

Agata Dudek

Politechnika Częstochowska, Instytut Inżynierii Materiałowej, al. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa, Poland
Corresponding author. E-mail: dudek@mim.pcz.czyst.pl

Otrzymano (Received) 11.02.2009

ANALIZA MATEMATYCZNA SKURCZU KOMPOZYTÓW HA+ZrO₂

W obecnych czasach kładzie się znaczny nacisk na poszukiwanie materiałów kośćcozastępczych, które pozwolą na wypełnianie powstałych z różnych przyczyn ubytków kości. Materiał, z którego wykonuje się implanty, nie może być szkodliwy dla organizmu człowieka, to znaczy: rakotwórczy, toksyczny, radioaktywny, oraz musi być odporny na korozję (w zależności od środowiska, w którym „pracuje”), musi być zgodny biologicznie (wykazujący zgodność tkankową, niewywolujący odczynów alergicznych), dobrze tolerowany przez tkanki żywe. W aspekcie powszechnego zastosowania w medycynie (stomatologii, chirurgii szczękowo-twarzowej, ortopedii i otolaryngologii) zarówno hydroksyapatytu, jak i kompozytów na bazie HA (z dodatkiem fazy ZrO₂), bardzo ważne jest dokładne określenie zawartości procentowej dodatku fazy ZrO₂ w mieszaninie, zapewniającej utrzymanie niezmiennych lub z góry oczekiwanych wymiarów implantu czy powłoki po procesie spiekania. W ramach badań wykonano kompozyty w wyniku prasowania jednoosiowego dwóch proszków ceramicznych HA+ZrO₂, które następnie spiekano w temperaturze 1300°C przez dwie godziny. Celem badań było wykonanie opisu matematycznego pozwalającego oszacować skurcz objętościowy spieków HA+ZrO₂ po przeprowadzonym procesie spiekania. Mając na celu uzyskanie uogólnionych zależności pomiędzy zawartością fazy ZrO₂ a skurczem uzyskanych spieków, wykorzystano pojęcia regresji i korelacji. Dla uzyskanych punktów eksperymentalnych dopasowano, metodą najmniejszych kwadratów, równania regresji liniowej, obliczono współczynnik korelacji.

Słowa kluczowe: biomateriały, kompozyty, hydroksyapatyt

MATHEMATICAL ANALYSIS OF SHRINKAGE IN HA+ZrO₂ COMPOSITES

Calcium hydroxyapatite is the main mineral component of bones, with the size of its crystals of 4+50 nm. Hydroxyapatite constitutes a kind of 'warehouse' for storage of calcium (99%) and phosphorus (85%), while its crystals account for 77% of organic stroma the bones are made of. Nowadays doctors, in their practice, often come across the problem of bone defects while bone graft is found to be a standard procedure. Nowadays, great emphasis is put on searching for new bone-replacing materials which would allow for replacement of bone defects that appear for a variety of reasons. Materials for implants must not be hazardous for human body, i.e. carcinogenic, toxic or radioactive, they have to be resistant to corrosion (depending on the environment they work within), biocompatible (the materials which show tissue compatibility and do not cause allergic reactions), well tolerated by living tissues. It is important, from the standpoint of general application of hydroxyapatites and HA-based composites (with addition of ZrO₂ phase) for medicine (dentistry, maxillofacial surgery, orthopaedics or otolaryngology) to determine accurate percentage content of ZrO₂ phase addition in the mixture that ensures maintaining of invariable or previously predicted dimensions of an implant or a coating after the process of sintering. The composites for the investigations were prepared by means of axial compaction of two ceramic powders (HA+ZrO₂), which were then sintered at the temperature of 1300°C for two hours. The investigations aimed to obtain mathematical description that enables estimation of volume shrinkage in HAp + ZrO₂ sinters after the process of sintering. In order to obtain a generalized dependence between contents of zirconium phase and shrinkage in the obtained sinters, regression and correlation concepts were employed. For the obtained experimental points several linear regression equations were matched using least squares method and correlation coefficient was calculated.

Keywords: biomaterials, composites, hydroxyapatite

WPROWADZENIE

W obecnych czasach kładzie się znaczny nacisk na poszukiwanie materiałów kośćcozastępczych, które pozwolą na wypełnianie ubytków kości. Materiały takie wyeliminowałyby wiele powikłań, które występują przy stosowaniu materiałów o pochodzeniu autogennym, allogeńnym oraz ksenogennym [1-3].

