



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΚΑΙ ΥΑΛΟΥ

Διπλωματική εργασία
«Βελτίωση ιδιοτήτων κεραμικών υλικών από υδροξυαπατίτη»

Ιωάννης Χατζηδάκης

Εξεταστική επιτροπή:

Κωνσταντίνος Κομνίτσας, Καθηγητής (επιβλέπων)

Μιχαήλ Γαλετάκης, Καθηγητής

Άννα Κρητικάκη, ΕΔΙΠ

Χανιά 2018

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά, θέλω να ευχαριστήσω τον κ. Κομνίτσα, καθηγητή και επιβλέπων της εργασίας αυτής για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε και την ευκαιρία που μου έδωσε ώστε να ασχοληθώ με αυτό το ενδιαφέρον θέμα και τον κ. Γαλετάκη, καθηγητή, ως μέλος της εξεταστικής επιτροπής. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την κα. Άννα Κρητικάκη, η οποία στάθηκε αρωγός στην εκπλήρωση της εργασίας αυτής και με βοήθησε σε οποιοδήποτε εμπόδιο αντιμετώπισα.

Ευχαριστώ επίσης, τον κ. Μαρινάκη για την βοήθειά στην μέτρηση του ιξώδους, τον κ. Αποστολάκη για την παρασκευή των δειγμάτων για την μέτρηση της μικροσκληρότητας και τον κ. Στρατάκη για την μέτρηση του XRD.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου που με στήριξε όλα αυτά τα χρόνια και να τους αφιερώσω τη διπλωματική μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία στόχος είναι η βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων κεραμικών ικριωμάτων από υδροξυαπατίτη. Για την ενίσχυση χρησιμοποιήθηκαν πρόσθετα υλικά όπως το πυριτικό νάτριο ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$), στο πρώτο μέρος της εργασίας, ενώ στο δεύτερο μέρος χρησιμοποιήθηκαν το guar gum, ένας πυκνωτικός παράγοντας καθώς και βρώσιμη ζελατίνη. Κατά την παρασκευή χρησιμοποιήθηκαν διάφορες αναλογίες διασπορέα, συνδέτη, υδροξυαπατίτη και των ενισχυτικών υλικών, με σκοπό τον βέλτιστο προσδιορισμό των συνθηκών παρασκευής. Η μέθοδος που ακολουθήθηκε στο εργαστήριο για την δημιουργία των ικριωμάτων είναι η μέθοδος της χύτευσης μετά από φυγοκέντρωση. Η χύτευση των μιγμάτων σε καλούπια σιλικόνης και η ομαλή ξήρανσή τους σε θερμοκρασία περιβάλλοντος πριν την έψηση, οδήγησε σε συμπαγή κεραμικά ικριώματα. Ο συνδυασμός των υψηλών θερμοκρασιών (1260°C) και της προσθήκης του πυριτικού νατρίου οδήγησε στην ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων των κεραμικών.

Πίνακας περιεχομένων

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	1
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	2
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ	5
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2.....	7
2.1 Κεραμικά υλικά	7
2.1.1 Κατάταξη κεραμικών υλικών.....	7
2.1.2 Πορώδη κεραμικά.....	8
2.2 Διαδικασία παραγωγής κεραμικών	9
2.2.1 Εξώθηση	10
2.2.2 Ξήρανση και Έψηση.....	11
2.3 Βιοϋλικά.....	12
2.3.1 Κατηγοριοποίηση βιοϋλικών	12
2.4 Βιοκεραμικά υλικά.....	13
2.4.1 Υδροξυαπατίτης ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$).....	14
2.4.2 Τεχνητός υδροξυαπατίτης για οστικά εμφυτεύματα.....	14
2.4.3 Τεχνικές παρασκευής υδροξυαπατίτη.....	14
2.4.3.1 Καταβύθιση.....	14
2.4.3.2 Sol-Gel	15
2.4.3.3 Υδροθερμική μέθοδος.....	15
2.4.3.4 Βιομιμητική απόθεση.....	15
2.4.3.5 Μέθοδος της ηλεκτραπόθεσης.....	15
2.4.4 Κεραμικοί αφροί	15
2.4.4.1 Ιδιότητες κεραμικών αφρών.....	16
2.5 Πορώδη ικρίωματα υδροξυαπατίτη με ζελατίνη	17
2.6 Gel-casting και ξήρανση δια της ψύξεως για την παρασκευή πορωδών ικριωμάτων υδροξυαπατίτη	18
2.7 Freeze casting.....	18
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	20
3.1 Χαρακτηρισμός υλικών	20
3.2 Πειραματική μεθοδολογία	23
3.2.1 Σταθεροποίηση υδατικών αιωρημάτων.	23
3.2.1.1 Παρασκευή δειγμάτων με διασπορέα	23
3.2.1.2 Παρασκευή δειγμάτων με συνδέτη	24

3.2.2	Πρώτο μέρος: Παρασκευή ικριωμάτων με την μέθοδο της απλής χύτευσης.	24
3.2.3	Μέτρηση pH και θερμοκρασίας.	25
3.2.4	Μέτρηση του ιξώδους.	25
3.2.5	Μέτρηση Ζήτα Δυναμικού.	26
3.2.6	Φυγοκέντρωση μιγμάτων	27
3.2.7	Προσδιορισμός κρυσταλλικών φάσεων(XRD).	28
3.2.8	Πορώδες-Πυκνότητα- Υδατοαπορροφητικότητα	30
3.2.8.1	Πορώδες- Πυκνότητα.	30
3.2.8.2	Υδατοαπορροφητικότητα.	32
3.2.9	Μικροσκληρότητα	33
3.2.10	Αντοχή σε κάμψη.	34
3.2.11	Μελέτη αντοχής δοκιμίων εμβαπτισμένα σε γαστρικό υγρό(Βιοαποσύνθεση).	35
3.2	Δεύτερο μέρος: Παρασκευή δοκιμίων με τη χρήση βρώσιμης ζελατίνης και guar gum.	36
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.		37
4.1	Προσδιορισμός των ιδιοτήτων των υδατικών αιωρημάτων.	37
4.2	Πρώτο μέρος: Αποτελέσματα παρασκευής ικριωμάτων με την μέθοδο της απλής χύτευσης.	42
4.2.1	Αποτελέσματα προσδιορισμού κρυσταλλικών φάσεων (XRD).	42
4.2.2	Πορώδες-Πυκνότητα-Υδατοαπορροφητικότητα	43
4.2.3	Μικροσκληρότητα	46
4.2.4	Αντοχή σε κάμψη.	48
4.2.5	Βιοαποσύνθεση	49
4.3	Δεύτερο μέρος: Προσδιορισμός των ιδιοτήτων των κεραμικών ικριωμάτων με την προσθήκη guar gum και βρώσιμης ζελατίνης.	51
4.3.1	Αποτελέσματα μετρήσεων με την προσθήκη του guar gum.	51
4.3.1.1	Πορώδες- Πυκνότητα- Υδατοαπορροφητικότητα	51
4.3.1.2	Μικροσκληρότητα	54
4.3.1.3	Αντοχή σε κάμψη.	55
4.3.2	Αποτελέσματα μετρήσεων με την προσθήκη της βρώσιμης ζελατίνης.	56
4.3.2.1	Πορώδες- Πυκνότητα- Υδατοαπορροφητικότητα	56
4.3.2.2	Μικροσκληρότητα	59
4.3.2.3	Αντοχή σε κάμψη.	60
4.4	Σύγκριση αποτελεσμάτων.	61
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ		63
Βιβλιογραφία.		64

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα υλικά ανάλογα με τη δομή τους χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες οι οποίες είναι οι εξής: πολυμερή, μεταλλικά και κεραμικά. Τα κεραμικά υλικά είναι μια κατηγορία υλικών που παίζουν σημαντικό ρόλο στην ζωή μας. Χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, τα παραδοσιακά κεραμικά και τα προηγμένα. Στα προηγμένα κεραμικά, τα οποία αναπτύχθηκαν για την καλύτερη ποιότητα υλικών και τη χρήση τους σε προηγμένους τομείς και νέες τεχνολογίες, ανήκουν και τα βιοκεραμικά υλικά. Τα βιοκεραμικά υλικά χρησιμοποιούνται κυρίως στην οδοντιατρική ως αντικαταστάτες δοντιών, αλλά και στην ορθοπαιδική χειρουργική ως εμφυτεύματα οστών στο ανθρώπινο σώμα.

Κύριο υλικό που χρησιμοποιείται στα βιοκεραμικά είναι ο υδροξυαπατίτης. Ο υδροξυαπατίτης είναι ένα εύθραυστο, σκληρό και ανθεκτικό στην συμπίεση υλικό, αλλά αδύναμο στην διάτμηση και τον εφελκυσμό. Επίσης, παρουσιάζει σημαντική αντοχή στο γαστρικό υγρό όπως σε συνθήκες του στομάχου. Λόγω της ευθραυστότητας που παρουσιάζει ο υδροξυαπατίτης, σε περιπτώσεις μεταμόσχευσης σε οστά, χρειάζεται αντικατάσταση κάθε χρόνο ή μία φορά στα δύο χρόνια. Η παρούσα διπλωματική εκπονήθηκε με σκοπό την δημιουργία δοκιμίων υδροξυαπατίτη, σε συνδυασμό με άλλα υλικά τα οποία δεν είναι βλαβερά για τον ανθρώπινο οργανισμό και έχουν τη δυνατότητα να δημιουργήσουν ισχυρές δομές, ικανές για την χρήση τους ως μοσχεύματα χωρίς την παρουσίαση προβλημάτων αδυναμίας. Στο 2^ο κεφάλαιο παρουσιάζονται αναλυτικότερα στοιχεία για τον υδροξυαπατίτη, τις εφαρμογές του και τους τρόπους παρασκευής του.

Αρχικά, στα πλαίσια της διπλωματικής μελετήθηκε η σταθεροποίηση του αιωρήματος. Με τον όρο σταθεροποίηση εννοείται ότι μετά την ομογενοποίηση του πολφού αυτός θα πρέπει να έχει συγκεκριμένες ρεολογικές ιδιότητες ώστε να καταστεί δυνατόν να χρησιμοποιηθεί για την εκάστοτε εφαρμογή. Στην συγκεκριμένη περίπτωση ο πολφός που δημιουργήθηκε πρέπει να έχει σχετικά χαμηλό ιξώδες ώστε να ρέει εύκολα και τα σωματίδια του στερεού μέσα στο υγρό μέσο να μην καταβυθιστούν σε μικρό χρονικό διάστημα. Επίσης ο πολφός θα πρέπει να παρουσιάζει υψηλό ζήτα δυναμικό, δηλαδή μεγάλο φορτίο στην επιφάνεια των σωματιδίων. Γι' αυτό το λόγο έγιναν μετρήσεις ιξώδους και ζήτα δυναμικού σε όλα τα δείγματα που παρασκευάστηκαν. Πριν τις μετρήσεις, προσθέσαμε διασπορέα (Darvan C) και συνδέτη (Peg) στα δείγματα μας. Αναλυτικότερα, η μέθοδο επιλογής των δειγμάτων αναπτύσσεται στο 3^ο κεφάλαιο, δηλαδή το κεφάλαιο της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε.

Μετά από την επιλογή των καταλληλότερων δειγμάτων για την δημιουργία δοκιμίων υδροξυαπατίτη, προστέθηκαν στα δείγματα τα πρόσθετα υλικά τα οποία θα αυξήσουν την αντοχή του υλικού. Ένα βασικό υλικό που χρησιμοποιήθηκε και στα αρχικά δείγματά είναι το πυριτικό νάτριο ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$). Έπειτα, άλλα δύο υλικά που χρησιμοποιήθηκαν είναι το Guar gum, ένας πυκνωτικός παράγοντας όπου ουσιαστικά είναι ένα είδος γαλακτομαννάνης και βρώσιμη ζελατίνη.

Τα δοκίμια τα οποία παρασκευάστηκαν, εμπλουτίστηκαν είτε με guar gum είτε με ζελατίνη. Ο διαχωρισμός της υγρής φάσης του μίγματος από την στερεή, έγινε με φυγοκέντρηση. Τα

δοκίμια αυτά, με τα συγκεκριμένα υλικά ψήθηκαν σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (850 °C, 1050 °C, 1260 °C) και έγιναν οι εξής μετρήσεις των ιδιοτήτων τους:

- 1) Μέτρηση διαστάσεων δοκιμίων πριν και μετά την έψηση,
- 2) Υπολογισμός πορώδους, πυκνότητας και υδατοαπορροφητικότητας,
- 3) Μέτρηση XRD,
- 4) Μέτρηση αντοχής σε κάμψη,
- 5) Υπολογισμός μικροσκληρότητας,
- 6) Βιοαποσύνθεση σε γαστρικό υγρό, για 7 και 14 ημέρες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

2.1 Κεραμικά υλικά

Κεραμικά υλικά είναι όλα τα ανόργανα μη μεταλλικά υλικά που έχουν υποστεί θερμική επεξεργασία σε υψηλές θερμοκρασίες ($>1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) είτε κατά το στάδιο της επεξεργασίας είτε κατά το στάδιο της εφαρμογής. Τα παραδοσιακά κεραμικά είναι τα πήλινα αντικείμενα, τούβλα και κεραμίδια. Στα κεραμικά περιλαμβάνονται επίσης το τσιμέντο και το γυαλί. Ως προηγμένα κεραμικά αναφέρονται υλικά τα οποία είναι χρήσιμα για τις ηλεκτρικές, ηλεκτρονικές, οπτικές ή μαγνητικές ιδιότητές τους. Τα κεραμικά υλικά αποτελούνται από ενώσεις με ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς, όπως:

- Οξείδια (Al_2O_3)
- Καρβίδια (B_4C)
- Νιτρίδια (Si_3N_4)
- Βορίδια ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$)

2.1.1 Κατάταξη κεραμικών υλικών

Η κατάταξη των κεραμικών υλικών με βάση την εξέλιξη τους στον χρόνο είναι:

- Παραδοσιακά κεραμικά.
- Πυρίμαχα.
- Προηγμένα κεραμικά.

1) Παραδοσιακά κεραμικά: Υπάρχουν δύο κατηγορίες της βιομηχανίας παραδοσιακών κεραμικών:

- Η πρώτη κατηγορία χρησιμοποιεί αργιλικά ορυκτά χωρίς άλλες προσθήκες για την παραγωγή δομικών υλικών όπως είναι τα τούβλα, πλακίδια, σωλήνες κ.ά.
- Η δεύτερη κατηγορία αφορά σε κεραμικά αργιλοπυριτικής βάσης, τα οποία παράγονται από πρώτη ύλη η οποία περιέχει 20% αργιλικά ορυκτά.

2) Πυρίμαχα: Τα πυρίμαχα κεραμικά είναι μια ενδιαφέρουσα κατηγορία των κεραμικών υλικών που χρησιμοποιούνται για πολλαπλές εφαρμογές. Ανάμεσα στις διάφορες ιδιότητές τους ξεχωρίζει η ικανότητά να αντέχουν σε μεγάλες θερμοκρασίες χωρίς να θρυμματίζονται ή να αλλοιώνονται. Τα πιο συνηθισμένα πυρίμαχα είδη είναι τα πυρότουβλα για κλίβανους, καλούπια χύτευσης μετάλλων κ.λ.π.

3) Προηγμένα κεραμικά: Τα προηγμένα κεραμικά είναι υλικά υψηλών απαιτήσεων, με συγκεκριμένες προδιαγραφές που παρασκευάστηκαν με την ανάπτυξη της τεχνολογίας. Αυτά είναι κυρίως καρβίδια, νιτρίδια, οξείδια και βορίδια που συνδυάζουν ανεπανάληπτες ιδιότητες όπως υψηλή μηχανική αντοχή, αυξημένη σκληρότητα, μοναδικές μαγνητικές, οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες κ.λ.π. Με τη χρήση των προηγμένων δομικών κεραμικών κατασκευάζονται: αντιστριβικά εξαρτήματα, εναλλάκτες θερμότητας, κοπτικά εργαλεία,

βαλβίδες, βιοϊατρικά εξαρτήματα, εξαρτήματα μηχανών κ.λ.π. Τα υλικά που εφαρμόζονται για τέτοιες χρήσεις συνήθως υφίστανται έντονη μηχανική καταπόνηση καθώς και ταυτόχρονη θερμική φόρτιση. Κάτω από συνθήκες κυκλικής λειτουργίας ο συνδυασμός της μηχανικής καταπόνησης με την θερμική φόρτιση οδηγούν σε ισχυρές μηχανικές και θερμικές τάσεις, ενώ ταυτόχρονα οι ιδιότητες του υλικού αλλάζουν με την μεταβολή της θερμοκρασίας και την πάροδο του χρόνου. Πρέπει, λοιπόν, να χαρακτηρίζονται από υψηλή αντοχή, δυσθραυστότητα, αντοχή σε θερμικούς αιφνιδιασμούς και διατήρηση όλων αυτών των μηχανικών ιδιοτήτων σε υψηλές θερμοκρασίες. Κάποιες από τις παραπάνω προϋποθέσεις πληρούνται από τις ακόλουθες τέσσερις οικογένειες κεραμικών υλικών:

- Κεραμικά με βάση την αλουμίνα (Al_2O_3).
- Κεραμικά με βάση την ζirkονία (ZrO_2).
- Κεραμικά με βάση το καρβίδιο του πυριτίου (SiC).
- Κεραμικά με βάση το νιτρίδιο του πυριτίου (Si_3N_4) και τα SiAlONs (ενώσεις Si-Al-O-N).

Σε ηλεκτρονικές και ηλεκτρομηχανικές εφαρμογές χρησιμοποιούνται υλικά τα οποία αποτελούν ένα μεγάλο τμήμα των προηγμένων κεραμικών στην αγορά, όπου και καταλαμβάνουν το 60% περίπου της παραγωγής τους. Τα υλικά αυτά αποτελούν μια ευρεία κατηγορία ενώσεων (από απλά οξείδια και νιτρίδια μέχρι πιο σύνθετες ενώσεις). Οι εφαρμογές για τις οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν είναι οι εξής: μονωτές, υλικά υποστρωμάτων, στοιχεία για ολοκληρωμένα κυκλώματα, πιεζοηλεκτρικά κεραμικά, υπεραγώγιμα κεραμικά, κ.ά[1].

2.1.2 Πορώδη κεραμικά

Τα πορώδη κεραμικά λόγω των ισχυρών ιδιοτήτων τους χρησιμοποιούνται σε πολλούς τομείς της βιομηχανίας, τα τελευταία χρόνια. Χαρακτηριστικές ιδιότητες των πορωδών κεραμικών είναι η αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες, η καταλυτική δράση καθώς και η αντοχή στη φθορά και τη διάβρωση. Το καρβίδιο του πυριτίου και το οξείδιο του αργιλίου αποτελούν χαρακτηριστικά παραδείγματα πορωδών κεραμικών. Πορώδη υλικά με ισχυρή και ομοιόμορφη δομή, με μεγέθη πόρων από 0.25 έως 90 μm και ανοικτό πορώδες 40 με 50% . Στα πορώδη κεραμικά όπως το οξείδιο του αργιλίου, συναντάται μέγεθος πόρων 6, 15, 30, 50, 60 και 90 μm . Επιπροσθέτως, το οξείδιο του αργιλίου έχει μέγεθος πόρων 0.25, 1, 3 και 6 μm σαν κεραμική μεμβράνη, με πυκνότητα 2.2 g/cm^3 . Αυτά τα είδη τυποποιημένων πορωδών κεραμικών είναι φυσικά υδρόφιλα.

Στα πορώδη κεραμικά λόγω έλλειψης ολκιμότητας, το κόστιμο τους είναι εύκολο χρησιμοποιώντας συμβατούς κόπτες διαμαντιού. Επίσης, η πορώδης κεραμική δομή τους δεν επηρεάζεται με την κοπή και τη λείανση. Η πλειοψηφία των πορωδών κεραμικών υλικών παρουσιάζουν ανθεκτικότητα στους διαλύτες καθώς και σε οξέα, εκτός από τα υδροχλωρικά και τα φωσφορικά οξέα. Δύο βασικά πλεονεκτήματα των πορωδών κεραμικών είναι η

αδράνεια και ότι είναι μηχανικά ισχυρά, με αποτέλεσμα να καθίστανται εύκολα στον καθαρισμό και την επαναχρησιμοποίηση. Διάφορες χρήσεις των πορωδών κεραμικών είναι:

- Φίλτρα: το μέγεθος των πόρων εξαρτάται από την εφαρμογή.
- Καταλύτες: το μέγεθος των πόρων εξαρτάται από την εφαρμογή.
- Βιολογικοί αντιδραστήρες: για βακτήρια 5-30 μm , για ένζυμα 10-100 μm .
- Φίλτρα διαχωρισμού αερίων >1 μm .
- Αισθητήρες: το μέγεθος των πόρων εξαρτάται από την εφαρμογή.

Η ταξινόμηση των πορωδών κεραμικών μπορεί να γίνει με διάφορα κριτήρια όπως το μέγεθος των πόρων, το σχήμα των πόρων, τα υλικά και οι μέθοδοι παραγωγής. Οι κύριες κατηγορίες των κεραμικών φίλτρων, όπου παρουσιάζονται και στο σχήμα 2.1 είναι οι ακόλουθοι:

- Κεραμικοί αφροί.
- Φίλτρα για διαχωρισμό σωματιδίων.
- Κεραμικές μεμβράνες[2].



Σχήμα 2.1.: Πορώδη κεραμικά[3].

2.2 Διαδικασία παραγωγής κεραμικών

Για την παραγωγή των κεραμικών εκτελούνται τα παρακάτω στάδια:

- ανάμιξη, λειοτρίβηση,
- μορφοποίηση,
- ξήρανση, έψηση (πυροσυσσωμάτωση),
- τελική κατεργασία μετά την έψηση.

Αφού πραγματοποιηθεί η ανάμιξη και η λειοτριβήση ακολουθεί η μορφοποίηση, όπως φαίνεται και στο σχήμα 2.2, διότι το μίγμα πρέπει να έλθει στην επιθυμητή μορφή που χρειάζεται κάθε φορά. Κατά τη διάρκεια της έψησης του κεραμικού η αφαίρεση της υγρασίας από το μίγμα επιφέρει συρρίκνωση. Γι' αυτό το λόγο κατά την διάρκεια της μορφοποίησης λαμβάνεται υπόψη αυτός ο παράγοντας ώστε το αντικείμενο μετά την έψηση να έχει τις απαιτούμενες διαστάσεις. Η μέθοδος μορφοποίησης ενός κεραμικού αντικειμένου και η επεξεργασία της μάζας του εξαρτώνται από τα παρακάτω:

- Γεωμετρικό σχήμα, διαστάσεις και πολυπλοκότητα του αντικειμένου,
- Μορφολογικά χαρακτηριστικά και εν γένει ιδιότητες της πρώτης ύλης,
- Απαιτούμενη ποιότητα και ρυθμός παραγωγής.



Σχήμα 2.2.: Μορφοποίηση μείγματος σε καλούπια σιλικόνης.

2.2.1 Εξώθηση

Η εξώθηση είναι μια από τις μεθόδους μορφοποίησης. Η ανάμιξη των ανοργάνων συστατικών των αργίλων με νερό επιφέρει πλαστικότητα και κατ' επέκταση μπορεί να γίνει μορφοποίηση χωρίς την δημιουργία ρωγμών στο σώμα του δοκιμίου. Παρ' όλα αυτά παρατηρούνται χαμηλές μηχανικές αντοχές. Η τεχνική κατά την οποία μία μάζα με πλαστικότητα ωθείται να περάσει μέσα από ένα στόμιο με συγκεκριμένη γεωμετρία ώστε να πάρει και η μάζα αυτό το σχήμα, ονομάζεται υδροπλαστική τεχνική μορφοποίησης. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιείται με τη βοήθεια ενός μηχανοκίνητου κοχλίου, υπό την απουσία αέρα, ώστε να είναι σίγουρο ότι και η μάζα δεν θα φέρει αέρα στο εσωτερικό της και επηρεάσει την μέθοδο. Με αυτήν την τεχνική παρασκευάζονται κυρίως τούβλα, σωλήνες, πλακίδια και κεραμικά τεμάχια[4].

