

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ



**ΣΑΡΡΗ
ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ
ΑΜ:2010020057**

**ΜΕΛΕΤΗ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ
ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΑΦΡΩΝ ΥΔΡΟΞΥΑΠΑΤΙΤΗ**

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ : ΚΟΜΝΙΤΣΑΣ ΚΩΣΤΑΝΤΙΝΟΣ

Εξεταστική επιτροπή

Κωνσταντίνος Κομνίτσας Καθηγητής

Νικόλαος Ξεκουκουλωτάκης, Επίκ. Καθηγητής

Άννα Κρητικάκη, ΕΔΙΠ



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΚΡΗΤΗΣ**

ΧΑΝΙΑ 2017 |

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους συνέβαλλαν στην ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας άμεσα και έμμεσα!

Αρχικά θέλω να ευχαριστήσω στον κ. Κομνίτσα, επιβλέποντα της διπλωματικής για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με ένα τόσο ενδιαφέρον θέμα καθώς και για την άψογη συνεργασία μας.

Ένα πολύ μεγάλο ευχαριστώ στην Άννα Κρητικάκη για την πολύτιμη βοήθεια της ως προς την διεξαγωγή των εργαστηριακών δοκιμών, την υπομονή και την υποστήριξή της.

Ευχαριστώ επίσης τον κ. Μαρινάκη για την βοήθεια του στην μέτρηση του ιξώδους, τον κ. Στρατάκη για το XRD και τη μικροσκληρότητα, καθώς και τον κ. Αποστολάκη για την παρασκευή των δοκιμών της μικροσκληρότητας.

Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω τους γονείς μου Ανδρέα και Μαρία για την υποστήριξή τους και να τους αφιερώσω την διπλωματική μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία, αναφέρεται στην μελέτη συνθηκών παρασκευής κεραμικών αφρών από υδροξυαπατίτη. Στόχος είναι η ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων των κεραμικών αφρών με τη χρήση διάφορων μέσων, όπως είναι η προσθήκη διασπορέα και συνδέτη καθώς και η προσθήκη πυριτικού νατρίου. Οι κεραμικοί αφροί χαρακτηρίζονται από χαμηλές μηχανικές ιδιότητες όπως είναι η μικρή αντοχή στην κάμψη. Για την παρασκευή χρησιμοποιήθηκαν διάφορες αναλογίες μειγμάτων με σκοπό να προσδιοριστούν οι βέλτιστες συνθήκες παρασκευής τους. Η μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων έγινε με δύο τεχνικές ώστε να συγκριθούν τα αποτελέσματα, δηλαδή τη μέθοδο της χύτευσης και της χρήσης θυσιαζόμενων προτύπων. Η χύτευση έγινε με τη βοήθεια μήτρας η οποία έδινε συμπαγή κεραμικό αφρό, του οποίου το πορώδες ήταν το αποτέλεσμα της εφαρμογής του υλικού κατά την τοποθέτηση. Με τη δεύτερη τεχνική, με τη χρήση θυσιαζόμενου προτύπου (σφουγγάρι), ο κεραμικός αφρός, αποκτούσε ένα επιπλέον πορώδες επειδή κατά την έψηση το θυσιαζόμενο πρότυπο καταστρεφόταν, αφήνοντας στην θέση του κενό. Η προσθήκη πυριτικού νατρίου στον υδροξυαπατίτη συνέβαλλε στην ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων του τελικού προϊόντος.

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες.....	1
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	2
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	5
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 : ΚΕΡΑΜΙΚΑ ΥΛΙΚΑ	6
1.1. Ιστορικά στοιχεία	6
1.2. Οι κύριες κατηγορίες των κεραμικών είναι :	7
1.3. Κεραμικοί αφροί	8
1.3.1. Ιδιότητες των κεραμικών αφρών.....	9
1.3.2. Μέθοδοι παρασκευής κεραμικών αφρών.....	9
1.4. Βιοϋλικά	10
1.5. Βιοκεραμικοί αφροί	10
1.5.1. Βιοκεραμικοί αφροί HAp	10
1.6. Παρασκευή βιοκεραμικών HAp	12
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	14
2.1. Υλικά.....	14
2.2. Δημιουργία υδατικού αιωρήματος με τη χρήση διασπορέα και συνδέτη.....	17
2.2.1. Σταθεροποίηση αιωρήματος	17
2.2.2. Υγρή λειοτρίβηση.....	19
2.2.3. Μέτρηση pH και θερμοκρασίας	19
2.2.4. Μέτρηση ιξώδους	20
2.2.5. Μέτρηση ζ- δυναμικού	21
2.2.6. Φυγοκέντρωση	22
2.3. Μελέτη παρασκευής κεραμικών αφρών.....	25
2.3.1. Παρασκευή κεραμικών αφρών.....	25
2.3.2. Προσδιορισμός κρυσταλλικών φάσεων (XRD)	27
2.3.3. Πορώδες	28
2.3.4. Πυκνότητα.....	29
2.3.5. Υδατοαπορροφητικότητα	30
2.3.6. Μικροσκληρότητα	31
2.3.7. Αντοχή σε κάμψη	33
2.3.8. Διάβρωση.....	34
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	36
3.1. Σταθεροποίηση υδατικών αιωρημάτων.....	36

3.2. Μελέτη ιδιοτήτων βιοκεραμικών αφρών	42
3.2.1. Παρασκευή κεραμικών αφρών με τη μέθοδο της απλής χύτευσης (Ενότητα Α)	42
3.2.2. Παρασκευή κεραμικών αφρών με τη μέθοδο του θυσιαζόμενου προτύπου (Ενότητα Β).	52
3.3. Σύγκριση αποτελεσμάτων.	57
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 : ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	58
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	59

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τις τελευταίες δεκαετίες το ενδιαφέρον για τη χρήση των κεραμικών αφρών είναι ιδιαίτερα αυξημένο και οφείλεται στις ιδιότητες τις οποίες παρουσιάζουν όπως είναι η μεγάλη επιφάνεια, η υψηλή διαπερατότητα, η χαμηλή πυκνότητα, η υψηλή θερμική μόνωση καθώς και η χαμηλή ειδική θερμότητα. Οι παράγοντες όμως που επηρεάζουν περισσότερο την εφαρμογή τους είναι το πορώδες, η μορφολογία και ο βαθμός συνδεσιμότητας. Οι τεχνικές εφαρμογές των κεραμικών αφρών είναι ως καταλύτες, φίλτρα για τηγμένα μέταλλα, πυρίμαχες επενδύσεις και θερμικά συστήματα, ακόμα και πορώδη εμφυτεύματα για τον τομέα των βιοϋλικών το οποίο είναι και το θέμα μελέτης της παρούσας διπλωματικής εργασίας στα πλαίσια της οποίας θα εξεταστούν οι εφαρμογές και οι ιδιότητες των κεραμικών αφρών με βάση τον υδροξυαπατίτη.

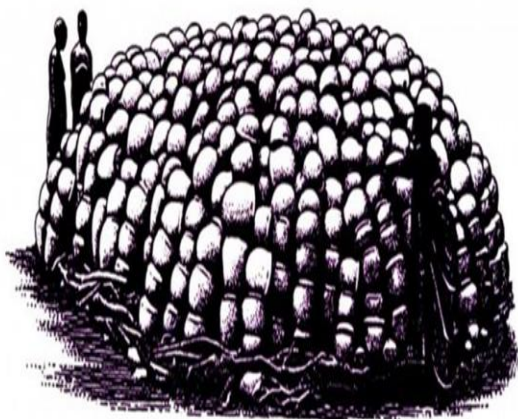
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 : ΚΕΡΑΜΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

Κεραμικά ονομάζονται όλα τα ανόργανα μη μεταλλικά υλικά (κρυσταλλικά ή άμορφα) τα οποία έχουν υποστεί θερμικές κατεργασίες σε υψηλή θερμοκρασία ($>1000^{\circ}\text{C}$) κατά την εφαρμογή ή κατά την επεξεργασία. Στις περισσότερες περιπτώσεις τα κεραμικά παρουσιάζουν μειωμένη έως καθόλου ολκιμότητα καθώς επίσης και μειωμένη αντοχή σε εφελκυσμό. Η αντοχή που παρουσιάζουν σε θλίψη είναι μεγάλη λόγω των διαμοριακών δυνάμεων (ομοιοπολικοί ή ιοντικοί δεσμοί) καθώς και λόγω της ύπαρξης μικρών ρωγμών και πόρων στην συνοχή του υλικού. Στην πλειοψηφία τα κεραμικά υλικά χαρακτηρίζονται από μικρή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα, ενώ η σκληρότητα ξεκινά από 1000-1500 HV (πχ αλουμίνα) έως 5000-7000 HV (πχ νιτρίδιο του βορίου). Έχουν υψηλό σημείο τήξεως (πυριμαχικότητα), μεγάλη αντοχή στην οξείδωση και την διάβρωση, ενώ είναι εύθραυστα.

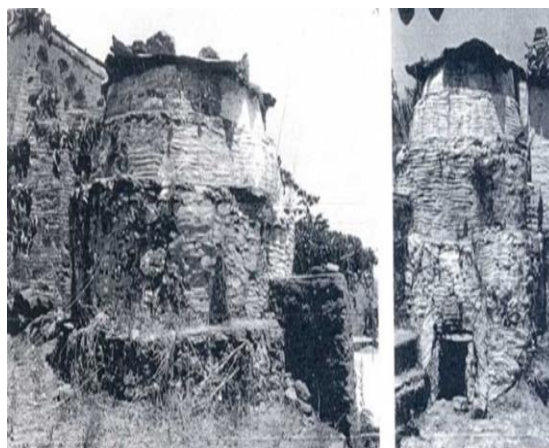
Προηγμένα κεραμικά υλικά ονομάζονται τα υλικά τα οποία δημιουργήθηκαν με την ανάπτυξη νέων τεχνολογιών. Συνδυάζουν μηχανικές ιδιότητες με ειδικές προδιαγραφές όπως είναι η μεγάλη αντοχή, η μεγάλη σκληρότητα, η διατήρηση σε υψηλές θερμοκρασίες κ.α.

1.1. Ιστορικά στοιχεία

Η κεραμική είναι μια τέχνη η οποία υπάρχει από την προϊστορική εποχή και ικανοποιούσε τις καθημερινές ανάγκες του ανθρώπου με κάποια στοιχειώδη σκεύη από χώμα και νερό με υποτυπώδη επεξεργασία, τα οποία βοήθησαν στην εξέλιξη του πολιτισμού και την χρονογράφιση της ιστορίας. Τα πρώτα κεραμικά ευρήματα βρέθηκαν το 8000π.Χ. Η λέξη κεραμικό προέρχεται από την ελληνική λέξη “κέραμος” που σημαίνει “καμένο υλικό” ή “πήλινο σκεύος”. Ο αρχαιότερος τρόπος ψησίματος των αγγείων ήταν αυτός της “ανοιχτής φωτιάς” (Σχήμα 1.1 ^(α)). Ανοίγονταν μεγάλοι λάκκοι στο έδαφος και γεμίζονταν με καύσιμη ύλη (ξύλα, χόρτα, σπόροι κ.α.), πάνω στους οποίους τοποθετούσαν τα αγγεία καλύπτοντας κάθε διαθέσιμο χώρο. Η χρήση της μεθόδου ήταν ανεπαρκής καθώς τα περισσότερα αγγεία καταστρέφονταν λόγω της ασταθούς θερμοκρασίας. Οι πρώτοι κλίβανοι που κατασκευάστηκαν με σκοπό την έψηση αγγείων ήταν το 4000π.Χ. (στην Σούσα). Ήταν κάθετοι και παρείχαν υψηλότερη και πιο σταθερή θερμοκρασία (Σχήμα 1.1 ^(β)). Το 2700-2500 π.Χ. οι Αιγύπτιοι εξέλιξαν αυτούς τους κλιβάνους και τους χρησιμοποιούσαν κυρίως για την παραγωγή γυαλιού [1] .



(α) μέθοδος ανοιχτής φωτιάς



(β) κάθετοι κλίβανοι

Σχήμα: 1.1 Φωτογραφίες από τους πρώτους κλίβανους έψησης αγγείων

1.2. Οι κύριες κατηγορίες των κεραμικών

Τα κυριότερα είδη κεραμικών είναι:

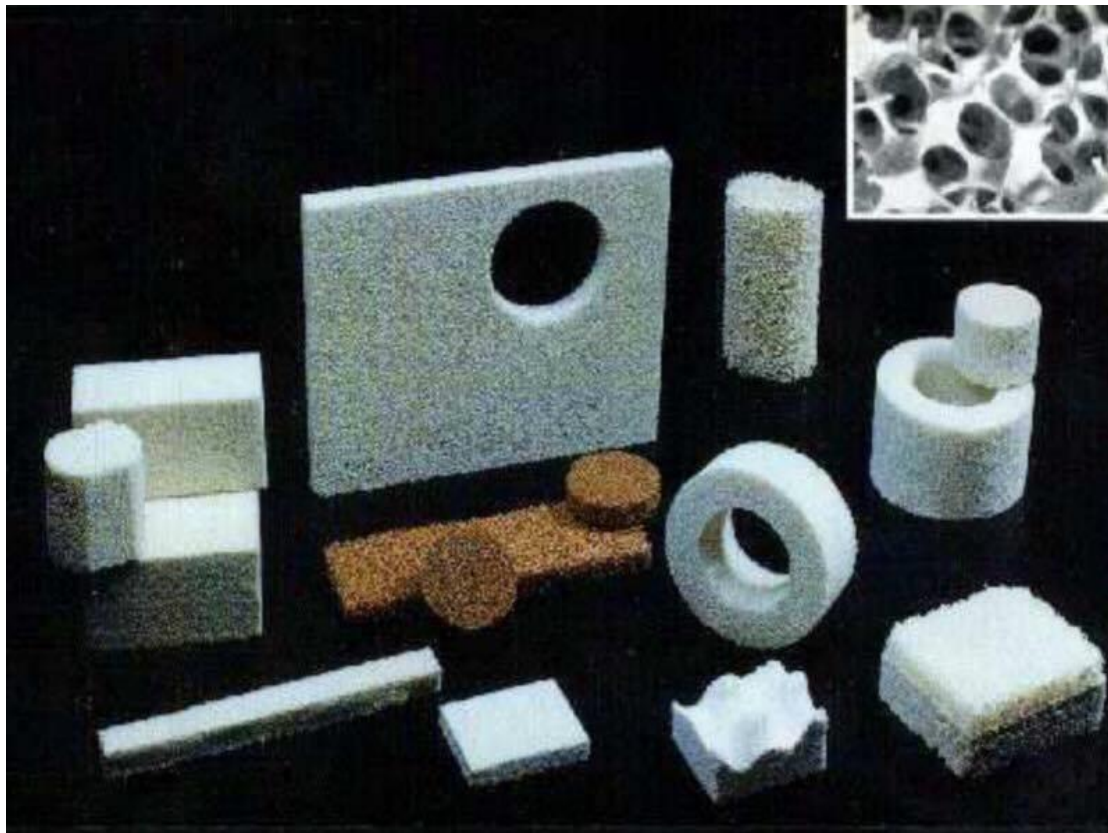
- Προϊόντα αγγειοπλαστικής
- Τούβλα και κεραμίδια
- Είδη υγιεινής
- Πορσελάνες
- Γυαλιά
- Προηγμένα (high tech)
- Βιοϋλικά
- Ηλεκτρονικές εφαρμογές
- Καταλύτες
- Κεραμικοί αφροί

Στην κατηγορία των κεραμικών άμορφων μη μεταλλικών υλικών ανήκει το γυαλί το οποίο αποτελείται από οξείδια του αργιλίου και του λιθίου και λόγω της θερμικής του ανθεκτικότητας έχει μεγάλη εφαρμογή στην καθημερινή χρήση του ως πυρίμαχο διάφανο υλικό στο ορατό φως. Στην υπεριώδη ακτινοβολία είναι αδιαφανή. Βιολογικά και χημικά είναι αδρανές και πλήρως ανακυκλώσιμο. Χρησιμοποιείται ως μονωτικό υλικό. Το κοινό γυαλί παρασκευάζεται με σύντηξη χαλαζιακής άμμου (SiO_2) (73.7%), ανθρακικού νατρίου

(Na_2CO_3) (16%), οξειδίου του καλίου (K_2O) (0.5%) (συλλίπασμα), ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3) (5.2%), ανθρακικού μαγνησίου (MgCO_3) (3.6%) και οξειδίου του αργίλου (Al_2O_3) (1%) (σταθεροποιητές). Οι διάφοροι τύποι υάλων προκύπτουν από τις αλλαγές στους τύπους και στα ποσοστά των συλλιπασμάτων και των σταθεροποιητών.

1.3. Κεραμικοί αφροί

Οι κεραμικοί αφροί είναι δομές με πολύ μεγάλο πορώδες. Μπορούν να παρασκευαστούν από διάφορα κεραμικά υλικά και το πορώδες τους να φτάσει μέχρι και 80%. Λόγω του μεγάλου πορώδους των αφρών, το βάρος τους είναι κατά πολύ μικρότερο από αντίστοιχες συμπαγείς δομές. Η πτώση που παρουσιάζουν στην πίεση είναι μικρή και το πορώδες διευκολύνει την διόδο των υγρών εντός του αφρού. Πολύ ενδιαφέρον χαρακτηριστικό των δομών αυτών είναι ότι ανεξάρτητα από τις διαφορές στα μεγέθη των πόρων, η πυκνότητα παραμένει σταθερή και μπορεί να ρυθμιστεί στο 10-30% της θεωρητικής του τιμής. Στο Σχήμα 1.2 παρουσιάζονται διάφοροι κεραμικοί αφροί [2].



Σχήμα: 1.2 Κεραμικοί αφροί

1.3.1. Ιδιότητες των κεραμικών αφρών

Μηχανικές ιδιότητες

Οι μηχανικές ιδιότητες των κεραμικών αφρών είναι πολύ σημαντικές κατά κύριο λόγο στις περιπτώσεις που η λειτουργία του αφρού είναι μη μηχανική όπως για παράδειγμα η θερμική μόνωση, το φιλτράρισμα, η κατάλυση κ.α. γιατί το υλικό πρέπει να αντέξει στις καταπονήσεις ώστε να λειτουργεί ικανοποιητικά. Πολύ σημαντικός παράγοντας είναι το πορώδες, αφού με την άνοδο του ποσοστού του οι μηχανικές ιδιότητες μειώνονται και αντίστροφα.

Οι κύριες μηχανικές ιδιότητες είναι [3] :

- Μέτρο ελαστικότητας
- Λόγος Poisson
- Εφελκυστική / θλιπτική αντοχή
- Αντοχή σε θερμικό σοκ
- Διάβρωση
- Σκληρότητα
- Φθορά

Άλλες ιδιότητες

Η εφαρμογή των κεραμικών στις υψηλές θερμοκρασίες απαιτεί γνώσεις των θερμικών ιδιοτήτων όπως είναι η θερμοχωρητικότητα η οποία προσδιορίζεται εύκολα. Υπάρχουν όμως και οι ιδιότητες που ο προσδιορισμός τους είναι σύνθετος, όπως η θερμική αγωγιμότητα η οποία εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Άλλες ιδιότητες των κεραμικών αφρών είναι οι ηλεκτρικές όμως τα διαθέσιμα δεδομένα είναι για συμπαγή κεραμικά και δεν μπορούν να εφαρμοστούν στους αφρούς. Τέλος, είναι οι ακουστικές ιδιότητες που εξαρτώνται από το μέγεθος των πόρων [3] ,[4] .

1.3.2. Μέθοδοι παρασκευής κεραμικών αφρών

Το μεγάλο εύρος των κεραμικών αφρών δεν μπορεί να καλυφθεί από μια συγκεκριμένη μορφολογία γιατί δεν είναι δυνατό να καλύψει όλες τις ανάγκες και τις απαιτήσεις των εφαρμογών. Βάσει αυτού έχουν αναπτυχθεί οι μέθοδοι παρασκευής κεραμικών αφρών και χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες [4] .

