

21

**MATERIAŁY POROWATE
DO ZASTOSOWAŃ MEDYCZNYCH****21.1 WPROWADZENIE**

Rozwój współczesnej medycyny pociąga za sobą konieczność wprowadzania na rynek coraz nowszych biomateriałów oraz udoskonalania właściwość już istniejących. Zastosowanie materiału porowatego umożliwia mechaniczne połączenie go z żywą tkanką poprzez jej wrastanie w pory materiału. Odpowiedni rozmiar porów i połączeń między porami decydują o przenikaniu i mineralizacji tkanki, dając dobre i trwałe połączenie implantu z kością [1]. Materiały bioceramiczne (rys. 21.1) charakteryzują się dobrą biokompatybilnością, nie wywołują reakcji toksycznych, alergicznych, mutagennych oraz kancerogennych. Produkty degradacji bioceramiki są całkowicie inertne dla organizmu człowieka. Z tych właśnie względów materiały te znalazły zastosowanie na ubytki kostne.



Rys. 21.1 Materiały bioceramiczne stosowane na ubytki kostne

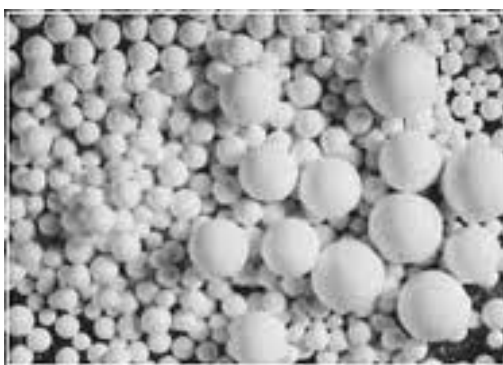
Źródło: [12]

Najlepiej poznana, najbardziej kompleksowo zbadana grupa materiałów – bioceramiczne materiały korundowe – weszła już na stałe do operacyjnej praktyki ortopedycznej i stomatologicznej. Stosuje się tu zarówno materiały w formie prawie bezporowatego spieku, jak też materiały porowate – o różnym stopniu porowatości – przeznaczone do różnych zastosowań. Wynika to z jednej strony z bardzo dobrych własności mechanicznych tego typu tworzyw, a z drugiej z potwierdzonej licznymi badaniami, dobrej ich biozgodności. Porowate materiały metaliczne ze względu na wysokie parametry wytrzymałościowe również stosowane są na ubytki kostne.

W celu poprawy biokompatybilności oraz lepszej osteointegracji stopy te pokrywa się warstwami bioaktywnymi. Ich celem jest również ograniczenie dyfuzji szkodliwego dla organizmu niklu oraz szkodliwych produktów degradacji.

21.2 BIOMATERIAŁY CERAMICZNE

Początki rozwoju bioceramiki sięgają XIX wieku, kiedy do regeneracji kości próbowano stosować fosforan sodu. Do tego celu zastosowano CaSO_4 – próby nie były w pełni udane. Następne doświadczenia robiono już z porowatym Al_2O_3 (rys. 21.2) nasyconym żywicą epoksydową – próby były pomyślne. Równolegle zaczęto badać wpływ wielkości porów na wrastanie kości do bioceramiki i na ich własności mechaniczne. W badaniach tych chodziło głównie o rozpoznanie przydatności biologicznej gładkich lub porowatych implantów ceramicznych. Doświadczenia te zakończone zostały w pełni udokumentowanymi wynikami wskazującymi na obojętne oddziaływanie Al_2O_3 na środowiska tkankowe [7].



