



AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 03 C / 237 728 2

(22) 26.02.82

(45) 20.02.85

(71) Friedrich-Schiller-Universität Jena, 6900 Jena, August-Bebel-Straße 4, DD

(72) Höland, Wolfram, Dr.; Naumann, Karin; Vogel, Werner, Prof. Dr., DD

(54) Maschinell bearbeitbare bioaktive Glaskeramik

(57) Die Erfindung betrifft maschinell bearbeitbare bioaktive Glaskeramik und kann insbesondere für prothetische Zwecke angewendet werden. Das Ziel der Erfindung besteht darin, eine biologisch aktive Glaskeramik mit besonders günstigen mechanischen Eigenschaften zu entwickeln. Aufgabe ist, eine biologisch aktive Glaskeramik mit besonders günstiger maschineller Bearbeitbarkeit zu erzeugen. Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß ein Ausgangsglas der Zusammensetzung in Masse-% $\text{SiO}_2 = 19-52$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 12-23$, $\text{MgO} = 5-15$, $\text{R}_2\text{O} = 2-10$, $\text{CaO} = 9-30$, $\text{P}_2\text{O}_5 = 4-24$, $\text{F}^- = 0,5-7$ unter der Bedingung, daß R_2O die Summe aus 0-8 Masse-% Na_2O und 0-8 Masse-% K_2O darstellt, nach dem Erschmelzen thermisch behandelt wird. Hauptkristallphasen der Glaskeramik sind Glimmer und Apatit.

Erfindungsanspruch:

Maschinell bearbeitbare bioaktive Glaskeramik, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie aus einem Material folgender Zusammensetzung in Masse-%

SiO ₂	19-52
Al ₂ O ₃	12-23
MgO	5-15
R ₂ O	3-10
CaO	9-30
P ₂ O ₅	4-24
F ⁻	0,5-7

besteht, unter der Bedingung, daß R₂O die Summe aus 0 bis 8 Masse-% Na₂O und 0 bis 8 Masse-% K₂O darstellt, und feste Lösungen von Apatit- und Glimmerkristallen oder von Apatit-, Glimmer- und Anorthitkristallen enthält.
Hierzu 3 Seiten Tabellen

Maschinell bearbeitbare bioaktive Glaskeramik**Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft maschinell bearbeitbare bioaktive Glaskeramik.

Die erfindungsgemäße Glaskeramik kann insbesondere für prothetische Zwecke angewendet werden.

Charakterisierung der bekannten technischen Lösungen

Wie bekannt ist, stellen Hydroxyl-Apatit und Fluorapatit Ca₅(PO₄)₃ OH, F/ die Hauptkristallphase im tierischen und menschlichen Knochen dar. Aufgrund dieser Kenntnis wurden neben Biogläsern und keramischen Materialien auch Glaskeramiken entwickelt, die durch ihre bioaktiven Eigenschaften als Knochenersatzmaterialien verwendet werden können. Es kommt zu einer direkten Bindung zwischen Knochen und Implantationsmaterial. Die Apatitkristalle sind dabei der Ausgangspunkt für die Regeneration des Knochens.

In der DE-OS 2818630 und in der US-PS 4 103 002 werden biologisch aktive Gläser und Glaskeramiken beschrieben, die sich aus dem System SiO₂-B₂O₃-Na₂O-CaO-P₂O₅-F⁻ ableiten. Um hohe Biegebruchfestigkeiten der Implantate zu erzielen, werden diese Gläser und Glaskeramiken als Beschichtungsmaterialien für Metallegierungen und keramische Produkte verwendet. Als schwerwiegender Nachteil erweist sich jedoch die hohe Alkalioxiddkonzentration dieser bioaktiven Gläser und Glaskeramiken. Bezugnehmend auf derartige Glaskeramiken wird in der DE-AS 2326 100 ausgeführt, daß zu hohe Alkalioxiddkonzentrationen im Implantationsmaterial und daraus resultierende Ionenaustauschreaktionen negative Auswirkungen auf die Funktion der Nerven und Muskeln im tierischen oder menschlichen Organismus ausüben können.

Aufgrund der Kenntnis der Ionenaustauschprozesse zwischen Biogläsern und Knochen wurden in der DE-AS 2326 100 Glaskeramiken für prothetische Zwecke aus SiO₂-MgO-Na₂O-K₂O-CaO-F₂O₅-F⁻-haltigen Gläsern erzeugt. Der Alkalioxidgehalt ist im Vergleich zu den in der DE-OS 2818630 beschriebenen Materialien deutlich minimiert worden. Da als Hauptkristallphasen zur Apatite entstehen, besitzen diese Implantationsmaterialien allerdings relativ ungünstige mechanische Eigenschaften, wie Bearbeitbarkeit und Biegebruchfestigkeit. Diese Nachteile werden auch in der DE-AS 2349859, die eine Ergänzung zur DE-AS 2326 100 darstellt, nicht völlig überwunden.