- Μέθοδοι αντιγραφής
- Μέθοδοι θυσιαζόμενων υλικών
- Μέθοδοι άμεσης αφροποίησης

1.4. Βιοϋλικά

Βιοϋλικά είναι τα υλικά που εφαρμόζονται στην ιατρική. Για την αποκατάσταση βλαβών στα οστά έχουν χρησιμοποιηθεί διάφοροι τύποι μοσχευμάτων όμως στα τέλη της δεκαετίας του '60 αναπτύχθηκε μεγάλο ενδιαφέρον για τα κεραμικά ως πιθανό μόσχευμα στην εφαρμογή των επιστημών υγείας λόγω των βιοχημικών ιδιοτήτων που διαθέτουν. Αυτά τα συνθετικά βιοϋλικά ονομάστηκαν βιοκεραμικά .

Τα βιοϋλικά παρασκευάζονται από διαφορές ανόργανες ουσίες ώστε οι χημικές ιδιότητες να είναι όμοιες με τα οστά και τα δόντια των θηλαστικών για εφαρμογές όπως η βελτίωση των οστών, τα τεχνητά μοσχεύματα, η σύντηξη της σπονδυλικής στήλης, τα γναθοπροστατευτικά κ.α. Οι εφαρμογές των βιοϋλικών γίνονται μέσω ραμμάτων, βαλβίδων καρδιάς, εμφυτευμάτων στήθους, πλακών σταθεροποίησης καταγμάτων, ολικών προθέσεων αντικατάστασης αρθρώσεων, ορθοδοντικών και άλλων σκευασμάτων πλήρωσης [5] .

Όπως τα στερεά χωρίζονται σε κατηγορίες

μέταλλα	πολυμερή	κεραμικά	σύνθετα υλικά
---------	----------	----------	---------------

έτσι και τα βιοϋλικά χωρίζονται σε:

βιομετρικά	βιοπολυμερή	βιοκεραμικά	βιοσυμβατά
------------	-------------	-------------	------------

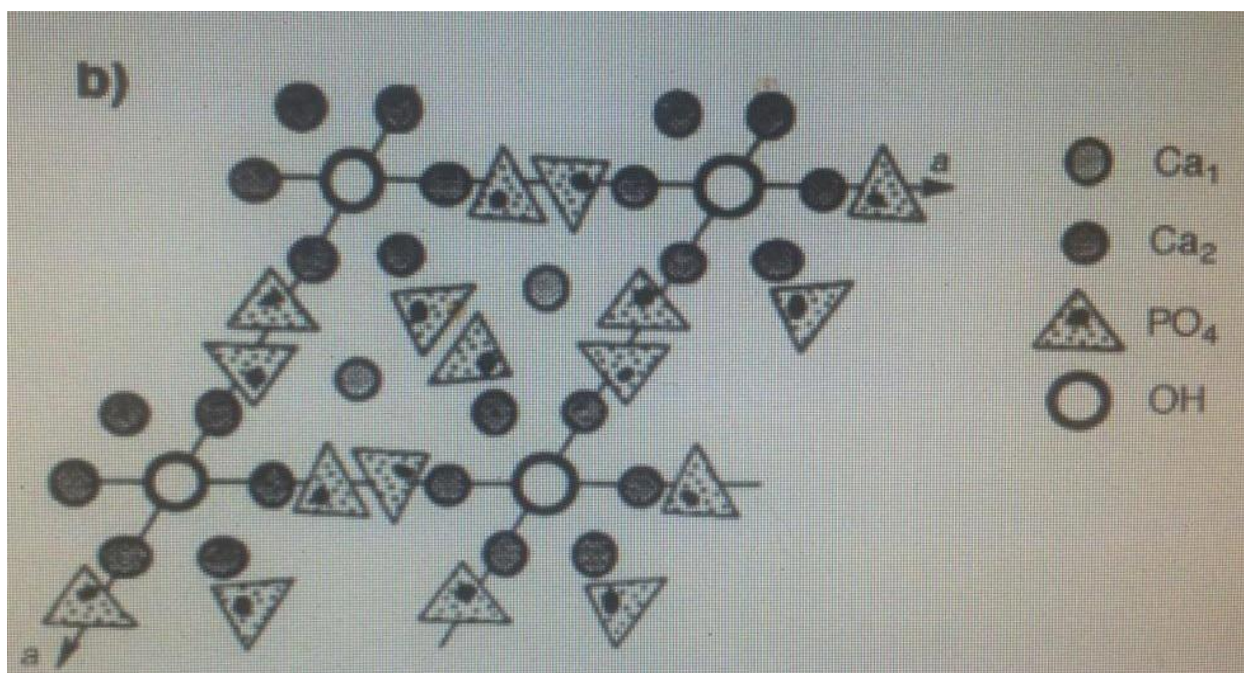
1.5. Βιοκεραμικοί αφροί

Ένας βιοκεραμικός αφρός μπορεί να παρασκευαστεί από αλουμίνα, ζirkόνιο, μαγνησιούχες και ανθρακικές ενώσεις, ακόμα και από ενώσεις ασβεστίου και να περιλαμβάνει διάφορα πολυκρυσταλλικά υλικά, άμορφα υλικά, γυαλί και κράμα αυτών (υαλοκεραμικά). Η μορφή εξαρτάται από την χρήση για την οποία προορίζεται ένα βιοκεραμικό, αφού μπορεί να δημιουργηθεί τόσο σε πυκνή μορφή όσο και σε πορώδη καθώς και σε μορφή κρυστάλλων, κόκκων, σωματιδίων και κόκκων [6] .

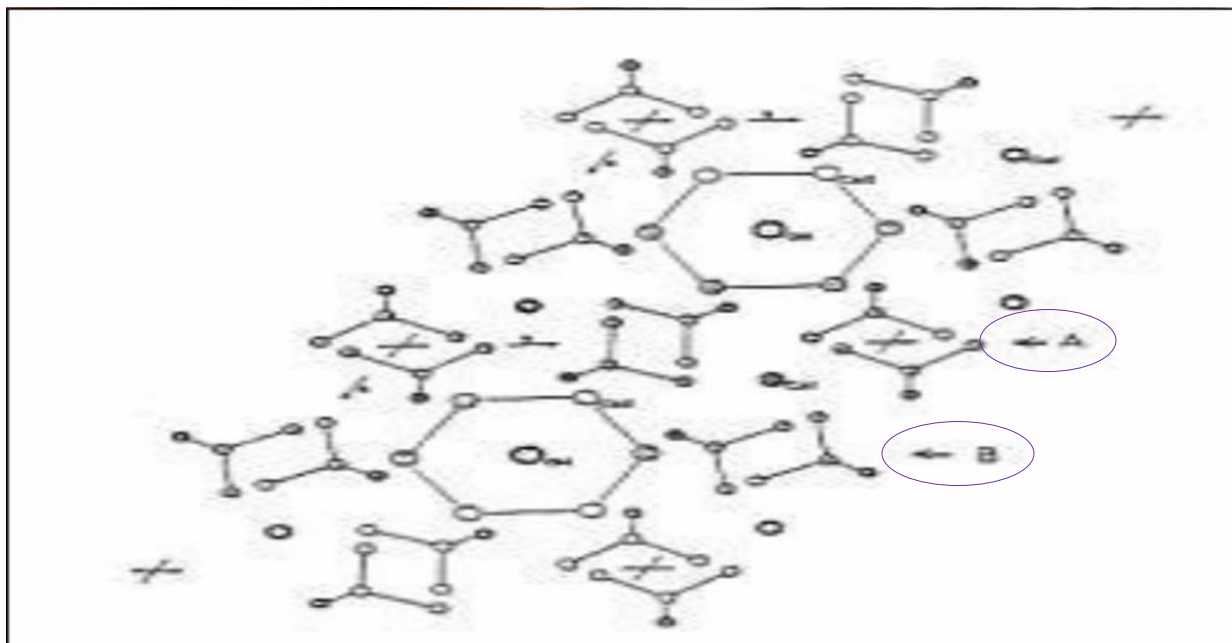
1.5.1. Βιοκεραμικοί αφροί HAp

Ο υδροξυαπατίτης (HAp) χρησιμοποιείται ως υλικό σε τεχνητά εμφυτεύματα, για επιστρώσεις σε μεταλλικά επιθέματα, για συνδέσεις οστών, για τη κατασκευή κεραμικών. Ακόμα, η ιοντική αγωγιμότητα του υδροξυαπατίτη έχει γίνει αντικείμενο έρευνας για την πιθανή χρήση ως αισθητήρα αερίου για αλκοόλη, μονοξείδιο του άνθρακα και διοξείδιο του άνθρακα.

Η παρασκευή ενός πορώδους κεραμικού μπορεί να γίνει εύκολα αλλά το μειονέκτημα είναι ότι η χρήση είναι περιορισμένη λόγω των ανεπαρκών μηχανικών ιδιοτήτων του. Για την αντιμετώπιση του μειονεκτήματος αυτού, έχουν γίνει ενισχύσεις με την μορφή μορίων από διάφορα υλικά έτσι ώστε να αυξηθούν οι ιδιότητες του υλικού και η αντοχή στην φθορά [\[\[7\]](#)]. Ο ΗΑρ με χημικό τύπο $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 1300°C γίνεται ασταθής και δημιουργεί μια ένωση με χημικό τύπο $\text{Ca}_3(\text{PO})_2$, το φωσφορικό τριασβέστιο (β -TCP). Κρυσταλλώνεται στο εξαγωνικό σύστημα (C_{6h} -6/M) με κατεύθυνση προς τον κρυσταλλογραφικό άξονα c. Το σχήμα που έχει ο κρύσταλλος του υδροξυαπατίτη είναι σχεδόν παραλληλόγραμμο. Τα κυριότερα χαρακτηριστικά του είναι η σκληρότητα και η ανθεκτικότητα αφού ένας πυκνός συμπαγής όγκος ΗΑρ έχει αντιστάσεις της τάξης των 100MPa έναντι των ανθρώπινων οστών που έχουν 300 MPa. Έχει χαμηλή διαλυτότητα άρα και πιο αργή κινητική απορρόφηση. Τα βιοκεραμικά από ΗΑρ μπορούν να συντηχτούν χωρίς πίεση μέχρι τη θεωρητική πυκνότητα στους $1000\text{-}1250^\circ\text{C}$. Η αποσύνθεση είναι συνάρτηση της μερικής πίεσης των υδρατμών με τη θερμοκρασία ενώ για να αποφευχθεί μπορεί να χρησιμοποιηθεί νερό, είναι όμως κάτι που δεν συνηθίζεται γιατί η παρουσία νερού παρεμποδίζει την πυκνότητα του ΗΑρ και την επιταχυνόμενη ανάπτυξη των κόκκων [\[2\]](#) ,[\[8\]](#) [\[9\]](#) .



Σχήμα 1.3.: Δομή μορίων ΗΑρ ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) [\[\[2\]](#)]



Δομή του υδροξυαπατίτη κατά τον άξονα c.

Σχήμα 1.4.: Η φωτογραφία απεικονίζει δυο μοναδιαίες κυψέλες και τα βέλη υποδεικνύουν τα άκρα [\[\[9\]](#)]

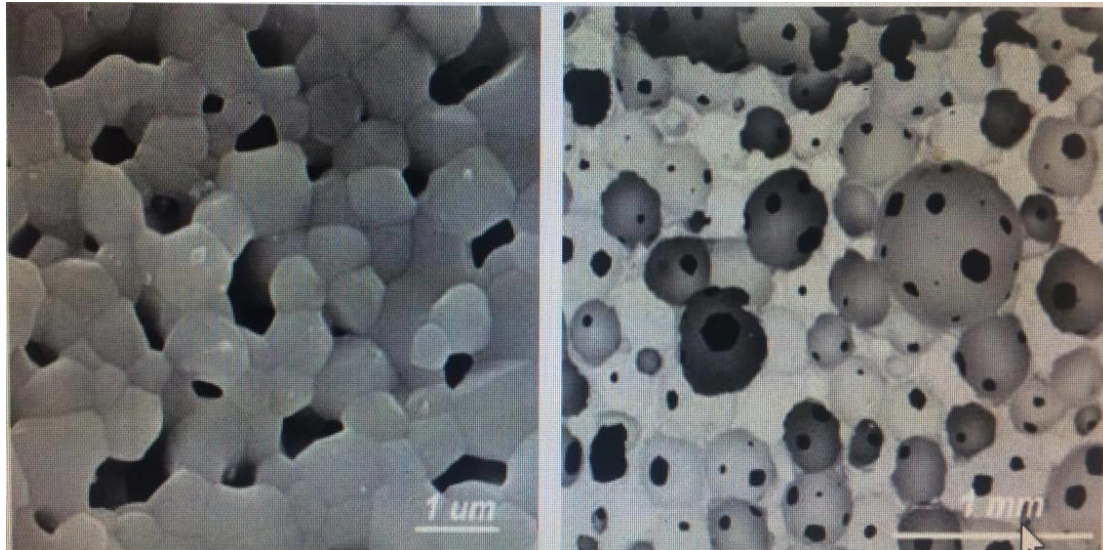
1.6. Παρασκευή βιοκεραμικών HAp

Για την παρασκευή ενός βιοκεραμικού χρησιμοποιείται η αιωνόβια τεχνική της αγγειοπλαστικής στην νεότερη μέθοδο κατασκευής κεραμικών αφρών με υψηλή θερμοκρασία. Τα τεχνολογικά πρότυπα έχουν δημιουργήσει φυσικά μοντέλα που προσαρμόζονται με ακρίβεια καθώς και εμφυτεύματα με υψηλής γεωμετρικής πολυπλοκότητας επίπεδα. Αυτό επιτυγχάνεται με τη βοήθεια υπολογιστικών προγραμμάτων όπως CAD/CAM για τον σχεδιασμό και την κατασκευή, όπου έχοντας μια εικόνα ενός ελαττωματικού οστού κατασκευάζουν μια τρισδιάστατη απεικόνιση του αντικειμένου και έτσι μπορεί να κατασκευαστεί πρότυπο με συντηγμένη μοντελοποίηση, το οποίο συντελεί στην μείωση του χρόνου που απαιτείται ώστε να γίνει η ιατρική εμφύτευση άρα και στη μείωση του κινδύνου του ασθενούς [\[3\]](#) [\[5\]](#) .

Η επιλογή της επιθυμητής τεχνικής εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την τελική εφαρμογή της βιοκεραμικής συσκευής. Οι 3 τρόποι που μπορούν να χρησιμοποιηθούν είναι:

1. Δημιουργία κεραμικών με απλή ανάμιξη κεραμικών κόνεων με προσθήκη λιπαντικού και συνδετικού υλικού.
2. Παρασκευή αιωρημάτων κεραμικών κόνεων.
3. Ψύξη κατάλληλων κεραμικών όπου δημιουργείται υλικό από τη στερεοποίηση αλάτων και ψύχεται.

Στο Σχήμα 1.5 παρουσιάζεται η μικροδομή και η μακροδομή αφρού HAp από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. Η ισοτροπική δομή υδροξυαπατίτη έχει πορώδες κοντά στο 80%.



Σχήμα 1.5.: Μικροδομή (αριστερά) και της μακροδομή (δεξιά) αφρού HAp [\[\[3\] \]](#)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

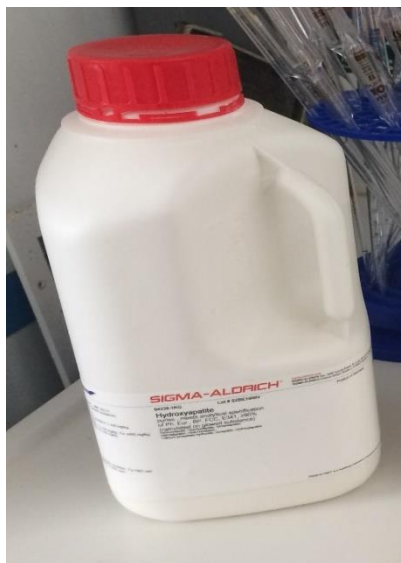
Σκοπός της διπλωματικής είναι η μελέτη σύνθετων κεραμικών αφρών με βάση τον υδροξυαπατίτη με τη χρήση δύο διαφορετικών τεχνικών. Οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν είναι του θυσιαζόμενου προτύπου και της χύτευσης. Για την διερεύνηση των παραμέτρων που επηρεάζουν τις ιδιότητες του παραγόμενου προϊόντος πραγματοποιείται επιπλέον μελέτη της επίδρασης προσθετικών όπως Na_2OSiO_2 , συνδετών και διασπορέα. Δεδομένου ότι και οι δυο τεχνικές που χρησιμοποιούνται στηρίζονται στη δημιουργία υδατικών αιωρημάτων, στο πρώτο μέρος της εργασίας αρχικά πραγματοποιείται μελέτη σταθεροποίησης των αιωρημάτων με τη χρήση διασπορέα και στη συνέχεια προστίθεται και συνδέτης. Σκοπός της σταθεροποίησης είναι η εύρεση του βέλτιστου αιωρήματος το οποίο θα διαθέτει ρεολογικές ιδιότητες που θα το καθιστούν σταθερό για την εφαρμογή που θα χρησιμοποιηθεί. Στο δεύτερο μέρος της εργασίας, μετά την επιλογή του κατάλληλου αιωρήματος πραγματοποιήθηκε η μελέτη παρασκευής βιοκεραμικών αφρών με τρεις διαφορετικές αναλογίες γυαλιού για τον χαρακτηρισμό των παραγόμενων δοκιμίων.

2.1. Υλικά

A) Για την παρασκευή των υδατικών αιωρημάτων :

Μελετήθηκαν υδατικά αιωρήματα από υδροξυαπατίτη με διαφορετικές αναλογίες στερεών. Ο υδροξυαπατίτης (HAp) που χρησιμοποιήθηκε, σε μορφή κόνεως, είναι υψηλής καθαρότητας (>99%), της εταιρίας Sigma –Aldrich (Σχήμα 2.1).

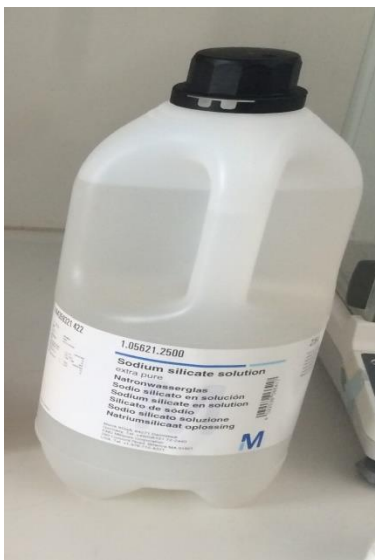
➤ Υδροξυαπατίτης (HAp) :



Σχήμα 2.1.: Ο υδροξυαπατίτης της εταιρίας SIGMA- ALDRICH

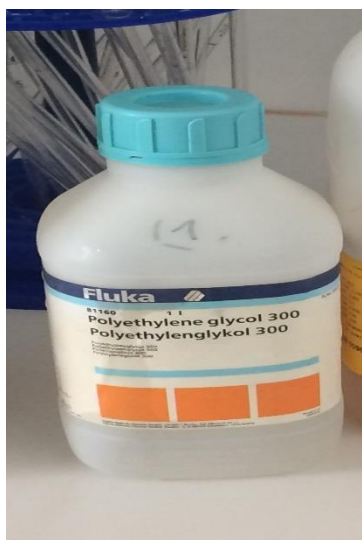
Στα Σχήματα 2.2, 2.3 και 2.4 παρουσιάζονται τα υλικά που προστέθηκαν για την ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων των κεραμικών αφρών HAp. Το υδατικό διάλυμα πυριτικού νατρίου έχει σύσταση $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 0.3$, $\text{Na}_2\text{O} = 7.5\text{-}8.5\%$ $\text{SiO}_2 = 25.5\text{-}28.5\%$.