Rys. 21.2 Obraz mikroskopowy Al_2O_3

Źródło: [11]

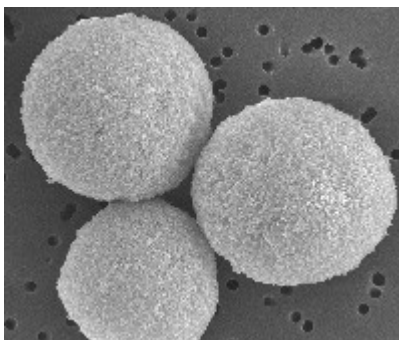
Biomateriały ceramiczne w porównaniu z pozostałymi biomateriałami charakteryzują się [7]:

- porowatością umożliwiającą wrastanie tkanek oraz zabezpieczającą trwałe połączenie pomiędzy tkankami a implantem,
- wysoką bioinertnością w środowisku tkankowym,
- dużą wytrzymałością na ściskanie oraz odpornością na ścieranie,
- wysoką odpornością na korozję w środowisku tkankowym,
- możliwością sterylizacji bez zmiany właściwości materiału,
- kruchością.

Biomateriały ceramiczne resorbowalne w organizmie

Cechą charakterystyczną tej grupy jest taki sam skład chemiczny i fazowy, jak w przypadku tkanki kostnej. Kość jest kompozytem nieorganicznego hydroksyapatytu osadzonego w matrycy organicznej. Do fosforanów tworzących tkankę kostną zalicza się: fosforan trójwapniowy, ośmiowapniowy, fosforany amorficzne oraz węglany. W zależności od pH środowiska i składu płynów ustrojowych fosforany znajdujące się w organizmie ulegają ciągłym przemianom z udziałem rozpuszczania,

krystalizacji, rekrytalizacji, hydrolizy i wymiany jonowej. Zauważono również wpływ fosforanów (syntetycznych oraz organicznych) na przebieg wymienionych zjawisk [3]. Hydroksyapatyt (HAp, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) (rys. 21.3), jest to materiał biologicznie aktywny, którego skład chemiczny i fazowy jest podobny do składu kości ludzkiej, dzięki czemu odznacza się największą biotolerancją. Poprzez udział w różnych procesach metabolicznych przywraca utracone funkcje kości.



Rys. 21.3 Obraz mikroskopowy hydroksyapatytu

Źródło: [9]

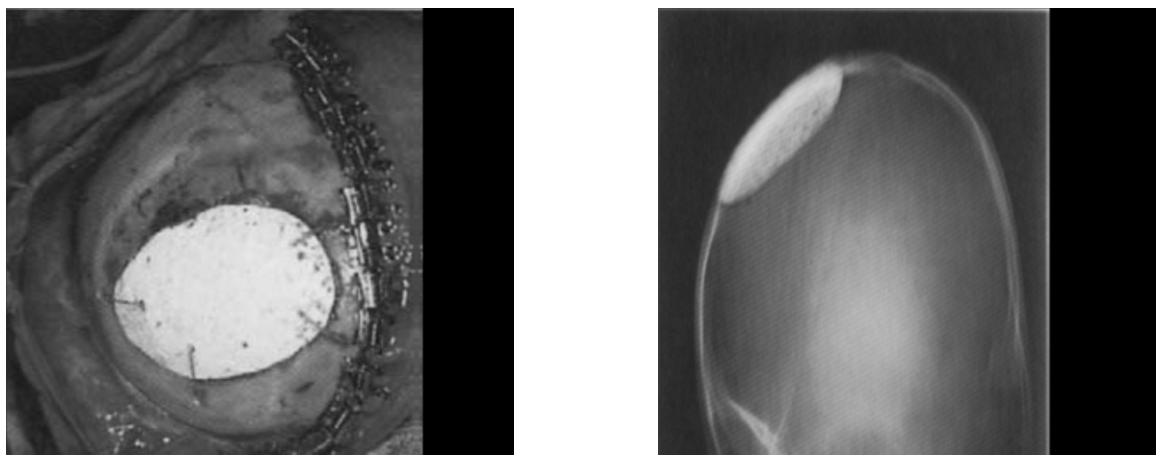
Hydroksyapatyt stosowany jest jako materiał uzupełniający ubytki kostne lub jako powłoka na metalowe tworzywa do produkcji implantów długo terminowych. Ceramika hydroksyapatytowa charakteryzuje się najlepszą wśród ceramicznych materiałów implantacyjnych bioaktywnością i biozgodnością. Słabe właściwości mechaniczne tworzyw hydroksyapatytowych ograniczają ich medyczne zastosowania do obszarów ciała człowieka, nieprzenoszących znacznych obciążeń, np. młoteczek ucha środkowego. Aby poszerzyć obszary zastosowań HAp, wielu badaczy próbowało polepszyć jego wytrzymałość mechaniczną i odporność na pękanie poprzez wprowadzenie do osnowy hydroksyapatytowej wtrąceń różnych tlenków, a wśród nich również dwutlenku cyrkonu częściowo stabilizowanego Y_2O_3 lub CaO . W cytowanych pracach materiały kompozytowe zawierające tetragonalne lub regularne wtrącenia ZrO_2 wytwarzano drogą spiekania proszkowych mieszanin hydroksyapatytu i dwutlenku cyrkonu o z góry zadanej ilości tlenku stabilizującego. Syntetyczny hydroksyapatyt wytwarza się w celach medycznych. Z uwagi na nienajlepsze własności mechaniczne nie stosuje się go na całe implanty, lecz dzięki dobrej biozgodności znalazł zastosowanie do stymulowania rozwoju kości w niewielkich ubytkach kostnych oraz jako pokrycia na wszczepy (np. endoproteza biodra). Dzieje się tak, gdyż stosunek zawartości wapnia do fosforu w hydroksyapatycie jest prawie taki sam jak w kościach. Tytanowe implanty, które pokrywa się hydroksyapatytem, posiadają wiele zalet [3]:

- najwyższą, spośród wszystkich znanych obecnie biomateriałów, biotolerancję w środowisku tkankowym;
- kontrolowaną resorpcję w środowisku tkankowym;
- możliwość tworzenia trwałego i silnego połączenia z otaczającą tkanką kostną;
- kość w kontakcie z takim implantem zaczyna obrastać go tkanką kostną, eliminując jednocześnie negatywne skutki korozji;

- obrastający tkanką kostną implant nie wymaga użycia tzw. cementu kostnego, który z biegiem lat może się luzować, powodując bóle u pacjentów;
- niskie właściwości mechaniczne [3, 4].

Bioaktywne materiały porowate

W chirurgii naprawczej kości ważnym problemem jest uzyskanie trwałego i stabilnego zespolenia wszczepu lub wypełnienia z żywą tkanką kostną przez wrośnięcie jej w pory materiału. Odpowiedni rozmiar porów i połączeń między porami decyduje o przenikaniu i mineralizacji tkanki, dając dobre i trwałe połączenie implantu z kością. Można je otrzymać przez spiekanie proszków szkieł fosforanowych o odpowiedniej zdolności krystalizacyjnej z substancjami rozkładającymi się w temperaturach ich spiekania z wydzieleniem składników gazowych, które działają spieniająco. Stosowane jest też spienianie z wymywanym wypełniaczem nieorganicznym, z wykorzystaniem podłoża organicznego, oraz inne techniki stosowane w produkcji porowatej ceramiki. Wszczepy kostne z tych tworzyw łatwo zrastają się z tkanką kostną. Warstwa przejściowa między obu materiałami ma szerokość 250 μm . Najlepszym rozwiązaniem są kompozyty z porowatą warstwą na powierzchni i zwartym wysokowytrzymałym rdzeniem szklano-ceramicznym. Przykładem zastosowań są m.in. materiały zastępujące ubytki czaszki (rys. 21.4) [3].



Rys. 21.4 Uzupelnianie ubytków czaszki biomaterialem ceramicznym

Źródło: [10]

Biomateriały ceramiczne obojętne

Materiały te nie ulegają w ogóle, lub tylko w niewielkim stopniu zmianom podczas długotrwałego kontaktu ze środowiskiem biologicznym. Biomateriały te nie uwalniają do otaczającej tkanki żadnych jonów, nie oddziałują toksycznie na organizm, ale organizmy żywe reagują na ich obecność. Reakcja tkanek na bioceramikę obojętną wyraża się przez wytworzenie w bezpośrednim sąsiedztwie cienkiej, włóknistej tkanki otaczającej wszczep, o grubości mniejszej od 10 μm . Ponieważ tkanki włókniste nie łączą się chemicznie z bioceramiką obojętną, ich umiejscowienie w środowisku tkankowym odbywa się za pomocą perforacji w implancie, w który wrasta tkanka. Z tego względu stosowana jest powierzchnia o wielkości porów w zakresie od 20 do 200 μm . Typowymi

biomateriałami ceramicznymi obojętnymi są ceramika korundowa Al_2O_3 oraz cyrkonowa ZrO_2 [3].