2.2.2 Ξήρανση και Έψηση

1) Ξήρανση

Αμέσως μετά την μορφοποίηση ακολουθεί η ξήρανση του αντικειμένου. Αρκετά συχνά, κατά την ξήρανση δημιουργούνται ρωγμές στο σώμα του αντικειμένου, κάτι το οποίο πρέπει να αποφεύγεται. Αρχικά, το μείγμα που βρίσκεται μορφοποιημένο μέσα στα καλούπια περιέχει μεγάλη ποσότητα υγρασίας η οποία καλύπτει τους κόκκους του υλικού. Καθώς το μείγμα ξεραίνεται παρατηρείται συρρίκνωση της μάζας λόγω της απώλειας υγρασίας. Στο σχήμα 2.3 παρατηρείται η συρρίκνωση των δοκιμίων μετά την ξήρανση τους μέσα στα καλούπια σιλικόνης. Για να επιτευχθεί η ξήρανση του κεραμικού παρατηρείται η μετακίνηση των μορίων του νερού προς την εξωτερική πλευρά του υλικού, όπου και εξατμίζεται. Επίσης, σημαντικό ρόλο στην συρρίκνωση του κεραμικού παίζει το πάχος του αντικειμένου. Όσο μεγαλύτερο είναι το πάχος τόσο πιο ατελής και ανομοιόμορφη είναι η συρρίκνωση.



Σχήμα 2.3.: Ξήρανση των δοκιμίων.

2) Έψηση

Εφόσον ολοκληρωθεί το στάδιο της ξήρανσης ακολουθεί η έψηση του κεραμικού. Κατά τη διάρκεια της έψησης, όπως είναι φυσιολογικό, παρατηρείται μετασχηματισμός των φάσεων του υλικού, αλλά και άλλα φαινόμενα όπως είναι η ανακρυστάλλωση. Επίσης, μπορεί να παρατηρηθεί ο σχηματισμός τήγματος, η αντίδραση διαφόρων φάσεων μεταξύ τους καθώς και η δημιουργία κρυστάλλων απ' το τήγμα. Σε μίγματα που αποτελούνται από άργιλο κατά 50%-60%, μετά την έψηση δημιουργείται ένα μικροπορώδες υλικό το οποίο περιέχει κρυσταλλικές φάσεις όπως αναφέρθηκε παραπάνω, καθώς και υαλώδεις φάσεις οι οποίες συνδέονται με τις κρυσταλλικές. Επίσης, σε μίγματα που περιέχουν καλιούχο άστριο δημιουργείται ευκολότερα η υαλώδης φάση η οποία διευκολύνει την πυροσυσσωμάτωση.

Η θερμοκρασία που πρέπει να ψηθεί ένα μίγμα διαφέρει από σύσταση σε σύσταση καθώς και από το τελικό προϊόν που πρέπει να παραχθεί στο τέλος της διαδικασίας. Τα βασικότερα φαινόμενα που παρατηρούνται κατά την έψηση είναι η δημιουργία κρυσταλλινών και η πυροσυσσωμάτωση. Η πυροσυσσωμάτωση αποτελεί το θεμελιώδες στάδιο της έψησης αλλά και γενικότερα της παραγωγής των κεραμικών διότι κατά τη διαδικασία αυτή τα αντικείμενα μετατρέπονται σε συνεκτικές και πυκνές μάζες υπό την επίδραση της υψηλής θερμοκρασίας, αποκτώντας μηχανική αντοχή. Το προϊόν της πυροσυσσωμάτωσης εξαρτάται κυρίως από:

- τη θερμοκρασία έψησης
- τη διάρκεια έψησης
- την ομοιομορφία του υλικού
- την ατμόσφαιρα
- την πυκνότητα πάκτωσης
- την ύπαρξη προσμίξεων
- την λεπτότητα των κόκκων
- την κατάσταση της δομής των κρυστάλλων[4].

2.3 Βιοϋλικά

Ως βιοϋλικό ορίζεται οποιαδήποτε ουσία έχει σχεδιαστεί για να αλληλεπιδρά με τα βιολογικά συστήματα για ιατρικούς σκοπούς, είτε θεραπευτικούς, είτε διαγνωστικούς. Σαν επιστήμη τα βιοϋλικά είναι περίπου πενήντα ετών. Η επιστήμη των βιοϋλικών συνδυάζει στοιχεία από την ιατρική, την χημεία, την βιολογία, την μηχανική των ιστών και την επιστήμη των υλικών.

Τα βιοϋλικά μπορεί να προέρχονται από την φύση ή να συντίθενται στο εργαστήριο με τη χρήση πολυμερών, κεραμικών ή σύνθετων υλικών. Συχνά χρησιμοποιούνται σε ιατρικές εφαρμογές και περιλαμβάνουν το σύνολο ή ένα μέρος μιας δομής διαβίωσης, ή μια βιοϊατρική συσκευή η οποία αντικαθιστά μια φυσική λειτουργία. Τέτοιες εφαρμογές είναι η αντικατάσταση μιας βαλβίδας στην καρδιά ή μοσχεύματα ισχίων από υδροξυαπατίτη. Τα βιολογικά υλικά χρησιμοποιούνται επίσης, σε καθημερινές εφαρμογές στην οδοντιατρική, σε χειρουργικές επεμβάσεις και στα φάρμακα. Για παράδειγμα ένα κατασκεύασμα το οποίο περιέχει τα φαρμακευτικά προϊόντα που είναι απαραίτητα για κάποιον οργανισμό τοποθετείται στο σώμα και επιτρέπει την παρατεταμένη απελευθέρωση ενός φαρμάκου κατά τη διάρκεια μιας εκτεταμένης χρονικής περιόδου[5].

2.3.1 Κατηγοριοποίηση βιοϋλικών

Τα βιοϋλικά χωρίζονται σε πέντε κατηγορίες οι οποίες είναι:

- Μεταλλικά βιοϋλικά (Ανοξείδωτος χάλυβας)
- Πολυμερή βιοϋλικά (Πολυαιθυλένιο)
- Κεραμικά βιοϋλικά ή βιοκεραμικά (Ζirkονία)
- Σύνθετα βιοϋλικά (Κεραμικά σύνθετα βασισμένα στον υδροξυαπατίτη)
- Βιολογικά βιοϋλικά (Κολλαγόνο).

2.4 Βιοκεραμικά υλικά

Ένας από τους καλύτερα αναπτυσσόμενους κλάδους της μηχανικής είναι η ανάπτυξη διάφορων προϊόντων με σκοπό την υγειονομική περίθαλψη. Κάποια από αυτά δεν είναι εξωτερικής χρήσης αλλά εμφυτεύσιμα. Παραδείγματα αυτών, αποτελούν τα ράμματα, οι καθετήρες, οι καρδιακές βαλβίδες, οι βηματοδότες, τα εμφυτεύματα στήθους, οι πλάκες στερέωσης καταγμάτων, τα καρφιά και οι βίδες στην ορθοπαιδική, διάφορα σκευάσματα σφραγισμάτων, ορθοδοντικά σύρματα, ολικά προσθετικά μέρη αντικατάστασης της άρθρωσης, κ.λπ. Ωστόσο, προκειμένου να γίνουν δεκτά από το ζωντανό σώμα-οργανισμό χωρίς ανεπιθύμητες παρενέργειες, όλα τα εμφυτεύσιμα στοιχεία πρέπει να παρασκευάζονται από μια ειδική κατηγορία συμβατών υλικών, που ονομάζονται βιοϊατρικά υλικά ή βιοϋλικά, εν συντομία. Φυσικό χαρακτηριστικό της πλειοψηφίας των διαθέσιμων βιοϋλικών, αποτελεί ότι είναι στερεά. Από την πλευρά των υλικών, όλοι οι τύποι στερεών χωρίζονται σε 4 κύριες ομάδες: μέταλλα, πολυμερή, κεραμικά και διάφορα μίγματα αυτών, που ονομάζονται σύνθετα υλικά. Ομοίως, όλα τα είδη των στερεών βιοϋλικών χωρίζονται επίσης στις αντίστοιχες ομάδες: βιομέταλλα, βιοπολυμερή, βιοκεραμικά και βιοσύνθετα υλικά. Όλα τα παραπάνω, διαδραματίζουν ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο τόσο στην αντικατάσταση όσο και στην αναγέννηση διάφορων ανθρώπινων ιστών. Ωστόσο, αφήνοντας τα βιομέταλλα, τα βιοπολυμερή και τα βιοσύνθετα υλικά κατά μέρος, αυτή η διπλωματική εργασία επικεντρώνεται μόνο στα βιοκεραμικά, όπως του σχήματος 2.4. Σε γενικές γραμμές, τα βιοκεραμικά περιλαμβάνουν διάφορα πολυκρυσταλλικά υλικά, άμορφα υλικά (γυαλιά) και μίγματα αυτών (ύαλο- κεραμικά). Παρ' όλα αυτά, τα χημικά στοιχεία που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή βιοκεραμικών, προέρχονται μόνο από ένα μικρό σύνολο του Περιοδικού Πίνακα. Πιο συγκεκριμένα βιοκεραμικά μπορούν να παρασκευαστούν από αλουμίνη, ζirkονία, μαγνησία, άνθρακα, ενώσεις που περιέχουν πυρίτιο, ενώσεις που περιέχουν ασβέστιο, καθώς και από ένα περιορισμένο αριθμό άλλων χημικών ουσιών. Όλες αυτές οι ενώσεις θα μπορούσαν να κατασκευάζονται τόσο σε πυκνές όσο και σε πορώδεις μορφές μαζικά, καθώς επίσης και στη μορφή κρυστάλλων, κόνεων, σωματιδίων, κόκκων, ικριωμάτων και επικαλύψεων. Όπως φαίνεται εκ των ανωτέρω, το αντικείμενο των βιοκεραμικών στο σύνολό του εξακολουθεί να είναι ευρύ. Για να διευκρινιστεί περαιτέρω, πρέπει να γίνει περιορισμός στην περιγραφή σκευασμάτων που έχουν αποκλειστικά, βάση το CaPO_4 . Εξαιτίας της χημικής ομοιότητας με τα οστά και τα δόντια των θηλαστικών, αυτό το είδος των βιοκεραμικών χρησιμοποιείται σε ένα πλήθος διαφορετικών εφαρμογών σε όλο το σώμα, καλύπτοντας όλες τις περιοχές του σκελετού. Τα παραδείγματα περιλαμβάνουν επούλωση οστικών ελλειμμάτων, θεραπεία καταγμάτων, ολική αντικατάσταση αρθρώσεων, αύξηση οστών, ορθοπεδική, κρανιο-γναθοπροσωπική ανακατασκευή, χειρουργική σπονδυλικής στήλης, ωτορινολαρυγγολογία, οφθαλμολογία και διαδερμικές συσκευές, καθώς και σφραγίσματα δοντιών αλλά και περιοδοντικές θεραπείες. Ανάλογα με τις απαιτούμενες ιδιότητες, θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν διαφορετικοί τύποι CaPO_4 . Για παράδειγμα, εμφανίζονται κάποια τυχαίως επιλεγμένα δείγματα εμπορικά διαθέσιμων βιοκεραμικών CaPO_4 για εφαρμογές οστικού μοσχεύματος. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι, το 2010, μόνο στις ΗΠΑ οι πωλήσεις υποκατάστατων οστικού μοσχεύματος αποτιμήθηκαν σε περίπου 1,3 δις \$ με πρόβλεψη για περίπου 2,3 δις \$ ως το 2017[5].



Σχήμα 2.4.: Βιοκεραμικά προϊόντα[6].

2.4.1 Υδροξυαπατίτης ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$)

Ο απατίτης είναι φωσφορικό ορυκτό του ασβεστίου και περιλαμβάνει τα επιμέρους ορυκτά υδροξυαπατίτη, φθοροαπατίτη και χλωροαπατίτη, των οποίων τα ονόματα προήλθαν από υψηλές συγκεντρώσεις τους σε ιόντα υδροξυλίου, ιόντα φθορίου και ιόντα χλωρίου αντιστοίχως. Ο υδροξυαπατίτης και άλλα φωσφορικά ασβέστια σε πορώδη μορφή, όπως είναι το τριφασικό φωσφορικό ασβέστιο (Triphasic Calcium Phosphate), έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως σε εφαρμογές ως υποκατάστατα οστών και την αντικατάσταση δοντιών.

2.4.2 Τεχνητός υδροξυαπατίτης για οστικά εμφυτεύματα

Οι μηχανικές ιδιότητες του υδροξυαπατίτη έχουν προσδιοριστεί σε μεγάλο βαθμό. Ως δομικό υλικό ο υδροξυαπατίτης είναι ένα πολύ εύθραυστο κεραμικό, το οποίο παρουσιάζει αντοχή κατά τη διάρκεια συμπίεσης αλλά μεγάλη αδυναμία κατά τη διάρκεια εφελκυσμού και διάτμησης. Ο υδροξυαπατίτης χρησιμοποιείται ήδη για οδοντικές εφαρμογές καθώς και σε μεταμοσχεύσεις οστών. Ειδικότερα, ως υλικό παρουσιάζει μεγάλη βιοσυμβατότητα με τον ανθρώπινο οργανισμό λόγω της ομοιότητας του τεχνητού υδροξυαπατίτη με τον φυσικό που παράγεται στο ανθρώπινο σώμα. Ωστόσο, οι βιοϊατρικές εφαρμογές του είναι περιορισμένες εξαιτίας των χαμηλών μηχανικών ιδιοτήτων του, με κυριότερο πρόβλημα την ευθραυστότητα που παρουσιάζει. Η σκληρότητα και η ανθεκτικότητα στην θραύση αποτελούν σημαντικές παραμέτρους οι οποίες απαιτούνται για την πρόβλεψη των μηχανικών αποδόσεων των δομικών υλικών[7].

2.4.3 Τεχνικές παρασκευής υδροξυαπατίτη

Τις τελευταίες δεκαετίες έχουν γίνει πολλές προσπάθειες για την σύνθεση βιοκεραμικών υλικών με κυριότερο υλικό τον υδροξυαπατίτη. Η σύνθεση του υδροξυαπατίτη μπορεί να γίνει με αρκετές μεθόδους όπως είναι η καταβύθιση, η μέθοδος sol-gel, η υδροθερμική μέθοδος, με βιομιμητική απόθεση και την μέθοδο της ηλεκτροαπόθεσης.

2.4.3.1 Καταβύθιση

Η πιο γνωστή μέθοδος που χρησιμοποιείται για την παρασκευή του υδροξυαπατίτη είναι η μέθοδος της καταβύθισης. Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται σε αυτήν τη μέθοδο είναι το

υδροξείδιο του ασβεστίου και το ορθοφωσφορικό οξύ όπου συμβαίνει η παρακάτω αντίδραση:



Η μορφολογία του υδροξυαπατίτη που παράγεται εξαρτάται από τον ρυθμό προσθήκης του οξέος και από την θερμοκρασία. Σε διαφορετικές καταστάσεις χρησιμοποιήθηκαν φωσφορικό αμμώνιο και υδροξείδιο του ασβεστίου, αλλά και ο συνδυασμός διαφόρων ουσιών που εν διαλύσει στο νερό, δίνουν τα φωσφορικά ιόντα και ιόντα ασβεστίου τα οποία οδηγούν στον σχηματισμό άλατος υδροξυαπατίτη.

2.4.3.2 Sol-Gel

Αποτελεί την κύρια μέθοδο παρασκευής νάνο-απατίτη, διότι είναι εφικτός ο έλεγχος των παραμέτρων της διαδικασίας. Τα δείγματα υδροξυαπατίτη που έχουν παρασκευασθεί με αυτήν τη μέθοδο θεωρούνται αποδοτικότερα για την βελτίωση της επαφής και της σταθερότητας στην διεπιφάνεια φυσικού-τεχνητού οστού. Για την σύνθεση υδροξυαπατίτη με την μέθοδο sol-gel χρησιμοποιήθηκαν συνδυασμοί υλικών φωσφόρου και ασβεστίου.

2.4.3.3 Υδροθερμική μέθοδος

Η υδροθερμική μέθοδος είναι μια διαδικασία η οποία χρησιμοποιεί απλές αντιδράσεις ετερογενούς φάσης σε υδατικό διάλυμα και αυξημένες θερμοκρασίες και πιέσεις με σκοπό την κρυστάλλωση των κεραμικών υλικών απευθείας από το διάλυμα. Ο λόγος Ca/P βελτιώνεται είτε με την αύξηση της πίεσης είτε της θερμοκρασίας.

2.4.3.4 Βιομιμητική απόθεση

Στην μέθοδο αυτή, ένα μετασταθές συνθετικό σωματικό υγρό με οργανικό άλας σύστασης παρόμοιας με αυτής του ανθρώπινου οργανισμού, βοηθάει στην αυθόρμητη πυρήνωση και την ανάπτυξη ανθρακούχου υδροξυαπατίτη, που σε φυσιολογικές συνθήκες ‘‘μοιάζει’’ με τον φυσικό. Με αυτήν την βιομιμητική μέθοδο, ορισμένα πορώδη εμφυτεύματα μπορούν να επικαλυφθούν με ανθρακούχο υδροξυαπατίτη μεγέθους νανοδιάστασης με την καταβύθισή τους σε διάλυμα συνθετικών σωματικών υγρών. Οι στρώσεις αυτές του υδροξυαπατίτη μπορούν να επηρεάσουν την οστεογεννητική κυτταρική καθώς και την διαδικασία επαναδημιουργίας του οστού.

2.4.3.5 Μέθοδος της ηλεκτραπόθεσης

Με την μέθοδο της ηλεκτραπόθεσης μπορεί να σχηματιστεί μια πάρα πολύ λεπτή στρώση υδροξυαπατίτη από διαλύματα ηλεκτρολυτών που περιέχουν ιόντα ασβεστίου και φωσφόρου σε φυσιολογικό pH[8].

2.4.4 Κεραμικοί αφροί

Οι κεραμικοί αφροί είναι πορώδεις δομές, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.5, με ελεγχόμενο μέγεθος πόρων και αυξημένο ανοικτό και συνεχόμενο πορώδες που μπορεί να φθάσει μέχρι και 90%. Σημαντικότερο πλεονέκτημα η πολύ μικρή τους πυκνότητα και η αμελητέα πτώση πίεσης. Συνήθως παρασκευάζονται με χρήση μίας πολυμερικής μήτρας συγκεκριμένου πορώδους, εμβάπτιση της σε ένα αιώρημα κεραμικής κόνεως, καύση του πολυμερούς και

τέλος έψηση. Βρίσκουν εφαρμογές στην μεταλλουργία (διήθηση τηγμάτων μετάλλων και κραμάτων), στην αυτοκινητοβιομηχανία και την πετροχημική βιομηχανία (κατασκευή παγίδων αιθάλης, υποστρωμάτων για καταλύτες κ.α.).

Οι πρώτες προσπάθειες για παραγωγή εμφυτευμάτων κεραμικών αφρών από υδροξυαπατίτη έγιναν στην κνήμη του ποδιού σε κουνέλια albino (είδος κουνελιού) στην Νέα Ζηλανδία σε διάστημα 8 εβδομάδων. Η ιστολογική ανάλυση των αφρών, αφού αφαιρέθηκαν από τα πειραματόζωα, αποκάλυψε ότι οι πόροι είχαν εντελώς ή σχεδόν πληρωθεί από ώριμο ιστό οστών και οστεοειδή. Επίσης, δεν υπήρξε κανένα πρόβλημα στο ανοσοποιητικό σύστημα των πειραματόζωων και δεν παρατηρήθηκαν φλεγμονές[9].



Σχήμα 2.5.: Πρότυπο κεραμικών αφρών[10].

2.4.4.1 Ιδιότητες κεραμικών αφρών

I) Μηχανικές ιδιότητες

Οι μηχανικές ιδιότητες των κεραμικών αφρών έχουν πρωτεύοντα ρόλο στις διάφορες εφαρμογές τους και ιδιαίτερα σε περιπτώσεις όπου η λειτουργία του κεραμικού είναι μη μηχανική. Μη μηχανικές λειτουργίες είναι η θερμική μόνωση, το φιλτράρισμα, η κατάλυση, η ελεγχόμενη καύση κ.λ.π. Εφαρμογές όπως αυτές που αναφερθήκαν παραπάνω είναι κατανοητό ότι καταπονούν το υλικό και θα πρέπει να έχει την ικανότητα να αντέχει ώστε να λειτουργεί ικανοποιητικά και να μην αστοχεί.

Οι βασικότερες υπό μελέτη μηχανικές αντοχές είναι το μέτρο ελαστικότητας, ο λόγος Poisson, η δυσθραυστότητα, η θλιπτική αντοχή και η αντοχή σε θερμικό σοκ. Επίσης, μηχανικές ιδιότητες θεωρούνται η διάβρωση ή βιοαποσύνθεση, η σκληρότητα και η φθορά του υλικού.

Ένας επίσης πολύ σημαντικός παράγοντας αποτελεί το ποσοστό του πορώδους. Το πορώδες αποτελεί τον λόγο για τον οποίο οι μηχανικές ιδιότητες ενός κεραμικού αφρού μειώνονται, όταν το ποσοστό του αυξάνεται.

II) Διαπερατότητα

Διαπερατότητα είναι η ιδιότητα που έχει ένα σώμα να διαπερνάται από ένα ρευστό. Ουσιαστικά δεν είναι ιδιότητα του ρευστού αλλά ούτε και του πορώδους μέσου, αλλά ένας

συνδυασμός των δύο αυτών ιδιοτήτων. Η διαπερατότητα ενός σώματος ορίζεται από δύο εξισώσεις: τον νόμο του Darcy (εξίσωση 1) και την σχέση του Forchheimer (εξίσωση 2),

$$-\frac{dP}{dx} = \frac{\mu}{\kappa_1} v_\varsigma \quad (1)$$

$$-\frac{dP}{dx} = \frac{\mu}{\kappa_1} v_\varsigma + \frac{\rho}{\kappa_2} v_\varsigma^2 \quad (2)$$

Σχήμα 2.6.: Οι εξισώσεις Darcy και Forchheimer.

όπου από το κλάσμα $-dP/dx$ ορίζεται η κλίση πίεσης κατά μήκος της κατεύθυνσης της ροής, μ είναι το ιξώδες και ρ η πυκνότητα του ρευστού καθώς επίσης v_ς είναι η επιφανειακή ταχύτητα του ρευστού, που ορίζεται από τη σχέση $v_\varsigma = Q / A$. Το Q ορίζεται ο ογκομετρικός ρυθμός ροής και το A η επιφάνεια του πορώδους μέσου κάθετα προς την κατεύθυνση της ροής. Οι κ_1 και κ_2 είναι σταθερές οι οποίες χρησιμοποιούνται μόνο για τα δομικά χαρακτηριστικά του πορώδους μέσου και συνήθως αποκαλούνται ως Darcian και μη Darcian διαπερατότητες.

III) Θερμικές ιδιότητες

Μια μεγάλη κατηγορία των κεραμικών υλικών χρησιμοποιείται σε περιβάλλοντα υψηλών θερμοκρασιών όπως καυστήρες, στροβιλοκινητήρες, ηλιακοί δέκτες κ.ά. Για παράδειγμα, σε στροβιλοκινητήρες τα αέρια που χρησιμοποιούνται φέρουν αιωρούμενα σωματίδια τα οποία πρέπει να διαχωριστούν για να μην προκαλέσουν διάβρωση στο εσωτερικό των κινητήρων. Ο διαχωρισμός αυτός γίνεται κάτω από υψηλές θερμοκρασίες και τα μόνα φίλτρα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν είναι τα κεραμικά. Από το παραπάνω παράδειγμα γίνεται κατανοητό ότι ο εκάστοτε μηχανικός οφείλει να γνωρίζει τις ιδιότητες των υλικών που χρησιμοποιεί. Η θερμοχωρητικότητα είναι μια ποσότητα η οποία μπορεί να προσδιοριστεί εύκολα από τη σύσταση ενός κεραμικού, σε αντίθεση με την θερμική αγωγιμότητα η οποία εξαρτάται από την θερμοκρασία και προσδιορίζεται δυσκολότερα.

IV) Άλλες ιδιότητες

Τέλος, κατά τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων των κεραμικών μελετώνται οι ακουστικές και ηλεκτρικές ιδιοτητές τους. Οι ακουστικές ιδιότητες διαφέρουν ανάλογα με το μέγεθος των πόρων. Οι ηλεκτρικές ιδιότητες έχουν μετρηθεί κυρίως σε συμπαγή κεραμικά υλικά και δεν μπορούν να αποδώσουν σωστές μετρήσεις σε κεραμικούς αφρούς[11].