➤ Πυριτικό νάτριο (Na_2OSiO_2) :



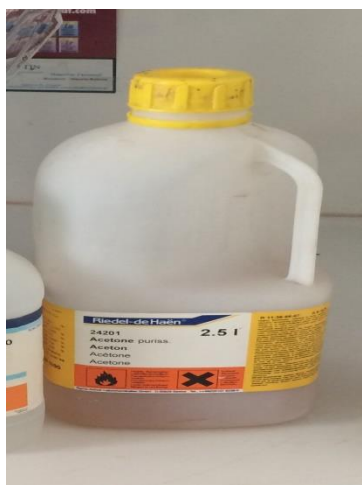
➤ **Σχήμα 2.2.:** Διάλυμα πυριτικού νατρίου της εταιρίας EMD Millipore (Sodium Silicate Solution)

➤ **Συνδέτης (PEG) :**



Σχήμα 2.3.: Συνδέτης (πολυαιθυλενογλυκόλη) (Polyethylene Glycol 300) της εταιρίας Fluka

➤ **Διασπορέας (Darvan C) :**



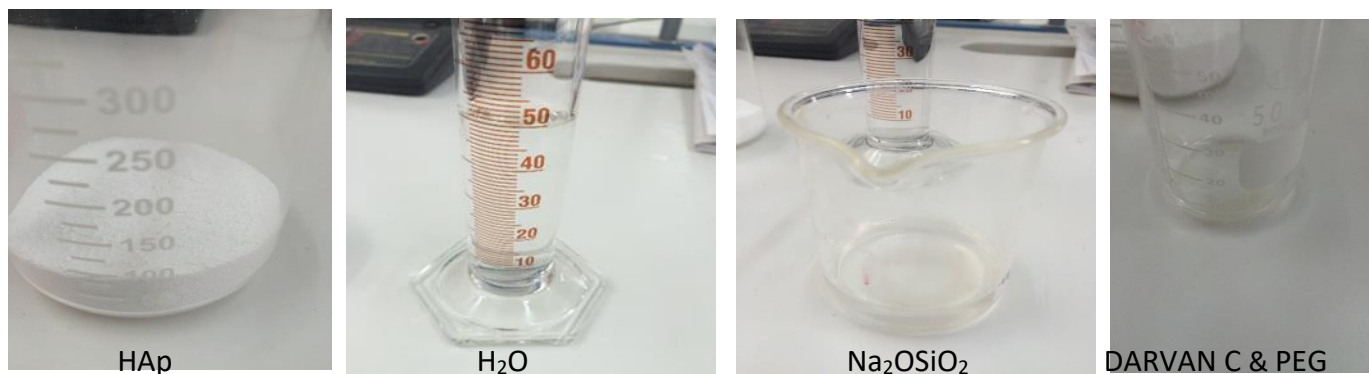
Σχήμα 2.4.: Διασπορέας Darvan – C της εταιρίας Riedel – de Haën

Για τον προσδιορισμό της αντοχής των δειγμάτων στις συνθήκες του σώματος (διάβρωση) χρησιμοποιήθηκε :

➤ **Γαστρικό Υγρό** (Simulated Gastric Fluid Without Enzyme) της εταιρίας Fluka.

2.2. Δημιουργία υδατικού αιωρήματος με τη χρήση διασπορέα και συνδέτη.

Στο Σχήμα 2.5 παρουσιάζονται τα υλικά με τα οποία δημιουργήθηκε το υδατικό αιώρημα για την παρασκευή των κεραμικών αφρών.



Σχήμα 2.5.: Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των αιωρημάτων

2.2.1. Σταθεροποίηση αιωρήματος

Για να χρησιμοποιηθεί ο πολφός κατά την πειραματική διαδικασία πρέπει να σταθεροποιηθεί το αιώρημα. Με τον όρο σταθεροποίηση εννοούμε τις ρεολογικές συνθήκες που επικρατούν στο μείγμα μετά την ομογενοποίησή του, δηλαδή το σχετικά χαμηλό ιξώδες που πρέπει να έχει ώστε να είναι εύκολη η ροή καθώς επίσης και ότι τα σωματίδια του στερεού που βρίσκονται σε αιώρηση στο υγρό να μην καταβυθίζονται σε μικρό χρονικό διάστημα.

Για την πραγματοποίηση της σταθεροποίησης έγιναν μετρήσεις ζ- δυναμικού και ιξώδους. Για να διαπιστωθεί σε ποιες περιπτώσεις υπάρχει μείωση του ιξώδους και αύξηση του ζ- δυναμικού ταυτόχρονα, προστέθηκε διασπορέας σε διάφορες περιεκτικότητες. Αφού επιλέχτηκε η βέλτιστη τιμή του, ακολούθησε η ίδια διαδικασία για την προσθήκη συνδέτη ο οποίος απαιτείται για την παρασκευή του κεραμικού αφρού.

- **Δημιουργία πρότυπων δειγμάτων**

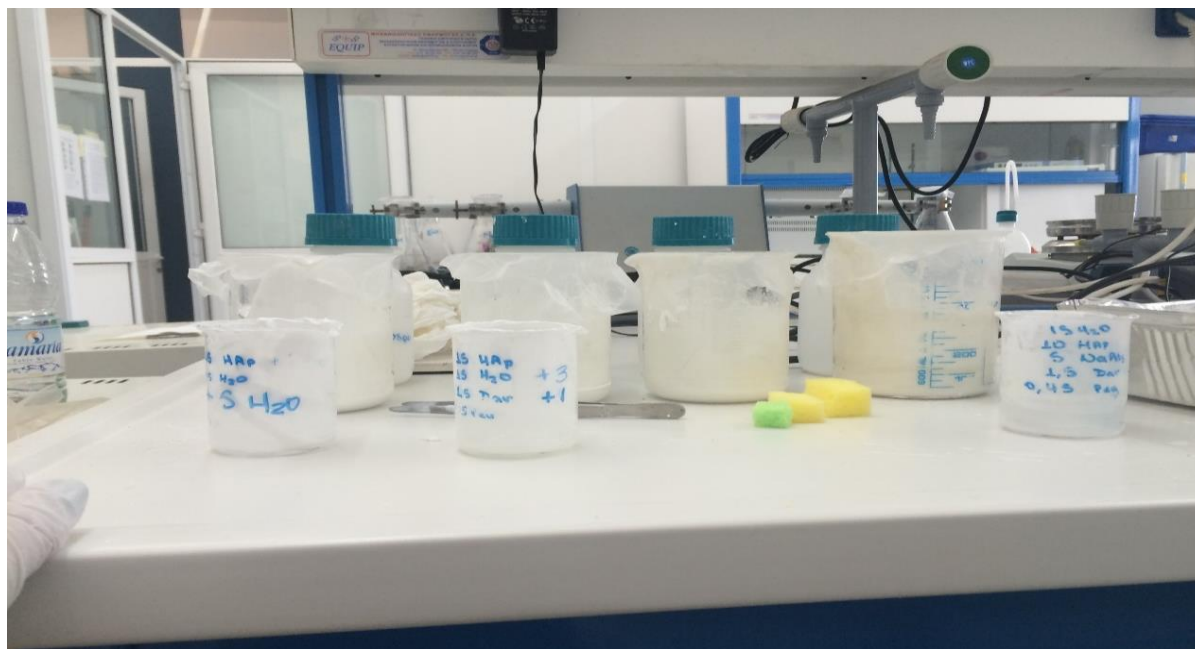
Ως πρότυπα παρασκευάστηκαν τρία δείγματα για να συγκριθούν και να αξιολογηθούν με τα δείγματα στα οποία θα προστεθεί συνδέτης και διασπορέας. Τα δείγματα πληρώθηκαν με H₂O για να αποφευχθεί η αποσύνθεση.

Οι αναλογίες στα πρότυπα δείγματα είναι:

1. 20% HAp, 2% Na₂OSiO₂
2. 20% HAp, 5% Na₂OSiO₂
3. 20% HAp, 10% Na₂OSiO₂

- **Παρασκευή δειγμάτων**

Παρασκευάστηκαν δεκαπέντε δοκίμια, πέντε για κάθε κατηγορία πρότυπων στα οποία προστέθηκε διασπορέας σε αναλογία 0.4%, 0.6%, 0.8%, 1.0% και 1.2% κ.β για κάθε πεντάδα (Σχήμα 2.6). Τοποθετήθηκαν σε μύλο λειοτρίβησης για δυο ώρες και στη συνέχεια μετρήθηκαν η θερμοκρασία, το pH, το ζ-δυναμικό και το ιζώδες. Μετά την επιλογή του καταλληλότερου ποσοστού του διασπορέα, εφαρμόζεται η ίδια διαδικασία για να επιλεγεί και η καλύτερη τιμή του συνδέτη. Παρασκευάστηκαν δεκαπέντε δοκίμια, πέντε για κάθε κατηγορία πρότυπων στα οποία τοποθετήθηκε ο διασπορέας 1% κ.β επί του στερεού και ανά πεντάδα προστέθηκε ο συνδέτης με αναλογία 1%, 2%, 3%, 4% και 5% κ.β. Τοποθετήθηκαν στον μύλο λειοτρίβησης για δυο ώρες και έγιναν ίδιες μετρήσεις με αυτές της επιλογής του διασπορέα.



Σχήμα 2.6.: Παρασκευή δειγμάτων υδροξυαπατίτη σε διάφορες αναλογίες για την επιλογή των βέλτιστων ποσοστών προσθετικών

2.2.2. Υγρή λειοτρίβηση

Για την παρασκευή των κεραμικών υλικών με βάση τον υδροξυαπατίτη μετά την σταθεροποίηση του αιωρήματος ακολουθεί η διαδικασία της υγρής λειοτρίβησης του πολφού. Ο πολφός έχει δημιουργηθεί με βάση τα συμπεράσματα από το πρώτο μέρος της πειραματικής διαδικασίας, και αφού γίνουν οι απαραίτητες μετρήσεις όσο είναι ακόμα σε υγρή μορφή στη συνέχεια τοποθετείται στην φυγόκεντρο για να γίνει ο διαχωρισμός [\[\[10\]](#)].

2.2.3. Μέτρηση pH και θερμοκρασίας

Για τη μέτρηση της τιμής του pH χρησιμοποιήθηκε η συσκευή της εταιρίας ino Lab, η οποία διαθέτει και θερμόμετρο για την μέτρηση της θερμοκρασίας. Η μέτρηση γίνεται με το ηλεκτρόδιο του οργάνου (Σχήμα 2.7).



Σχήμα 2.7.: pHμετρο με προσαρμοσμένο θερμόμετρο στην βάση του ηλεκτροδίου

2.2.4. Μέτρηση ιξώδους

Για τη μέτρηση της τιμής του ιξώδους χρησιμοποιήθηκε ένα κυλινδρικό ψηφιακό ιξωδόμετρο από το εργαστήριο Μηχανικής Ταμιευτήρων για να παρατηρηθεί η μεταβολή του ιξώδους με την προσθήκη του διαλύτη σε σχέση με το πρότυπο δείγμα. Το ρευστό τοποθετείται στο ειδικό δοχείο της συσκευής, εφαρμόζεται στο ιξωδόμετρο, το οποίο διαθέτει έναν κύλινδρο με περιστροφικό ελατήριο και περιστρέφεται εντός του δείγματος σε απόσταση 1mm από τον εξωτερικό κύλινδρο. Το ελατήριο διαθέτει τον μετρητή που καταγράφει τη γωνία περιστροφής (Σχήμα 2.8) [\[\[11\]](#)].



Σχήμα 2.8.: Ψηφιακό ιξωδόμετρο

2.2.5. Μέτρηση ζ- δυναμικού

Χρησιμοποιήθηκε η συσκευή μέτρησης ζ- δυναμικού της εταιρίας Micromeritics η οποία μετράει την αντίσταση του πολφού ώστε να υπολογιστεί η ηλεκτροφορητική κινητικότητα V_e (volt/cm) και το ζ-δυναμικό (volts). Τα αποτελέσματα προκύπτουν από τους ακόλουθους τύπους [[11]] :

$$v_e = \frac{d_w * \lambda}{\{tI\varphi(1 - \varphi)(\rho_p - \rho_1)\}}$$

Όπου d_w είναι η διαφορά βάρους του κελιού μαζί με το διάλυμα (gr), λ η αγωγιμότητα ($\text{ohm}^{-1} * \text{cm}^{-1}$), t ο χρόνος της δοκιμής (sec), I ρεύμα (A), ρ_p η πυκνότητα του υλικού (gr/cm^3), ρ_1 η πυκνότητα του νερού (gr/cm^3) και φ : **όγκος κλάσματος στερεών** =

$$\frac{\frac{\text{συγκέντρωση στερεών στο διάλυμα}}{\rho_p}}{\text{συγκέντρωση στερεών στο διάλυμα} + \text{συγκέντρωση υγρού στο διάλυμα}}.$$

$$z = 4\pi v_e \frac{\lambda n}{\{tI\varphi(1 - \varphi)(\rho_p - \rho_1)\}}$$

Όπου n είναι το ιξώδες ($\text{gr}/\text{cm} * \text{sec}$).

2.2.6. Φυγοκέντρωση

Φυγοκεντρική είναι η μέθοδος διαχωρισμού του μείγματος η οποία βασίζεται στην ταχύτητα με την οποία περιστρέφεται ο θάλαμος που έχει το προς διαχωρισμό συστατικό καθώς τα βαριά στοιχεία καθιζάνουν ενώ τα ελαφριά επιπλέουν, σχηματίζοντας δυο φάσεις. Ο διαχωρισμός του πολφού έγινε στις 2700rpm για 3 λεπτά (Σχήμα 2.9). Μετά το πέρας της φυγοκέντρωσης το υγρό απομακρύνθηκε ενώ το στερεό παρέμεινε στην κυψέλη για να χρησιμοποιηθεί για την συνέχιση του πειράματος.



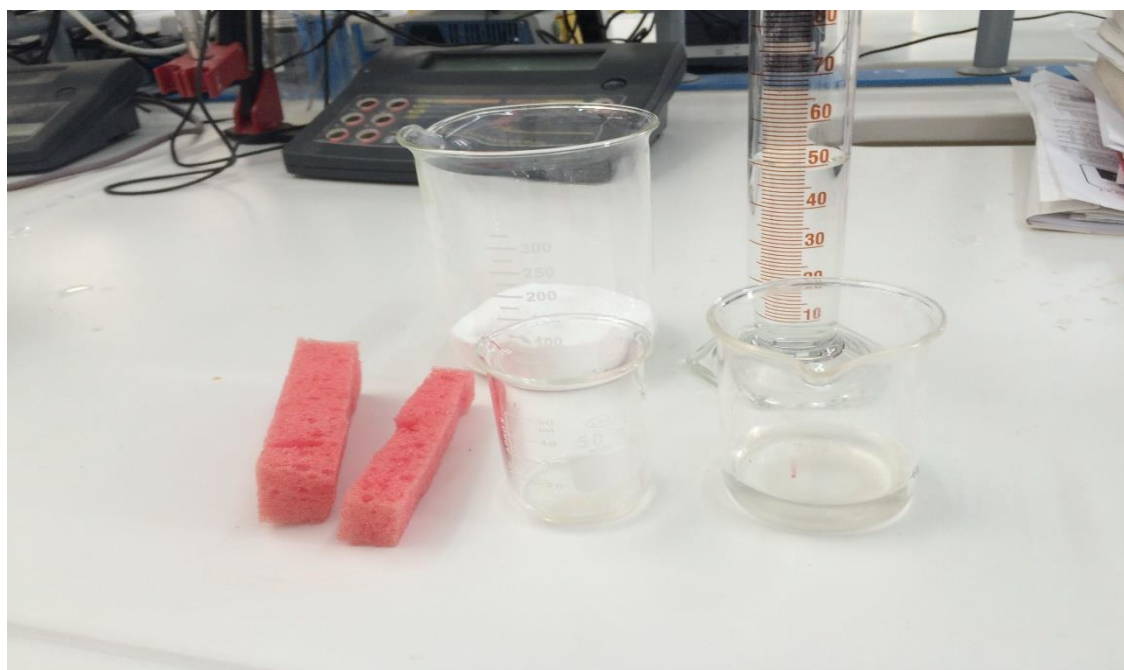
Σχήμα 2.9.: Φυγόκεντρος τύπου Thermo Scientific ST8

Μόλις ολοκληρωθεί ο διαχωρισμός τοποθετείται η στερεή φάση του πολφού σε ορθογώνιες μήτρες σιλικόνης (45mm*35mm*40mm) καθώς και σε θυσιαζόμενα πρότυπα (50mm*35mm*30mm) με σκοπό την μορφοποίηση για να δημιουργηθούν τα κεραμικά δοκίμια.

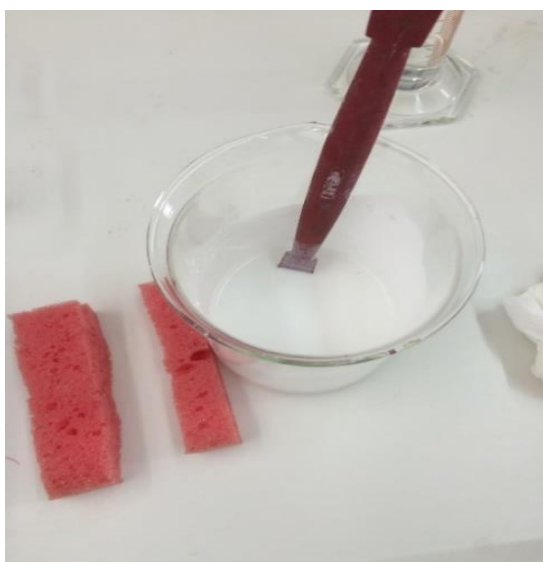
Στο Σχήμα 2.10 παρουσιάζεται η μορφοποίηση των κεραμικών αφρών με τη μέθοδο της χύτευσης, ενώ στο Σχήμα 2.11 η μορφοποίηση με την χρήση θυσιαζόμενων προτύπων.



Σχήμα 2.10.: Εικόνες από την τοποθέτηση του υλικού στα καλούπια μορφοποίησης



(1)



(2)



(3)

Σχήμα 2.11.: (1),(2),(3) Εικόνες από την δημιουργία δειγμάτων με την χρήση θυσιαζόμενων προτύπων

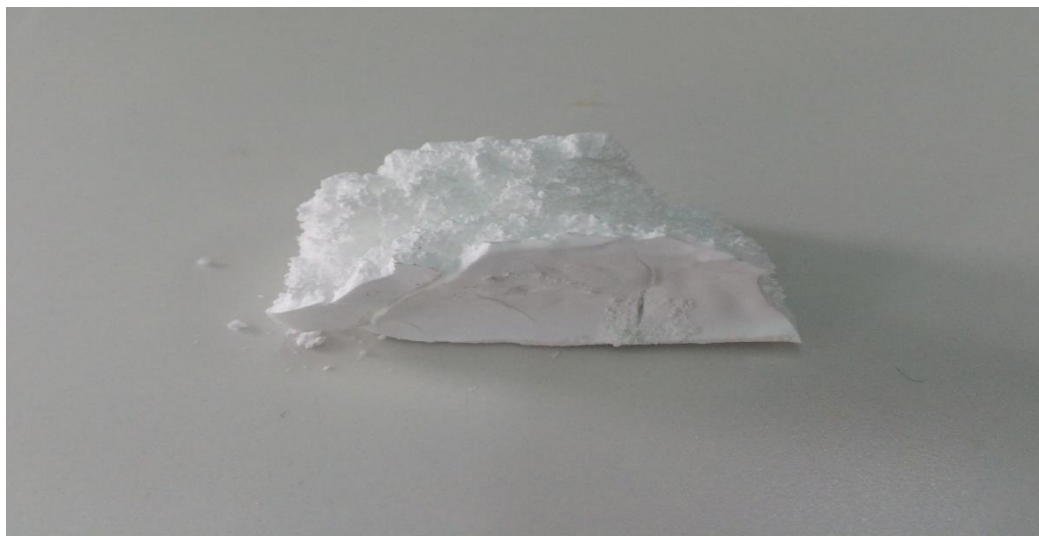
2.3. Μελέτη παρασκευής κεραμικών αφρών.

2.3.1. Παρασκευή κεραμικών αφρών.

Μετά την τοποθέτηση των υλικών στα καλούπια μορφοποίησης τα δείγματα τοποθετούνται πρώτα στο ξηραντήριο ώστε να μην σπάσουν από την απότομη αύξηση της θερμοκρασίας. Απομακρύνεται η υγρασία με ξήρανση στους 100°C και ακολουθεί έψηση σε 3 διαφορετικές θερμοκρασίες με ρυθμό 1 °C/λεπτό. Η έψηση έχει ως στόχο να δημιουργηθούν να υλικά και στη συνέχεια να προσδιοριστούν οι ιδιότητες των δοκιμών καθώς και η σταθερότητά τους. Οι θερμοκρασίες της έψησης είναι 850 °C, 1050 °C, 1250 °C και οι ιδιότητες που μετρήθηκαν είναι: ο προσδιορισμός κρυσταλλικών φάσεων, το πορώδες, η πυκνότητα και η υδατοαπορροφητικότητα, η μικροσκληρότητα, η αντοχή στην κάμψη και η αντοχή στο γαστρικό υγρό (αποσύνθεση).

