

Keramika a bioaktívne sklá

Prof. Ing. Petre Palček, PhD.

Katedra materiálového inžinierstva

Žilinská univerzita

Základná definícia

- Keramické materiály predstavujú veľmi širokú triedu materiálov, líšiacich sa chemickým zložením, štruktúrou a vlastnosťami.
- Obyčajne je pripravovaná z východiskových práškov spekaním.
- Pôvodný názov *keramika* je odvodený od gréckeho *kerannimi* (mieša) a *keramos* (výrobok vzniknutý miesením).

Základné informácie

- Tradičná výroba je založená na použití jemných plastických zemín, ako je kaolín a rôzne íly.
- Sem patrí predovšetkým keramika silikátová, ktorej hlavnými predstaviteľmi sú porcelán, kamenina, šamot a ďalšie. Vlastnosti týchto látok sú dané použitými prírodnými surovinami z konkrétneho náleziska.
- V technickej keramike na dosiahnutie určitej vlastnosti potrebujeme presné a nemenné zloženie. Z toho dôvodu sa v mnohých prípadoch prešlo k vytváraniu keramických materiálov jednoduchšieho fázového a chemického zloženia zo surovín pripravených synteticky.



Nástroje

Piezokeramika



materiály

Biom



Rozdelenie keramických materiálov

Oxidová keramika

je tvorená prevažne jedným oxidom.

Najznámejší je:
korund Al_2O_3 , ZrO_2 ,
 MgO , BeO ,
 SiO_2 a ďalšie.

Neoxidová keramika

zahŕňa karbidy, nitrídy, borídy a i.

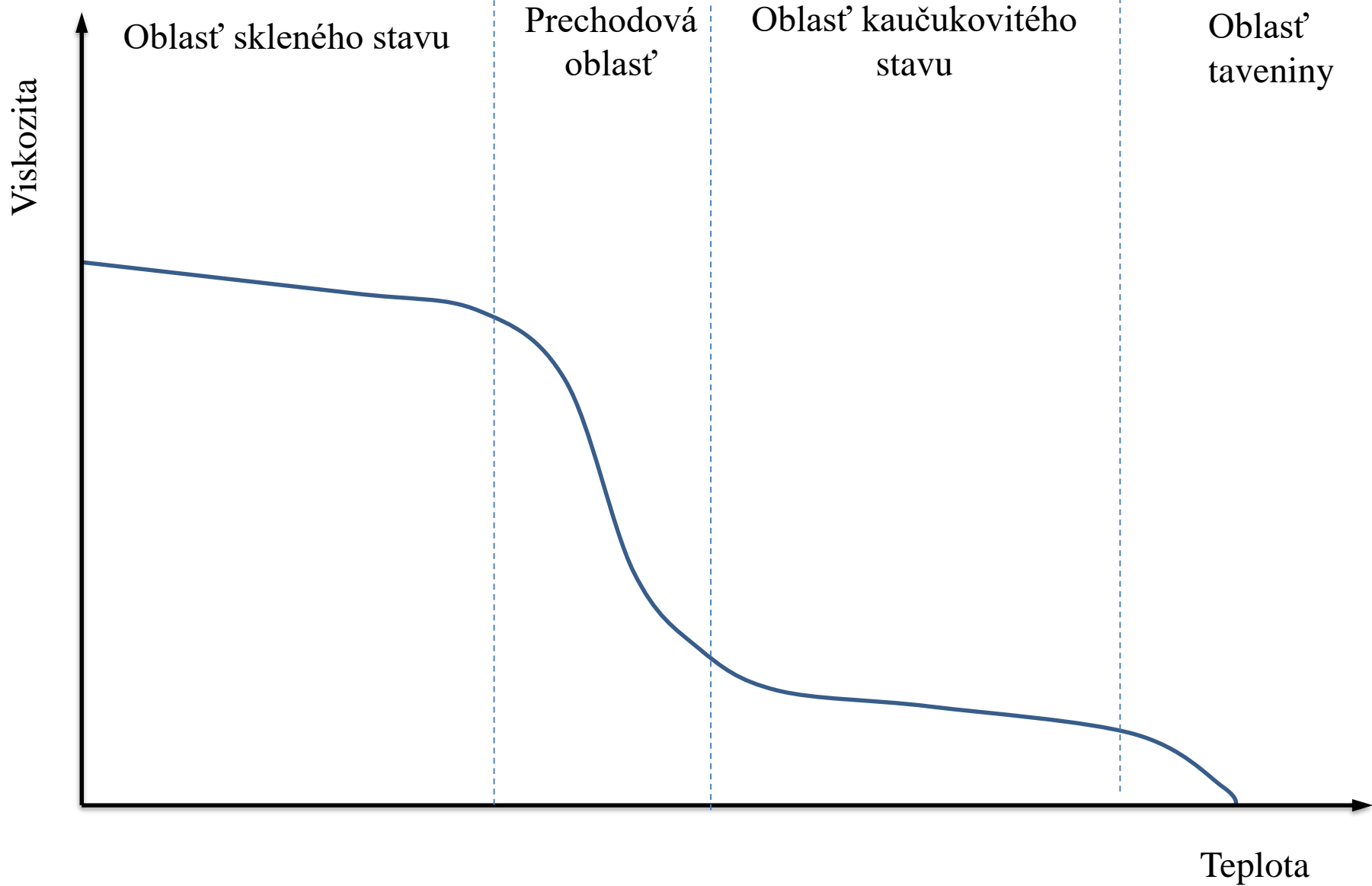
Pre aplikácie pri vysokých teplotách sa používa:
karbid kremíka SiC
nitrid kremíka Si_3N_4

Štruktúra keramických materiálov

- je všeobecne heterogénna, polykryštalická a polyfázová. Z toho dôvodu je potrebné vyšetrovať nielen charakter a vzájomné usporiadanie rôznych fáz (makroštruktúru), ale aj usporiadanie častíc hmoty v jednotlivých fázach (mikroštruktúru, resp. kryštalovú štruktúru).
- Keramika obsahuje spravidla viac kryštalických fáz a často aj fázy sklené, ktoré vznikajú roztavením tavív a sklotvorných zložiek.
- ***Okrem toho keramiky obsahujú póry a dutiny, ktorých množstvo závisí od spracovania.***
- Pri hodnotení mikroštruktúry je pozornosť venovaná určeniu jednotlivých fáz, veľkosti a tvaru zrn, príp. vzájomný vzťah zrn a sklenej fázy, ďalej veľkosť a tvar pórov, ich rozmiestnenie a pod.

Štruktúra keramických materiálov

- Z makroskopického hľadiska sa keramické materiály javia ako homogénne, s vlastnosťami rovnakými vo všetkých smeroch. V skutočnosti je keramika materiál polykryštalický, s kryštálmi rôznych druhov, ktorých mechanické, tepelné a iné vlastnosti sa navzájom líšia.
- Izotropia je spôsobená náhodnou orientáciou jednotlivých zrn. V jednotlivých zrnách sa vlastnosti líšia aj v rôznych smeroch a môžu spôsobiť vznik vnútorných napätí, ktoré ovplyvnia najmä mechanické vlastnosti.
- Význam má aj veľkosť kryštalických zrn, ich orientácia a spôsob spojenia alebo zabudovania do základnej hmoty.
- Významne sa prejavuje prítomnosť sklenej fázy. Vlastnosti skla sa všeobecne líšia od vlastností kryštalických látok a majú aj odlišný teplotný priebeh (napr. plynulé mäknutie pri ohreve), pričom rozdiely sú aj medzi jednotlivými druhmi skiel.
- Dôležité sú aj póry, ktoré sa v keramike uplatňujú ako samostatná fáza s úplne špecifickými vlastnosťami (nulová hmotnosť a tuhosť, tepelná vodivosť, atď.)



Vlastnosti keramických materiálov

- Keramické materiály sa vyznačujú vysokou pevnosťou, ale aj vysokou krehkosťou. Chýbajú im vlastnosti typické pre kovy, t.j. plasticnosť (schopnosť plasticky sa deformovať) a húževnatosť (absorpcia energie pri porušovaní).
- Tieto vlastnosti sú dané základnou štruktúrou keramiky a typom chemickej väzby. Podobne ako kovové aj keramické materiály obsahujú dislokácie s tým rozdielom, že v keramických materiáloch sú dislokácie nepohyblivé a z toho dôvodu nemajú schopnosť plasticky sa deformovať.
- Keramické látky sú viazané iónovými a kovalentnými väzbami. Prevažujúci typ väzby ovplyvňuje mechanické, fyzikálne a fyzikálnochemické vlastnosti.
- V technicky zaujímavých keramických materiáloch prevládajú kubické a hexagonálne mriežky.