2.5 Πορώδη ικριώματα υδροξυαπατίτη με ζελατίνη

Η έλλειψη δωρητών οργάνων έχει οδηγήσει στην ανάγκη για την δημιουργία αντικαταστατών οργάνων και ιστών από νέα βιολογικά υποκατάστατα τα οποία με τη σειρά τους δημιουργούνται από κύτταρα ιστών και από φυσικά ή συνθετικά πολυμερή πλέγματα. Αυτά τα πολυμερή παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στην μηχανική των ιστών ως ικριώματα για την υποστήριξη των κυττάρων και ως φορείς των παραγόντων αύξησης για να επιτρέψουν την ελεγχόμενη απελευθέρωσή τους. Τα πολυμερή τα οποία προορίζονται για αυτούς τους

σκοπούς πρέπει να πληρούν ορισμένες προϋποθέσεις. Αρχικά, το υψηλό πορώδες είναι απαραίτητο για την δημιουργία επαρκή χώρου και επιφάνειας για τη σπορά των κυττάρων πάνω στο προσωρινό ικρίωμα πριν την εμφύτευση. Επιπλέον, το ικρίωμα πρέπει να μην εμποδίζει την διάχυση των σπαρμένων κυττάρων στον περιβάλλοντα ιστό μετά την εμφύτευση και να βοηθάει στην αγγείωση του αναπτυσσόμενου ιστού. Επίσης, τα πορώδη βιοϋλικά πρέπει να διασπώνται απόλυτα και να αποβάλλονται από τον οργανισμό. Γι' αυτό το λόγο η προσοχή των ερευνητών έχει στραφεί στην σχεδίαση των πορωδών βιοϋλικών. Πρόσφατα, η δημιουργία των πορωδών βιοϋλικών πραγματοποιήθηκε με διάφορους τρόπους και ένας από αυτούς είναι η μέθοδος ψύξης-ξήρανσης. Γενικότερα, σφουγγάρια υδρογέλης έχουν παραχθεί με την μέθοδο της ψύξεως και κυρίως χρησιμοποιούνται σαν επίδεσμοι τραυμάτων. Η μέθοδος της ψύξης-ξήρανσης έχει υιοθετηθεί από τον χώρο της φαρμακοβιομηχανίας και της μαγειρικής λόγω της αυξημένης σταθερότητας που παρουσιάζει και της ταχείας διαλυτότητας σε διάφορες εφαρμογές[12].

2.6 Gel-casting και ξήρανση μέσω ψύξης για την παρασκευή πορωδών ικριωμάτων υδροξυαπατίτη

Είναι μια τεχνική η οποία συνδυάζει το gel-casting και την ξήρανση μέσω ψύξης προκειμένου να δημιουργήσουμε πορώδη ικρίωματα υδροξυαπατίτη που επιτρέπουν τον καλύτερο έλεγχο της μικροδομής των ικριωμάτων και βελτιώνουν τις μηχανικές ιδιότητες. Ένα μονομερές σύστημα είναι καταλληλότερο για την δημιουργία σχηματισμού gel, για την σύνθεση κεραμικού εναιωρήματος σε πυκνή μορφή ώστε να φτιάξουμε κεραμικούς αφρούς. Διαφορετικές συγκεντρώσεις του διαλύματος λαουρυλο-αιθεροθεϊκό νάτριο προστεθήκαν στο κεραμικό εναιώρημα για τον σχηματισμό των πόρων. Επίσης, μελετήθηκε η επίδραση του στερεού περιεχομένου στις μηχανικές ιδιότητες. Η ταχεία ψύξη με υγρό άζωτο διεξήχθη σύμφωνα με την τεχνική ξήρανσης με κατάψυξη και η δομή των πόρων και η μορφολογία μελετήθηκαν με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. Οι μηχανικές ιδιότητες των ικριωμάτων από υδροξυαπατίτη προσδιορίστηκαν από τις δοκιμές αντοχής σε θλίψη, σε μηχανήμα μονοαξονικής θλίψης. Τα παρασκευασμένα ικρίωματα υδροξυαπατίτη χαρακτηρίστηκαν από την σαφώς καθορισμένη συνδεσιμότητα των πόρων με κατεύθυνση, καθώς και την ομοιομορφία και το μεγάλο πορώδες. Η μέγιστη αντοχή σε θλίψη ήταν περίπου 17MPa λαμβάνοντας υπόψη το εναιώρημα το οποίο αποτελείται 50% από στερεά με 20% συγκέντρωση του διαλύματος λαουρυλο-αιθεροθεϊκό νάτριο. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η λύση λαουρυλοθεϊκού νατρίου παίζει σημαντικό ρόλο στην αλλαγή της δομής των πορωδών ικριωμάτων του υδροξυαπατίτη σε συστήματα με υψηλή περιεκτικότητα σε στερεά[13].

2.7 Freeze casting

Δεδομένου ότι το πορώδες θεωρείται, για μεγάλο χρονικό διάστημα, προβληματικό στην επιστήμη των κεραμικών, οι δυνατότητες που προσφέρονται από την τεχνική της χύτευσης υπό ψύξη εφιστούν μεγαλύτερη προσοχή σήμερα, σε σχέση με προηγούμενα χρόνια. Η μέθοδος αυτή μπορεί να συνδυάσει διάφορα πλεονεκτήματα στην αρχιτεκτονική των κεραμικών ώστε να είναι πιο ελαφριά, να μπορούν να έχουν ανοικτό ή κλειστό πορώδες, κάτι που τα καθιστά χρήσιμα δεδομένου ότι οι μονωτές και τα κεραμικά φίλτρα μπορούν να

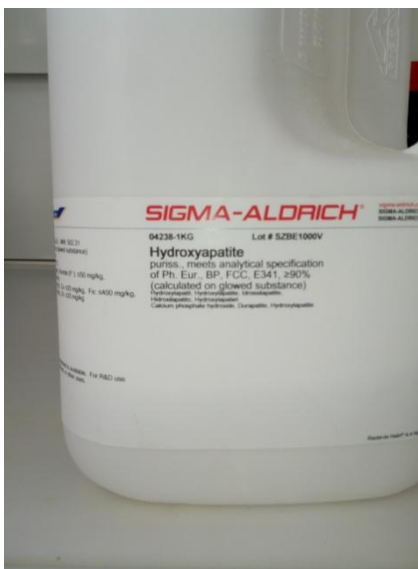
αντέξουν σε υψηλές θερμοκρασίες και παρουσιάζουν υψηλή θερμική ισχύ, ιδιαίτερα στην συμπίεση[14].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

3.1 Χαρακτηρισμός υλικών

α) Υδροξυαπατίτης:

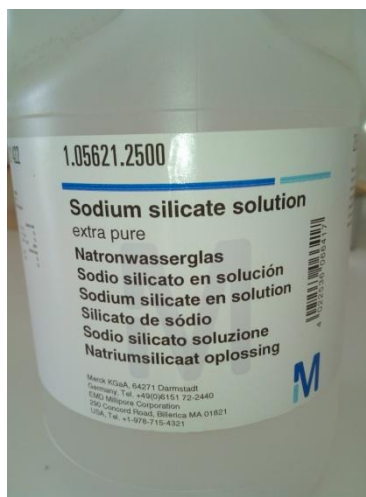
Ο υδροξυαπατίτης ο οποίος χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των αιωρημάτων είναι προϊόν της εταιρίας Sigma- Aldrich.



Σχήμα 3.1.: Υδροξυαπατίτης της εταιρίας Sigma- Aldrich.

β) Πυριτικό νάτριο:

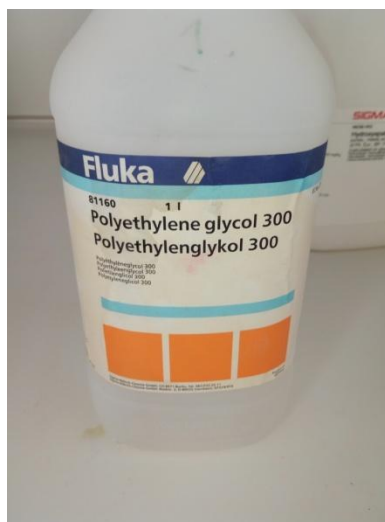
Το πυριτικό νάτριο (Na_2OSiO_2) που χρησιμοποιήθηκε στα αιωρήματα είναι το προϊόν Sodium silicate solution της εταιρίας EMD Millipore corporation.



Σχήμα 3.2.: Πυριτικό νάτριο.

γ) Συνδέτης:

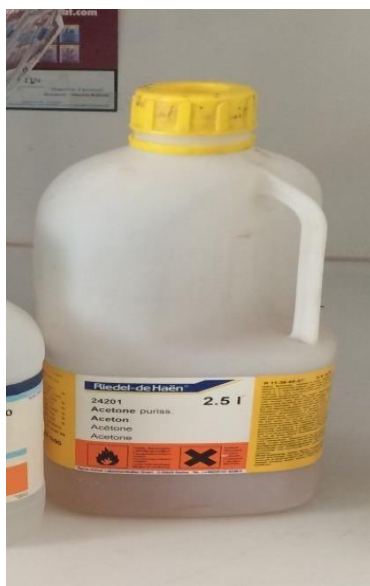
Ο συνδέτης που χρησιμοποιήθηκε στα αιωρήματα είναι πολυαιθυλενογλυκόλη (Polyethylene glycol 300) της εταιρίας Fluka.



Σχήμα 3.3.: Συνδέτης της εταιρίας Fluka.

δ) Διασπορέας:

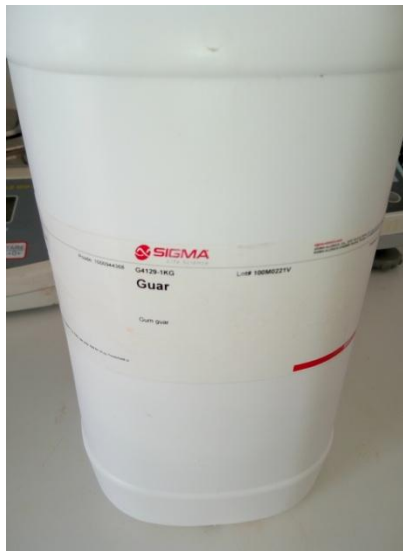
Για την παρασκευή των αιωρημάτων χρησιμοποιήθηκε διασπορέας Darvan C της εταιρίας Vanderbilt.



Σχήμα 3.4.: Διασπορέας Darvan C.

ε) Guar gum:

Για την παρασκευή των δοκιμών χρησιμοποιήθηκε το guar gum, ένας πυκνωτικός παράγοντας, της εταιρίας Sigma.



Σχήμα 3.5.: Πυκνωτικός παράγοντας guar gum.

στ) Ζελατίνη:

Επίσης, στα δοκίμια μας χρησιμοποιήθηκε βρώσιμη ζελατίνη της εταιρίας Γιώτης.



Σχήμα 3.6.: Βρώσιμη ζελατίνη της εταιρίας Γιώτης.

ζ) Γαστρικό υγρό:

Για την μέτρηση της αντοχής των δοκιμίων σε συνθήκες διάβρωσης χρησιμοποιήθηκε τεχνητό γαστρικό υγρό (Simulated gastric fluid without enzyme) της εταιρίας Fluka.



Σχήμα 3.7.: Γαστρικό υγρό της εταιρίας Fluka.

3.2 Πειραματική μεθοδολογία

3.2.1 Σταθεροποίηση υδατικών αιωρημάτων.

Παρασκευάστηκαν τρία πρότυπα δείγματα, σε αναλογίες 80% υγρού και 20% στερεού ώστε να γίνει σύγκριση με τα δείγματα που περιέχουν διασπορέα και συνδέτη για να αξιολογηθούν τα αποτελέσματα. Τα πρότυπα δείγματα που παρασκευάστηκαν είναι :

- 20% υδροξυαπατίτης- 2% πυριτικό νάτριο
- 20% υδροξυαπατίτης - 5% πυριτικό νάτριο
- 20% υδροξυαπατίτης - 10% πυριτικό νάτριο

3.2.1.1 Παρασκευή δειγμάτων με διασπορέα

Για την δημιουργία των κεραμικών δοκιμίων προηγήθηκε μια διαδικασία επιλογής των καλύτερων μιγμάτων. Ως βέλτιστο θεωρείται το αιώρημα που έχει συγκεκριμένες ιδιότητες, δηλαδή διατηρείται σταθερό για μεγάλο χρονικό διάστημα, δεν καταβυθίζεται και πρέπει να παρουσιάζει χαμηλό ιξώδες και υψηλό ζ' δυναμικό. Αρχικά, παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο δεκαπέντε δείγματα τα οποία ανά πέντε, έχουν ίδιες αναλογίες στερεού και υγρού. Τα πρώτα πέντε δείγματα έχουν 20% υδροξυαπατίτη και 2% πυριτικό νάτριο. Τα επόμενα πέντε δείγματα έχουν 20% υδροξυαπατίτη και 5% πυριτικό νάτριο, ενώ τα τελευταία πέντε έχουν 20% υδροξυαπατίτη και 10% πυριτικό νάτριο. Επίσης, ανά πεντάδα στα δείγματα προστέθηκε ποσότητα διασπορέα: 0.4%, 0.6%, 0.8%, 1.0% και 1.2%. Αφού παρασκευάστηκαν τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε μύλο λειοτρίβησης για δυο ώρες και έπειτα πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις. Οι μετρήσεις που έγιναν στα δείγματα για την αξιολόγησή τους είναι οι εξής:

1) pH και θερμοκρασία δείγματος

2) Ζήτα δυναμικό

3) Ιξώδες.

Έπειτα, κατασκευάστηκαν διαγράμματα ιξώδους με Z-δυναμικό από τα οποία αξιολογήθηκε ποιά δείγματα είναι καλύτερα για την παρασκευή δειγμάτων με συνδέτη. Η αξιολόγηση έγινε διαπιστώνοντας που ελαττώνεται το ιξώδες και που η σταθερά από το ζήτα δυναμικό γίνεται μέγιστη.

3.2.1.2 Παρασκευή δειγμάτων με συνδέτη

Έχοντας επιλέξει τα τρία δείγματα με διασπορέα που είναι καταλληλότερα για την παρασκευή δειγμάτων με συνδέτη, στη συνέχεια ακολουθεί η παρασκευή τους. Η διαδικασία για τα δείγματα με τον συνδέτη είναι ακριβώς ίδια με αυτήν του διασπορέα και χρησιμοποιούνται ίδιες αναλογίες στερεών-υγρών. Κάθε δείγμα έχει σταθερή περιεκτικότητα διασπορέα 1% επί του στερεού. Το μόνο που αλλάζει είναι η προσθήκη συγκεκριμένων ποσοτήτων συνδέτη που ανά πεντάδα οι περιεκτικότητες αυτές είναι: 1%, 2%, 3%, 4% και 5%. Αφού παρασκευάστηκαν τα δείγματα και τοποθετήθηκαν σε μύλο λειοτρίβησης για δυο ώρες πραγματοποιήθηκαν παρόμοιες μετρήσεις με αυτές των προηγούμενων δειγμάτων. Από τα διαγράμματα που προέκυψαν επιλέχθηκαν παρομοίως τα τρία δείγματα που παρουσιάζουν ελάχιστο ιξώδες και μέγιστη σταθερά ζήτα δυναμικού.

3.2.2 Πρώτο μέρος: Παρασκευή ικτριωμάτων με την μέθοδο της απλής χύτευσης.

Για την παρασκευή κεραμικών υλικών με υδροξυαπατίτη μετά την σταθεροποίηση του αιωρήματος ακολουθήθηκε η διαδικασία της υγρής λειοτρίβησης με την βοήθεια της φυγοκέντρησης και στην συνέχεια μορφοποιήθηκε το υλικό σε μήτρες σιλικόνης (45mm x 35mm x 40mm). Έγινε ξήρανση των δοκιμίων σε θερμοκρασία δωματίου και έψηση σε 3 διαφορετικές θερμοκρασίες (1260 °C, 1050 °C, 850 °C) σε φούρνο της εταιρίας Nabertherm, ο οποίος φαίνεται στο σχήμα 3.8, με στόχο την μελέτη της θερμοκρασίας στην οποία θα πραγματοποιηθεί πυροσυσσώματωση. Μετρήθηκε το πορώδες, η πυκνότητα και η υδατοαπορροφητικότητα.



Σχήμα 3.8.: Φούρνος έψησης δοκιμίων.

3.2.3 Μέτρηση pH και θερμοκρασίας

Το pH και η θερμοκρασία μετρήθηκαν από τη συσκευή pH 7110, η οποία φαίνεται στο σχήμα 3.9, της εταιρίας inoLab. Η μέτρηση γίνεται με το ηλεκτρόδιο που διαθέτει η συσκευή, όπως φαίνεται και στην παρακάτω φωτογραφία.



Σχήμα 3.9.: Μηχάνημα μέτρησης pH και θερμοκρασίας[15].

3.2.4 Μέτρηση του ιξώδους

Η μέτρηση του ιξώδους των αιωρημάτων των κεραμικών κόνεων πραγματοποιήθηκε με την βοήθεια του ψηφιακού ιξωδομέτρου M3500a, σχήμα 3.10, το οποίο εμβαπτίζει και περιστρέφει ένα στέλεχος του μέσα στο αιώρημα μέχρις ότου ξεπεράσει την αντίσταση του αιωρήματος λόγω της περιστροφής. Το συγκεκριμένο ιξωδόμετρο μπορεί να πραγματοποιήσει από 0.2 έως 600 στροφές ανά λεπτό. Το μίγμα περιέχεται μέσα σε ένα μεταλλικό δοχείο. Το στέλεχος του ιξωδομέτρου που περιστρέφεται μέσα στο μίγμα αποτελείται από ένα εξωτερικό

κάλυμμα το οποίο περιστρέφεται γύρω από ένα συμπαγή κύλινδρο(bob). Ο συμπαγής κύλινδρος με τη σειρά του εξαρτάται από ένα περιστροφικό ελατήριο. Η απόσταση μεταξύ του εξωτερικού καλύμματος και του κυλίνδρου πληρώνεται από το αιώρημα κατά την διαδικασία της περιστροφής. Έτσι καταγράφεται η γωνία περιστροφής του κυλίνδρου και τα αποτελέσματα παρουσιάζουν την μεταβολή του ιξώδους αναλόγως την ποσότητα διαλύτη που περιέχει το κάθε μίγμα.



Σχήμα 3.10.: Ιξωδόμετρο Grace Instrument M3500a[16].

3.2.5 Μέτρηση Z - Δυναμικού

Το Z-Δυναμικό μετρήθηκε με την βοήθεια του αναλυτή Z- Δυναμικού (μοντέλο 1202) της εταιρείας Micromeritics, ο οποίος φαίνεται στο σχήμα 3.11. Το όργανο αυτό μετράει την ηλεκτροφορητική κινητικότητα V_E (Volt/cm) και το Z-Δυναμικό (Volts) σύμφωνα με τους παρακάτω τύπους:

$$v_{\varepsilon} = \frac{d_w * K_C}{R_{\delta} t I_{\varphi} (1 - \varphi)(\rho_p - \rho_l)}$$

όπου:

- **d_w :** διαφορά βάρους του κελιού μαζί με το διάλυμα (g)
- **t :** χρόνος της δοκιμής (sec)
- **I_{φ} :** ένταση (A)
- **ρ_p :** πυκνότητα του υλικού (g/cm^3)

- ρ_1 : πυκνότητα του νερού (g/cm^3)

$$\varphi: \text{όγκος κλάσματος στερεών} = \frac{\frac{\text{συγκ. έντρωση στερεών στο διάλυμα}}{\rho_p}}{\frac{\text{συγκ. έντρωση υγρο υ+συγκ. έντρωση στερεών στο διάλυμα}}{\rho_p}}$$

Το Ζήτα Δυναμικό προκύπτει από τη σχέση:

$$Z = \frac{4 \cdot \pi \cdot V \cdot \varepsilon \cdot n}{D} \cdot 9 \cdot 10^4$$

όπου:

- n : ιξώδες (*poise* = $\text{g/cm} \cdot \text{sec}$)
- D : διηλεκτρική σταθερά του νερού[17].



Σχήμα 3.11.: Αναλυτής Z- Δυναμικού.

3.2.6 Φυγοκέντρωση μιγμάτων

Η φυγοκέντρωση είναι η διαδικασία κατά την οποία πραγματοποιείται ο διαχωρισμός μιγμάτων με την χρήση της φυγοκέντρου δύναμewς. Κατά την φυγοκέντρωση τα βαρέα στοιχεία του μείγματος κάθονται στον πυθμένα του δοχείου ή σωληναρίου ενώ τα πιο ελαφριά παραμένουν στο υγρό. Τα βαρέα στοιχεία αποτελούν το ίζημα ενώ τα ελαφρύτερα αποτελούν το υπερκείμενο. Έτσι, με αυτόν τον τρόπο μεταγγίζεται το υπερκείμενο σε ένα άλλο δοχείο και γίνεται εύκολα ο διαχωρισμός τους. Στο σχήμα 3.12 φαίνεται η φυγόκεντρος που χρησιμοποιήθηκε στο εργαστήριο.



Σχήμα 3.12.: Φυγόκεντρος Thermo Scientific.

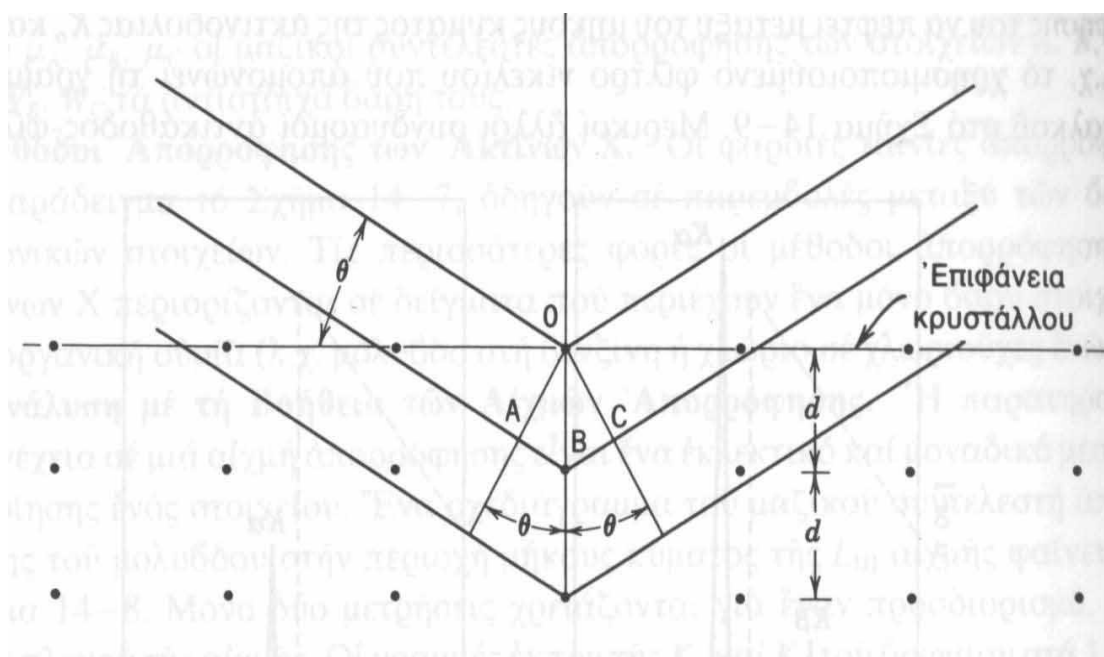
3.2.7 Προσδιορισμός κρυσταλλικών φάσεων(XRD)

Κατά την διαδικασία προσδιορισμού των κρυσταλλικών φάσεων χρησιμοποιήθηκε το περιθλασίμετρο D8 Advance, σχήμα 3.14, της εταιρίας Bruker AXS, του εργαστηρίου Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας. Η κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ είναι μια τεχνική που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της ατομικής και μοριακής δομής ενός κρυστάλλου, στην οποία η κρυσταλλική δομή προκαλεί μια δέσμη προσπιπτόντων ακτίνων-Χ να διαθλάσει προς πολλές κατευθύνσεις. Το υπό μελέτη δείγμα τοποθετείται σε ένα γωνιόμετρο το οποίο χρησιμοποιείται ώστε να προσανατολίζεται ο κρύσταλλος, ή το λεπτόκοκκο δείγμα μέσα σε δειγματοφορέα, σε όποια κατεύθυνση χρειάζεται. Οι ακτίνες-Χ παράγονται σε έναν σωλήνα καθοδικής ακτινοβολίας και αφού ανακλαστούν από το δείγμα συλλέγονται από τον απαριθμητή των ακτίνων-Χ και επεξεργάζονται από τον μικροϋπολογιστή που διαθέτει το όργανο. Καθώς το δείγμα και ο ανιχνευτής των ακτίνων περιστρέφονται, γίνεται καταγραφή της έντασης των ανακλώμενων ακτινών.