Για την πυροσυσσωμάτωση επιλέχθηκαν οι θερμοκρασίες των 850 °C και 1250 °C ως όρια αφού από τους 850 °C ένας κεραμικός αφρός στερεοποιείται και μέχρι τους 1250 °C μπορεί να γίνει σύντηξη χωρίς πίεση. Προστέθηκε η ενδιάμεση τιμή ώστε η σύγκριση των αποτελεσμάτων να είναι πιο αντικειμενική και να μην έχουν μετρηθεί μόνο τα όρια της πυροσυσσωμάτωσης.

Στα Σχήματα 2.12 και 2.13 παρουσιάζονται κεραμικοί αφροί μετά από έψηση στη θερμοκρασία των 1250 °C από την τεχνική της απλής χύτευσης και την τεχνική του θυσιαζόμενου προτύπου.



Σχήμα 2.12.: Κεραμικός αφρός που έχει παρασκευαστεί με την τεχνική του θυσιαζόμενου προτύπου, σε θερμοκρασία έψησης 1250 °C



Σχήμα 2.13.: Κεραμικός αφρός που έχει παρασκευαστεί με την τεχνική της απλής χύτευσης, σε θερμοκρασία έψησης 1250 °C

2.3.2. Προσδιορισμός κρυσταλλικών φάσεων (XRD)

Η μέθοδος του προσδιορισμού των κρυσταλλικών φάσεων βασίζεται στην περίθλαση των ακτίνων Χ πάνω σε κρύσταλλο και πραγματοποιήθηκε με την βοήθεια του περιθλασιόμετρου D8 Adrance της εταιρείας Bruker στο εργαστήριο της Ορυκτολογίας, το οποίο μετράει τις γωνίες ανάκλασης, την ένταση των ακτίνων που προσπίπτουν πάνω στο δείγμα και την ανάκλαση. Το προς ανάλυση δείγμα τοποθετείται σε ένα δειγματοφορέα σε μορφή κόνεως και με τη χρήση σπάτουλας δημιουργώντας μια λεία επιφάνεια για να τοποθετηθεί στον υποδοχέα του γωνιομέτρου του οργάνου. Το γωνιόμετρο παραμένει πάντα στο κέντρο του κύκλου που διαγράφει ο απαριθμητής των ακτίνων Χ και περιστρέφεται με γωνιακή ταχύτητα η οποία είναι η μισή της ταχύτητας του απαριθμητή ($2 \theta/\text{min}$) για να είναι η γωνία πάντα ίση με την γωνία των ακτίνων Χ που εκπέμπει η λυχνία. Από την περιφορά του απαριθμητή με σταθερή γωνιακή ταχύτητα, καταγράφονται οι ακριβείς ανακλάσεις και εντάσεις και προκύπτει μια συνολική εικόνα η οποία είναι και χαρακτηριστική για κάθε ουσία και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να γίνει και ο προσδιορισμός της (Σχήμα 2.14) [\[\[12\]\]](#), [\[\[13\]\]](#).

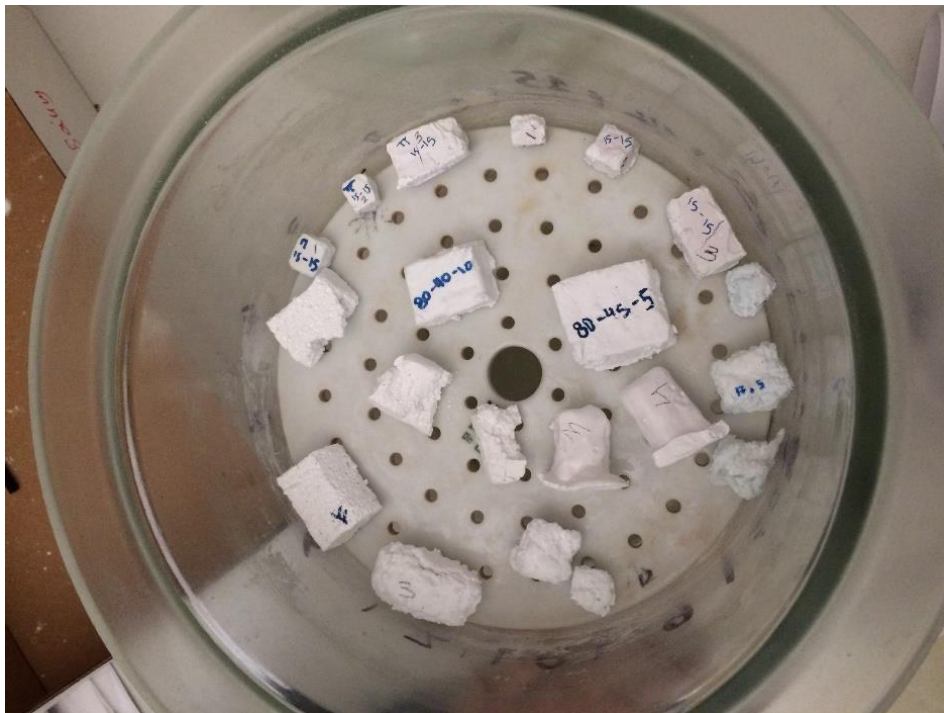


Σχήμα 2.14.: Όργανο τύπου D8 Adrance για τον προσδιορισμό των κρυσταλλικών φάσεων (XRD)

2.3.3. Πορώδες

Για τον προσδιορισμό του πορώδους ζυγίζονται τα δοκίμια και τοποθετούνται σε δοχείο στο οποίο δημιουργείται κενό για 15 min (Σχήμα 2.15). Στη συνέχεια ο θάλαμος γεμίζει με νερό το οποίο ξεπερνάει το ύψος των δειγμάτων περίπου μια 30 min. Τα δοκίμια ζυγίζονται με ζυγαριά ακριβείας χιλιοστού και τοποθετούνται στον θάλαμο με το νερό για άλλα 30 min. Αφαιρούνται τα δείγματα από το νερό και ζυγίζονται πάλι. Το φαινόμενο πορώδες υπολογίζεται από τον τύπο :

$$\text{πορώδες} = \frac{\text{μάζα μετά το νερό} - \text{αρχική μάζα}}{\text{μάζα μετά το νερό} - \text{μάζα στο νερό}} * 100$$



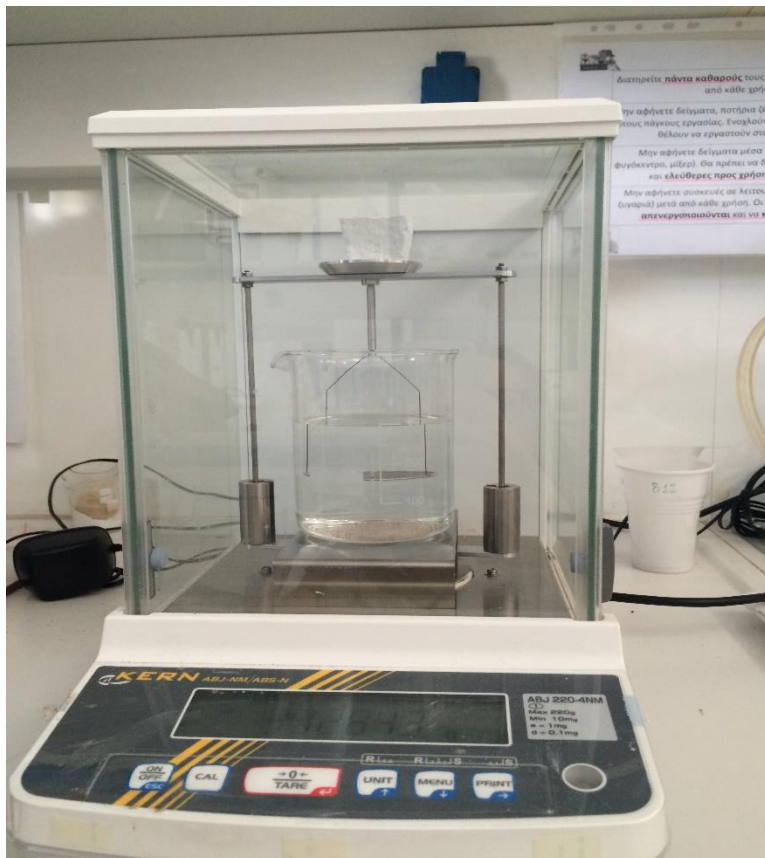
Σχήμα 2.15.: Προσδιορισμός πορώδους των κεραμικών αφρών

2.3.4. Πυκνότητα

Η μέτρηση της πυκνότητας έγινε με την χρήση της ζυγαριάς ακριβείας τύπου ABJ 220 της εταιρείας KERN (Σχήμα 2.16). Ο υπολογισμός της πυκνότητας υπολογίζεται από τον ακόλουθο τύπο:

$$\rho_b = \frac{m_1}{m_3 - m_2} * \rho_{liq}$$

Όπου ρ_b η πυκνότητα του δείγματος, m_1 η αρχική μάζα, m_2 η μάζα στο νερό, m_3 η μάζα μετά το νερό και ρ_{liq} η πυκνότητα του νερού σε συγκεκριμένη θερμοκρασία η οποία δίνεται με βάση τα πρότυπα της συσκευής.



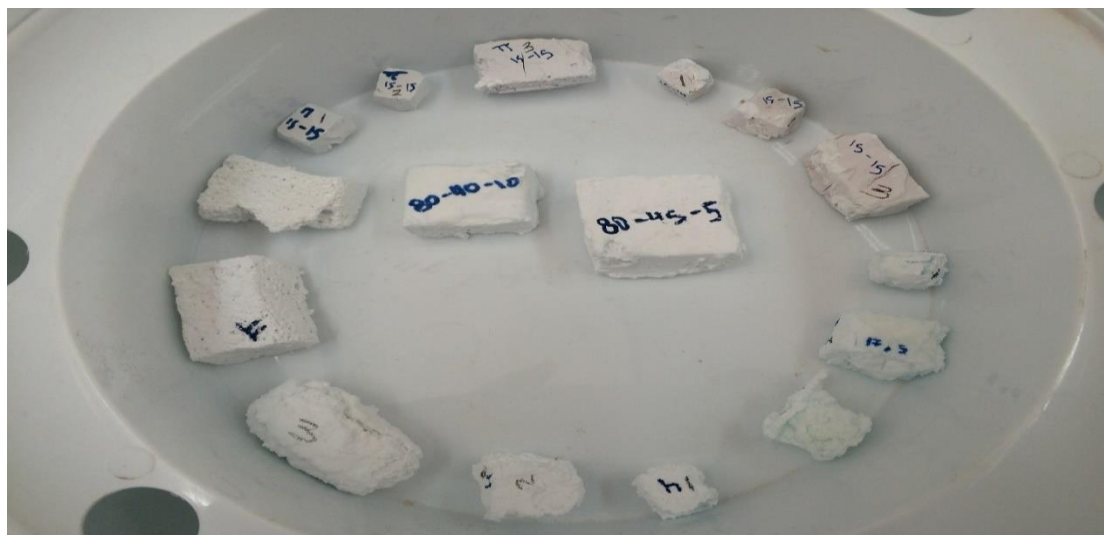
Σχήμα 2.16.: Ζυγαριά ακριβείας

2.3.5. Υδατοαπορροφητικότητα

Υδατοαπορροφητικότητα είναι η ιδιότητα που σχετίζεται με την μεταβολή της μάζας του υλικού μετά την εμβάπτιση του στο νερό για ορισμένο χρόνο. Για έναν κεραμικό αφρό η πλήρωση των κενών των πόρων δεν είναι απόλυτη γιατί μπορεί οι πόροι να μην είναι προσβάσιμοι στο νερό ή να υπάρχει εγκλωβισμένη ποσότητα αέρα στους πόρους. Για την μέτρηση της υδατοαπορροφητικότητας ενός δείγματος, πρέπει να γίνει μια διαδικασία πριν τοποθετηθεί στο δοχείο που θα επέλθει πίεση και θα προστεθεί H_2O . Η διαδικασία περιλαμβάνει φούρνο ξήρανσης που τοποθετούνται τα δοκίμια για 8 ώρες και ο οποίος στη συνέχεια ψύχεται σταδιακά μέχρι να φτάσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τότε τα δοκίμια απομακρύνονται από το ξηραντήριο, ζυγίζονται με ζυγαριά ακριβείας και τοποθετούνται το ένα δίπλα στο άλλο χωρίς να εφάπτονται στο δοχείο το οποίο κλείνει αεροστεγώς και καλύπτεται από απιονισμένο νερό μέχρι 5 εκατοστά πάνω από τα δείγματα. Το H_2O θερμαίνεται για 2 ώρες και παραμένει αεροστεγώς κλεισμένο για άλλες 4 ώρες μέχρι να φτάσει σε θερμοκρασία δωματίου. Τότε αφαιρούνται οι κεραμικοί αφροί από το δοχείο, σκουπίζονται ελαφρώς και ζυγίζονται. Ο υπολογισμός της υδατοαπορροφητικότητας (Σχήμα 2.17) προκύπτει με την βοήθεια του τύπου :

$$Wa = \frac{m_2 - m_1}{m_1} * 100$$

Όπου m_1 η αρχική μάζα του δείγματος και m_2 η μάζα μετά την εμβάπτιση του δοκιμίου.



Σχήμα 2.17.: Μέτρηση υδατοαπορροφητικότητας

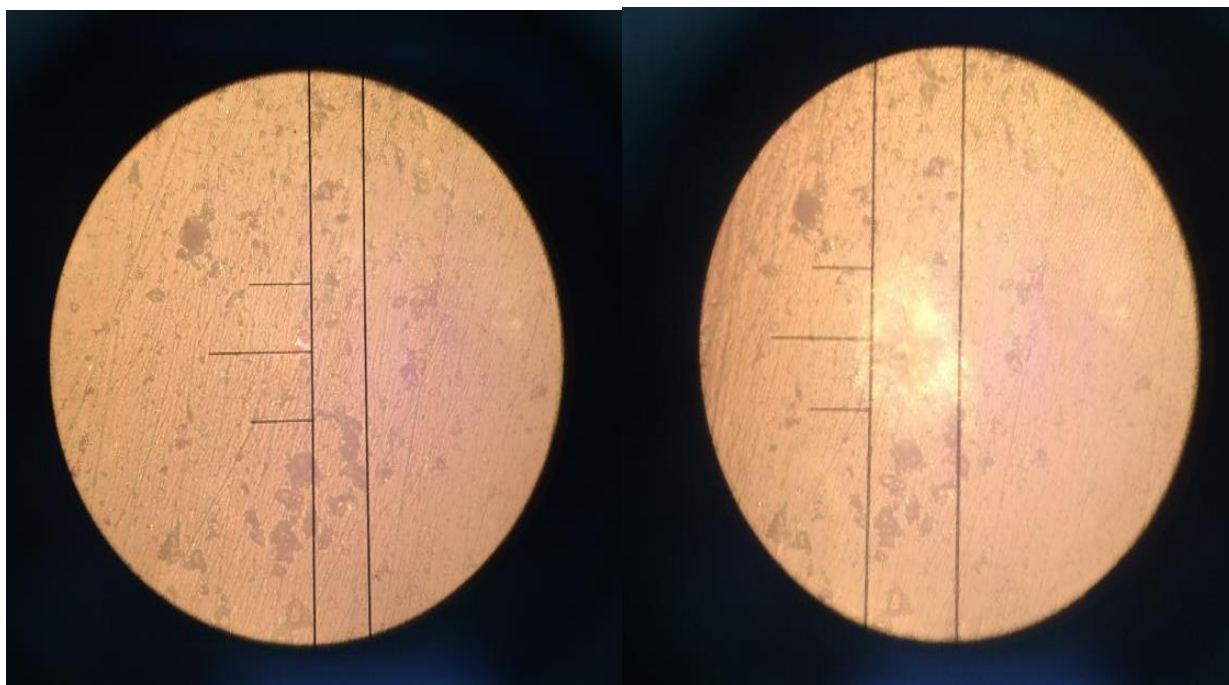
2.3.6. Μικροσκληρότητα

Η δοκιμή της μικροσκληρότητας έγινε για να υπολογιστεί η σκληρότητα που έχουν τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο με την βοήθεια οργάνου στο εργαστήριο Ορυκτολογίας, Microhardness tester fm 700 (Σχήμα 2.18). Το συγκεκριμένο όργανο διαθέτει μια ακίδα η οποία ασκεί δύναμη στο δοκίμιο και έτσι δημιουργείται μια πλαστική παραμόρφωση ορατή από τον φακό του οργάνου σαν σταυρός. Τα όρια του σταυρού μετρούνται με μεγάλη προσοχή και το όργανο εμφανίζει στην οθόνη που διαθέτει τα αποτελέσματα της μέτρησης. Για να μειωθεί το σφάλμα από τον ανθρώπινο παράγοντα που κάνει τις μετρήσεις από την διόπτρα του οργάνου, η διαδικασία επαναλήφθηκε 6 φορές σε κάθε δείγμα σε τυχαία σημεία του υλικού [14] .

Στα Σχήματα 2.19 και 2.20 φαίνονται τα δείγματα που έχουν παρασκευαστεί για την μέτρηση της μικροσκληρότητας μακροσκοπικά και μικροσκοπικά.



Σχήμα 2.18.: Όργανο τύπου Microhardness tester fm 700



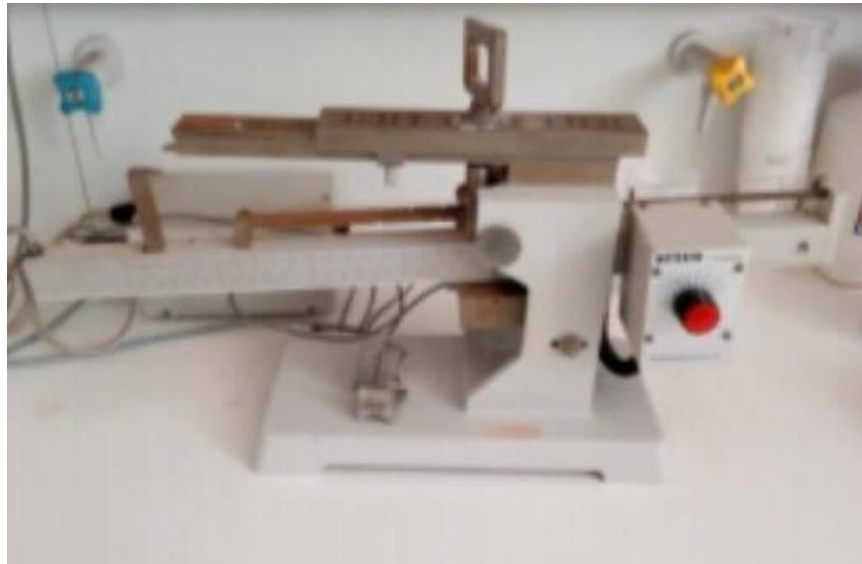
Σχήμα 2.19.: Φωτογραφία από το φακό πριν ασκηθεί η δύναμη από την ακίδα και μετά με την δημιουργία του σταυρού



Σχήμα 2.20.: Τα προς μελέτη δείγματα σε κατάλληλη μήτρα με ειδική κόλλα πριν τη μέτρηση της μικροσκληρότητας

2.3.7. Αντοχή σε κάμψη

Η μέτρηση της αντοχής των δοκιμών σε κάμψη έγινε με την συσκευή NETZCH 401 (Σχήμα 2.21). Η κάμψη είναι το αποτέλεσμα των κάθετων δυνάμεων ή ροπών που ασκούνται σε ένα μακρόστενο σώμα. Η δύναμη εφαρμόζεται στο κέντρο του δοκιμίου μέχρι να επέλθει η θραύση. Το συγκεκριμένο όργανο μπορεί να ασκήσει δύναμη της τάξης των 20N, 40N, 80N και 240N ανάλογα με τις ιδιότητες του υλικού που είναι προς μέτρηση. Για την τιμή της αντοχής έγιναν 5 δοκιμές σε κάθε είδος δοκιμίου [\[\[14\] \]](#), [\[\[15\] \]](#).