In den phlogopithaltigen maschinell bearbeitbaren Glaskeramiken, wie sie z. B. nach DE-AS 2 133 652, DE-PS 113 885, DE-PS 132 332, DE-PS 153 108 hergestellt werden können, ist eine gleichzeitige Ausscheidung von Apatitkristallen und Glimmerphasen nicht möglich.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, bei Vermeidung der Nachteile des Standes der Technik insbesondere die mechanischen Eigenschaften von biologisch aktiven Glaskeramiken zu verbessern.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist, eine biologisch aktive Glaskeramik zu entwickeln, die sich durch sehr gute mechanische Eigenschaften, insbesondere sehr gute maschinelle Bearbeitbarkeit, auszeichnet. Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß ein Ausgangsglas der Zusammensetzung in Masse-%

SiO ₂ = 19-52	CaO = 9-30
Al ₂ O ₃ = 12-23	P ₂ O ₅ = 4-24
MgO = 5-15	F ⁻ = 0,5-7
R ₂ O = 2-10	

unter der Bedingung, daß R₂O die Summe aus 0 bis 8 Masse-% Na₂O und 0 bis 8 Masse-% K₂O darstellt, nach dem Erschmelzen thermisch behandelt wird.

Erfindungsgemäß wird das Ausgangsglas im Temperaturbereich von 1370°C bis 1550°C erschmolzen und anschließend bis unterhalb der Transformationstemperatur abgekühlt oder direkt aus der Schmelze einer gesteuerten Kristallisation unterworfen. Die Formgebung vor der gesteuerten Kristallisation kann dabei durch Gießen in eine Form (Massivmaterial) oder durch Aufbringen als Schicht auf einen vorgegebenen Körper (Schichtmaterial) erfolgen. Die gesteuerte Kristallisation erfolgt durch thermische Behandlung der Ausgangsgläser ein- oder mehrstufig im Bereich 610°C bis 1050°C oder durch kontrollierte Abkühlung der Schmelze im Bereich 1000°C bis 500°C.

Im Ergebnis der thermischen Behandlung des erfindungsgemäßen Ausgangsglases wurde mit Hilfe von Röntgenbeugungsuntersuchungen sowie elektronenmikroskopischer Verfahren überraschend gefunden, daß neben Apatitkristallen Glimmerkristallphasen zur Ausscheidung gebracht werden können.

Je nach Zusammensetzung und thermischer Behandlung aber auch in Abhängigkeit von den Schmelzbedingungen des Ausgangsglases kann Apatit oder Glimmer (Natrium-Kaliumfluorphlogopit) im Gefüge der Glaskeramik dominieren. Der Gesamtvolumenanteil an Kristallen kann bis 90% betragen, wobei es möglich ist, daß neben Glimmer und Apatit weitere Kristallphasen entstehen (z. B. Anorthit).

Die Steuerung des Kristallisationsprozesses des Ausgangsglases zur erfindungsgemäßen Glaskeramik setzt die Kenntnis der Mikrostrukturbildungsprozesse in den Gläsern voraus. Wie bekannt ist, gelingt eine Steuerung des Kristallisationsprozesses am günstigsten durch eine gezielte Beeinflussung der Phasentrennung der Gläser. Erfindungsgemäß erfolgt die Ausscheidung von Apatitkristallen im Glas in der Weise, daß sie aus den an Ca^{2+} - P_2O_5 - F^- -reichen tröpfchenförmigen Entmischungsbezirken wachsen. Da Volumenanteil, Anzahl und Größe dieser Entmischungsbezirke je nach Wahl der chemischen Zusammensetzung, Wahl der Schmelzbedingungen und thermischen Behandlung eingestellt werden können, ist die Apatitphase in ihrem Volumenanteil, Kristallgröße und Vernetzungsgrad steuerbar.

Neben der Apatitkristallisation läuft der Bildungsmechanismus von Phlogopitkristallen ab und damit ist die Grundlage für neuartige Eigenschaftskombinationen (maschinelle Bearbeitbarkeit und biologische Aktivität) geschaffen.