Vlastnosti keramických materiálov

- Vzhľadom na relatívne vysokú pórovitosť keramiky okrem hustoty ρ , sa zavádza tzv. *objemová hmotnosť* ρ_v a *pórovitosť* keramiky je potom daná vzťahom $P = \frac{\rho - \rho_v}{\rho} [\%]$
- Ak klesne pórovitosť pod 5 %, je keramika vákuovo tesná. Objemová hmotnosť tradičnej keramiky býva v rozmedzí 2500 ÷ 3000 kg/m³,
- Na mechanické vlastnosti má negatívny vplyv *nízka tepelná vodivosť*, (vznik vnútorných napätí v dôsledku teplotných gradientov).
- Teplotná rozťažnosť, hustota a tepelná kapacita sú porovnateľné so zliatinami kovov.
- Typickou optickou vlastnosťou keramiky je dobrá priepustnosť v oblasti viditeľného žiarenia, t.j. priehľadnosť. Závisí od obsahu pórov a fáz s rôznymi indexmi lomu, ktoré spôsobujú rozptyl svetla a nepriehľadnosť
- Čistá oxidová keramika s $P < 0,5\%$ a s väčšími zrnami je priesvitná až priehľadná a pri vysokých teplotách nahrádza sklo.

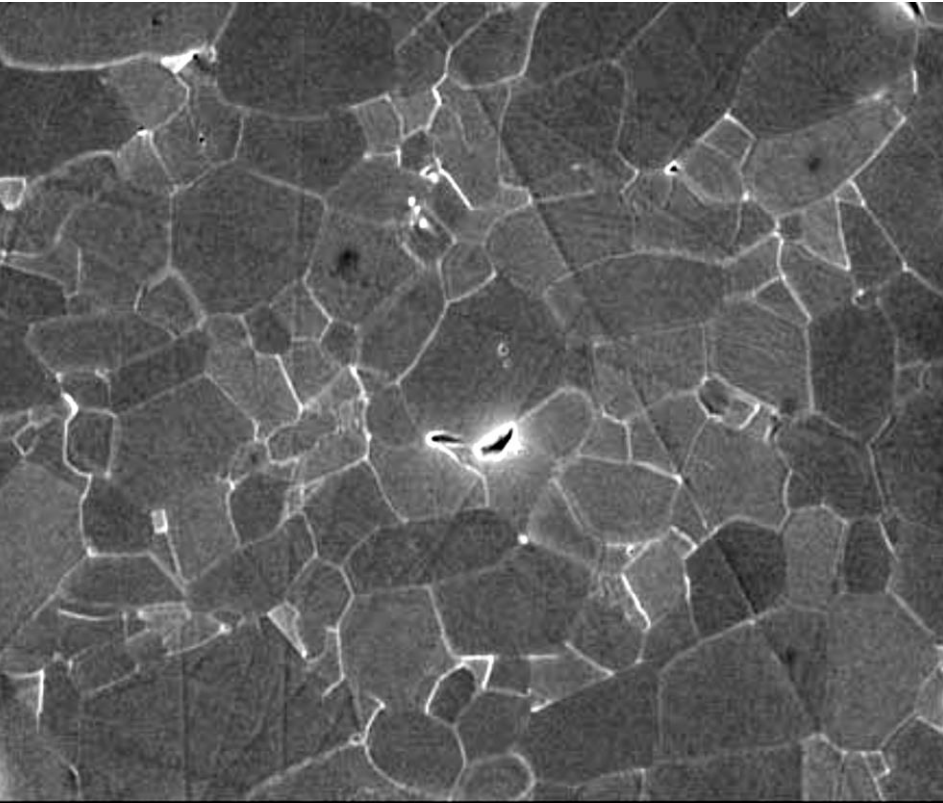
Oxidová keramika

- Keramické materiály používané v medicíne sú v porovnaní s kovovými materiálmi a polymérmi **štruktúrne najstabilnejšie**, čo súvisí so stabilitou ich chemickej väzby.
- V porovnaní s kovovými materiálmi a plastmi majú **vyšší modul pružnosti a tvrdosť**, na druhej strane je ich veľkou nevýhodou krehkosť. Najrozšírenejším keramickým materiálom, používaným v ortopédii a chirurgii, je v súčasnosti Al_2O_3 (korund) typický svojou biologickou inertnosťou a výbornými trecími vlastnosťami..

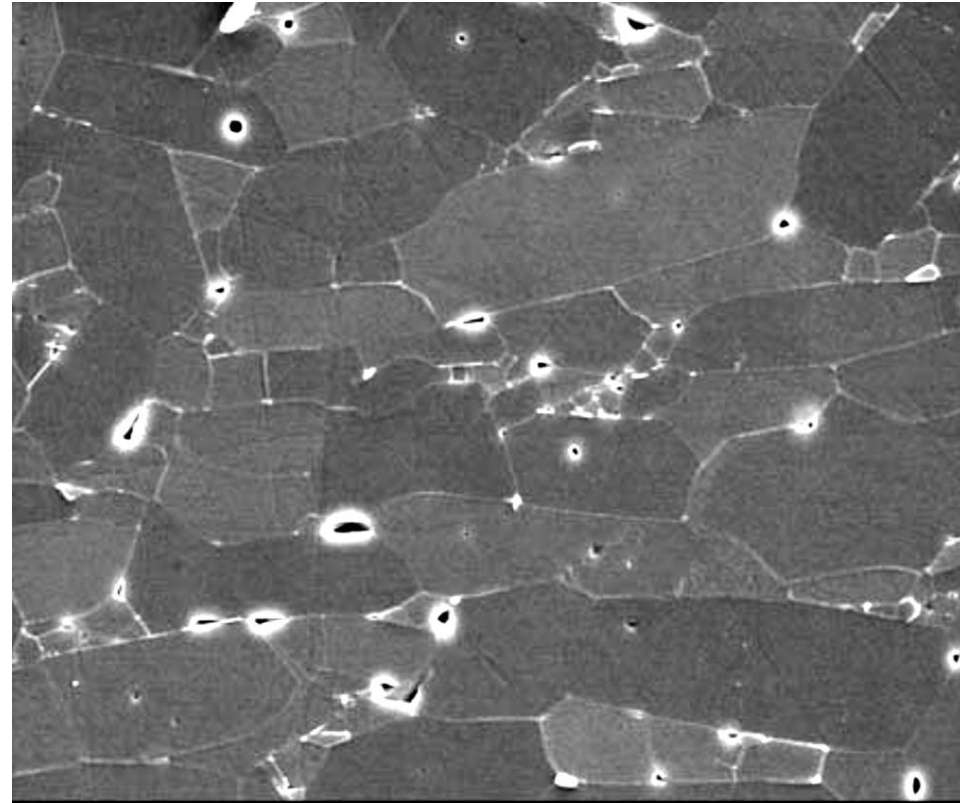
Trecie vlastnosti

- Súvisia s veľmi nízkym uhlom zmáčavosti vody na povrchu Al_2O_3 a dobrými lubrikačnými (mastiacimi) charakteristikami, ktoré súvisia s absorpciou vody vytvorenej vodíkovou väzbou molekúl vody s kyslíkom v Al_2O_3 mriežke.
- Táto schopnosť dovoľuje kombinovať Al_2O_3 keramiku v trecej dvojici s polyetylénom.
- Korundová keramika je charakteristická svojou **typickou polymorfiou**, pričom okrem modifikácie α (polykryštalický korund, prípadne monokryštalický zafír) vznikajú modifikácie γ , δ , príp. Θ .
- Pre aplikácie v biomedicíne je vhodná len modifikácia α , pretože má najvýhodnejšie mechanické vlastnosti a najlepšiu chemickú stabilitu a prijateľnú cenu

Štruktúra Al_2O_3 polykryštalickej keramiky



Obsah pórov pod 5%



Obsah pórov nad 5%

Zirkónová keramika

- ZrO_2 (oxid zirkoničitý - zirconia) keramika, prípadne jej zhúževnatená modifikácia stabilizovaná Y_2O_3 , je veľmi nádejný kandidát pre náhradu Al_2O_3 keramiky.
- Chemická stabilita ZrO_2 keramiky je porovnateľná s Al_2O_3 materiálmi, ale modul pružnosti ZrO_2 je približne polovičný a lomová húževnatosť pevnosť v ohybe sú 2 až 3 násobne vyššie ako je to v Al_2O_3 materiálov.
- Oteruvzdornosť ZrO_2 v kontaktnej dvojici s polyetylénom je 5 násobne vyššia oproti Al_2O_3 .
- V súčasnosti ZrO_2 keramika sa využíva hlavne na veľmi jemné a ostré chirurgické nástroje.