Σχήμα 2.21.: Όργανο μέτρησης της αντοχής τύπου NETZCH 401

Ο τύπος για την μέτρηση της αντοχής στην κάμψη τριών σημείων είναι :

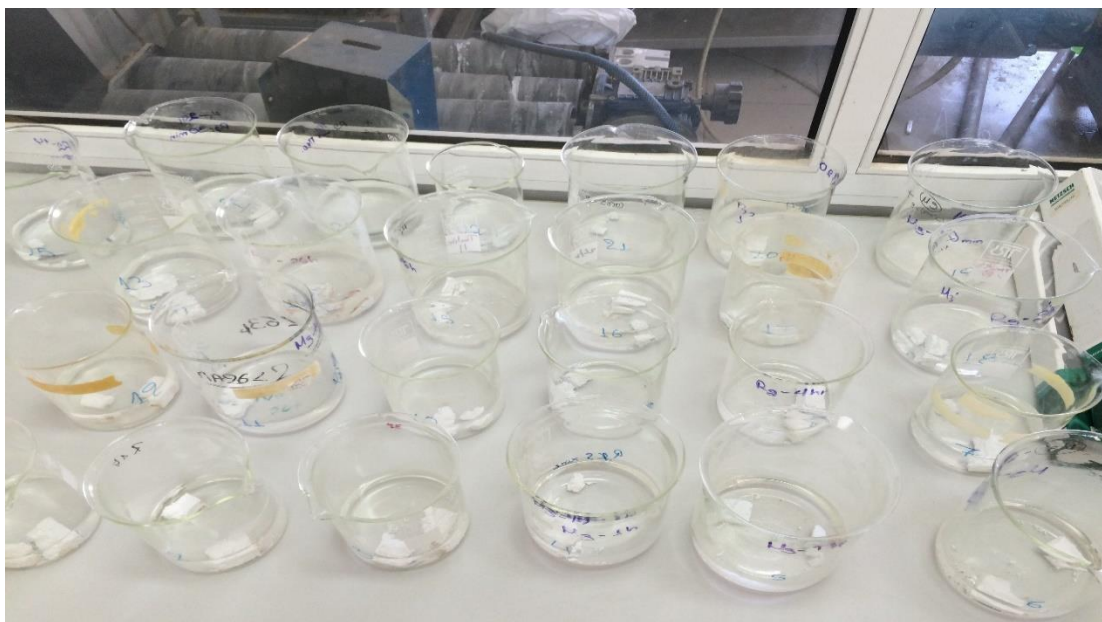
$$\sigma = \frac{3FS}{2ld^2}$$

Όπου F το φορτίο αστοχίας, S το μήκος μεταξύ των εδράσεων, l το πλάτος του δοκιμίου και d το πάχος του.

2.3.8. Διάβρωση.

Στόχος της δοκιμής της εμβάπτισης των δειγμάτων εντός του γαστρικού υγρού είναι η παρατήρηση των ιδιοτήτων των κεραμικών αφρών στις συνθήκες που έχει ένα ανθρώπινο σώμα αφού ως υλικό είναι συμβατό για κατασκευή προσθετικών μελών. Στο ανθρώπινο σώμα το πιο διαβρωτικό υγρό είναι το υγρό του στομαχίου αφού είναι το πιο επίφοβο καθώς η απορρόφηση μεγάλης ποσότητας γαστρικού υγρού μπορεί να μειώσει την αντοχή των κεραμικών αφρών ή να προκαλέσει πρόβλημα στις μηχανικές ιδιότητές του. Κατά τη διεξαγωγή του πειράματος τοποθετήθηκαν σε ογκομετρικούς σωλήνες 2 τμήματα από κάθε δοκίμιο από τα 24 δείγματα τα οποία καλύφθηκαν από ένα αραιωμένο μείγμα σε αναλογία 20% γαστρικό υγρό και 80% H_2O . Το pH του μείγματος είναι 1.2 και η θερμοκρασία 25 °C. Το ένα ήταν ένα μεγάλο κομμάτι και το δεύτερο ένα πιο μικρό κομμάτι, τα οποία διαστασιολογήθηκαν και ζυγίστηκαν πριν τοποθετηθούν στο αραιωμένο γαστρικό υγρό, στο μέσο του πειράματος και στο τέλος που αφαιρέθηκαν από το υγρό. Η διάβρωση, η οποία προσομοιώνεται με την εναιώρηση του υλικού σε όξινο υδατικό περιβάλλον έχει ως αποτέλεσμα την απελευθέρωση των κύριων ιόντων σε συνάρτηση με το χρόνο. Τα δείγματα με την μικρή επιφάνεια ζυγιστήκαν στο μέσο του πειράματος (στις 7 ημέρες) και τα δείγματα με την μεγάλη επιφάνεια στο τέλος (στις 14 ημέρες) για να παρατηρηθούν οι μεταβολές στο βάρος. Η βέλτιστη θεωρητική επιλογή είναι τα δοκίμια που δεν είχαν ή είχαν πολύ μικρή μεταβολή στο βάρος του. Τα δοκίμια με μεγάλη αύξηση στο βάρος τους θα απορριφθούν λόγω της μεγάλης απορρόφησης γαστρικού υγρού που αναμένεται να μειώσει τις αρχικές ιδιότητες του υλικού.

Στο Σχήμα 2.22 παρουσιάζονται τα δείγματα από την δοκιμή της εμβάπτισης σε γαστρικό υγρό, ενώ στο Σχήμα 2.23 φαίνεται ο κεραμικός αφρός που προέκυψε από αρχική ανάμιξη 20% υδροξυαπατίτη και 10% πυριτικό νάτριο στους 1050 °C πριν τοποθετηθεί στο γαστρικό υγρό και μετά την εμβάπτηση για 14 ημέρες.



Σχήμα 2.22.: Τα δείγματα σε γαστρικό υγρό



Σχήμα 2.23.: Κεραμικός αφρός που προέκυψε από αρχική ανάμιξη 20% υδροξυαπατίτη- 10% γυαλί μετά από θέρμανση στους 1050 ° C πριν και μετά την τοποθέτησή του στο γαστρικό υγρό

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

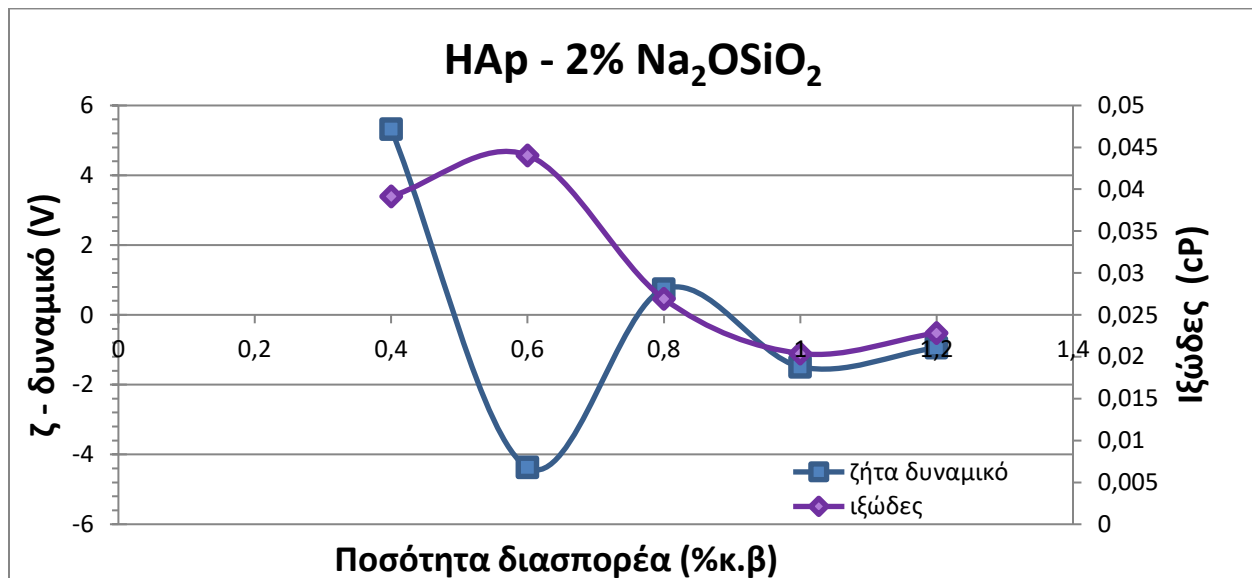
3.1. Σταθεροποίηση υδατικών αιωρημάτων.

Παρασκευάστηκαν δεκαπέντε δείγματα με τρεις διαφορετικές αναλογίες πυριτικού νατρίου, απο πέντε για την κάθε αναλογία με ποσοστά πυριτικού νατρίου 2%, 5% και 10% κ.β. Ο HAp για όλα τα δείγματα ήταν σε αναλογία 20% ενώ το υπόλοιπο ήταν H₂O. Προστέθηκε διασπορέας σε ποσοστά 0.4, 0.6, 0.8, 1, 1.2 % κ.β για να βρεθεί η βέλτιστη τιμή που πρέπει να προστεθεί ώστε το αιώρημα να έχει χαμηλό ιξώδες με μεγάλο ζ- δυναμικό. Η τιμή του pH με την προσθήκη του πυριτικού νατρίου από την τιμή 8 που είχαν τα πρότυπα έγινε περίπου 11 ενώ η θερμοκρασία όλων των δειγμάτων ήταν 25 °C. Στον Πίνακα 3.1. παρουσιάζονται οι τιμές ιξώδους και ζ-δυναμικού των υδατικών αιωρημάτων που χρησιμοποιήθηκαν για την επιλογή του διασπορέα και εν συνεχεία ακολουθήθηκε η ίδια μεθοδολογία για την επιλογή του συνδέτη. Στα δείγματα που παρασκευάστηκαν για την εύρεση του κατάλληλου ποσοστού συνδέτη (πίνακας 3.2/ διαγράμματα 3.4-3.6) προστέθηκε ο διασπορέας που επιλέχθηκε από τα σχήματα 3.1-3.3.

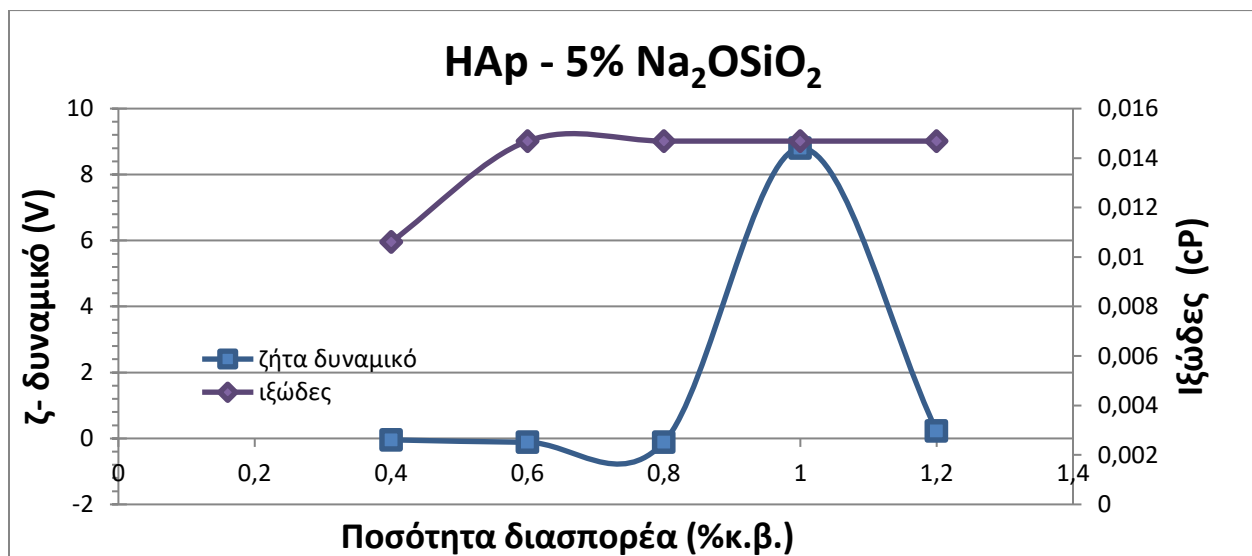
Πίνακας 3.1.: Τιμές ιξώδους και ζ- δυναμικού του υδατικού αιωρήματος υδροξυαπατίτη με πυριτικό νάτριο.

	HAp - 2% Na ₂ OSiO ₂		HAp -5% Na ₂ OSiO ₂		HAp - 10% Na ₂ OSiO ₂	
Διασπορέας	Ιξώδες	ζ-δυναμικό	Ιξώδες	ζ-δυναμικό	Ιξώδες	ζ- δυναμικό
(%)	(cP)	(Volt)	(cP)	(Volt)	(cP)	(Volt)
0,4	0,04	5,3	0,01	-0,04	0,01	-0,8
0,6	0,04	-4,4	0,01	-0,12	0,01	2,6
0,8	0,03	0,7	0,01	-0,11	0,01	0,09
1	0,02	-1,5	0,01	8,80	0,01	14,8
1,2	0,02	-1	0,01	0,23	0,01	2,3

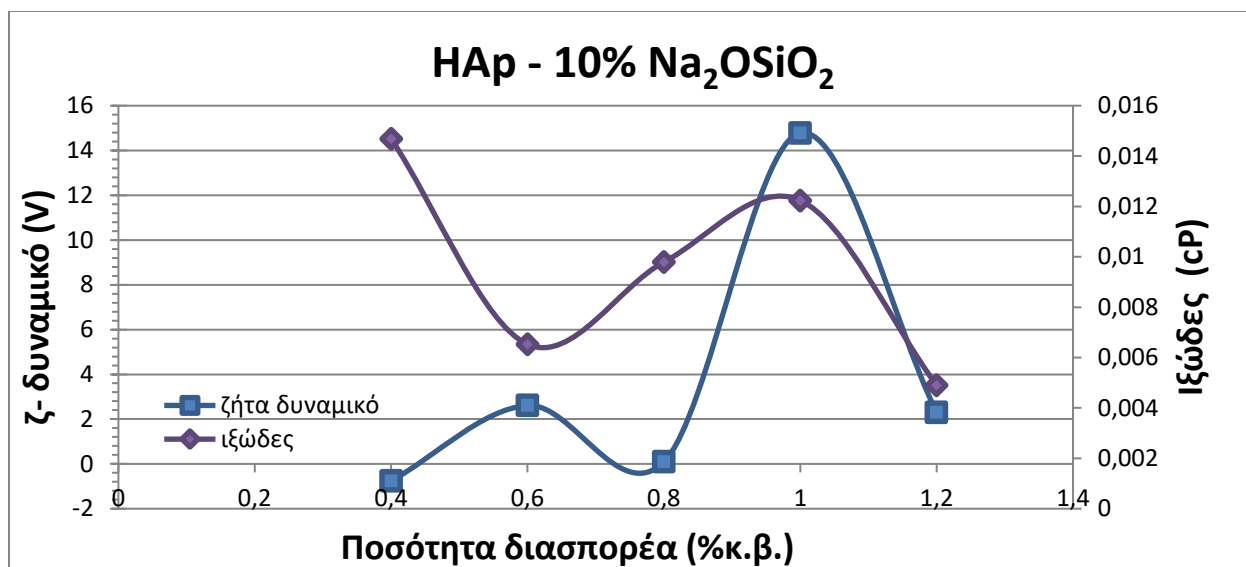
Στα Σχήματα 3.1, 3.2 και 3.3 φαίνονται οι τιμές του ιξώδους και του ζ- δυναμικού σε συνάρτηση με το ποσοστό του διασπορέα που μελετήθηκε για την επιλογή της κατάλληλης τιμής.



Σχήμα 3.1.: Τιμές ιξώδους και ζ- δυναμικού για υδατικό αιώρημα 20% HAρ και 2% Na₂OSiO₂ σε συνάρτηση με την % κ.β προσθήκη διασπορέα.



Σχήμα 3.2.: Τιμές ιξώδους και ζ- δυναμικού για υδατικό αιώρημα 20% HAρ και 5% Na₂OSiO₂ σε συνάρτηση με την % κ.β προσθήκη διασπορέα.



Σχήμα 3.3.: Τιμές ιξώδους και ζ- δυναμικού για υδατικό αιώρημα 20% HAp και 10% Na₂OSiO₂ σε συνάρτηση με την προσθήκη διασπορέα.

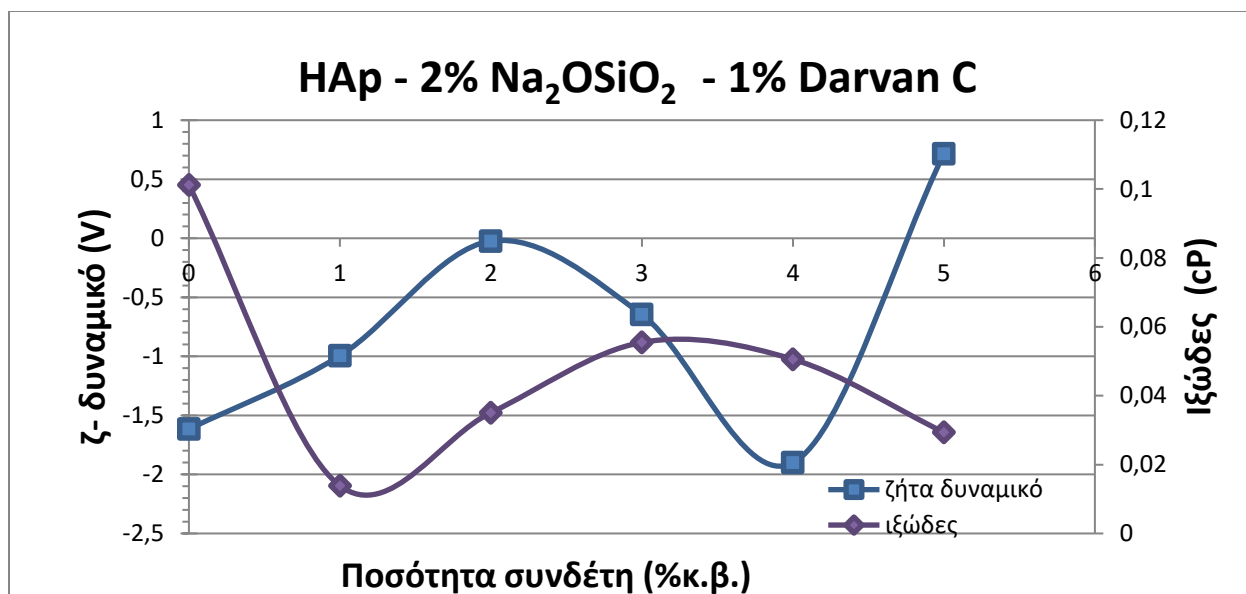
Από τα διαγράμματα που απεικονίζουν την τιμή του ιξώδους και του ζ- δυναμικού (Σχήματα 3.1-3.3) παρατηρούμε ότι η καλύτερη τιμή του διασπορέα είναι η τιμή 1% και για τις τρεις αναλογίες πυριτικού νατρίου καθώς συνδυάζουν χαμηλό ιξώδες σε συνάρτηση με αυξημένες τιμές ζ-δυναμικού. Η τιμή 1% κ.β επιλέχθηκε για την συνέχιση της πειραματικής διαδικασίας. Οι υπόλοιπες τιμές του διασπορέα δεν συνίστανται αφού δεν παρουσιάζουν ικανοποιητικές ρεολογικές ιδιότητες.

Για τον προσδιορισμού του βέλτιστου ποσοστού συνδέτη που απαιτείται για τη σταθεροποίηση του αιωρήματος με τη τεχνική της απλής χύτευσης ακολουθήθηκε παρόμοια διαδικασία. Παρασκευάστηκαν ακόμα δεκαπέντε δείγματα, πάλι 5 για κάθε αναλογία Na₂OSiO₂ με την προσθήκη 1% διασπορέα σε κάθε δείγμα και διαφορετικών ποσοστών συνδέτη. Η τιμή του pH για τις 3 αναλογίες αιωρημάτων που προστέθηκε Na₂OSiO₂ μετρήθηκε περίπου στο 11 ενώ η θερμοκρασία όλων των δειγμάτων ήταν 25 °C. Στον πίνακα 3.2 παρουσιάζονται οι μετρήσεις του ιξώδους και του ζ-δυναμικού οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για την επιλογή του συνδέτη.

