

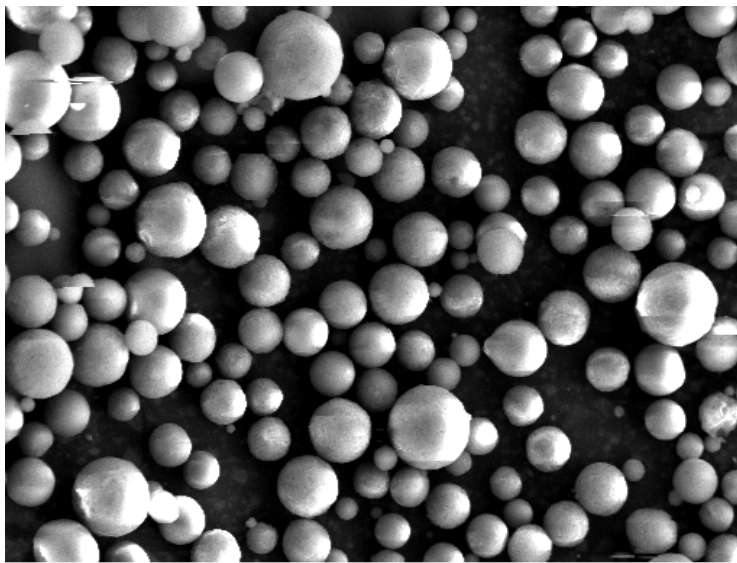


ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΕΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ - ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

*Κεραμικές επικαλύψεις με τη μέθοδο θερμικού  
ψεκασμού*

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Παρέσογλου Μαριάννα



**Επιβλέπουσα** : Τσετσέκου Αθηνά,  
Αναπληρώτρια καθηγήτρια ΕΜΠ

Αθήνα  
Οκτώβριος 2015





**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΕΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
**ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ**

***Κεραμικές επικαλύψεις με τη μέθοδο θερμικού  
ψεκασμού***

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**Παρέσογλου Μαριάννα**

**Επιβλέπουσα : Τσετσέκου Αθηνά, Αναπληρώτρια  
καθηγήτρια ΕΜΠ**

**Εγκρίθηκε από τριμελή επιτροπή στις : 21.10.2015**

**Τσετσέκου Αθηνά, Αν. Καθηγήτρια :.....(Υπογραφή)**

**Χαλικιά Ηλιάννα, Καθηγήτρια :.....(Υπογραφή)**

**Χριστοφόρου Ευάγγελος, Καθηγητής :.....(Υπογραφή)**

**Αθήνα  
Οκτώβριος 2015**



## Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία με θέμα «Κεραμικές επικαλύψεις με τη μέθοδο θερμικού ψεκασμού» πραγματοποιήθηκε στις εγκαταστάσεις της εταιρείας EBETAM A.E σε συνεργασία με το εργαστήριο Μεταλλογνωσίας και Τεχνολογίας Υλικών της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών.

Ολοκληρώνοντας τη διπλωματική μου εργασία θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου σε όλους όσους συνέβαλαν με οποιοδήποτε τρόπο στην υλοποίησή της. Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω την καθηγήτριά κα. Αθηνά Τσετσέκου, Αν. Καθηγήτρια ΕΜΠ που επέβλεπε την εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας για τις επιστημονικές γνώσεις και συμβουλές που μου προσέφερε καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων.

Στη συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Ι. Γεωργιόπουλο, Υπεύθυνο των Θερμικών Ψεκασμών στην εταιρεία EBETAM A.E για την πολύτιμη βοήθειά του στην οργάνωση των πειραμάτων, την εξαιρετική συνεργασία και τις επιστημονικές γνώσεις που μου προσέφερε όλο αυτό το χρονικό διάστημα καθώς και για το χρόνο που αφιέρωσε στην επεξεργασία και ανάλυση όλων των αποτελεσμάτων της διπλωματικής εργασίας. Η συνεισφορά του στην ολοκλήρωση της διπλωματικής εργασίας ήταν καθοριστική.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ θα ήθελα να εκφράσω στην κα. Ζ. Τατούδη, την κα. Β. Οικονόμου και τον κ. Π. Ιωάννου στην εταιρεία EBETAM A.E για την ουσιαστική συνεισφορά τους στην καθημερινή εκτέλεση των πειραμάτων και την καθοδήγησή της σε όλες τις εργασίες του εργαστηρίου και στο χειρισμό των εργαστηριακών μηχανημάτων. Η άψογη συνεργασία, οι πολύτιμες συμβουλές τους και η πάντα πρόθυμη διάθεσή τους συνέβαλαν κατά το μέγιστο στην εκπόνηση της διπλωματικής.

Να ευχαριστήσω επίσης τη Διδάκτορα Δ. Μπρασινίκα για την ουσιαστική συνεισφορά της στην ολοκλήρωση της εργασίας και για το χρόνο που διέθεσε στην επεξεργασία των αποτελεσμάτων.

Τέλος ένα μεγάλο ευχαριστώ θα ήθελα να εκφράσω στην οικογένειά μου και το φιλικό μου περιβάλλον για τη στήριξη και τη θετική σκέψη που μου παρείχαν όλο αυτό το χρονικό διάστημα.

## Πίνακας περιεχομένων

Περίληψη .....	7
Abstract .....	8
<b>ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b> .....	9
1. Βιοϋλικά .....	10
1.1 Γενικά Στοιχεία .....	10
1.2 Μεταλλικά υλικά ως εμφυτεύματα .....	12
1.3 Κεραμικά υλικά ως εμφυτεύματα .....	14
1.4 Πολυμερή υλικά ως εμφυτεύματα .....	18
1.5 Σύνθετα υλικά ως εμφυτεύματα .....	19
1.6 Χαρακτηρισμός των υλικών .....	19
2. Υδροξυαπατίτης .....	20
2.1 Κεραμικά βιοϋλικά φωσφορικού ασβεστίου .....	21
2.2 Μηχανισμός κρυστάλλωσης υδροξυαπατίτη .....	23
2.3 Τεχνικές παρασκευής υδροξυαπατίτη .....	25
2.3.1 Μέθοδος καταβύθισης .....	25
2.3.2 Μέθοδος sol-gel .....	25
2.3.3 Υδροθερμική μέθοδος .....	26
2.3.4 Μέθοδος βιομιμητικής απόθεσης .....	26
2.3.5 Μέθοδος ηλεκτροαπόθεσης .....	27
2.4 Χημεία διαλυμάτων- αιωρημάτων-κolloειδών αιωρημάτων .....	27
2.5 Μορφές εμφυτευμάτων από υδροξυαπατίτη .....	28
3. Ξήρανση δια ψεκασμού (spray drying) .....	31
3.1 Περιγραφή διεργασίας ξήρανσης με ψεκασμό .....	31
3.2 Πλεονεκτήματα – μειονεκτήματα της μεθόδου .....	32
3.3 Στάδια διεργασίας ξήρανσης με ψεκασμό .....	33
3.3.1 Θέρμανση και διασπορά του μέσου ξήρανσης .....	34
3.3.2 Εκνέφωση της τροφοδοσίας σε σταγονίδια .....	35
3.3.3 Επαφή σταγονιδίων και θερμού μέσου ξήρανσης .....	35
3.3.4 Ανάκτηση ξηρού προϊόντος .....	37
3.4 Ιδιότητες τελικού προϊόντος από διεργασία ξήρανσης με ψεκασμό .....	37
4. Θερμικός Ψεκασμός (Thermal Spray) .....	41

4.1 Γενικά στοιχεία.....	42
4.2 Τεχνικές θερμικού ψεκασμού.....	43
4.2.1 Ψεκασμός με φλόγα(Flame Spraying).....	44
4.2.2 Ψεκασμός με ηλεκτρικό τόξο(Electric arc processes).....	48
4.3 Χαρακτηριστικά των επικαλύψεων θερμικού ψεκασμού.....	51
<b>ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b> .....	56
5. Διαδικασία παρασκευής των αιωρημάτων τροφοδοσίας υδροξυαπατίτη.....	57
5.1 Διαδικασία παρασκευής σταθερών υπέρλεπτων υδατικών αιωρημάτων από εμπορική σκόνη υδροξυαπατίτη.....	57
5.1.1 Αντιδραστήρια και εξοπλισμός.....	58
5.1.2 Πειραματική διαδικασία.....	59
5.2 Ανάπτυξη αιωρημάτων νανοκρυσταλλικού υδροξυαπατίτη με τη μέθοδο της χημικής καταβύθισης.....	61
5.2.1 Αντιδραστήρια και εξοπλισμός.....	62
5.2.2 Πειραματική διαδικασία.....	62
5.3. Μέθοδοι χαρακτηρισμού στερεών και αιωρημάτων.....	64
5.3.1 Χαρακτηρισμός κόνεων.....	64
5.3.2 Χαρακτηρισμός αιωρημάτων.....	65
6. Ξήρανση διά ψεκασμού (spray drying).....	68
6.1 Παρασκευή αιωρημάτων νανοκρυσταλλικού υδροξυαπατίτη για τροφοδοσία ξήρανσης δια ψεκασμού.....	69
6.2 Περιγραφή διαδικασίας ξήρανσης δια ψεκασμού.....	70
6.2.1 Παράμετροι ρύθμισης του ξηραντήρα κατά τους κύκλους ψεκασμού...	74
6.2.2 Απόδοση διεργασίας.....	74
7. Θερμικός ψεκασμός (thermal spray).....	75
7.1 Όπλο ατμοσφαιρικού ψεκασμού πλάσματος.....	75
7.2 Σύστημα ψύξης.....	76
7.3 Κεντρική μονάδα ελέγχου.....	76
7.4 Διάταξη τροφοδοσίας αιωρημάτων.....	77
7.5 Υπόστρωμα.....	78
8. Παρουσίαση των αποτελεσμάτων.....	81
8.1 Μελέτη υπέρλεπτων υδατικών αιωρημάτων τροφοδοσίας από εμπορική σκόνηHAp.....	81

8.1.1 Περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (XRD).....	81
8.1.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).....	83
8.1.3 Μελέτη ζ – δυναμικού και pH.....	84
8.1.4 Μελέτη ιζώδους και μελέτη σταθερότητας .....	85
8.2 Μελέτη αιωρημάτων τροφοδοσίας νανοκρυσταλλικού υδροξυαπατίτη που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της καταβύθισης .....	89
8.2.1 Μελέτη pH .....	89
8.2.2 Μελέτη ιζώδους.....	90
8.2.3 Περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (XRD).....	91
8.2.4 Προσδιορισμός μεγέθους κρυστάλλων υδροξυαπατίτη .....	93
8.2.5 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης Ηλεκτρονίων (TEM) .....	94
8.2.6 Κοκκομετρική ανάλυση αιωρημάτων.....	95
8.3 Μελέτη ξήρανσης δια ψεκασμό (Spray drying).....	98
8.3.1 Κοκκομετρική ανάλυση κόνεων .....	98
8.3.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).....	101
8.4 Μελέτη υγρού θερμικού ψεκασμού.....	105
8.4.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM).....	106
8.4.2 Περιθλασιμετρία ακτίνων Χ(XRD).....	112
9. Συμπεράσματα και προτάσεις για συνέχιση της έρευνας .....	113
9.1 Κύρια συμπεράσματα.....	113
9.2 Προτάσεις για συνέχιση της έρευνας .....	113
10. Βιβλιογραφικές αναφορές .....	115



## Περίληψη

Αντικείμενο της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας είναι η ανάπτυξη κεραμικών επικαλύψεων υδροξυαπατίτη με τη μέθοδο του θερμικού ψεκασμού για βιοϊατρικές εφαρμογές. Στα πλαίσια αυτά πραγματοποιήθηκε μελέτη των βέλτιστων συνθηκών ανάπτυξης των επικαλύψεων, από το στάδιο της σύνθεσης των αιωρημάτων τροφοδοσίας υδροξυαπατίτη μέχρι και το στάδιο του θερμικού ψεκασμού.

Ως αιωρήματα τροφοδοσίας χρησιμοποιήθηκαν αιωρήματα από εμπορική σκόνη υδροξυαπατίτη με 15% κ.β. στερεά και νανοκρυσταλλικά αιωρήματα υδροξυαπατίτη που προέκυψαν με τη μέθοδο της καταβύθισης με υδροξείδιο του ασβεστίου ( $\text{CaOH}_2$ ) και ορθοφωσφορικό ασβέστιο ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) ως πρόδρομα αντιδραστήρια.

Τα αιωρήματα από εμπορική σκόνη υδροξυαπατίτη εξετάστηκαν ως προς τη σταθερότητα και την επαναδιασπορά τους μεταβάλλοντας την περιεκτικότητα του διασπορέα από 0,5 – 2%. Τα νανοκρυσταλλικά αιωρήματα που παρήχθησαν με τη μέθοδο της καταβύθισης εξετάστηκαν ως προς το ρυθμό προσθήκης του ορθοφωσφορικού οξέος και τη θερμοκρασία σύνθεσης. Στην πρώτη περίπτωση τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το αιώρημα με 15%κ.β. σε στερεά και 1% διασπορέα είναι το βέλτιστο για χρήση ως υλικό τροφοδοσίας, ενώ στην περίπτωση των νανοκρυσταλλικών αιωρημάτων η προσθήκη 50 mL/min ορθοφωσφορικού οξέος σε θερμοκρασία περιβάλλοντος οδηγεί στο πλέον κατάλληλο αιώρημα για τόσο για τροφοδοσία κατά τον υγρό θερμικό ψεκασμό όσο και για περαιτέρω βελτιστοποίηση των μορφολογικών και ρεολογικών χαρακτηριστικών του με τη μέθοδο της ξήρανσης δια ψεκασμού (spray drying).

Ακολούθησε μελέτη βελτιστοποίησης των παραμέτρων του υγρού θερμικού ψεκασμού, τόσο στην περίπτωση που το υλικό τροφοδοσίας ήταν αιώρημα από εμπορική σκόνη υδροξυαπατίτη όσο και στην περίπτωση των νανοκρυσταλλικών αιωρημάτων που προέκυψαν μέσω της καταβύθισης. Τα αποτελέσματα και στις δύο περιπτώσεις έδειξαν ότι προέκυψαν επικαλύψεις οι οποίες αποτελούνταν μόνο από τη φάση του υδροξυαπατίτη ενώ η επιφανειακή τραχύτητά τους ήταν κατάλληλη για την ανάπτυξη κυττάρων βάση της μελέτης βιοσυμβατότητας που ακολούθησε.

## **Abstract**

Title of Diploma Thesis: "Ceramic coatings using thermal spray technique"

In order to generate bioactive hydroxyapatite coatings on biocompatible alloy Ti grade 2 (Ti6AL4V) substrates, the liquid plasma spray technique was used. By this technique the use of ultrafine nanomaterials is possible.

The study of the development and stabilization of commercial hydroxyapatite powder suspensions demonstrated that suspension containing 15% wt. solids with the addition 1% dispersant are optimal for further use as feedstock in liquid thermal spraying. The study of the nanocrystalline hydroxyapatite suspensions synthesis using the precipitation method demonstrated that suspension prepared under orthophosphoric acid solution addition rate of 50 mL/min at room temperature are the most suitable for further use as feedstock in liquid thermal spraying.

A study was conducted to optimize the thermal spray parameters for both commercial powder hydroxyapatite coatings and nanocrystalline suspension hydroxyapatite coatings, which were composed during this study. In both cases, the deposited coatings consisted only of the hydroxyapatite phase and they demonstrated suitable surface roughness for cells growth in the study of biocompatibility that followed.

## ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

# 1. Βιοϋλικά

## 1.1 Γενικά Στοιχεία

Ως βιοϋλικά μπορούν να χαρακτηριστούν συνθετικά υλικά δηλαδή συνδυασμοί στοιχείων προερχόμενων από φυσικά, οργανικά ή ανόργανα υλικά τα οποία δρουν σε αλληλεπίδραση με βιολογικούς ιστούς και είναι συμβατά κατά την άμεση ή μερική επαφή τους με αυτούς. Τα βιολογικά υλικά, όπως τα κόκκαλα, το δέρμα ή οι αρτηρίες, ορίζονται ως υλικά τα οποία σχηματίζονται μέσα σε βιολογικούς ιστούς[1]. Σκοπός των βιοϋλικών είναι η υποκατάσταση, ενίσχυση ή υποβοήθηση των φυσικών λειτουργιών των ιστών και για το συγκεκριμένο σκοπό το υλικό οφείλει να είναι βιοσυμβατό. Ως *βιοσυμβατότητα* ορίζεται η αποδοχή ενός τεχνητού εμφυτεύματος από τους περιβάλλοντες ιστούς και από τον οργανισμό ως σύνολο. Το βιοϋλικό δεν πρέπει να απορριφθεί από το περιβάλλον του οργανισμού και η παρουσία του οφείλει να μην προκαλέσει βλάβες σε ζωτικά συστήματα. Στην περίπτωση που το βιοϋλικό είναι σχεδιασμένο ώστε να απορριφθεί από το περιβάλλον του οργανισμού, τα προϊόντα αποσύνθεσης οφείλουν να μην προκαλέσουν βλάβες σε ιστούς και όργανα[1]. Κατά συνέπεια η χρήση των βιοϋλικών σε ένα φυσιολογικό ιστό οφείλει να είναι αξιόπιστη και αποτελεσματική γεγονός που σημαίνει ότι το υλικό θα πρέπει να παρουσιάζει τις ίδιες μηχανικές, φυσικές, χημικές και βιολογικές ιδιότητες του υλικού που υποκαθιστά επομένως να είναι μη τοξικό, χημικά αδρανές και σταθερό[2].

Τα βιοϋλικά μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ως προς τον τρόπο εφαρμογής τους στους ιστούς στις εξής κατηγορίες:

1. **Βιοανθεκτικά** (π.χ. ανοξειδωτος χάλυβας, πολυμεθακρυλικό μεθύλιο) υλικά τα οποία εκλύουν ουσίες σε συγκεντρώσεις μη τοξικές γεγονός που μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό ινώδους συνδετικού ιστού.
2. **Βιοαδρανή** (π.χ. αλούμινα, ζirkονία) υλικά τα οποία παρουσιάζουν την ελάχιστη χημική αλληλεπίδραση με τους παρακείμενους ιστούς ενώ υπάρχει η δυνατότητα δημιουργίας ινώδους ιστού γύρω από αυτά.
3. **Βιοενεργά** (π.χ. φωσφορικό ασβέστιο και βιοενεργή ύαλος) υλικά τα οποία προσφύονται στον οστικό ιστό μέσω γεφυρών ασβεστίου και φωσφόρου. Αντιθέτως η χημική πρόσφυση μεταξύ μη επικαλυμμένων εμφυτευμάτων τιτανίου και ζωντανού ιστού επιτυγχάνεται μέσω ασθενών δεσμών Van der Waals και δεσμών υδρογόνου[3].

Από το θεωρητικό επίπεδο έως την υλοποίηση ενός βιοϋλικού περιλαμβάνονται ορισμένα στάδια. Αυτά είναι:

α) ο καθορισμός της ανάγκης την οποία καλείται να εξυπηρετήσει (αντικατάσταση οργάνου, θεραπευτική χρήση, αισθητική χρήση) και ακολουθούν η μελέτη, ο σχεδιασμός και η σύνθεση του υλικού.

β) έλεγχος των στοιχείων του υλικού όσον αφορά στις μηχανικές ιδιότητες, την τοξικότητα, την αλληλεπίδραση τους με τους ιστούς, τη χημική και μηχανική βιοσταθερότητα. Εφόσον εξασφαλιστούν οι συγκεκριμένες προϋποθέσεις ακολουθεί η κατασκευή του υλικού, η αποστείρωση και η τυποποίησή του και ο τελικός του έλεγχος.

γ) το τελικό στάδιο περιλαμβάνει την κλινική χρήση και την παρακολούθηση για το ανάλογο χρονικό διάστημα.

**Πίνακας 1.1-**Κατηγορίες υλικών που χρησιμοποιούνται ως εμφυτεύματα στον ανθρώπινο οργανισμό[2]

Υλικά	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα	Παραδείγματα χρήσης
<b>Πολυμερή (nylon, καουτσούκ σιλικόνης, πολυεστέρας, πολυετραφθοροαιθυλένιο)</b>	Ανθεκτικά Εύκολη κατασκευή	Μη ισχυρά Παραμορφώσιμα με το χρόνο Πιθανότητα αποδόμησης	Ράμματα, αιμοφόρα αγγεία, μαλακοί ιστοί, όργανα
<b>Μέταλλα (Ti και κράματα αυτού, κράματα Co-Cr, Au, Ag, ανοξείδωτος χάλυβας)</b>	Ισχυρά, συνεκτικά, όλκιμα	Πιθανότητα διάβρωσης Πυκνά Δυσκολία κατασκευής	Εμφυτεύματα αντικατάστασης αρθρώσεων, οδοντικό υποστήριγμα, βηματοδότες,
<b>Κεραμικά (ζirkονία, αλούμινα, φωσφορικό ασβέστιο συμπεριλαμβανομένου και του υδροξυαπατίτη)</b>	Εξαιρετικά βιοσυμβατά	Ψαθυρά Μη ανθεκτικά Αστοχία κατά τον εφελκυσμό	Οδοντικά και ορθοπεδικά εμφυτεύματα
<b>Σύνθετα (άνθρακας-άνθρακας, συγκολλητικό υλικό οστών ενισχυμένο με ίνες)</b>	Ισχυρά, εξατομικευμένα	Δυσκολία κατασκευής	Υλικό συγκόλλησης οστών, οδοντικές ρητίνες

Δεδομένου ότι τα συνθετικά υλικά παρουσιάζουν περιορισμένο εύρος χρήσης και τα μοσχεύματα είναι ανεπαρκή λόγω της διαθεσιμότητας των οργάνων και της ανοσολογικής συμβατότητας δημιουργείται ολοένα και περισσότερο ενδιαφέρον γύρω από την αναγέννηση και ανάπλαση των κατεστραμμένων ή τραυματισμένων ιστών. Η μηχανική των ιστών αναφέρεται στη δημιουργία νέων ιστών κάνοντας χρήση

ζωντανών κυττάρων τα οποία «καθοδηγούνται» από συγκεκριμένες δομές ή υποστρώματα τα οποία αποτελούνται από σύνθετα υλικά. Τα υποστρώματα αυτά καλούνται ικριώματα. Η επιλογή των υλικών των ικριωμάτων είναι κρίσιμο ζήτημα δεδομένου ότι πρέπει να είναι συμβατά με τα κύτταρα και να οδηγούν στην ανάπτυξή τους. Η πλειονότητα των υλικών ικριωμάτων με την ανάπτυξη των κυττάρων καθίστανται βιοαποδομήσιμα ή απορροφήσιμα από τον οργανισμό. Τα ικριώματα κατασκευάζονται κατά κύριο λόγο από φυσικά ή συνθετικά πολυμερή στην περίπτωση όμως των σκληρών ιστών όπως τα οστά και τα δόντια γίνεται χρήση κεραμικών υλικών όπως τα σύνθετα φωσφορικού ασβεστίου. Ο ιστός αναπτύσσεται σε δοκιμαστικό περιβάλλον και εμφυτεύεται in vivo.

## 1.2 Μεταλλικά υλικά ως εμφυτεύματα

Τα μέταλλα χρησιμοποιούνται ως εμφυτεύματα σε διάφορες μορφές. Τα περισσότερα μέταλλα τα οποία χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία (Fe, Cr, Co, Ni, Ti, Ta, Mo, W), το ανθρώπινο σώμα μπορεί να τα ανεχτεί σε στοιχειακή μορφή έως πολύ συγκεκριμένες ποσότητες. Σε πολλές περιπτώσεις τα μέταλλα αυτά, σε στοιχειακή μορφή, καθίστανται απαραίτητα για διεργασίες του οργανισμού όπως η κυτταρική λειτουργία, η σύνθεση βιταμινών, ο σχηματισμός δεσμών ωστόσο σε μεγάλες ποσότητες απορρίπτονται από τον οργανισμό. Η βιοσυμβατότητα ενός μεταλλικού εμφυτεύματος είναι μείζονος σημασίας κατ'επέκταση καθώς η πιθανότητα διάβρωσης μέσα στον οργανισμό-ξενιστή μπορεί να προκαλέσει αστοχία του υλικού επομένως και αστοχία του εμφυτεύματος. Επιπλέον τα προϊόντα της διάβρωσης και η εισχώρησή τους στους υγιείς ιστούς πιθανώς να επιφέρουν ανεπιθύμητα οργανικά προβλήματα. Παρακάτω παρουσιάζονται τα είδη των μεταλλικών εμφυτευμάτων :

**Ανοξειδωτοι χάλυβες :** Από τα πρώτα υλικά των οποίων έγινε χρήση ως ιατρικά εμφυτεύματα (ο πρώτος χάλυβας που χρησιμοποιήθηκε ως εμφύτευμα ήταν ο 302 με 18-19 % Cr και 9-11 % Ni). Με βασικό στοιχείο κραμάτωσης το χρώμιο (Cr) για ενίσχυση της αντιδιαβρωτικής συμπεριφοράς και δευτερευόντως το μολυβδαίνιο (Mo) για ενίσχυση της αντιδιαβρωτικής διατηρητικής συμπεριφοράς σε αλμυρό νερό, οι ανοξειδωτοι ωστενιτικοί χάλυβες αποτελούν τους πλέον χρηστικούς ως ιατρικά εμφυτεύματα. Ο ανοξειδωτος χάλυβας με τις περισσότερες βιοϊατρικές εφαρμογές είναι το κράμα 316L ο οποίος αποτελείται από 65 % σίδηρο (Fe) και ακολουθούν το χρώμιο (Cr) με 16-18 % και το νικέλιο (Ni) με 10-14%. Τα υπόλοιπα κραματικά στοιχεία (μαγγάνιο, κασσίτερος, άνθρακας, μολυβδαίνιο, φωσφόρος και θείο) βρίσκονται σε αρκετά μικρότερα ποσοστά[4]. Παρόλ'αυτά σε περιοχές οι οποίες χαρακτηρίζονται από μειωμένα ποσοστά οξυγόνου και υψηλές πιέσεις η χρήση των συγκεκριμένων κραμάτων μπορεί να παρουσιάσει πιθανότητες διάβρωσης και για το συγκεκριμένο λόγο χρησιμοποιούνται σε εμφυτεύματα περιορισμένης παραμονής μέσα στον ανθρώπινο οργανισμό, όπως πλάκες κατάγματος, βίδες, καρφί για ισχίο.

**Κράματα με βάση το κοβάλτιο (Co)** :Τα συγκεκριμένα υλικά αναφέρονται συνήθως ως κράματα κοβαλτίου-χρωμίου και διακρίνονται σε δύο κατηγορίες : το κράμα CoCrMo το οποίο χρησιμοποιείται για χύτευση των υλικών και έχει χρησιμοποιηθεί για πολλά χρόνια στον τομέα της οδοντιατρικής καθώς και στην κατασκευή τεχνητών αρθρώσεων και το κράμα CoNiCrMo στο οποίο επιτυγχάνεται ενίσχυση με σφυρηλάτηση και η χρήση του έγκειται στην κατασκευή προσθετικών στελεχών για αρθρώσεις οι οποίες καταπονούνται από υψηλά φορτία (γόνατο, γοφόσ). Η προσθήκη μολυβδαίνιου στα συγκεκριμένα κράματα έχει το ρόλο της εκλέπτυνσης των κόκκων γεγονός που ενισχύει την αντοχή μετά από τη χύτευση ή τη σφυρηλάτηση.

**Κράματα με βάση το τιτάνιο (Ti)** :Οι πρώτες προσπάθειες χρήσης του τιτανίου ως υλικό εμφυτευμάτων χρονολογούνται στο 1930. Το σημαντικά χαμηλότερο βάρος του ( $4.5 \text{ g/cm}^3$  σε σύγκριση με  $7.9 \text{ g/cm}^3$  του 316 ανοξείδωτου χάλυβα,  $8.3 \text{ g/cm}^3$  του χυτού CoCrMo, και  $9.2 \text{ g/cm}^3$  των σφυρηλάτων κραμάτων CoNiCrMo) σε συνδυασμό με τις εξαιρετικές μηχανοχημικές του ιδιότητες αποτελούν προεξέχοντα χαρακτηριστικά για ένα ιατρικό εμφύτευμα. Το πλέον διαδεδομένο κράμα τιτανίου που χρησιμοποιείται για την κατασκευή εμφυτευμάτων είναι το Ti6Al4V με κύρια κραματικά στοιχεία το αλουμίνιο και βανάδιο.

**Πίνακας 1.2-**Χημική σύνθεση κραμάτων Ti6Al4V (ASTM, 2000)

Στοιχείο	Σφυρηλασία (F136, F620) %	Χύτευση (F1108) %	Επικάλυψη (F1580) %
<b>N</b>	0,05	0,05	0,05
<b>C</b>	0,08	0,10	0,08
<b>H</b>	0,012	0,015	0,015
<b>Fe</b>	0,25	0,3	0,30
<b>O</b>	0,13	0,2	0,20
<b>Cu</b>	-	-	0,10
<b>Sn</b>	-	-	0,10
<b>Al</b>	5,5 - 6,5	5,5 – 6,75	5,50 – 6,75
<b>V</b>	3,5 – 4,5	3,5 – 4,5	3,50 – 4,50
<b>Ti</b>		Balance	

Το μέτρο ελαστικότητας του συγκεκριμένου κράματος είναι στα 110 GPa ενώ η αντοχή του προσομοιάζει αυτή κραμάτων ανοξείδωτου χάλυβα (316) και κραμάτων με βάση το κοβάλτιο. Το τιτάνιο ωστόσο παρουσιάζει μειωμένη αντοχή σε διάτμηση και για το λόγο αυτό δεν συνίσταται η χρήση του ως υλικό για την κατασκευή κοχλιών για τα οστά. Επίσης έχει την τάση να παρουσιάζει φθορά κατά την ολισθαίνουσα επαφή με άλλα μέταλλα ή με το ίδιο το μέταλλο.