Vlastnosti keramických materiálov

Materiál	Porozita [%]	Hustota [g/cm ³]	E [GPa]	R _d [MPa]	R _m [MPa]	R _b [MPa]
Hydroxyapatit	0.1-3	3,05-3,15	7-13	350-450	38-48	100-120
	10	2,7	-	-	-	-
	30	-	-	120-170	-	-
	40	-	-	60-120	-	15-35
	2.8-19.40	2,55-3,07	44-48	310-510	-	60-115
	2.5-26.5	-	55-110	≤800	-	50-115
Tetrakalciumfosfát	„hustý“	3,31	-	120-200	-	-
Trikalciumfosfát	„hustý“	3,14	-	120	-	-
Al₂O₃	„hustý“	2,8-3,1	-	70-170	-	-
	0	3,93-3,95	380-400	4000-5000	350	400-560
	25	2,8-3,0	150	500	-	70
	35	-	-	200	-	55
	50-75	-	-	80	-	6-11.4
ZrO₂ stabilizovaný	0	4,9-5,56	150-190	1750	-	150-700
	1.5	5,75	210-240	-	-	280-450
	5	-	150-200	-	-	50-500
	28	3,9-4,1	-	<400	-	50-65

Všeobecná charakteristika kalciumfosfátov (apatitov)

V mineralógii sa pojmom apatity súhrnne označuje skupina troch minerálov: **hydroxyapatitu**, **fluórapatitu** a **chlórapatitu**.

Názvy minerálov sú odvodené od vysokej koncentrácie OH⁻, F⁻ alebo Cl⁻ iónov v štruktúre.

V prírode sa najčastejšie vyskytuje *fluórapatit*, v ktorom prevláda prvok fluór.

Sumárny vzorec hydroxyapatitu(HA) možno vyjadriť
 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ alebo $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$

Kalciumfosfátová keramika

Kalciumfosfátové keramiky sú typické svojím premenlivým obsahom vápnika a fosforu. Medzi najznámejšie môžeme zaradiť apatitové keramiky definované chemickým vzorcom $M_{10}(XO_4)_6Z_2$. Apatity tvoria celú skupinu tuhých roztokov, ktoré vznikajú substitúciou M^{2+} , XO_4^{3-} a Z^- a iónov. Všeobecne sú apatity nestechiometrické zlúčeniny s kryštálmi obsahujúcimi menej ako 10 mólov M^{2+} iónov, menej ako 2 móly Z^- a presne šiestimi mólmly XO_4^{3-} iónov.

- M^{2+} sú typické dvojmocné kovové katióny napr. Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} alebo Cd^{2+}
- XO_4^{3-} predstavujú trojmocné anióny PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , VO_4^{3-} , CrO_4^{3-} alebo MnO_4^{3-}
- Z^- sú monovalentné ióny zastúpené jedným z aniónov: OH^- , F^- , Br^- , alebo C_2 .

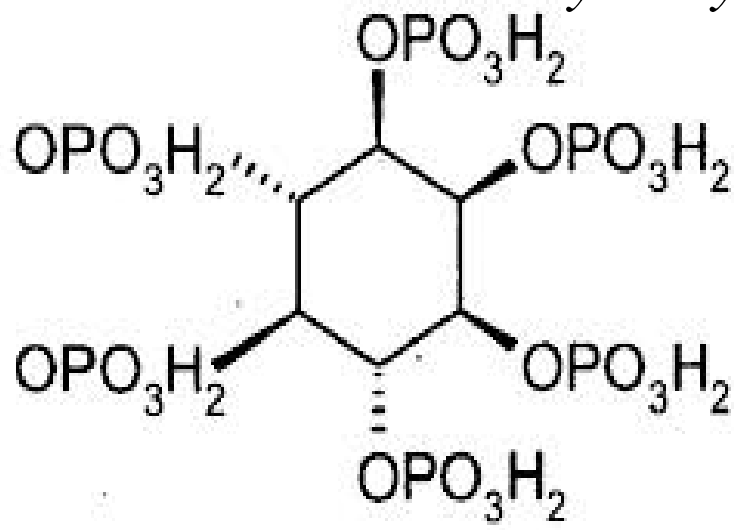
Kalciumfosfátová keramika

- V týchto materiáloch môžu vznikat' i zložitejšie iónové štruktúry. Napríklad substitúciou dvoch monovalentných Z^- iónov dvojmocným CO_3^{2-} vzniká jedno vakančné miesto pri zachovaní nábojovej neutrality.
- Podobne môžu aj pozície M^{2+} mať vakantné miesta. V tomto prípade je nábojová neutralita zaistená substitúciou niektorých trojmocných XO_4^{3-} iónov dvojmocnými iónmi.

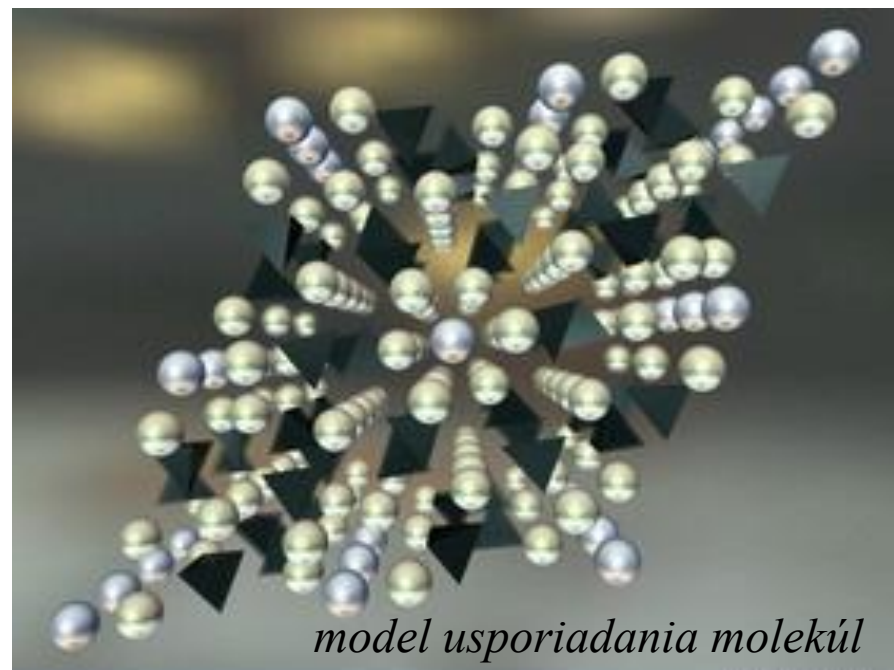
Kalciumfosfátová keramika

- Najbežnejšou apatitickou kalciumfosfátovou keramikou (apatit – fosforečnan vápenatý) používanou v medicíne je hydroxyapatit (HAP).
- HAP $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ má hexagonálnu mriežku
- Ideálne zastúpenie jednotlivých prvkov je 39,9 % Ca; 18,5 % P; a 3,38 % (hmotnostných) predstavuje skupina OH.
- Stechiometrický atómový pomer Ca/P je 5/3 (1,67), a ak dôjde ku zmenám, mení sa aj štruktúra.