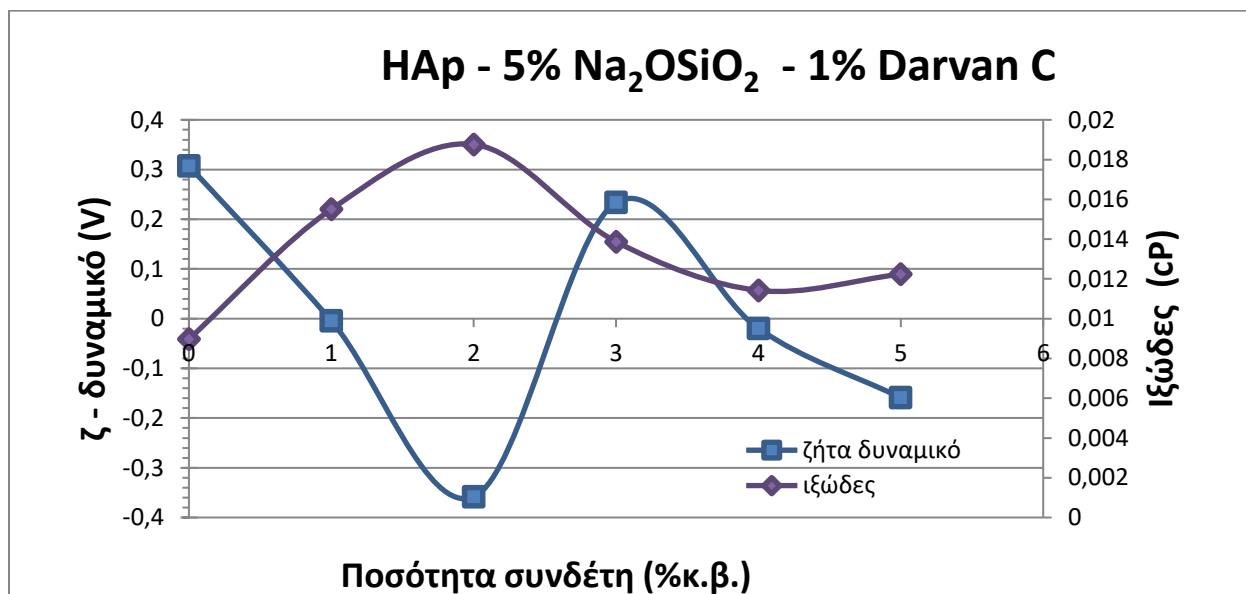
Πίνακας 3.2.: Μετρήσεις ιξώδους και ζ- δυναμικού για υδατικό αιώρημα υδροξυαπατίτη και πυριτικού νατρίου με διασπορέα 1% κ.β.

	HAp 2% Na ₂ OSiO ₂ 1% Darvan C		HAp 5% Na ₂ OSiO ₂ 1% Darvan C		HAp 10% Na ₂ OSiO ₂ 1% Darvan C	
Συνδέτης (%)	Ιξώδες (cP)	ζ-δυναμικό (Volt)	Ιξώδες (cP)	ζ -δυναμικό (Volt)	Ιξώδες (cP)	ζ-δυναμικό (Volt)
0	0,1	-1,6	0,01	0,07	0,01	0,3
1	0,01	-1,0	0,01	0,02	0,02	-0,004
2	0,04	-0,02	0,01	0,08	0,02	-0,4
3	0,06	-0,6	0,01	2,3	0,01	0,2
4	0,05	-1,9	0,01	-0,05	0,01	-0,02
5	0,03	0,7	0,01	0,1	0,01	-0,2

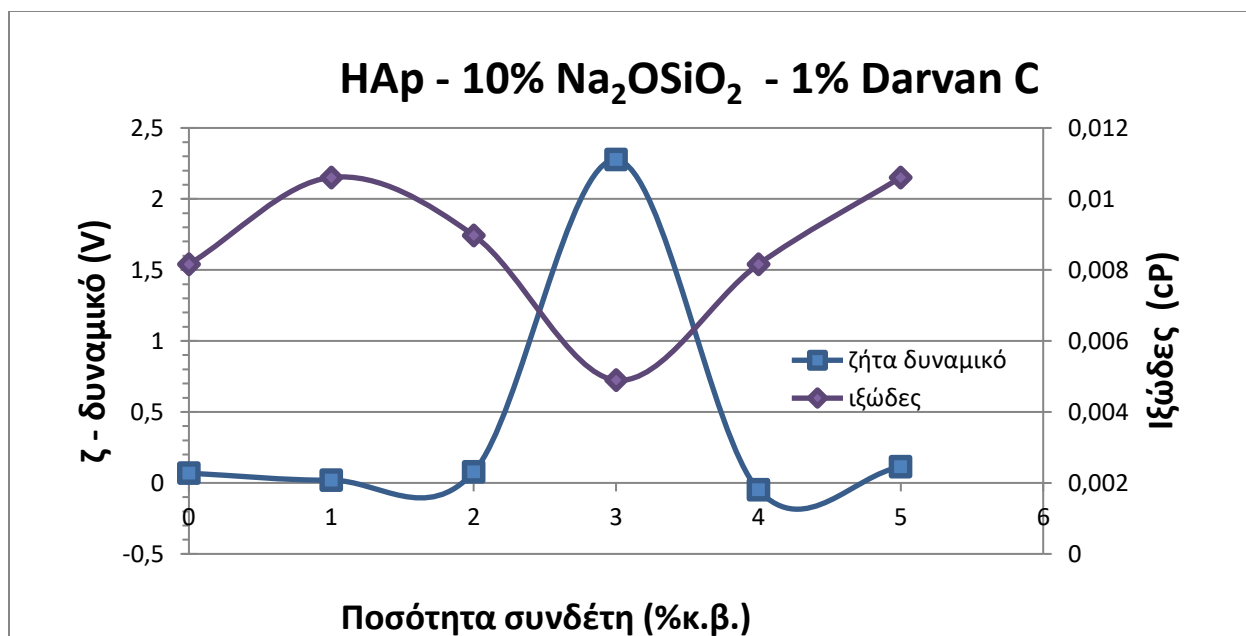
Στα Σχήματα 3.4, 3.5 και 3.6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του ιξώδους και του ζ-δυναμικού με την προσθήκη συνδέτη στο υδατικό αιώρημα.



Σχήμα 3.4.: Τιμές ιξώδους και ζ-δυναμικού για υδατικό αιώρημα 20% HAρ και 2% Na₂OSiO₂ με διασπορέα 1%, σε συνάρτηση με την προσθήκη συνδέτη.



Σχήμα 3.5.: Τιμές ιξώδους και ζ-δυναμικού για υδατικό αιώρημα 20% HAρ και 5% Na₂OSiO₂ με διασπορέα 1%, σε συνάρτηση με την προσθήκη συνδέτη.



Σχήμα 3.6.: Τιμές ιξώδους και ζ-δυναμικού για υδατικό αιώρημα 20% HAp και 10% Na₂OSiO₂ με διασπορέα 1%, σε συνάρτηση με την προσθήκη συνδέτη.

Από το διάγραμμα 3.4 παρατηρούμε ότι η καλύτερη ποσότητα συνδέτη είναι 5% κ.β. ενώ από τα διαγράμματα 3.5 και 3.6 είναι η τιμή 3% κ.β. Αυτές είναι οι τελικές αναλογίες από την μελέτη σταθεροποίησης, οι οποίες θα χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή των κεραμικών αφρών καθώς συνδυάζουν χαμηλή τιμή ιξώδους με μεγάλο ζ-δυναμικό.

- 20% HAp – 2% Na₂OSiO₂ – 1% Darvan C – 5% PEG
- 20% HAp – 5% Na₂OSiO₂ – 1% Darvan C – 3% PEG
- 20% HAp – 10% Na₂OSiO₂ – 1% Darvan C – 3% PEG

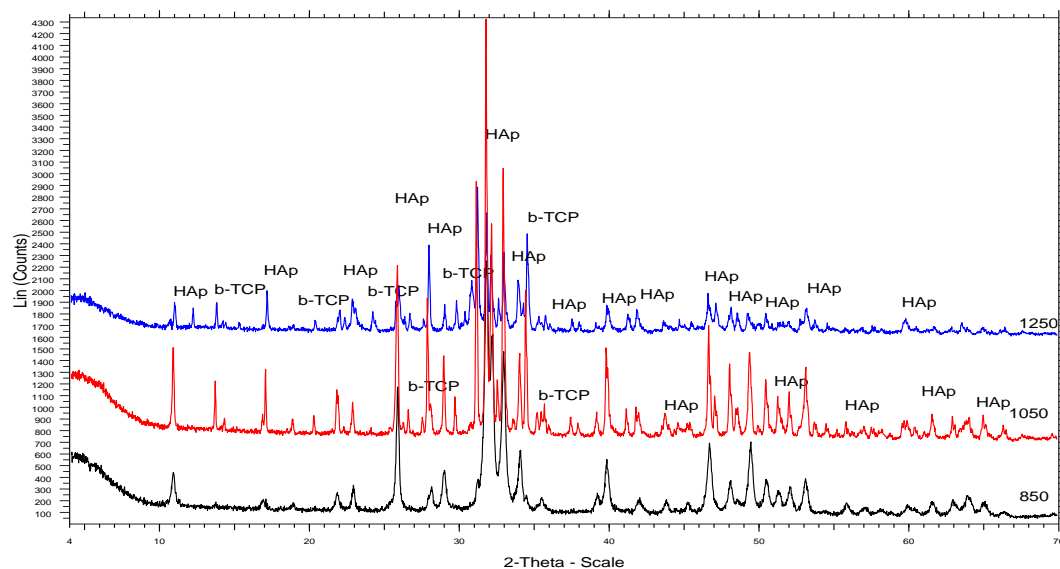
3.2. Μελέτη ιδιοτήτων βιοκεραμικών αφρών

Το δεύτερο μέρος της πειραματικής διαδικασίας είναι χωρισμένο σε δύο ενότητες καθώς η μελέτη των φυσικών και μηχανικών ιδιοτήτων των κεραμικών αφρών πραγματοποιήθηκε με δύο διαφορετικές τεχνικές. Στην πρώτη ενότητα (Α) θα αναλυθούν τα αποτελέσματα από την χύτευση, ενώ στην δεύτερη (Β) από την τεχνική των θυσιαζόμενων προτύπων με σκοπό τη σύγκριση των δύο τεχνικών παραγωγής κεραμικών αφρών.

3.2.1. Παρασκευή κεραμικών αφρών με τη μέθοδο της απλής χύτευσης (Ενότητα Α)

3.2.1.1. XRD

Στο σχήμα 3.7 παρουσιάζεται το ακτινοδιάγραμμα του κεραμικού αφρού που έχει παρασκευαστεί με την τεχνική της υγρής χύτευσης και την προσθήκη 5% Na_2OSiO_2 σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Όπως παρατηρείται η κύρια φάση που επικρατεί είναι ο HAp, ενώ στις μεγαλύτερες θερμοκρασίες φαίνεται ότι σχηματίζεται και η μορφή β -TCP. Η μορφή β -TCP είναι δευτερεύουσα μορφή που δημιουργείται σε υψηλές θερμοκρασίες. Είναι περίπου 1,3 φορές πιο σκληρό από τον HAp [19] άρα με τη δημιουργία αυτής της μορφής αυξάνεται η ανθεκτικότητα του κεραμικού αφρού. Όσον αφορά την επίδραση του ποσοστού του γυαλιού ή την παρουσία του συνδέτη και διασπορέα δεν φαίνεται επίσης να επηρεάζουν τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής σύστασης των κεραμικών αφρών [16], [17] .



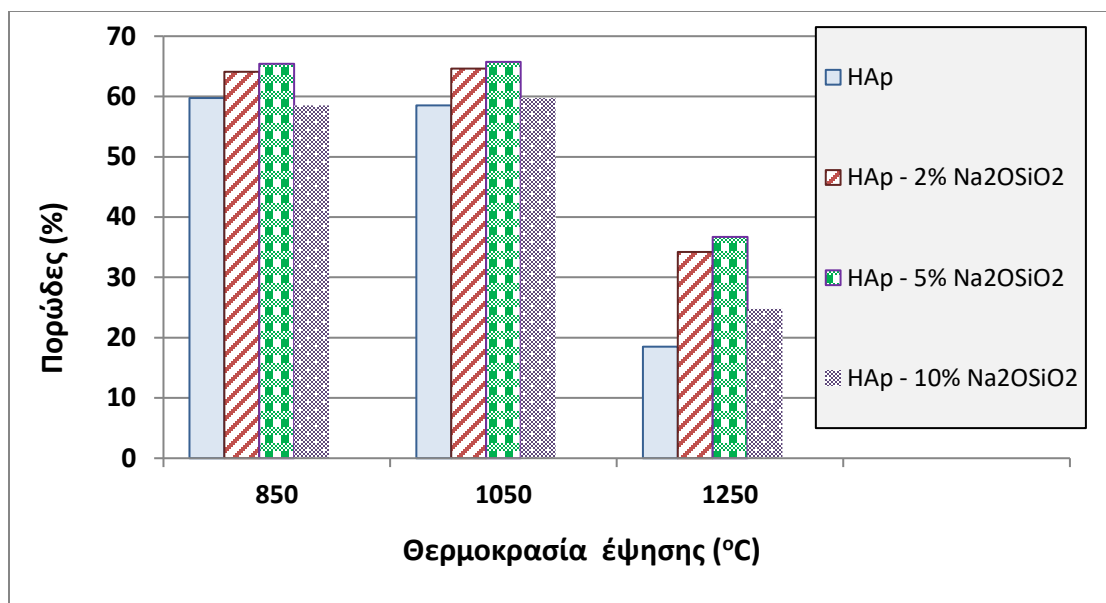
Σχήμα 3.7.: Διάγραμμα XRD για τον κεραμικό αφρό HAp με 5% Na_2OSiO_2 (με την τεχνική της απλής χύτευσης).

3.2.1.2. Πορώδες – Πυκνότητα – Υδατοαπορροφητικότητα.

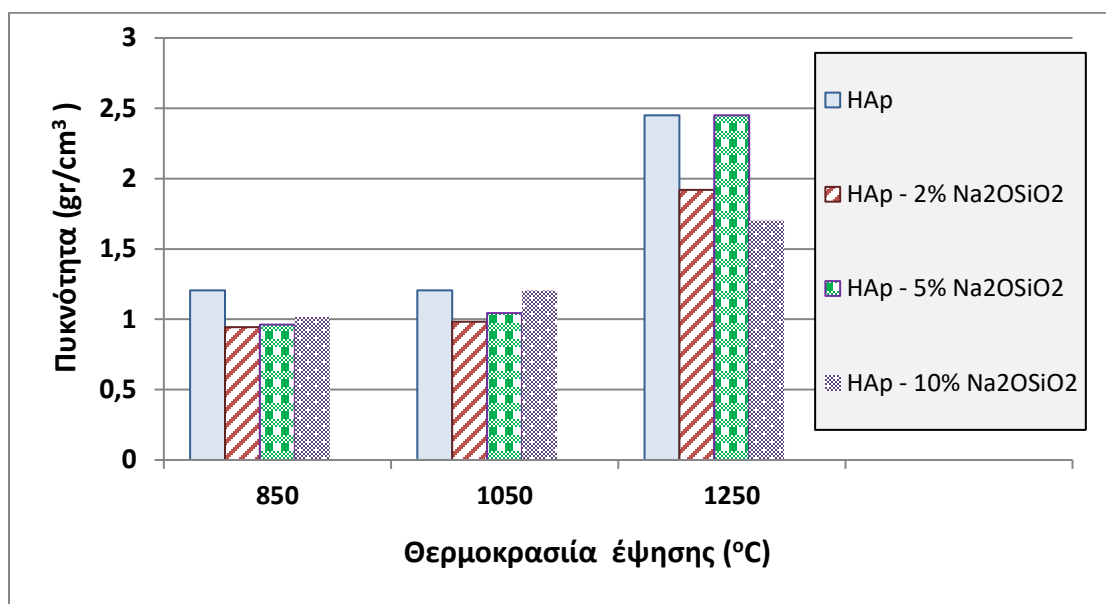
Ο Πίνακας 3.3 που ακολουθεί, παρουσιάζει τις μετρήσεις του πορώδους, της πυκνότητας και της υδατοαπορροφητικότητας για τις 3 θερμοκρασίες έψησης και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται γραφικά στα Σχήματα 3.8 - 3.10. Για τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων χρησιμοποιήθηκαν 7 δείγματα από κάθε κεραμικό και οι τιμές του πίνακα αντιστοιχούν στη μέση τιμή κάθε μέτρησης.

Πίνακας 3.3.: Πορώδες – πυκνότητα – υδατοαπορροφητικότητα κεραμικών αφρών για τις 3 θερμοκρασίες έψησης.

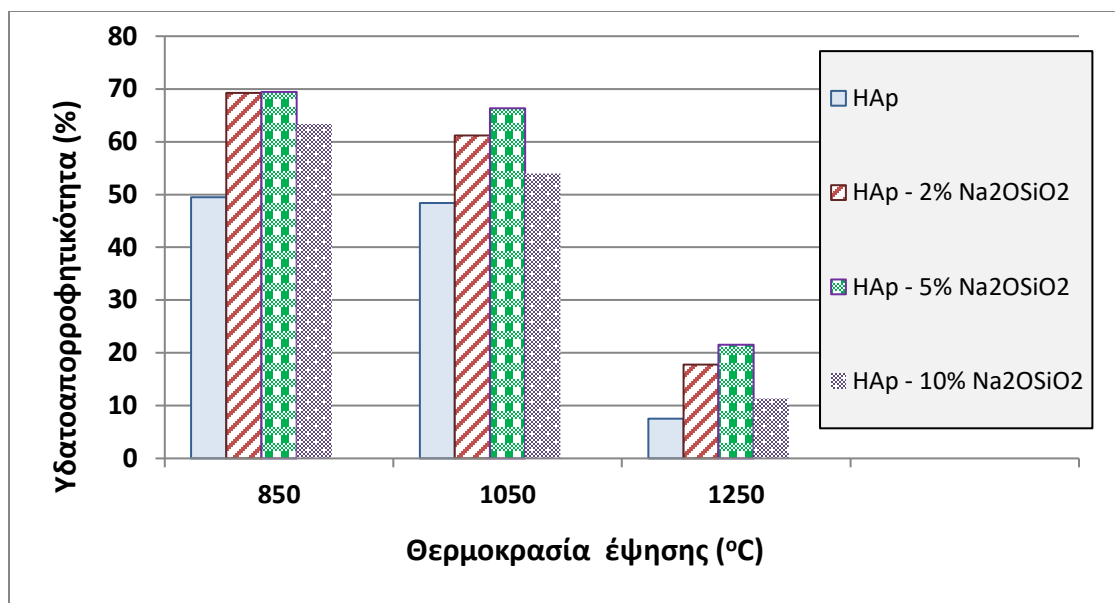
Θερμοκρασία έψησης (°C)	Δείγμα	Πορώδες (%)	Πυκνότητα (gr/cm ³)	Υδατοαπορροφητικότητα (%)	Θερμοκρασία H ₂ O (°C)
850	πρότυπο	59.7(±0.7)	1.2 (±0.1)	49.5 (±0.8)	23
	HAρ 2% Na ₂ OSiO ₂	64.1(±0.4)	0.9 (±0.3)	69.3 (±0.4)	23
	HAρ 5% Na ₂ OSiO ₂	65.4(±0.8)	0.9 (±0.1)	69.5 (±0.7)	23
	HAρ 10% Na ₂ OSiO ₂	58.5(±2.3)	1.1 (±0.4)	63.4 (±0.3)	23
	πρότυπο	58.5(±0.8)	1.2 (±0.1)	48.4 (±1.1)	21
1050	HAρ 2% Na ₂ OSiO ₂	64.6(±1.1)	1 (±0.2)	61.2 (±2.1)	21
	HAρ 5% Na ₂ OSiO ₂	65.7(±0.3)	1.1 (±0.1)	66.9 (±0.8)	21
	HAρ 10% Na ₂ OSiO ₂	59.7(±2.7)	1,2 (±0.3)	53.9 (±1.1)	21
	πρότυπο	18.5(±0.4)	2.5 (±0.6)	7.5 (±0.4)	21
	HAρ 2% Na ₂ OSiO ₂	34.2(±0.9)	1.9 (±0.3)	17.8 (±0.9)	21
1250	HAρ 5% Na ₂ OSiO ₂	36.7(±0.3)	2.4 (±0.3)	21.5 (±0.4)	21
	HAρ 10% Na ₂ OSiO ₂	24.8(±0.8)	1.7 (±0.1)	11.4 (±0.8)	21



Σχήμα 3.8.: Πορώδες των κεραμικών αφρών για τις 4 συστάσεις πρώτων υλών σε συνάρτηση με την θερμοκρασία έψησης.