Κατά τον Bragg η περίθλαση των ακτίνων-Χ στους κρυστάλλους ερμηνεύεται σαν ανάκλαση των ακτίνων-Χ, οι οποίες προσπίπτουν υπό ορισμένη γωνία σε πλεγματικά επίπεδα του κρυστάλλου. Η διάταξη του περιθλασίμετρου είναι τέτοια ώστε το δείγμα να περιστρέφεται στην τροχιά της ακτινικής δέσμης ακτίνων-Χ υπό γωνία θ , ενώ ο ανιχνευτής βρίσκεται τοποθετημένος σε έναν βραχίονα για τη συλλογή των διαθλασμένων ακτίνων-Χ και περιστρέφεται σε γωνία 2θ . Αν θεωρηθεί ότι το πλέγμα ενός κρυστάλλου αποτελείται από υποπλέγματα σε επίπεδα, στο σχήμα 3.13 η δέσμη των ακτίνων-Χ προσπίπτει με γωνία θ πάνω στα διάφορα πλεγματικά επίπεδα και κατά την

ανάκλαση η διαφορά πορείας τους είναι ίση με το άθροισμα των μηκών $AB+BC=2AB$. Δεδομένου ότι στο ορθογώνιο τρίγωνο OAB ισχύει $AB=d*\eta\mu\theta$ προκύπτει ότι $AB+BC=2d\eta\mu\theta$. Μετρώντας την διαφορά πορείας με μονάδα το μήκος κύματος λ των ακτίνων-X προκύπτει η σχέση:

$n\lambda=2d*\eta\mu\theta$, που είναι γνωστή ως εξίσωση του Bragg.



Σχήμα 3.13.: Περίθλαση ακτίνων -X από κρύσταλλο.

Η καταγραφή των ανακλάσεων και των εντάσεων των ακτίνων από τα πλεγματικά επίπεδα του κρυστάλλου οδηγεί στην δημιουργία μιας συνολικής εικόνας η οποία είναι ξεχωριστή για κάθε ουσία και ουσιαστικά αποτελεί την ταυτότητα της.

Μια πολύ σημαντική εφαρμογή της μεθόδου αυτής είναι η ταυτοποίηση αγνώστων κρυσταλλικών υλικών. Επίσης, άλλες εφαρμογές αποτελούν ο χαρακτηρισμός κρυσταλλικών υλικών, η ταυτοποίηση λεπτόκοκκων ορυκτών όπως οι άργιλοι και οι μικτές στρώσεις αργίλων που είναι δύσκολο να προσδιοριστούν οπτικά καθώς και η μέτρηση της καθαρότητας ενός δείγματος.

Η μέθοδος αυτή προτιμάται διότι είναι μια γρήγορη τεχνική η οποία χρειάζεται λιγότερο από 20 λεπτά για τον προσδιορισμό ενός αγνώστου ορυκτού, συνήθως παρέχει έναν σαφή ορυκτολογικό προσδιορισμό, απαιτείται ελάχιστη προετοιμασία των δειγμάτων και η ερμηνεία των δεδομένων είναι σχετικά απλή[18].



Σχήμα 3.14.: Συσκευή D8 Advance[19].

3.2.8 Πορώδες-Πυκνότητα- Υδατοαπορροφητικότητα

Στα κεραμικά δοκίμια προσδιορίστηκε το πορώδες και η πυκνότητά τους με τη μέθοδο DIN EN 993-1, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.15.

3.2.8.1 Πορώδες- Πυκνότητα

Για την μέτρηση του πορώδους των δοκιμίων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος DIN EN 993-1. Με την μέθοδο αυτή προσδιορίζεται το αρχικό βάρος ενός ξηρού δοκιμίου, η φαινόμενη μάζα όταν το δοκίμιο έχει εμβυπτιστεί σε νερό το οποίο βρίσκεται υπό κενό και έπειτα η μάζα του δοκιμίου ενώ βρίσκεται διαποτισμένο με το νερό. Αναλυτικότερα η διαδικασία που ακολουθήθηκε σύμφωνα με αυτή τη μέθοδο ήταν η παρακάτω:

- Προσδιορίζεται η μάζα m_1 (ακρίβεια $\pm 0,01g$) του ξηρού δοκιμίου πριν το εμβάπτισμα.
- Τοποθέτηση του δοκιμίου εντός του δοχείου και κλείνεται αεροστεγώς.
- Δημιουργία κενού στο δοχείο για 15 λεπτά.
- Πλήρωση του δοχείου με νερό έως ότου καλυφθούν πλήρως όλα τα δοκίμια.

Αναμονή για 30 λεπτά.

- Αναμονή για επιπλέον 30 λεπτά ώστε να είναι απολύτως σίγουρο ότι όλοι οι πόροι των δοκιμίων έχουν πληρωθεί με νερό.
- Προσδιορίζεται η φαινόμενη μάζα m_2 του εμβαπτισμένου δοκιμίου με ζύγιση (ακρίβεια $\pm 0,01\text{g}$), αφού ανασηκωθεί το δοκίμιο από τον δίσκο υδροστατικής πίεσης.
- Προσδιορίζεται η θερμοκρασία του νερού ($\pm 1^\circ\text{C}$).
- Τέλος, τα δοκίμια απομακρύνονται από το υγρό και αφού αφαιρεθεί άμεσα η υγρασία, ζυγίζονται ώστε να προσδιοριστεί η εμβαπτισμένη μάζα m_3 (ακρίβεια $\pm 0,01\text{g}$).



Σχήμα 3.15.: Πειραματική διάταξη της μεθόδου DIN EN 993-1.

Το φαινόμενο πορώδες (n) υπολογίζεται:

$$n(\%) = \left[\frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \right] * 100 \quad [\% \text{ V/V}],$$

Η πυκνότητα (ρ_b):

$$\rho_b = \left[\frac{m_1}{m_3 - m_2} \right] * \rho_{liq} \quad [\text{g/cm}^3],$$

όπου:

- m_1 : μάζα πριν το εμβάπτισμα στο νερό (ακρίβεια $\pm 0,01\text{g}$)
- m_2 : μάζας του εμβαπτισμένου δοκιμίου μέσα στο νερό
(ακρίβεια $\pm 0,01\text{g}$)
- m_3 : μάζα του εμβαπτισμένου δοκιμίου εκτός νερού (ακρίβεια $\pm 0,01\text{g}$)
- ρ_{liq} : πυκνότητα υγρού σε συγκεκριμένη θερμοκρασία (υπολογίζεται από πίνακες).

3.2.8.2 Υδατοαπορροφητικότητα

Η υδατοαπορροφητικότητα αποτελεί την ιδιότητα των υλικών να αυξάνουν την μάζα τους αφού έχουν εμβαπτιστεί για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα σε υγρό. Πολλές φορές παρατηρείται σε κεραμικά προϊόντα να μην υπάρχει απόλυτη πλήρωση των πόρων από νερό λόγω του ότι εγκλωβίζεται κάποια ποσότητα αέρα μέσα στους πόρους ή διότι οι πόροι δεν είναι εύκολα προσβάσιμοι στο νερό. Για την επίτευξη της διαδικασίας αυτής χρησιμοποιείται φούρνος ξήρανσης για τα δοκίμια στους $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ περίπου. Μια συσκευή θέρμανσης ως υδατόλουτρο και μια ζυγαριά ακριβείας με ακρίβεια χιλιοστού.

Τα δοκίμια τοποθετούνται στον φούρνο ξήρανσης για περίπου 8 ώρες, όμως μετά την ξήρανση ο φούρνος ψύχεται σταδιακά ώστε να επιστρέψει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Κατόπιν, ζυγίζονται ώστε να σημειωθεί η αρχική τους μάζα και τοποθετούνται μέσα στην συσκευή θέρμανσης η οποία σφραγίζει αεροστεγώς και καλύπτονται πλήρως με νερό. Έπειτα, ξεκινάει η διαδικασία του βρασμού η οποία διαρκεί για 2 ώρες και στη συνέχεια τα δοκίμια ψύχονται σταδιακά για 4 ώρες μέσα στο νερό. Αφού αφαιρεθούν από την συσκευή θέρμανσης σκουπίζονται χωρίς να ασκηθεί ιδιαίτερη πίεση με ένα απορροφητικό πανάκι και ζυγίζονται ξανά, το κάθε ένα δοκίμιο ξεχωριστά. Για κάθε δοκίμιο υπολογίζεται η υδατοαπορροφητικότητα (W_a) ως ποσοστό % του ξηρού του βάρους από τη σχέση:

$$W_a = \left(\frac{m_2 - m_1}{m_1} \right) * 100 [\%],$$

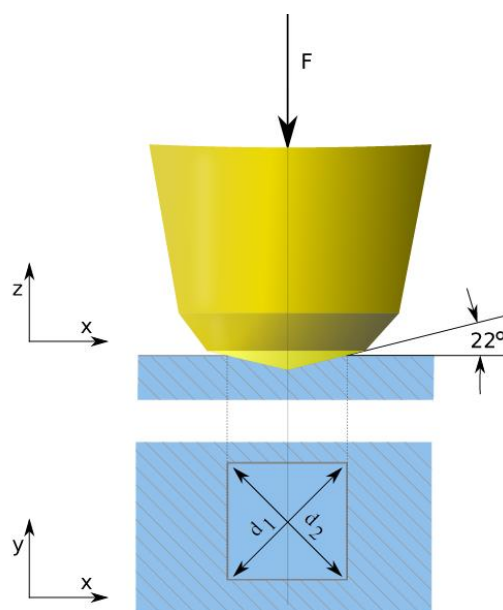
όπου:

- m_1 : μάζα δοκιμίων μετά την ξήρανση στον φούρνο (ακρίβεια $\pm 0,01\text{g}$)
- m_2 : μάζας δοκιμίων μετά το εμβάπτισμα (ακρίβεια $\pm 0,01\text{g}$)

Η μέση υδατοαπορροφητικότητα του δοκιμίου υπολογίζεται ως ο μέσος όρος των αποτελεσμάτων όλων των δειγμάτων[4].

3.2.9 Μικροσκληρότητα

Για την μικροσκληρότητα χρησιμοποιήθηκε η συσκευή Microhardness tester fm-700, η οποία φαίνεται στο σχήμα 3.17, της εταιρίας Future-Tech. Η δομική μικροσκληρότητα Vickers ανακαλύφθηκε το 1921 ως μια εναλλακτική μέθοδος, της μεθόδου Brinell, για τον προσδιορισμό της σκληρότητας των υλικών. Η βασική αρχή της μεθόδου αυτής είναι να παρατηρήσουμε την ικανότητα του υπό εξέταση υλικού, να αντισταθεί στην πλαστική παραμόρφωση, από μια τυπική πηγή. Η ακίδα που δημιουργεί το σπάσιμο της επιφάνειας του υλικού παράγει μια αποτύπωση, σε σχήμα σταυρού ή διπλής πυραμίδας, όπως απεικονίζεται και στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 3.16.: Δημιουργία σταυρού στην επιφάνεια υλικού.

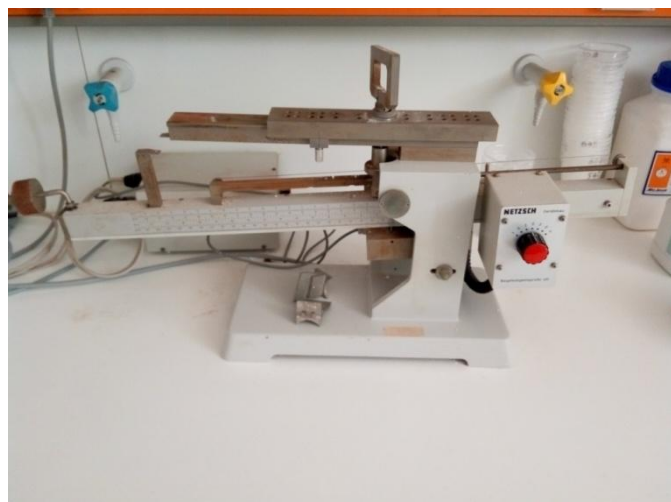
Εφόσον δημιουργηθεί ο απαιτούμενος σταυρός στην επιφάνεια του υλικού μας μετράμε πολύ προσεκτικά τα όρια της οριζόντιας και της κάθετης γραμμής, με την βοήθεια σταθερών παράλληλων γραμμών που βρίσκονται στη διόπτρα της συσκευής. Έπειτα, η συσκευή μας δίνει το αποτέλεσμα της μέτρησης. Για να γίνει σωστή προσέγγιση της μικροσκληρότητας ενός υλικού, μια μέτρηση δεν είναι αρκετή λόγω των αλλαγών που υπάρχουν από σημείο σε σημείο στην επιφάνεια του υλικού μας. Σε μεγάλα δείγματα και για ικανοποιητικές προσεγγίσεις γίνονται 50 μετρήσεις σε κάθε δείγμα, 10 μετρήσεις σε 5 σειρές. Στα δικά μας δείγματα έγιναν 6 μετρήσεις σε διάσπαρτα σημεία του υλικού.



Σχήμα 3.17.: Μηχάνημα Microhardness tester fm-700.

3.2.10 Αντοχή σε κάμψη

Τα ψαθυρά υλικά μετά από μικρή παραμόρφωση θραύονται. Σαν χαρακτηριστική τιμή δίνεται το όριο θραύσης ή αντοχή σε κάμψη. Το όριο θραύσης είναι η μέγιστη τάση κατά την οποία το δοκίμιο θραύεται. Η δοκιμή της αντοχής έγινε με την συσκευή Netzsch Biegefestigkeitsprüfer 401, η οποία φαίνεται στο σχήμα 3.18 του Εργαστηρίου Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας. Το δοκίμιο τοποθετείται στην συσκευή στηριζόμενο στα άκρα και η δύναμη εφαρμόζεται στο κέντρο του. Οι δυνάμεις που μπορούν να ασκηθούν αναλόγως το είδος του εξεταζόμενου δοκιμίου είναι της τάξεως των 20N, 40N, 80N και 240N[17].



Σχήμα 3.18.: Συσκευή Netzsch Biegefestigkeitsprüfer 401.

Ο μαθηματικός τύπος που εμπεριέχει την τάση, τις γεωμετρικές διαστάσεις του δοκιμίου και την δύναμη που ασκείται είναι ο παρακάτω:

$$\sigma = \frac{Fl}{\pi r^3}$$

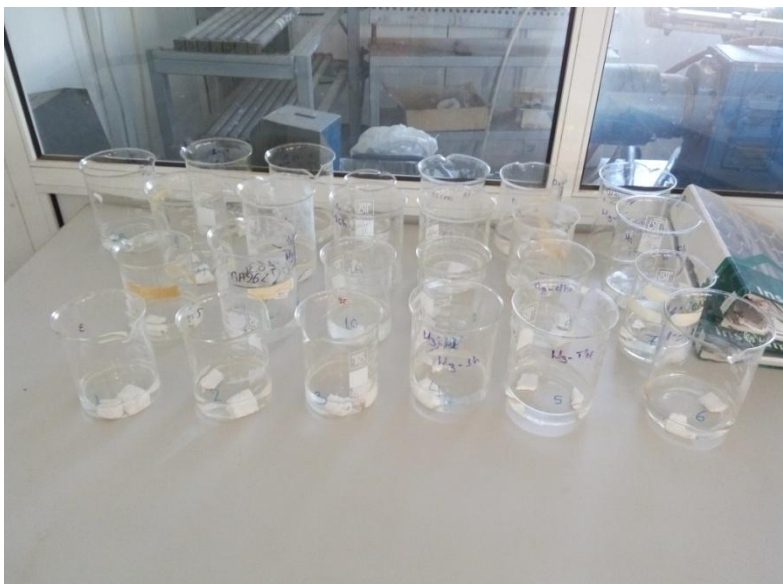
όπου:

- **σ** : είναι η τάση σε Pa
- **F** : η δύναμη σε N
- **r** : η ακτίνα σε m.

Ως μήκος l ορίζεται η απόσταση μεταξύ των σημείων στήριξης στα άκρα του δοκιμίου.

3.2.11 Μελέτη αντοχής δοκιμίων εμβαπτισμένα σε γαστρικό υγρό (Βιοαποσύνθεση).

Τα δοκίμιά μας προορίζονται για χρήση εμφυτευμάτων σε ανθρώπινους οργανισμούς. Σκοπός μας είναι να μελετήσουμε όλες τις αντοχές των δοκιμίων σε συνθήκες εντός του οργανισμού. Μια από αυτές τις συνθήκες είναι και αυτή του στομάχου. Το στομάχι περιέχει γαστρικό υγρό το οποίο είναι ιδιαίτερα διαβρωτικό (pH 1.5-3.5) και για αυτόν τον λόγο τα δοκίμια μας πρέπει να έχουν την ικανότητα να μην απορροφούν μεγάλη ποσότητα του υγρού ώστε να μην διασπώνται και να μην χάνουν την μηχανική αντοχή τους. Όπως φαίνεται στο σχήμα 3.19, κατά την διάρκεια των πειραμάτων τοποθετήθηκαν από 25 δοκίμια, 2 κομμάτια μέσα σε ογκομετρικούς κυλίνδρους. Τα κομμάτια αυτά, ένα μεγάλο και ένα μικρό, ζυγίστηκαν πριν την τοποθέτησή τους μέσα στους κυλίνδρους και κατόπιν καλύφθηκαν από ποσότητα γαστρικού υγρού αραιωμένο με νερό και αφέθηκαν. Τα μικρά κομμάτια ζυγίστηκαν ξανά μετά το πέρας 7 ημερών, ενώ τα μεγάλα μετά από 14 ημέρες. Καλύτερα θεωρούνται όσα αύξησαν λίγο το βάρος τους ή δεν το αύξησαν καθόλου. Δοκίμια στα οποία παρατηρήθηκε μεγάλη αύξηση του βάρους σημαίνει ότι υπέστησαν μεγάλη διάβρωση από το γαστρικό υγρό.



Σχήμα 3.19.: Δείγματα δοκιμίων εμβαπτισμένα στο γαστρικό υγρό.

3.2 Δεύτερο μέρος: Παρασκευή δοκιμίων με τη χρήση βρώσιμης ζελατίνης και guar gum.

Για την παρασκευή των δοκιμίων σε αυτό το στάδιο χρησιμοποιήθηκε και πάλι η μέθοδος της χύτευσης μετά από φυγοκέντρηση, απλώς ως πρόσθετα υλικά, αντί για πυριτικό νάτριο, προστέθηκαν η βρώσιμη ζελατίνη της εταιρίας Γιώτης καθώς και το guar gum, ένας πυκνωτικός παράγοντας. Τα βιοκεραμικά δείγματα σε αυτήν την ενότητα παρασκευάστηκαν στις ίδιες αναλογίες με αυτές των δοκιμίων της πρώτης ενότητας. Τα ικρίωματα που δημιουργήθηκαν μετρήθηκαν ως προς την αντοχή σε κάμψη, την μικροσκληρότητα, το πορώδες, την πυκνότητα και την υδατοαπορροφητικότητα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

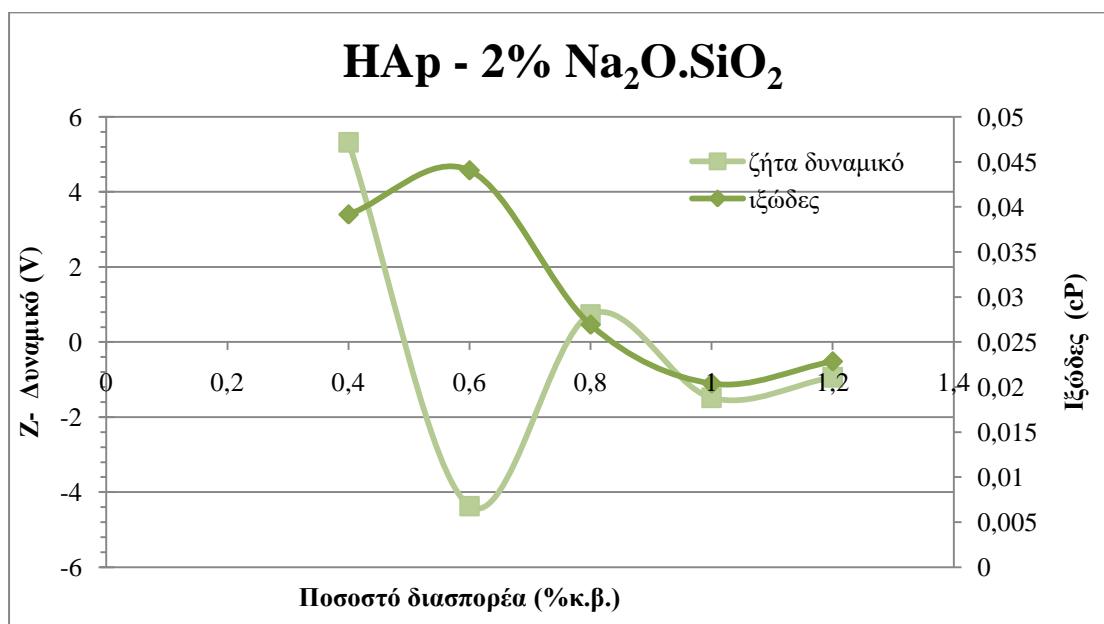
4.1 Προσδιορισμός των ιδιοτήτων των υδατικών αιωρημάτων

Στον πίνακα 4.1 παρουσιάζονται οι μετρήσεις που έγιναν στα υδατικά αιωρήματα με σκοπό τον προσδιορισμό του ιξώδους και του Z δυναμικού.

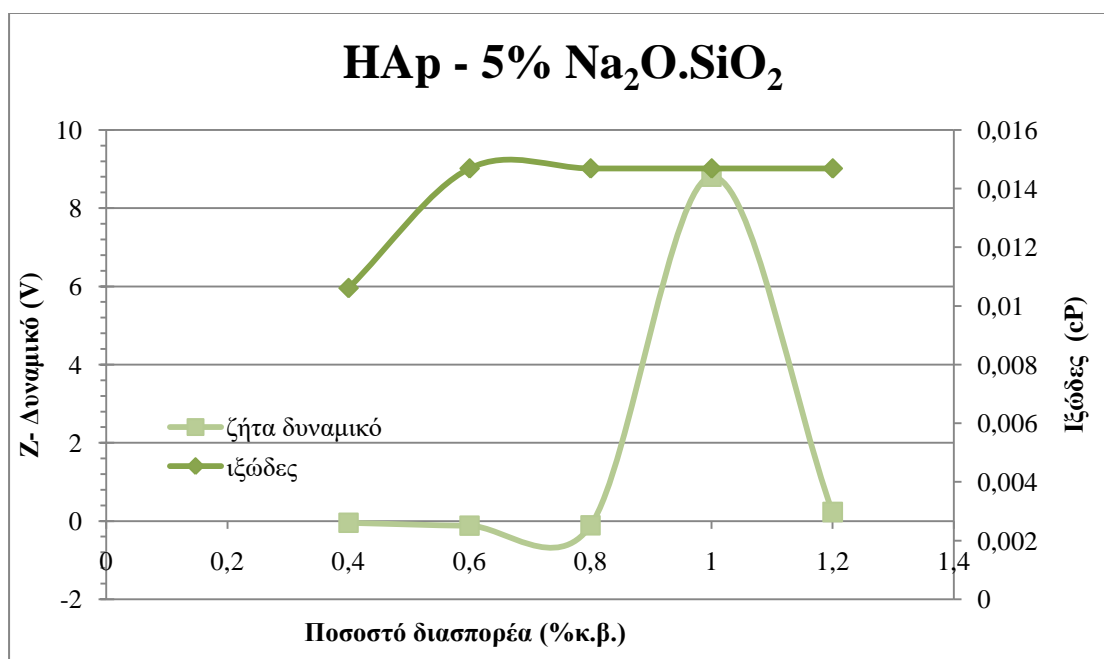
Πίνακας 4.1.:Αποτελέσματα ιξώδους και Z δυναμικού του αιωρήματος.