**Πίνακας 1.3-** Μηχανικές ιδιότητες του κράματος Ti6Al4V (ASTM, 2000)

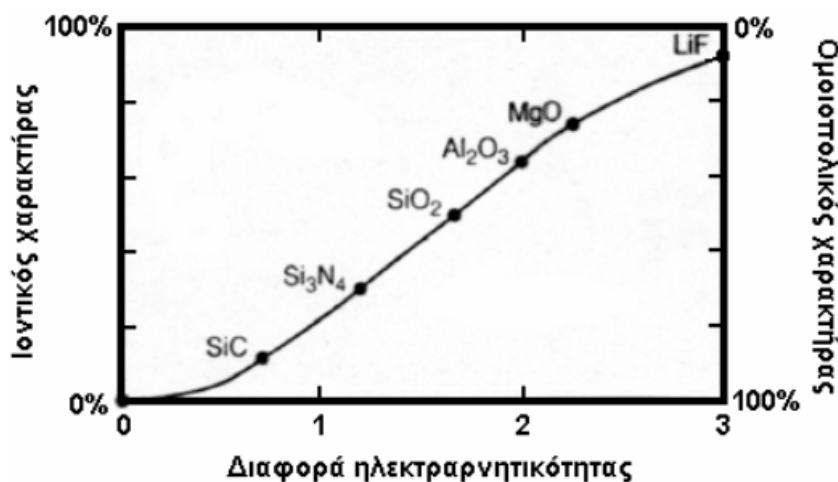
Ιδιότητες	Σφυρηλασία(F136)	Χύτευση(F1108)
Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)	860	860
Όριο διαρροής (MPa)	795	758
Επιμήκυνση κατά τη θραύση (%)	10	8
Μεταβολή διατομής (%)	20	14

**Οδοντιατρικά μέταλλα** :Μία βασική μορφή υλικού πλήρωσης η οποία χρησιμοποιείται στην οδοντιατρική επιστήμη είναι το *αμάλαμα*. Το αμάλαμα αποτελεί ένα κράμα του οποίου βασικό συστατικό είναι ο υδράργυρος. Η φιλοσοφία χρήσης του αμαλγάματος ως οδοντιατρικό υλικό πλήρωσης έγκειται στη ρευστή μορφή του υδραργύρου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Δεδομένης της ρευστής κατάστασης του ο υδράργυρος μπορεί να αντιδράσει με άλλα μέταλλα όπως ο άργυρος και ο κασσίτερος και να διαμορφώσει μια πλαστική μάζα η οποία μπορεί να προσαρμοστεί στις οδοντικές κοιλότητες και σταδιακά να αυξήσει τη σκληρότητά της. Το τελικό αυτό κράμα αποτελείται από τουλάχιστον 65 % άργυρο, μέχρι 29 % κασσίτερο, 6 % χαλκό, 2 % ψευδάργυρο και 3 % υδράργυρο[13]. Άλλα μέταλλα που χρησιμοποιούνται στην οδοντιατρική περιλαμβάνουν το χρυσό καθώς και κράματα Νικελίου-Τιτανίου[2].

### 1.3 Κεραμικά υλικά ως εμφυτεύματα

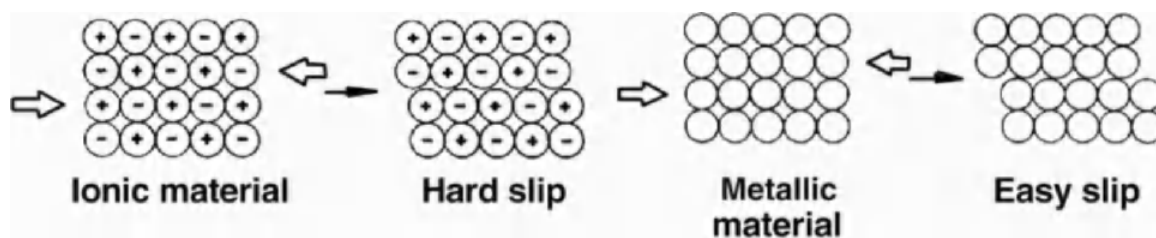
Τα κεραμικά υλικά είναι στέρεα υλικά τα οποία χαρακτηρίζονται από ιοντικούς δεσμούς ή συνδυασμό ιοντικών και ομοιοπολικών δεσμών και μπορεί να είναι πολυκρυσταλλικά υλικά ή άμορφες ύαλοι[3]. Συνήθως είναι χημικές ενώσεις μεταλλικών και μη μεταλλικών στοιχείων, ενώ συχνά είναι νιτρίδια, καρβίδια και οξειδία. Οξειδία όπως τα  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $SiO_2$  περιλαμβάνουν μεταλλικά και μη μεταλλικά στοιχεία. Τα ιοντικά άλατα  $NaCl$ ,  $CsCl$ ,  $ZnS$  έχουν τη δυνατότητα διαμόρφωσης πολυκρυσταλλικών συσσωματωμάτων σε αντίθεση με τα διαλυτά άλατα τα οποία δεν είναι κατάλληλα χρήση ως για δομημένα βιοϋλικά[2]. Σημαντικοί παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν τη δομή και τη συνύπαρξη των κεραμικών υλικών είναι η αναλογία ακτίνων καθώς και η σχετική ηλεκτραρνητικότητα μεταξύ θετικών και αρνητικών ιόντων. Από το είδος δεσμού που επικρατεί επίσης επηρεάζονται η κρυσταλλική δομή και οι ιδιότητες του κεραμικού ενώ καθορίζεται ο χαρακτήρας των κεραμικών σε ιοντικά ή ομοιοπολικά.(Σχήμα 1.1)





**Σχήμα 1.1-** Χαρακτήρας βασικών κεραμικών υλικών βάση της ηλεκτραρνητικότητας[6]

Τα κεραμικά υλικά είναι ισχυρά και σκληρά υλικά και παρουσιάζουν δομές με ατέλειες, διαταραχές στα όρια των κόκκων τους και ατέλειες τριών διαστάσεων, μικρορωγμές, πορώδες[6]. Άλλα χαρακτηριστικά των κεραμικών υλικών τα οποία προκύπτουν ως αποτέλεσμα της φύσης των χημικών δεσμών τους είναι το υψηλό σημείο τήξης, χαμηλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα[1]. Σε αντίθεση με τα πολυμερή και τα μέταλλα τα κεραμικά υλικά παρουσιάζουν μειωμένη αντοχή στη διάτμηση γεγονός που οφείλεται στη φύση των ιοντικών δεσμών τους (Σχήμα 1.2). Κατά τη διάτμηση των μεταλλικών ή πολυμερών υλικών οι πλάκες των ατόμων γλιστράνε η μία πάνω στην άλλη ενώ στα κεραμικά τέτοιου είδους κίνηση είναι απαγορευτική δεδομένου ότι τα ιόντα με το ίδιο φορτίο απωθούνται μεταξύ τους. Το γεγονός αυτό καθιστά τα κεραμικά ψαθυρά(μη όλκιμα) υλικά.



**Σχήμα 1.2** -Σχηματική απεικόνιση της κίνησης ατόμων σε υλικό με ιοντικούς και μη δεσμούς[1]

Ως *βιοκεραμικά* ονομάζονται τα κεραμικά υλικά που χρησιμοποιούνται σε ιατρικές εφαρμογές. Η χρήση τους συναντάται σε δομικές λειτουργίες, όπως την αποκατάσταση αρθρώσεων και ιστού αλλά και ως επικαλύψεις ώστε να βελτιώσουν τη βιοσυμβατότητα των μεταλλικών εμφυτευμάτων.

**Οξείδιο του αλουμινίου-Αλούμινα ( $Al_2O_3$ )** :Η  $\alpha$ - $Al_2O_3$  έχει εξαγωνική δομή μέγιστης πυκνότητας ( $a = 0.4758$  nm και  $c = 1.2991$  nm) ενώ η μονοκρυσταλλική δομή αλούμινας χρησιμοποιείται με επιτυχία στη σύνθεση εμφυτευμάτων. Την κύρια πηγή αλούμινας υψηλής καθαρότητας (οξείδιο του αλουμινίου) αποτελεί ο βωξίτης με

ποσοστά αλούμινας 30-54 % ενώ τα εναπομείναντα υλικά συνιστούν το πυρίτιο, οξείδια του σιδήρου και διοξείδιο του τιτανίου. Η αλούμινα υψηλής καθαρότητας λόγω της αδράνειας που παρουσιάζει ως υλικό, της βιοσυμβατότητας αλλά και της εξαιρετικής αντοχής στη φθορά χρησιμοποιείται σε προσθετικές επεμβάσεις τεχνητών μελών όπως ο γοφός και το γόνατο[1,4].

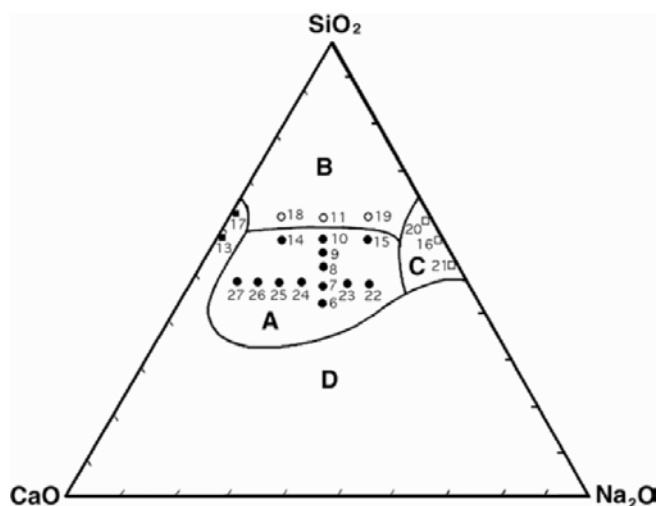
**Οξείδιο του ζirkονίου-Zirkονία ( $ZrO_2$ )** :Η ζirkονία αποτελεί επίσης ένα κεραμικό υλικό με υψηλή βιοσυμβατότητα το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην κατασκευή μεγάλων τμημάτων πρόσθετων τεχνητών μελών όπως η κεφαλή του μηριαίου και το κυπέλλιο κοτύλης κατά την ολική αρθροπλαστική ισχίου[3]. Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος συναντάται σε μονοκλινή κρυσταλλική δομή. Σε θερμοκρασίες μεταξύ  $1170\text{ }^\circ\text{C} - 2370\text{ }^\circ\text{C}$  μεταπίπτει σε τετράγωνη κρυσταλλική δομή και όταν αφεθεί να ψυχθεί σε θερμοκρασίες κάτω από  $1170\text{ }^\circ\text{C}$  διαμορφώνεται η τετραγωνική – μονοκλινής κρυσταλλική δομή χαρακτηριστικά της οποίας αποτελούν η αύξηση του όγκου της τάξεως 3-5 % και η δημιουργία ρωγμών. Σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των  $2670\text{ }^\circ\text{C}$  παρατηρείται η μορφολογία της κυβικής κρυσταλλικής δομής και κατά τον ίδιο τρόπο όταν ακολουθεί ψύξη παρατηρείται η κυβική-τετραγωνική κρυσταλλική δομή η οποία επίσης χαρακτηρίζεται από υψηλό ποσοστό ρωγμών και αύξηση του όγκου. Οι αυξομειώσεις του όγκου καθιστούν την αλούμινα ένα κεραμικό υλικό το οποίο δεν ενδείκνυται για χρήση του ως βιοϋλικό. Για το λόγο αυτό προστίθενται συγκεκριμένα οξείδια( $Y_2O_3$ ,  $MgO$ ) τα οποία επιτελούν ρυθμιστικό-σταθεροποιητικό ρόλο στις επιδράσεις που παρατηρούνται από τις μεταπτώσεις φάσεων της ζirkονίας[4].

**Φωσφορικό ασβέστιο ( $CaP$ )** :Το φωσφορικό ασβέστιο χρησιμοποιείται για τη σύνθεση τεχνητών οστών ενώ τα τελευταία χρόνια πραγματοποιείται ευρεία χρήση του στην κατασκευή ποικίλων μορφών εμφυτευμάτων καθώς και στέρεων ή πορωδών επικαλύψεων σε εμφυτεύματα διαφορετικών υλικών[1]. Η ομοιότητά του με το φυσικό οστό και το γεγονός ότι πολλές μορφές φωσφορικού ασβεστίου εντοπίζονται στον ανθρώπινο οργανισμό, έχουν στρέψει πάνω του τα βλέμματα της κοινότητας βιοϋλικών. Οι μορφές με τις οποίες εντοπίζεται το φωσφορικό ασβέστιο στον ανθρώπινο οργανισμό οι οποίες αναλύονται σε επόμενο κεφάλαιο είναι οι εξής :

- Άμορφο φωσφορικό ασβέστιο (ACP)
- Μπρουσίτης ή διένυδρο φωσφορικό διασβέστιο (DCPD) –  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$
- Φωσφορικό οκτασβέστιο (OCP) –  $Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O$
- Φωσφορικό τριασβέστιο ( $\beta$ -TCP) –  $Ca_3(PO_4)_2$
- Απατίτες με την πιο διαδεδομένη μορφή τον υδροξυαπατίτη –  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ [4]

Παράλληλα με τις φυσικώς εμφανιζόμενους μορφές κεραμικών φωσφορικού ασβεστίου, υπάρχουν και συνθετικές μορφές οι οποίες μπορούν να παρασκευαστούν στο εργαστήριο. Οι συνθετικές μορφές κεραμικών φωσφορικού ασβεστίου παρουσιάζουν ομοιότητα τόσο στη σύνθεση όσο και στη βιοαποικοδόμηση, βιοενεργότητα και οστεοαγωγιμότητα που συναντάμε και στους βιολογικούς απατίτες. Οι πλέον συχνά χρησιμοποιούμενες μορφές φωσφορικού ασβεστίου σε βιοϊατρικές εφαρμογές είναι αυτές του HA, TCP, διφασικού CaP (συνδυασμός HA και TCP) και OCP (πρόδρομη μορφή υδροξυαπατίτη). Γενικά ο ρυθμός αποικοδόμησης των κεραμικών φωσφορικού ασβεστίου εξαρτάται από το μέγεθος των κρυσταλλιτών, το βαθμό κρυσταλλικότητας και τη χημική τους σύσταση ενώ η σταθερότητα των διαλυμάτων φωσφορικού ασβεστίου κατά κανόνα ενισχύεται με την αύξηση του λόγου Ca/P. Ο υδροξυαπατίτης ανήκει στις πιο σημαντικές ενώσεις του φωσφορικού ασβεστίου ενώ μία επίσης σημαντική μορφή περιλαμβάνει το φωσφορικό τριασβέστιο (TCP).[1,4]

**Βιοενεργές ύαλοι** :Οι ύαλοι οι οποίοι είναι σχεδιασμένη ώστε να συμμετέχουν σε μία βιολογική δραστηριότητα(π.χ. η σύνδεση της βιοενεργής υάλου με το ανθρώπινο οστό) καλούνται βιοενεργές ύαλοι. Οι υαλοκέραμοι αποτελούν πολυκρυσταλλικά κεραμικά τα οποία προκύπτουν μέσω ελεγχόμενης κρυστάλλωσης των υάλων ενώ οι μορφές αυτών που έχουν αναπτυχθεί για εμφύτευση περιγράφονται από δύο συστήματα,  $\text{SiO}_2\text{-CaO-NaO}$  και  $\text{Li}_2\text{O-ZnO-SiO}_2$ . (Σχήμα 1.3)



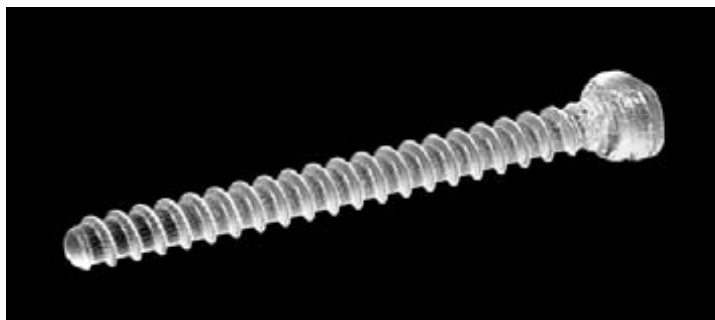
**Σχήμα 1.3**-Διάγραμμα φάσεων του συστήματος  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ . Περιοχή A: σύνδεση με οστό σε 30 ημέρες. Περιοχή B: αδυναμία σύνδεσης-πολύ χαμηλή διαδραστικότητα. Περιοχή C: αδυναμία σύνδεσης-πολύ υψηλή διαδραστικότητα. Περιοχή D: σύνδεση αλλά απουσία μορφολογίας υάλου.(Hench and Ethridge, 1982).

**Άλλα κεραμικά** :Υπό μελέτη για βιοϊατρικές εφαρμογές βρίσκονται και άλλες μορφές κεραμικών υλικών όπως είναι το οξείδιο του τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ), το τιτανικό βάριο

(BaTiO<sub>3</sub>), το φωσφορικό τριασβέστιο (Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>), το αργιλικό ασβέστιο (CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Σημαντική κατηγορία επίσης αποτελούν και οι άνθρακες οι οποίοι δύναται να διαμορφωθούν σε πολλούς αλλοτροπικούς σχηματισμούς. Παραδείγματα των μορφών αυτών αποτελούν το κρυσταλλικό διαμάντι, ο γραφίτης, ο μονοκρυσταλλικός υαλώδης άνθρακας και ο μερικώς κρυσταλλικός πυρολυτικός άνθρακας. Όλων των προαναφερθέντων μορφών ερευνώνται οι δυνατότητές τους τόσο στη σύνθεση τεχνητών οστών και εμφυτευμάτων όσο και στη βελτίωση γενικά των βιολογικών δραστηριοτήτων των ιστών και οργάνων[1,4].

#### 1.4 Πολυμερή υλικά ως εμφυτεύματα

Τα πολυμερή υλικά χρήζουν ευρείας εφαρμογής ως υλικά εμφυτευμάτων (Σχήμα 1.4) καθώς παρέχουν ευκολία κατασκευής και διαμόρφωσης ανάλογα την απαίτηση που καλούνται να καλύψουν. Οι μορφές στις οποίες κυρίως συναντώνται είναι ίνες, ύφασμα, μεμβράνες, ράβδοι, ιξώδη υγρά.



**Σχήμα 1.4** - Εικόνα τυπικού εμπορικού στοιχείου κατασκευασμένου από πολυγαλακτικό και πολυγλυκολικό οξύ για βιοϊατρικές εφαρμογές[4].

Τα πολυμερή υλικά παρουσιάζουν αξιοσημείωτη ομοιότητα με τα φυσικά πολυμερή συστατικά των ιστών όπως είναι το κολλαγόνο και για το λόγο αυτό είναι δυνατή σε ορισμένες περιπτώσεις η σύνδεση τεχνητού πολυμερούς με φυσικό πολυμερές του βιολογικού ιστού. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν ο δεσμός της πρωτεΐνης ηπαρίνης στην επιφάνεια πολυμερών (σιλικόνη, ουρεθανικό καουτσούκ) με σκοπό την αποφυγή δημιουργίας θρόμβων αίματος καθώς και η χρήση κυανοακρυλικών ενώσεων ως υλικό για συγκράτηση του αίματος. Συνήθη πολυμερή υλικά που χρησιμοποιούνται ως βιοϋλικά είναι :

- Πολυαιθυλένιο(LDPE, HDPE)
- Πολυμεθακρυλικό μεθύλιο(PMMA)
- Πολυγαλακτικό οξύ(PLA) και πολυγλυκολικό οξύ(PGA)
- Πολυκαπρολακτόνη(PCL)

## 1.5 Σύνθετα υλικά ως εμφυτεύματα

Σύνθετα χαρακτηρίζονται τα υλικά τα οποία αποτελούνται από δύο ή περισσότερα διακριτά μεταξύ τους συστατικά ή από δύο ή περισσότερες διακριτές μεταξύ τους φάσεις σε μικροσκοπική ή μακροσκοπική κλίμακα. Πιο συγκεκριμένα ο όρος «σύνθετο» χρησιμοποιείται για υλικά στα οποία η διάκριση των φάσεων παρατηρείται σε κλίμακα μεγαλύτερη της ατομικής ενώ στις διακριτές αυτές φάσεις ιδιότητες όπως το μέτρο ελαστικότητας είναι σημαντικά διαφοροποιημένες σε σχέση με τις αντίστοιχες ιδιότητες των ομογενών υλικών. Τα φυσικά βιολογικά υλικά είναι κατά κύριο λόγο σύνθετα όπως για παράδειγμα τα οστά, οι χόνδροι, η οδοντίνη.

Η δομή των σύνθετων βιοϋλικών καθορίζει και τις ιδιότητές τους. Πιο συγκεκριμένα οι ιδιότητες ενός σύνθετου υλικού εξαρτώνται από τη διάπλαση των ετερογενειών που περιέχονται σε αυτό, από το κλάσμα του όγκου που καταλαμβάνουν οι ετερογένειες προς το συνολικό όγκο του υλικού καθώς και από τη διεπαφή των συστατικών[1]. Οι κύριες εφαρμογές των σύνθετων βιοϋλικών αναφέρονται στη συνέχεια :

*Πληρωτικά και ειδικές κόνεις για οδοντική χρήση(σφράγισμα, πλήρωση).* Τα οδοντικά σύνθετα υλικά τείνουν να παρουσιάσουν ψαθυρή συμπεριφορά και αστοχία κατά τον εφελκυσμό ενώ η έκθεση σε μηχανική κόπωση ενδέχεται να προκαλέσει καταστροφή ή αποκόλληση σε επίπεδα φόρτισης τα οποία δεν ξεπερνούν το όριο της στατικής αντοχής τους σε θραύση. Κατά συνέπεια η χρήση τους περιορίζεται σε συγκεκριμένου τύπου οδοντικές αποκαταστάσεις.

*Πορώδη εμφυτεύματα.* Τα πορώδη εμφυτεύματα επιτρέπουν την ανάπτυξη ιστού σε αυτά γεγονός που είναι επιθυμητό σε περιπτώσεις όπου απαιτείται η παραμονή του βιοϋλικού στον βιολογικό ιστό. Η τεχνολογία των πορωδών εμφυτευμάτων συμβατών με τον οστικό ιστό χρησιμοποιείται σε περιπτώσεις όπου επιδιώκεται η ανάπτυξη οστού πάνω στο εμφύτευμα ενώ για τον ίδιο σκοπό γίνεται και χρήση εμφυτευμάτων τα οποία φέρουν πορώδεις επικαλύψεις υλικών.

## 1.6 Χαρακτηρισμός των υλικών

Ο χαρακτηρισμός των υλικών αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα στάδια προτού γίνει χρήση του υλικού για οποιοδήποτε σκοπό. Αναλόγως τη λειτουργία την οποία καλείται να επιτελέσει το υλικό, είτε πρόκειται για ένα ιατρικό εμφύτευμα είτε για ένα οποιοδήποτε τελικό προϊόν, υποβάλλεται σε ελέγχους μηχανικούς, θερμικούς, χημικούς, οπτικούς, ηλεκτρικούς προκειμένου να εξασφαλιστεί η μη αστοχία του.

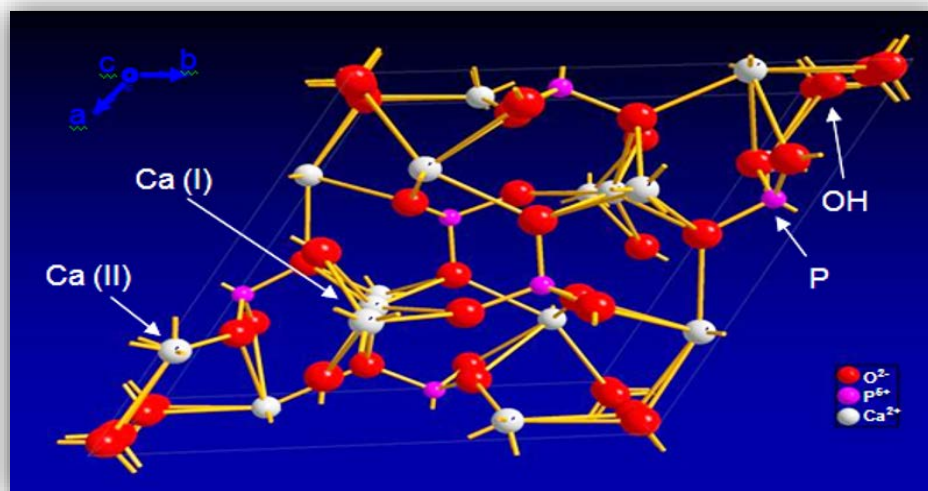
## 2. Υδροξυαπατίτης

Ο υδροξυαπατίτης με χημικό τύπο  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  είναι το λιγότερο διαλυτό και πλέον σταθερό άλας του ασβεστίου. Αποτελεί ένα ψαθυρό κεραμικό υλικό με πυκνότητα  $3,22\text{gr}/\text{cm}^3$  το οποίο κρυσταλλώνεται στο εξαγωνικό σύστημα. Στα βιολογικά συστήματα δεν υπάρχει καθαρός υδροξυαπατίτης λόγω του ότι είναι ιδιαίτερα δύσκολο να αποφευχθεί η ισόμορφη υποκατάσταση των ιόντων στο πλέγμα του, η οποία και πραγματοποιείται με σκοπό να σταθεροποιηθεί στην εξαγωγική κρυσταλλική δομή. Τέτοιου είδους υποκαταστάσεις ιόντων μπορούν να είναι υποκαταστάσεις των  $\text{Ca}^{2+}$  ιόντων από  $\text{Sr}^{2+}$  ιόντα, και του  $\text{PO}_4^{3-}$  από  $\text{CO}_3^{2-}$  και  $\text{SO}_4^{2-}$  ιόντα. Ισχυρό είναι και το ενδεχόμενο σχηματισμού κενών πλεγματικών θέσεων στις θέσεις ιόντων όπως τα  $\text{Ca}^{2+}$  και  $\text{OH}^-$ . Τελικά η αναλογία Ca/P στο φυσικό υδροξυαπατίτη είναι 1,5 έναντι 1,67 που παρουσιάζει ο συνθετικός υδροξυαπατίτης[4]. Στον πίνακα που ακολουθεί περιγράφονται τα συστατικά στοιχεία του φυσικού οστού και του συνθετικού υδροξυαπατίτη και η σύγκριση αυτών.

**Πίνακας 2.1-** Σύγκριση συστατικών φυσικού οστού και συνθετικού υδροξυαπατίτη (Nicholson, 2002).

Συστατικά (κ.β %)	Φυσικό οστό	Υδροξυαπατίτης
Ca	24,5	39,6
P	11,5	18,5
Ca / P ratio	1,65	1,67
Na	0,7	Ίχνη
K	0,03	Ίχνη
Mg	0,55	Ίχνη
$\text{CO}_2^{3-}$	5,8	-

Η μορφολογία του υδροξυαπατίτη είναι μονοκλινής με παραμέτρους του κρυσταλλικού πλέγματος  $a= 9,4214\text{\AA}$ ,  $b=2a$ ,  $c=6,8814\text{\AA}$ ,  $\gamma=120^\circ$ . Η στοιχειώδης κυψελίδα αποτελείται από ιόντα Ca, PO<sub>4</sub> και OH στοιχειοθετημένα σε κοντινές αποστάσεις ώστε να αντιπροσωπεύουν την απατιτική δομή. (Σχήμα 2.1)



Σχήμα 2.1 -Απεικόνιση δομής υδροξυαπατίτη.

## 2.1 Κεραμικά βιοϋλικά φωσφορικού ασβεστίου

Τα κεραμικά βιοϋλικά φωσφορικού ασβεστίου έχουν βρεθεί στο επίκεντρο τα τελευταία χρόνια λόγω της χημικής ομοιότητάς τους με τον ασβεστώδη ιστό, οστικό και οδοντικό. Το φωσφορικό ασβέστιο αποτελεί ένα ελαφρώς διαλυτό άλας, το οποίο κρυσταλλώνεται σε μία σειρά διαδοχικών φάσεων, διαμέσου διάλυσης και επανακαταβύθισης, μέχρι το σχηματισμό του υδροξυαπατίτη (HAp) που αποτελεί τη λιγότερο διαλυτή και περισσότερο θερμοδυναμικά σταθερή φάση[7]. Εδώ και τρεις δεκαετίες γίνεται η χρήση τους σε εφαρμογές βιοϊατρικής υπό τη μορφή οδοντικών εμφυτευμάτων στους τομείς της οδοντιατρικής, ορθοπεδικής, χειρουργικής αποκατάστασης με τεχνητά μέλη κλπ. Εκτός από τον υδροξυαπατίτη το φωσφορικό ασβέστιο συναντάται και σε άλλες μορφές όπως φωσφορικό οκτασβέστιο (OCP), φωσφορικό τριασβέστιο ( $\beta$ -TCP), φωσφορικό διασβέστιο (CaHPO<sub>4</sub>) και άμορφο φωσφορικό ασβέστιο (ACP). Οι σχηματιζόμενες φάσεις εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τις τιμές του pH, τον κορεσμό του συστήματος και τη διαλυτότητα της φάσης του φωσφορικού ασβεστίου. (Πίνακας 2.2)

**Πίνακας 2.2-** Πίνακας διαλυτότητας και σταθερότητας τιμής pH για τις διαφορετικές μορφές φωσφορικών αλάτων ασβεστίου (Kalita et al., 2007).

Μορφές φωσφορικού ασβεστίου	Διαλυτότητα στους 25°C	Περιοχή σταθερότητας τιμών pH στους 25°C
<b>Υδροξυαπατίτης (HAp)</b>	116.8	9.5 – 12
<b>Φωσφορικό τριασβέστιο (β-TCP)</b>	28.9	Δεν καταβυθίζεται σε υδατικά διαλύματα
<b>Φωσφορικό τετρασβέστιο (TTCP)</b>	38 – 44	Δεν καταβυθίζεται σε υδατικά διαλύματα
<b>Άνυδρο φωσφορικό διασβέστιο (DCPD)</b>	6.59	2.0 – 6.0
<b>Ένυδρο φωσφορικό διασβέστιο (DCPA)</b>	6.90	Σταθερό σε θερμοκρασίες > 100° C
<b>Άμορφο φωσφορικό ασβέστιο (ACP)</b>	Αδυναμία ακριβούς μέτρησης τιμής	Πάντοτε μετασταθές

Αναλυτικά οι φάσεις του φωσφορικού ασβεστίου και ο σχηματισμός τους περιλαμβάνει:

#### Άμορφο φωσφορικό ασβέστιο

Το ACP είναι το λιγότερο σταθερό από όλες τις φάσεις του φωσφορικού ασβεστίου ενώ εντοπίζεται μόνο ως ενδιάμεσο στις υπόλοιπες φάσεις. Η πορεία του σε διαλύματα με pH > 7 είναι να σχηματίζεται προσωρινά έως ότου επαναδιαλυθεί για να μετατραπεί σε πιο σταθερή φάση.

#### Ένυδρο φωσφορικό ασβέστιο (μπρουσίτης) και άνυδρο φωσφορικό ασβέστιο (μονετίτης)

Για τιμές pH < 4 το ένυδρο φωσφορικό ασβέστιο (μπρουσίτης, DCPD) αποτελεί τη λιγότερο διαλυτή και κατ' επέκταση πιο σταθερή φάση. Αποτελείται από παράλληλες, διασυνδεδεμένες αλυσίδες ομάδων φωσφορικού ασβεστίου, με μόρια νερού να καταλαμβάνουν τον ενδιάμεσο χώρο των αλυσίδων.

Για τιμές pH > 4 η διαλυτότητα των υπόλοιπων φάσεων μειώνεται, καταλήγοντας στη μετατροπή του DCPD σε OCP και τέλος σε HAp όπου και οι τιμή του pH βρίσκεται πλέον σε τιμές > 7[8]. Το DCPD εντοπίζεται σε «ανώριμα» οστά, αποδεικνύοντας κατ' αυτόν τον τρόπο ότι αποτελεί μία πρώιμη φάση του υδροξυαπατίτη. Το άνυδρο φωσφορικό ασβέστιο ή αλλιώς ο μονετίτης (DCPA) μπορεί να καταβυθιστεί στις ίδιες όξινες συνθήκες, αλλά είναι σταθερό μόνο σε υψηλές θερμοκρασίες. Παρουσιάζει όμοια δομή με αυτή του DCPD.