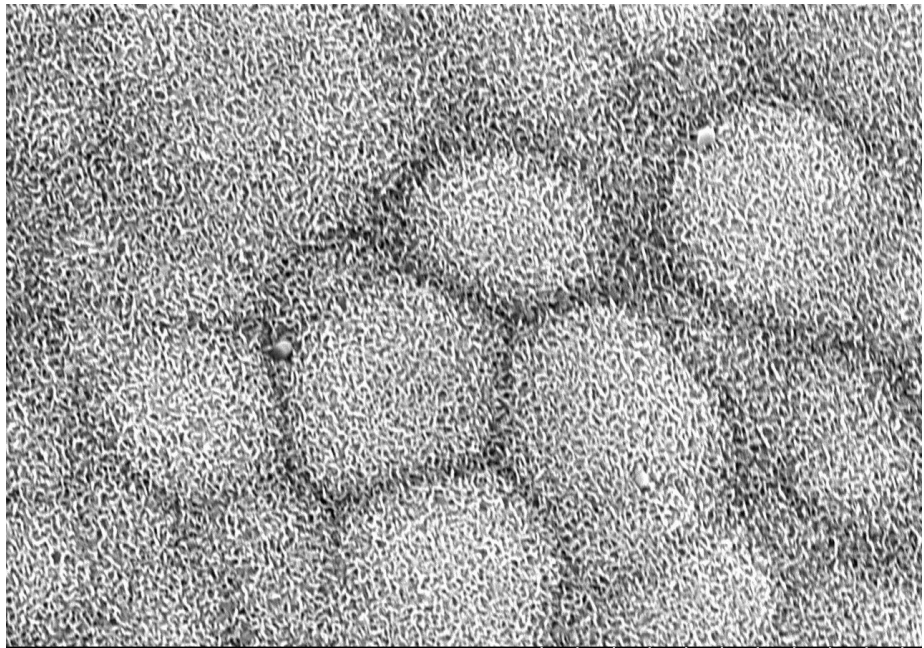
Hydroxyapatit



chemický vzorec



model usporiadania molekúl

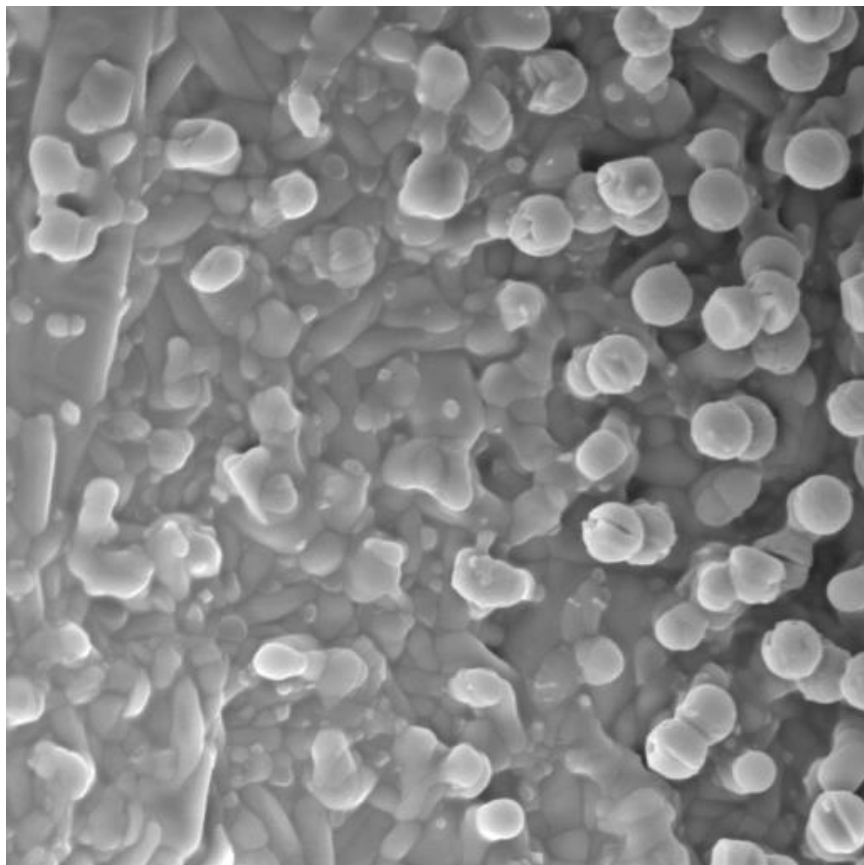


vzhľad povrchu

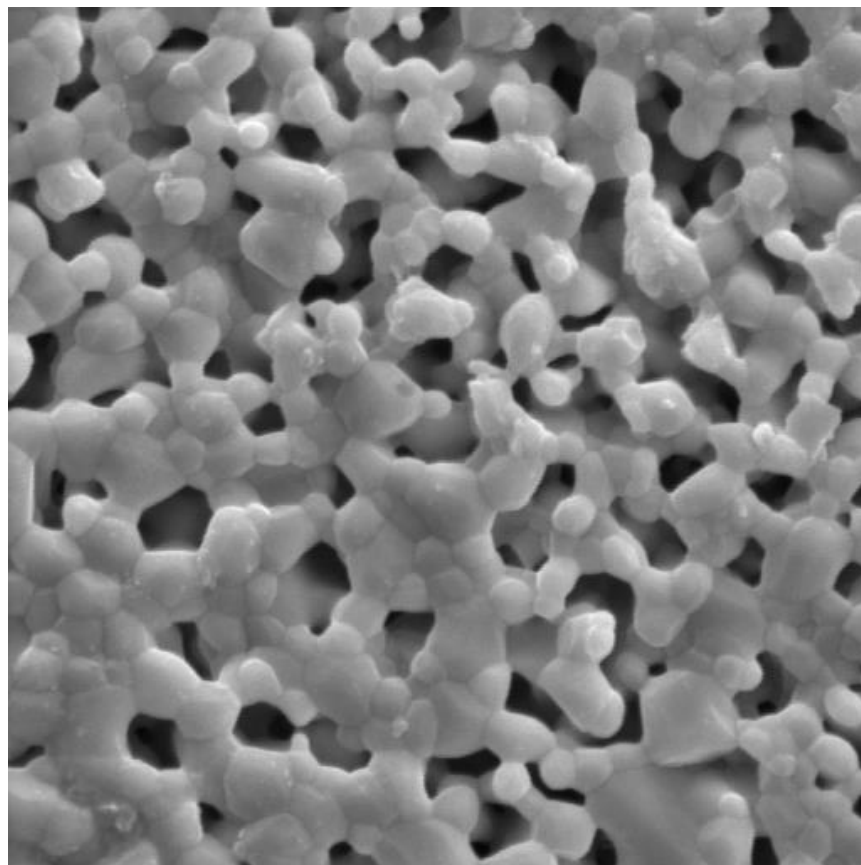


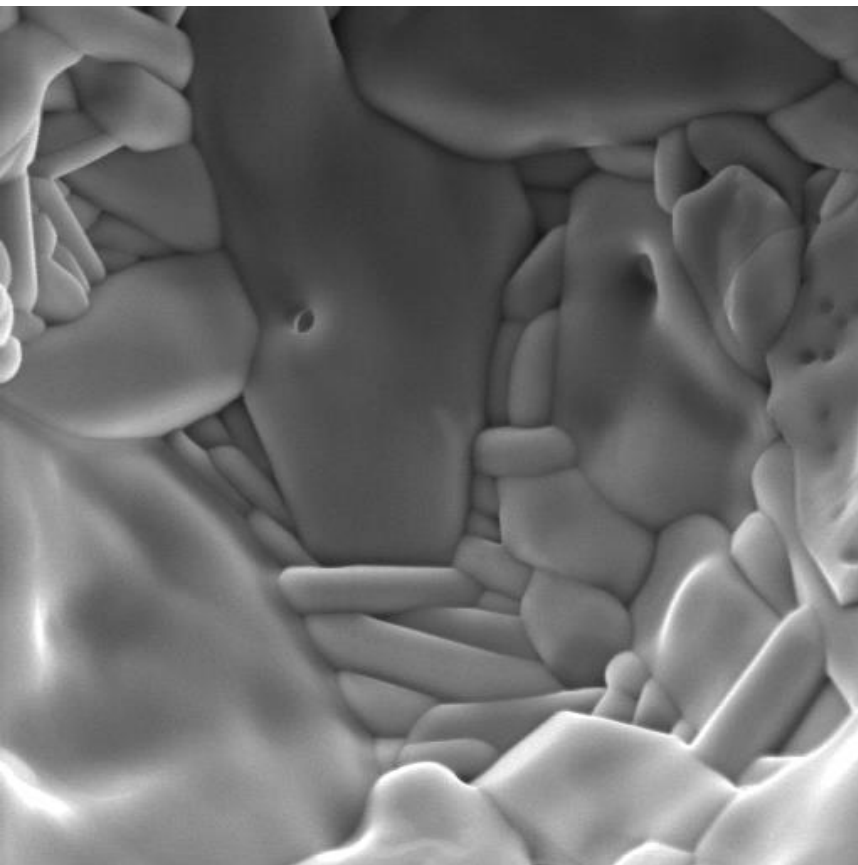
vnútorná štruktúra

Kompaktný HA

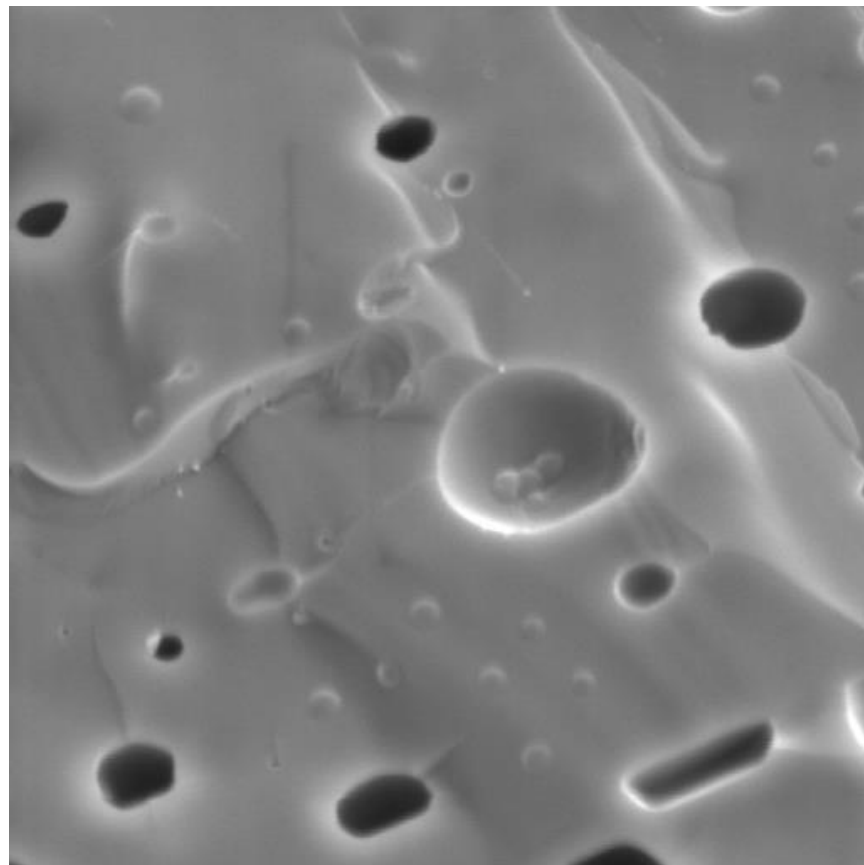


