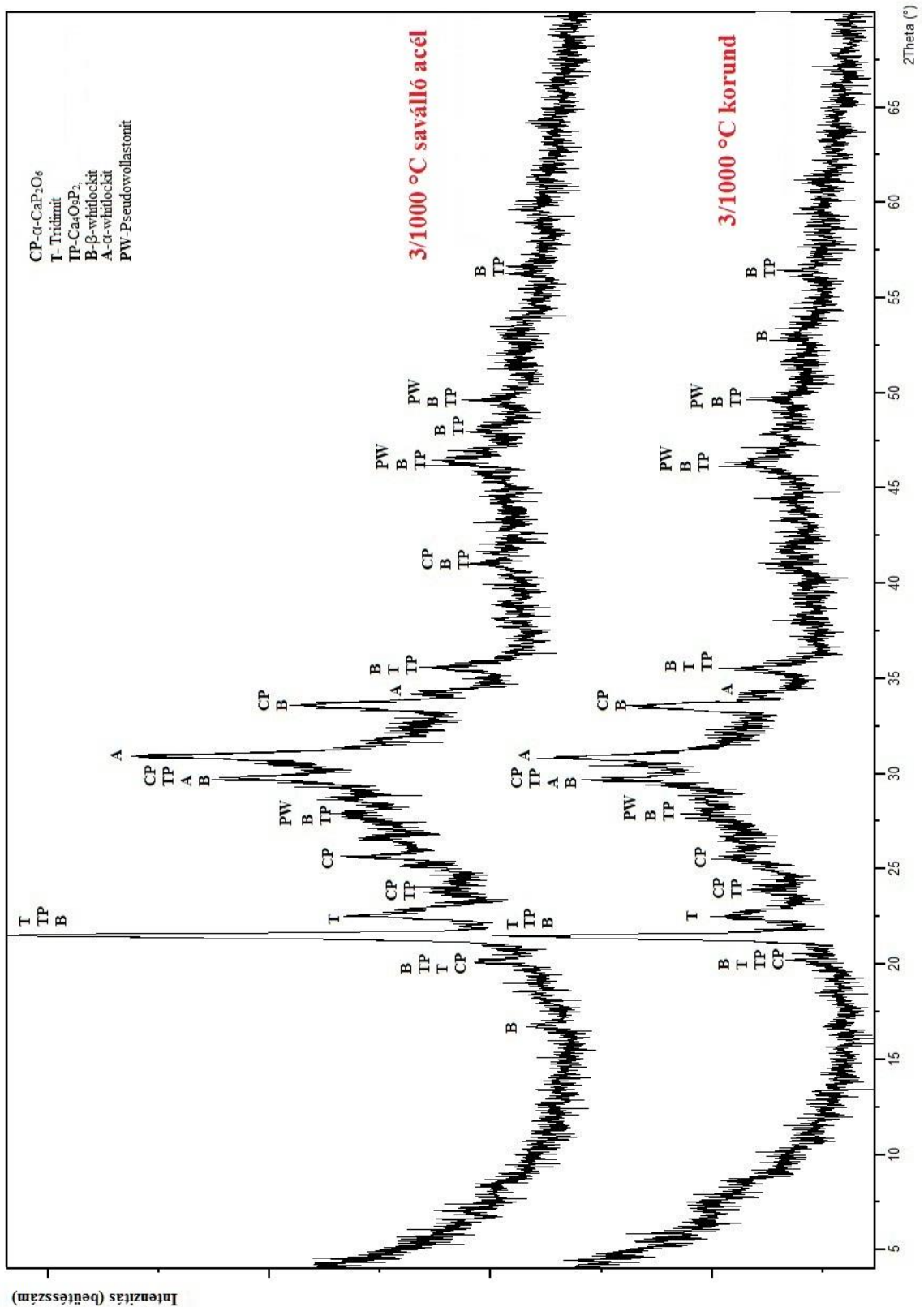
	Kalcium tartalom az SBF-ben (mg/l)						Foszfor tartalom az SBF-ben (mg/l)					
	6 óra	1 nap	3 nap	7 nap	21 nap		6 óra	1 nap	3 nap	7 nap	21 nap	
1/1000	92,184	85,421	152,860	197,103	190,245		31,611	33,380	33,618	44,477	46,254	
2/1000	104,088	107,698	165,088	153,366	210,935		33,732	31,900	34,349	38,845	42,809	
3/1000	94,230	93,960	113,494	222,346	407,667		33,060	33,469	30,452	45,080	54,352	
4/1000	91,983	96,401	121,430	134,485	649,371		31,374	32,248	36,032	32,337	71,748	
5/1000	101,524	92,484	95,914	164,285	252,211		32,661	33,083	29,935	35,204	46,382	
6/1000	101,029	91,352	116,856	229,041	287,860		31,997	32,631	31,265	46,749	53,304	
7/1000	93,724	111,386	443,412	421,035	798,705		31,685	33,301	86,966	81,965	131,052	
8/1000	86,501	154,285	281,800	416,264	485,723		29,538	51,023	63,001	86,418	88,894	
F/1000	92,600	155,625	502,639	439,906	363,426		29,260	42,200	110,017	90,360	68,970	
1/1050	111,296	112,253	118,181	112,670	124,043		33,859	33,215	33,521	33,523	32,617	
2/1050	121,978	123,754	115,342	130,015	133,011		35,116	32,658	31,282	33,141	32,478	
3/1050	108,182	117,005	107,105	106,965	128,754		34,362	33,251	31,702	31,621	30,541	