Σχήμα 3.9.: Πυκνότητα των κεραμικών αφρών για τις 4 συστάσεις πρώτων υλών σε συνάρτηση με την θερμοκρασία έψησης.



Σχήμα 3.10.: Υδατοαπορροφητικότητα των κεραμικών αφρών για τις 4 συστάσεις πρώτων υλών σε συνάρτηση με την θερμοκρασία έψησης.

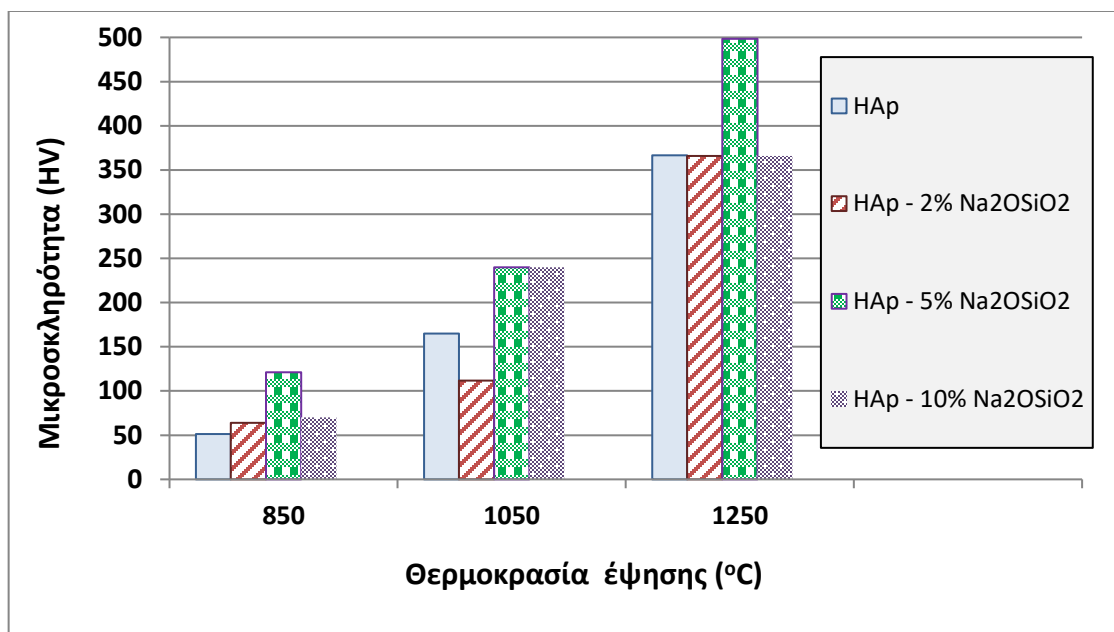
Όπως παρατηρείται από τα 3 Σχήματα, στη θερμοκρασία των 1250 °C παρουσιάζονται τα καλύτερα αποτελέσματα και για τις 4 συστάσεις πρώτων υλών. Από τη ρευστοποίηση του Na₂OSiO₂ προκαλείται συρρίκνωση και η τιμή του πορώδους στη συγκεκριμένη θερμοκρασία μειώνεται. Τα δείγματα έχουν γίνει πιο πυκνά από τη πυροσυσσωμάτωση και η υδατοαπορροφητικότητα που έχουν αποκτήσει τα υλικά είναι χαμηλή. Όπως αναφέρεται σε έρευνα αξιολόγησης των μηχανικών ιδιοτήτων HAp η βελτίωση που έχουν τα δείγματα ως προς την πυκνότητα αποδίδεται στην μείωση του ιώδους της γυάλινης φάσης με την αύξηση της θερμοκρασίας [\[\[6\]](#)].

3.2.1.3. Μικροσκληρότητα.

Στον Πίνακα 3.4. παρουσιάζονται οι μετρήσεις της μικροσκληρότητας των κεραμικών αφρών, για τις 3 θερμοκρασίες έψησης οι οποίες παριστάνονται γραφικά στο Σχήμα 3.11

Πίνακας 3.4.: Μικροσκληρότητα των κεραμικών αφρών

	T (°C)	ΜΕΣΗ ΤΙΜΗ (HV)
ΠΡΟΤΥΠΟ	850	51.4 (± 2.1)
	1050	165.1 (± 1.7)
	1250	366.4 (± 0.4)
HAp- 2% Na₂OSiO₂	850	63.9 (± 0.9)
	1050	111.8 (± 1.3)
	1250	365.8 (± 3.1)
HAp- 5% Na₂OSiO₂	850	121.1 (± 0.7)
	1050	239.7 (± 2.0)
	1250	498,2 (± 1.9)
HAp – 10% Na₂OSiO₂	850	70,1 (± 0.4)
	1050	239,7 (± 3.1)
	1250	365,8 (± 2.2)



Σχήμα 3.11.: Μικροσκληρότητα των κεραμικών αφρών για τις 4 συστάσεις πρώτων υλών σε συνάρτηση με την θερμοκρασία έψησης.

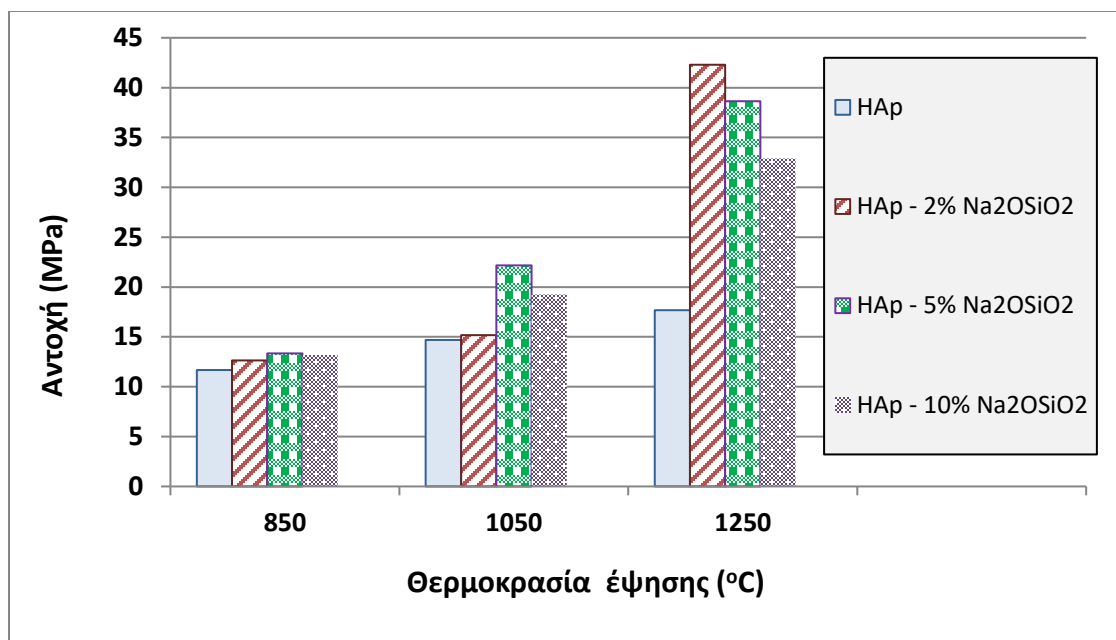
Από το διάγραμμα παρατηρείται ότι η υψηλότερη τιμή της μικροσκληρότητας επιτυγχάνεται στους 1250 °C και αποδίδεται στην μείωση του ποσοστού του πορώδους και την αύξηση της πυκνότητας. Επίσης, οι μέγιστες τιμές παρατηρούνται για το δείγμα HAp - 5% Na₂OSiO₂ σε όλες τις θερμοκρασίες που έγινε η πυροσυσσωμάτωση. Η μειωμένη τιμή της μικροσκληρότητας στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε 10% Na₂OSiO₂ αποδίδεται βάση της βιβλιογραφίας [\[\[18\]\]](#) στην αύξηση του υπολειμματικού πορώδους.

3.2.1.4. Αντοχή σε κάμψη

Ο Πίνακας 3.5. που ακολουθεί, παρουσιάζει την αντοχή των κεραμικών αφρών. Για την μέτρηση έγιναν 5 δοκιμές για κάθε κεραμικό αφρό και οι τιμές του πίνακα αντιστοιχούν στη μέση τιμή της κάθε ομάδας δειγμάτων, ενώ τα αποτελέσματα παριστάνονται γραφικά στο Σχήμα 3.12.

Πίνακας 3.5.: Αντοχή σε κάμψη των κεραμικών αφρών.

	Τ (° C)	ΜΕΣΗ ΤΙΜΗ (MPa)
Πρότυπο HAp	850	11.66 (±0.3)
	1050	14.68 (±0,7)
	1250	17.68 (±1.0)
HAp-2% Na ₂ OSiO ₂	850	12.63 (±0.2)
	1050	15.17 (±1.1)
	1250	42.28 (±3.0)
HAp-5% Na ₂ OSiO ₂	850	13.34 (±0,9)
	1050	22.18 (±0,9)
	1250	38.63 (±2.0)
HAp-10% Na ₂ OSiO ₂	850	13.19 (±0.6)
	1050	19.24 (±0,2)
	1250	32.89 (±1.3)



Σχήμα 3.12.: Αντοχή σε κάμψη των κεραμικών αφρών σε συνάρτηση με την θερμοκρασία έψησης.

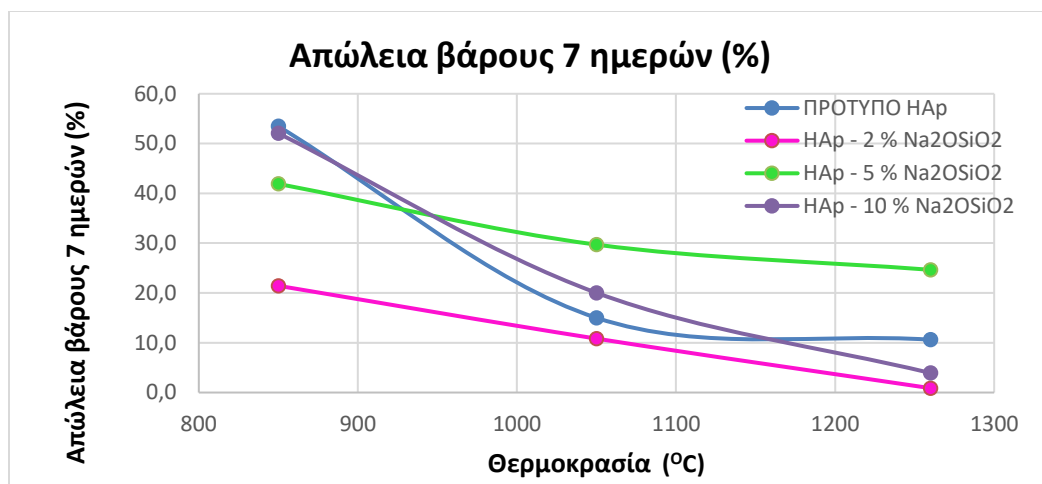
Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, [\[\[19\]\]](#) όταν προστεθεί γυαλί, το δείγμα γίνεται 1.3 φορές πιο σκληρό επομένως αυξάνεται η ανθεκτικότητα. Από το διάγραμμα 3.12 προκύπτει ότι για έψηση στους 850 °C η διαφορά των κεραμικών αφρών με πυριτικό νάτριο είναι αμελητέα σε σχέση με το πρότυπο, ενώ για τις θερμοκρασίες των 1050 °C και 1250 °C οι κεραμικοί αφροί που παρήχθησαν όταν χρησιμοποιήθηκε Na₂OSiO₂ έχουν μεγαλύτερη αντοχή σε σχέση με το πρότυπο με HAp. Η καλύτερη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης είναι 1250 °C.

3.2.1.5. Διάβρωση.

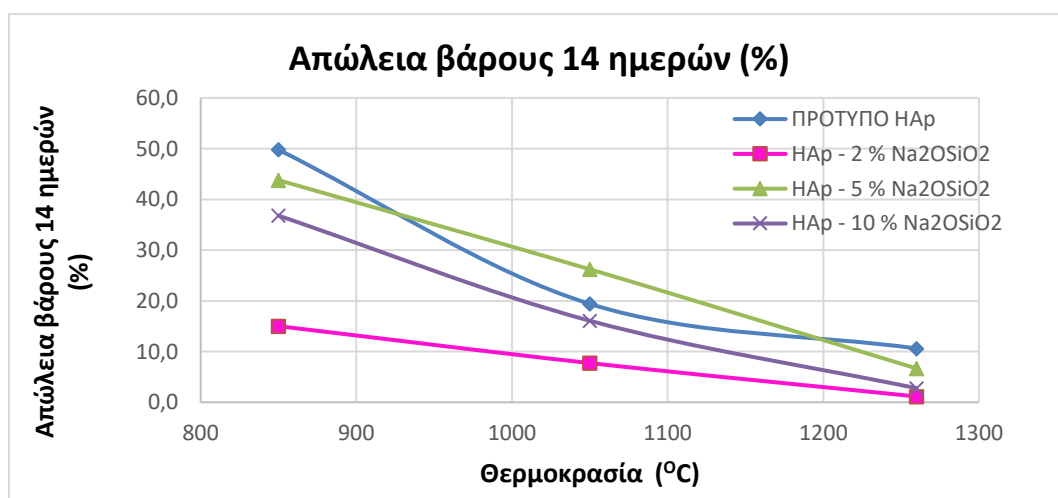
Στον Πίνακα 3.6. παρουσιάζεται η απώλεια βάρους των δοκιμίων μετά από εμβάπτιση 7 ημερών και 14 ημερών αντίστοιχα εντός του γαστρικού υγρού, συναρτήσει της θερμοκρασίας έψησης. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται γραφικά στα Σχήματα 3.13. και 3.14.

Πίνακας 3.6.: Απώλεια βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας μετά από εμβάπτιση σε γαστρικό υγρό για 7 ημέρες και 14 ημέρες.

	Τ (° C)	Απώλεια βάρους 7 ημέρες (%)	Απώλεια βάρους 14 ημέρες (%)
ΠΡΟΤΥΠΟ ΗΑρ	850	53.5	49.8
	1050	15.0	19.4
	1260	10.6	10.6
ΗΑρ - 2 % Na₂OSiO₂	850	21.4	15.0
	1050	10.8	7.7
	1260	0.9	1.1
ΗΑρ - 5 % Na₂OSiO₂	850	41.9	43.8
	1050	29.7	26.2
	1260	24.6	6.7
ΗΑρ - 10 % Na₂OSiO₂	850	52.1	36.8
	1050	20.0	16.1
	1260	3.9	2.8



Σχήμα 3.13.: Απώλεια βάρους των κεραμικών αφρών συναρτήσει της θερμοκρασίας μετά από εμβάπτιση 7 ημερών εντός γαστρικού υγρού.



Σχήμα 3.14.: Απώλεια βάρους των κεραμικών αφρών συναρτήσει της θερμοκρασίας μετά από εμβάπτιση 14 ημερών εντός γαστρικού υγρού.

Στα διαγράμματα 3.13. - 3.14 που προέκυψαν από τις μετρήσεις της διάβρωσης σε γαστρικό υγρό παρατηρείται μείωση της απώλειας βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας λόγω της διάβρωσης του κεραμικού αφρού σε όλες τις περιπτώσεις. Στους 1250 °C η απώλεια είναι μέχρι 11% επί του αρχικού βάρους ενώ η τιμή για το υλικό ΗΑρ – 5% Na₂OSiO₂ μπορεί να οφείλεται σε σφάλμα των πειραματικών μετρήσεων αφού από τη βιβλιογραφία [5] γνωρίζουμε πως όσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό του Na₂OSiO₂, τόσο μικρότερη είναι η ταχύτητα με την οποία αποδομείται το υλικό.

3.2.2. Παρασκευή κεραμικών αφρών με τη μέθοδο του θυσιαζόμενου προτύπου.

(Ενότητα Β)

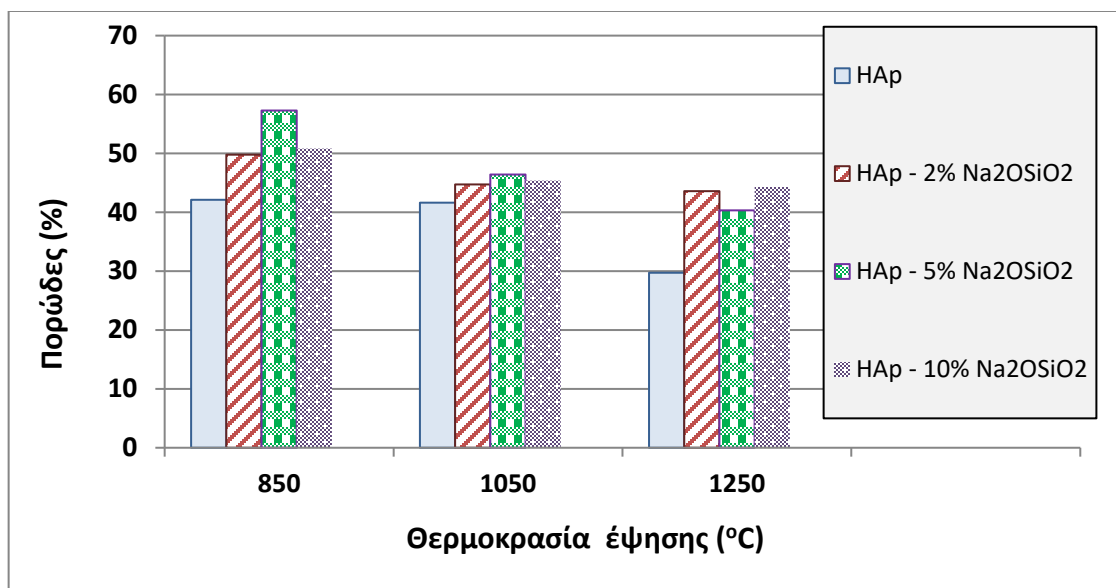
Τα δείγματα που δημιουργήθηκαν σε αυτά τα καλούπια μετρήθηκαν ως προς την αντοχή σε κάμψη, την μικροσκληρότητα, το πορώδες, την πυκνότητα και την υδατοαπορροφητικότητα.

3.2.2.1. Πορώδες – Πυκνότητα – Υδατοαπορροφητικότητα.

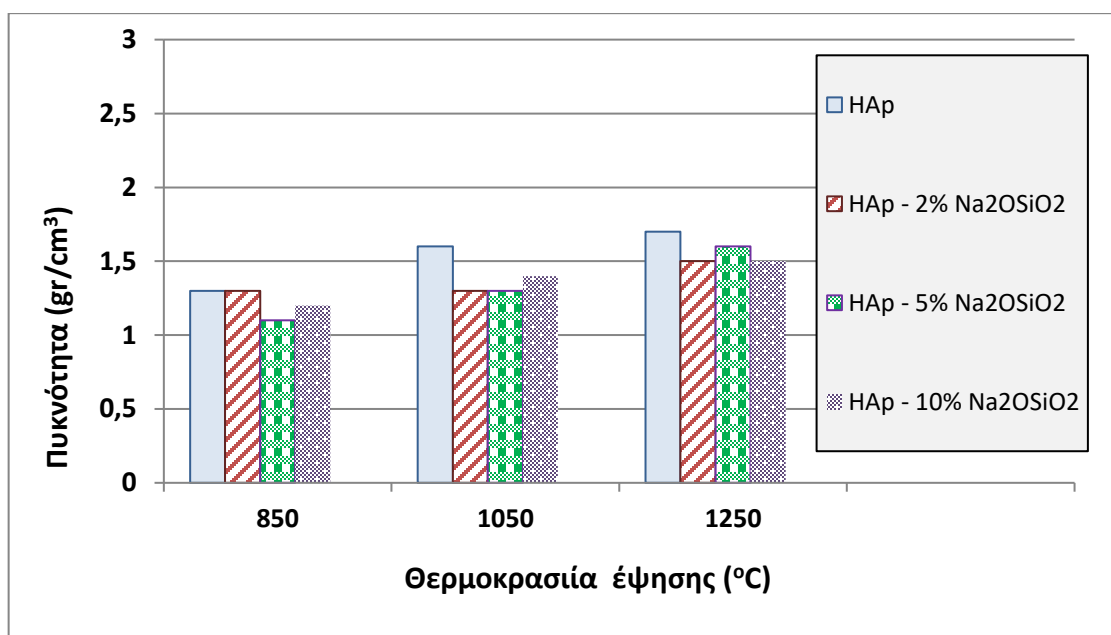
Τα δείγματα υδροξυαπατίτη με θυσιαζόμενα πρότυπα παρασκευάστηκαν στις ίδιες αναλογίες με την ενότητα Α ώστε να γίνει σύγκριση των αποτελεσμάτων. Στον Πίνακα 3.7. υπάρχουν τα αποτελέσματα για το πορώδες, την πυκνότητα και την υδατοαπορροφητικότητα των δειγμάτων στις 3 θερμοκρασίες έψησης ενώ τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα Σχήματα 3.15, 3.16 και 3.17.