Porézny HA

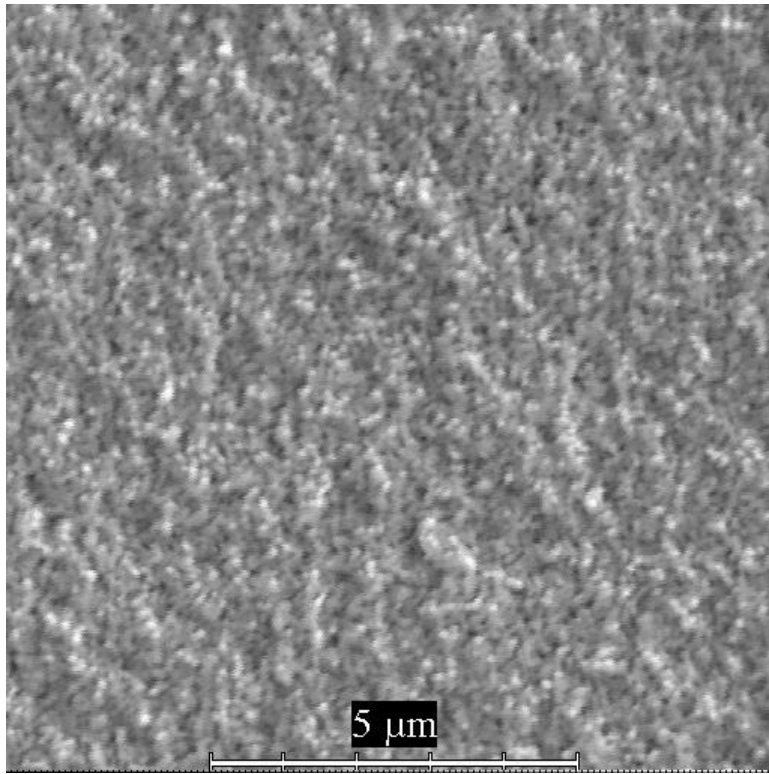




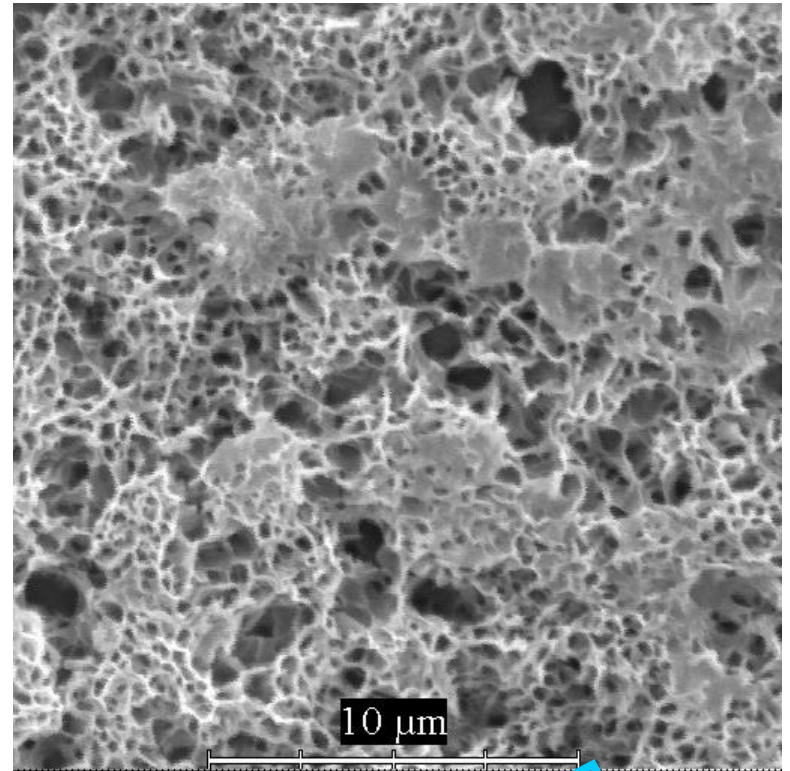
TCP sintered particles



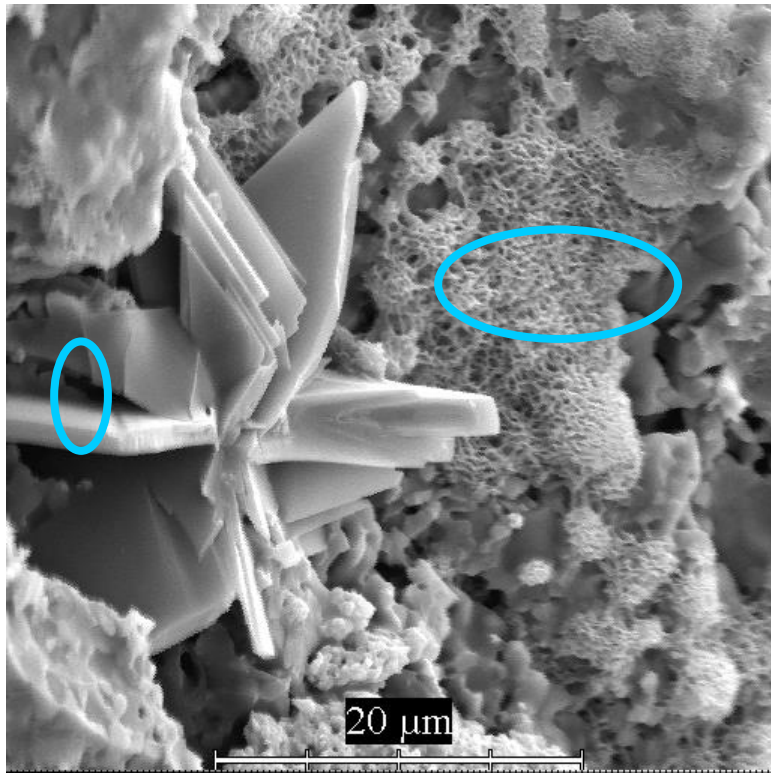
HA melted



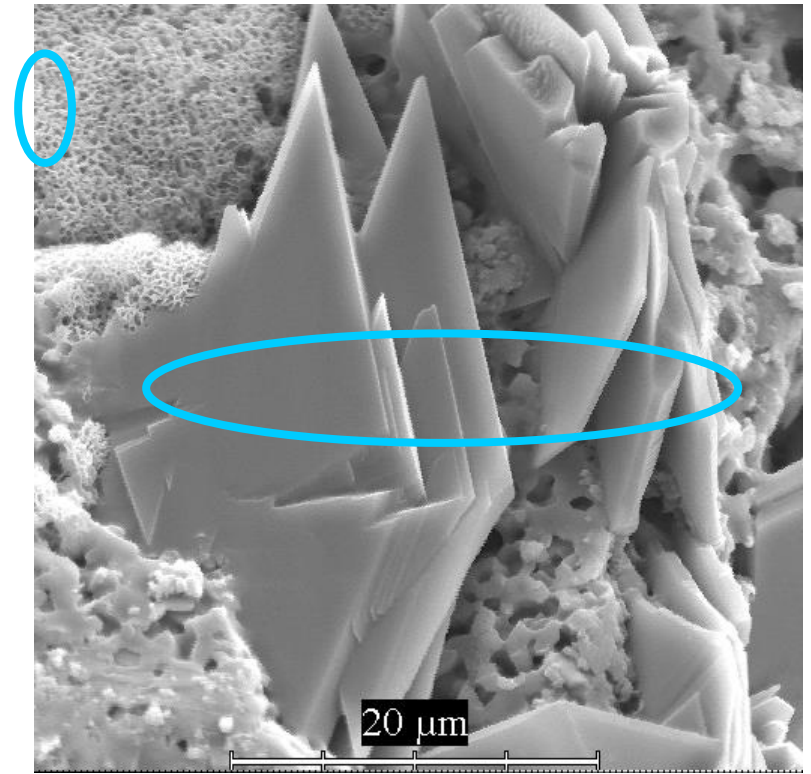
HA pripravený pri 0°C a
spekaný pri 1000 °C.
Veľmi jemné častice