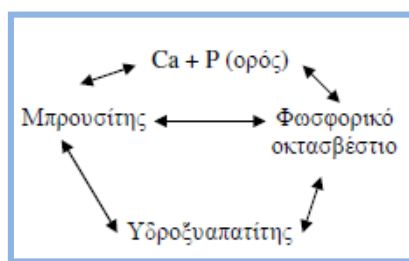
### Φωσφορικό τριασβέστιο

Το TCP εμφανίζει τέσσερις πολυμορφικές δομές, δύο τύπου  $\alpha$  ( $\alpha$  – TCP,  $\alpha'$  – TCP) και δύο τύπου  $\beta$  ( $\beta$  – TCP,  $\beta'$  – TCP). Τρεις από αυτές τις φάσεις είναι σταθερές μόνο σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις (>800° C) ενώ δεν εντοπίζονται ποτέ σε βιολογικές συνθέσεις αλάτων του ασβεστίου. Η τέταρτη,  $\beta$  – TCP φάση, είναι μία δομή που σταθεροποιείται με ιόντα μαγνησίου.

### Φωσφορικό οκτασβέστιο

Το φωσφορικό οκτασβέστιο (OCP), εμφανίζεται συνήθως σαν ενδιάμεση φάση κατά την καθίζηση του υδροξυαπατίτη, γι' αυτό και οι δύο αυτές φάσεις εμφανίζουν πολλές ομοιότητες στη δομή. Η δομή του OCP αποτελείται από στοιβάδες απατίτη οι οποίες διαχωρίζονται από στοιβάδες νερού. Το OCP μπορεί να προκύψει σαν ίζημα κατά την υδρόλυση του DCPD σε τιμές pH 5,5 – 7[8].

Ωστόσο από τις διάφορες μορφές των κεραμικών φωσφορικού ασβεστίου η πιο σημαντική και χρηστική θεωρείται ο υδροξυαπατίτης. Τα βιοάλατα φωσφορικού ασβεστίου που εντοπίζονται στα οστά αποτελούνται από ένα σύνθετο άλας με λόγο Ca/P=1.5-1.7. Ο υδροξυαπατίτης συγκεκριμένα με λόγο Ca/P= 1.67 θεωρείται βασικό συστατικό των οστών, καθώς ευθύνεται για την ακαμψία και τη σκληρότητα των οστών, με σημαντικό ρόλο να έχουν και τα άλατα μπρουσίτης και φωσφορικό οκτασβέστιο. Σύμφωνα με τον Munzenberg υπάρχει μία ισορροπία η οποία μπορεί να αποδοθεί σύμφωνα με το σχήμα[9]:



**Σχήμα 2.2-**Απεικόνιση ισορροπίας φωσφορικών αλάτων σύμφωνα με Munzenberg[9]

## **2.2 Μηχανισμός κρυστάλλωσης υδροξυαπατίτη**

Η κρυστάλλωση του υδροξυαπατίτη φυσιολογικά πραγματοποιείται μέσω της καθίζησης ενός αριθμού ενδιάμεσων φάσεων, που διαλύονται και επανακαθαρίζουν μέχρι το σχηματισμό της πιο σταθερής θερμοδυναμικά φάσης του. Γενικότερα σε υψηλές τιμές pH παρατηρείται μία αρχική καθίζηση από άμορφο φωσφορικό ασβέστιο (ACP) και στη συνέχεια φωσφορικό οκτασβέστιο (OCP) με τον επακόλουθο μετασχηματισμό τους σε υδροξυαπατίτη. Για χαμηλότερες τιμές pH είναι πιθανό να

εμφανιστούν άλλες φάσεις όπως το ένυδρο φωσφορικό διασβέστιο (DCPD). Η καθίζηση αυτών των ενδιάμεσων φάσεων ακολουθεί το νόμο του Ostwald για την καθίζηση ελαφρώς διαλυτών ιοντικών αλάτων, οποίος προβλέπει ότι η φάση που τείνει να σχηματιστεί είναι η λιγότερο σταθερή φάση, η οποία έχει τη μεγαλύτερη διαλυτότητα.

Η διαδικασία της κρυσταλλοποίησης ξεκινάει όταν η συγκέντρωση των ιόντων στο διάλυμα ξεπερνά τη σταθερά διαλυτότητας του προϊόντος για το συγκεκριμένο κρύσταλλο. Η διαλυτότητα του προϊόντος καθορίζει τις θερμοδυναμικές συνθήκες που απαιτούνται για την ανόργανη καθίζηση και συνδέεται με τη δραστικότητα των ιόντων στο διάλυμα σε ισορροπία με τη στερεή φάση.

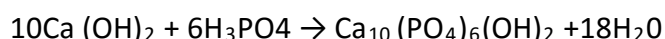
Οι θερμοδυναμικοί υπολογισμοί της κρυσταλλοποίησης πρέπει να συμπεριλάβουν και τους κινητικούς παράγοντες που αφορούν στο σχηματισμό πυρήνων, διαδικασία απαραίτητη για την κρυσταλλοποίηση καθώς ο σχηματισμός αυτός αποτελεί τη βάση για την ανάπτυξη των κρυστάλλων. Η διαδικασία σχηματισμού πυρήνων μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε αυθόρμητα (ομογενής), είτε να χρειάζεται ενεργοποίηση με την παρουσία ξένων ουσιών ή άλλων κρυστάλλων (ετερογενής). Η διαδικασία αυτή διέπεται από μία λεπτή ισορροπία ανάμεσα στην ελεύθερη ενέργεια που απαιτείται για το σχηματισμό μίας διεπιφάνειας στερεού – υγρού και στην ενέργεια των ιόντων του διαλύματος (κύριος όγκος). Ο ετερογενής σχηματισμός πυρήνων είναι θερμοδυναμικά πιο εφικτός, καθώς έτσι παρέχεται επιφάνεια επάνω στην οποία μπορεί να πραγματοποιηθεί η κρυσταλλική ανάπτυξη και κατ' αυτόν τον τρόπο απαιτείται μικρότερος υπερκορεσμός άρα μειώνεται και η απαίτηση για υπέρβαση της ενέργειας ενεργοποίησης του σχηματισμού πυρήνων. Η ενέργεια που απαιτείται για την κρυσταλλοποίηση μειώνεται περαιτέρω εάν υπάρχει καλή χημική και δομική αλληλεπίδραση μεταξύ των νέων και των ήδη υπαρχόντων φάσεων. Η ύπαρξη πρόσθετων, που δρουν ως σημεία εκκίνησης του σχηματισμού πυρήνων, μειώνει επίσης την ενέργεια που απαιτείται για την κρυσταλλοποίηση, διευκολύνοντας κατ' αυτόν τον τρόπο την ανάπτυξη κρυστάλλων προς συγκεκριμένες κατευθύνσεις.

Η ανάπτυξη κρυστάλλων εξαρτάται από τη διαθεσιμότητα ιόντων στο διάλυμα. Ωστόσο, σε ένα διάλυμα με συγκεκριμένη συγκέντρωση ιόντων, όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός διαθέσιμων σημείων για το σχηματισμό πυρήνων, τόσο μικρότεροι θα είναι και οι παραγόμενοι κρύσταλλοι. Η κρυσταλλική ανάπτυξη εξαρτάται επίσης από τη δομή των αναπτυσσόμενων κρυστάλλων και από τη φάση που καθιζάνει. Παρεμπόδιση της κρυσταλλικής ανάπτυξης από πρόσθετα επιτυγχάνεται με προσρόφησή τους στην επιφάνεια του αναπτυσσόμενου κρυστάλλου, μπλοκάροντας έτσι την ανάπτυξή του. Εάν τα πρόσθετα προσροφώνται επιλεκτικά σε συγκεκριμένες κρυσταλλικές επιφάνειες, τότε η ανάπτυξη θα παρεμποδιστεί κατά τη συγκεκριμένη μόνο κατεύθυνση, τροποποιώντας με αυτόν τον τρόπο τη μορφολογία του κρυστάλλου[8].

## 2.3 Τεχνικές παρασκευής υδροξυαπατίτη

### 2.3.1 Μέθοδος καταβύθισης

Αποτελεί την πλέον διαδεδομένη, συμφέρουσα από οικονομική άποψη και ιδανική για βιομηχανική παραγωγή μεγάλης κλίμακας μέθοδο παρασκευής υδροξυαπατίτη. Το αιώρημα νανοκρυστάλλων υδροξυαπατίτη μπορεί να προκύψει από την παρακάτω αντίδραση η οποία προτάθηκε από τους Yagai and Aoki σύμφωνα με τον Bouyer[10]. Τις πρώτες ύλες αποτελούν το υδροξείδιο του ασβεστίου και ορθοφωσφορικό οξύ με παραπροϊόντα της αντίδρασης μόνο νερό :



Το σχήμα, το μέγεθος καθώς και η ειδική επιφάνεια των νανοκρυστάλλων υδροξυαπατίτη που προκύπτουν από τη συγκεκριμένη μέθοδο εξαρτώνται από το ρυθμό προσθήκης του οξέος καθώς και από τη θερμοκρασία σύνθεσης. Ο ρυθμός με τον οποίο προστίθεται το ορθοφωσφορικό οξύ στην αντίδραση καθορίζει την καθαρότητα τελικών νανοκρυστάλλων υδροξυαπατίτη ενώ συνδέεται άμεσα με την τελική τιμή του pH που αποκτά το αιώρημα. Από τη θερμοκρασία σύνθεσης της αντίδρασης εξαρτάται αν το τελικό αιώρημα θα προκύψει μονοκρυσταλλικό ή πολυκρυσταλλικό. Με τη συγκεκριμένη μέθοδο έχει γίνει χρήση και άλλων πρόδρομων συστατικών, όπως φωσφορικό αμμώνιο και υδροξείδιο του ασβεστίου  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  με σκοπό την ομογενή κρυστάλλωση υδροξυαπατίτη σε διάλυμα με κατάλληλο pH και θερμοκρασία. Κατά περίπτωση τα προϊόντα που προκύπτουν μπορεί να διαφέρουν ως προς τη μορφολογία ή τα μέγεθος ανάλογα με τη διαδικασία παρασκευής[7].

### 2.1.2 Μέθοδος sol-gel

Η συγκεκριμένη μέθοδος παρασκευής νανοκρυστάλλων υδροξυαπατίτη παρέχει μεγάλη δυνατότητα ελέγχου των παραμέτρων της διαδικασίας καθώς και ανάμειξη σε μοριακό επίπεδο των πρόδρομων στοιχείων ασβεστίου και φωσφόρου γεγονός που βελτιώνει σε μεγάλο βαθμό τη χημική ομοιογένεια του παραχθέντος υδροξυαπατίτη[11]. Έχει σημειωθεί ότι τα προϊόντα υδροξυαπατίτη τα οποία έχουν προκύψει μέσω της μεθόδου sol-gel είναι αποδοτικά ως προς τη βελτιστοποίηση της επαφής και σταθερότητας στη διεπιφάνεια τεχνητού / φυσικού οστού τόσο σε in vitro όσο και σε in vivo περιβάλλον[14,12].

Για τη σύνθεση υδροξυαπατίτη με τη μέθοδο sol-gel έχουν χρησιμοποιηθεί επίσης διάφοροι συνδυασμοί πρόδρομων στοιχείων με βάση το ασβέστιο και το φώσφορο. Επίσης και εδώ η χημική δραστηριότητα και η απαιτούμενη θερμοκρασία για το

σχηματισμό απατιτικής δομής εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη χημική φύση των πρόδρομων υλικών[12].

### **2.1.3 Υδροθερμική μέθοδος**

Αποτελεί μία μέθοδο κατά την οποία γίνεται χρήση αντιδράσεων απλής ή ετερογενούς φάσης σε υδατικό διάλυμα υπό συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας(> 25°C) και πίεσης(>100 kPa). Σκοπός είναι η κρυστάλλωση κεραμικών υλικών απευθείας από το διάλυμα. Με τη χρήση της τεχνικής σύνθεσης υδροξυαπατίτη με υδροθερμική κατεργασία έχει παρατηρηθεί ότι ο λόγος Ca/P βελτιστοποιείται με την αύξηση είτε της υδροθερμικής πίεσης είτε της θερμοκρασίας[15].

### **2.1.4 Μέθοδος βιομιμητικής απόθεσης**

Μέσω της συγκεκριμένης τεχνικής, η δημιουργία ενός μετασταθούς συνθετικού σωματικού υγρού (synthetic body fluid-SBF) παρουσία συνθετικού οργανικού άλατος με σύνθεση παρόμοια με αυτή του ανθρώπινου οργανισμού διευκολύνει την αυθόρμητη πυρήνωση και ανάπτυξη νανομεγέθους, ανθρακούχου και βιομιμητικού υδροξυαπατίτη σε φυσιολογική θερμοκρασία και φυσιολογικό pH. Το συνθετικό σωματικό υγρό παρασκευάζεται σύμφωνα με τη χημική σύσταση των ανθρώπινων σωματικών υγρών με ποικίλες συγκεντρώσεις ιόντων οι οποίες προσομοιάζουν αυτές των ανόργανων συστατικών του ανθρώπινου βιολογικού πλάσματος.

Το μετασταθές συνθετικό σωματικό υγρό έχει αποδειχθεί ότι ενεργοποιεί την ανάπτυξη ανθρακούχου και βιομιμητικού υδροξυαπατίτη σε ποικίλα ορθοπεδικά και οδοντικά βιοϋλικά όπως η τιτανία, το πυρίτιο και οι βιοϋαλοι σε φυσιολογική θερμοκρασία και φυσιολογικό pH. Ο σχηματισμός του απατιτικού στρώματος από τη συγκεκριμένη βιομιμητική απόθεση σε διάφορα ορθοπεδικά και οδοντικά βιοϋλικά έχει αποδειχθεί ότι προάγει *in vitro* μηχανισμούς που εξυπηρετούν τη δημιουργία ισχυρών δεσμών με το ανθρώπινο οστό.

Η χρήση της συγκεκριμένης μεθόδου παρέχει τη δυνατότητα επικάλυψης με ανθρακούχο νανυδροξυαπατίτη ποικίλων πορωδών εμφυτευμάτων μέσω βύθισής τους σε συνθετικό σωματικό υγρό. Η φύση των επικαλύψεων υδροξυαπατίτη που επιτυγχάνονται με τη συγκεκριμένη μέθοδο μπορεί να επηρεάσει, μέσω της μικροδομής της και της αλληλεπίδρασής της με τα σωματικά υγρά, την οστεογεννητική κυτταρική διαφοροποίηση της επικάλυψης καθώς και τη διαδικασία επανασχηματισμού του οστού[12].

### 2.1.5 Μέθοδος ηλεκτροαπόθεσης

Με τη συγκεκριμένη μέθοδο ηλεκτροαπόθεσης από διαλύματα ηλεκτρολυτών που περιέχουν τα επιθυμητά ιόντα σε φυσιολογικό pH, μπορούμε να επιτύχουμε υπέρλεπτη, νανοφασική επικάλυψη υδροξυαπατίτη. Σαν πρόδρομα διαλύματα σύμφωνα με τη βιβλιογραφία έχουν χρησιμοποιηθεί τα  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  και  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  με προσθήκη  $\text{NaNO}_3$  για βελτίωση της ιοντικής ισχύος των ηλεκτρολυτών. Σε άλλη περίπτωση δημιουργίας επικάλυψης υδροξυαπατίτη με ηλεκτροαπόθεση πραγματοποιήθηκε εφαρμογή σταθερού ανοδικού δυναμικού (2-4 V) σε αλκαλικό ηλεκτρολύτη [12, 7].

## 2.4 Χημεία διαλυμάτων- αιωρημάτων-κolloειδών αιωρημάτων

Για την αποτελεσματικότερη μελέτη ενός υγρού συστήματος στο οποίο λαμβάνουν χώρα φαινόμενα πυρήνωσης και κρυστάλλωσης είναι απαραίτητη η κατανόηση κάποιων βασικών στοιχείων χημείας διαλυμάτων. Η βασική διάκριση των υδατικών μιγμάτων μεταξύ τους γίνεται βάση του μεγέθους των σωματιδίων που περιέχονται σε αυτά. Οι τρεις γενικές κατηγορίες είναι τα διαλύματα, τα κolloειδή και τα αιωρήματα. Ένα αιώρημα αποτελείται από σωματίδια σχετικά μεγάλου μεγέθους διασπαρμένα μέσα σε υγρή φάση. Τα σωματίδια αυτά έχουν μέγεθος αρκετά μεγάλο για να είναι ορατά με γυμνό μάτι. Σε περίπτωση που η ανάδευση σταματήσει κατακάθονται λόγω της βαρύτητας με ρυθμό που εξαρτάται από την μορφολογία του σωματιδίου. Αντίθετα με το αιώρημα, σε ένα διάλυμα όλα τα σωματίδια βρίσκονται σε αντίστοιχες διαστάσεις δηλαδή σε επίπεδο μορίων και ατόμων διαλυτή και διαλυμένης ουσίας, τα οποία είναι ομογενώς διεσπαρμένα μεταξύ τους σχηματίζοντας μια ομογενή φάση. Λόγω του άμεσου τρόπου με τον οποίο τα σωματίδια είναι διεσπαρμένα μεταξύ τους οι ιδιότητες του διαλύματος διαφέρουν από αυτές του σκέτου διαλύτη. Τα κolloειδή διαλύματα είναι διαλύματα κατάστασης ενδιάμεσης μεταξύ διαλύματος και αιωρήματος. Η αδράνεια της διεσπαρμένης φάσης είναι αρκετή ώστε να παρουσιάζει κίνηση (ή διάχυση) Brown, η οποία μπορεί να περιγραφεί ως τυχαία διαδρομή των σωματιδίων που υποκινείται από τις στιγμιαίες συνθήκες που επικρατούν, λόγω συγκρούσεων των μορίων του μέσου στο οποίο βρίσκονται σε αιώρηση.

Υπάρχουν πολλά είδη κolloειδών που διαχωρίζονται βάσει της φύσης του διαλύτη και των εν διαλύσει φάσεων. Υγρές φάσης διαλύτη με στερεή διασπειρόμενη φάση μπορεί να δίνουν κolloειδή της μορφής διαλυμάτων sol ή πηκτής gel. Τα σωματίδια σε ένα κolloειδές είναι πολύ μικρά σε μέγεθος (κυμαινόμενα από 1 nm μέχρι 1000 nm) για να είναι ορατά με γυμνό μάτι. Παρόλα αυτά έχουν επίδραση στο ορατό φως όταν η συγκέντρωση των σωματιδίων στο διαλύτη είναι μεγάλη καθώς προκαλεί διασκορπισμό του φωτός σε μεγάλες γωνίες. Το εισερχόμενο φως διασκορπίζεται

από τα σωματίδια και απορροφάται, ενώ μέσα από τα διαλύματα το φως περνά ανεπηρέαστο. Το φαινόμενο διάχυσης-διασκορπισμός του φωτός μέσα από κολλοειδή

## **2.5 Μορφές εμφυτευμάτων από υδροξυαπατίτη**

Ο υδροξυαπατίτης έχει τη δυνατότητα να παρασκευαστεί και να χρησιμοποιηθεί ως κεραμικό ή μη κεραμικό προϊόν. Ως μη κεραμική, η μορφή του υδροξυαπατίτη η οποία χρησιμοποιούνταν ευρέως ήταν το βιολογικό τσιμέντο. Η παρασκευή του προέκυπτε από άμεση κρυσταλλοποίηση χωρίς να απαιτείται θέρμανση για το σχηματισμό ενός δομικά σταθερού εμφυτεύματος ενώ η διαλυτότητα του υδροξυαπατίτη ο οποίος δεν έχει υποστεί πυροσυσσωμάτωση είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη της κεραμικής μορφής του. Το αντίθετο συμβαίνει με την αντοχή του καθώς αυτή του μη πυροσυσσωματωμένου υδροξυαπατίτη είναι μικρότερη από του κεραμικού, ωστόσο κρίνεται ικανοποιητική για την ανακατασκευή οστού το οποίο όμως δεν φέρει φορτίο. Ωστόσο τα κεραμικά προϊόντα υδροξυαπατίτη δεν ενδείκνυνται για χρήση ως εμφυτεύματα που φέρουν μεγάλα φορτία και για το λόγο αυτό στην ιατρική επιστήμη η χρήση του περιορίζεται σε μικρά εμφυτεύματα, επικαλύψεις, πούδρες καθώς και σε πορώδη εμφυτεύματα τα οποία όμως δεν φέρουν μεγάλα φορτία.

### **Κεραμικά καθαρού πυκνού υδροξυαπατίτη**

Η σύνθεση των συγκεκριμένων κεραμικών με ανώτερες μηχανικές ιδιότητες επιτυγχάνεται μόνο στην περίπτωση που υπάρχει στοιχειομετρικός υδροξυαπατίτης δηλαδή όταν η τιμή της μοριακής αναλογίας είναι Ca/P είναι 1,67. Σε αντίθετη περίπτωση προκύπτει σχηματισμός οξειδίου του ασβεστίου (CaO) το οποίο μειώνει την αντοχή του υλικού και επιδρά αρνητικά στη συνοχή του. Οι χαμηλές τιμές αντοχής ωστόσο σε συνδυασμό με την ευαισθησία για αργή ανάπτυξη ρωγμών μειώνουν την αξιοπιστία των εμφυτευμάτων πυκνού υδροξυαπατίτη όσον αφορά στα φορτία. Για το λόγο αυτό η χρήση τους περιορίζεται σε εφαρμογές χαμηλών φορτίων στην οδοντιατρική.

### **Επιστρώσεις υδροξυαπατίτη**

Η πλέον διαδεδομένη κλινική εφαρμογή του υδροξυαπατίτη αποτελεί την επιστρώσή του σε εμφυτεύματα μεταλλικά τα οποία προορίζονται για οδοντιατρικές και ορθοπεδικές χρήσεις. Η συγκεκριμένη χρήση συνδυάζει τις πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες των μετάλλων με την άριστη βιοσυμβατότητα του υδροξυαπατίτη καθώς

στην περίπτωση των επικαλυμμένων εμφυτευμάτων το βιολογικό οστό ενοποιείται πλήρως με το εμφύτευμα σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα.

Οι λειτουργίες που επιτελούν οι επικάλυψες υδροξυαπατίτη είναι :

- Διασφάλιση σταθερούς σύνδεσης του εμφυτεύματος με το οστό και ελαχιστοποιούν την αρνητική αντίδραση του ανοσοποιητικού συστήματος
- Μείωση της αποδέσμευσης των μεταλλικών ιόντων προς τον βιολογικό οργανισμό και προστασία επίσης του μεταλλικού εμφυτεύματος από το περιβάλλον
- Σε περιπτώσεις πορωδών μεταλλικών εμφυτευμάτων η ύπαρξη του υδροξυαπατίτη ως επικάλυψη ενθαρρύνει την ανάπτυξη οστού εντός των πόρων
- Βελτίωση της αιμοσυμβατότητας δεδομένου ότι με επικάλυψη υδροξυαπατίτη σε μεταλλικά εμφυτεύματα μειώνεται ο κίνδυνος δημιουργίας θρόμβων

Η δημοφιλέστερη μέθοδος επικαλύψεων υδροξυαπατίτη είναι η τεχνική ατμοσφαιρικού θερμικού ψεκασμού πλάσματος (APS) και η τεχνική ψεκασμού πλάσματος υπό κενό (VPS). Το υπόστρωμα δεν είναι απαραίτητα μόνο κάποιο μέταλλο αλλά μπορεί να εφαρμοσθεί και σε πυροσυσσωματωμένα κεραμικά υλικά, υλικά από ίνες γραφίτη καθώς και σε πολυμερή.

### **Πορώδη κεραμικά υλικά υδροξυαπατίτη**

Ο υδροξυαπατίτης σε πορώδη μορφή παρέχει τη δυνατότητα μίας σταθερής μήτρας καθώς οι πόροι ενδείκνυνται για την προσκόλληση κυττάρων και οστεογενετικών παραγόντων. Κατ' αυτόν τον τρόπο διευκολύνει την επαφή με το οστό και γι' αυτό χρησιμοποιείται ευρέως ως οστικό υποκατάστατο. Ο τρόπος παρασκευής πορωδών εμφυτευμάτων υδροξυαπατίτη γίνεται συνήθως μέσω της διαδικασίας πυροσυσσωμάτωσης σκόνης με προσθετικά όπως παραφίνη, ναφθαλίνη και υπεροξείδιο του υδρογόνου. Τα συγκεκριμένα υλικά επιτρέπουν τη δημιουργία πορώδους λόγω των αερίων που απελευθερώνουν σε υψηλές θερμοκρασίες. Ως προς την αντοχή τους τα πορώδη κεραμικά υδροξυαπατίτη παρουσιάζουν όχι τόσο ικανοποιητικές επιδόσεις όσο τα εμφυτεύματα από κεραμικά πυκνού υδροξυαπατίτη. Ωστόσο η ιδιότητά τους να υφίστανται βιοαποικοδόμηση (σταδιακή αντικατάσταση από το βιολογικό οστό) τα κρίζει κατάλληλα σε εφαρμογές όπως η πλήρωση ατελειών σε οστά, συστήματα απελευθέρωσης φαρμάκων καθώς και ορθογναθική αναδόμηση.

## **Οστικά τσιμέντα φωσφορικού ασβεστίου**

Με τον όρο οστικό τσιμέντο φωσφορικού ασβεστίου περιγράφεται μία κατηγορία βιοϋλικών στην οποία συγκαταλέγονται συγγενή υλικά ως προς τη δομή, τις ιδιότητες και τη χρήση και παρουσιάζουν τελική μορφή απατίτη ή μπρουσίτη με βασικό συστατικό το φωσφορικό ασβέστιο. Προκύπτουν από την ανάμειξη ορθοφωσφορικού ασβεστίου με υγρό μονομερές και το τελικό προϊόν παρουσιάζει παρόμοια χημική σύσταση με αυτή του υδροξυαπατίτη με χαμηλή κρυσταλλικότητα και υψηλή πορώδη σύσταση. Το μίγμα μετασχηματίζεται σε υδροξυαπατίτη με πήξη, δημιουργώντας ένα πορώδες σώμα ακόμα και ο χρόνος πήξης περιορίζεται σε μερικά λεπτά.

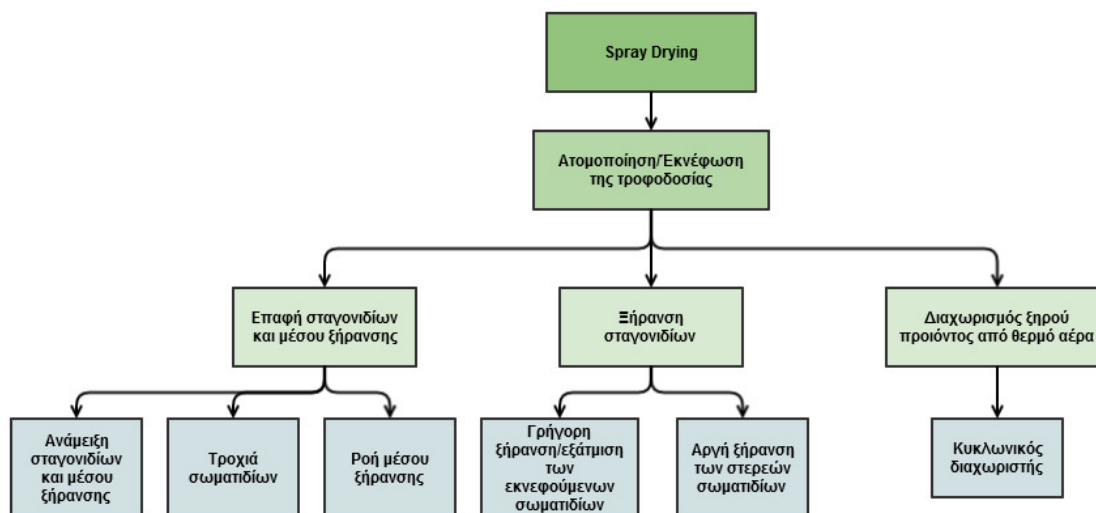
Το βασικό πλεονέκτημα που παρουσιάζουν τα συγκεκριμένα υλικά είναι η ικανότητά τους να ενσωματώνουν διαφορετικές χημικές ουσίες τις οποίες αποδίδουν σταδιακά στο μικροπεριβάλλον τους. Επιπλέον εμφανίζουν υψηλή βιοσυμβατότητα, βιοδραστικότητα και προάγουν την αναγέννηση του οστίτη ιστού. Η χαμηλή σχετικά μηχανική αντοχή και κατ' επέκταση η κακή μηχανική απόδοση είναι το βασικό μειονέκτημά τους. Η εύκολη μορφοποίησή τους τα καθιστά ικανά να πληρούν τις ατέλειες στα οστά καλύτερα από τα συμπαγή στερεά μπλοκ και τις σκόνες υδροξυαπατίτη. Τα συγκεκριμένα υλικά μετά από το χρονικό διάστημα των 6 μηνών ενσωματώνονται πλήρως στον σπογγώδη οστίτη ιστό[8].



### 3. Ξήρανση δια ψεκασμού (spray drying)

Η ξήρανση των υλικών, είτε αυτά είναι στερεά, υγρά ή σε μορφή αιωρήματος προέκυψε ως μία βασική ανάγκη επιμήκυνσης της διάρκειας αποθήκευσης και συντήρησης των υλικών αλλά και ως ανάγκη μείωσης του κόστους μεταφοράς των υλών. Χαρακτηρίζεται από τη μετατροπή υγρής τροφοδοσίας σε ξηρό προϊόν με τη μορφή σκόνης. Οι φυσικοί νόμοι που διέπουν την ξήρανση ως διαδικασία παραμένουν οι ίδιοι κατά την εξέλιξη της τεχνολογίας, ωστόσο η τεχνογνωσία και ο εξοπλισμός έχουν εξελιχθεί σημαντικά. Σήμερα οι ξηραντήρες αποτελούν αναπόσπαστο κομμάτι των βιομηχανιών όπως οι φαρμακοβιομηχανίες, οι βιομηχανίες καλλυντικών, οι χημικές βιομηχανίες καθώς και βιομηχανίες επεξεργασίας τροφίμων[16].

Σε μία τυπική μονάδα ξήρανσης με ψεκασμό (Σχήμα 3.1), ένα διάλυμα, γαλάκτωμα ή αιώρημα αντλείται μέσω ενός εκνεφωτή στην κορυφή ενός θαλάμου ξήρανσης. Ο εκνεφωτής μετατρέπει το ρευστό τροφοδοσίας σε σπρέυ σταγονιδίων, τα οποία κυκλοφορούν μέσα στο θάλαμο σε ομορροή ή αντirroή με ένα ρεύμα θερμού αερίου. Η εξάτμιση της περιεχόμενης στα σταγονίδια υγρασίας πραγματοποιείται ταχύτατα, λόγω της μεγάλης επιφάνειας επαφής τους με το θερμό αέριο ρεύμα.