Materiał, z którego wykonuje się implanty, nie może być szkodliwy dla organizmu człowieka, to znaczy: rakotwórczy, toksyczny, radioaktywny, oraz musi być odporny na korozję (w zależności od środowiska, w którym „pracuje”), musi być zgodny biologicznie, dobrze tolerowany przez tkanki żywe [4]. Ważnym zagadnieniem

jest ponadto osteointegracja, a zatem wzrost żywej tkanki kostnej z powierzchnią implantu, w efekcie czego następuje zintegrowanie się wszczepu z kością.

Zgodnie z definicją przyjętą przez European Society for Biomaterials, za biomateriały uważa się substancje niebędące lekami lub kombinacjami substancji naturalnych lub syntetycznych, które mogą zastąpić część lub też całość tkanki lub organu [5] (rys.1).

Implant uzyskuje swoje podstawowe cechy oraz biokompatybilność dzięki odpowiedniemu składowi chemicznemu materiału, z którego jest wykonany.



Rys. 1. Specjalności medyczne - materiały

Fig. 1. Medical speciality - materials

Jednym z rodzajów materiałów stosowanych w medycynie są biomateriały metaliczne, które jednak nie są w pełni obojętne dla organizmu ludzkiego i wymagają ciągłych prac badawczych pod kątem ich ulepszenia i modyfikacji.

Materiałem znajdującym coraz szersze zastosowanie w medycynie jest bioaktywna ceramika, która wiąże się z kością. Został w ten sposób rozwiązany podstawowy problem w implantologii, jakim jest brak dobrej adhezji materiału wszczepianego do kości. Materiały bioceramiczne, pomimo wysokiej twardości oraz, co się z tym wiąże, dużej kruchości, posiadają bowiem podstawową zaletę - porowatość, która zapewnia wrastanie unaczynionych tkanek miękkich i uzyskanie trwałego połączenia.

Skład fazowy i chemiczny materiałów bioaktywnych dobierany jest tak, aby powierzchnia implantu stykająca się z płynem tkankowym lub ustrojowym łączyłaby implant z tkanką kostną.

W ostatnich latach opracowano różne materiały spełniające powyższe wymagania. Najczęściej stosowanymi bioceramikami ze względu na takie właściwości, jak: wysoka odporność mechaniczna, korozyjna, na zużycie ścierne oraz nietoksyczność i biokompatybilność, są

tlenki: Al₂O₃ (którego użycie w medycynie datuje się na lata trzydzieste), ZrO₂ oraz fosforany wapnia (tab.1).

TABELA 1. Zestawienie fosforanów wapnia [5, 6]
TABLE 1. Comparison of calcium phosphates [5, 6]

Symbol	Wzór chemiczny	Nazwa	Stosunek atomów Ca/P
DCPD	CaHPO ₄ · 2H ₂ O	dwuwapniowy fosforan dwuhydratowy	1,00
DCPA	CaHPO ₄	dwuwapniowy fosforan bezwodny	1,00
OCP	CaH(PO ₄) ₃ · 2,5 H ₂ O	ośmiowapnian fosforu	1,33
TCP	Ca ₃ (PO ₄) ₂ -α Ca ₃ (PO ₄) ₂ -β	α-fosforan trójwapniowy β-fosforan trójwapniowy	1,50
HA	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	hydroksyapatyt	1,67
TTCP	Ca ₄ (PO ₄) ₂ O	dziewięciotlenek fosforanu	2,0

Hydroksyapatyt (HAp, OHAp, HA) jest związkami, który jest obecny w układach kostnych organizmu ludzi i zwierząt.

Szersze zastosowanie cechującej się najlepszą wśród materiałów bioaktywnością oraz biozgodnością ceramiki (HA) ograniczone jest jednak ze względu na jej niskie własności mechaniczne. Niezbędne zatem wydaje się wytworzenie kompozytu, w którym osnowę stanowić będzie HA, natomiast fazę wzmacniającą inny materiał również dobrze tolerowany przez tkanki żywe.

W celu poszerzenia zastosowania HA podejmuje się badania nad zwiększeniem własności wytrzymałościowych i odporności na pęknięcie poprzez wprowadzenie ZrO₂ modyfikowanego tlenkami Y₂O₃ lub CaO [6-11].

METODYKA I ANALIZA BADAŃ

W aspekcie powszechnego zastosowania w medycynie zarówno hydroksyapatytu, jak i kompozytów na bazie HA (z dodatkiem fazy ZrO₂) bardzo ważne jest określenie dokładnej zawartości procentowej tych faz w mieszaninie, zapewniające utrzymanie niezmiennych lub z góry oczekiwanych wymiarów implantu czy powłoki po procesie spiekania.

W ramach niniejszej pracy do wytworzenia materiału badawczego posłużono się metodą metalurgii proszków, dzięki której otrzymano materiały porowate.