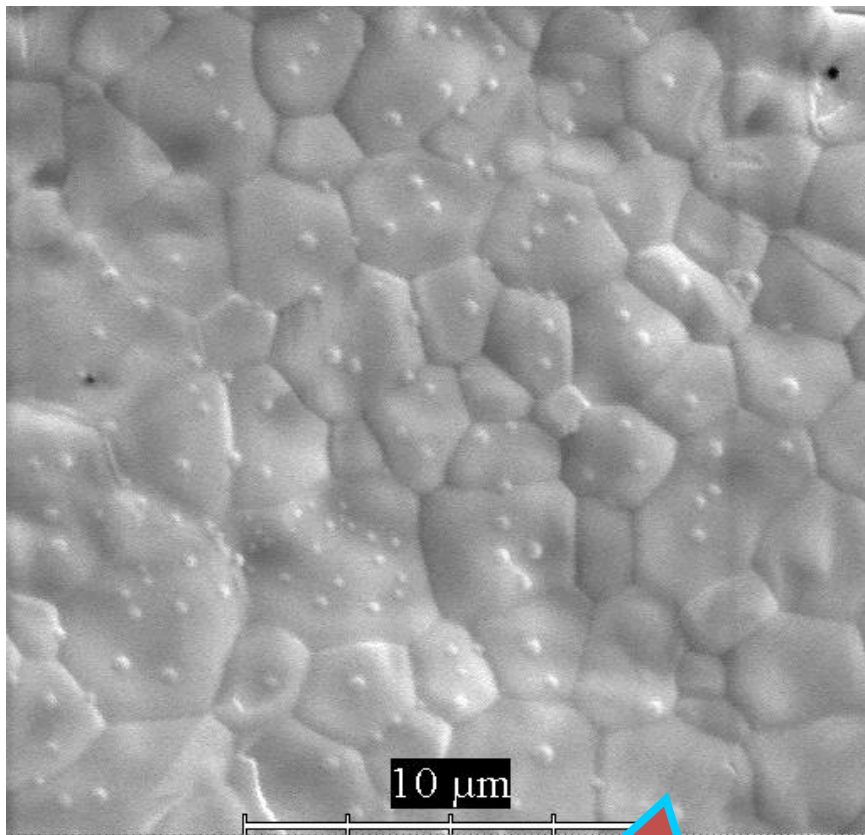
HA pripravený pri 25°C
a spekaný pri 1000 °C.
Kostná štruktúra



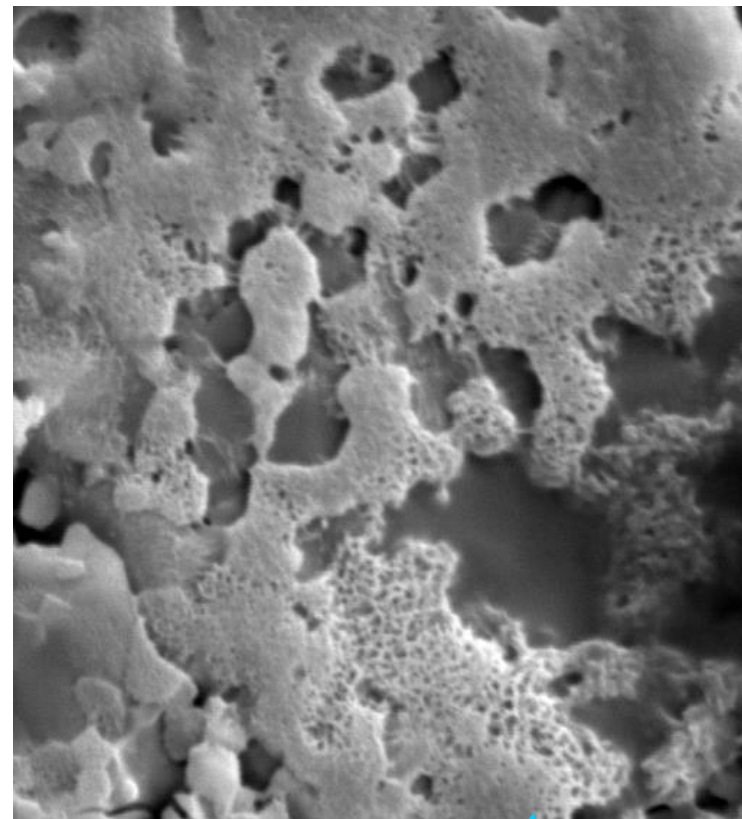
HA pripravený pri 75°C
a spekaný pri 1000 °C.
Kryštály s rôznymi
veľkosťami



HA pripravený pri 100°C a
spekaný pri 1000 °C.
Kryštály s rôznymi veľkosťami



HA pripravený pri 0°C a
spekaný pri 1250 °C.
Kompaktná
mikroštruktúra.



HA pripravený pri 25°C a
spekaný pri 1250 °C.

Technológie výroby biomateriálov z kalciumfosfátovej keramiky

```
graph TD; A[Technológie výroby biomateriálov z kalciumfosfátovej keramiky] --> B[plazmový nástrek]; A --> C[iónová depozícia]; A --> D[elektroforézne depozície]; A --> E[sintrovanie (spekanie)];
```

plazmový
nástrek

iónová
depozícia

elektroforézne
depozície

sintrovanie
(spekanie)

Technológie nanášania HAP

- Pri plazmovom nástreku je nanášaný HAP prášok na substrát, pričom v plazme (teplota okolo 10 000 °C) dochádza k jeho nataveniu a potom s určitou kinetickou energiou je vrhaný na substrát, kde sa rýchlo ochladí.
- Iónová depozícia je proces, pri ktorom iónový zväzok rozprašuje atómy HAP na substrát pri súčasnom vzniku povlaku.
- Pri elektroforéznej depozícii precipituje kalciumfosfátová keramika zo suspenzie na kov. (**Elektroforéza** znamená migráciu **iónov v elektrickom poli**)
- Spekanie HAP práškov prebieha po izostatickej kompaktácii (zlisovaní) pri ohreve na teploty 900 až 1000 °C.

- HAP keramika pri ohreve nie je stabilná.
 - V teplotnom intervale do 200 °C HAP reverzibilne adsorbuje H₂O (H₂O substituujú OH⁻ alebo PO₄³⁻).
 - Nad 200 °C dochádza k nevratnej strate vody, spojenej s kontrakciou kryštálov. Prvá reakcia, ku ktorej dochádza je kondenzácia HPO₄²⁻ (200 – 650 °C):
 - $2 \text{HPO}_4^{2-} \rightarrow \text{P}_2\text{O}_7^{4-} + \text{H}_2\text{O}$
- Pri teplote 700 °C reagujú ióny P₂O₇⁴⁻ s OH⁻ iónmi apatitu pri súčasnom vzniku PO₄³⁻ skupín:
- $\text{P}_2\text{O}_7^{4-} + 2 \text{OH}^- \rightarrow 2\text{PO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O}$

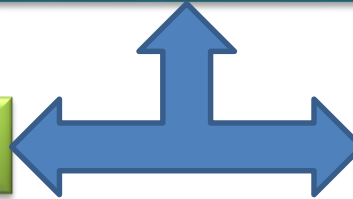
Dentálna keramika 1

- Použitie živca a oxidu kremičitého ako základných surovín pre dentálne keramiky znamenalo prelom v zmene optických a mechanických vlastností týchto materiálov.
- Dentálna keramika (nesprávne porcelán), patrí ku klasickým materiálom pre výrobu zubných náhrad.
- Zároveň je aj jedným z najstarších dentálnych materiálov (koniec 19. storočia). Vtedajší porcelán, mal síce nízku pevnosť a nevhodnú farebnosť, ale dovoľoval výrobu esteticky vyhovujúcich náhrad do frontálneho úseku chrupu až do 40. rokov 20. storočia.
- V tomto čase boli do praxe uvedené dentálne živice. Živice do 50. rokov keramiku zatienili pre jednoduchšie spracovanie a menšiu finančnú náročnosť.