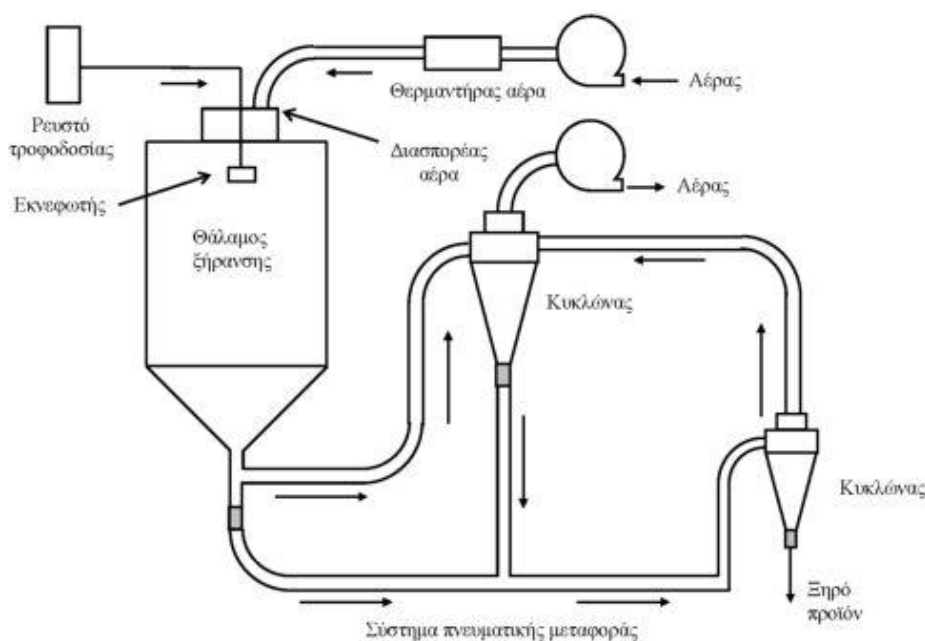


Σχήμα 3.1- Διαγραμματική απεικόνιση της διαδικασίας ξήρανσης με ψεκασμό.

#### 3.1 Περιγραφή διεργασίας ξήρανσης με ψεκασμό

Η διάταξη σε ένα σύστημα ξήρανσης με ψεκασμό περιλαμβάνει ένα μεγάλο κυλινδρικό κατακόρυφο θάλαμο μέσα στον οποίο το προς ξήρανση υλικό, το οποίο βρίσκεται συνήθως υπό μορφή υδατικού διαλύματος ή αραιού πολτού, διέρχόμενο από κατάλληλη συσκευή εκνέφωσης, ψεκάζεται με τη μορφή μεγάλου αριθμού

σταγονιδίων διαμέτρου 40-150 $\mu$ m. Ταυτόχρονα μέσα στο θάλαμο τροφοδοτείται θερμός αέρας ο οποίος λειτουργεί ως παράγοντας πλήρους εξάτμισης του υγρού καθώς έρχεται σε επαφή με τα σταγονίδια της τροφοδοσίας. Μόλις ολοκληρωθεί η διαδικασία της ξήρανσης, ο αέρας ο οποίος πλέον έχει χαμηλότερη θερμοκρασία διαχωρίζεται από τα ξηρά σωματίδια. Η απομάκρυνση των μεγαλύτερων σωματιδίων πραγματοποιείται στον πυθμένα του θαλάμου ενώ ο διαχωρισμός των μικρότερων σωματιδίων συντελείται σε κυκλώνα, με τη βοήθεια φίλτρων, ηλεκτροστατικών κατακρημιστών ή και πλυντηρίων απαερίων. Παρακάτω παρουσιάζεται μία τυπική διάταξη ξήρανσης με ψεκασμό[16].



Σχήμα 1.2- Διάταξη συστήματος ξήρανσης με ψεκασμό(Γούλα, 2004).

### 3.2 Πλεονεκτήματα – μειονεκτήματα της μεθόδου

Τα κυριότερα πλεονεκτήματα της τεχνικής spray drying παρουσιάζονται παρακάτω:

- Δυνατότητα συνεχούς λειτουργίας του συστήματος ξήρανσης
- Δυνατότητα πλήρους αυτοματοποίησης της διαδικασίας
- Δυνατότητα αποτελεσματικού ελέγχου των προδιαγραφών του προϊόντος μέσω των διαφόρων παραμέτρων λειτουργίας του συστήματος
- Δυνατότητα επίτευξης υψηλών συντελεστών θερμικής απόδοσης, ιδιαίτερα σε περιπτώσεις όπου εφαρμόζονται υψηλές θερμοκρασίες μέσου ξήρανσης

και η συντελούμενη πτώση της θερμοκρασίας αυτού κατά τη διέλευσή του από το θάλαμο ξήρανσης είναι μεγάλη

- Δυνατότητα εφαρμογής σε μεγάλο εύρος δυναμικοτήτων. Πιο συγκεκριμένα με τη συγκεκριμένη μέθοδο μπορούν να ξηραθούν από μερικά kg/h τροφοδοσίας μέχρι 150 tn/h
- Πολύ μικρό κόστος εργατικών ανεξαρτήτως της δυναμικότητας του συστήματος
- Η μέθοδος εφαρμόζεται εξίσου επιτυχώς τόσο σε θερμοάντοχα όσο και σε θερμοευαίσθητα υλικά
- Δυνατότητα εφαρμογής σε ρευστά υψηλού ιξώδους ακόμα και σε θιξοτροπικά ρευστά
- Με τη συγκεκριμένη μέθοδο δύναται να ξηραθούν διαβρωτικά υλικά δεδομένου ότι το προϊόν έρχεται σε επαφή με τις επιφάνειες της διάταξης σε συνθήκες απουσίας υγρασίας
- Με τη συγκεκριμένη μέθοδο δύναται να ξηραθούν φαρμακευτικά και βιολογικά προϊόντα σε ατμοσφαιρική πίεση και σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες
- Δυνατότητα ξήρανσης υλικών τα οποία είναι ευαίσθητα στην οξείδωση και γενικά ευπαθή ή ακόμα και υλικών με θερμοπλαστική ή υγροσκοπική συμπεριφορά, μετά από κατάλληλες τροποποιήσεις του συστήματος[17, 18, 19, 20, 22]

Πέραν των πλεονεκτημάτων που αναπτύχθηκαν παραπάνω η μέθοδος ξήρανσης με ψεκασμό παρουσιάζει και ορισμένα μειονεκτήματα τα οποία αξίζει να αναφερθούν:

- Το σύστημα δεν χαρακτηρίζεται από ευελιξία και προσαρμοστικότητα. Στην περίπτωση που μία μονάδα έχει σχεδιαστεί με σκοπό της κατεργασία λεπτόκοκκων προϊόντων δεν δύναται να κατεργαστεί χονδρόκοκκα και το αντίστροφο
- Για δεδομένη δυναμικότητα παραγωγής, οι απαιτούμενοι ρυθμοί εξάτμισης είναι πολύ υψηλότεροι σε σχέση με τις άλλες μεθόδους ξήρανσης
- Η αναγκαιότητα ειδικής φάσης ανάκτησης του προϊόντος και η απομάκρυνσή του από το εξερχόμενο του συστήματος ρεύματος αέρα αυξάνει το κόστος της επένδυσης
- Η τροφοδοσία πρέπει να παρουσιάζει δυνατότητα άντλησης
- Το παραγόμενο προϊόν συνήθως δεν χαρακτηρίζεται από υψηλή πυκνότητα[17, 20, 21 ]

### **3.3 Στάδια διεργασίας ξήρανσης με ψεκασμό**

Στη σημερινή εποχή υπάρχει ιδιαίτερα μεγάλη ποικιλία στα είδη των ξηραντήρων ώστε να καλύπτονται επ' ακριβώς οι ανάγκες της εκάστοτε βιομηχανίας που τους

απασχολεί. Ωστόσο ανεξαρτήτως των διαφόρων τροποποιήσεων κάθε ξηραντήρας επιτελεί τις παρακάτω βασικές λειτουργίες :

- Θέρμανση και διασπορά του μέσου ξήρανσης
- Εκνέφωση της τροφοδοσίας σε σταγονίδια
- Επαφή των σταγονιδίων και του θερμού μέσου ξήρανσης
- Ανάκτηση ξηρού προϊόντος

### 3.3.1 Θέρμανση και διασπορά του μέσου ξήρανσης

Η θέρμανση του μέσου ξήρανσης μπορεί να γίνει με τη βοήθεια άμεσων ή έμμεσων θερμαντήρων αέρα ενώ σαν πηγή θερμότητας χρησιμοποιείται ατμός, υγρό ή αέριο καύσιμο, θερμό ρευστό ή ηλεκτρική ενέργεια. Η επιλογή του τρόπου θέρμανσης εξαρτάται από τη διαθεσιμότητα του καυσίμου και κυρίως από το είδος του προς ξήρανση προϊόντος. Οι σημαντικότεροι τύποι ξηραντήρων σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [17, 19] είναι οι εξής :

- Έμμεσοι θερμαντήρες ατμού
- Θερμαντήρες υγρού καυσίμου
- Θερμαντήρες αερίου καυσίμου
- Ηλεκτρικοί θερμαντήρες
- Θερμαντήρες θερμού ρευστού

Για τη διασπορά του μέσου ξήρανσης στο εσωτερικό του θαλάμου με τέτοιο τρόπο ώστε να εξασφαλιστεί η βέλτιστη ανάμειξη του θερμού αερίου με τα προς ξήρανση σταγονίδια, χρησιμοποιούνται οι επονομαζόμενοι διασπορείς αερίου. Η βασική τους λειτουργία είναι να συντελούν στην προσφορά της απαιτούμενης ενέργειας για ξήρανση, στον έλεγχο της διαδρομής των σταγονιδίων και στην ταχύτατη απομάκρυνση της εξατμιζόμενης υγρασίας από τη ζώνη εκνέφωσης. Διακρίνονται σε δύο τύπους:

- Περιτροφικής ροής, οι οποίοι χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο σε κατακόρυφους και χαμηλού ύψους θαλάμους ξήρανσης
- Ευθείας ροής, οι οποίοι χρησιμοποιούνται σε υψηλούς και οριζόντιους θαλάμους ξήρανσης

Η διακίνηση του αέρα στο εσωτερικό των συστημάτων ξήρανσης με ψεκασμό εξασφαλίζεται με τη χρήση φυγοκεντρικών ανεμιστήρων (συνήθως χρησιμοποιούνται ένας ή δύο ανεμιστήρες). Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται ομαλότερη ροή αερίου και ο θάλαμος λειτουργεί σε πιέσεις παραπλήσιες της ατμοσφαιρικής. Επιπλέον, στην περίπτωση χρήσης δύο ανεμιστήρων μπορεί να ρυθμιστεί η πίεση στο θάλαμο ξήρανσης με τέτοιο τρόπο ώστε να επιτυγχάνεται υψηλότερη απόδοση ανάκτησης προϊόντος στο σύστημα διαχωρισμού αέρα-σωματιδίων που έπεται του θαλάμου ξήρανσης [19,23].

### 3.3.2 Εκνέφωση της τροφοδοσίας σε σταγονίδια

Ως εκνέφωση χαρακτηρίζεται ο διασκορπισμός της τροφοδοσίας σε πολύ μεγάλο αριθμό από μικρά σταγονίδια. Η εκνέφωση καθορίζει το μέγεθος των προς ξήρανση σταγονιδίων και αυτό το λόγο αποτελεί το σημαντικότερο στάδιο κατά τη διαδικασία ξήρανσης με ψεκασμό. Μέσω της εκνέφωσης επιτυγχάνεται υψηλός λόγος επιφάνειας προς μάζα σταγονιδίων με αποτέλεσμα την αύξηση του ρυθμού εξάτμισης και η παραγωγή προϊόντος με καθορισμένο σχήμα και μέγεθος σωματιδίων.

Τρεις είναι οι βασικοί τύποι εκνεφωτών που χρησιμοποιούνται στους ξηραντήρες ψεκασμού:

- Ακροφύσιο πίεσης
- Ακροφύσιο διπλού ρευστού
- Περιστροφικού τύπου εκνεφωτής

Ο τρόπος με τον οποίο συντελείται η εκνέφωση δεν καθορίζει μόνο την απαιτούμενη ενέργεια για το σχηματισμό σπρέϋ σταγονιδίων αλλά και το μέγεθος των σταγονιδίων, την κατανομή μεγέθους τους καθώς και το πεδίο ροής αυτών στο εσωτερικό του θαλάμου ξήρανσης.

### 3.3.3 Επαφή σταγονιδίων και θερμού μέσου ξήρανσης

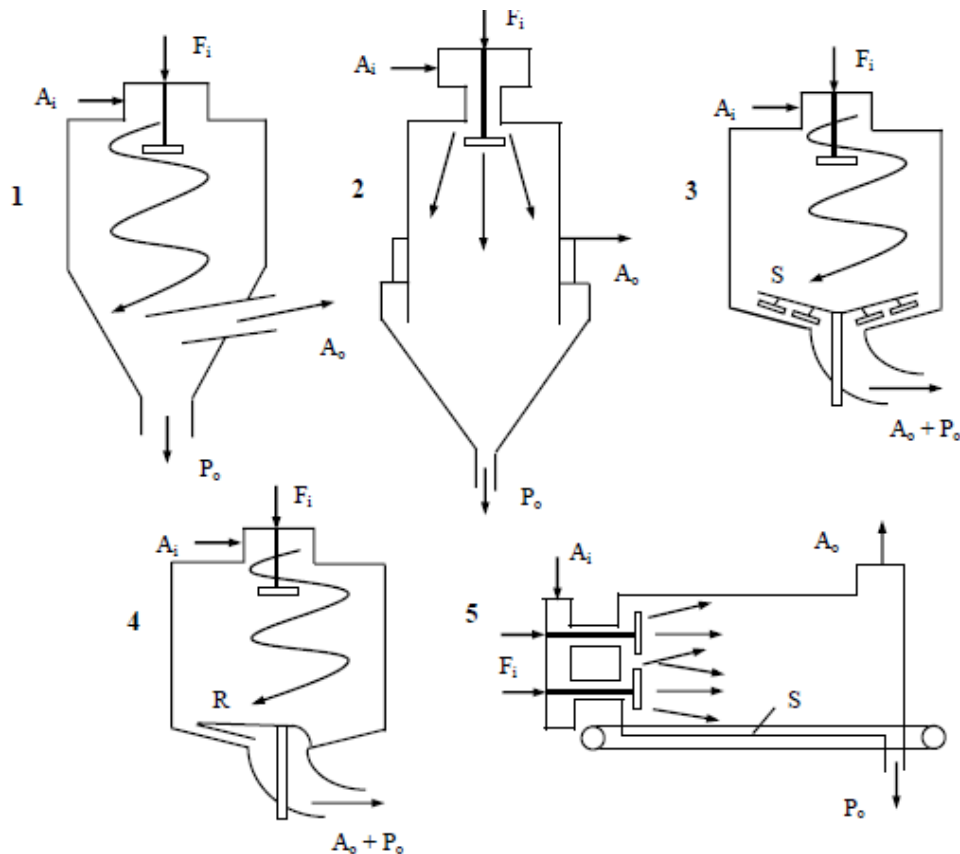
Η βασική λειτουργία του θαλάμου ξήρανσης είναι να εξασφαλίζει τον απαιτούμενο χρόνο επαφής των προς ξήρανση σταγονιδίων με το θερμό μέσο ξήρανσης ώστε αφενός να επιτευχθεί το επιθυμητό ποσοστό υγρασίας στο τελικό προϊόν και αφετέρου να μην προκληθεί θερμική υποβάθμιση του προϊόντος ή σχηματισμός επικαθίσεων στα τοιχώματα του θαλάμου. Λόγω του ότι ο θάλαμος ξήρανσης βρίσκεται σε σύζευξη με τη διάταξη εκνέφωσης και τη διάταξη ανάκτησης του τελικού προϊόντος είναι επόμενο η γεωμετρία του και το μέγεθός του να εξαρτώνται από τα σχεδιαστικά χαρακτηριστικά των προηγούμενων συστημάτων. Τα είδη των θαλάμων ξήρανσης (Σχήμα 3.3), διακρίνονται ανάλογα με τα χαρακτηριστικά που παρουσιάζονται στη συνέχεια :

1. *Σχήμα θαλάμου*, το σχήμα του θαλάμου ξήρανσης βρίσκεται σε άμεση συνάρτηση με τον τύπο του χρησιμοποιούμενου εκνεφωτή δεδομένου ότι η γωνία του σχηματιζόμενου σπρέϋ καθορίζει την τροχιά των σταγονιδίων άρα τη διάμετρο και το ύψος του θαλάμου. Στο σημείο αυτό να σημειωθεί ότι οι θάλαμοι με βάση το σχήμα του διακρίνονται σε κατακόρυφοι κυλινδρικοί, χαμηλού τύπου, υψηλού τύπου και οριζόντιοι ορθογώνιοι.
2. *Απομάκρυνση προϊόντος από το θάλαμο*, το προϊόν μπορεί να απομακρυνθεί από το θάλαμο είτε μαζί με το αέριο όπου και καταλήγουν στο επόμενο στάδιο της διάταξης του spray drying όπου και συντελείται η ανάκτηση είτε

ένα μέρος του καταλήγει στον πυθμένα του θαλάμου ξήρανσης όπου και επανασυλλέγεται ενώ το υπόλοιπο οδηγείται μαζί με το αέριο στο στάδιο της ανάκτησης.

3. *Μεταφορά προϊόντος στην έξοδο του θαλάμου*, το προϊόν το οποίο πρόκειται να συλλεχθεί από τον πυθμένα καταλήγει εκεί με διάφορους τρόπους, είτε μέσω της βαρύτητας είτε με μηχανικά μέσα.
4. *Ροή μέσου ξήρανσης*, η κίνηση του αερίου στο εσωτερικό του θαλάμου μπορεί να είναι περιστροφική και κατακόρυφη, ευθεία και κατακόρυφη ή ευθεία και οριζόντια
5. *Ανάμειξη σταγονιδίων και μέσου ξήρανσης*, η ανάμειξη του θερμού αερίου και των εκνεφούμενων σταγονιδίων μπορεί να συντελείται σε ομοροή, κατά την οποία τα εκνεφούμενα σταγονίδια και το θερμό αέριο κινούνται προς την ίδια κατεύθυνση κατά μήκος του θαλάμου ξήρανσης, αντιρροή, κατά την οποία τα εκνεφούμενα σταγονίδια και το θερμό αέριο κινούνται σε αντίθετες κατευθύνσεις και τέλος δύναται να γίνεται συνδυασμός ομοροής και αντιρροής οπότε και έχουμε μικτή ροή.

6.



**Σχήμα 3.3-** Τύποι θαλάμων ξήρανσης στη διάταξη ξήρανσης με ψεκασμό.

### 3.3.4 Ανάκτηση ξηρού προϊόντος

Η ανάκτηση της παραγόμενης σκόνης αποτελεί το τέταρτο και τελευταίο στάδιο της διαδικασίας ξήρανσης με ψεκασμό. Διακρίνονται δύο τρόποι διαχωρισμού του ξηρού προϊόντος από το μέσο ξήρανσης:

- Διαχωρισμός διπλού σταδίου  
Στην περίπτωση αυτή ένα μέρος του ξηρού προϊόντος και συγκεκριμένα τα σωματίδια μεγάλου σχετικά μεγέθους, συγκεντρώνεται στον πυθμένα του θαλάμου ξήρανσης, ενώ τα σωματίδια μικρότερου μεγέθους προωθούνται σε ειδικό σύστημα διαχωρισμού και συλλέγονται από εκεί. Η ποσότητα του ξηρού υλικού που συλλέγεται από τον πυθμένα του ξηραντήρα εξαρτάται από τη γεωμετρία του θαλάμου ξήρανσης, το είδος του εκνεφωτή καθώς και από τον τρόπο κίνησης του θερμού αερίου.
- Διαχωρισμός απλού σταδίου  
Στην συγκεκριμένη περίπτωση η ανάκτηση του τελικού ξηρού προϊόντος επιτυγχάνεται εξ' ολοκλήρου σε ειδική διάταξη διαχωρισμού η οποία έπεται του θαλάμου ξήρανσης[17, 19].

### 3.4 Ιδιότητες τελικού προϊόντος από διεργασία ξήρανσης με ψεκασμό

Τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά ενός σωματιδίου που προκύπτει από ξήρανση με ψεκασμό είναι η υγρασία, η πυκνότητα, η διαλυτότητα, η υγροσκοπικότητα, η ικανότητα ροής καθώς και το μέγεθος και η μορφολογία των σωματιδίων. Τα συγκεκριμένα χαρακτηριστικά διαμορφώνονται με βάση τις φυσικές και χημικές ιδιότητες του ρευστού τροφοδοσίας αλλά και με βάση τις συνθήκες υπό τις οποίες διεξάγεται η ξήρανση.

#### Υγρασία

Η υγρασία που φέρει η προκύπτουσα σκόνη αποτελεί το σημαντικότερο χαρακτηριστικό της καθότι επηρεάζει τόσο την ποιότητα του τελικού προϊόντος όσο και ιδιότητες όπως η υγροσκοπικότητα, η πυκνότητα, η διαλυτότητα και η ικανότητα ροής. Οι σημαντικότεροι παράγοντες που επιδρούν στην υγρασία της σκόνης είναι οι παρακάτω :

- Θερμοκρασία εξόδου του μέσου ξήρανσης, καθώς αύξησή της για σταθερές τις υπόλοιπες παραμέτρους λειτουργίας αποτελεί παράγοντα μείωσης της υγρασίας.
- Χρόνος παραμονής του σταγονιδίου στο θάλαμο, ο οποίος καθορίζεται από τη γεωμετρία του θαλάμου και το ρυθμό ροής του μέσου ξήρανσης. Η αύξηση

του ρυθμού ροής του αερίου προκαλεί μείωση του χρόνου παραμονής και επομένως αύξηση της υγρασίας.

- Υγρασία αέρα ξήρανσης, η αύξησή της περιορίζει την κινητήρια δύναμη για απομάκρυνση της υγρασίας από τα προς ξήρανση σταγονίδια

### Πυκνότητα

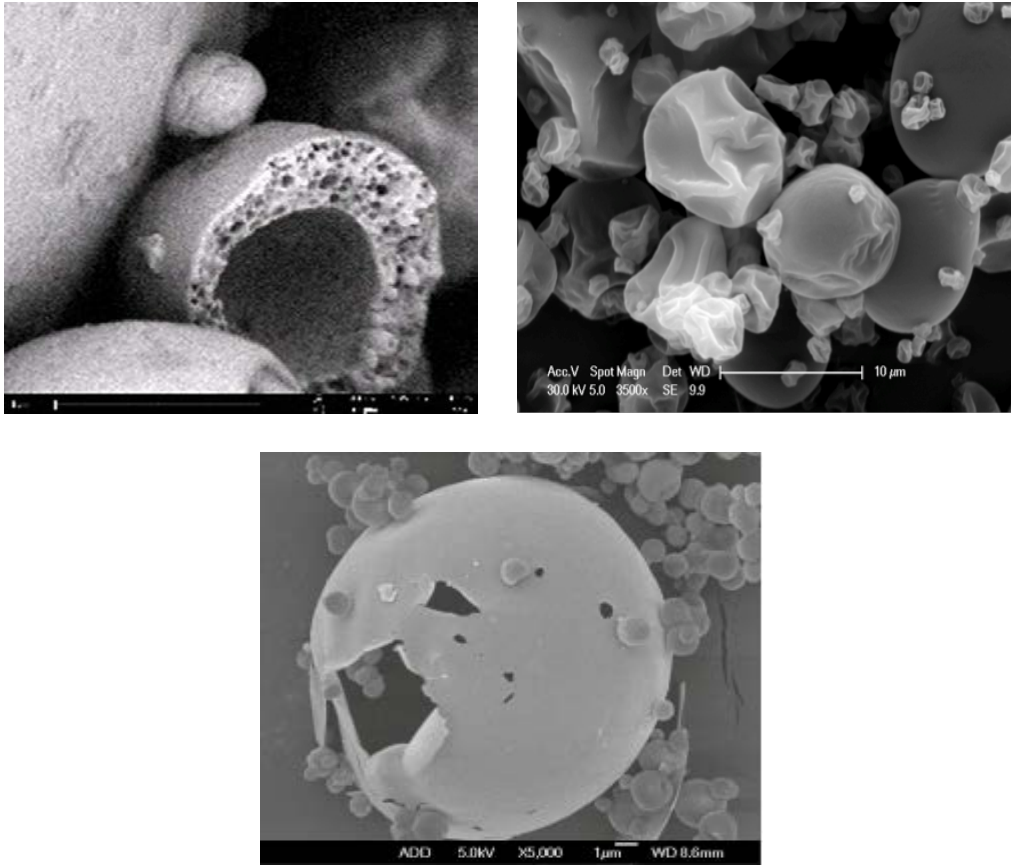
Η πυκνότητα θεωρείται πολύ σημαντική ιδιότητα της σκόνης καθώς επηρεάζει το χρώμα αυτής και μετέπειτα διαδικασίες όπως η συσκευασία κλπ. Η επίδραση των διαφόρων παραμέτρων στην πυκνότητα της σκόνης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το είδος του προϊόντος. Ωστόσο έχουν παρατηρηθεί συγκεκριμένα γενικά φαινόμενα που την επηρεάζουν άμεσα.

Η υγρασία της σκόνης είναι άμεσα συνδεδεμένη με την πυκνότητά της. Αύξηση της υγρασίας συνεπάγεται στις περισσότερες των περιπτώσεων και αύξηση της πυκνότητας. Το μέγεθος των σωματιδίων της σκόνης σχετίζεται έμμεσα με την πυκνότητα καθώς πού σημαντικό ρόλο στη σχέση αυτή παίζει το σχήμα των σωματιδίων, η δομή τους και η κατανομή του μεγέθους τους. Σε γενικές γραμμές ωστόσο η μείωση του μεγέθους των σωματιδίων προκαλεί αύξηση της πυκνότητας. Η αύξηση του ρυθμού ροής τροφοδοσίας έχει παρατηρηθεί ότι προκαλεί την μείωση της θερμοκρασίας εξόδου γεγονός που συντελεί στην αύξηση του ποσοστού υγρασίας και κατ' επέκταση στην αύξηση της πυκνότητας. Η αύξηση της θερμοκρασίας εισόδου του ρευστού τροφοδοσίας δημιουργεί καλύτερες συνθήκες εκνέφωσης με αποτέλεσμα το σχήμα των σωματιδίων να συντελεί στην αύξηση της πυκνότητας της σκόνης. Όσον αφορά στη θερμοκρασία εισόδου του μέσου ξήρανσης έχει παρατηρηθεί ότι η αύξησή της προκαλεί αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων της σκόνης αλλά και αύξηση των σωματιδίων που παρουσιάζουν μη ομαλό σχήμα(με κοιλότητες) γεγονός που οδηγεί στη μείωση της πυκνότητας.

### Μέγεθος και μορφολογία σωματιδίων

Το μέγεθος των σωματιδίων της σκόνης που παράγεται από τη διαδικασία ξήρανσης με ψεκασμό κυμαίνεται μεταξύ 1-1000 μm και οι παράγοντες που το επηρεάζουν είναι το μέγεθος που έχουν τα σωματίδια της τροφοδοσίας όταν αυτά εξέρχονται από τον εκνεφωτή καθώς και το ποσοστό της υγρασίας που αποβάλλεται στο θάλαμο ξήρανσης κατά την επαφή με το θερμό αέριο. Τα σωματίδια της σκόνης που παράγεται από τη διαδικασία του spray drying μπορεί να έχουν είτε σφαιρικό σχήμα, είτε ακανόνιστο όπως σφαιρίδια με κοιλότητες, θραύσματα, ρωγμές, κρατήρες ή εξογκώματα. Ορισμένες τέτοιες μορφές παρουσιάζονται στην εικόνα παρακάτω.





**Σχήμα 3.4** - Διάφορες μορφές σωματιδίων σκόνης από spray drying[24, 25, 26].

Κατά κύριο λόγο οι μορφές των σωματιδίων της σκόνης καθορίζονται από τη θερμοκρασία που επικρατεί μέσα στο θάλαμο ξήρανσης, τη φύση του προς ξήρανση υλικού και τις συνθήκες αερισμού της τροφοδοσίας. Με τον έντονο αερισμό της τροφοδοσίας ευνοείται η παγίδευση φυσαλίδων αέρα κατά την εκνέφωση. Κατά τη διάρκεια της ξήρανσης οι φυσαλίδες αυτές είτε διογκώνονται και σχηματίζουν μεγάλες κενές κοιλότητες στο εσωτερικό του σωματιδίου, είτε διαφεύγουν μέσω διάχυσης σχηματίζοντας κενές δομές, που καταρρέουν και συρρικνώνονται κατά την περαιτέρω ξήρανση. Άλλος ένας μηχανισμός εξαλλοίωσης των φυσαλίδων είναι η συστολή τους λόγω της συμπύκνωσης των υδρατμών κατά τη μείωση της θερμοκρασίας του σταγονιδίου, η οποία πραγματοποιείται εξαιτίας των αυξημένων ρυθμών ξήρανσης. Ανεξάρτητα με το μηχανισμό σύμφωνα με τον οποίο καταρρέουν οι φυσαλίδες η ύπαρξή τους και μόνο συντελεί στη δημιουργία ακανόνιστου σχήματος των σωματιδίων του τελικού προϊόντος.

#### Διαλυτότητα

Η διαλυτότητα της σκόνης αποτελεί μία ιδιότητα η οποία εκφράζει την ευκολία της σκόνης να διασπείρεται στο νερό. Οι κυριότεροι παράγοντες που διαμορφώνουν τη διαλυτότητα της σκόνης είναι η χημική της σύσταση και το μέγεθος των σωματιδίων. Όσον αφορά στην επίδραση των παραμέτρων του spray drying, αύξηση της

περιεκτικότητας της τροφοδοσίας σε στερεά συνήθως έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της διαλυτότητας.