HAp - 2% Na ₂ O.SiO ₂			HAp -5% Na ₂ O.SiO ₂		HAp - 10% Na ₂ O.SiO ₂	
Διασπορέας (%)	Ιξώδες (cP)	ζ-δυναμικό (Volt)	Ιξώδες (cP)	ζ-δυναμικό (Volt)	Ιξώδες (cP)	ζ- δυναμικό (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

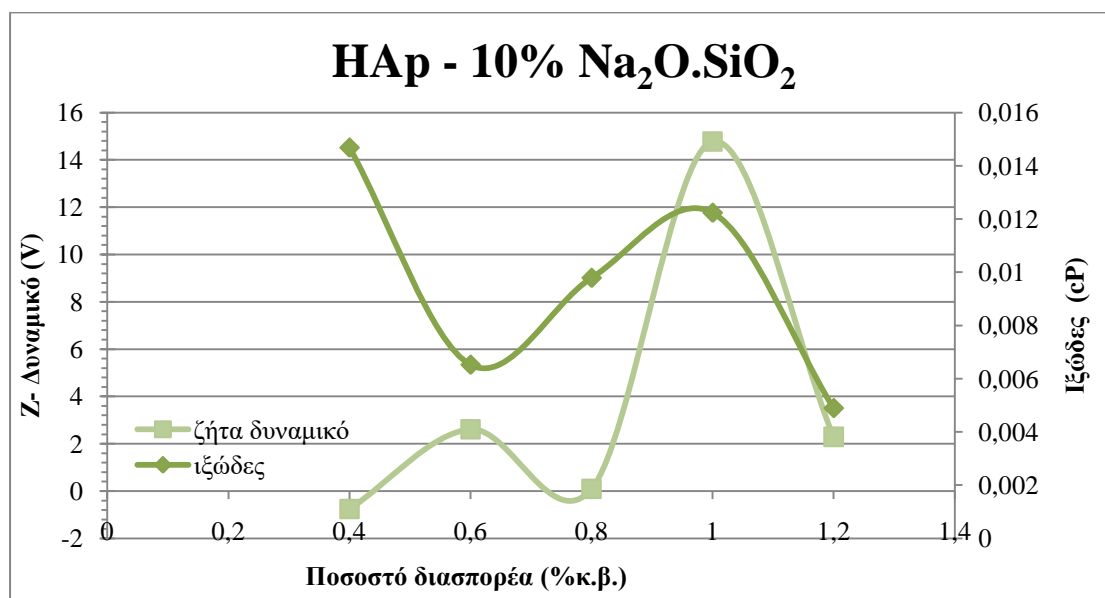
Στα σχήματα 4.1, 4.2 και 4.3 παρουσιάζονται οι τιμές του ιξώδους και του Z δυναμικού σε συνάρτηση με το ποσοστό του διασπορέα που εφαρμόστηκε για την επιλογή της κατάλληλης τιμή.



Σχήμα 4.1.: Καμπύλες ιξώδους και ζ- δυναμικού του αιωρήματος 20% HAp - 2% Na₂O.SiO₂ σε συνάρτηση με την % κ.β προσθήκη διασπορέα.



Σχήμα 4.2.: Καμπύλες ιξώδους και ζ-δυναμικού του αιωρήματος 20% HAp - 5% Na₂O.SiO₂ σε συνάρτηση με την %κ.β προσθήκη διασπορέα.



Σχήμα 4.3.: Καμπύλες ιξώδους και ζ- δυναμικού του αιωρήματος 20% HAp - 10% Na₂O.SiO₂ σε συνάρτηση με την %κ.β προσθήκη διασπορέα.

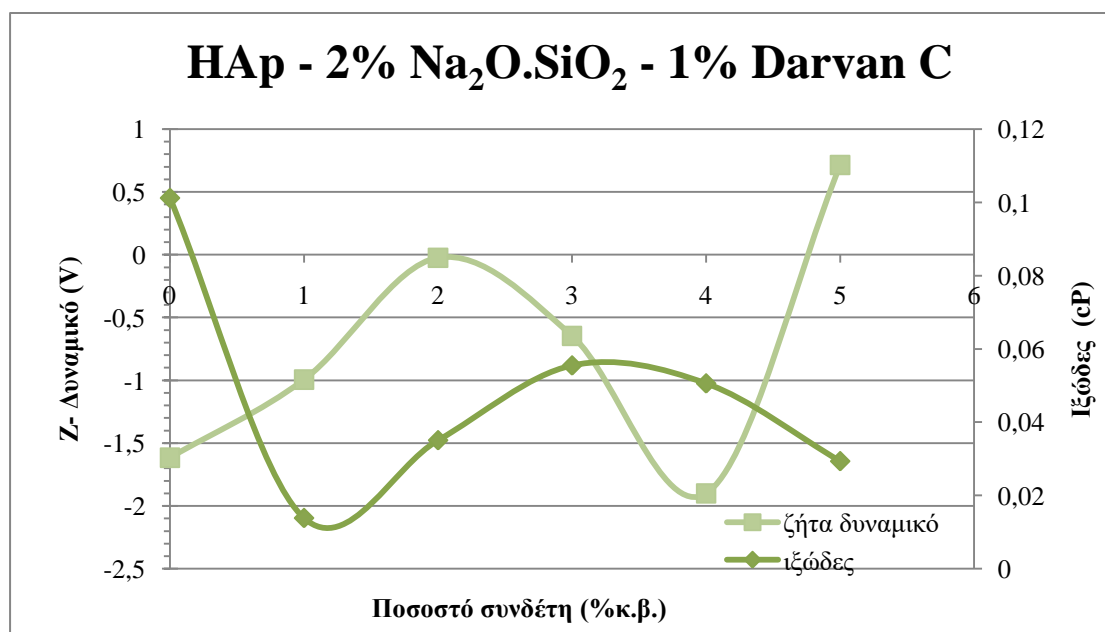
Καταλληλότερη τιμή διασπορέα είναι αυτή που θα δώσει χαμηλό ιξώδες και αυξημένες τιμές Z δυναμικού. Ικανοποιητικές ρεολογικές ιδιότητες όπως φαίνεται από τα παραπάνω διαγράμματα παρουσιάζει το ποσοστό 1% και για αυτό το λόγο επιλέγεται ως το ποσοστό διασπορέα με το οποίο θα συνεχιστεί η διαδικασία.

Έχοντας επιλέξει το καταλληλότερο ποσοστό του διασπορέα πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ιξώδους και Z-δυναμικού, οι οποίες παρουσιάζονται στον πίνακα 4.2, για την επιλογή του κατάλληλου ποσοστού συνδέτη στο αιώρημα.

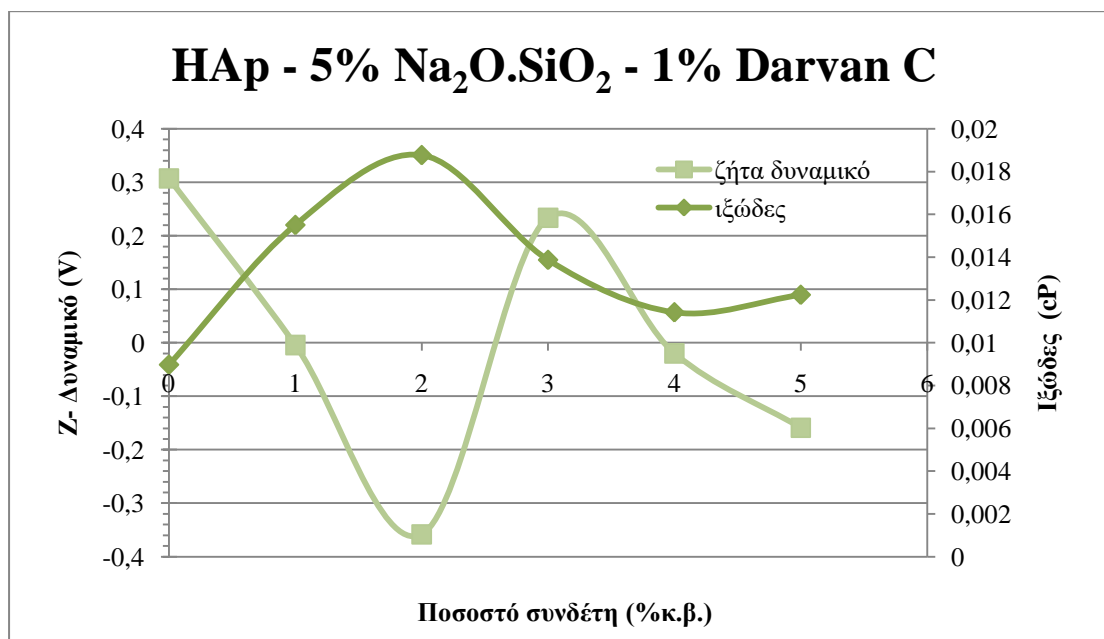
Πίνακας 4.2.: Αποτελέσματα ιξώδους και Z δυναμικού του αιωρήματος με διασπορέα 1% κ.β.

HAp 2% Na ₂ O.SiO ₂ 1% Darvan C			HAp 5% Na ₂ O.SiO ₂ 1% Darvan C		HAp 10% Na ₂ O.SiO 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

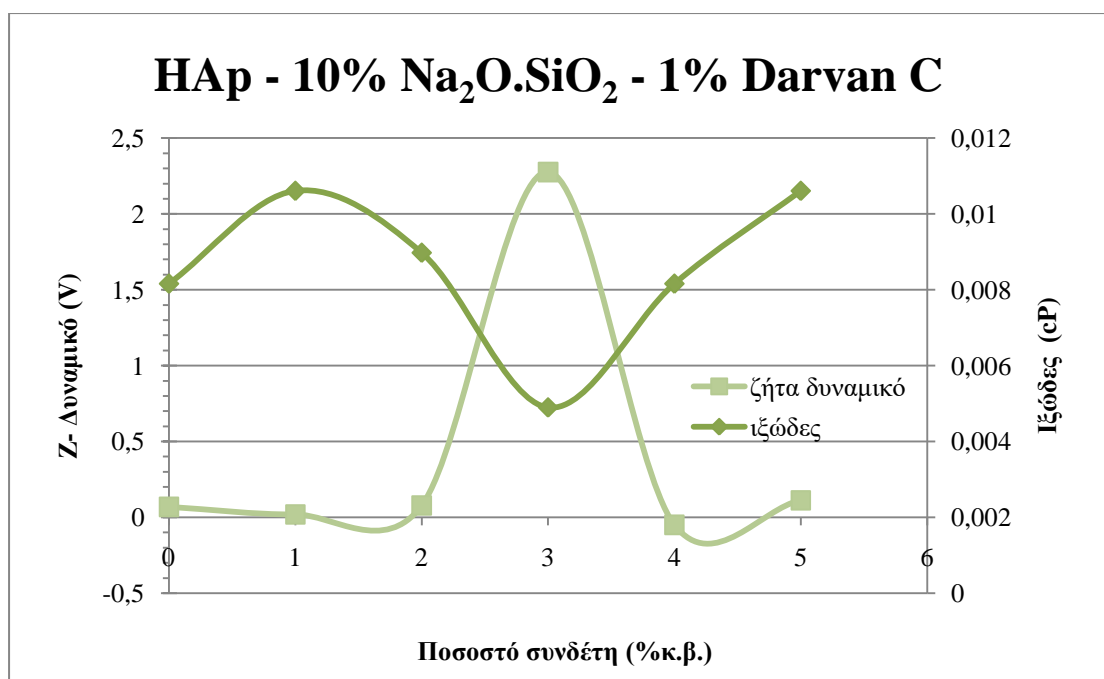
Στα σχήματα 4.4, 4.5 και 4.6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του ιξώδους και του Z-δυναμικού μετά την προσθήκη συνδέτη στο αιώρημα.



Σχήμα 4.4.: Καμπύλες ιξώδους και ζ-δυναμικού, σε συνάρτηση με την προσθήκη συνδέτη, για το αιώρημα 20% HAp - 2% Na₂O.SiO₂ με διασπορέα 1%.



Σχήμα 4.5.: Καμπύλες ιξώδους και ζ-δυναμικού, σε συνάρτηση με την προσθήκη συνδέτη για το αιώρημα 20% HAp - 5% Na₂O.SiO₂ με διασπορέα 1%.



Σχήμα 4.6.: Καμπύλες ιξώδους και ζ-δυναμικού, σε συνάρτηση με την προσθήκη συνδέτη, για το αιώρημα 20% HAp - 10% Na₂O.SiO₂ με διασπορέα 1%.

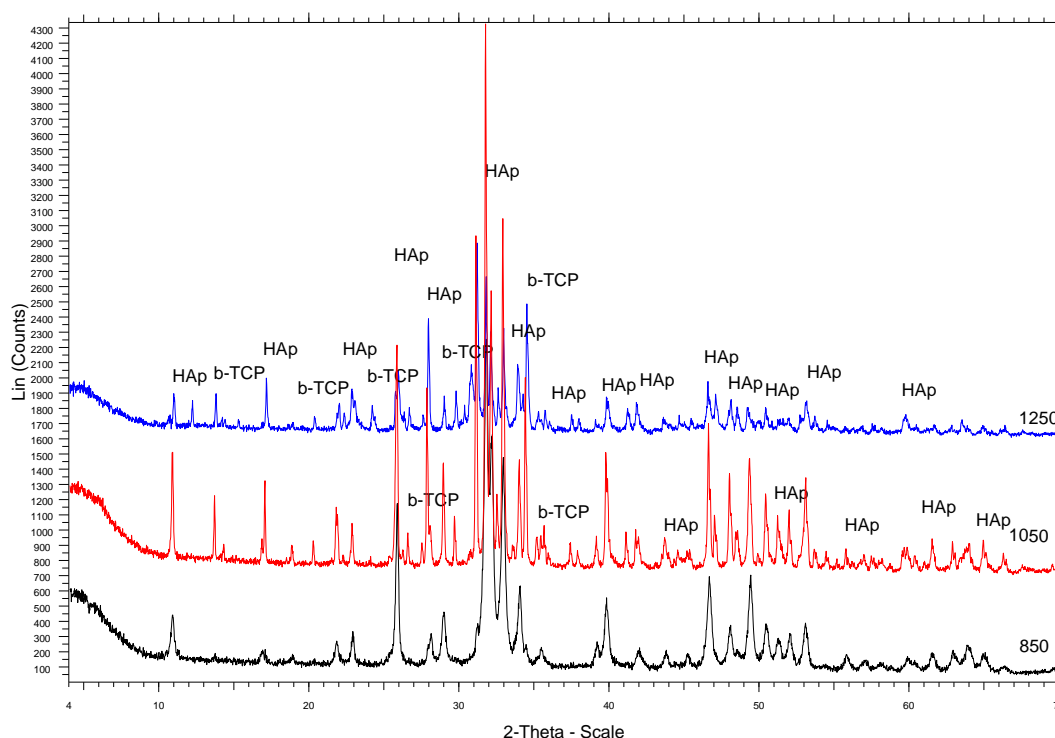
Συμφώνα με τις καμπύλες των παραπάνω διαγραμμάτων καλύτερες ρεολογικές ιδιότητες παρουσιάζουν τα δείγματα 2% Na₂O.SiO₂ με 5% συνδέτη και 5% ,10% Na₂O.SiO₂ με 3% συνδέτη.

Επομένως, οι αναλογίες των μιγμάτων που θα χρησιμοποιηθούν για την παρασκευή των κεραμικών ικριωμάτων διαμορφώνονται ως εξής:

1. 20% HAp – 2% $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ – 1% διασπορέας – 5% συνδέτης
2. 20% HAp – 5% $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ – 1% διασπορέας – 3% συνδέτης
3. 20% HAp – 10% $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ – 1% διασπορέας – 3% συνδέτης

4.2 Πρώτο μέρος: Αποτελέσματα παρασκευής ικριωμάτων με την μέθοδο της απλής χύτευσης.

4.2.1 Αποτελέσματα προσδιορισμού κρυσταλλικών φάσεων (XRD)



Σχήμα 4.7.: XRD ακτινοδιάγραμμα για το δείγμα HAp - 5% $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$.

Στο σχήμα 4.7 παρατηρείται το ακτινοδιάγραμμα για το δείγμα υδροξυαπατίτη με την προσθήκη 5% πυριτικού νατρίου και στις 3 θερμοκρασίες έψησης. Από το σχήμα μπορεί να παρατηρηθεί ότι η βασική φάση που επικρατεί είναι αυτή του υδροξυαπατίτη. Σε θερμοκρασίες άνω των 1100 °C σχηματίζεται και η μορφή β-TCP (tricalcium phosphate). Το φωσφορικό ασβέστιο είναι άλας ασβεστίου του φωσφορικού οξέος και αποτελεί ένα από τα κυριότερα προϊόντα καύσης των οστών. Η μορφή αυτή είναι δευτερεύουσα που δημιουργείται μόνο σε αρκετά υψηλές θερμοκρασίες και είναι περίπου 1,3 φορές πιο σκληρή από τον υδροξυαπατίτη[20], πράγμα που προμηνύει την σκληρότητα των δοκιμών που έχουν ψηθεί σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 1100 °C. Λόγω της ύπαρξης μόνο υδροξυαπατίτη στο ακτινοδιάγραμμα και της φάσης β-TCP, γίνεται κατανοητό ότι τα πρόσθετα υλικά του μίγματος (διασπορέας, συνδέτης και πυριτικό νάτριο) κατά την καύση απομακρύνονται και έτσι δεν επηρεάζουν τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής σύστασης του υπό μελέτη υλικού και διατηρείται η καθαρότητα του βασικού υλικού,

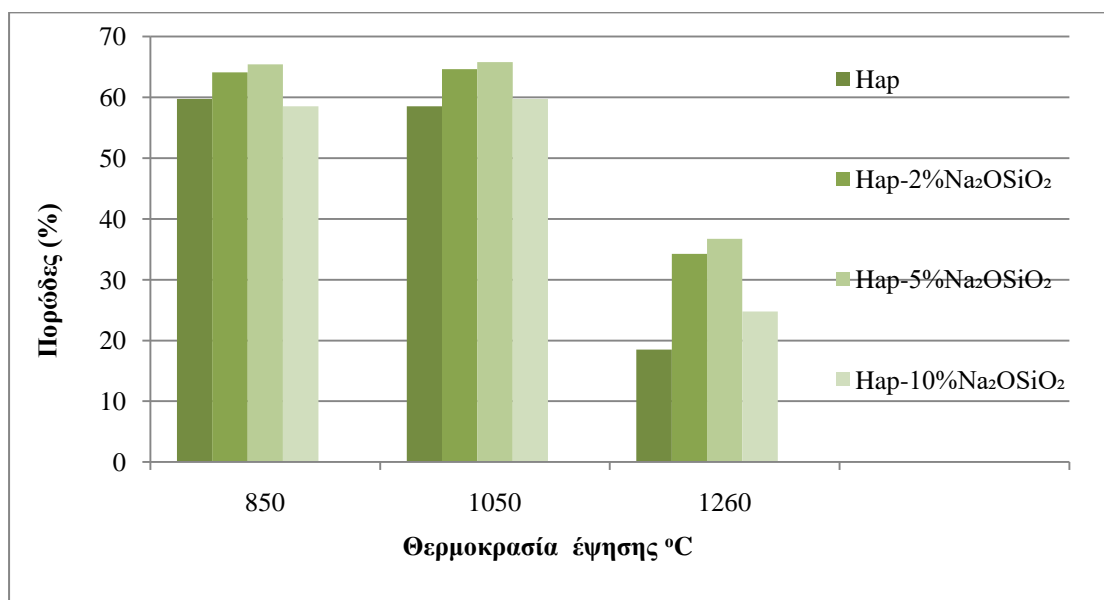
δηλαδή του HAp το οποίο αναφέρεται και σε παρόμοιες έρευνες που έχουν λάβει χώρα.[21,22].

4.2.2 Πορώδες-Πυκνότητα-Υδατοαπορροφητικότητα

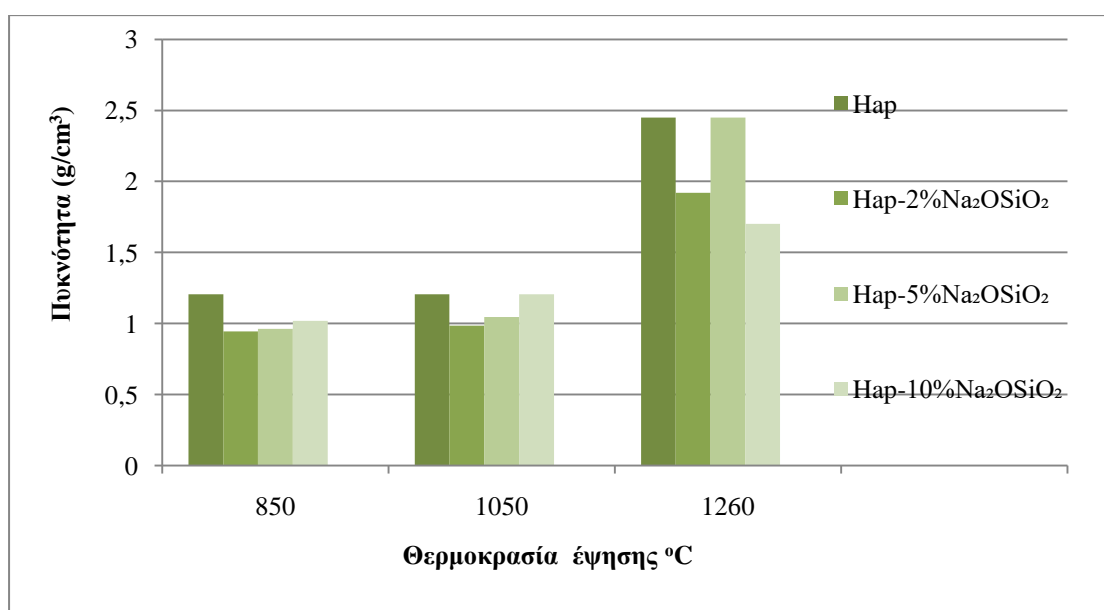
Στον πίνακα 4.3 παρουσιάζονται οι τιμές του πορώδους, της πυκνότητας και της υδατοαπορροφητικότητας και για τις 3 θερμοκρασίες έψησης. Τα αποτελέσματα απεικονίζονται στα σχήματα 4.8, 4.9 και 4.10 σε συνάρτηση με τις θερμοκρασίες έψησης.

Πίνακας 4.3.: Αποτελέσματα πορώδους, πυκνότητας και υδατοαπορροφητικότητας των κεραμικών ικτριωμάτων στους 850 °C, 1050 °C και 1260 °C.