Bioceramikę obojętną możemy podzielić, w zależności od porowatości, na:

- bioceramikę obojętną konstrukcyjną (o niskiej porowatości);
- bioceramikę obojętną porowatą.

Bioceramika obojętna konstrukcyjna znalazła zastosowanie w stomatologii i ortopedii na głowy endoprotez metalicznych. Ceramikę korundową stosuje się głównie w endoprotezoplastyce stawów (rys. 21.5), szczególnie biodrowego i kolanowego. Ceramika korundowa ma znakomitą biogodność i odporność na ścieranie, jednak wykazuje umiarkowaną – jak na nowoczesny, ceramiczny materiał konstrukcyjny – wytrzymałość mechaniczną na zginanie i odporność na pękanie. Z tego powodu średnice większości korundowych głów endoprotez stawu biodrowego są ograniczone do 32 mm. Tlenek cyrkonu jest równie trwały w środowisku fizjologicznym i ma w porównaniu z ceramiką korundową wyższą odporność na kruche pękanie i wytrzymałość mechaniczną na zginanie oraz niższy moduł Younga. Ceramika cyrkonowa różni się od korundu, który jest trwały od temperatury pokojowej aż do wysokich temperatur – w tlenku cyrkonu, w zależności od temperatury, zachodzą różne przemiany fazowe. W ceramice cyrkonowej, przeznaczonej do zastosowań medycznych, zaobserwowano aktywność promieni α . Ze względu na swoją wysoką zdolność do jonizacji, promienie te niszczą zarówno komórki tkanek miękkich, jak i kości. Ze względu na małą zawartość zanieczyszczeń radioaktywnych – ok. 0,5 ppm – aktywność promieniowania α nie jest wysoka, ale nie do końca znany jest długotrwały wpływ promieniowania alfa ceramiki cyrkonowej na fizjologię organizmów żywych [3].



Rys. 21.5 Endoprotezy stawu biodrowego

Źródło: [8]

21.3 POROWATE STOPY Z PAMIĘCIĄ KSZTAŁTU

Porowate stopy NiTi zostały w ostatnim czasie uznane za ważny biomateriał do produkcji implantów ortopedycznych, dzięki własnościom mechanicznym zbliżonym do własności kości, dobrej odporności korozyjnej, wysokiej przyswajalności biologicznej oraz efektem pamięci kształtu i nadsprężystości. W porowatą mikrostrukturę łatwo wrasta nowa tkanka. Aby uzyskać stopy o różnym stopniu porowatości należy odpo-

wiednio dobrać procesy wytwarzania. Najkorzystniejszym rozwiązaniem jest otrzymanie materiału z modułem sprężystości o wartości zbliżonej do modułu ludzkiej kości (< 3 GPa). Dzięki temu możliwe jest wytworzenie sztucznej kości lub zastąpienie jej fragmentu przenoszącego obciążenia. Przykładem są implanty stosowane w chirurgii kręgosłupa (osteocondroza lędźwiowa), implanty dentystyczne i endoprotezy czaszkowo-twarzowe. Efekt pamięci kształtu porowatych stopów NiTi ułatwia ustabilizowanie założonego implantu [5]. Stopień porowatości można zdefiniować jako:

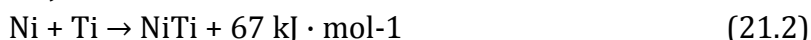
$$P = \left(1 - \frac{\rho}{\rho_0}\right) \cdot 100 \quad (21.1)$$

gdzie:

ρ i ρ_0 odpowiadają mierzonej gęstości próbki i jej teoretycznej wartości.