### Υγροσκοπικότητα

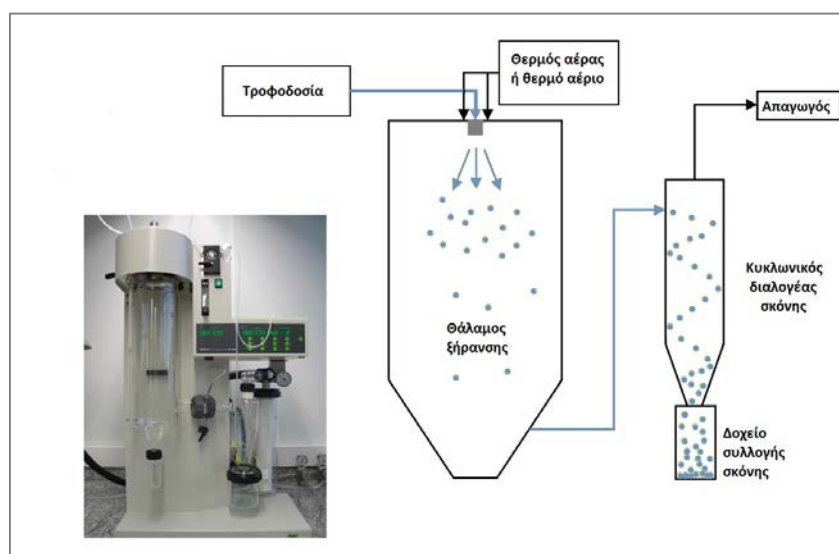
Η υγροσκοπικότητα της σκόνης χαρακτηρίζει την τάση της να προσροφά υγρασία από το περιβάλλον στο οποίο βρίσκεται και είναι ιδιαιτέρως σημαντική γιατί βάση αυτής καθορίζεται ο μετέπειτα χειρισμός της σκόνης(συσσκευασία, μεταφορά κλπ.). Μία σκόνη μπορεί να χαρακτηριστεί ως υγροσκοπική ή μη υγροσκοπική. Υγροσκοπική χαρακτηρίζεται η σκόνη στην οποία η μερική τάση ατμών που δημιουργεί η υγρασία της είναι μικρότερη από την τάση ατμών καθαρού νερού.

### Ικανότητα ροής

Η σκόνη η οποία προκύπτει ως αποτέλεσμα της διαδικασίας ξήρανσης με ψεκασμό μπορεί να χαρακτηριστεί σύμφωνα με την ικανότητα ροής της ως :

- Ελεύθερης ροής, όπου η προκύπτουσα σκόνη αποτελείται από σφαιρικά και γενικά μεγάλου μεγέθους σωματίδια τα οποία δεν παρουσιάζουν μεγάλη μεταβολή ως προς τη μορφολογία τους και δεν παρουσιάζουν τάση συσσωμάτωσης.
- Ημιελεύθερης ροής, όπου η σκόνη παρουσιάζει γενικά μικρό μέγεθος σωματιδίων με μεταβολές ως προς μορφολογία τους τα οποία έχουν την τάση να συσσωματώνονται.
- Συνεκτική, όπου η σκόνη παρουσιάζει την τάση να συσσωματώνεται σχηματίζοντας σώματα μικρού μεγέθους και μεγάλου εύρους κατανομής μεγέθους.

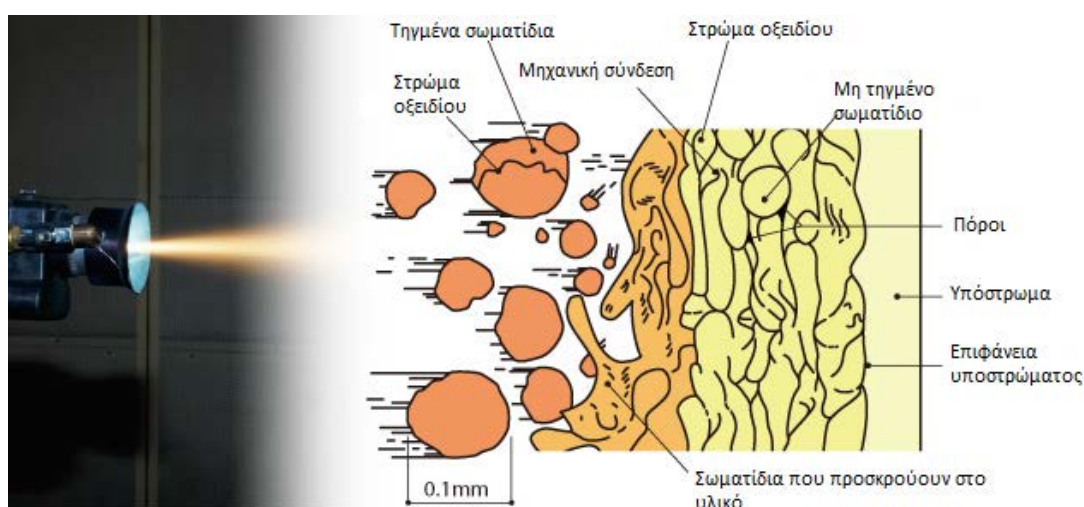
Εν κατακλείδι η ικανότητα ροής της σκόνης διαμορφώνεται κατά κύριο λόγο από τα χαρακτηριστικά μέγεθος σωματιδίων, εύρος κατανομής μεγέθους σωματιδίων, υγροσκοπικότητα και μορφολογία σωματιδίων.



**Σχήμα 3.5-** Διάταξη ξήρανσης με ψεκασμό Buchi Mini Spray Dryer – B290.

## 4. Θερμικός Ψεκασμός (Thermal Spray)

Ο όρος θερμικός ψεκασμός (thermal spray), αναφέρεται σε ένα σύνολο διαδικασιών επικαλύψεων κατά τις οποίες πολύ λεπτομερώς διαχωρισμένα σωματίδια μεταλλικής και μη προέλευσης ολικώς ή μερικώς τητηγμένα, εναποτίθενται στο κατάλληλο υπόστρωμα ώστε να διαμορφώσουν την επιθυμητή επικάλυψη. Το υλικό της επικάλυψης μπορεί να βρίσκεται υπό τη μορφή πούδρας, κεραμικής ράβδου, σύρματος ή τηγμένων υλικών. Η συγκόλληση εναπόθεσης υλικού μπορεί να συμπεριληφθεί στο γενικό σύνολο των επικαλύψεων θερμικού ψεκασμού, ωστόσο από αυτές μόνο η εναπόθεση υλικού με τη μέθοδο πλάσματος μεταφερόμενου τόξου συνήθως αναφέρεται ως διεργασία θερμικού ψεκασμού. Οι τεχνικές ψυχρού ψεκασμού δεν εκπροσωπούνται από το συγκεκριμένο ορισμό, δεδομένου ότι τα σωματίδια δεν είναι σε κατάσταση τητηγμένη ή ημιτετηγμένη ωστόσο αναφέρεται ως μέρος της τεχνολογίας των θερμών ψεκασμών[27]. Οι επικαλύψεις θερμικού ψεκασμού εφαρμόζονται σε πολλούς χώρους της βιομηχανίας, όπως η αεροπορική, η βιομηχανία παραγωγής ενέργειας. Επίσης εφαρμογές του θερμικού ψεκασμού χρησιμοποιούνται σε νέα αλλά και επισκευασμένα τμήματα κινητήρων, συμπιεστών και αντλιών.



Σχήμα 4.1 – Μηχανισμός δημιουργίας επικάλυψης κατά το θερμικό ψεκασμό.

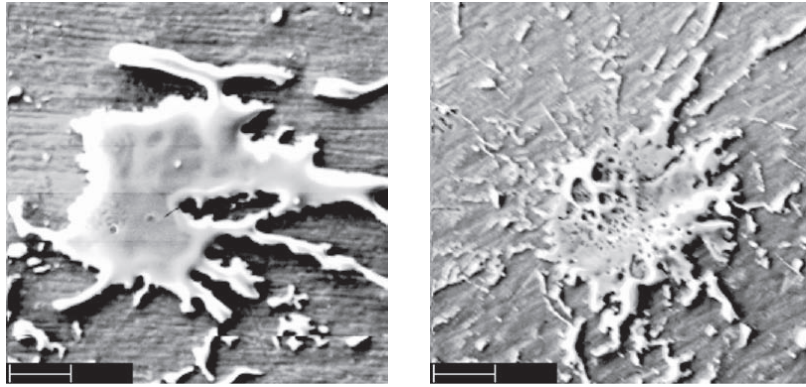
Οι πρώτες καταγεγραμμένες αναφορές του θερμικού ψεκασμού χρονολογούνται από το 1882 έως το 1889 και αφορούν τις ευρεσιτεχνίες του M. U. Schoop (Ζυρίχη, Ελβετία). Το 1908 κατοχυρώθηκε επίσης από τον Schoop ο ψεκασμός σύρματος με ηλεκτρικό τόξο. Ο ψεκασμός πλάσματος αναφέρθηκε για πρώτη φορά το 1939 από τον Reinecke. Μετά το 1945 αναπτύχθηκε όχι μόνο ο ψεκασμός πλάσματος, αλλά και ο ψεκασμός σκόνης. Η τεχνολογία του εξοπλισμού προόδευσε σημαντικά στα τέλη του 1950, με τις τεχνικές ψεκασμού με φλόγα, με ηλεκτρικό τόξο και με πλάσμα να αναπτύσσονται παράλληλα. Ο ψεκασμός εκτόνωσης (detonation gun) είχε πολύ καλά αποτελέσματα, τα οποία ανταγωνιζόταν ο ψεκασμός φλόγας υψηλής ταχύτητας. Με

το πέρασμα των χρόνων εξελίχθηκαν όχι μόνο οι ίδιες οι τεχνικές και ο εξοπλισμός τους, αλλά και η τεχνολογία των υλικών τροφοδοσίας. Σήμερα, ο θερμικός ψεκασμός αποτελεί ένα πολύ σημαντικό κομμάτι της βιομηχανίας με εφαρμογές σε πλήθος πεδίων (αεροπορική βιομηχανία, αυτοκινητοβιομηχανία, παραγωγή ενέργειας, βιοϊατρική, πυρηνική, χημική, μεταλλευτική και ηλεκτρονική βιομηχανία)[28].

Βασικό πλεονέκτημα του θερμικού ψεκασμού είναι η εξαιρετικά μεγάλη ποικιλία υλικών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή επικαλύψεων. Ουσιαστικά, μπορεί να χρησιμοποιηθεί οποιοδήποτε υλικό που τήκεται χωρίς να αποσυντίθεται. Ένα δεύτερο πλεονέκτημα είναι η δυνατότητα των περισσότερων τεχνικών να δημιουργούν επικάλυψη στο υπόστρωμα, χωρίς σημαντική εισαγωγή θερμότητας σε αυτό. Έτσι, υλικά με υψηλό σημείο τήξης, όπως το βολφράμιο, μπορούν να εφαρμοστούν σε κατεργασμένα τεμάχια χωρίς μεταβολή των ιδιοτήτων του τεμαχίου και χωρίς στρέβλωσή του. Επίσης, στις περισσότερες περιπτώσεις μπορεί να αφαιρεθεί το φθαρμένο τμήμα ενός εξαρτήματος και να καλυφθεί εκ νέου, χωρίς αλλαγή των ιδιοτήτων και των διαστάσεών του. Ένα μειονέκτημα των τεχνικών αυτών είναι ότι μπορούν να επικαλυφθούν μόνο περιοχές που βρίσκονται στην οπτική ευθεία του όπλου. Επίσης, υπάρχουν περιορισμοί ως προς το μέγεθος των τεμαχίων. Είναι αδύνατον να επικαλυφθούν μικρές και μεγάλες βάθους κοιλότητες τις οποίες δε μπορεί να προσεγγίσει το όπλο και η δέσμη ψεκασμού[28].

#### **4.1 Γενικά στοιχεία**

Η διάταξη του συστήματος των θερμικών ψεκασμών περιλαμβάνει κυρίως το όπλο ψεκασμού το οποίο μετατρέπει την προσφερόμενη ενέργεια σε μία δέσμη θερμών αερίων. Το υλικό της επικάλυψης θερμαίνεται μέχρις ότου την ολική τήξη του και στη συνέχεια επιταχύνεται από την υψηλής ταχύτητας και θερμοκρασίας δέσμη αερίων προς το υπόστρωμα. Στην επαφή με το υπόστρωμα τα σωματίδια/σταγονίδια παραμορφώνονται με αποτέλεσμα να σχηματίζεται η χαρακτηριστική δομή εκτιναγμένης σταγόνας (Σχήμα 4.2) στην επιφάνεια του ενώ πολλαπλές στρώσεις αυτής της δομής δημιουργούν εν τέλει την επικάλυψη. (Σχήμα 4.1)



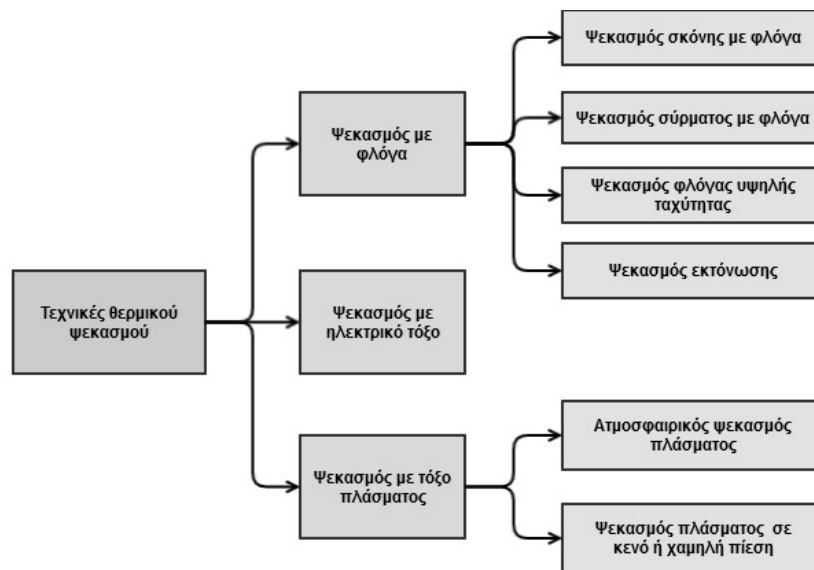
**Σχήμα 4.2** -Μορφολογία σταγονιδίων υδροξυαπατίτη (splat) τα οποία έχουν ψεκαστεί με μέθοδο plasma spray σε υπόστρωμα ανοξείδωτου χάλυβα με ηλεκτρική ισχύ 11kW και 24kW αντίστοιχα[29].

## 4.2 Τεχνικές θερμικού ψεκασμού

Οι διεργασίες θερμικού ψεκασμού διακρίνονται, βάση της μορφής πηγής ενέργειας για τη θέρμανση του υλικού τροφοδοσίας, σε τρεις κατηγορίες :

- Ψεκασμός με φλόγα
- Ψεκασμός με ηλεκτρικό τόξο
- Ψεκασμός με τόξο πλάσματος

Στο παρακάτω σχήμα περιλαμβάνονται οι κατηγορίες του θερμικού ψεκασμού με τις υποκατηγορίες της η καθεμία. Στον ψεκασμό με φλόγα, τόξο και πλάσμα, το υλικό ψεκασμού σε μορφή σύρματος ή σκόνης τήκεται πλήρως. Ειδικότερα, στον ψεκασμό με φλόγα υψηλής ταχύτητας (HVOF), η μερική τήξη της σκόνης επαρκεί για το σχηματισμό επικάλυψης πολύ καλής ποιότητας. Αυτό συμβαίνει γιατί η ταχύτητα των σωματιδίων πριν την πρόσκρουση είναι σημαντικά υψηλότερη. Συνεπώς, τα σωματίδια παραμορφώνονται πλαστικά, ακόμη και εάν είναι σε κατάσταση μερικής τήξης. Ακόμη μεγαλύτερη ταχύτητα των σωματιδίων και εισαγωγή λιγότερης θερμότητας στο υλικό ψεκασμού και στο υπόστρωμα επιτυγχάνεται με τη νέα τεχνική του ψυχρού ψεκασμού. Η θερμοκρασία του αερίου της διεργασίας είναι αρκετά μικρότερη από το σημείο τήξης του υλικού τροφοδοσίας, οπότε τα σωματίδια είναι σε στερεά κατάσταση. Ο ψυχρός ψεκασμός είναι η πιο πρόσφατη τεχνική που προστέθηκε στην οικογένεια των τεχνικών θερμικού ψεκασμού[28].



**Σχήμα 4.3-** Διαγραμματική απεικόνιση των μεθόδων θερμικού ψεκασμού.

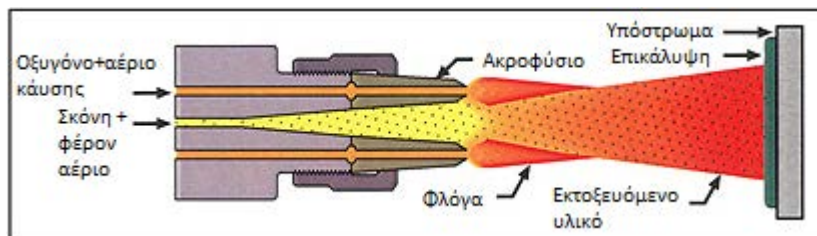
#### 4.2.1 Ψεκασμός με φλόγα(Flame Spraying)

Ο ψεκασμός με φλόγα αποτελεί την παλαιότερη χρονολογικά μέθοδο θερμικού ψεκασμού και αναπτύχθηκε από τον Ελβετό μηχανικό Schoor στις αρχές του προηγούμενου αιώνα. Αρχικά η συγκεκριμένη μέθοδος χρησιμοποιήθηκε για μέταλλα με χαμηλό σημείο τήξης όπως ο κασσίτερος και ο μόλυβδος ενώ αργότερα επεκτάθηκε σε πυρίμαχα ακόμα και κεραμικά υλικά. Το υλικό ψεκασμού σε μορφή σκόνης, σύρματος ή ράβδου τροφοδοτείται σε φλόγα οξυγόνου-καύσιμου αερίου. Εξαιτίας της σχετικά χαμηλής ταχύτητας σωματιδίων, αυξάνεται η έκθεση στο οξυγόνο και το ποσοστό των οξειδίων είναι σχετικά υψηλό. Η πρόσφυση και η πυκνότητα είναι μέτριες. Οι επιστρώσεις ψεκασμού φλόγας χρησιμοποιούνται για προστασία από φθορά και διάβρωση διαφόρων εξαρτημάτων, για την επισκευή αξόνων και για την επικάλυψη μικρών τμημάτων. Η κατηγορία αυτή περιλαμβάνει τεχνικές χαμηλής ταχύτητας (σκόνης, ράβδου και σύρματος) και υψηλής ταχύτητας (HVOF και εκτόνωσης). Η τεχνική ψεκασμού εκτόνωσης (detonation gun, D-gun) έχει κατοχυρωθεί ως επίσημο εμπορικό σήμα (registered trademark) της εταιρείας Praxair Surface Technologies Inc [28].

##### Ψεκασμός σκόνης με φλόγα

Στην τεχνική αυτή (Σχήμα 4.4), το υλικό τροφοδοσίας σε μορφή σκόνης διοχετεύεται στη φλόγα οξυγόνου καύσιμων αερίων (oxy-fuel flame) μέσω ενός ρεύματος αέρα ή αδρανούς αερίου, τήκεται και μεταφέρεται στη συνέχεια στην επιφάνεια του τεμαχίου εργασίας. Η ταχύτητα των σωματιδίων είναι σχετικά χαμηλή (<100 m/s) και η αντοχή πρόσφυσης των επιστρωμάτων είναι γενικά χαμηλότερη από αυτή των

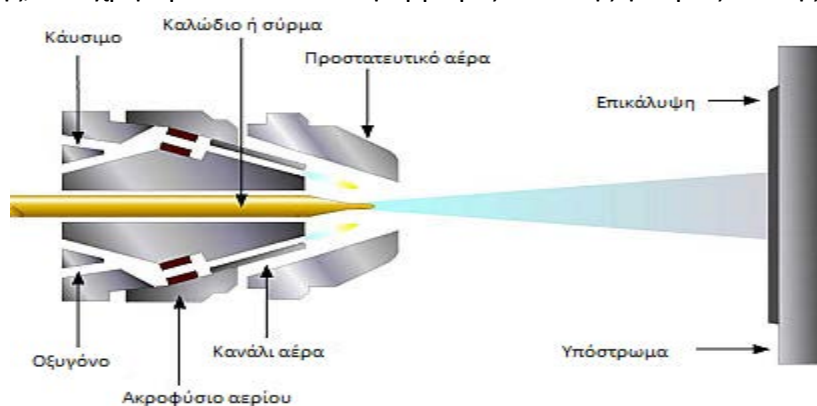
τεχνικών υψηλής ταχύτητας. Το πορώδες μπορεί να είναι υψηλό και η σύνδεση των σωματιδίων στο εσωτερικό της επικάλυψης πιο ασθενής. Ο ρυθμός ψεκασμού είναι συνήθως μεταξύ 0,5 και 9 kg/h για όλα τα υλικά, εκτός από αυτά με χαμηλό σημείο τήξης. Τα συγκεκριμένα ψεκάζονται με σημαντικά υψηλότερους ρυθμούς.



**Σχήμα 4.4** -Σύστημα ψεκασμού σκόνης με φλόγα[30].

#### Ψεκασμός σύρματος με φλόγα(Wire flame)

Στην συγκεκριμένη μέθοδο (Σχήμα 4.5) η κύρια λειτουργία της φλόγας είναι να τήξει το υλικό τροφοδοσίας. Το υλικό υπό μορφή σύρματος (ή ράβδου) τήκεται σε φλόγα, που δημιουργείται από την καύση ακετυλενίου με οξυγόνο. Τα τηγμένα σωματίδια ψεκάζονται με χρήση συμπιεσμένου αέρα. Το ρεύμα αέρα ατομοποιεί το τηγμένο υλικό και το προωθεί προς το τεμάχιο εργασίας. Η θερμοκρασία της φλόγας είναι χαμηλότερη σε σχέση με τις άλλες τεχνικές (περίπου 2000 – 2500°C), ενώ χαμηλότερη είναι και η ταχύτητα των σωματιδίων κατά τον ψεκασμό (<100m/s). Ο ρυθμός ψεκασμού για υλικά όπως ο ανοξείδωτος χάλυβας είναι στο εύρος των 0,5 έως 9 kg/h. Και πάλι, υλικά με σχετικά χαμηλό σημείο τήξης, όπως τα κράματα του ψευδαργύρου και του κασσίτερου, ψεκάζονται με πολύ υψηλότερο ρυθμό. Η θερμοκρασία του υποστρώματος συνήθως κυμαίνεται από 95 έως 205 °C. Πρόκειται για εύχρηστη μέθοδο, σχετικά απλή στη λειτουργία και με υψηλούς ρυθμούς εναπόθεσης, που χρησιμοποιείται σε εφαρμογές κατά της φθοράς και της διάβρωσης



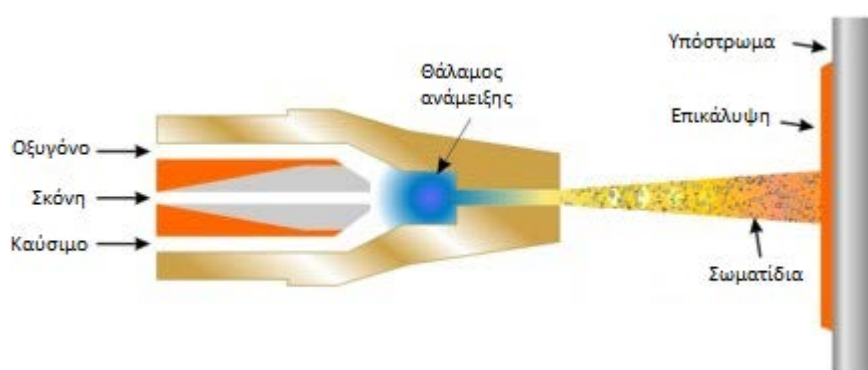
**Σχήμα 4.5**-Σύστημα ψεκασμού σύρματος με φλόγα[31].

### Ψεκασμός φλόγας υψηλής ταχύτητας(High Velocity OxyFuel-HVOF)

Στον ψεκασμό φλόγας υψηλής ταχύτητας (Σχήμα 4.6), για την τήξη ή την πλαστικοποίηση των σωματιδίων χρησιμοποιείται η ενέργεια που προέρχεται από την καύση υδρογονανθράκων. Ένα καύσιμο αέριο (όπως το υδρογόνο, το προπάνιο, το προπυλένιο, το φυσικό αέριο, το ακετυλένιο και η κηροζίνη) και το οξυγόνο χρησιμοποιούνται για τη δημιουργία μίας δέσμης καύσης σε θερμοκρασίες 2500 έως 3100 °C. Η καύση πραγματοποιείται σε θάλαμο πολύ υψηλής πίεσης με έξοδο μικρής διαμέτρου (τυπικά 8-9mm) για να δημιουργείται αέριο ρεύμα υπερηχητικής ταχύτητας με σωματίδια υψηλής ταχύτητας. Για την επιτάχυνση του ρεύματος αερίου χρησιμοποιείται ακροφύσιο De Laval. Η τεχνική διαφέρει από τις υπόλοιπες τεχνικές ψεκασμού με φλόγα στο ότι η ταχύτητα των αερίων καύσης είναι σημαντικά αυξημένη. Η θερμοκρασία της φλόγας είναι χαμηλότερη από εκείνη του πλάσματος (3000°C έναντι 10000°C), όμως η ταχύτητα πρόσπτωσης των σωματιδίων στην επιφάνεια του υποστρώματος είναι πολύ μεγαλύτερη. Με τη μέθοδο αυτή επιτυγχάνονται ταχύτητες σωματιδίων από 400 έως και 800 m/s, σε θερμοκρασία έως περίπου 2500°C. Λόγω της υψηλής ταχύτητας σωματιδίων ο χρόνος αλληλεπίδρασης μεταξύ των σωματιδίων και του θερμού ρεύματος αερίου είναι μικρός. Τα σωματίδια προσκρούουν στην επιφάνεια ψεκασμού σε κατάσταση μερικής τήξης. Το χαρακτηριστικό της τεχνικής είναι ότι η υψηλή ταχύτητα των σωματιδίων επιτρέπει τον ψεκασμό τους στο υπόστρωμα σε πλαστική περισσότερο κατάσταση, παρά σε κατάσταση τήξης. Το αποτέλεσμα είναι επικαλύψεις που παρουσιάζουν μεγαλύτερη ομοιομορφία στη μικροδομή τους. Άλλα πλεονεκτήματα είναι η δυνατότητα ψεκασμού επικαλύψεων αυξημένου πάχους, το χαμηλότερο ποσοστό οξειδίων και η μικρότερη επίδραση του περιβάλλοντος στη διεργασία. Ως τροφοδοσία μπορούν να χρησιμοποιηθούν υλικά σε μορφή σκόνης ή σύρματος και με τυπικούς ρυθμούς από 2,3 έως 14 kg/h. Η διεργασία αυτή έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό εξαιρετικά συμπαγών, με υψηλή σκληρότητα και με πολύ καλή σύνδεση επικαλύψεων, που είναι κατάλληλες για πλήθος εφαρμογών. Στον ψεκασμό φλόγας υψηλής ταχύτητας οι αντιδράσεις και οι μετασχηματισμοί φάσεων είναι περιορισμένοι. Η τεχνολογία αυτή είναι ιδανική για ψεκασμό επικαλύψεων καρβιδίων σε εφαρμογές για προστασία από φθορά, καθώς τα καρβίδια δεν διασπώνται όπως μπορεί να συμβεί στην περίπτωση του πλάσματος. Ο ψεκασμός με HVOF σύνθετων κεραμο-μεταλλικών υλικών με βάση το καρβίδιο του βολφραμίου (WC) χρησιμοποιείται ευρέως βιομηχανικά για τη δημιουργία προστατευτικών επικαλύψεων. Οι τυπικές εφαρμογές περιλαμβάνουν υλικά όπως WC+Co που ψεκάζονται σε εξαρτήματα αεροστροβίλων και βαλβίδες, κράματα που χρησιμοποιούνται για την προστασία από φθορά και από διάβρωση (NiCrFe, CoMoCr, NiCrMo, υπερκράματα Ni, ανοξειδωτος χάλυβας), καθώς και επικαλύψεις νικελίου-χρωμίου για αντίσταση σε οξείδωση. Επίσης, συχνά η τεχνική HVOF χρησιμοποιείται για τη δημιουργία επικαλύψεων που προορίζονται για εφαρμογές υψηλής θερμοκρασίας (π.χ. επικαλύψεις NiCrAl). Οι επικαλύψεις MCrAlY



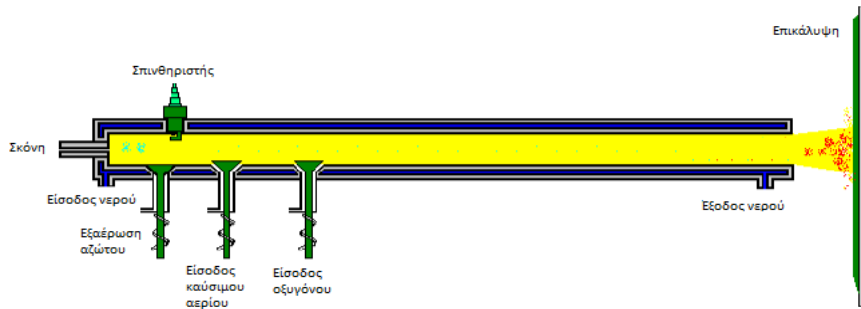
ψεκασμένες με HVOF αντικαθιστούν τις αντίστοιχες επικαλύψεις ψεκασμού πλάσματος χαμηλής πίεσης. Τα κεραμικά με χαμηλό σημείο τήξης, όπως αλούμινα και αλούμινα-τιτανία, ψεκάζονται με HVOF για εφαρμογές κατά της φθοράς. Επειδή τα συστήματα ψεκασμού HVOF λειτουργούν σε ατμοσφαιρική πίεση, το κόστος επένδυσης και λειτουργίας είναι σημαντικά χαμηλότερο από αυτό των τεχνικών που λειτουργούν σε κενό. Μία ακόμη εφαρμογή της τεχνικής HVOF είναι η αντικατάσταση της σκληρής επιχρωμίωσης. Οι περιβαλλοντικοί περιορισμοί και το κόστος διάθεσης των αποβλήτων του χρωμίου έχουν καταστήσει την τεχνική HVOF περισσότερο ελκυστική. Τα τελευταία χρόνια, υλικά ψεκασμένα με HVOF εφαρμόζονται στην αεροναυπηγική σε υδραυλικούς μοχλούς, εξαρτήματα προσγείωσης και στην εσωτερική διάμετρο κυλίνδρων μηχανής. Η εταιρεία Boeing έχει εγκρίνει τον ψεκασμό καρβιδίων με HVOF στα εξαρτήματα προσγείωσης των εμπορικών αεροσκαφών 737 και 757[28].



Σχήμα 4.6 -Σύστημα ψεκασμού φλόγας υψηλής ταχύτητας[29].