Do badań wykorzystano proszek:

- hydroksyapatytu Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ (o średniej wielkości cząstek 50 mikrometrów, charakteryzujący się wysokim stopniem czystości (powyżej 99% wag.): Pb = 0,8 ppm, As < 1,0 ppm, Cd, Hg < 0,1 ppm oraz stosunkiem Ca/P = 1,67),
- oraz trzy rodzaje tlenków cyrkonu modyfikowanego różnymi rodzajami związków:
- tlenku cyrkonu ZrO₂ modyfikowanego 8% wag. Y₂O₃ (YSZ - Yttria Stabilized Zirconia) o średniej wielkości cząstek 60 mikrometrów,

- tlenku cyrkonu ZrO_2 z dodatkiem 20% wag. Y_2O_3 o średniej wielkości cząstek 30 mikrometrów,
- tlenku cyrkonu ZrO_2 modyfikowanego 5% wag. CaO , o średniej wielkości cząstek 50 mikrometrów.

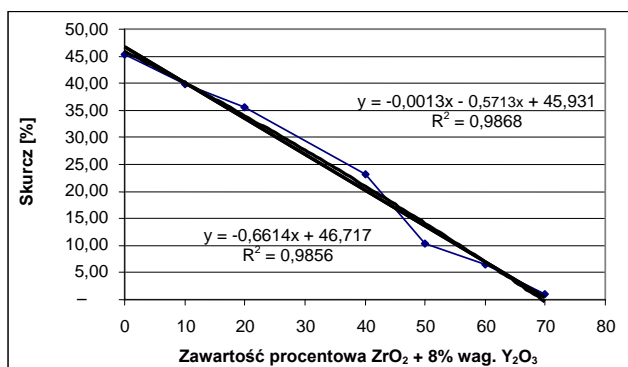
Po ujednorodnieniu mieszanin wybranych kompozycji proszki zostały sprasowane jednoosiowo przy obciążeniu 85 MPa oraz wysuszone w suszarce laboratoryjnej. Wykonano kompozyty bioceramiczne ($HA+ZrO_2$) o różnych proporcjach wagowych proszku tlenku cyrkonu względem proszku hydroksyapatytowego.

W wyniku przeprowadzonych zabiegów otrzymano wypraski o następujących nominalnych wymiarach: $\phi = 30$ mm, $h = 5$ mm. Otrzymane próbki poddano procesowi spiekania w temperaturze 1300°C przez dwie godziny.

Na skutek procesów fizycznych i chemicznych towarzyszących procesowi spiekania nastąpiła zmiana wymiarów wyprasek. Zmiany makroskopowe wyrobu podczas spiekania są rezultatem zachodzących w materiale zmian mikrostruktury nazywanych mikroskopowymi objawami spiekania.

Mając na uwadze, że gęstość kompozytów $HA+ZrO_2$ powinna być ustalona na poziomie zapewniającym kompromis pomiędzy odpowiednimi własnościami wytrzymałościowymi oraz niezbędną porowatością otwartą umożliwiającą obrastanie implantu tkanką kostną, otrzymane wypraski oraz spieki poddano badaniom mającym na celu oszacowanie skurczu objętościowego spieków $HA+ZrO_2$ po procesie spiekania oraz wykonano opis matematyczny.

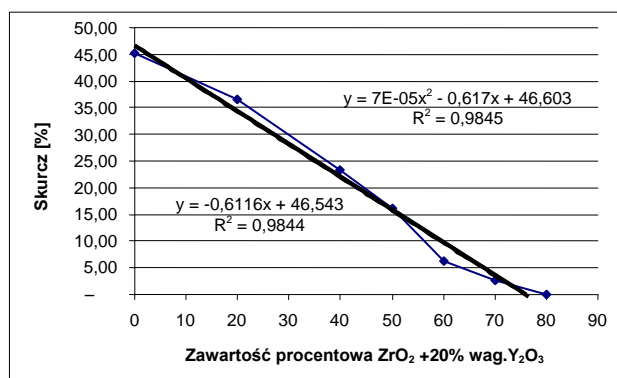
Zależność skurczu próbek od udziału ceramiki cyrkonowej ZrO_2 w kompozycie ($HA+ZrO_2$) przedstawiono na rysunkach 2-4.