Πίνακας 3.7.: Πίνακας αποτελεσμάτων των μετρήσεων πορώδους – πυκνότητας-υδατοαπορροφητικότητας για τις 3 θερμοκρασίες έψησης.

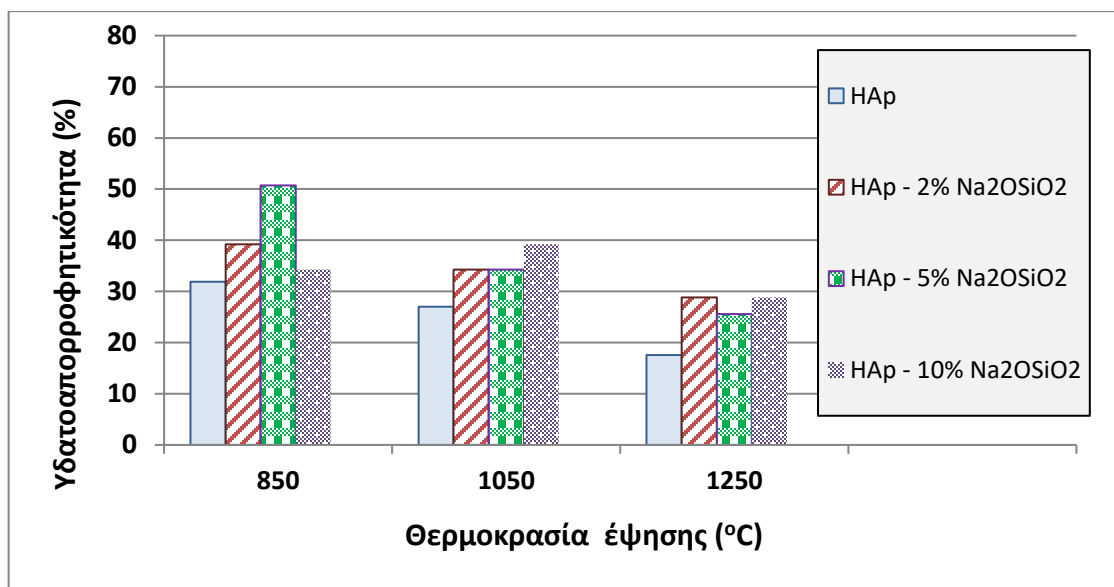
	Θερμοκρασία (°C)	Πορώδες (%)	Πυκνότητα (gr/cm ³)	Υδατοαπορροφητικότητα (%)
πρότυπο HAp	850	42.1(±0.6)	1.3(±0.1)	31.9(±0.6)
	1050	41.6(±0.3)	1.6(±0.6)	27(±0.1)
	1250	29.7(±0.1)	1.7(±0.2)	17.6(±0.8)
HAp - 2% Na₂OSiO₂	850	49.8(±0.6)	1.3(±0.8)	39.2(±0.3)
	1050	44.7(±0.6)	1.3(±0.1)	34.3(±0.1)
	1250	43.6(±0.8)	1.5(±0.2)	28.8(±0.3)
HAp - 5% Na₂OSiO₂	850	57.3(±0.1)	1.1(±0.6)	50.7(±0.6)
	1050	46.4(±0.6)	1.3(±0.1)	34.3(±0.6)
	1250	40.3(±0.8)	1.6(±0.4)	25.6(±0.7)
HAp - 10 Na₂OSiO₂	850	50.8(±0.4)	1.2(±0.6)	34.3(±0.6)
	1050	45.4(±0.1)	1.4(±0.3)	39,2(±0.8)
	1250	44.3(±0.6)	1.5(±0.1)	28.8(±0.3)



Σχήμα 3.15.: Πορώδες των κεραμικών αφρών για τις 4 αναλογίες δειγμάτων σε συνάρτηση με την θερμοκρασία έψησης.



Σχήμα 3.16.: Μεταβολή της πυκνότητας των κεραμικών αφρών σε συνάρτηση με την θερμοκρασία έψησης για τις 4 αναλογίες δειγμάτων.



Σχήμα3.17.: Μεταβολή της υδατοαπορροφητικότητας σε συνάρτηση με την θερμοκρασία έψησης για τις 4 αναλογίες δειγμάτων.

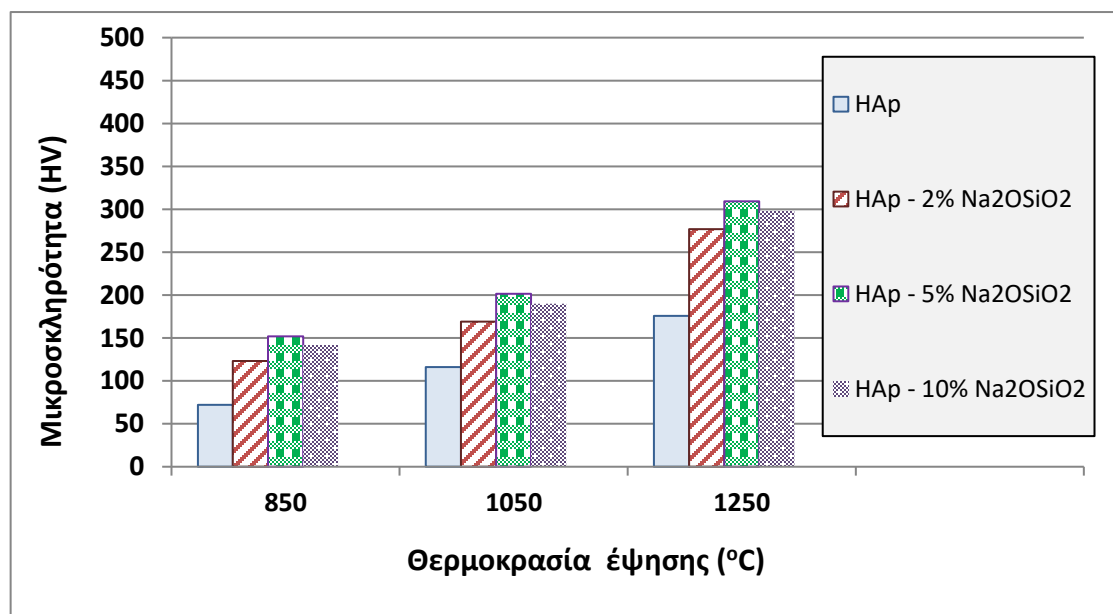
Όπως παρατηρείται από τα 3 διαγράμματα (3.15-3.17), στη θερμοκρασία των 1250°C υπάρχουν τα καλύτερα αποτελέσματα και για τις 4 αναλογίες δειγμάτων όπως και στη μέθοδο της χύτευσης λόγω της μείωσης του ιξώδους του γυαλιού στην μέγιστη θερμοκρασία.

3.2.2.2. Μικροσκληρότητα.

Η μικροσκληρότητα των δειγμάτων μετρήθηκε 6 φορές για κάθε ομάδα δειγμάτων. Τα αποτελέσματα των μέσων όρων παριστάνονται στον Πίνακα 3.8. καθώς και στο Σχήμα 3.18.

Πίνακας 3.8.: Μικροσκληρότητα των κεραμικών αφρών για κάθε θερμοκρασία έψησης.

	Τ (°C)	HV
πρότυπο HAp	850	72.2 ^(1.4)
	1050	116.1 ^(0.4)
	1250	175.8 ^(2.1)
HAp - 2% Na ₂ OSiO ₂	850	123.2 ^(1.2)
	1050	169 ^(-1.3)
	1250	276.7 ^(0.8)
HAp - 5% Na ₂ OSiO ₂	850	151.8 ^(-0,1)
	1050	201.7 ^(2.0)
	1250	309.3 ^(-4.1)
HAp – 10% Na ₂ OSiO ₂	850	141.8 ^(0.9)
	1050	190 ^(1.7)
	1250	298.2 ^(-3,1)



Σχήμα 3.18.: Μικροσκληρότητα των κεραμικών αφρών για τις 4 αναλογίες δειγμάτων σε συνάρτηση με την θερμοκρασία έψησης.

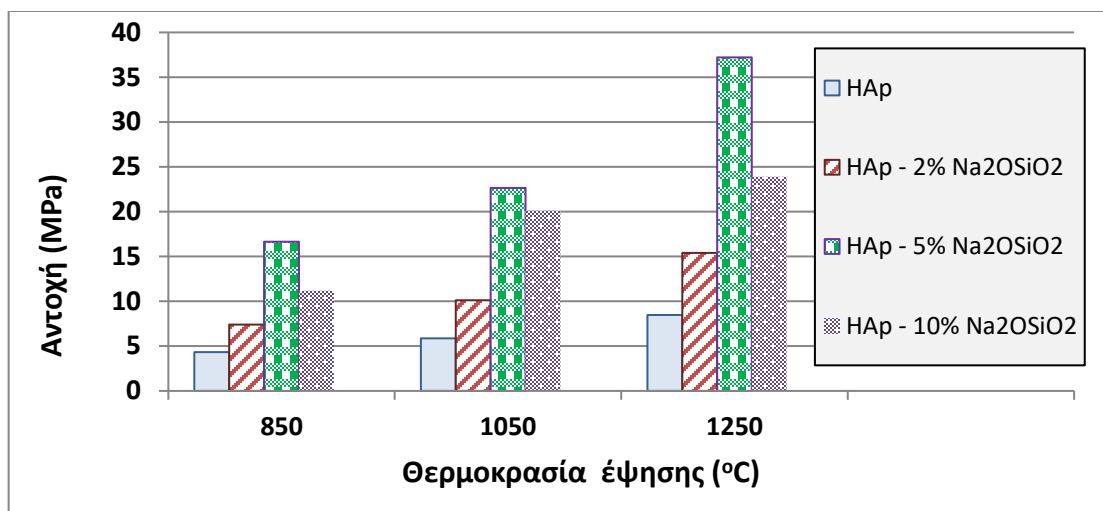
Από το διάγραμμα παρατηρείται ότι η καλύτερη τιμή της μικροσκληρότητας είναι στους 1250°C. Είναι λογικό αφού η τιμή της μικροσκληρότητας βελτιώνεται στις υψηλές θερμοκρασίες όπως αναφέρθηκε και στην ενότητα Α.

3.2.2.3. Αντοχή σε κάμψη.

Η τιμή της αντοχής των κεραμικών αφρών σε κάμψη προέρχεται απο μετρήσεις 5 δειγμάτων της κάθε αναλογίας, για τις τρεις θερμοκρασίες έψησης. Στον Πίνακα 3.9. που ακολουθεί, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της αντοχής και στο Σχήμα 3.19. απεικονίζεται η αντοχή των κεραμικών αφρών για τις 4 αναλογίες δειγμάτων σε συνάρτηση με την θερμοκρασία έψησης.

Πίνακας 3.9.: Αντοχή των κεραμικών αφρών για κάθε θερμοκρασία έψησης.

	Τ (°C)	ΜΕΣΗ ΤΙΜΗ MPa (±0.6)
Πρότυπο HAp	850	4.34 (±0.2)
	1050	5.86 (±0.8)
	1250	8.48 (±1.2)
HAp-2% Na₂OSiO₂	850	7.39 (±0.9)
	1050	10.13 (±1.7)
	1250	15.38 (±0.4)
HAp-5% Na₂OSiO₂	850	16.64 (±0.5)
	1050	22.63 (±1.1)
	1250	37.2 (±0.5)
HAp- 10% Na₂OSiO₂	850	11.2 (±1.3)
	1050	20.12 (±0.4)
	1250	23.91 (±2.1)



Σχήμα 3.19.: Αντοχή των κεραμικών αφρών για τις 4 αναλογίες δειγμάτων σε συνάρτηση με την θερμοκρασία έψησης.

Από το διάγραμμα 3.19. που απεικονίζεται η αντοχή των κεραμικών αφρών για την θερμοκρασία των 1250 °C τα αποτελέσματα είναι τα βέλτιστα. Η αντοχή είναι από τις πιο σημαντικές ιδιότητες των κεραμικών αφρών και στη συγκεκριμένη περίπτωση η περιεκτικότητα με 5% Na₂OSiO₂ έχει τα καλύτερα αποτελέσματα (37.2 MPa). Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [\[\[6\]](#)], για 5% Na₂OSiO₂ στην ίδια θερμοκρασία η αντοχή είναι 43.3 MPa, τιμή πολύ κοντά στη μέτρηση του δείγματος στη παραπάνω δοκιμή.

3.3. Σύγκριση αποτελεσμάτων.

Από τις δύο μεθόδους που εφαρμόστηκαν παρατηρήθηκε ότι τα καλύτερα αποτελέσματα έχουν οι κεραμικοί αφροί στη μέγιστη θερμοκρασία έψησης (1250°C). Συγκριτικά όμως η μέθοδος της χύτευσης οδηγεί σε καλύτερες μηχανικές ιδιότητες για την συγκεκριμένη θερμοκρασία. Για τις δύο χαμηλότερες θερμοκρασίες (850 και 1050 °C) η μέθοδος με τη χρήση θυσιαζόμενων προτύπων είναι αποδοτικότερη καθώς οι ιδιότητες που αποκτούν οι κεραμικοί αφροί έχουν ενισχυθεί πολύ περισσότερο απ' ό,τι στην χύτευση.

Από τα προϊόντα που παρασκευάστηκαν, καλύτερα είναι τα αποτελέσματα των κεραμικών αφρών με περιεκτικότητα 5% Na₂OSiO₂, όπως αναμενόταν, αφού για 2% Na₂OSiO₂ είναι μικρή η ενίσχυση ενώ για 10% Na₂OSiO₂ η σκληρότητα και η πυκνότητα των προϊόντων μειώθηκε επειδή το Na₂OSiO₂ παρουσιάζει μικρότερη πυκνότητα από τον υδροξυαπατίτη και έχει την τάση να συρρικνώνεται .

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 : ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκε μελέτη των συνθηκών παρασκευής κεραμικών αφρών από υδροξυαπατίτη, με σκοπό την ενίσχυση των μηχανικών τους ιδιοτήτων. Η μελέτη βασίστηκε σε δύο διαφορετικές τεχνικές, την μέθοδο της χύτευσης και της χρήσης θυσιαζόμενου προτύπου. Από τις αναλύσεις των αποτελεσμάτων των δύο τεχνικών παρασκευής κεραμικών αφρών προέκυψε ότι η καλύτερη μέθοδος είναι της χύτευσης.

Για την παρασκευή των κεραμικών αφρών προστέθηκε στο αιώρημα ποσότητα διασπορέα και συνδέτη σε διάφορες αναλογίες με βέλτιστες τιμές 1% και 3% αντίστοιχα. Η έψηση των δοκιμίων έγινε σε 3 θερμοκρασίες, 850 °C, 1050 °C και 1250 °C και διαπιστώθηκε ότι οι μηχανικές ιδιότητες είχαν τη μεγαλύτερη ενίσχυση στη μέγιστη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης. Η περιεκτικότητα του πυριτικού νατρίου που βελτίωσε τις ιδιότητες των αφρών είναι 5%.

Το προϊόν που παρασκευάστηκε με αυτά τα χαρακτηριστικά έχει πορώδες 37.7%, πυκνότητα 2.5 gr/cm³, υδατοαπορροφητικότητα 21.5%, μικροσκληρότητα 500 HV, αντοχή στην κάμψη 38.6% ενώ η αποσύνθεση μετά από 14 ημερών ανέρχεται σε 6.7%.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] [Δελαβίνιας Π., 2011. Οι αρχαίοι Ελληνικοί Κλίβανοι των Ιστορικών Χρόνων. Archaeology & arts.](#)
- [2] Τσετσέκου Α., 2006. Κεραμικά. Πανεπιστημιακές Σημειώσεις, Ε.Μ.Π., Αθήνα.
- [3] [Χολερίδης Α., 2013. Παραγωγή και προσδιορισμός ιδιοτήτων πορωδών κεραμικών φωσφορικού ασβεστίου. Διπλωματική Εργασία, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο, Θεσσαλονίκη.](#)
- [4] [Γκρέκος Κ., 2013. Παραγωγή Κεραμικών και Μεταλλικών Πορωδών Υλικών με Χρήση Οικολογικού Παράγοντα Αφροποίησης. Διπλωματική Εργασία, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο, Θεσσαλονίκη.](#)
- [5] [Dorozhkin S. V., 2015. Calcium orthophosphate bioceramics. Ceramics International, 41, 13913-13966.](#)
- [6] [Yazdanpanah Z., Bahrololoom M. E., Hashemi B. 2015. Evaluating morphology and mechanical properties of glass reinforced natural hydroxyapatite composites. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 4, \(I\), 36-42.](#)
- [7] [Guo X., Yan H., Zhao S., Li Z., Li Y., Liang X. 2013. Effect of calcining temperature on particle size of hydroxyapatite synthesized by solid- state reaction at room temperature. Advanced Powder Technology, 24, 1034-1038.](#)
- [8] [Γεωργιλέ Μ., 2007. Βιοϋλικά στα Τεχνητά Εμφυτεύματα και Μετρήσεις Ακριβείας των Εμφυτευμάτων. Διπλωματική εργασία, Πάτρα.](#)
- [9] [Tung M. 1998. Calcium phosphates: structure, composition, solubility and stability. Calcium Phosphates in Biological and Industrial Systems, 1-19.](#)
- [10] Κρητικάκη Α, 2016. Εργαστηριακές Ασκήσεις στα Πλαίσια του Μαθήματος Μεταλλουργικές Διεργασίες Παραγωγής Μετάλλων και Κεραμικών, Χανιά.
- [11] [Κρητικάκη Α. 2009. Πορώδη Κεραμικά για Περιβαλλοντικές Εφαρμογές. Διδακτορική Διατριβή, Χανιά.](#)
- [12] [Bellucci D., Sola A., Lusvarghi L., Cannillo V. 2014. Hydroxyapatite-tricalcium phosphate-bioactive glass ternary composites. Ceramics International, 40, 3805-3808.](#)
- [13] [Rodriguez R., Estevez M., Vargas S., Gonzalez M., Salazar R., Pacheco F. 2009. Synthesis and characterization of HAp-based porous materials. Materials Letters, 63, 1558-1561.](#)
- [14] [Chun Y., Guo Y., Zhanh M. 2010. Thermal decomposition and mechanical properties of hydroxyapatite ceramic. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 20, 254-258.](#)

- [15] [Song J., Liu Y., Zhang Y., Jiao L. 2011. Mechanical properties of hydroxyapatite ceramics sintered from powders with different morphologies. Materials Science and Engineering \(A\), 528, 5421-5427.](#)
- [16] [Chandanshive B. B., Rai P., Rossi A. L., Ersen O., Khushalani D. 2013. Synthesis of hydroxyapatite nanotubes for biomedical applications. Materials Science and Engineering \(C\), 33, 2981-2986.](#)
- [17] [Bellucci D., Sola A., Anesi A., Salvatori R., Chiarini L., Cannillo V. 2015. Bioactive glass/hydroxyapatite composites: Mechanical properties and biological evaluation. Materials Science and Engineering \(C\), 51, 196-205.](#)
- [18] [Goller G., Demirkıran H., Oktar F. N., Demirkesen E. 2003. Processing and characterization of bioglass reinforced hydroxyapatite composites. Ceramics International, 721-724.](#)
- [19] [Lopes M. A., Monteiro F. J., Santos J. D. 1999. Glass-reinforced hydroxyapatite composites: fracture toughness and hardness dependence on microstructural characteristics. Biomaterials, 20, 2085-2090.](#)