



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 246594

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 26 07 83
(21) PV 5553-83
(89) 219 017, DD

(11) B₁

(51) Int. Cl.⁴
C 03 C 10/00

(40) Zveřejněno 16 10 85
(45) Vydáno 20.08.87

(75)
Autor vynálezu

HÖLAND WOLFRAM dr.,
NAUMANN KARIN,
VOGEL WERNER prof. dr., JENA (DD)

(54)

Mechanicky obrobitelný bioaktivní skelně
krystalický materiál

Řešení se týká mechanicky obrobitelného bioaktivního skelně krystalického materiálu, kterého lze použít například pro protetiku. Cílem řešení je výroba biologicky aktivního materiálu s výbornými mechanickými vlastnostmi, zvláště s dobrou mechanickou obrobitelností. Toho se dosahuje tak, že materiál o hmotnostním složení SiO_2 19 až 52 %, Al_2O_3 12 až 23 %, MgO 5 až 15 %, R_2O 3 až 10 %, CaO 9 až 30 %, P_2O_5 4 až 24 % a F^- 0,5 až 7 %, při podmínce, že R_2O je součtem 0 až 8 %, Na_2O a 0 až 8 % K_2O , se podrobí tavení a tepelnému zpracování. Základními krystalickými fázemi krystalického skla jsou slída a apatit.

Название изобретения

Механически обрабатываемый биоактивный стеклокристаллический материал

Область применения изобретения

Изобретение относится к изготовлению механически обрабатываемого биоактивного стеклокристаллического материала.

Предлагаемый стеклокристаллический материал может применяться, в частности, для протезирования.

Характеристика известных технических решений

Как известно, гидроксил-апатит и фторапатит $\text{Ca}_5/(\text{PO}_4)_3\text{OH}, \text{F}/$ являются главными кристаллическими фазами в костях животных и человека. С учетом этого наряду с биостеклами и керамическими материалами были созданы стеклокристаллические материалы, которые благодаря своим биоактивным свойствам могут быть применены как заменяющие кости материалы. Происходит прямое соединение между костями и имплантируемым материалом. Кристаллы апатита являются этим исходным пунктом для регенерации кости.

В DT-OS 2818 630 и US-PS 4 103 002 описаны биологически активные стекла и стеклокристаллические материалы, которые можно получить системы $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-F}^-$. Чтобы добиться высокой прочности на изгиб имплантата, эти стекла и стеклокристаллические материалы применяют в качестве для металлических сплавов продукторов. Серьезным недостатком является, однако, высокая концентрация оксидов щелочных металлов в этих биоактивных стеклах и стеклокристаллических материалах. Ссылаясь на подобные стеклокристаллические материалы, авторы DT-AS 2 326 100 полагают, что слишком высокие концентрации оксидов щелочных металлов в имплантате и являющиеся результатом этого реакции ионного обмена могут оказать отрицательное действие на функции нервов и мышц в организме человека и животных. С учетом процессов ионного обмена между биостеклокристаллическими материалами и костями были изготовлены в DT-AS 236 100 из $\text{SiO}_2\text{-MgO-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-F}$ стеклокристаллические материалы для протезирования. Содержание оксидов щелочных металлов заметно уменьшено по сравнению с их содержанием в описанных в DT-OS 2818 630 материалах. Так как в основной кристаллической фазе возникают только апатиты, нужно отметить, что эти имплантационные материалы обладают плохими механическими свойствами, такими, как обрабатываемость и прочность на изгиб.

От этих недостатков не удалось полностью избавиться и в DT-AS 2 349 859, который является дополнением к DT-AS 2 326 100. В содержащих флогопит механически обрабатываемых стеклокристаллических материалах, как, например, тех, которые могут быть получены, согласно DT-AS 2133 652, DE-PS 113 885, DE-PS 132 332, DE-PS 153 108 невозможно одновременное выделение кристаллов апатита и слюдяных фаз.

Цель изобретения

Цель изобретения состоит в том, чтобы преодолеть отставание в уровне техники, улучшив механические свойства биологически активных стеклокристаллических материалов.