4/1050	117,183	113,936	108,758	105,336	130,427		36,356	32,450	31,433	30,726	30,539	
5/1050	112,851	111,343	118,618	110,538	115,446		33,828	32,907	32,833	32,010	32,160	
6/1050	107,306	105,763	111,603	103,154	132,604		32,926	31,590	32,177	31,544	29,976	
7/1050	102,320	116,148	534,199	438,653	1589,263		22,898	30,201	104,564	84,691	286,002	
8/1050	89,279	152,048	292,010	454,926	789,944		32,798	40,689	63,200	75,872	120,823	
F/1050	86,460	616,578	535,214	567,674	285,229		34,228	95,025	107,252	110,841	57,798	
1/1100	106,965	109,976	105,480	112,019	107,176		31,020	32,042	31,716	33,524	30,502	
2/1100	107,094	110,240	104,541	107,109	109,236		31,636	30,957	32,205	30,471	30,619	
3/1100	103,950	105,290	105,909	107,308	108,018		32,021	31,491	31,515	32,296	32,928	
4/1100	107,923	109,663	108,678	114,809	95,018		31,772	32,302	32,202	30,752	32,096	
5/1100	107,459	108,085	104,560	107,009	94,821		30,195	30,836	32,225	30,782	31,076	
6/1100	109,576	114,045	110,033	104,569	93,338		30,533	31,587	30,571	31,733	31,549	
7/1100	129,491	255,892	257,861	306,374	362,530		40,493	64,570	56,528	81,308	71,214	
8/1100	83,325	508,907	202,460	722,930	292,749		33,676	64,241	45,157	91,163	66,617	
F/1100	103,107	295,035	149,177	387,092	900,698		33,629	57,857	42,047	81,788	136,298	