Rys. 2. Opis matematyczny skurczu spiekanych kompozytów $HA+ZrO_2$ (8% wag. Y_2O_3)

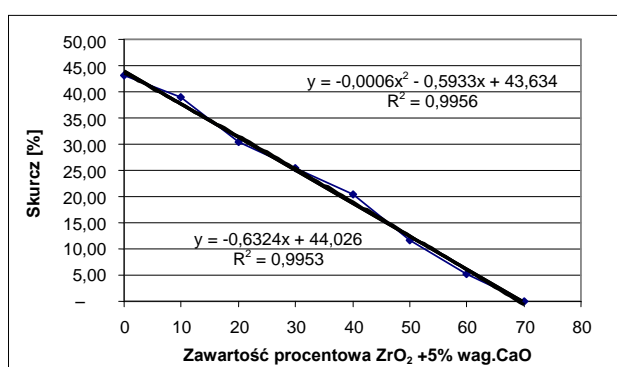
Fig. 2. Mathematical description of shrinkage in sintered $HA+ZrO_2$ (8 wt. % Y_2O_3) composites

Na podstawie krzywych regresji oraz wyznaczonych równań matematycznych przedstawionych na rysunkach 2-4 można określić wielkość skurczu, jaki będą posiadały kompozyty na bazie hydroksyapatytu przy danej zawartości fazy cyrkonowej.



Rys. 3. Opis matematyczny skurczu spiekanych kompozytów $HA+ZrO_2$ (20% wag. Y_2O_3)

Fig. 3. Mathematical description of shrinkage in sintered $HA+ZrO_2$ (20 wt. % Y_2O_3) composites



Rys. 4. Opis matematyczny skurczu spiekanych kompozytów $HA+ZrO_2$ (5% wag. CaO)

Fig. 4. Mathematical description of shrinkage in sintered $HA+ZrO_2$ (5 wt. % CaO) composites

PODSUMOWANIE

Ceramika hydroksyapatytowa pozwala na łatwe łączenie jej z innymi rodzajami materiałów, co umożliwia wytworzenie nowych kompozytów do zastosowań medycznych. Metodami metalurgii proszków otrzymano porowate spieki, wykorzystując jedne z lepszych materiałów implantacyjnych w chirurgii kostnej oraz stomatologii.

W aspekcie powszechnego zastosowania w medycynie hydroksyapatytu i kompozytów na bazie HA (z dodatkiem fazy ZrO_2) bardzo ważne jest określenie dokładnej zawartości procentowej dodatku fazy ZrO_2 w mieszaninie, zapewniające utrzymanie niezmiennych lub z góry oczekiwanych wymiarów implantu czy powłoki po procesie spiekania. W tym kontekście wykonany opis matematyczny pozwolił oszacować ilość tlenku cyrkonu (z różnym dodatkiem faz stabilizujących) w mieszaninie proszków, zapewniającą daną wielkość skurczu spieku, co stanowi istotny wynik pracy.

Podziękowania

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2007-2010 jako projekt badawczy Nr 507463733.

LITERATURA

- [1] Khalil K.A., Kim S., Kim H.Y., Consolidation and mechanical properties of nanostructured hydroxyapatite bioceramics by high frequency induction heat sintering, *Materials Science and Engineering* 2007, 456, 368-372.
- [2] Chevalier J., Deville S., Munch E., Jullian R., Lair F., Critical effect of cubic phase on aging in 3mol%yttria-stabilized zirconia ceramics for hip replacement prothesis, *Biomaterials* 2005, 25, 5539-5545.
- [3] Inuzuka M., Nakamura S., Kishi S., Hydroxyapatite-deped zirconia for preparation of biomedical composites ceramics, *Solid State Ionics* 2004, 172, 509-513.
- [4] Sung Y.M., Kim D.H., Crystallization characteristics of yttria-stabilized zirconia/hydroxyapatite composite nanopowder, *Journal of Crystal Growth* 2003, 254, 411-417.
- [5] Marciniak J., *Biomateriały*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2002.
- [6] Park J., Bronzino J.D., *Biomaterials*, CRS Press 2000.
- [7] Yoshida K., Hashimoto K. Toda Y., Udagawa S, Kanazawa T., Fabrication of structure- controlled hydroxyapatite/ zirconia composite, *Journal of the European Ceramic Society* 2006, 26, 515-518.
- [8] Chiu C.Y., Hsu H.C., Tuan W.H., Effect of zirconia addition on the microstructure evolution of porous hydroxyapatite, *Ceramics International* 2007, 33, 715-718.
- [9] Kalkura S.N., Crystallization of hydroxyapatite at physiological temperature, *Materials Letters* 2003, 57, 2066-2070.
- [10] Silva V., Lameiras F.S., Dominguez R.Z., Microstructural and mechanical study of zirconia-hydroxyapatite composite ceramics for biomedical applications, *Compos. Science Technology* 2001, 1-2, 133-136.
- [11] Rapacz-Kmita A., Paluszkiewicz C., Ślósarczyk A., Paszkiewicz Z., FTIR and XRD investigation on the thermal stability of hydroxyapatite during hot pressing and pressureless sintering process, *Journal of Molecular Structure* 2005, 744-747, 653-656.