Изложение сущности изобретения

Задача изобретения состоит в том, чтобы создавать биологически активный стеклокристаллический материал, который отличается очень хорошими механическими свойствами, в частности, очень хорошей механической обрабатываемостью.

Согласно изобретению, это достигается тем, что исходное стекло состава (в вес.%)

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		

при условии, что R₂O - сумма 0-8 вес.%, Na₂O и 0 - 8 вес.% K₂O подвергается после плавления термической обработке.

Согласно изобретению, исходное стекло плавится в температурном интервале 1370°C - 1550°C и затем охлаждается ниже температуры стеклования или подвергается регулируемой кристаллизации непосредственно из расплава.

Формование перед регулируемой кристаллизацией может осуществляться либо заливкой в форму (массовый материал), либо нанесением в виде слоя на заданное тело (слоистый материал). Регулируемая кристаллизация осуществляется путем термической обработки исходного стекла одно- или многоступенчато в интервале температур от 610°C до 1050°C или охлаждением расплава в интервале температур 1000-500.

В результате термообработки непользуемого в изобретение исходного стекла неожиданно было найдено с помощью рентгенодифракционного метода, а также с помощью электронной микроскопии, что наряду с кристаллами апатита можно вызвать выделение кристаллических фаз слюды.

В зависимости от состава в термообработки, а также в зависимости от условий плавления исходного стекла в структуре стеклокристаллического материала может доминировать апатит или слюда (фтофлогопит калия-натрия). Кристаллы могут составлять до 90% от общего объема, при этом возможно, что наряду со слюдой и апатитом возникают и другие кристаллические фазы, например, анортит.

Регулирование процесса кристаллизации исходного стекла с целью получения предлагаемого стеклокристаллического материала предполагает знание процессов образования микроструктуры в стеклах. Как известно, лучше всего удаётся регулировать процесс кристаллизации, оказывая целенаправленное влияние на ликвацию стекла. Согласно изобретению, выделение кристаллов в стекле происходит таким образом, что они растут из богатых Ca²⁺-P₂O₅-F⁻ каплеобразных областей ликвации. Так, как объемная доля, число и размер этих областей ликвации может регулироваться в зависимости от химического состава, условий плавления и термической обработки, можно регулировать

и объемную долю, величину кристаллов и степень сшивки апатитовой фазы. Наряду с кристаллизацией апатита идет образование кристаллов флогопита и тем самым создается основа для новых комбинаций свойств (механическая обрабатываемость и биологическая активность).

Благодаря преимущественному расщеплению флогопита в плоскости 001 обеспечивается хорошая обрабатываемость предлагаемого стеклокристаллического материала, а апатит является предпосылкой биологической активности.

Примеры выполнения

В таблице 1 приводятся химические составы (в вес.%) предлагаемых стекол и стеклокристаллических материалов.

Из таблицы 2 видна связь между химическим составом, термической обработкой и кристаллическими фазами. Тем самым становится очевидным регулирование механизма кристаллизации. Кристаллы апатита, которые в таблице 2 обозначены как апатитовая смешанная фаза состоит, в основном, из фторо- и гидроксипатита. Кристаллы слюды представляют собой фторофлогопит натрия-калия. Механические свойства заметно зависят от выделяющихся кристаллических фаз. Результатом одновременной кристаллизации флогопита и апатита и, соответственно, флогопита, апатита и анортита является хорошая механическая обрабатываемость. С уменьшением доли флогопита механическая обрабатываемость ухудшается. Одновременно повышается прочность на изгиб стеклокристаллического материала и достигает значения 220 МПа, как видно из таблицы 3.