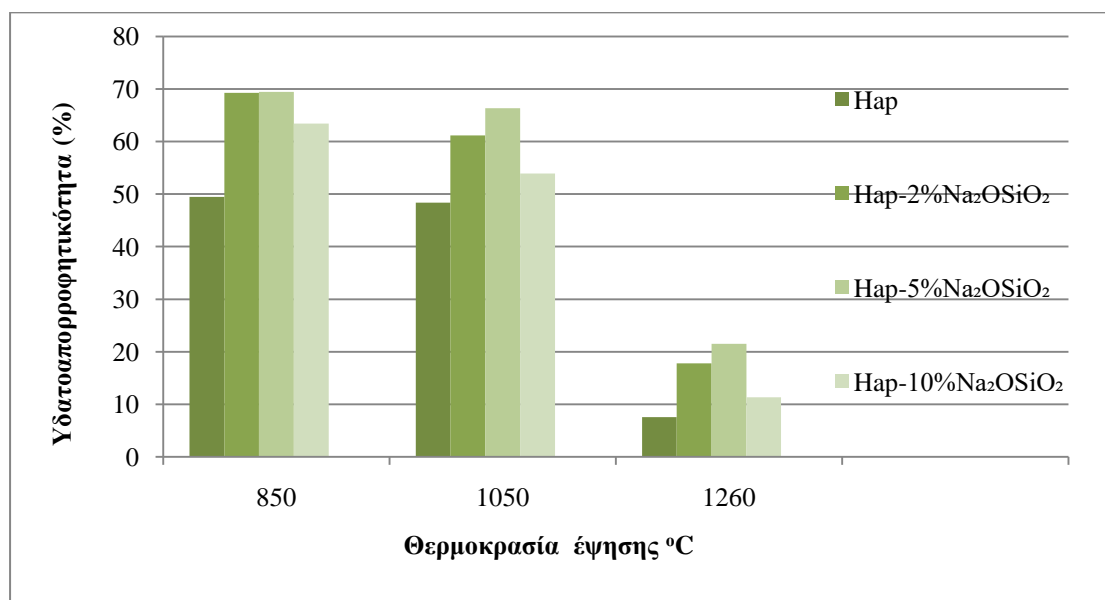
Θερμοκρασία έψησης (°C)	Δείγμα	Πορώδες (%)	Πυκνότητα (g/cm ³)	Υδατοαπορροφητικότητα (%)	Θερμοκρασία H ₂ O (°C)
850	πρότυπο	59.7(±0.7)	1.2 (±0.1)	49.5 (±0.8)	23
	HAp 2% Na₂O.SiO₂	64.1(±0.4)	0.9 (±0.3)	69.3 (±0.4)	23
	HAp 5% Na₂O.SiO₂	65.4(±0.8)	0.9 (±0.1)	69.5 (±0.7)	23
	HAp 10% Na₂O.SiO₂	58.5(±2.3)	1.1 (±0.4)	63.4 (±0.3)	23
1050	πρότυπο	58.5(±0.8)	1.2 (±0.1)	48.4 (±1.1)	21
	HAp 2% Na₂O.SiO₂	64.6(±1.1)	1 (±0.2)	61.2 (±2.1)	21
	HAp 5% Na₂O.SiO₂	65.7(±0.3)	1.1 (±0.1)	66.9 (±0.8)	21
	HAp 10% Na₂O.SiO₂	59.7(±2.7)	1,2 (±0.3)	53.9 (±1.1)	21
1260	πρότυπο	18.5(±0.4)	2.5 (±0.6)	7.5 (±0.4)	21
	HAp 2% Na₂O.SiO₂	34.2(±0.9)	1.9 (±0.3)	17.8 (±0.9)	21
	HAp 5% Na₂O.SiO₂	36.7(±0.3)	2.4 (±0.3)	21.5 (±0.4)	21
	HAp 10% Na₂O.SiO₂	24.8(±0.8)	1.7 (±0.1)	11.4 (±0.8)	21



Σχήμα 4.8.: Μεταβολή του πορώδους των κεραμικών ικριωμάτων, σε συνάρτηση με την θερμοκρασία έψησης, για τις τέσσερις συστάσεις που μελετήθηκαν.



Σχήμα 4.9.: Μεταβολή της πυκνότητας των κεραμικών ικριωμάτων, σε συνάρτηση με την θερμοκρασία έψησης, για τις τέσσερις συστάσεις που μελετήθηκαν.



Σχήμα 4.10.: Μεταβολή της υδατοαπορροφητικότητας των κεραμικών ικριωμάτων, σε συνάρτηση με την θερμοκρασία έψησης για τις τέσσερις συστάσεις που μελετήθηκαν.

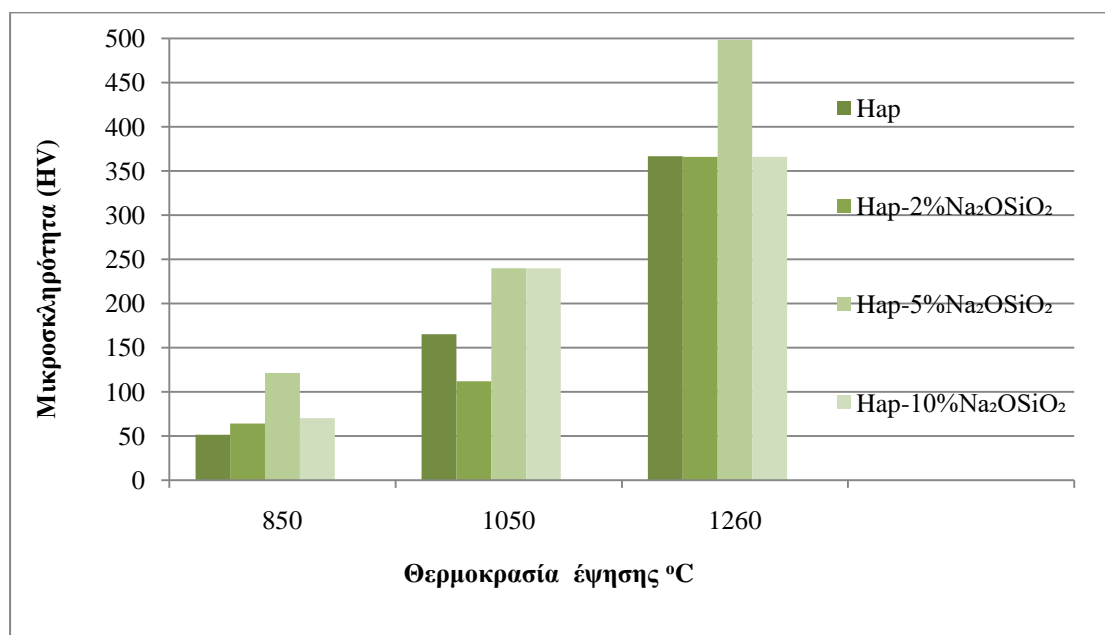
Στο σχήμα 4.8 παρατηρείται ότι στους 1260 °C το πορώδες και για τις 4 διαφορετικές συστάσεις παρουσιάζει πολύ χαμηλές τιμές σε σχέση με τις 2 μικρότερες θερμοκρασίες. Για την ίδια θερμοκρασία στο σχήμα 4.9 της πυκνότητας και οι 4 συστάσεις παρουσιάζουν καλύτερα αποτελέσματα, ενώ και στο 4.10 η υδατοαπορροφητικότητα στους 1260 °C είναι πολύ χαμηλότερη από αυτήν των άλλων 2 θερμοκρασιών έψησης. Όσο μεγαλύτερη είναι η θερμοκρασία έψησης τα δοκίμια γίνονται πιο συμπαγή λόγω της πυροσυσσωμάτωσης, με αποτέλεσμα το πορώδες να είναι ελάχιστο, η πυκνότητα πολύ υψηλή και η υδατοαπορροφητικότητα χαμηλή. Η αύξηση της πυκνότητας οφείλεται στην μείωση του ιξώδους του πυριτικού νατρίου με αύξηση της θερμοκρασίας, όπως αναφέρεται σε σχετική έρευνα[23]. Επίσης, σύμφωνα με την ίδια βιβλιογραφία, σε θερμοκρασία 1100 °C- 1200 °C, η πυκνότητα των ικριωμάτων υδροξυαπατίτη κυμαίνεται μεταξύ $2.58 \pm 0.03 \text{ g/cm}^3$ και $2.64 \pm 0.02 \text{ g/cm}^3$. Από τα αποτελέσματα παρατηρείται ότι και το πρότυπο και το δείγμα HAp- 5% Na₂O.SiO₂ στην θερμοκρασία των 1260 °C, παρουσιάζουν πυκνότητα $2.5 \pm 0.6 \text{ g/cm}^3$ και $2.4 \pm 0.3 \text{ g/cm}^3$ αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές είναι μέσα στα όρια αυτών που υποδεικνύει η βιβλιογραφία.

4.2.3 Μικροσκληρότητα

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι τιμές της μικροσκληρότητας για τα κεραμικά ικρίωματα που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο, σε όλες τις θερμοκρασίες και σε όλες τις αναλογίες των μειγμάτων. Στο σχήμα 4.11 απεικονίζεται η μικροσκληρότητα σε συνάρτηση με τις τρεις θερμοκρασίες έψησης.

Πίνακας 4.4.: Αποτελέσματα της μικροσκληρότητας των κεραμικών ικριωμάτων.

Δείγμα	T(°C)	ΜΕΣΗ ΤΙΜΗ (HV)
ΠΡΟΤΥΠΟ	850	51.4 (±2.1)
	1050	165.1 (±1.7)
	1260	366.4 (±0.4)
HAp- 2% Na₂O.SiO₂	850	63.9 (±0.9)
	1050	111.8 (±1.3)
	1260	365.8 (±3.1)
HAp- 5% Na₂O.SiO₂	850	121.1 (±0.7)
	1050	239.7 (±2.0)
	1260	498,2 (±1.9)
HAp – 10% Na₂O.SiO₂	850	70,1 (±0.4)
	1050	239,7 (±3.1)
	1260	365,8 (±2.2)



Σχήμα 4.11.: Μεταβολή της μικροσκληρότητας των κεραμικών ικριωμάτων, σε συνάρτηση με την θερμοκρασία έψησης, για τις τέσσερις συστάσεις που μελετήθηκαν.

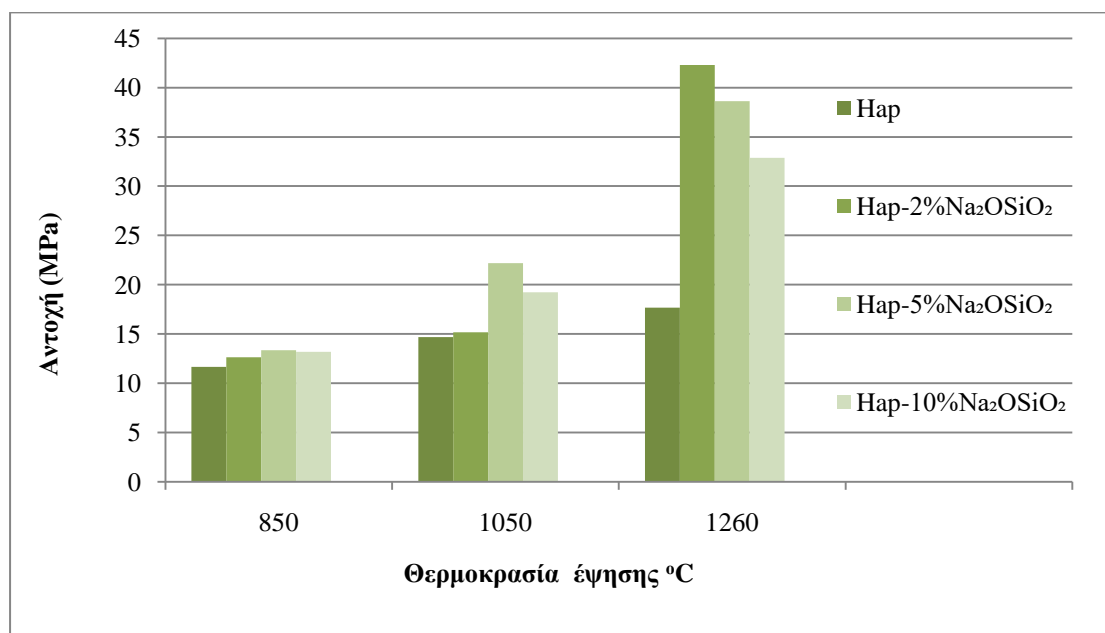
Στην υψηλότερη θερμοκρασία, των 1260 °C, από τα προηγούμενα αποτελέσματα παρατηρήθηκε πολύ χαμηλό πορώδες και υψηλές τιμές πυκνότητας στις 4 συστάσεις των ικριωμάτων. Τα αποτελέσματα αυτά οδηγούν επίσης, σε υψηλές τιμές μικροσκληρότητας, όπως αποδεικνύεται και στο σχήμα 4.11. Σε σχετική έρευνα[20], όπου μελετήθηκε η μικροσκληρότητα δοκιμίων τα οποία αποτελούνται από την ανάμιξη υδροξυαπατίτη και βιοενεργού γυαλιού(CaO, MgO) αναφέρεται ότι σε θερμοκρασίες έψησης 1250 °C έως και 1300 °C οι τιμές της μικροσκληρότητας κυμαίνονται από 372 ± 32 HV μέχρι 579 ± 28 HV. Παρατηρείται λοιπόν ότι τα αποτελέσματα της μικροσκληρότητας στην θερμοκρασία των 1260 °C είναι μέσα στα όρια της αντίστοιχης έρευνας, πράγμα που αποδεικνύει την ορθότητα των πειραματικών μετρήσεων και των αποτελεσμάτων. Μεγαλύτερη τιμή μικροσκληρότητας παρουσίασε το δείγμα HAp-5% Na₂O.SiO₂, 498,2 HV. Η μειωμένη τιμή της μικροσκληρότητας στο δείγμα HAp- 10%Na₂O.SiO₂ αποδίδεται βάσει της βιβλιογραφίας[24] στην αύξηση του υπολειμματικού πορώδους.

4.2.4 Αντοχή σε κάμψη

Στον πίνακα 4.5 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της αντοχής των ικριωμάτων σε κάμψη. Για κάθε δείγμα πραγματοποιήθηκαν 5 μετρήσεις και οι τιμές του πίνακα αποτελούν την μέση τιμή των μετρήσεων αυτών. Στο σχήμα 4.12 παριστάνονται γραφικά οι τιμές της αντοχής σε συνάρτηση με την θερμοκρασία έψησης.

Πίνακας 4.5.: Αποτελέσματα της αντοχής σε κάμψη των κεραμικών ικριωμάτων.

Δείγμα	T (°C)	ΜΕΣΗ ΤΙΜΗ (MPa)
Πρότυπο ΗΑρ	850	11.66 (±0.3)
	1050	14.68 (±0,7)
	1260	17.68 (±1.0)
ΗΑρ-2% Na₂O.SiO₂	850	12.63 (±0.2)
	1050	15.17 (±1.1)
	1260	42.28 (±3.0)
ΗΑρ-5% Na₂O.SiO₂	850	13.34 (±0,9)
	1050	22.18 (±0,9)
	1260	38.63 (±2.0)
ΗΑρ-10% Na₂O.SiO₂	850	13.19 (±0.6)
	1050	19.24 (±0,2)
	1260	32.89 (±1.3)



Σχήμα 4.12.: Μεταβολή της αντοχής σε κάμψη των κεραμικών ικριωμάτων σε συνάρτηση με την θερμοκρασία έψησης.

Στο σχήμα 4.12 μπορεί κανείς να παρατηρήσει ότι η αντοχή των δειγμάτων στους 1260 °C είναι αρκετά μεγαλύτερη από τα υπόλοιπα αποτελέσματα στις μικρότερες θερμοκρασίες. Βέβαια, παρατηρείται και μεγάλη απόκλιση μεταξύ της αντοχής του πρότυπου δείγματος και των δειγμάτων με την προσθήκη πυριτικού νατρίου. Παρόλα αυτά η τιμή του προτύπου στους 1260 °C είναι περίπου 18 MPa, σε αντίθεση με τις θερμοκρασίες των 850 °C και 1050 °C, όπου οι τιμές είναι 11 MPa και 14 MPa αντίστοιχα.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [19], τα αποτελέσματα της μικροσκληρότητας και της αντοχής στους 1260 °C, αντανakλούν την παρουσία δύο σημαντικών παραμέτρων, το χαμηλό ποσοστό πορώδους και την παρουσία της σκληρής φάσης β- TCP η οποία προέκυψε από την διαδικασία προσδιορισμού κρυσταλλικών φάσεων.

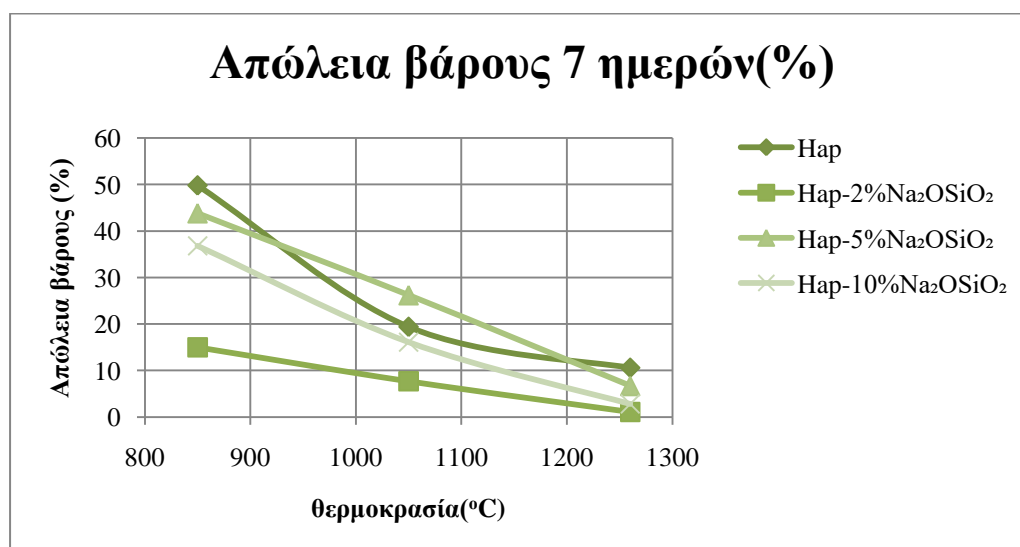
Τα βιοκεραμικά ικριώματα για να καταστούν εμφυτεύσιμα και να χρησιμοποιηθούν στην αντικατάσταση οστών πρέπει να πληρούν ορισμένες προϋποθέσεις. Αρχικά η πυκνότητα του σώματος πρέπει να είναι αυξημένη ώστε να δημιουργείται μια συμπαγής μάζα. Επίσης, το πορώδες χρειάζεται να είναι σχετικά χαμηλό και η μικροσκληρότητα και η αντοχή να παρουσιάζουν μεγάλες τιμές ώστε να αποδεικνύεται η ισχυρότητα του εμφυτεύματος. Από τα παραπάνω πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στα ικριώματα με συνδετικό υλικό το πυριτικό νάτριο, οι τιμές παρουσιάζονται ικανοποιητικές, σύμφωνα και με σχετικές έρευνες που έχουν λάβει χώρα και που έχουν αναφερθεί παραπάνω.

4.2.5 Βιοαποσύνθεση

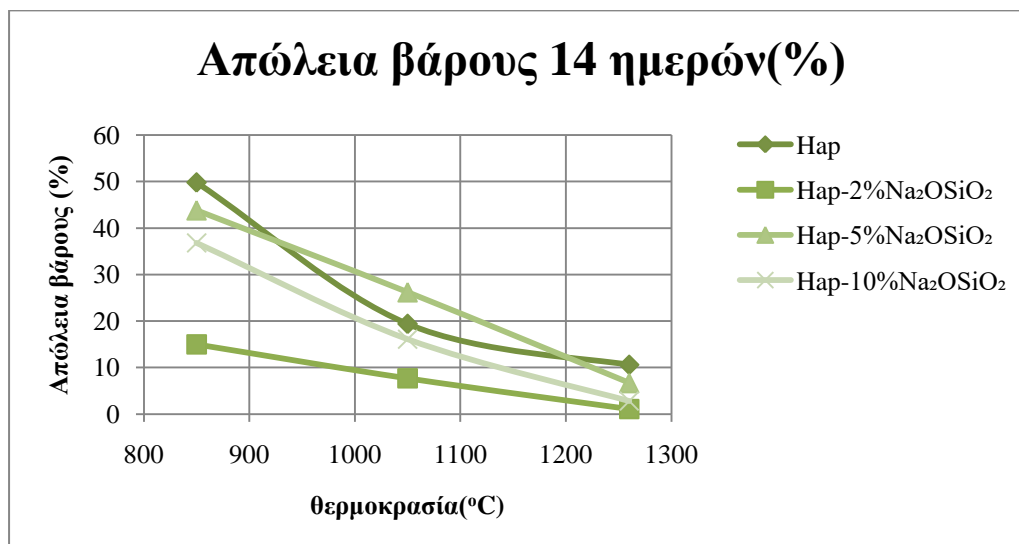
Στον πίνακα 4.6 που ακολουθεί, παρουσιάζεται η απώλεια βάρους των δειγμάτων για 7 και 14 ημέρες εμφύσεως σε γαστρικό υγρό. Στα σχήματα 4.13 και 4.14 απεικονίζονται γραφικά οι τιμές σε συνάρτηση με την θερμοκρασία έψησης.

Πίνακας 4.6.: Αποτελέσματα της απώλειας βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας, μετά από εμβάπτιση σε γαστρικό υγρό για 7 και 14 ημέρες.

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



Σχήμα 4.13.: Μεταβολή της απώλειας βάρους των κεραμικών ικτριωμάτων, σε συνάρτηση με την θερμοκρασία, μετά από εμβάπτιση 7 ημερών εντός του γαστρικού υγρού.



Σχήμα 4.14.: Μεταβολή της απώλειας βάρους των κεραμικών ικριωμάτων, σε συνάρτηση με την θερμοκρασία, μετά από εμβάπτιση 14 ημερών εντός του γαστρικού υγρού.

Στα παραπάνω διαγράμματα παρουσιάζονται οι απώλειες βάρους που προέκυψαν από την εμβάπτιση των κεραμικών δοκιμίων στο γαστρικό υγρό. Μικρότερες απώλειες βάρους παρουσίασαν τα δοκίμια HAp - 2 % Na₂O.SiO₂ και HAp - 10 % Na₂O.SiO₂ στην θερμοκρασία των 1260 °C. Τα αποτελέσματα του δείγματος HAp – 5 % Na₂O.SiO₂ ίσως οφείλονται σε λάθος της πειραματικής διαδικασίας διότι σύμφωνα με την βιβλιογραφία[23], όσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό του πυριτικού νατρίου, τόσο μικρότερος είναι ο ρυθμός που αποδομείται το υλικό.

Όσο μεγαλύτερη είναι η θερμοκρασία έψησης τόσο λιγότερο αποσυντίθενται τα δείγματα κατά την διάβρωση από το γαστρικό υγρό. Αυτό αναφέρεται και στην βιβλιογραφία[25] λέγοντας ότι μετά από 14 ημέρες αποσύνθεσης δειγμάτων υδροξυαπατίτη σε γαστρικό υγρό οι επιφάνειες των ικριωμάτων μελετήθηκαν στο μικροσκόπιο. Αυτό που παρατηρήθηκε ήταν η δημιουργία 4 σχημάτων αποσύνθεσης του υλικού, νιφάδες, ράβδοι, μπάρες και κύβοι. Οι νιφάδες παρατηρήθηκαν μόνο στα δοκίμια που είχαν ψηθεί στην θερμοκρασία των 1200 °C. Οι υπόλοιποι 3 σχηματισμοί παρατηρήθηκαν σε δοκίμια που είχαν ψηθεί σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και το υλικό αποσυντέθηκε σε μεγαλύτερα κομμάτια από τις νιφάδες.