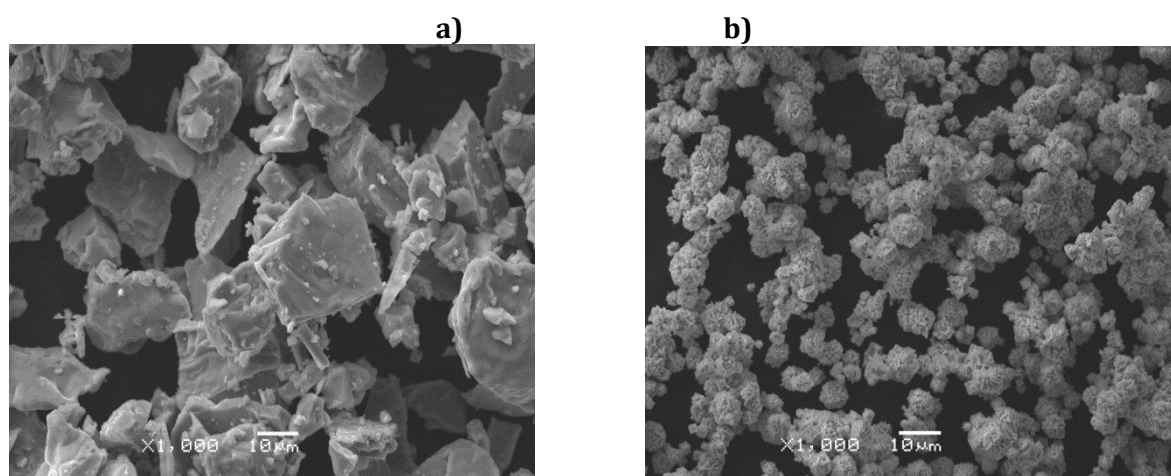
Dla stopu NiTi, $\rho = 6,44 \text{ g/cm}^3$ [3].

Jedną z metod wytwarzania porowatych stopów NiTi jest pozyskiwanie energii potrzebnej do wzajemnej dyfuzji pierwiastków stopowych w reakcji spalania. Stanem wyjściowym dla samorozprzestrzeniającej się syntezy są proszki niklu i tytanu, o określonej wielkości cząstek, prasowane na zimno w postaci walców pod ciśnieniem 75 MPa. Walce umieszczone w komorze reakcyjnej poddane są zapłonowi przez nagrzanie do początkowej temperatury $T_w = 200\text{-}500^\circ\text{C}$, która podobnie jak wyjściowa wielkość ziaren, w istotny sposób decyduje o porowatości i finalnych właściwościach stopu. W czasie spalania zachodzi reakcja:

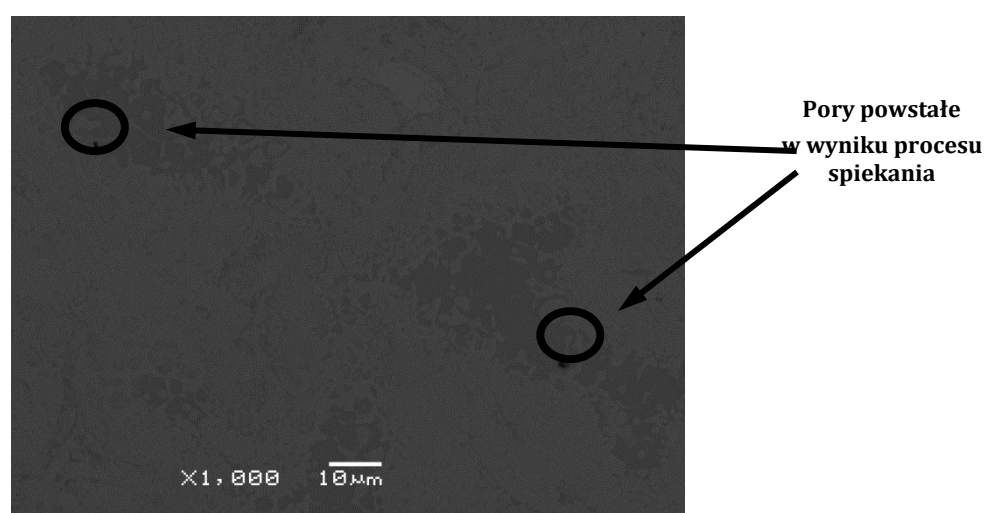


W wyniku reakcji powstaje stop NiTi, a wydzielane ciepło reakcji jest przekazywane wzdłuż wsadu od początku do jego końca. Czynniki wpływającymi na porowatość, obok wielkości wyjściowej proszku i kształtu cząstek, są ciśnienie prasowania i wielkość wsadu oraz jego kształt. Istotne są również warunki prowadzenia procesu syntezy, temperatura wstępnego nagrzewania, technika zapłonu, atmosfera i ciśnienie gazu. Ciekły stan strefy przejściowej wsadu i ulatniania się zanieczyszczeń oraz zaadsorbowanych gazów pozostawiają liczne pory. Entalpia procesu tworzenia fazy NiTi jest relatywnie niska w stosunku do tworzenia innych faz międzymetalicznych, a zatem temperatura syntezy NiTi z proszku NiTi jest również niska, co sprawia, że synteza ta nie jest kompletna i tworzą się równocześnie takie fazy jak NiTi₂ oraz Ni₃Ti. Proces samorozprzestrzeniającej się wysokotemperaturowej syntezy pozwala na uzyskanie porowatości w zakresie 10-70%. Powstałe pory dzieli się na otwarte i zamknięte. Ze względu na kierunkową propagację syntezy pory łączą się kierunkowo, tworząc kanaliki. Kierunkowa mikrostruktura wywołuje anizotropię własności, co stwarza możliwości inżynierskiego kształtowania anizotropii porowatych stopów na wzór naturalnych materiałów, np. kości [5]. Istnieje kilka metod wytwarzania porowatych stopów NiTi. Autorzy artykułów [2, 6] zastosowali metodę HIP (Hot Isostatic Pressing) czyli spiekanie pod obciążeniem izostatycznym oraz metodą MIM (Metal Injection Moulding) polegającą na wtryskiwaniu sproszkowanego metalu do plastikowych form wtryskowych. Proces w spiekaniu metodą HIP prowadzi się w podwyższonej temperaturze oraz pod stałym ciśnieniem gazu. Najczęściej stosowa-

nym gazem jest argon. Wyniki badań DSC prezentowane przez autorów pracy [6] wskazują na obecność jednostopniowej przemiany martenzytycznej. Ponadto rentgenowska analiza fazowa przeprowadzona przez autorów pracy wykazała obecność faz: głównie fazy macierzystej – NiTi oraz fazy NiTi₂. Aby wykonać materiał na drodze metodą spiekania pod ciśnieniem, niezbędne jest posiadanie odpowiednich proszków metalicznych. W przypadku stopów z pamięcią kształtu należy poddać spiekaniu proszek niklu, którego zdjęcie wykonane przy użyciu elektronowego mikroskopu skaningowego (SEM) przedstawiono na rys. 216a. Proszek tytanu przedstawiono na rys. 216b. Mikrostrukturę stopu NiTi wytworzoną metodą spiekania pod ciśnieniem przedstawiono na rys. 21.7. Zaznaczone miejsca wskazują na pory zawarte w materiale.



Rys. 21.6 Obrazy mikroskopowe proszku: a) Ni, b) Ti



Rys. 21.7 Obraz mikroskopowy przekroju poprzecznego stopu wytworzonego w temp. 1000°C