Phlogopit ist aufgrund der bevorzugten Spaltbarkeit in der 001-Ebene für die gute Bearbeitbarkeit der erfindungsgemäßen Glaskeramik verantwortlich und Apatit ist die Voraussetzung für die biologische Aktivität. Diese erfindungsgemäße Glaskeramik zeigt im Tierversuch hervorragende Bioverträglichkeit sowie Verbundeigenschaften zwischen Knochen und Implantat.

Ausführungsbeispiele

Die Tabelle 1 liefert einen Überblick über die chemischen Zusammensetzungen in Masse-% der erfindungsgemäßen Gläser und Glaskeramiken.

Auf den Zusammenhang zwischen chemischer Zusammensetzung thermischer Behandlung der Gläser und den Kristallphasen weist Tabelle 2 hin. Damit wird die Steuerung des Kristallisationsmechanismus offensichtlich. Die Apatitkristalle, die in Tabelle 2 als Apatit-Mischphase bezeichnet werden, bestehen im wesentlichen aus Fluor- und Hydroxylapatit. Die Glimmerkristalle stellen Natrium-Kalium-Fluorophlogopite dar.

Die mechanischen Eigenschaften zeigen eine deutliche Abhängigkeit von den sich ausscheidenden Kristallphasen. Durch die gleichzeitige Phlogopit-Apatit- bzw. Phlogopit-Apatit-Anorthitkristallisation resultiert eine gute maschinelle Bearbeitbarkeit. Mit Verringerung des Phlogopitanteils verschlechtert sich die maschinelle Bearbeitbarkeit. Gleichzeitig erhöht sich damit die Biegebruchfestigkeit der Glaskeramiken erheblich und erreicht Werte bis 220 MPa, wie Tabelle 3 zeigt.

Tabelle 1:

	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO_2	37,3	41,5	33,8	36,0	34,8	35,2	19,4	30,3
Al_2O_3	20,8	23,1	18,8	20,0	21,9	19,6	12,2	17,0
MgO	9,0	10,0	8,1	10,9	8,3	8,4	5,2	15,0
Na_2O	2,5	2,7	2,2	2,3	—	2,3	2,0	2,2
K_2O	4,0	4,5	7,7	3,9	7,8	3,8	2,0	6,0
F^-	2,9	1,8	2,5	4,9	3,2	2,6	6,6	4,5
CaO	12,6	9,3	15,4	12,5	13,8	16,0	29,9	14,3
P_2O_5	11,0	7,1	11,5	9,5	10,1	12,0	23,6	10,7
	9	10	11	12	13	14	15	
SiO_2	36,9	32,9	51,3	31,6	34,7	34,4	34,0	
Al_2O_3	20,4	18,3	16,3	19,7	19,5	22,1	19,0	
MgO	8,9	7,9	7,4	13,8	8,4	8,4	11,0	
Na_2O	1,2	2,1	3,2	0,9	2,2	7,8	2,2	
K_2O	1,0	3,5	4,3	6,8	3,7	—	3,6	
F^-	2,7	2,5	1,6	3,2	3,5	3,2	5,0	
CaO	16,5	18,7	9,5	13,9	16,0	13,9	13,2	
P_2O_5	12,4	14,1	6,4	10,1	12,0	10,1	12,0	

Tabelle 2:

Glas-Nr.	thermische Behandlung (T, °C/t, h)	Kristallphasen
1	1000/2	Apatit-Mischphase Phlogopit Anorthit
3	1000/1	Apatit-Mischphase Phlogopit
4	610/5, 1000/1	Apatit-Mischphase Phlogopit
4	1000/0,5	Apatit-Mischphase Phlogopit Anorthit
5	1050/1	Apatit-Mischphase Phlogopit
6	680/5, 900/5	Apatit-Mischphase Phlogopit
6	kontrollierte Abkühlung im Bereich 1000 °C bis 500 °C	Apatit-Mischphase Phlogopit Anorthit
11	1000/1	Apatit-Mischphase Phlogopit
12	1000/1	Apatit-Mischphase Phlogopit
13	850/1	Apatit-Mischphase

Tabelle 3:

Glas-Nr.	Kristallphasen	maschinelle Bearbeitbarkeit	Biegebruchfestigkeit [MPa]
4	Apatit-Mischphase Phlogopit Anorthit	gut bearbeitbar	—
5	Apatit-Mischphase Phlogopit	gut bearbeitbar	140
8	Apatit-Mischphase Phlogopit	sehr gut bearbeitbar	160
11	Apatit-Mischphase Phlogopit	gut bearbeitbar	110
13	Apatit-Mischphase Phlogopit Anorthit	genügend bearbeitbar	220
15	Apatit-Mischphase Phlogopit Anorthit	gut bearbeitbar	30