#### Ψεκασμός εκτόνωσης(Detonation gun, D-gun)

Η τεχνική ψεκασμού εκτόνωσης (D-GUN™) αναπτύχθηκε τη δεκαετία του 1960 και είναι κατοχυρωμένη τεχνολογία από την Praxair Surface Technologies. Βασίζεται σε επαναλαμβανόμενες εκρήξεις-εκτονώσεις (detonations) μίγματος οξυγόνου και καύσιμου αερίου. Στη διεργασία αυτή (Σχήμα 4.7), η σκόνη τροφοδοτείται σε κυλινδρικό δοχείο μαζί με οξυγόνο και ένα καύσιμο αέριο, τυπικά ακετυλένιο. Ένας σπινθήρας αναφλέγει το μίγμα και δημιουργεί μία ελεγχόμενη έκρηξη, η οποία διαδίδεται σε όλο το μήκος του κυλίνδρου. Η ψύξη του κυλινδρικού δοχείου γίνεται με νερό. Οι υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις που δημιουργούνται, εκτοξεύουν τα σωματίδια έξω από το κυλινδρικό δοχείο προς το υπόστρωμα. Με την τεχνική αυτή μπορεί να επιτευχθεί υψηλή πυκνότητα επικάλυψης και χαμηλή περιεκτικότητα οξειδίων. Βασικό πλεονέκτημα είναι ότι μπορούν να ψεκαστούν σε εξαρτήματα καρβίδια με άριστη σύνδεση, σκληρότητα και πυκνότητα. Οι επικαλύψεις D-gun εφαρμόζονται κυρίως στην αεροπορική-αεροδιαστημική τεχνολογία και στη βιομηχανία αεροστροβίλων [28].



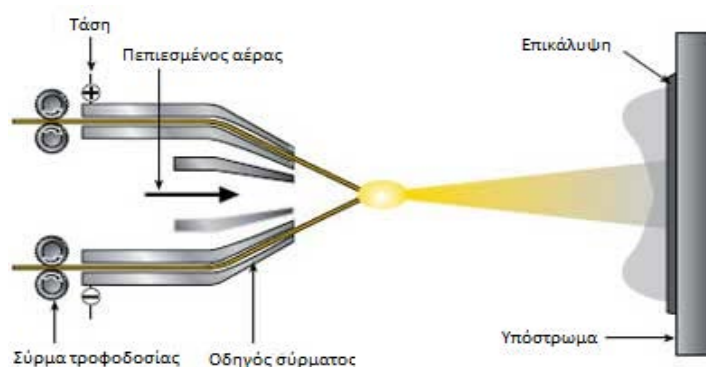
Σχήμα 4.7 -Σύστημα ψεκασμού εκτόνωσης [32].

#### 4.2.2 Ψεκασμός με ηλεκτρικό τόξο(Electric arc processes)

Στην τεχνική ψεκασμού με ηλεκτρικό τόξο (γνωστή και ως ψεκασμός σύρματος με τόξο), δύο καταναλισκόμενα ηλεκτρόδια σε μορφή σύρματος είναι συνδεδεμένα με μία πηγή συνεχούς ρεύματος. Τα σύρματα τροφοδοτούνται στο όπλο ψεκασμού και ανάμεσά τους δημιουργείται ένα τόξο, που λιώνει τις άκρες των συρμάτων (Σχήμα 4.8). Το τηγμένο μέταλλο ατομοποιείται και προωθείται προς το υπόστρωμα μέσω ενός ρεύματος συμπιεσμένου αέρα. Η θερμοκρασία της φλόγας μπορεί να ξεπεράσει τους 5000°C και η ταχύτητα των σωματιδίων πλησιάζει τις τιμές 50 έως 150 m/s (υποηχητικές ταχύτητες, <300m/s). Πρόκειται για ιδιαίτερα αποτελεσματική και ταχεία μέθοδο. Ο ρυθμός ψεκασμού καθορίζεται κυρίως από το ρεύμα λειτουργίας και ποικίλλει σε συνάρτηση με το σημείο τήξης και την αγωγιμότητα. Γενικά, υλικά όπως τα κράματα χαλκού και τα κράματα σιδήρου ψεκάζονται σε 4,5 kg/100A/h. Η θερμοκρασία του υποστρώματος μπορεί να είναι πολύ χαμηλή, γιατί δεν κατευθύνεται προς το υπόστρωμα κάποιο ρεύμα θερμού αερίου. Ο ψεκασμός με ηλεκτρικό τόξο μπορεί επίσης να πραγματοποιηθεί χρησιμοποιώντας αδρανή αέρια ή σε θάλαμο ελεγχόμενης ατμόσφαιρας. Με τη μέθοδο αυτή παράγονται επικαλύψεις για προστασία κατά της φθοράς και της διάβρωσης. Επιπλέον, χρησιμοποιείται για την αναγόμωση φθαρμένων περιοχών. Οι εφαρμογές της τεχνικής περιλαμβάνουν επικαλύψεις μεταλλικών (αγώγιμα στερεά σύρματα) και σύνθετων υλικών (γεμιστά σύρματα), καθώς και ορισμένων κεραμικών υλικών που είναι διαθέσιμα σε μορφή σύρματος. Τα γεμιστά σύρματα έχουν μεταλλικό περίβλημα, στο εσωτερικό του οποίου υπάρχει σκόνη.

Στα πλεονεκτήματα της τεχνικής συγκαταλέγονται η ευκολία χρήσης και εκμάθησής της. Επίσης, με τον ψεκασμό με τόξο σχηματίζονται επικαλύψεις μεγαλύτερου πάχους και με χαμηλότερο κόστος λειτουργίας σε σχέση με την τεχνική ψεκασμού πλάσματος. Το χαμηλό κόστος του υλικού τροφοδοσίας σε μορφή σύρματος και ο υψηλός ρυθμός απόθεσης του υλικού καθιστούν την τεχνική μία οικονομική και αποδοτική διεργασία ψεκασμού. Η υψηλή θερμοκρασία του τόξου και η υψηλή

ταχύτητα σωματιδίου έχουν ως αποτέλεσμα την ισχυρότερη σύνδεση και πυκνότητα σε σχέση με τις επικαλύψεις ψεκασμού φλόγας. Το μειονέκτημα της τεχνικής είναι ότι τυπικά οι επικαλύψεις έχουν υψηλότερο ποσοστό πορώδους, οξειδίων και άτηκτων σωματιδίων. Οι επικαλύψεις έχουν γενικά υψηλότερη τραχύτητα από αυτές των άλλων τεχνικών, αλλά αποτελεί παράμετρο που μπορεί να ρυθμιστεί. Μία από τις περιοχές εφαρμογής της τεχνικής είναι η αεροδιαστημική για την αποκατάσταση των διαστάσεων και την επισκευή εξαρτημάτων. Ο υψηλός ρυθμός απόθεσης καθιστά την τεχνική κατάλληλη για τον ψεκασμό μεγάλων επιφανειών και για εφαρμογές μεγάλου όγκου παραγωγής. Οι εφαρμογές περιλαμβάνουν τον ψεκασμό με ψευδάργυρο και αλουμίνιο σε γέφυρες και θαλάσσιες κατασκευές για την προστασία από διάβρωση, καθώς και τον ψεκασμό ηλεκτρονικών εξαρτημάτων με αγώγιμα υλικά (χαλκός, αλουμίνιο). Η τεχνική είναι σημαντική στη βιομηχανία χαρτιού και πολτού, όπου οι σωλήνες του λέβητα προστατεύονται από τη θερμή διάβρωση, καθώς και στην αυτοκινητοβιομηχανία[28].



**Σχήμα 4.8** -Σύστημα ψεκασμού με ηλεκτρικό τόξο[Sulzer Metco, 2010].

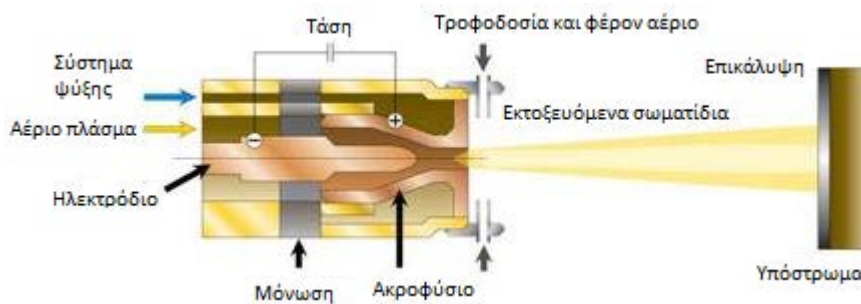
#### 4.2.2 Ψεκασμός με τόξο πλάσματος(Plasma arc processes)

Γενικά ο ψεκασμός με τόξο πλάσματος αποτελεί μία από τις συνηθέστερες εφαρμογές του θερμικού ψεκασμού η οποία μπορεί να λάβει χώρα σε φυσιολογικές ατμοσφαιρικές συνθήκες ή σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα. Η χρήση της συγκεκριμένης τεχνικής πραγματοποιείται για εφαρμογές όπως επικαλύψεις θερμικής μόνωσης(thermal barrier coating), επικαλύψεις προστασίας από φθορά και διάβρωση καθώς και σε επικαλύψεις κεραμικών βιοϋλικών για εμφυτεύματα. Ένα από τα πιο σημαντικά πλεονεκτήματα αποτελεί το γεγονός ότι μπορούν να ψεκαστούν μέταλλα είτε κεραμικά χωρίς να επηρεαστεί μεταλλουργικά το υπόστρωμα της επικάλυψης.

### Ατμοσφαιρικός ψεκασμός πλάσματος(Atmospheric plasma spray-APS)

Για τη δημιουργία του πλάσματος, ένα αδρανές αέριο υπερθερμαίνεται και ιονίζεται με τη βοήθεια τόξου συνεχούς ρεύματος μεταξύ δύο μη καταναλισκόμενων ηλεκτροδίων. (Σχήμα 4.9) Το αέριο μπορεί να είναι αργό, υδρογόνο ή μίγμα αργού και υδρογόνου, αλλά και ήλιο, άζωτο και άλλα αέρια κατά περίπτωση. Το υλικό υπό μορφή σκόνης εισάγεται με τη βοήθεια ενός αδρανούς φέροντος αερίου και τήκεται λόγω της ενέργειας του πλάσματος (θερμό ιονισμένο αέριο). Μέσω της δέσμης ψεκασμού πλάσματος το υλικό επιταχύνεται προς το τεμάχιο που πρόκειται να επικαλυφθεί. Η θερμοκρασία του πλάσματος στην περιοχή θέρμανσης της σκόνης κυμαίνεται από 6000 έως 15000°C. Αυτό σημαίνει ότι, η θερμοκρασία στο πλάσμα μπορεί να ξεπεράσει τους 10000°C, ενώ στην έξοδο του πλάσματος τους 5500°C. Η θερμοκρασία είναι, δηλαδή, πολύ υψηλότερη από τη θερμοκρασία τήξης οποιουδήποτε υλικού. Τα τηγμένα σταγονίδια της σκόνης προσκρούουν στην επιφάνεια του υποστρώματος, γίνονται επίπεδα και ψύχονται ταχύτατα, δημιουργώντας τα splats, δηλαδή τηγμένα σωματίδια. Η ταχύτητα ψεκασμού είναι της τάξης των 250-600 m/s. Ωστόσο, οι θερμοκρασίες που αναπτύσσονται στο υπόστρωμα κατά τον ψεκασμό είναι χαμηλές (<200°C), συνεπώς αυτό δεν υπόκειται σε έντονες θερμοκρασιακές μεταβολές. Πιθανόν να απαιτείται η ρύθμιση της ψύξης και του ρυθμού ψεκασμού, ώστε να διατηρηθεί η θερμοκρασία του υποστρώματος στο εύρος των 95 έως 205°C. Τα εμπορικά όπλα ψεκασμού πλάσματος λειτουργούν σε 20 έως 200kW. Ο ρυθμός ψεκασμού εξαρτάται από το σχεδιασμό του όπλου, τα αέρια του πλάσματος, τις ιδιότητες του υλικού, και συγκεκριμένα χαρακτηριστικά των σωματιδίων, όπως το μέγεθος, η κατανομή, το σημείο τήξης, η μορφολογία και πυκνότητα[28].

Το πλεονέκτημα της τεχνικής του ψεκασμού πλάσματος είναι η δυνατότητα χρήσης διαφόρων τιμών θερμοκρασίας φλόγας και ταχύτητας σωματιδίων. Η ποικιλία αυτή επιτρέπει την ευρύτερη επιλογή υλικών και μεγέθους σωματιδίων. Επιπλέον, εξαιτίας των υψηλών θερμοκρασιών που χρησιμοποιούνται κατά τη συγκεκριμένη μέθοδο μπορούν να ψεκαστούν και να αποθεθούν κεραμικά υλικά με υψηλό σημείο τήξης, όπως η ύττρια- σταθεροποιημένη ζirkονία για εφαρμογές θερμικής μόνωσης. Θεωρείται κατάλληλη και οικονομική τεχνική επιφανειακής κατεργασίας για διάφορες χρήσεις: προστασία από φθορά και διάβρωση και επικαλύψεις που δρουν ως υποκατάστατο των βιολογικών ιστών (π.χ. υδροξυαπατίτης). Ωστόσο, οι επιστρώσεις που αποτίθενται με τον ψεκασμό πλάσματος μπορεί να παρουσιάζουν ορισμένα μειονεκτήματα, όπως μικρορωγμές, ασθενή σύνδεση μεταξύ επικάλυψης και υποστρώματος, αλλαγές φάσεων λόγω της έκθεσης σε υψηλή θερμοκρασία, ανομοιομορφία στην πυκνότητα της επικάλυψης και απουσία πλήρους ελέγχου της μικροδομής, στοιχεία που μπορούν να οδηγήσουν σε αστοχία του εμφυτεύματος[28].



**Σχήμα 4.9** -Σύστημα ψεκασμού πλάσματος [Oerlikon Metco, 2014].

### Ψεκασμός πλάσματος σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα-κενό ή χαμηλή πίεση (vacuum plasma spray-VPS ή low pressure plasma spray-LPPS)

Ο ψεκασμός πλάσματος σε κενό ή σε χαμηλή πίεση (low pressure plasma spray, εμπορικό σήμα της Sulzer Metco) χρησιμοποιεί τροποποιημένα όπλα-ακροφύσια ψεκασμού πλάσματος σε θάλαμο με πίεση στο εύρος των 10 έως 50 kPa (0,1 έως 0,5 atm). Σε χαμηλές πιέσεις, το πλάσμα γίνεται μεγαλύτερο σε διάμετρο και μήκος και μέσω της χρήσης συγκλίνοντος-αποκλίνοντος ακροφυσίου, επιτυγχάνεται υψηλότερη ταχύτητα αερίου. Επειδή ο ψεκασμός LPPS/VPS πραγματοποιείται σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα ή σε κενό, εξαλείφεται η αλληλεπίδραση των τηγμένων σωματιδίων και του αέρα. Το κόστος είναι υψηλότερο, αλλά η απουσία οξυγόνου και η δυνατότητα λειτουργίας σε υψηλότερες θερμοκρασίες υποστρώματος οδηγεί στην παραγωγή πιο συμπαγών επικαλύψεων, με μεγαλύτερη ομοιογένεια, καλύτερη πρόσφυση και πολύ μικρότερες περιεκτικότητες οξειδίων.

Τυπικές εφαρμογές είναι ο ψεκασμός των συνδετικών επικαλύψεων MCrAlY σε θερμικούς μονωτές και επικαλύψεων MCrAlY για την προστασία από την οξείδωση και τη θερμή διάβρωση. Επίσης, μπορεί να γίνει επισκευή εξαρτημάτων από υπερκράματα και να ψεκαστούν βιοσυμβατές επικαλύψεις (π.χ. υδροξυαπατίτης) σε ιατρικά εμφυτεύματα. Μία άλλη προσέγγιση για τη μείωση των οξειδίων είναι η τεχνική πλάσματος προστατευόμενης ατμόσφαιρας (shrouded plasma). Στην τεχνική αυτή, μία φλόγα αργού ή αζώτου απομακρύνει το οξυγόνο από την περιοχή της φλόγας και του τεμαχίου εργασίας. Θεωρείται εναλλακτική τεχνική χαμηλού κόστους σε σχέση με την LPPS, αλλά οι επικαλύψεις δεν είναι τόσο καλές ποιοτικά[28].

### **4.3 Χαρακτηριστικά των επικαλύψεων θερμικού ψεκασμού**

Κατά το θερμικό ψεκασμό τα σωματίδια που έχουν θερμανθεί επιταχύνονται μέσω της δέσμης ατομοποίησης και αποτίθενται σε μία κατάλληλα προετοιμασμένη επιφάνεια(υπόστρωμα). Αποτέλεσμα αυτής της πρόσκρουσης είναι τα σωματίδια να

αποτίθενται στην επιφάνεια και στη συνέχεια το ένα πάνω στο άλλο ώστε να σχηματιστεί η επιθυμητή επικάλυψη η οποία διαμορφώνει μία στρωματοειδή δομή. Τα τηγμένα σωματίδια, splats, υπόκεινται σε πολύ έντονους ρυθμούς ψύξης με αποτέλεσμα οι επικαλύψεις να εμφανίζουν στη συνέχεια πορώδες, δομές άτηκτων, μερικώς τηγμένων σωματιδίων ή εντελώς τηγμένων σωματιδίων, μετασταθείς φάσεις και παρουσία οξειδίων λόγω ατμόσφαιρας και συνθηκών υπό τις οποίες λαμβάνει χώρα ο θερμικός ψεκασμός. Τα μη τηγμένα σωματίδια γενικά δεν είναι επιθυμητά σε μία επικάλυψη καθώς αποδυναμώνουν τα μηχανικά χαρακτηριστικά της. Επιπλέον η μερική τήξη αυτών μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα υψηλές παραμένουσες τάσεις στην επικάλυψη εξαιτίας της συστολής και συρρίκνωσης κατά την ταχεία στερεοποίηση καθώς και τη δημιουργία οξειδίων στην περίπτωση που ο θερμικός ψεκασμός γίνεται στην ατμόσφαιρα του περιβάλλοντος. Σαφώς υπάρχουν και περιοχές της επικάλυψης οι οποίες εμφανίζουν μία πολύ καλή μεταλλουργική δομή δηλαδή σωματίδια τα οποία είναι πλήρως τηγμένα και συνδεδεμένα μεταξύ τους.

Τα τηγμένα σωματίδια σε πρόσκρουση με το υπόστρωμα σχηματίζουν την επικάλυψη γεγονός που συνδέεται άμεσα με τις διαδικασίες παραμόρφωσης και στερεοποίησης των σωματιδίων. Παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν τις διαδικασίες αυτές είναι οι παρακάτω :

- Η ταχύτητα και το μέγεθος του σωματιδίου καθώς και η περιεχόμενη φάση του(πλήρως υγρή, μερικώς υγρή κλπ) κατά την πρόσκρουση
- Οι ιδιότητες του υλικού του σωματιδίου κατά την υγρή κατάσταση( ιξώδες, επιφανειακές τάσεις)
- Θερμοκρασία του υποστρώματος
- Τραχύτητα του υποστρώματος

Κατά μία έννοια οι διαδικασίες της παραμόρφωσης και στερεοποίησης των σωματιδίων πραγματοποιούνται ταυτόχρονα. Η θερμοκρασία κατά την επαφή/πρόσκρουση του σωματιδίου με το υπόστρωμα, καλείται θερμοκρασία επαφής και επηρεάζει την αντοχή της στρωματοειδούς δομής που σχηματίζουν τα σωματίδια στο υπόστρωμα άρα κατ' επέκταση επηρεάζει και τη συνολική αντοχή της επικάλυψης. Οι μηχανισμοί πρόσφυσης κυρίως είναι μηχανισμοί μηχανικής πρόσφυσης και κατά δεύτερο λόγο μηχανισμοί μεταλλουργικής πρόσφυσης. Η ύπαρξη παραμενουσών τάσεων μπορεί να μειώσει την ικανότητα πρόσφυσης της επικάλυψης στο υπόστρωμα. Η θερμοκρασία που φέρουν τα σωματίδια ωστόσο επηρεάζει με τη σειρά της τη μικροδομή της επικάλυψης. Ο λόγος για τον οποίο συμβαίνει αυτό είναι επειδή κατά τη διαδρομή των σωματιδίων η θερμοκρασία τους υφίσταται διακυμάνσεις οι οποίες καθορίζουν την στερεοποίηση της επικάλυψης αλλά και τους ρυθμούς ψύξης αυτής και τελικά το σχηματισμό της κρυσταλλικής φάσης και του μεγέθους των κρυστάλλων. Επιπλέον η οξείδωση έχει άμεση επίδραση στην κατανομή και τη σύσταση των φάσεων λόγω του σχηματισμού οξειδίων στη

διεπιφάνεια των σωματιδίων. Το ποσοστό οξειδίων στην επικάλυψη ποικίλλει με την τεχνική (ψεκασμός σύρματος με τόξο, ψεκασμός πλάσματος ή ψεκασμός φλόγας υψηλής ταχύτητας). Η προοδευτική αύξηση της ταχύτητας των σωματιδίων στις τεχνικές αυτές, οδηγεί σε διαφορετικά ποσοστά οξειδίων και σε διαφορετικό βαθμό διάσπασης του επιφανειακού οξειδίου κατά την πρόσκρουση. Τα οξείδια μπορεί να αυξήσουν τη μικροσκληρότητα της επικάλυψης και την αντίσταση σε φθορά. Αντιθέτως, ένα εκτεταμένο και συνεχές δίκτυο οξειδίων μπορεί να οδηγήσει σε αστοχία στο εσωτερικό της επικάλυψης και στην παραγωγή αποβλήτων τριβής. Επίσης, τα οξείδια μπορούν να μειώσουν την αντίσταση σε διάβρωση. Γι' αυτό, είναι ιδιαίτερα σημαντική η επιλογή του υλικού, της τεχνικής και των παραμέτρων ψεκασμού, ώστε να επιτρέπουν τον έλεγχο του ποσοστού των οξειδίων και της μικροδομής σε επίπεδα αποδεκτά για κάθε εφαρμογή.

Ωστόσο και οι δέσμες ψεκασμού χαρακτηρίζονται από μεγάλες διαβαθμίσεις στη θερμοκρασία και την ταχύτητα ψεκασμού. Τα σωματίδια της τροφοδοσίας ακολουθούν διαφορετικές πορείες μέσα στη δέσμη ψεκασμού ανάλογα με την αδράνειά τους γεγονός που στην τελική επικάλυψη μπορεί να δημιουργήσει με τη σειρά του πορώδες, παγίδευση άτηκτων σωματιδίων στην επικάλυψη κλπ. Τα επίπεδα των ατελειών της επικάλυψης επομένως εξαρτώνται από την τεχνική ψεκασμού που χρησιμοποιείται, τις παραμέτρους ψεκασμού αλλά και το υλικό που ψεκάζεται[28,29].

Κατά τις διεργασίες του θερμικού ψεκασμού η πρόσφυση μεταξύ των τηγμένων σωματιδίων μπορεί να ενισχυθεί με την αύξηση της θερμοκρασίας και της ταχύτητας κατά την πρόσκρουση των σωματιδίων, γεγονός που οδηγεί και στη μείωση του πορώδους της επικάλυψης. Για τα μεταλλικά και τα σύνθετα υλικά οι υψηλές θερμοκρασίες μπορούν να επηρεάσουν την επικάλυψη αυξάνοντας το ποσοστό των οξειδίων γεγονός που οδηγεί σε μηχανική αστοχία κατά τις τεχνικές εφαρμογές. Κατά τον ψεκασμό με φλόγα θα πρέπει να λαμβάνεται υπ' όψιν η πιθανή αντίδραση μεταξύ του υλικού τροφοδοσίας και του απαραίτητου οξυγόνου για την καύση καθώς και η πιθανή αντίδραση του υλικού τροφοδοσίας με τα προϊόντα της καύσης και το οξυγόνο του ατμοσφαιρικού αέρα. Στις διεργασίες θερμικού ψεκασμού όπου δεν απαιτείται φλόγα καύσης, ψεκασμός πλάσματος και ψεκασμός με τόξο σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα, μπορεί να περιοριστεί το φαινόμενο της οξειδωσης[28, 30]. Κατά την εφαρμογή του θερμικού ψεκασμού σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα κενού περιορίζεται σημαντικά η ψύξη του υποστρώματος γεγονός που αποτελεί περιοριστικό παράγοντα καθώς το υπόστρωμα θα πρέπει να είναι από υλικό το οποίο αντέχει στις επιδράσεις πολύ υψηλών θερμοκρασιών. Στις επιδράσεις αυτές περιλαμβάνονται μετασχηματισμοί φάσεων της στερεάς κατάστασης καθώς και αστοχία(θερμική στρέβλωση) εξαρτημάτων της διάταξης του θερμικού ψεκασμού.

Οι επικαλύψεις που πραγματοποιούνται με τη μέθοδο του θερμικού ψεκασμού συνήθως αποκτούν πορώδες τα χαρακτηριστικά του οποίου εξαρτώνται από την απόσταση ψεκασμού, την ταχύτητα των σωματιδίων και την κατανομή μεγέθους τους. Ωστόσο το πορώδες δεν αποτελεί πάντα μία αρνητική επίδραση δεδομένου ότι είναι επιθυμητό σε βιοϊατρικές εφαρμογές, για παράδειγμα στις επικαλύψεις εμφυτευμάτων, ενώ σε τριβολογικές εφαρμογές αποτελεί παράγοντα σταθεροποίησης του λιπαντικού φιλμ[28]. Ακολουθεί συγκεντρωτικός πίνακας με τα χαρακτηριστικά των μεθόδων θερμικού ψεκασμού:



**Πίνακας 4.1** – Χαρακτηριστικά επικαλύψεων με τις διάφορες τεχνικές θερμικού ψεκασμού.

Μέθοδος	Ροή αερίου (m <sup>3</sup> /h)	Τ φλόγας στην έξοδο του πλάσματος (°C)	Ταχύτητα πρόσκρουσης σωματιδίων (m/s)	Σχετική αντοχή πρόσφυσης (α)	Συνοχή της επικάλυψης	Περ/τα οξειδίου (%)	Σχετικό κόστος μεθόδου (α)	Μέγιστος ρυθμός ψεκασμού (kg/h)	Ισχύς (kW)	Απαιτούμενη ενέργεια τήξης (kW/kg)
Ψεκασμός σκόνης με φλόγα	11	2200	30	3	Χαμηλή	6	3	7	25-75	11-22
Ψεκασμός σύρματος με φλόγα	71	2800	180	4	Μέτρια	4	3	9	50-100	11-22
Ψεκασμός φλόγας υψηλής ταχύτητας	28-57	3100	610-1060	8	Πολύ υψηλή	0,2	5	14	100-270	22-200
Ψεκασμός εκτόνωσης	11	3900	910	8	Πολύ υψηλή	0,1	10	1	100-270	220
Ψεκασμός σύρματος με τόξο	71	5500	240	6	Υψηλή	0,5-3	1	16	4-6	0,2-0,4
Ατμοσφαιρικός ψεκασμός πλάσματος	4,2	5500	240	6	Υψηλή	0,5-1	5	5	30-80	13-22
Ψεκασμός πλάσματος υψηλής ενέργειας	17-28	8300	240-1220	8	Πολύ υψηλή	0,1	4	23	100-250	9-13
Ψεκασμός πλάσματος σε κενό	8,4	8300	240-610	9	Πολύ υψηλή	Επίπεδα rpm	10	10	50-100	11-22

(α)1:χαμηλότερο, 10:υψηλότερο Πηγή :[Thorpe, 1999]

## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

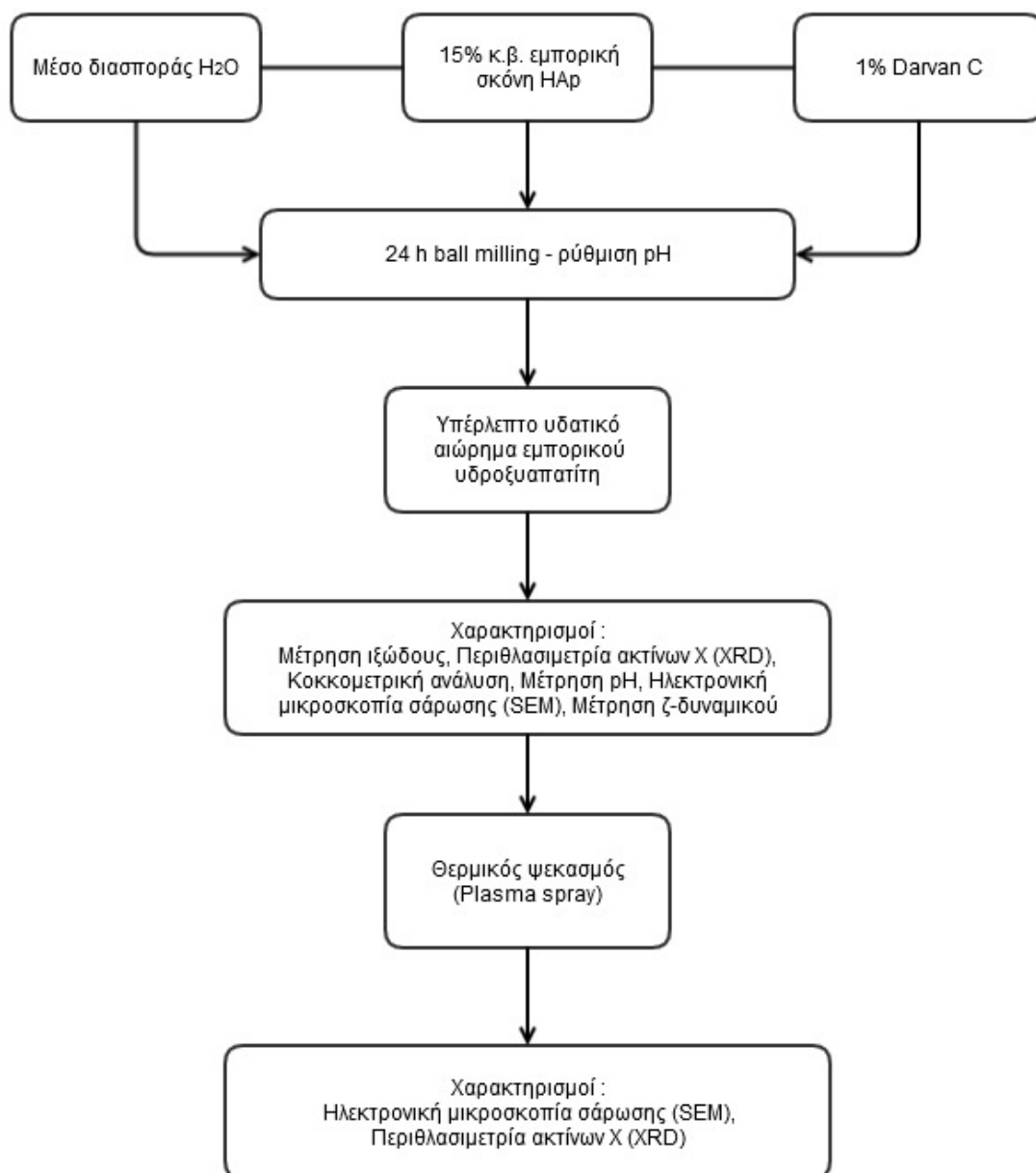
## **5. Διαδικασία παρασκευής των αιωρημάτων τροφοδοσίας υδροξυαπατίτη**

Στην παρούσα διπλωματική εργασία αναπτύχθηκαν βιοενεργές επικαλύψεις υδροξυαπατίτη σε υποστρώματα βιοσυμβατού τιτανίου Ti6V4Al με την τεχνική του θερμικού ψεκασμού υγρής τροφοδοσίας αιωρημάτων (Solution Plasma Spray-SPS). Στα πλαίσια αυτά πραγματοποιήθηκε η παρασκευή αιωρημάτων υδροξυαπατίτη με δύο διαφορετικές μεθόδους. Η πρώτη μέθοδος συνίσταται στην παρασκευή αιωρήματος υδροξυαπατίτη 15% κ.β. από εμπορική σκόνη και η δεύτερη μέθοδος συνίσταται στη σύνθεση αιωρήματος νανοκρυστάλλων υδροξυαπατίτη από διάλυμα ορθοφωσφορικού οξέος και υδροξειδίου του ασβεστίου με τη μέθοδο της καταβύθισης. Ως προς τη δεύτερη μέθοδο σύνθεσης των υδατικών αιωρημάτων πραγματοποιήθηκε η παρασκευή έξι αιωρημάτων υδροξυαπατίτη με διαφορετικές συνθήκες παρασκευής το καθένα, σύμφωνα με την αντίδραση  $10\text{Ca}(\text{OH})_2 + 6\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 + 18\text{H}_2\text{O}$ . Η τεχνική που χρησιμοποιήθηκε είναι η μέθοδος καταβύθισης, η οποία ονομάζεται και μέθοδος υγρής καταβύθισης ή χημικής καταβύθισης ή υδατικής καταβύθισης. Η συγκεκριμένη μέθοδος της καταβύθισης χρησιμοποιείται ευρέως για τη σύνθεση υδροξυαπατίτη, σε σχέση με άλλες τεχνικές, λόγω του χαμηλού κόστους και της απουσίας οργανικού διαλύτη.