PODSUMOWANIE

Istotny postęp w dziedzinie inżynierii biomateriałów nastąpił w wyniku wprowadzenia na rynek materiałów porowatych. Niewątpliwą przewagą tej grupy materiałów jest silna osteointegracja oraz możliwość wytworzenia naczyń krwionośnych w miejscu implantacji. Ważne jest aby materiały porowate posiadały odpowiednią wielkość porów pomiędzy 20 a 200 μm . Tylko taka wielkość porów zapewnia przerost tkanki. Materiały porowate posiadają lepiej rozwiniętą powierzchnię styku implant-tkanka, charakteryzując się dobrymi właściwościami mechanicznymi (materiały metaliczne) a w przypadku biomateriałów ceramicznych brakiem toksyczności oraz dobrą biotolerancją. Ze względu na kruchość oraz niską wytrzymałość materiałów ceramicznych dąży się do poprawy tych właściwości poprzez różnego rodzaju dodatki, np. Y_2O_3 . Również z tego względu materiały bioceramiczne stosuje się na elementy nie przenoszące dużych obciążeń, np. implant dna oczodołu oraz fragmenty czaszki. Ceramikę hydroksyapatytową stosuje się z powodzeniem jako warstwy wierzchnie (bioaktywne) m.in. na różnego rodzaju endoprotezach. Również chętnie stosowane przez stomatologów implanty tytanowe powinny mieć coraz lepiej wykonane powłoki, tak żeby kontakt z tkanką kostną był realizowany poprzez warstwę bioaktywną. Porowate stopy NiTi posiadają lepszą odporność korozyjną niż stopy lite przy zachowaniu tych samych właściwości wytrzymałościowych. Aby uniknąć dyfuzji szkodliwego niklu do organizmu stosuje się warstwy poprawiające jego biokompatybilność tworząc w ten sposób kompozyty.

LITERATURA

- 1 Bieniek J.: Porowate Implanty Korundowe, Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych.
- 2 Krone L., Schüller E., Bram M., Hamed O., Buchkremer H. P., Stöver D.: Mechanical behavior of NiTi parts prepared by powder metallurgical methods. *Materials Science and Engineering A* 378, 2004, p. 185–190.
- 3 Świeczko-Żurek B.: Biomateriały, Wyd. Politechniki Gdańskiej, Gdańsk 2009.
- 4 Marciniak J.: Biomateriały, Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice 2002.
- 5 Morawiec H., Lekston Z.: Implanty Medyczne w Pamięć Kształtu, Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice 2010.
- 6 Shüller E., Bram M., Buchkremer H. P., Stöver D.: Phase transformation temperatures for NiTi alloys prepared by powder metallurgical processes. *Materials Science and Engineering A* 378, 2004, p. 165-169.
- 7 Sobczak A., Kowalski Z.: Materiały hydroksyapatytowe stosowane w implantologii, *Czasopismo Techniczne*, Wyd. Politechniki Krakowskiej, Kraków 2007.
- 8 <http://en.rscrt.com/20/>, [dostęp: 28.03.2014].
- 9 http://www.bone.pentax.jp/cht_e.php, [dostęp: 28.03.2014].
- 10 <http://www.exploreplasticsurgery.com/category/temporal-augmentation/>, [dostęp: 28.03.2014].

11 <http://www.go2balls.com/products.asp?id=121>, [dostęp: 28.03.2014].

12 <http://www.ngkntk.co.jp/english/product/medical/bio.html>, [dostęp: 28.03.2014].

MATERIAŁY POROWATE DO ZASTOSOWAŃ MEDYCZNYCH

Streszczenie: W artykule poruszono zagadnienia związane z zastosowaniem materiałów porowatych w medycynie wraz z technologią ich wytwarzania oraz właściwościami. Zaprezentowano przegląd literaturowy dotyczący materiałów ceramicznych oraz metalicznych, a także część wyników własnych badań naukowych porowatych stopów z pamięcią kształtu.

Słowa kluczowe: Materiały porowate, bioceramika, stopy z pamięcią kształtu, biomateriały

POROUS MATERIALS FOR THE MEDICAL APPLICATIONS

Abstract: The paper addresses the issues associated with the application of porous materials in medicine, properties and technology for their preparation. The review of literature of ceramic and metallic materials and also some results of my own research porous shape memory alloys has been presented.

Key words: Porous materials, bioceramics, shape memory alloys, biomaterials

mgr inż. Marzena SZCZEPKOWSKA

mgr inż. Marta ŁUCZUK

Uniwersytet Śląski w Katowicach

Wydział Informatyki i Nauki o Materiałach

ul. Bankowa 12, 40-007 Katowice

e-mail: Szczepkowska.Marzena@gmail.com, Marta.Luczuk@gmail.com