Dentálna keramika 2

Dentálna keramika sa skladá z dvoch základných zložiek

Amorfného transparentného skla



Kryštálov

- Kryštalické častice zaisťujú priepustnosť svetla, optimálne vedenie svetelného lúča a zvyšujú pevnosť vypálenej hmoty. Atómy alebo oxidové skupiny molekúl oboch zložiek – amorfnej aj kryštalickej, sú spojené kovalentnými alebo iónovými väzbami, ktoré sú pevnejšie než napr. intermolekulové väzby kovov.
- Ak je táto väzba narušená, obnoví sa len za pôsobenia vysokých teplôt. Z toho vyplýva síce vysoká pevnosť a tvrdosť keramiky, ale zároveň aj krehkosť a náchylnosť ku vzniku prasklín.

Dentálna keramika 3

Tendencia k popraskaniu a spôsob šírenia prasklín sú dané aj zložením keramiky, resp. pomerom amorfnej hmoty a kryštálov, ďalej veľkosťou kryštálov a ich homogénnym rozmiestnením v amorfnej fáze (sklená fáza). Povrchové praskliny môžu vzniknúť pri neopatrnom ochladzovaní po vypálení vplyvom tepelného stresu. Iný typ prasklín, ktoré vychádzajú zvnútra keramickej hmoty, sú podmienené povrchovými nerovnosťami základnej kovovej konštrukcie alebo zubného pahýľa, ostrými hranami či uhlami a veľkými rozdielmi v sile vrstvy keramiky.

Dentálna keramika 4

- Dentálny keramický prášok obsahuje niekoľko základných súčastí:
- základnú zložku: najstaršie komponenty - živec (kremičitan hlinitodraselný), kremeň (oxid kremičitý), moderné komponenty – alumina (oxid hlinitý), spinell, leucit alebo oxid zirkónia.
- tavidlá: znižujú bod topenia keramickej zmesi a uľahčujú tavenie (borax, uhličitan sodný, uhličitan draselný)
- spojivá: upravujú konzistenciu keramickej zmesi pre ľahšiu modeláciu (škrob, sacharidy)
- farbivá:
- organické farbivá zhoria pri vypaľovaní bez zvyšku, pridávajú sa na rozlíšenie jednotlivých vrstiev keramickej hmoty (sklovina, dentin)
- anorganické farbivá sú oxidy kovov, ktorých efekt, farebné odtiene prirodzeného zubu, sa prejaví po vypálení keramiky.

Dentálna keramika 5

- Dentálnu keramiku môže rozdeliť napr. podľa:
- vypaľovacej teploty na vysokotaviteľnú (1300 – 1400 °C), strednotaviteľnú (950 – 1100 °C) a nízkotaviteľnú (650 – 900 °C)
- použitia na fazetováciu (metalokeramika, celokeramika) alebo určenú k zhotoveniu základnej nosnej konštrukcie (celokeramické systémy).
- Keramické hmoty pre zhotovenie celokeramických náhrad sa na základe indikácie a spôsobu spracovania rozlišujú podľa medzinárodných noriem na dva základné typy:
- Typ I zahŕňa materiály na zhotovenie keramických konštrukcií dodávané vo forme prášku a tekutiny. Tieto komponenty tvoria po zmiešaní keramickú hmotu, z ktorej je konštrukcia tvorená vrstvením na žiaruvzdorný model a vypaľovaná. Vypálená keramická konštrukcia musí prejsť sintrovaním. Mostík je potom dotvorený do anatomického tvaru pomocou fazetovacej keramiky.
- Keramické hmoty typu II sa delia do dvoch tried, a to na materiály na zhotovenie nosnej konštrukcie a materiály pre fazetovanie. Pri tomto type keramických materiálov je konštrukcia zhotovená prostredníctvom modelu voskovej konštrukcie a jeho zatmelením do formy, podľa ktorej je keramická masa vylisovaná. Do konečného anatomického tvaru je mostík dokončený fazetovacou keramikou.



Bioaktívne sklá

- Bioaktívne sklá sú typické tým, že v priebehu ich expozície v biosystéme dochádza na ich povrchu k reakciám, ktorých produktom je vznik keramickej minerálnej zložky odpovedajúca svojim zložením a vlastnosťami kostnému tkanivu. Tieto materiály môžu byť použité ako povrchové vrstvy, alebo ako objemové implantáty.

Sklá a sklokeramika na báze dikremičitanu dilítneho

- dikremičitan dilítny – lítium disilikát (LS_2)
- stomatológia
- vysoká mechanická pevnosť, opalescencia, tepelná stabilita a chemická odolnosť

- CaO , P_2O_5 a CaF_2 : v malých množstvách ako nukleačné činidlá

⇒ zubné korunky, mostíky, glazúry

- až do súčasnosti je použitie týchto materiálov obmedzené na oblasti použitia bioinertných materiálov ⇒ preukázanie bioaktívnych vlastností skiel a sklokeramiky z tohto systému by otvorilo cestu novým aplikáciám týchto materiálov

✓ Tavenie skla

✓ Príprava sklokeramiky

✓ Test bioaktivity in vitro

✓ Mechanické vlastnosti

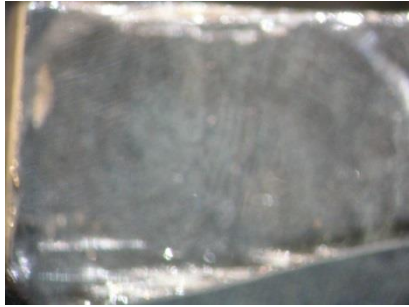
Zloženie zmesí pre prípravu skiel (v hm. %)

	Obsah P ₂ O ₅						
	0	4	6	8	10	12	14
SiO ₂ – skl. piesok	61,93	57,29	54,89	52,45	49,94	47,38	44,76
Li ₂ CO ₃	38,07	35,22	33,75	32,24	30,71	29,13	27,52
CaF ₂	-	0,58	0,88	1,18	1,50	1,82	2,15
Ca ₃ (PO ₄) ₂	-	6,91	10,48	14,13	17,86	21,67	25,58

Teoretické zloženie pripravených vzoriek (v hm %)

Obsah P ₂ O ₅	0	4	5	6	8	10	12	14
FA	-	9,47	11,84	14,21	18,95	23,69	28,42	33,16
LS ₂	100	90,53	88,16	85,79	81,05	76,31	71,58	66,84