### **5.1 Διαδικασία παρασκευής σταθερών υπέρλεπτων υδατικών αιωρημάτων από εμπορική σκόνη υδροξυαπατίτη**

Στα πλαίσια της ανάπτυξης σταθερών αιωρημάτων από εμπορική σκόνη υδροξυαπατίτη πραγματοποιήθηκαν οι παρακάτω ενέργειες :

- Παρασκευή αιωρημάτων των 100gr, σε εργαστηριακή κλίμακα, από εμπορική σκόνη υδροξυαπατίτη με περιεκτικότητα σε στερεά 15% κ.β. και διαφορετικές συγκεντρώσεις του διασπορέα (Darvan C).
- Παρασκευή ποσότητας 1L του βελτιστοποιημένου αιωρήματος από εμπορική σκόνη υδροξυαπατίτη με περιεκτικότητα 15% κ.β. στερεά και 1% διασπορέα (Darvan C) για τις ανάγκες του θερμικού ψεκασμού (σχήμα 5.1).

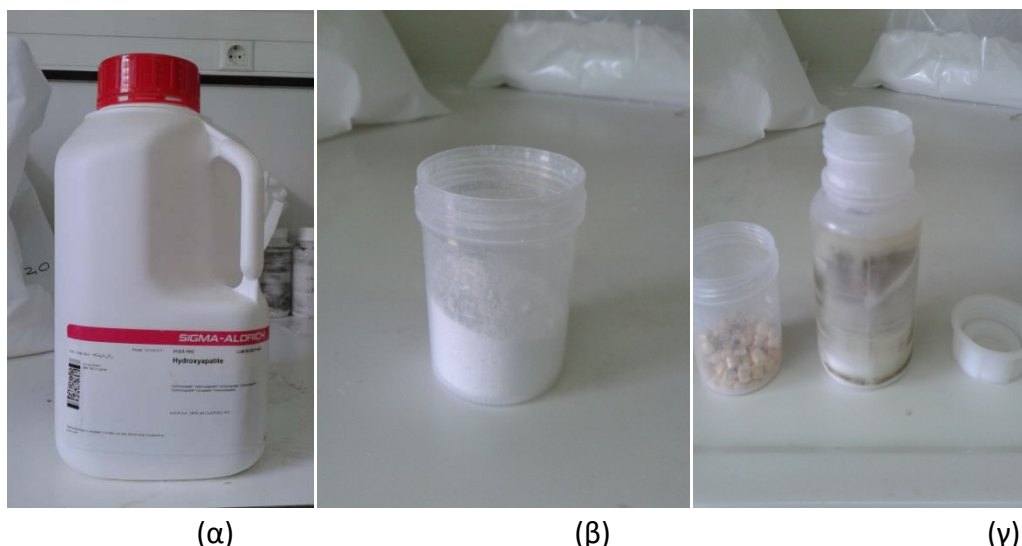


**Σχήμα 5.2-** Διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας απόθεσης επικαλύψεων υδροξυαπατίτη με τη μέθοδο του υγρού θερμικού ψεκασμού (σύνθεση και χαρακτηρισμός υπέρλεπτων υδατικών αιωρημάτων εμπορικού υδροξυαπατίτη).

### 5.1.1 Αντιδραστήρια και εξοπλισμός

Για την παρασκευή αιωρήματος εμπορικού υδροξυαπατίτη χρησιμοποιήθηκαν :

- Εμπορική σκόνη υδροξυαπατίτη (Sigma-Aldrich).
- Πολυμεθακρυλικό άλας αμμωνίου, Darvan C (Vanderbilt Minerals, LLC) ως διασπορέας.
- Απιονισμένο νερό ως μέσο διασποράς. (Σχήμα 5.2)



**Σχήμα 5.2** -(α), (β)Εμπορική σκόνη υδροξυαπατίτη Sigma Aldrich, (γ)Σφαιρίδια ζirkονίας και δοχείο ανάδευσης ball milling.

### 5.1.2 Πειραματική διαδικασία

- Σταθεροποίηση αιωρημάτων από σκόνη εμπορικού υδροξυαπατίτη 15% κ.β σε στερεά

Προκειμένου να μελετηθεί η σταθερότητα τους πραγματοποιήθηκε η σύνθεση τεσσάρων αιωρημάτων, των 100 gr, με ποσοστό στερεών 15% κ.β με προσθήκη διαφορετικού ποσοστού διασπορέα (0,5 – 2% κ.β). Η διαδικασία που ακολουθήθηκε περιλαμβάνει τη ζύγιση 85 gr απιονισμένου νερού μέσα σε δοχείο ζέσης με ταυτόχρονη ανάδευση και στη συνέχεια προσθήκη της κατάλληλης ποσότητας διασπορέα (Πίνακας 5.1).

**Πίνακας 5.1**-Συγκεντρωτικός πίνακας ποσοτήτων χρησιμοποιούμενων αντιδραστηρίων των αιωρημάτων που παρασκευάστηκαν από εμπορική σκόνη υδροξυαπατίτη για τη μελέτη σταθερότητας.

Αιώρημα από σκόνη ΗΑρ 15%κ.β	Σκόνη Ηαρ (gr)	Απιονισμένο νερό ποσότητα(gr)	Διασπορέας (Darvan C)	
			Συγκέντρωση διασπορέα (%)	Διασπορέας (gr)
Αιώρημα Α	15	85	0,5	0,075
Αιώρημα Β	15	85	1	0,15
Αιώρημα Γ	15	85	1,5	0,225
Αιώρημα Δ	15	85	2	0,3

Τέλος προστίθενται τα σφαιρίδια ζirkονίας (100 gr) και 15 gr σκόνης υδροξυαπατίτη και το αιώρημα οδηγείται για υγρή λειοτρίβηση 24 ωρών. Τα εργαστηριακά δοχεία που φέρουν το αιώρημα υδροξυαπατίτη μαζί με τα σφαιρίδια ζirkονίας τοποθετούνται σε μία τράπεζα η οποία αποτελείται από περιστρεφόμενους κυλίνδρους συνδεδεμένους παράλληλα μεταξύ τους (roll bar). Η αρχή λειτουργίας του ball milling βασίζεται στην

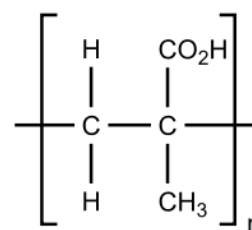
αντίθετη διεύθυνση κίνησης του συστήματος των κυλίνδρων και του δοχείου που βρίσκεται τοποθετημένο επάνω τους.

- Παρασκευή αιωρήματος 1L από σκόνη εμπορικού υδροξυαπατίτη 15% κ.β. σε στερεά

Για τη σύνθεση αιωρήματος από εμπορική σκόνη ΗΑρ με 15% κ.β. στερεών σε 1000 mL απιονισμένου νερού προστίθενται 176,47 gr σκόνης εμπορικού ΗΑρ. Στη συνέχεια στο αιώρημα προστίθεται με εργαστηριακή πιπέτα διασπορέας σε ποσοστό 1% επί των στερεών (Darvan C) άρα 1,76 gr. Ο ρόλος του διασπορέα στο αιώρημα είναι η φόρτιση της επιφάνειας των σωματιδίων της σκόνης με το ίδιο φορτίο ώστε να δημιουργούνται απωθητικές δυνάμεις οι οποίες τα διατηρούν σε αιώρηση. Στη συγκεκριμένη εργασία έγινε χρήση πολυμεθακρυλικού αμμωνίου. Το Darvan C (Πίνακας 5.2, Σχήμα 5.3) είναι ένα αμμωνιούχο άλας πολυμεθακρυλικού οξέος με χαμηλή τάση αφρισμού. Είναι απολύτως υδατοδιαλυτό και παρέχεται σε μορφή υδατικού διαλύματος με περιεκτικότητα δραστικής ύλης 25% κ.β.

Πίνακας 5.2 - Χαρακτηριστικά Darvan C.

DARVAN C	
Χημικός τύπος	$(C_4H_6O_2)_n$
Μοριακό βάρος	10000 g/mol
Πυκνότητα	1.11 g/cm <sup>3</sup>
pH	7.5

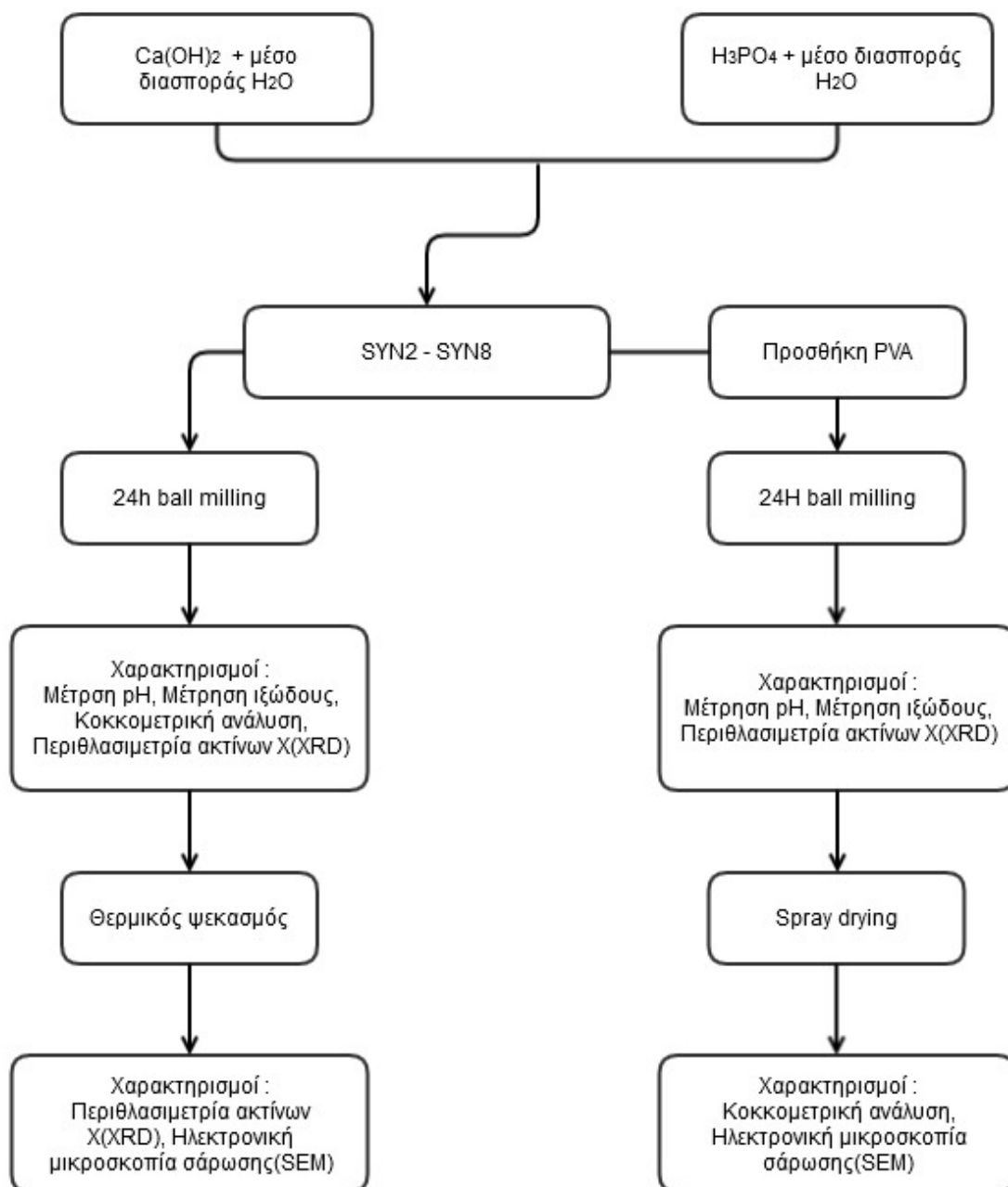
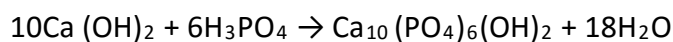


Σχήμα 5.3 -Δομή Darvan C

Το αιώρημα μεταφέρεται σε εργαστηριακό πλαστικό δοχείο ανάδευσης με προσθήκη σφαιριδίων ζirkονίας και οδηγείται για υγρή λειοτρίβηση διάρκειας 24h προκειμένου να έρθουν όλα τα σωματίδια της σκόνης σε επαφή με το διασπορέα. Η χρήση σφαιριδίων ζirkονίας έγκειται στο γεγονός ότι είναι ένα υλικό πιο σκληρό από τον υδροξυαπατίτη και η τριβή τους κατά τη διάρκεια της υγρής λειοτρίβησης δεν προκαλεί μόλυνση του αιωρήματος με ζirkονία. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε μέτρηση του pH του αιωρήματος και ακολούθησε προσθήκη 15,06 gr NaOH για ρύθμιση της τιμής του pH στην επιθυμητή περιοχή (pH = 7,5) μακριά από το ισοηλεκτρικό σημείο και στη συνέχεια υγρή λειοτρίβηση για διάρκεια 2h.

## 5.2 Ανάπτυξη αιωρημάτων νανοκρυσταλλικού υδροξυαπατίτη με τη μέθοδο της χημικής καταβύθισης

Το αιώρημα υδροξυαπατίτη παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της υγρής καταβύθισης σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση :



**Σχήμα 5.4** - Διαγραμματική απεικόνιση της πειραματικής διαδικασίας σύνθεσης και χαρακτηρισμού των αιωρημάτων υδροξυαπατίτη SYN που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της καταβύθισης

Για τη σύνθεση των νανοκρυστάλλων υδροξυαπατίτη ο παράγοντας βάσει του οποίου προσδιορίστηκαν οι παράμετροι σύνθεσης ήταν η μοριακή αναλογία του ασβεστίου προς φώσφορο  $Ca/P = 10/6 = 1.67$  η οποία είναι και η μοριακή αναλογία που συναντάμε στο φυσικό οστό. Οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων είναι 0.5mole/L και 0.3mole/L για το υδροξείδιο του ασβεστίου και το ορθοφωσφορικό οξύ αντίστοιχα. Στα πλαίσια αυτά πραγματοποιήθηκε η σύνθεση έξι διαφορετικών αιωρημάτων νάνο-υδροξυαπατίτη, με διαφορετικό ρυθμό προσθήκης του διαλύματος ορθοφωσφορικού οξέος και διαφορετική θερμοκρασία σύνθεσης. (Σχήμα 5.4)

### 5.2.1 Αντιδραστήρια και εξοπλισμός

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των αιωρημάτων είναι :

- Υδροξείδιο του ασβεστίου  $Ca(OH)_2$ , υπό μορφή σκόνης, J.T. Baker Chemicals
- Διάλυμα ορθοφωσφορικού οξέος  $H_3PO_4$  85% κ.ο ,Sigma-Aldrich

Ο εργαστηριακός εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των αιωρημάτων αποτελείται από δοχεία ζέσεως των 1000 mL και 600 mL όπου πραγματοποιήθηκε η παρασκευή του διαλύματος υδροξειδίου του ασβεστίου και ορθοφωσφορικού οξέος αντίστοιχα καθώς και ογκομετρική φιάλη των 200 mL όπου πραγματοποιήθηκε η ομογενοποίηση της σκόνης υδροξειδίου του ασβεστίου με μικρή ποσότητα απιονισμένου νερού προτού μεταφερθεί στη φιάλη των 1000 mL. Η ανάδευση των πρόδρομων διαλυμάτων υδροξειδίου του ασβεστίου και ορθοφωσφορικού οξέος πριν την πραγματοποίηση της αντίδρασης έγινε με μαγνητικό αναδευτήρα (UC151 stirrer, Stuart). Για την ανάδευση κατά τη διάρκεια της αντίδρασης χρησιμοποιήθηκε turbo αναδευτήρας (Ika Labortechnik, Ultra-Turrax T25) ενώ το αιώρημα βρισκόταν σε υδατικό λουτρό. Ο έλεγχος της θερμοκρασίας του λουτρού γινόταν μέσω θερμοστοιχείου ενώ η παρακολούθηση των τιμών pH πραγματοποιήθηκε με ηλεκτρονικό πεχάμετρο με ηλεκτρόδιο καλομέλανα (Hanna Instruments).

Μετά το πέρας της αντίδρασης το αιώρημα μεταφέρθηκε σε πλαστικό δοχείο ανάδευσης στο οποίο προστέθηκαν 250 gr σφαιρίδια ζirkονίας και ακολούθησε η διαδικασία υγρής λειοτρίβησης για 24 ώρες.

### 5.2.2 Πειραματική διαδικασία

- Παρασκευή διαλύματος υδροξειδίου του ασβεστίου

#### Υπολογισμός ποσοτήτων υδροξειδίου του ασβεστίου

Οι ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή του συγκεκριμένου διαλύματος είναι 7,4 gr υδροξειδίου του ασβεστίου και 200 gr απιονισμένο νερό. Αρχικά 7,4 gr



Ca(OH)<sub>2</sub> τοποθετήθηκαν σε δοχείο ζέσεως των 1000 mL. Στη συνέχεια προστέθηκε ένα μέρος απιονισμένου νερού. Το μίγμα τοποθετήθηκε σε μαγνητικό αναδευτήρα όπου και παρέμενε σε ανάδευση όσο γινόταν προσθήκη της υπόλοιπης ποσότητας νερού. Μετά το πέρας της διαδικασίας το μίγμα παρέμενε σε ανάδευση για 10 - 15 λεπτά και στη συνέχεια τοποθετήθηκε για ανάδευση σε διάταξη turbo αναδευτήρα μέσα σε υδατικό λουτρό για έλεγχο της θερμοκρασίας. Αρχικά οι στροφές του αναδευτήρα ρυθμιζόνταν στις 3000 rpm ενώ η θερμοκρασία του λουτρού κυμαινόταν από 18-28 °C.

- Παρασκευή διαλύματος ορθοφωσφορικού οξέος

#### **Υπολογισμός ποσοτήτων ορθοφωσφορικού οξέος**

Οι ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή του συγκεκριμένου διαλύματος είναι 4,08 mol ορθοφωσφορικού οξέος και 198,962 gr απιονισμένο νερό. Αρχικά με ηλεκτρονική πιπέτα λαμβάνεται η ποσότητα του H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85% κ.ο και στη συνέχεια προστίθεται σε δοχείο ζέσεως 600 mL όπου βρισκόταν η ποσότητα νερού. Το μίγμα τοποθετείται σε μαγνητικό αναδευτήρα για ανάδευση 10 - 15 λεπτά.

- Παρασκευή νανοαιωρημάτων υδροξυαπατίτη (SYN) με τη μέθοδο της καταβύθισης

Στο επόμενο στάδιο το διάλυμα του ορθοφωσφορικού οξέος προστίθεται στάγδιν στο διάλυμα υδροξειδίου του ασβεστίου μέσω περισταλτικής αντλίας ενώ το δεύτερο βρισκόταν συνέχεια σε turbo ανάδευση. Μετά το πέρας της διαδικασίας το μίγμα αφήνεται σε turbo ανάδευση στις 6000-9000 rpm για 15 λεπτά. Οι παράμετροι που μεταβάλλονταν κατά τη σύνθεση των αιωρημάτων SYN είναι η θερμοκρασία καθώς και ο ρυθμός με τον οποίο προστίθεται το διάλυμα του ορθοφωσφορικού οξέος στο εν ανάδευση αιώρημα του υδροξειδίου του ασβεστίου. (Πίνακας 5.3)

**Πίνακας 5.3-** Συγκεντρωτικός πίνακας μετρήσεων των αιωρημάτων SYN.

	<b>Ρυθμός τροφοδοσίας H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (mL/min)</b>	<b>T αιωρήματος (°C)</b>	<b>Περιεκτικότητα στερεών(%)</b>
SYN3	200 (ακαριαία)	26	2,79
SYN4	50	26,6	2,04
SYN5	7	28	3,09
SYN6	25	22-25	2,59
SYN7	100	22-24	2,49
SYN8	50	80	3,90

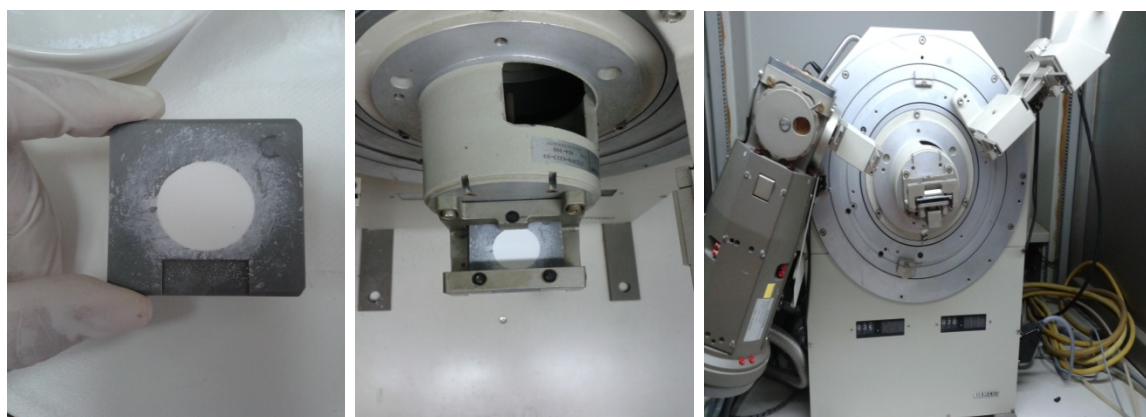
### 5.3. Μέθοδοι χαρακτηρισμού στερεών και αιωρημάτων

#### 5.3.1 Χαρακτηρισμός κόνεων

Ο χαρακτηρισμός της εμπορικής σκόνης υδροξυαπατίτη καθώς και της σκόνης των αιωρημάτων SYN2-SYN8 πραγματοποιήθηκε με περίθλαση ακτίνων Χ (X-Ray Diffraction, XRD) καθώς και με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM). Η ανάλυση XRD διεξήχθη με το περιθλασίμετρο ακτίνων Χ, Siemens Powder Diffraktometer D500 με λογισμικό DACO\_MP (Material Data Inc.), με ακτινοβολία CuK $\alpha$  σε 30mA και 40kV και με ταχύτητα σάρωσης μία μοίρα/λεπτό. Το μέγεθος και η μορφολογία της εμπορικής σκόνης HAp μελετήθηκε με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM, JEOL 6300, 20kV).

#### Ορυκτολογική ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (XRD)

Η μέθοδος χαρακτηρισμού της περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ, αξιοποιεί την υπό συνθήκες αλληλεπίδραση της ύλης και της ακτινοβολίας Χ με σκοπό την ανίχνευση και ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων του προς εξέταση στερεού δείγματος. Η συσκευή αποτελείται από την πηγή ακτίνων Χ συγκεκριμένου μήκους κύματος  $\lambda$ , από έναν ανιχνευτή ακτίνων Χ και από ένα γωνιόμετρο. Η ένταση της περιθλώμενης ακτίνας σε συνάρτηση με τη γωνία  $2\theta$  καταγράφεται και κάνοντας χρήση της εξίσωσης Bragg υπολογίζονται οι χαρακτηριστικές διαπλεγματικές αποστάσεις  $d$ . Οι φάσεις του προς εξέταση υλικού ταυτοποιούνται από βάσεις δεδομένων. Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε λειοτριβημένο δείγμα σκόνης. Η ποσότητα του δείγματος (περίπου 0,5gr) πακτώνεται στο δειγματοφορέα (Σχήμα 5.5α) και στη συνέχεια η επιφάνεια λειαινεται με τη χρήση υάλου. Τέλος το δείγμα τοποθετείται στο περιθλασίμετρο (Σχήμα 5β, γ) όπου πραγματοποιείται η σάρωση. Κατά τη μέτρηση η σάρωση πραγματοποιήθηκε σε γωνίες  $2\theta$  από  $5^\circ$  μέχρι  $70^\circ$  [5, 33].



(α)

(β)

(γ)

**Σχήμα 5.5** - (α) Δειγματοφορέας XRD με λειοτριβημένο δείγμα σκόνης από αιώρημα HAp μετά από ξήρανση, (β) Δειγματοφορέας τοποθετημένος στην υποδοχή του περιθλασίμετρου, (γ) Διάταξη περίθλασης ακτίνων Χ

### **Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy-SEM)**

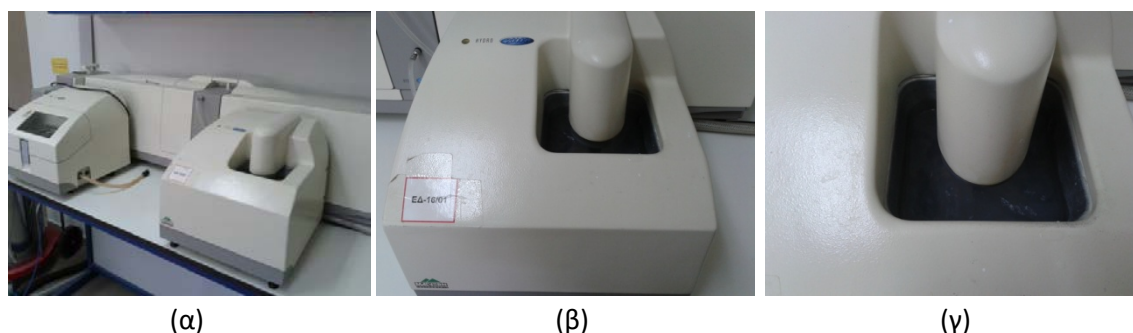
Με τη μέθοδο της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης πραγματοποιήθηκε η ημιποσοτική χημική ανάλυση του δείγματος της σκόνης και η απεικόνιση των κόκκων. Το δείγμα τοποθετήθηκε σε ειδικούς δίσκους στους οποίους προηγουμένως εφαρμόστηκε κόλλα άνθρακα.

#### **5.3.2 Χαρακτηρισμός αιωρημάτων**

Ο χαρακτηρισμός των αιωρημάτων που προέκυψαν από την εμπορική σκόνη HAp καθώς και αυτών που δημιουργήθηκαν με τη μέθοδο της χημικής καταβύθισης (SYN3-SYN8) πραγματοποιήθηκε με κοκκομετρική ανάλυση laser (Laser Particle Size Analysis), μέτρηση pH και μέτρηση ιξώδους για την εξέταση της ρεολογικής συμπεριφοράς των αιωρημάτων. Η κοκκομετρική ανάλυση διεξήχθη χρησιμοποιώντας κοκκόμετρο Mastersizer 2000, Malvern ενώ για τη μέτρηση του ιξώδους έγινε χρήση της συσκευής Brookfield LVDV –II +Pro.

#### **Κοκκομετρική ανάλυση αιωρημάτων με laser (Laser Particle Size Analysis)**

Στην παρούσα εργασία η κοκκομετρική ανάλυση των αιωρημάτων πραγματοποιήθηκε μέσω ενός συστήματος περίθλασης με φακούς laser νέον-ηλίου ώστε να μετρηθεί το μέγεθος των κόκκων των αιωρημάτων υδροξυαπατίτη. Η αρχή λειτουργίας της συγκεκριμένης μεθόδου βασίζεται στη δημιουργία μίας μονοχρωματικής και παραλληλισμένης δέσμης φωτός (διαμέτρου περίπου 18mm) από το laser χαμηλής ισχύος. Όταν τα αιωρούμενα σωματίδια διέρχονται μέσα από αυτή τη δέσμη τότε προκύπτει σκέδαση της ακτίνας laser. Τα σωματίδια εισάγονται στη συσκευή μέτρησης (Σχήμα 6α) μέσα από ειδικό θάλαμο (Σχήμα 6β, γ) μέσω συστήματος σωληνώσεων και οδηγούνται στην περιοχή της ακτίνας laser όπου και πραγματοποιείται η μέτρηση. Η σκέδαση της ακτίνας laser καταλήγει σε συστοιχία ανίχνευσης και με τη χρήση κατάλληλου αλγόριθμου πραγματοποιείται η συλλογή των αποτελεσμάτων δηλαδή το μέγεθος των σωματιδίων και η κατανομή αυτών στο αιώρημα [34, 35].