Таблица 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 ₂ O 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 ₂ O	2,5	2,7	2,2	2,3	-	2,3	2,0	2,2
K ₂ O	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 ₂ O 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 ₂ O 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 ₂ O	1,2	2,1	3,2	0,9	2,2	7,8	2,2	

Продолжение табл.1

	1	2	3	4	5	6	7	8
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	

Таблица 2

Стекло №	Режим термообработки $T, ^\circ C$; $T, ч$	Кристаллическая
1	2 ч при $1000^\circ C$	апатитовая смешанная фаза флогопит анортит
3	1 ч при $1000^\circ C$	апатитовая смешанная фаза флогопит
4	5 ч при $610^\circ C$ 1 ч при $1000^\circ C$	апатитовая смешанная фаза флогопит
4.	0,5 ч при $1000^\circ C$	апатитовая смешанная фаза флогопит анортит
5	1 ч при $1050^\circ C$	апатитовая смешанная фаза
6	5 ч при $680^\circ C$ 5 ч при $900^\circ C$	апатитовая смешанная фаза флогопит
6	контролируемое охлаждение в ин-ре т-р	апатитовая смешанная фаза флогопит анортит
11	1 ч при $1000^\circ C$	апатитовая смешанная фаза флогопит
12	1 ч при $1000^\circ C$	апатитовая смешанная фаза флогопит
13	1 ч при $850^\circ C$	апатитовая смешанная фаза флогопит анортит

Таблица 3

Стекло, №	Кристаллические фазы	Механическая обрабатываемость	Прочность на изгиб МРА
4	апатитовая фаза флогопит анортит	хорошая	-
5	апатитовая смешанная фаза флогопит	хорошая	140
8	апатитовая смешанная фаза флогопит	очень хорошая	160
11	апатитовая смешанная фаза флогопит	хорошая	110
13	апатитовая смешанная фаза флогопит анортит'	достаточно хорошая	220
15	апатитовая смешанная фаза флогопит анортит	хорошая	30

Заявка на открытие

Механически обрабатываемая биоактивная стеклокерамика характеризуется тем, что она состоит из материала следующего состава (в масс.%)

SiO_2	19-52
Al_2O_3	12-23
MgO	5-15
R_2O	3-10
CaO	9-30
P_2O_5	4-24
F^-	0,5-7

при условии, что R_2O является суммой из 0-8 масс.% и 0-8 масс.% K_2O и что твердый раствор содержит кристаллы из апатита и слюды или из апатита, слюды и анортита.

Резюме

Изобретение относится к изготовлению механически обрабатываемого биоактивного стеклокристаллического материала, который может применяться, в частности, для протезирования. Цель изобретения состоит в том, чтобы получить биологически активный стеклокристаллический материал с очень хорошими механическими свойствами. Задача состоит в том, чтобы получить биологически активный стеклокристаллический материал с особенно хорошей механической обрабатываемостью.

Это достигается тем, что неходное стекло состава (в вес.%) SiO_2 19-52; Al_2O_3 12-23; MgO 5-15; R_2O 2-10; CaO 9-30; P_2O_5 4-24; F^- 0,5-7 при условии, что R_2O представляет собой сумму 0 - 8 вес.% Na_2O и 0 - 8 вес.% K_2O подвергается после плавления термической обработке. Основными кристаллическими фазами стеклокристаллического материала являются слюда и апатит.

Признано изобретением по результатам экспертизы, осуществленной Ведомством по делам изобретений и патентов ГДР.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Mechanicky obrobitelný bioaktivní skelně krystalický materiál, vyznačující se tím, že sestává z :

oxidu křemičitého	SiO_2	v hmot. koncentraci	19 až 52 %
oxidu hlinitého	Al_2O_3	v hmot. koncentraci	12 až 23 %
oxidu hořečnatého	MgO	v hmot. koncentraci	5 až 15 %
oxidu sodného a/nebo draselného	R_2O	v hmot. koncentraci	3 až 10 %
oxidu vápenatého	CaO	v hmot. koncentraci	9 až 30 %
oxidu fosforečného	P_2O_5	v hmot. koncentraci	4 až 24 %
a fluoridů	F^-	v hmot. koncentraci	0,5 až 7 %

při podmínce, že maximální hmotnostní koncentrace jednotlivých oxidů draselného K_2O a sodného Na_2O je 8 % přičemž pevný roztok obsahuje krystaly apatitu a slídy nebo apatitu, slídy a anortitu.