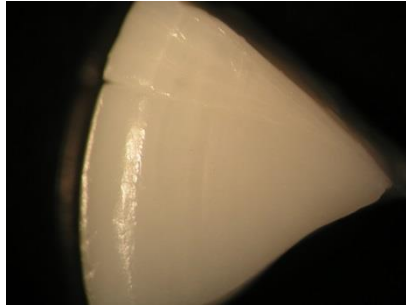
Materské sklo



5.07 ± 0.26 GPa

Sklo-keramika

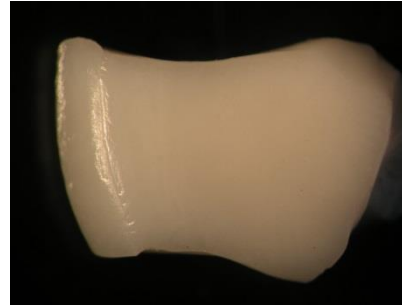
550 °C



5.36 ± 0.62 GPa

Sklo-keramika

750 °C



5.40 ± 0.39 GPa



3.6 GPa

Vzorky LS_2 skla a vzorky obsahující FA

5.36 ± 0.25

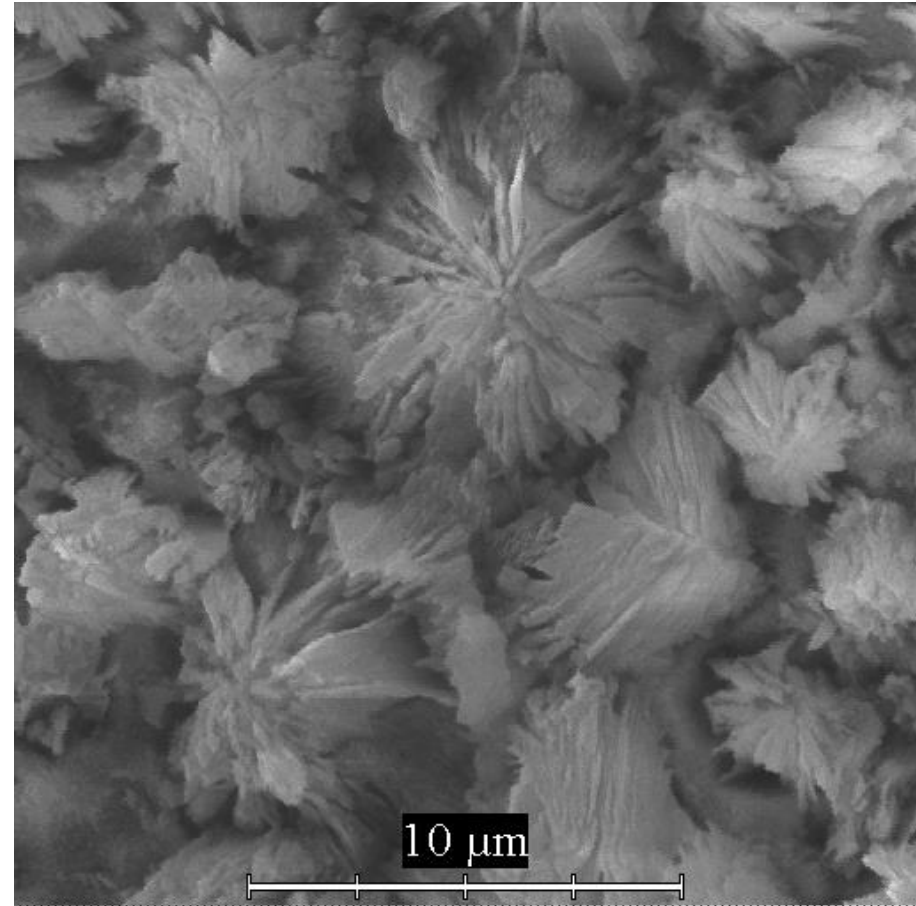
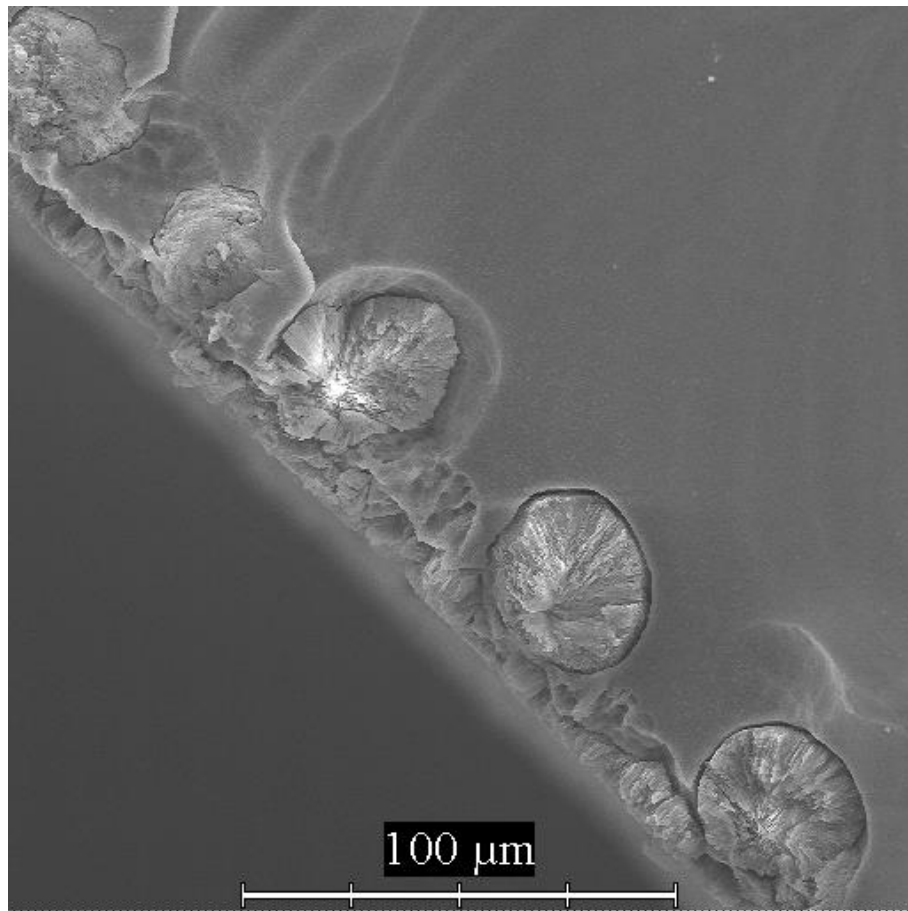
5.9 ± 0.60

7.37 ± 0.15

E. Kuzielová, J. Hrubá, M. Palou, E. Smrčková, Ceram.-Silik. 50, 159(2006)

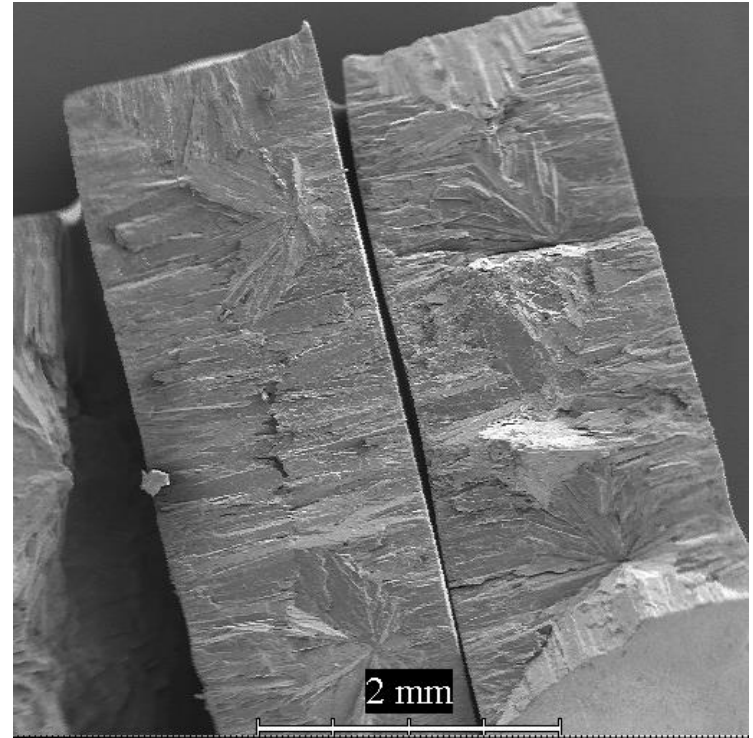
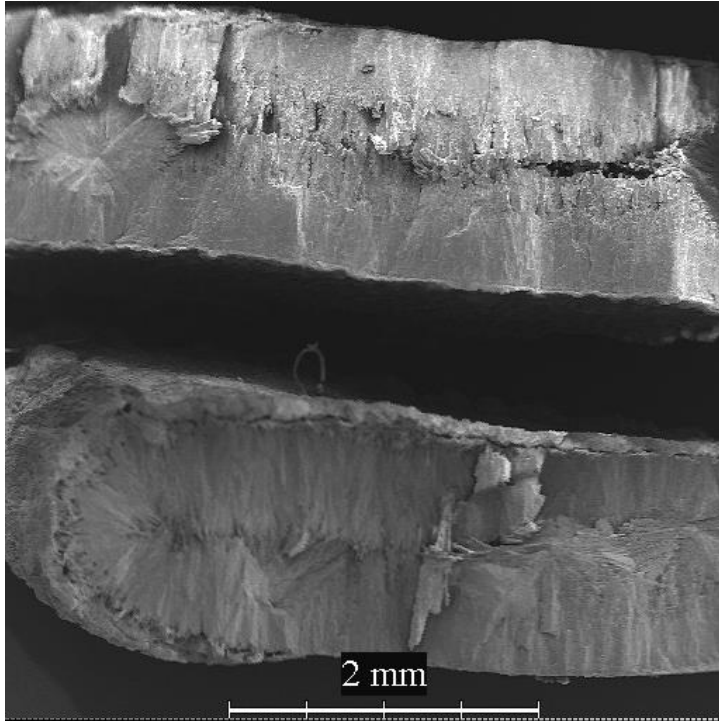
- Zmena termo-optickej priepustnosti
- Mechanizmus kryštalizácie skla
- Kinetika kryštalizácie
- Potenciálne aplikácie skla a sklokeramiky v medicíne (Tvrdosť a bioaktivita)

- povrch vzorky s obsahom 14 hm % P_2O_5 po 3 h tepelnom spracovaní pri 500 °C tvoria sférolitické kryštály pravdepodobne lítium disilikátu
- napriek kryštalickému povrchu je však lomová plocha vzorky hladká, bez náznaku kryštalickej fázy



Obr. Povrch verzus lomová plocha vzorky so 14 hm % P_2O_5 po 3 h tepelnom spracovaní pri 500 °C; v pravo hore: detailný záber povrchu príslušnej vzorky

Predominance of surface crystallization



Glass-ceramics containing FA