4.3 Δεύτερο μέρος: Προσδιορισμός των ιδιοτήτων των κεραμικών ικριωμάτων με την προσθήκη guar gum και βρώσιμης ζελατίνης

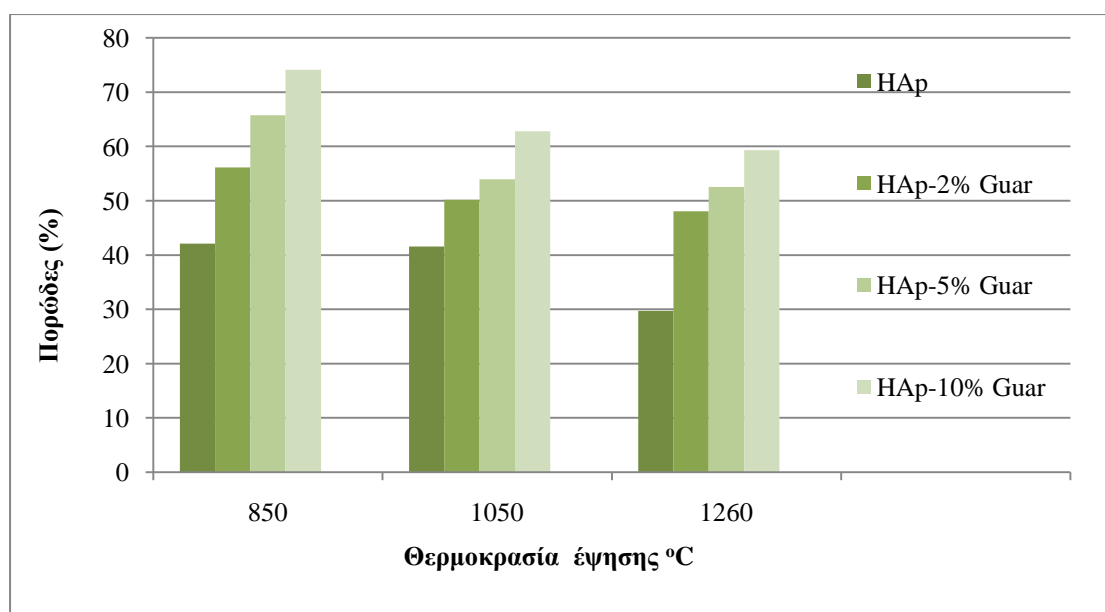
4.3.1 Αποτελέσματα μετρήσεων με την προσθήκη του guar gum

4.3.1.1 Πορώδες- Πυκνότητα- Υδατοαπορροφητικότητα

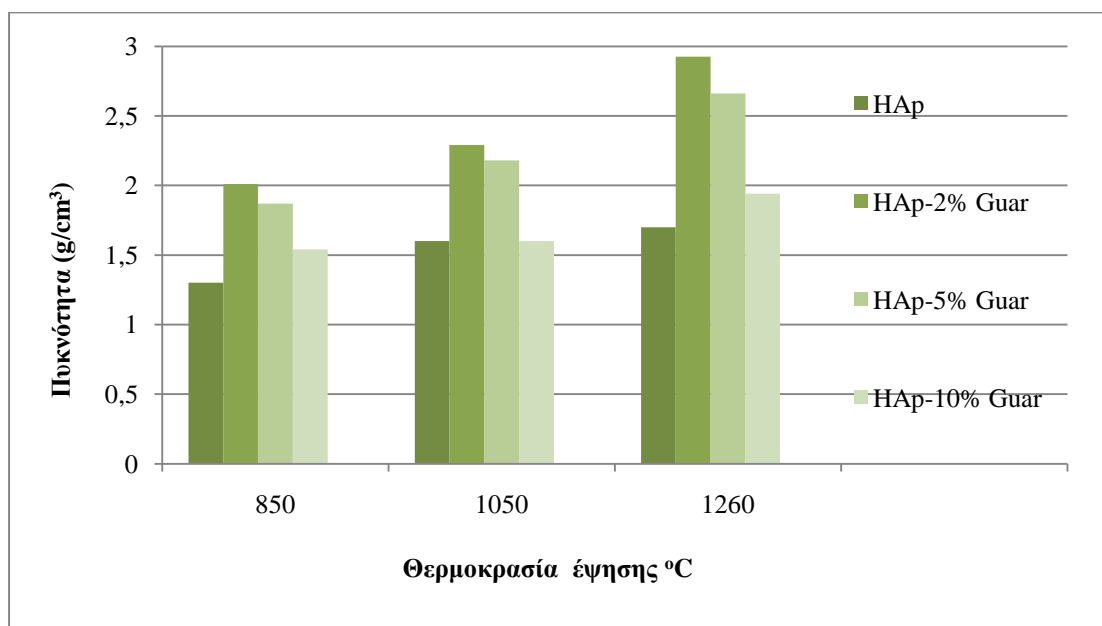
Στον πίνακα 4.7 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του πορώδους, της πυκνότητας και της υδατοαπορροφητικότητας και στις 3 θερμοκρασίες έψησης. Στα σχήματα 4.15, 4.16 και 4.17 απεικονίζονται γραφικά οι τιμές των μετρήσεων σε συνάρτηση με τις 3 θερμοκρασίες.

Πίνακας 4.7.: Αποτελέσματα πορώδους, πυκνότητας και υδατοαπορροφητικότητας για τα κεραμικά ικρίωματα με guar gum στους 850 °C, 1050 °C και 1260 °C.

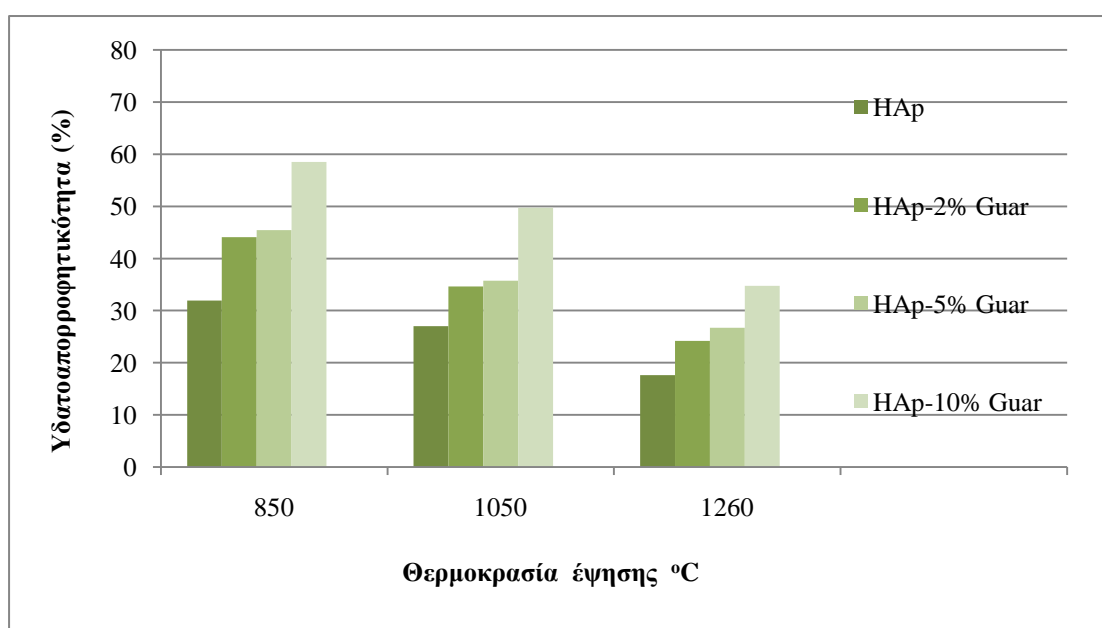
Δείγμα	Θερμοκρασία (°C)	Πορώδες (%)	Πυκνότητα (g/cm ³)	Υδατοαπορροφητικότητα (%)
πρότυπο ΗΑρ	850	42.1	1.3	31.9
	1050	41.6	1.6	27
	1260	29.7	1.7	17.6
ΗΑρ - 2% Guar	850	56.12	2.01	44.09
	1050	50.18	2.29	34.63
	1260	48.06	2.93	24.22
ΗΑρ - 5% Guar	850	65.72	1.87	45.4
	1050	53.96	2.18	35.76
	1260	52.52	2.66	26.7
ΗΑρ - 10% Guar	850	74.14	1.54	58.5
	1050	62.81	1.6	49.72
	1260	59.31	1.94	34.76



Σχήμα 4.15.: Μεταβολή του πορώδους των κεραμικών ικριωμάτων, σε συνάρτηση με την θερμοκρασία έψησης με τη χρήση guar gum.



Σχήμα 4.16.: Μεταβολή της πυκνότητας των κεραμικών ικριωμάτων, σε συνάρτηση με την θερμοκρασία, με τη χρήση guar gum.



Σχήμα 4.17.: Μεταβολή της υδατοαπορροφητικότητας των κεραμικών ικριωμάτων, σε συνάρτηση με την θερμοκρασία, με τη χρήση guar gum.

Όπως παρατηρείται από τα παραπάνω διαγράμματα τα καλύτερα αποτελέσματα εμφανίζονται στην θερμοκρασία των 1260 °C. Παρόλα αυτά, παρατηρείται μεγάλη απόκλιση στις τιμές σε σχέση με τα δείγματα που είχαν προσθήκη πυριτικού νατρίου. Για παράδειγμα το δείγμα με 5% προσθήκη πυριτικού νατρίου και guar gum παρουσιάζει αύξηση του πορώδους κατά 43.1%, αύξηση της υδατοαπορροφητικότητας κατά 24.1% καθώς και μικρή αύξηση στην πυκνότητα κατά 10.8%.

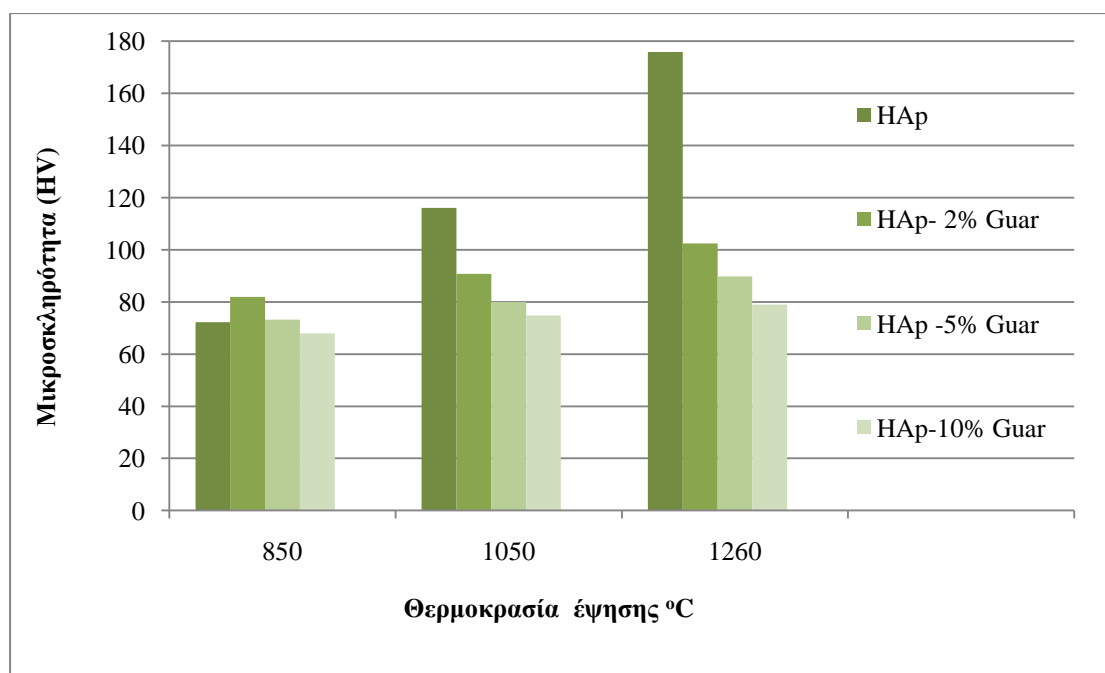
Σε σχετική έρευνα[26], πραγματοποιήθηκε η μίξη του υδροξυαπατίτη με guar gum και παράχθηκαν δοκίμια με την διαδικασία της εξώθησης. Στα δοκίμια αυτά έγινε μέτρηση του πορώδους η οποία ήταν $46.5 \pm 1.2\%$, τιμή πολύ κοντινή στην μέτρηση του δείγματος HAp- 2% Guar, 48.06%.

4.3.1.2 Μικροσκληρότητα

Στον πίνακα 4.8 παρουσιάζονται οι τιμές της μικροσκληρότητας για τα ικρίωματα με την προσθήκη του guar gum. Επίσης, στο σχήμα 4.18 εμφανίζονται γραφικά τα αποτελέσματα της μικροσκληρότητας σε συνάρτηση με την θερμοκρασία.

Πίνακας 4.8.: Αποτελέσματα της μικροσκληρότητας για τα κεραμικά ικρίωματα με guar gum.

Δείγμα	T (°C)	HV
πρότυπο HAp	850	72.2(± 1.4)
	1050	116.1(± 0.4)
	1260	175.8(± 2.0)
HAp - 2% Guar	850	81.96(± 1.2)
	1050	90.75(± 1.1)
	1260	102.48(± 0.9)
HAp - 5% Guar	850	73.17(± 0.2)
	1050	79.9(± 2.0)
	1260	89.81(± 3.9)
HAp – 10% Guar	850	67.93(± 1.0)
	1050	74.76(± 1.5)
	1260	78.98(± 3.2)



Σχήμα 4.18.: Μεταβολή της μικροσκληρότητας των κεραμικών ικρίωμάτων, σε συνάρτηση με την θερμοκρασία, με τη χρήση guar gum.

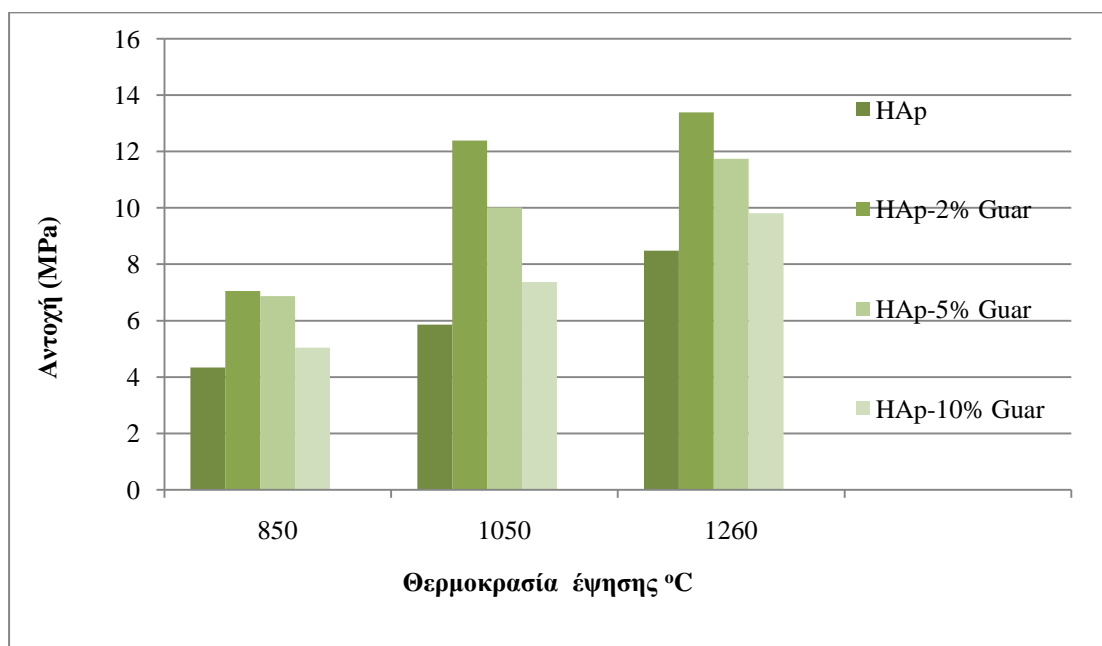
Από το διάγραμμα 4.18 συμπεραίνεται ότι μεγαλύτερη μικροσκληρότητα εμφανίζουν τα δείγματα τα οποία έχουν ψηθεί στην θερμοκρασία των 1260 °C. Εάν όμως γίνει σύγκριση των αποτελεσμάτων με εκείνων των δειγμάτων με πυριτικό νάτριο παρατηρείται μεγάλη πτώση της μικροσκληρότητας, ειδικά στα δείγματα με 5% πυριτικό νάτριο και 5% guar gum όπου υπάρχει μείωση στην μικροσκληρότητα κατά 81,9%.

4.3.1.3 Αντοχή σε κάμψη

Στον πίνακα 4.9 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μέσων τιμών των μετρήσεων της αντοχής για κάθε δείγμα, σε όλες τις θερμοκρασίες έψησης. Στο σχήμα 4.19 παρουσιάζονται γραφικά τα αποτελέσματα σε συνάρτηση με την θερμοκρασία.

Πίνακας 4.9.: Αποτελέσματα της αντοχής σε κάμψη για κεραμικά ικρίωματα με guar gum.

Δείγμα	T (°C)	ΜΕΣΗ ΤΙΜΗ MPa (±0.6)
Πρότυπο HAp	850	4.34
	1050	5.86
	1260	8.48
HAp-2% Guar	850	7.05
	1050	12.39
	1260	13.39
HAp-5% Guar	850	6.87
	1050	10.01
	1260	11.74
HAp- 10% Guar	850	5.04
	1050	7.37
	1260	9.81



Σχήμα 4.19.: Μεταβολή της αντοχής σε κάμψη των κεραμικών ικριωμάτων, σε συνάρτηση με την θερμοκρασία, με τη χρήση guar gum.

Στο παραπάνω διάγραμμα παρατηρείται μεγαλύτερη αντοχή στην κάμψη στα δείγματα τα οποία ψήθηκαν στην θερμοκρασία των 1260 °C. Καλύτερη τιμή παρουσίασε το δείγμα HAp- 2% Guar, το οποίο όμως σε σχέση με το αντίστοιχο δείγμα με προσθήκη πυριτικού νατρίου έχει υποστεί πτώση στην αντοχή του κατά 68.3%.

Με βάση τα αποτελέσματα, όπως ήταν αναμενόμενο καλύτερες τιμές παρουσίασαν τα δείγματα τα οποία ψήθηκαν στην θερμοκρασία των 1260 °C. Όμως, οι μεγάλες αποκλίσεις που παρατηρήθηκαν στις τιμές του πορώδους, της υδατοαπορροφητικότητας, της μικροσκληρότητας και της αντοχής σε κάμψη οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η προσθήκη του πυκνωτικού παράγοντα guar gum δεν δημιούργησε τις προϋποθέσεις για ισχυρότερα και ανθεκτικότερα ικριώματα σε σχέση με αυτά που έχουν σαν πρόσθετο υλικό το πυριτικό νάτριο.

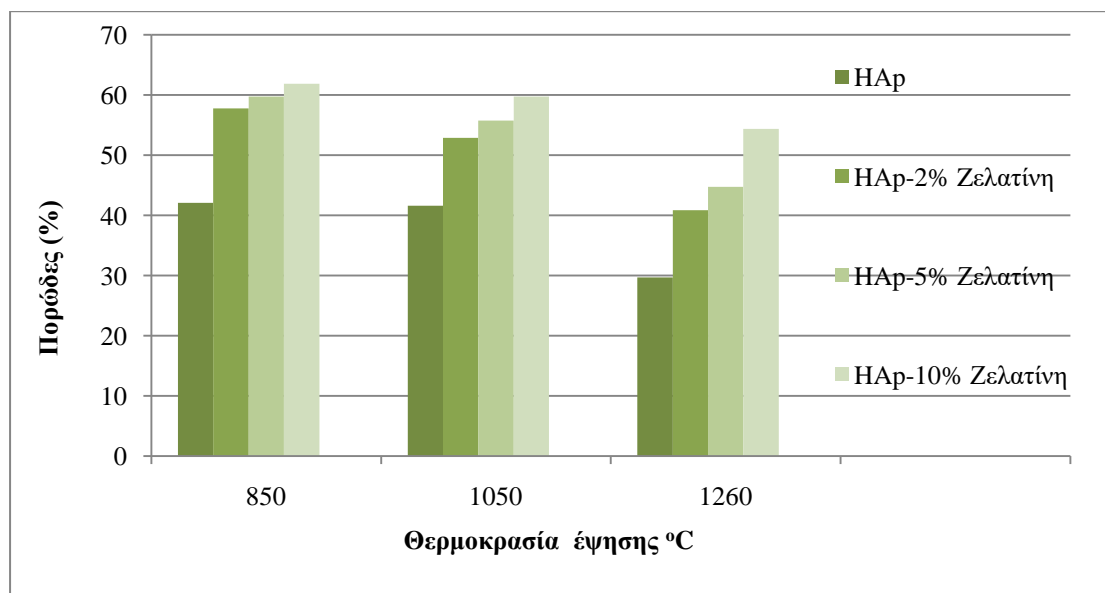
4.3.2 Αποτελέσματα μετρήσεων με την προσθήκη της βρώσιμης ζελατίνης

4.3.2.1 Πορώδες- Πυκνότητα- Υδατοαπορροφητικότητα

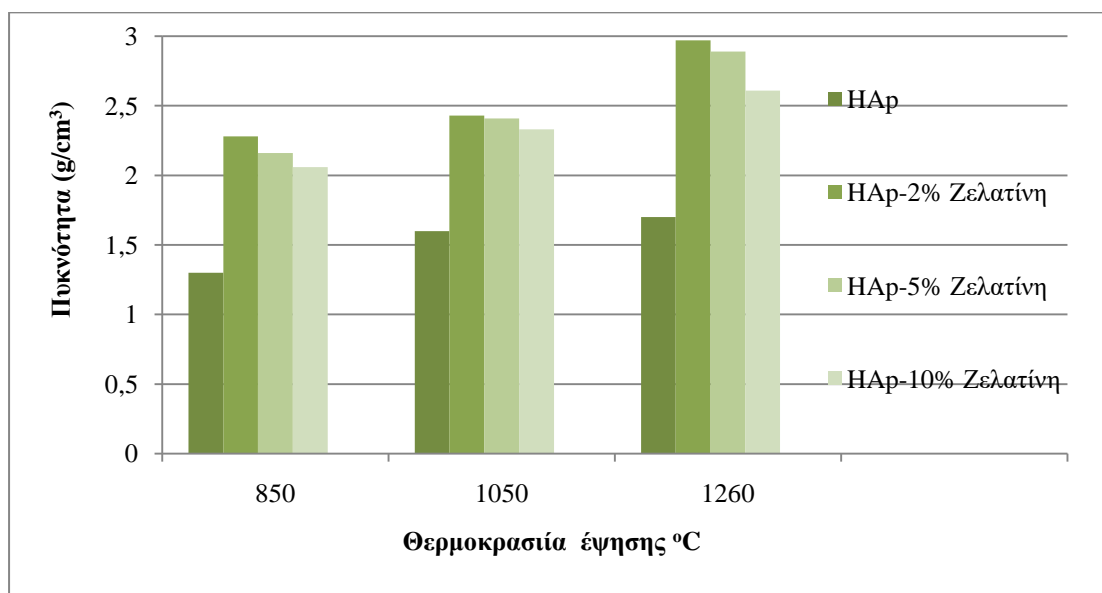
Στον πίνακα 4.10 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του πορώδους, της πυκνότητας και της υδατοαπορροφητικότητας και στις 3 θερμοκρασίες έψησης. Στα σχήματα 4.20, 4.21 και 4.22 απεικονίζονται γραφικά οι τιμές των μετρήσεων σε συνάρτηση με τις 3 θερμοκρασίες.

Πίνακας 4.10.: Αποτελέσματα πορώδους, πυκνότητας και υδατοαπορροφητικότητας των κεραμικών ικριωμάτων με τη χρήση βρώσιμης ζελατίνης στους 850 °C, 1050 °C και 1260 °C.

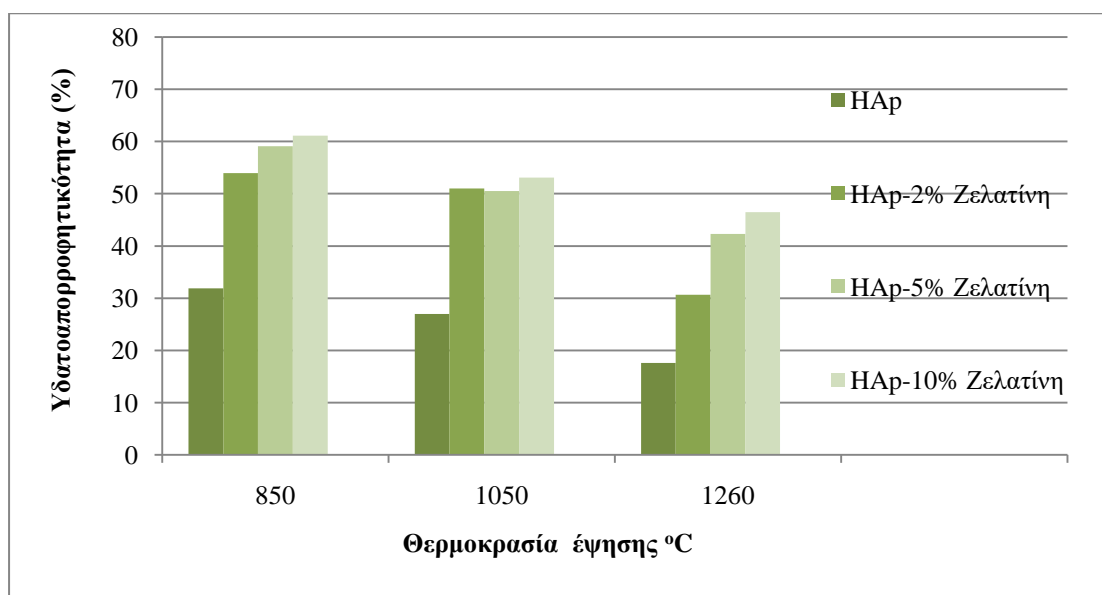
	Θερμοκρασία (°C)	Πορώδες (%)	Πυκνότητα (g/cm ³)	Υδατοαπορροφητικότητα (%)
πρότυπο ΗΑρ	850	42.10	1.3	31.9
	1050	41.60	1.6	27
	1260	29.70	1.7	17.6
ΗΑρ - 2% Ζελατίνη	850	57.77	2.28	53.93
	1050	52.89	2.43	51
	1260	40.86	2.97	30.64
ΗΑρ - 5% Ζελατίνη	850	59.74	2.16	59.09
	1050	55.75	2.41	50.54
	1260	44.74	2.89	42.28
ΗΑρ – 10% Ζελατίνη	850	61.86	2.06	61.15
	1050	59.73	2.33	53.07
	1260	54.36	2.61	46.5



Σχήμα 4.20.: Μεταβολή του πορώδους για κεραμικά ικριώματα, σε συνάρτηση με την θερμοκρασία με τη χρήση βρώσιμης ζελατίνης.