29. táblázat: Üvegkerámia minták Vickers-féle mikrokeménysége SBF kezelés előtt és után

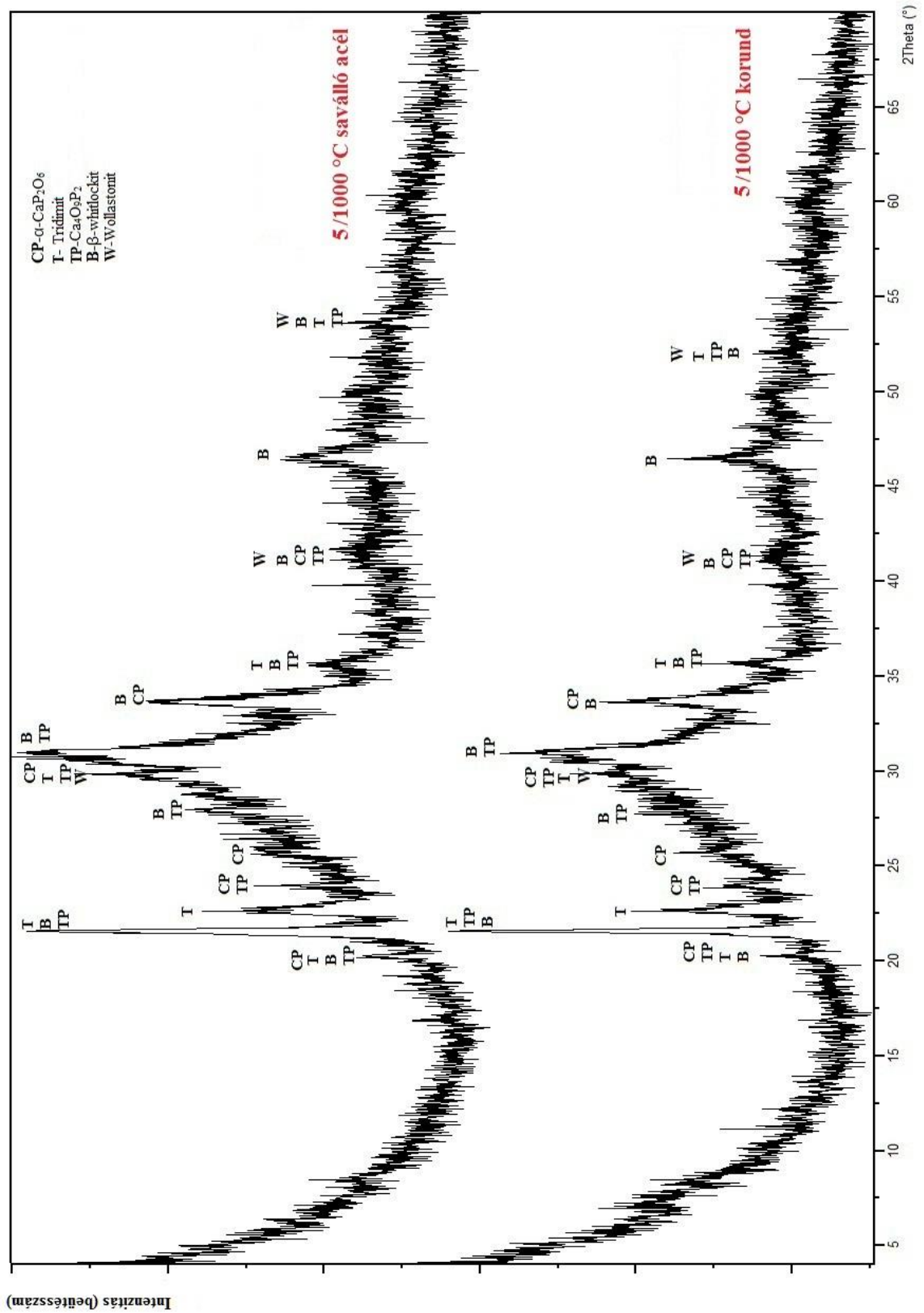
	Égetési hőmérséklet (°C)	Oldás előtti mikrokeménység (MPa)	21 napos oldás utáni mikrokeménység (MPa)	Oldás előtti szórás	Oldás utáni szórás	%-os változás
<b>1. keverék</b>	1000	1741	1444	338	267	17
	1050	5459	2241	2289	503	59
	1100	2702	2204	358	843	18
<b>2. keverék</b>	1000	1983	1375,9	701	425	31
	1050	2853	1219,7	1506	200	57
	1100	2505	1370,6	582	343	45
<b>3. keverék</b>	1000	1623	1168	348	120	28
	1050	3708	1563,4	1190	393	58
	1100	5065	3636	524	649	28
<b>4. keverék</b>	1000	1639	979,6	167	186	40
	1050	3613	1552	1453	405	57
	1100	4714	2812	925	647	40
<b>5. keverék</b>	1000	2280	1615,7	439	558	29
	1050	2360	1991	637	652	16
	1100	5582	2483	746	665	56
<b>6. keverék</b>	1000	1986	1598	544	269	20
	1050	3022	2035	887	469	33
	1100	4601	2798	937	779	39
<b>7. keverék</b>	1000	1750	1735	304	395	1
	1050	1821	995	667	256	45
	1100	3903	1056	693	265	73
<b>8. keverék</b>	1000	1025	1468	249	298	-43
	1050	1518	1607	401	366	-6
	1100	4312	3090	1005	1046	28
<b>F(Alapfritt)</b>	1000	1534	1346	443	202	12
	1050	4209	1986	1471	591	53
	1100	4621	3100	856	539	33

**30. táblázat: Üvegkerámia minták hajlító- és nyomószilárdsága**

	<b>Égetési hőmérséklet (°C)</b>	<b>Hajlítószilárdság (MPa)</b>	<b>Nyomószilárdság (MPa)</b>
<b>1. keverék</b>	1000	26,46	96,25
	1100	47,16	290,52
<b>2. keverék</b>	1000	13,38	57,76
	1100	47,01	134,79
<b>3. keverék</b>	1000	23,80	101,36
	1100	80,85	169,56
<b>4. keverék</b>	1000	30,17	102,34
	1100	73,16	327,65
<b>5. keverék</b>	1000	40,26	155,22
	1100	83,49	423,60
<b>6. keverék</b>	1000	16,75	96,55
	1100	87,76	258,14
<b>7. keverék</b>	1000	41,53	126,33
	1100	80,40	214,51
<b>8. keverék</b>	1000	23,48	83,03
	1100	88,30	71,36
<b>Alapfritt</b>	1000	42,38	71,47
	1100	41,41	123,73



100. ábra: 3/1000 °C mintából készített bevonatok XRD felvétele



101. ábra: 5/1000 °C mintából készített bevonatok XRD felvétele