Σχήμα 4.21.: Μεταβολή της πυκνότητας για κεραμικά ικρίωματα, σε συνάρτηση με την θερμοκρασία, με τη χρήση βρώσιμης ζελατίνης.



Σχήμα 4.22.: Μεταβολή της υδατοαπορροφητικότητας για κεραμικά ικρίωματα, σε συνάρτηση με την θερμοκρασία με τη χρήση βρώσιμης ζελατίνης.

Στα παραπάνω διαγράμματα παρατηρείται ότι τα δείγματα τα οποία ψήθηκαν στην θερμοκρασία των 1260 °C παρουσιάζουν μικρότερο πορώδες, μεγαλύτερη πυκνότητα και μικρότερη υδατοαπορροφητικότητα απ' ό,τι τα δείγματα που ψήθηκαν στις χαμηλότερες θερμοκρασίες. Παρόλα αυτά και σε αυτήν την περίπτωση παρατηρείται μεγάλη διαφορά στα αποτελέσματα μεταξύ των δειγμάτων με προσθήκη πυριτικού νατρίου και αυτών που περιέχουν βρώσιμη ζελατίνη. Για παράδειγμα στα δείγματα που περιέχουν 2% προσθήκη πυριτικού νατρίου και βρώσιμης ζελατίνης παρατηρείται αύξηση του πορώδους κατά 19.5%. Επίσης, η υδατοαπορροφητικότητα αυξήθηκε κατά 72.1%.

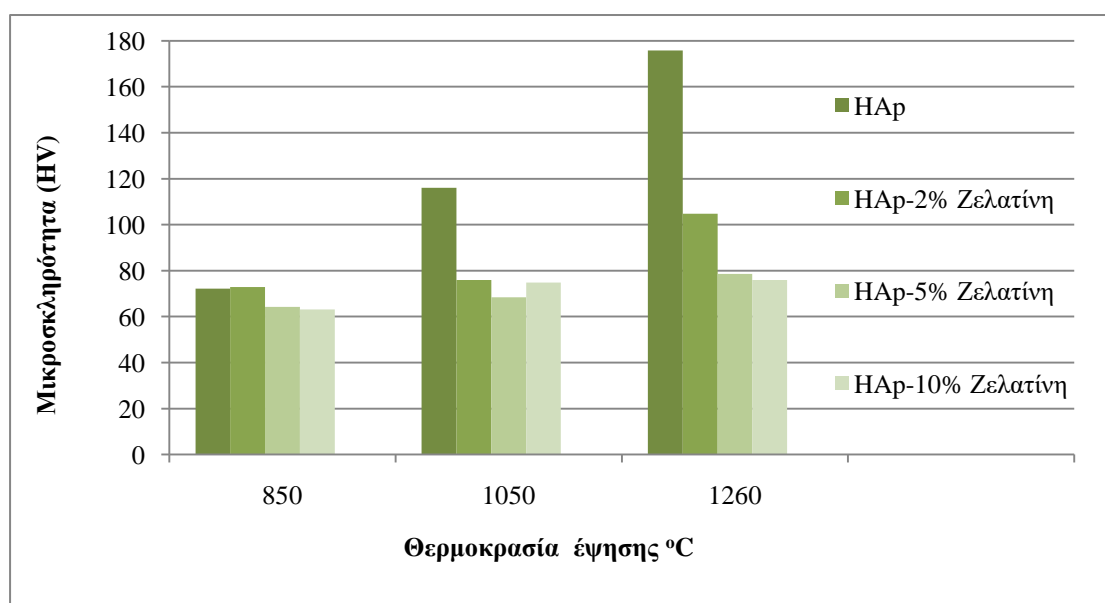
Στην βιβλιογραφία[27], έγινε παρασκευή μίγματος υδροξυαπατίτη με σκόνη ζελατίνης. Στο δοκίμιο που παράχθηκε από την μίξη του υδροξυαπατίτη με 5% ζελατίνη το πορώδες μετρήθηκε 43.58% σε θερμοκρασία έψησης 1200 °C. Στην παρούσα εργασία στην θερμοκρασία των 1260 °C στο αντίστοιχο δείγμα με 5% ζελατίνη το πορώδες μετρήθηκε 44.74%, τιμή πολύ κοντά σε αυτήν της βιβλιογραφίας.

4.3.2.2 Μικροσκληρότητα

Στον πίνακα 4.11 παρουσιάζονται οι τιμές της μικροσκληρότητας για τα ικρίωματα με την προσθήκη της βρώσιμης ζελατίνης. Επίσης, στο σχήμα 4.23 εμφανίζονται γραφικά τα αποτελέσματα της μικροσκληρότητας σε συνάρτηση με την θερμοκρασία.

Πίνακας 4.11.: Αποτελέσματα μικροσκληρότητας των κεραμικών ικριωμάτων με τη χρήση βρώσιμης ζελατίνης.

Δείγμα	T (°C)	HV
πρότυπο HAp	850	72.2(±1.4)
	1050	116.1(±0.4)
	1260	175.8(±2.1)
HAp - 2% Ζελατίνη	850	72.8(±1.2)
	1050	75.88(±1.3)
	1260	104.71(±0.8)
HAp - 5% Ζελατίνη	850	64.28(±0.1)
	1050	68.41(±2.0)
	1260	78.61(±4.0)
HAp – 10% Ζελατίνη	850	63.15(±0.9)
	1050	74.85(±1.7)
	1260	75.92(±3.1)



Σχήμα 4.23.: Μεταβολή της μικροσκληρότητας των κεραμικών ικριωμάτων, σε συνάρτηση με την θερμοκρασία, με την χρήση βρώσιμης ζελατίνης.

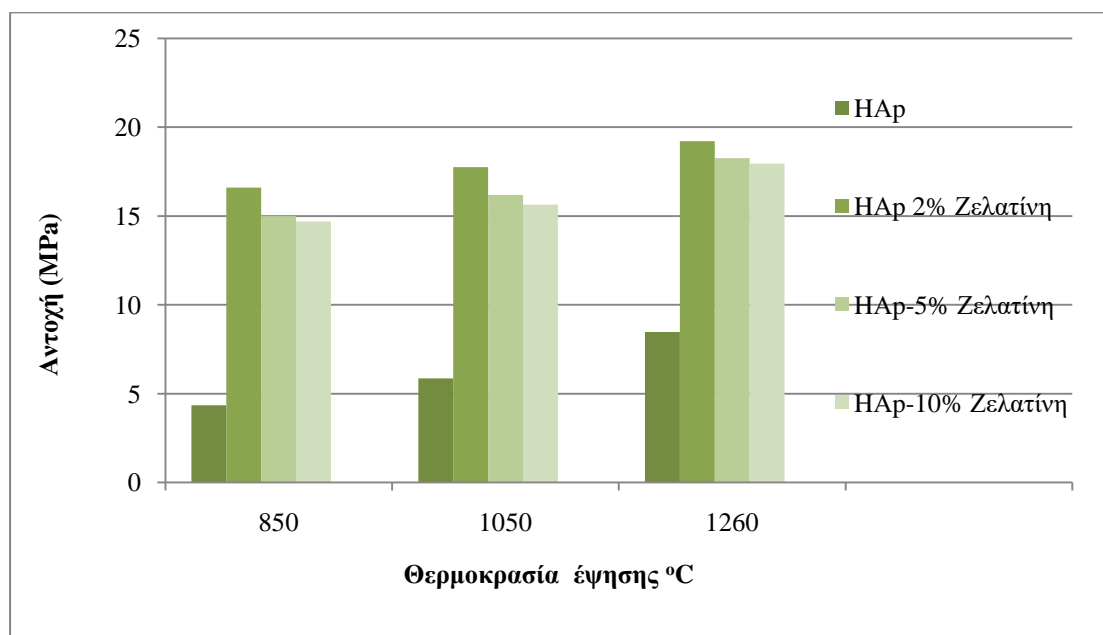
Από το παραπάνω διάγραμμα παρατηρείται ότι στην θερμοκρασία των 1260 °C η μικροσκληρότητα στα δείγματα είναι υψηλότερη από τα δείγματα των άλλων δύο θερμοκρασιών. Παρόλο που το αποτέλεσμα ήταν αναμενόμενο οι τιμές τις μικροσκληρότητας μειώθηκαν σε σχέση με τα δείγματα που περιέχουν πυριτικό νάτριο με αποτέλεσμα στο δείγμα 2% Ζελατίνη να υπάρξει μείωση 71.3% σε σχέση με το δείγμα 2% $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$. Ένας σημαντικός παράγοντας που παίζει ρόλο στο πόσο συμπαγές και ισχυρό γίνεται ένα υλικό, είναι η πυκνότητα των ενισχυτικών υλικών που χρησιμοποιούνται. Η πυκνότητα του πυριτικού νατρίου είναι 1.39 g/cm^3 και είναι μεγαλύτερη από τις πυκνότητες του guar gum και της ζελατίνης οι οποίες είναι $0.8\text{-}1.09 \text{ g/cm}^3$ και 1.27 g/cm^3 αντίστοιχα. Για αυτό το λόγο και η μικροσκληρότητα έχει μεγάλη διαφορά ανάμεσα στα δείγματα που μετρήθηκαν.

4.3.2.3 Αντοχή σε κάμψη

Στον πίνακα 4.12 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μέσων τιμών των μετρήσεων της αντοχής για κάθε δείγμα, σε όλες τις θερμοκρασίες έψησης. Στο σχήμα 4.24 παρουσιάζονται γραφικά τα αποτελέσματα σε συνάρτηση με την θερμοκρασία.

Πίνακας 4.12.: Αποτελέσματα αντοχής σε κάμψη των κεραμικών ικριωμάτων με την χρήση βρώσιμης ζελατίνης.

Δείγμα	T (°C)	ΜΕΣΗ ΤΙΜΗ MPa (± 0.6)
Πρότυπο HAp	850	4.34
	1050	5.86
	1260	8.48
HAp-2% Ζελατίνη	850	16.6
	1050	17.76
	1260	19.22
HAp-5% Ζελατίνη	850	15
	1050	16.19
	1260	18.26
HAp- 10% Ζελατίνη	850	14.69
	1050	15.65
	1260	17.96



Σχήμα 4.24.: Μεταβολή της αντοχής σε κάμψη για κεραμικά ικρίωματα, σε συνάρτηση με την θερμοκρασία, με την χρήση βρώσιμης ζελατίνης.

Με βάση τα αποτελέσματα του σχήματος 4.24 στους 1260 °C παρατηρούνται μεγαλύτερες τιμές αντοχής απ' ότι στις 2 μικρότερες θερμοκρασίες έψησης. Σε σύγκριση όμως με τις τιμές της αντοχής στο πρώτο μέρος της εργασίας παρατηρείται αισθητή ελάττωση των αποτελεσμάτων. Για παράδειγμα στα δείγματα με ποσοστό 2% πρόσθετου υλικού που έγινε σύγκριση και στις παραπάνω μετρήσεις παρατηρήθηκε μείωση της αντοχής κατά 54.5%.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα η μεγάλη αύξηση της υδατοαπορροφητικότητας, η επίσης πολύ μεγάλη μείωση της μικροσκληρότητας και η ελάττωση της αντοχής οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η βρώσιμη ζελατίνη δεν βοήθησε στην αύξηση των μηχανικών ιδιοτήτων των ικριωμάτων ώστε να μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν εμφυτεύματα οστών σε ανθρώπινους οργανισμούς, σε σχέση πάντα με τα αποτελέσματα που απέδωσε το πυριτικό νάτριο. Μοναδικό θετικό αποτέλεσμα αποτελεί η αύξηση της πυκνότητας.

4.4 Σύγκριση αποτελεσμάτων

Από την διεξαγωγή των μετρήσεων παρατηρείται ότι:

- Τα δοκίμια τα οποία έχουν ψηθεί στην υψηλότερη θερμοκρασία (1260 °C) απέδωσαν καλύτερες τιμές συνολικά. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία έψησης τόσο καλύτερα επιτυγχάνεται η διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης των δειγμάτων. Άρα παρουσιάζουν και καλύτερες μηχανικές αντοχές.
- Σε σχέση με τα 3 διαφορετικά πρόσθετα υλικά (πυριτικό νάτριο, guar gum, βρώσιμη ζελατίνη) που χρησιμοποιήθηκαν με τον υδροξυαπατίτη παρατηρήθηκε ότι καλύτερες τιμές απέδωσε το μίγμα HAp- Na₂O.SiO₂. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η πυκνότητα του πυριτικού νατρίου είναι μεγαλύτερη από των άλλων δύο υλικών και δημιούργησε πιο συμπαγή ικρίωματα σε συνδυασμό με τον υδροξυαπατίτη. Για την ακρίβεια η

πυκνότητα του πυριτικού νατρίου είναι 1.39 g/cm^3 , του guar gum $0.8\text{-}1.09 \text{ g/cm}^3$ και της ζελατίνης 1.27 g/cm^3 .

- Με βάση την σύγκριση των αποτελεσμάτων όλων των δοκιμών, ισχυρότερες αντοχές παρουσίασε το δείγμα HAp - 5 % $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$. Σε σύγκριση με τα δείγματα HAp - 2 % $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ και HAp - 10 % $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, το πρώτο είχε μικρή περιεκτικότητα σε πυριτικό νάτριο. Το δεύτερο παρουσίασε χαμηλότερες τιμές σε μικροσκληρότητα και αντοχή με αποτέλεσμα να μην κρίνεται κατάλληλο για την χρήση του ως οστικό εμφύτευμα. Όπως αναφέρεται σε σχετική έρευνα[28], όπου πραγματοποιήθηκε ενίσχυση του υδροξυαπατίτη με βιοενεργό γυαλί, ο εμπλουτισμός του με ποσοστό έως 5% κ.β. βιοενεργού γυαλιού οδηγεί στην αντίδραση του με τον υδροξυαπατίτη και στην δημιουργία της φάσης β- TCP. Αυτό σημαίνει ότι στο δείγμα δημιουργείται μια ισχυρή φάση, πολύ ισχυρότερη από αυτήν του υδροξυαπατίτη. Αντίθετα όμως, σε μεγάλα ποσοστά βιοενεργού γυαλιού, δηλαδή περίπου 25% κ.β., δημιουργούνται άμορφα πυριτικά πλέγματα και ο υδροξυαπατίτης δεν αντιδρά με το συνδετικό υλικό ώστε να δημιουργηθεί κάποια ισχυρότερη φάση. Επίσης, το πυριτικό γυαλί παρατηρείται ιδιαίτερα ενεργό όταν θερμαίνεται σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες, για αυτό το λόγο παρατηρούνται και υψηλότερες τιμές μικροσκληρότητας και αντοχής στους 1260°C .
- Τέλος, το πρώτο μέρος της διπλωματικής εργασίας διεκπεραιώθηκε κατόπιν συνεργασίας με την κα. Σαρρή Παρασκευή[29], όπου μελετήθηκε η ενίσχυση του υδροξυαπατίτη με το πυριτικό νάτριο (βιοενεργό γυαλί). Στο δεύτερο μέρος της εργασίας της μελετήθηκε η ενίσχυση του υδροξυαπατίτη με την μέθοδο του θυσιαζόμενου προτύπου. Η μέθοδος αυτή οδήγησε σε πολύ χαμηλότερες τιμές πορώδους και συγχρόνως στην μείωση της αντοχής και της μικροσκληρότητας των κεραμικών αφρών. Εν κατακλείδι, από τις δυο μεθόδους καλύτερη θεωρήθηκε η μέθοδος της χύτευσης με την προσθήκη πυριτικού νατρίου, με ισχυρότερο δείγμα αυτό που περιέχει 5% $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στα πλαίσια αυτής της διπλωματικής εργασίας έγινε μελέτη των ιδιοτήτων κεραμικών υλικών από υδροξυαπατίτη με σκοπό την ενίσχυσή τους μέσω πρόσθετων συστατικών. Στο πρώτο μέρος της διπλωματικής εργασίας σαν ενισχυτικό συστατικό χρησιμοποιήθηκε το πυριτικό νάτριο, ενώ στο δεύτερο μέρος τα ενισχυτικά συστατικά είναι το guar gum και η βρώσιμη ζελατίνη. Και στις δύο περιπτώσεις χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της χύτευσης μετά από φυγοκέντρωση.

Για την παρασκευή των κεραμικών ικριωμάτων χρησιμοποιήθηκαν 1% κ.β. διασπορέας καθώς και 3% κ.β. και 5% κ.β. συνδέτης. Τα μείγματα διαχωρίστηκαν σε υγρό και στερεό με την μέθοδο της φυγοκέντρωσης και το στερεό μέρος χρησιμοποιήθηκε για την χύτευση του σε καλούπια σιλικόνης. Τα δοκίμια που παρήχθησαν, ψήθηκαν σε θερμοκρασίες 850 °C, 1050 °C και 1260 °C. Η μέγιστη θερμοκρασία έψησης είναι και η ικανοποιητικότερη λόγω της μηχανικής αντοχής των δοκιμίων που ψήθηκαν σε αυτήν.

Στόχος της εργασίας ήταν η ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων των βιοκεραμικών ικριωμάτων με βάση τον υδροξυαπατίτη ώστε να αντέχουν μεγάλα χρονικά διαστήματα ως οστικά εμφυτεύματα χωρίς να αποσυντίθενται και να θραύονται κάτω από τις αντιξοότητες του ανθρώπινου οργανισμού. Για να πληρεί τις προϋποθέσεις αυτές ένα εμφύτευμα θα πρέπει να έχει σίγουρα αυξημένη πυκνότητα, σχετικά χαμηλό πορώδες και μεγάλες τιμές μικροσκληρότητας και αντοχής που θα αποδεικνύουν την ισχύροτητα του ικριώματος. Με βάση τα αποτελέσματα το ικρίωμα που απέδωσε καλύτερα είναι το HAp-5% Na₂O.SiO₂, δηλαδή το δείγμα που περιέχει 5% πυριτικό νάτριο και ως χαρακτηριστικά έχει πορώδες 36.7%, πυκνότητα 2.4 g/cm³, υδατοαπορροφητικότητα 21.5%, μικροσκληρότητα 498.2 HV, αντοχή σε κάμψη 38.63 MPa και απώλεια βάρους λόγω αποσύνθεσης μόλις 6.7% σε 14 ημέρες. Σύμφωνα με έρευνες που έχουν γίνει για την ενίσχυση των ικριωμάτων από υδροξυαπατίτη τα αποτελέσματα οδηγούν στο συμπέρασμα ότι οι ιδιότητες του δοκιμίου αυτού πληρούν τις προϋποθέσεις για τη χρήση του ως οστικό εμφύτευμα.

Τα δοκίμια με πρόσθετα υλικά την ζελατίνη και το guar gum δεν παρουσίασαν βελτιωτικά αποτελέσματα, ισχυρότερα από αυτά του πυριτικού νατρίου. Παρόλα αυτά αποτελούν βιοσυμβατά υλικά τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην επιστήμη των βιοκεραμικών και σε μελλοντικές εργασίες θα μπορούσαν να εφαρμοστούν με διαφορετικά ποσοστά για την βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων των ικριωμάτων. Επίσης, θα μπορούσαν να πραγματοποιηθούν εργασίες με πρόσθετο υλικό το φωσφορικό ασβέστιο (CaP) το οποίο είναι βιοσυμβατό με τον ανθρώπινο οργανισμό και χρησιμοποιείται ήδη ως υποκατάστατο ιστού σε εμφυτεύματα.

Βιβλιογραφία

1. Μαράκης Ι., (2013). Διερεύνηση δυνατοτήτων παρασκευής κεραμικών μαζών από ιπτάμενη τέφρα του ΑΗΣ ΛΙΠΙΤΟΛ για την παραγωγή φίλτρων. Διπλωματική Εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, σελ.13-14.
2. Στουρνάρας Κ.Ι., (2007). Πορώδεις Κεραμικές Δομές – Η Εμπειρία της ΕΚΕΠΥ, 3ο Πανελλήνιο Συμπόσιο Πορωδών Υλικών, 1-2 Νοεμβρίου 2007, ΕΚΕΠΥ Α.Ε., Χαλκίδα.
3. <https://www.soilmoisture.com/Porous-Ceramics/>
4. Τσέλιου Μ., (2009). Διερεύνηση δυνατοτήτων παρασκευής κεραμικών μαζών από ιπτάμενη τέφρα(Ι.Τ.) του ΑΗΣ Αχλάδας- Μελίτης για την παραγωγή φίλτρων. Διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, σελ.29-30, σελ. 47-49.
5. Dorozhkin S., (2015). Calcium orthophosphate bioceramics. *Ceramics International* 41, 13913- 13966.
6. <http://www.bio-lu.com/wordpress/bioceramic>
7. Lopes M., Monteiro J., Santos J., (1999). Glass-reinforced hydroxyapatite composites: fracture toughness and hardness dependence on microstructural characteristics. *Biomaterials* 20, 2085-2090.
8. Βάου Β., (2012). Μελέτη του μηχανισμού βιομimetικής σύνθεσης υδροξυαπατίτη παρουσία βιομορίων. Μεταπτυχιακή Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, σελ. 11.
9. Sepulveda P., Bressiani A. H., Bressiani J. C., Meseguer L., Konig B., (2002). In vivo evaluation of hydroxyapatite foams. 2002 Wiley Periodicals, Inc. *J Biomed Mater Res* 62, 587-592.
10. <http://www.engicer.com/products/ceramic-foams/>
11. Γκρέκος Κ., (2013). Παραγωγή κεραμικών και μεταλλικών πορωδών υλικών με χρήση οικολογικού παράγοντα αφοροποίησης. Διπλωματική Εργασία, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη, σελ.26-28.
12. Kang H., Tabata Y., Ikada Y., (1999). Fabrication of porous gelatin scaffolds for tissue engineering. *Biomaterials* 20, 1339-1344.
13. Narupor M., Wiwaporn S., Witoon T., (2012). Porous hydroxyapatite scaffolds produced by the combination of the gel-casting and freeze drying techniques. *J Porous Mater*, 441-447.
14. Fu Q., Rahaman N. M., Dogan F., Bal S.B., (2008). Freeze casting of porous hydroxyapatite scaffolds. I. Processing and general microstructure. Department of materials science and engineering, Wiley Periodicals, University of Missouri- Rolla, Missouri, 125-138.
15. <http://www.medicalexpo.com/prod/wtw/product-80600-632175.html>
16. Λύτρα Σ., (2016). Ρεολογικές ιδιότητες πολφών μπετονίτη μετά από ωρίμανση σε υψηλές θερμοκρασίες. Διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, σελ. 43
17. Κρητικάκη Ι. Α., (2009). Πορώδη κεραμικά για περιβαλλοντικές εφαρμογές. Διδακτορική διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, σελ. 80-81, σελ.84.
18. https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html

19. <http://www.ccp14.ac.uk/ccp/webmirrors/dirdif/xtal/documents/equipment/d8/whatis.html>
20. 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.
21. 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.
22. 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.
23. 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.
24. Goller G., Demirkiran H., Oktar F. N., Demirkesen E., (2003). Processing and characterization of bioglass reinforced hydroxyapatite composites. *Ceramics International*, 721-724.
25. Randorn C., Kanta A., Yaemsunthom K., Rujijanukul G., (2015). Fabrication of dense biocompatible hydroxyapatite ceramics with high hardness using a peroxide-based route: a potential process for scaling up. *Ceramics international* 41, 5594-5599.
26. Elbadawi M., Mosalagae M., Reaney I.M., Meredith J., (2017). Guar gum: A novel for ceramic extrusion. *Ceramics international* 43, 16727-16735.
27. Xiafeng L., Yanglong D., Xuening C., Yummei X., Yujiang F., Xingdong Z., (2016). Gelatinizing technology combined with gas foaming to fabricate porous spherical hydroxyapatite bioceramics granules. *Materials Letters* 185, 428-431.
28. Zarifah N., Matori K., Sidek H., Wahab Z., Mohd Salleh M., Zainuddin N., Khiri M., Farhana N., Omar N., (2015). Effect of hydroxyapatite reinforced with 45S5 glass on physical, structural and mechanical properties. *Procedia Chemistry* 19, 30-37.
29. Σαρρή Π., (2017). Μελέτη συνθηκών παρασκευής κεραμικών αφρών υδροξυαπατίτη. Διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.