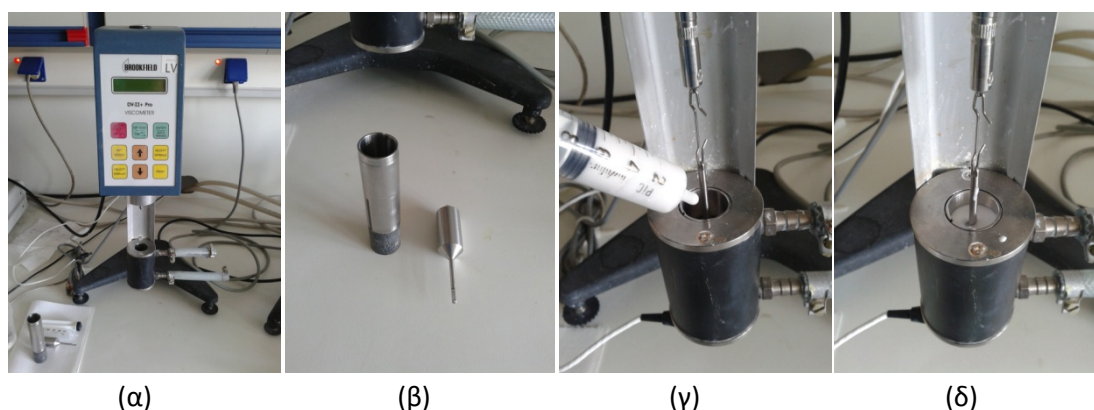
**Σχήμα 5.6** -(α)Διάταξη κοκκόμετρου με laser Malvern Mastersizer 2000, (β), (γ)Θάλαμος εισαγωγής δείγματος προς μέτρηση

### Προσδιορισμός της ρεολογικής συμπεριφοράς των αιωρημάτων με μέτρηση ιξώδους και μέτρηση pH

Η μελέτη μεταβολής του ιξώδους αποτελεί μία ιδιαίτερα ευαίσθητη μέθοδο χαρακτηρισμού των αιωρημάτων δεδομένου ότι η ρεολογική συμπεριφορά των αιωρημάτων παρουσιάζει αντιστοιχία με ιδιότητές τους όπως το μοριακό βάρος της στερεής φάσης και η κατανομή του.

Η λειτουργία ενός περιστροφικού ιξωδόμετρου τύπου *Brookfield* βασίζεται στη μέτρηση του ιξώδους ενός υγρού υπό συνθήκες σταθερής ταχύτητας περιστροφής κατάλληλου στέλεχους το οποίο βρίσκεται βυθισμένο εντός του εξεταζόμενου υγρού. Το στέλεχος (Σχήμα 5.6β) είναι συνδεδεμένο με διακριβωμένο ελατήριο μέτρησης ροπής το οποίο λόγω της αντίστασης που παρουσιάζει το υγρό στο στέλεχος κατά την περιστροφή του, υφίσταται εκτροπή ανάλογα με τη ροπή που δέχεται. Η διατμητική τάση που χρειάζεται το στέλεχος (άτρακτος) για να συνεχίσει να περιστρέφεται με σταθερή ταχύτητα υπολογίζεται με βάση την ταχύτητα, τη γεωμετρία της ατράκτου καθώς και με βάση το σχήμα και το μέγεθος του δοχείου της συσκευής. Το ιξώδες του προς εξέταση υγρού υπολογίζεται βάση της μετρούμενης ροπής δεδομένων των διαστάσεων της συσκευής. Τέτοιου είδους μετρήσεις ανήκουν στην κατηγορία μετρήσεων που ελέγχονται από το ρυθμό περιστροφής της ατράκτου της συσκευής.

Η ρεολογική συμπεριφορά των αιωρημάτων υδροξυαπατίτη προσδιορίστηκε με τη μέτρηση του ιξώδους με ιξωδόμετρο Brookfield LVDV –II +Pro (Σχήμα 5.6). Στη συγκεκριμένη εργασία γίνεται μελέτη του ιξώδους συναρτήσει του ποσοστού του διασπορέα στα διαφορετικά αιωρήματα εμπορικής σκόνης υδροξυαπατίτη καθώς και μελέτη του ιξώδους στα αιωρήματα υδροξυαπατίτη που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της χημικής καταβύθισης. Για τη μέτρηση pH έγινε χρήση της συσκευής Microprocessor pH Meter, Hanna Instruments, με ηλεκτρόδιο καλομέλανα [7].



**Σχήμα 5.7** -(α)Ιξωδόμετρο Brookfield LVDV –II +Pro , (β)Κυλινδρικός θάλαμος υποδοχής δείγματος προς μέτρηση και άτρακτος(S18), (γ), (δ) Εισαγωγή δείγματος στη διάταξη μέτρησης και τοποθέτηση ατράκτου

### Μέτρηση ζ – δυναμικού

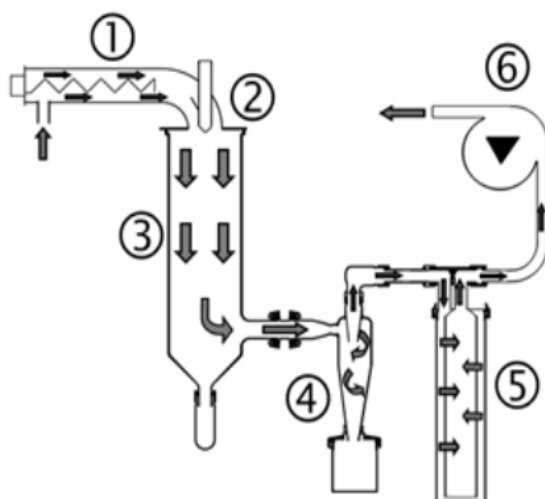
Το ζ-δυναμικό είναι μια φυσική ιδιότητα που παρουσιάζει κάθε σωματίδιο που βρίσκεται σε αιώρηση. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την μελέτη και βελτιστοποίηση των μελετώμενων εν αιώρηση συστατικών ενός διαλύματος.

Το ζ-δυναμικό εξαρτάται από δύο παράγοντες : το  $pH$  και την *αγωγιμότητα* του αιωρήματος. Με την προσθήκη βάσης αυξάνεται το αρνητικό φορτίο των σωματιδίων και με την προσθήκη οξέος αυξάνεται το θετικό φορτίο στα σωματίδια. Η αγωγιμότητα του αιωρήματος εξαρτάται από την συγκέντρωση των ιόντων στο διάλυμα και το σθένος αυτών. Η καταγραφή της μεταβολής του ζ δυναμικού συναρτήσει της μεταβολής του  $pH$  ενός διαλύματος δίνει μια καμπύλη που παίρνει θετικές και αρνητικές τιμές. Το σημείο  $pH$  όπου η καμπύλη δίνει τιμή ζ δυναμικού ίση με 0, καλείται ισοηλεκτρικό σημείο. Αυτό, αποτελεί το σημείο μέγιστης αστάθειας ενός κολλοειδούς συστήματος. Όσο πιο θετικές ή πιο αρνητικές είναι οι τιμές του δυναμικού τόσο πιο σταθερό είναι το αιώρημα [7].

Στη συγκεκριμένη μελέτη για τη μέτρηση του ζ-δυναμικού έγινε χρήση του οργάνου Malvern Zetasizer, 3000.

## 6. Ξήρανση διά ψεκασμού (spray drying)

Από τα αιωρήματα υδροξυαπατίτη που παρείχθησαν με τη μέθοδο της καταβύθισης, το SYN4 χρησιμοποιήθηκε στη διαδικασία ξήρανσης διά ψεκασμού (spray drying). Τα πειράματα ξήρανσης πραγματοποιήθηκαν στην εργαστηριακή συσκευή Buchi Mini Spray Dryer (Model B-290 Buchi Laborotechnik AG, Switzerland) (Σχήμα 8). Η τροφοδοσία του υλικού του οποίου επιδιώκεται η ξήρανση πραγματοποιείται με τη βοήθεια περισταλτικής αντλίας. Η ατομοποίηση του υλικού στο εσωτερικό του ξηραντήρα πραγματοποιείται από ακροφύσιο, το οποίο αναφέρεται ως ακροφύσιο διπλού ρευστού λόγω του ότι σε αυτό τροφοδοτείται και πεπιεσμένος αέρας ο οποίος λειτουργεί ως βοηθητικό ρευστό εκνέφωσης για τη δημιουργία σταγονιδίων αιωρήματος (spray). Η ροή του αέρα ξήρανσης πραγματοποιείται από αναρροφητή στον οποίο κατά τη διάρκεια της λειτουργίας διατηρούνται συνθήκες υποπίεσης και συνδέεται άμεσα με την έξοδο της διάταξης. Ο εισερχόμενος αέρας θερμαίνεται μέσω ηλεκτρικού θερμαντήρα και η ροή του στο σύστημα έχει την ίδια φορά με αυτή των σταγονιδίων του προς ξήρανση αιωρήματος (ομόρρονη ξήρανση). Η ξήρανση των σταγονιδίων στο εσωτερικό του θαλάμου επέρχεται μέσα από την επαφή που έχουν με το θερμό αέρα, ενώ στη συνέχεια ο διαχωρισμός της προκύπτουσας σκόνης από τον αέρα πραγματοποιείται σε κυκλωνικό διαχωριστή στη βάση του οποίου είναι προσαρμοσμένο το δοχείο συλλογής της σκόνης [37, 38].



**Σχήμα 6.1** -Αρχές λειτουργίας πειραματικής διάταξης ξήρανσης ψεκασμού (Buchi, 2015)

1. Θέρμανση του εισερχόμενου αέρα στην επιθυμητή θερμοκρασία
2. Σχηματισμός σταγονιδίων
3. Θάλαμος ξήρανσης
4. Κυκλώνας όπου γίνεται η συλλογή των σωματιδίων
5. Φίλτρο εξόδου
6. Απαγωγός

## 6.1 Παρασκευή αιωρημάτων ναοκρυσταλλικού υδροξυαπατίτη για τροφοδοσία ξήρανσης δια ψεκασμού

Το αιώρημα που χρησιμοποιήθηκε ως αιώρημα τροφοδοσίας κατά τη διαδικασία της ξήρανσης με ψεκασμό παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της χημικής καταβύθισης σύμφωνα με την αντίδραση :

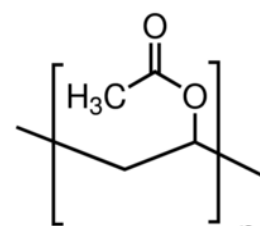


Από τα αιωρήματα υδροξυαπατίτη που παρήχθησαν με τη μέθοδο της καταβύθισης, ως αιώρημα τροφοδοσίας κατά την ξήρανση με ψεκασμό χρησιμοποιήθηκε το αιώρημα SYN4 λόγω του ότι εμφάνισε το μικρότερο μέγεθος ναοκρυστάλλων. Στο αιώρημα προστέθηκε PVA 20% ως συνδέτης για το σχηματισμό ψευδόκκοκων.

Το οξικό πολυβινύλιο (PVA) (Πίνακας 5), με χημικό τύπο  $(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2)_n$ , είναι ένα αλειφατικό συνθετικό πολυμερές από καουτσούκ το οποίο ανήκει την οικογένεια των εστέρων πολυβινυλίου και είναι τύπος θερμοπλαστικού. (Σχήμα 11)

Πίνακας 6.1 - Πίνακας χαρακτηριστικών PVA.

PVA	
Χημικός τύπος	$(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2)_n$
Μοριακό βάρος	86.09 g/mol
Πυκνότητα	1.19 g/cm <sup>3</sup>
Σημείο βρασμού	112 °C



Σχήμα 6.2-Δομή PVA

### ➤ Υπολογισμός ποσότητας διαλύματος PVA 20% κ.ο που προστέθηκε στο αιώρημα

Όπως αναφέρθηκε στην ενότητα 1.2.2 το ποσοστό στερεών στο αιώρημα SYN4 είναι 2,04% κ.β. (Πίνακας 3). Επιδιώκεται προσθήκη PVA 0,8% κ.β.

- Βάρος διαλύματος  $\text{Ca}(\text{OH})_2 = 200\text{gr H}_2\text{O} + 7,4\text{gr Ca}(\text{OH})_2 = 207,4 \text{ gr}$
- Βάρος διαλύματος  $\text{H}_3\text{PO}_4 : 198,96 \text{ gr H}_2\text{O}$

Επιπλέον έχουμε 4,08mole  $\text{H}_3\text{PO}_4$  άρα 6,98gr  $\text{H}_3\text{PO}_4$

(  $d_{\text{H}_3\text{PO}_4}=1,71\text{g/cm}^3$  )

Άρα βάρος διαλύματος  $\text{H}_3\text{PO}_4 = 205,94 \text{ gr}$

- Βάρος μίγματος = 413,34 gr

### Υπολογισμός στερεών μίγματος:

$$m = 413,34 * 2,6 / 100 = 10,75 \text{ gr στερεών στο μίγμα}$$

### Υπολογισμός PVA 0,8% κ.β. :

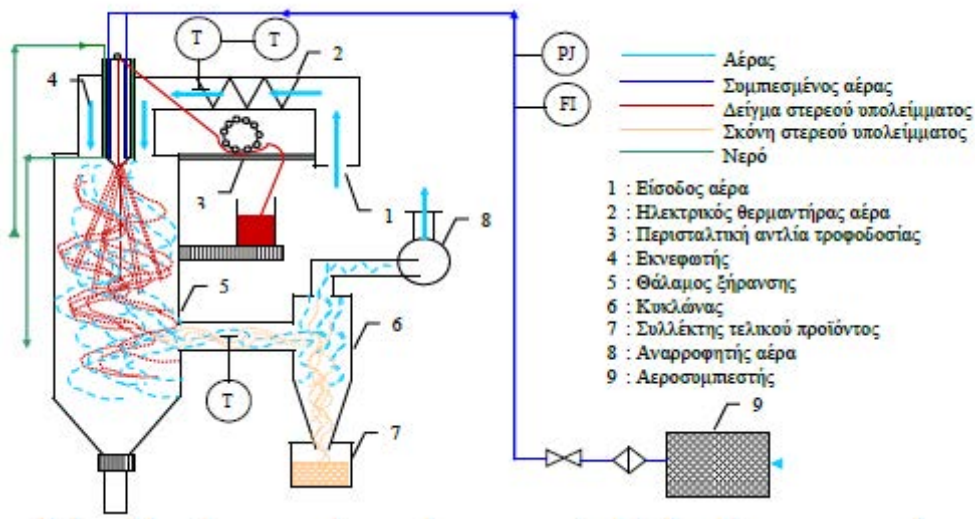
$$PVA 0,8\% = m * 0,8 / 100 = 10,75 * 0,8 / 100 = 0,086 \text{ gr}$$

Το PVA διατίθεται σαν υδατικό διάλυμα 20% κ.ο. Για αυτό το λόγο έπρεπε να υπολογιστεί η ποσότητα του διαλύματος που χρειάζεται να προστεθεί έτσι ώστε μέσα στο αιώρημα να ρίξουμε 0,086 gr PVA

### Υπολογισμός ποσότητας προσθήκης διαλύματος PVA 20% κ.ο. στο μίγμα :

$$m_1 = 0,086 * 100 / 20 = 0,43 \text{ gr PVA 20\%}$$

## 6.2 Περιγραφή διαδικασίας ξήρανσης δια ψεκασμού

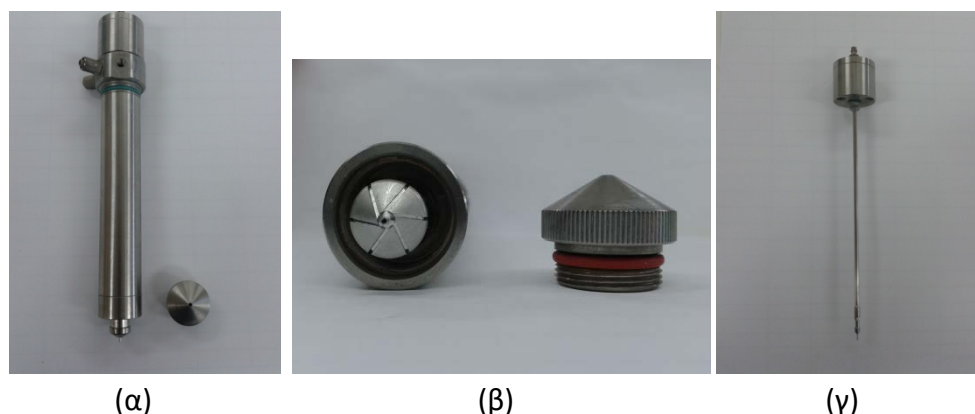


**Σχήμα 6.3** -Διαγραμματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης ξήρανσης ψεκασμού με ατμοσφαιρικό αέρα ως μέσο ξήρανσης (Γούλα, 2004).

Το υλικό τροφοδοσίας, ως αιώρημα, βρίσκεται υπό συνεχή ανάδευση με μαγνητικό αναδευτήρα κατά τη διάρκεια της ξήρανσης. Στη συνέχεια τροφοδοτείται με την περισταλτική αντλία στον ατομοποιητή στο εσωτερικό του ξηραντήρα. Ο ρυθμός με τον οποίο η αντλία τροφοδοτεί το αιώρημα στον ξηραντήρα είναι ένας από τους παράγοντες που ρυθμίζουν το μέγεθος των ψευδοκόκκων και την απόδοση της διεργασίας. Το αιώρημα εισέρχεται στο θάλαμο ξήρανσης μέσω του ακροφυσίου (Σχήμα 6.3) το οποίο είναι συνδεδεμένο στο επάνω μέρος του θαλάμου. Ταυτόχρονα τροφοδοτείται και συμπιεσμένος αέρας ο οποίος συντελεί στην εκνέφωση του αιωρήματος σε σταγονίδια. Το ακροφύσιο στην πειραματική διάταξη ψύχεται με ειδικό σύστημα ψύξης που διαθέτει η συσκευή καθώς επίσης καθαρίζεται από αντίστοιχο σύστημα κατά διαστήματα. Ο

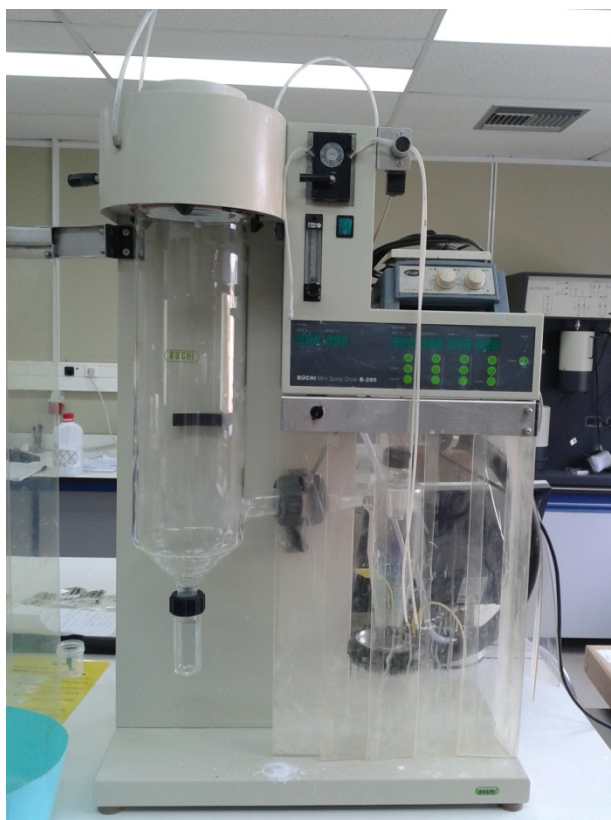


καθαρισμός του ακροφυσίου έγκειται στη λειτουργία ειδικής βελόνας η οποία εισχωρεί στο εσωτερικό του ακροφυσίου ταυτόχρονα με τη διέλευση συμπιεσμένου αέρα ώστε να αποφευχθεί κίνδυνος φραξίματος. Η συχνότητα διέλευσης της βελόνας και του συμπιεσμένου αέρα από το ακροφύσιο αποτελεί έναν από τους παράγοντες ρύθμισης ανάλογα με τις προτιμήσεις ξήρανσης του υλικού. Η χρονική διάρκεια μεταξύ διαδοχικών εισχωρήσεων ποικίλει από 1-10s (Σχήμα).



**Σχήμα 6.4** -(α)Ακροφύσιο διπλού ρευστού της διάταξης ξήρανσης με ψεκασμό Buchi Mini Spray Dryer B-290, (β)Μηχανισμός δημιουργίας "jet" σταγονιδίων κατά την είσοδό τους στο θάλαμο ξήρανσης, (γ)Βελόνα καθαρισμού ακροφυσίου η οποία βρίσκεται ενσωματωμένη στο ακροφύσιο.

Η κυκλοφορία του αέρα ξήρανσης στο εσωτερικό του ξηραντήρα επιτυγχάνεται με αναρροφητή αέρα. Ο αναρροφητής συνδέεται με την έξοδο του συστήματος, μέσω του κυκλώνα και η απόδοσή του, δηλαδή το ποσοστό του θερμού αέρα που διέρχεται από το θάλαμο, ανήκει στις παραμέτρους ρύθμισης της ξήρανσης. Ο αέρας ξήρανσης αφού εισέλθει στον ξηραντήρα διέρχεται από ειδικό ηλεκτρικό σύστημα θέρμανσής του όπου αποκτά την επιθυμητή θερμοκρασία (έως 200°C). Στη συνέχεια ο θερμός αέρας ξήρανσης και τα σταγονίδια προς εκνέφωση κινούνται σε ομοιόμορφη ροή κατά μήκος του θαλάμου ξήρανσης. Ο διαχωρισμός του ξηρού υλικού από το θερμό αέρα πραγματοποιείται στον κυκλώνα. Η λειτουργία του κυκλώνα βασίζεται στις φυγοκεντρικές δυνάμεις οι οποίες αναπτύσσονται κατά μήκος αυτού και κατ'αυτόν τον τρόπο προκαλούν την εκτίναξη των ψευδόκοκκων από την τροχιά του αέρα και την προσκόλλησή τους στα τοιχώματα του κυκλώνα. Στη συνέχεια οι ξηροί ψευδόκοκκοι απομακρύνονται από τα τοιχώματα, δεδομένου ότι τα τοιχώματα του κυκλώνα είναι αντιστατικής τεχνολογίας για αποφυγή προσκόλλησης των σωματιδίων σε αυτά, και λόγω της βαρύτητας κυλούν προς τη βάση του κυκλώνα όπου πραγματοποιείται και η συλλογή τους ως τελικό προϊόν. Τέλος ο θερμός αέρας περνάει μέσα από φίλτρο για τη συγκράτηση των ψιλομερών σωματιδίων και έτσι το ρεύμα του αέρα χωρίς να φέρει πλέον στερεά σωματίδια αλλάζει κατεύθυνση κίνησης και εξέρχεται από τον κυκλώνα.



**Σχήμα 6.5** -Buchi Mini Spray Dryer B-290(Buchi, 2015).

Κατά τη διαδικασία ξήρανσης με ψεκασμό στην οποία το μέσο ξήρανσης ήταν ο ατμοσφαιρικός αέρας πραγματοποιήθηκαν οκτώ κύκλοι με εναλλαγή των συνθηκών ξήρανσης. Οι παράμετροι των οποίων οι τιμές εναλλάσσονταν κατά τους διαφορετικούς κύκλους ξήρανσης ψεκασμού ήταν η θερμοκρασία εισόδου, ο ρυθμός τροφοδοσίας του υλικού καθώς και ο ρυθμός ροής του αέρα ξήρανσης. Στο σημείο αυτό να σημειωθεί ότι η τιμή της θερμοκρασίας εξόδου του αέρα ξήρανσης από το θάλαμο δεν αποτελεί παράμετρο η οποία μπορεί να ρυθμιστεί. Ωστόσο είναι ενδεικτική της ποιότητας της ξήρανσης αφού οι βέλτιστες συνθήκες οδηγούν σε υψηλότερα επίπεδα θερμοκρασίας εξόδου [37, 38]. Ακολουθεί αναλυτικός πίνακας των παραμέτρων ρύθμισης. (Πίνακας 4)

**Πίνακας 6.2-** Συγκεντρωτικός πίνακας παραμέτρων ξήρανσης με ψεκασμό.

	Τ εισόδου (°C)	Τ εξόδου (°C)	Αέρας ατομοποίησης	Ρυθμός τροφ/σίας (gr/min)	Αναροφητήρας (%)	Διάρκεια (min)	Απόδοση(%)	Μέγεθος κόκκου D 0,5 (μm)
<b>DR1</b>	200	141	35	4,82	90	-	-	10,1
<b>DR2</b>	200	136	35	5,94	90	18	-	5,7
<b>DR3</b>	200	154-139	25	7	90	30	18	12,15
<b>DR4</b>	200	143	20	5,94	90	20	28,4	13,32
<b>DR5</b>	200	148	15	5,94	90	20	4,3	Ανεπαρκής ποσότητα δείγματος
<b>DR6</b>	200	143	20	7,5	90	20	4,5	17,37
<b>DR7</b>	200	159-135	25	9,3	90	88	13,2	12,57
<b>DR8</b>	200	125	25	12	90	69	7,6	15,19

### 6.2.1 Παράμετροι ρύθμισης του ξηραντήρα κατά τους κύκλους ψεκασμού

#### Θερμοκρασία εισόδου

#### Αέρας ατομοποίησης

Αποτελεί το πεπιεσμένο αέρα ο οποίος εισέρχεται στη διάταξη μέσα από ειδικό σύστημα συμπίεσης. Ευθύνεται για τη διαμόρφωση του μεγέθους των σταγονιδίων της τροφοδοσίας που εισέρχονται στο θάλαμο ξήρανσης. Όσο μικρότερη τιμή έχει τόσο μεγαλύτερο το μέγεθος των προς ξήρανση σταγονιδίων και βέβαια τόσο μεγαλύτερο το βάρος τους. Ρυθμίζεται σε συνδυασμό με το ρυθμό της τροφοδοσίας.

#### Ρυθμός τροφοδοσίας αιωρήματος

Αφορά στην ποσότητα αιωρήματος που εισέρχεται στον ξηραντήρα και σε συνδυασμό με την παροχή πεπιεσμένου αέρα στο ακροφύσιο ατομοποίησης επηρεάζει το μέγεθος των σταγονιδίων και συνεκδοχικά το μέγεθος των παραγόμενων ψευδόκοκκων.

#### Αναρροφητήρας

Ευθύνεται για την εισαγωγή και κυκλοφορία του αέρα μέσα στο θάλαμο ξήρανσης καθώς η ρύθμισή του μεταβάλλει την ποσότητα του θερμού αέρα που διέρχεται από το θάλαμο προς ξήρανση των σταγονιδίων.

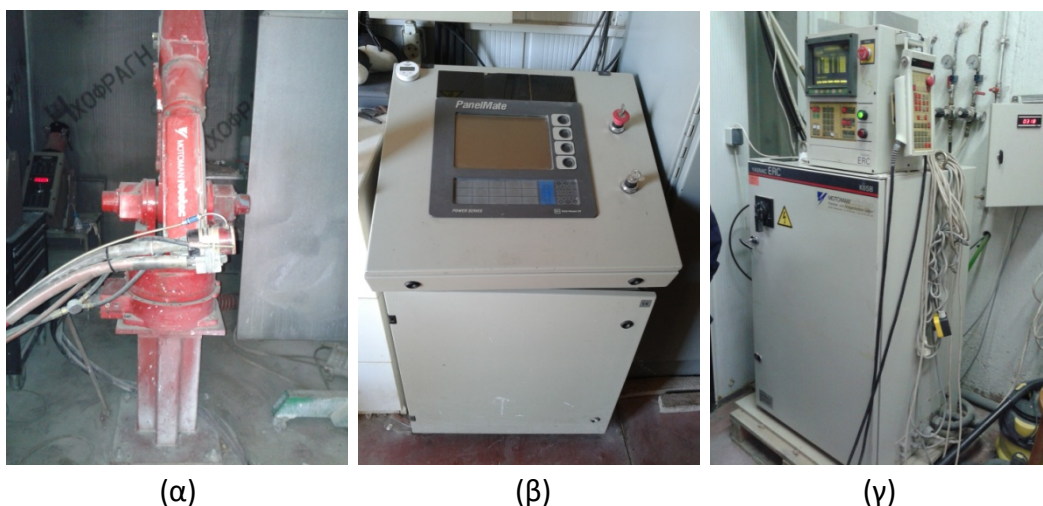
### 6.2.2 Απόδοση διεργασίας

Κατά τη διάρκεια της ξήρανσης ψεκασμού, ένα μέρος των στερεών της τροφοδοσίας συλλέγεται με τη μορφή σκόνης στο δοχείο συγκέντρωσης τελικού προϊόντος, ενώ ένα άλλο σχηματίζει επικαθίσεις στα τοιχώματα του θαλάμου ξήρανσης και του κυκλώνα. ενώ τα πολύ ψιλομερή σωματίδια συλλέγονται στο φίλτρο πριν τον απαγωγό και την έξοδο του θερμού αέρα στο περιβάλλον. Σε κάθε περίπτωση η απόδοση της διεργασίας ισούται με το λόγο των στερεών της σκόνης που παράγεται προς τα στερεά της ποσότητας αιωρήματος που τροφοδοτήθηκε στον ξηραντήρα όσο χρόνο διήρκεσε ο ψεκασμός:

$$\eta = \frac{\text{ποσότητα υλικού που συλλέχθηκε}}{\text{ποσότητα στερεών που τροφοδοτήθηκαν}}$$

## 7. Θερμικός ψεκασμός (thermal spray)

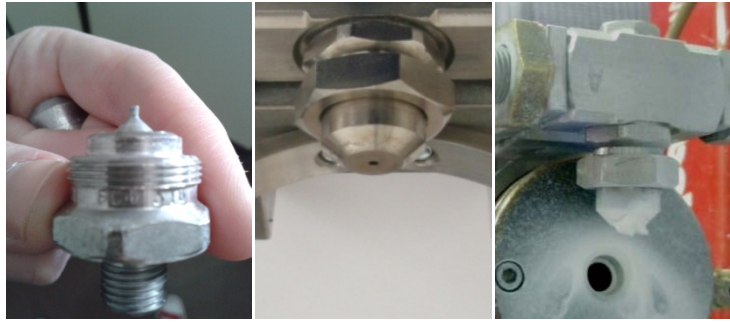
Τα πειράματα θερμικού ψεκασμού πραγματοποιήθηκαν στην EBETAM A.E σε ειδικά διαμορφωμένο ηχοαπορροφητικό εργαστήριο της εταιρείας. Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε είναι ρομπότ με κίνηση σε 6 άξονες (Motomann Robotics Inc.) και σύστημα Ατμοσφαιρικού ψεκασμού πλάσματος (Praxair). Το όπλο ψεκασμού ήταν το SG-100 (Σχήμα 8). Παρακάτω περιγράφεται αναλυτικά ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε κατά το θερμικό ψεκασμό.



**Σχήμα 7.1-**(α)Όπλο ψεκασμού Praxair SG-100 τοποθετημένο σε ρομποτική διάταξη MOTOMAN ROBOTICS, (β)Μονάδα χειρισμού συστήματος θερμικού ψεκασμού, (γ)Κεντρική μονάδα προγραμματισμού και ελέγχου ρομπότ.

### 7.1 Όπλο ατμοσφαιρικού ψεκασμού πλάσματος

Το όπλο ψεκασμού Praxair SG-100 διαθέτει ηλεκτρόδιο ανόδου, καθόδου καθώς και δακτύλιο προσαρμογής της ροής των αδρανών αερίων για τη δημιουργία του πλάσματος στο εσωτερικό του. Εξωτερικά των ηλεκτροδίων υπάρχει σύστημα ψύξης για την προστασία αυτών αλλά και των μεταλλικών μερών του όπλου από τις πολύ υψηλές θερμοκρασίες του πλάσματος. Σε ότι αφορά τον υγρό θερμικό ψεκασμό, η ατομοποίηση των αιωρημάτων πραγματοποιείται με την ταυτόχρονη εισαγωγή αδρανούς αερίου (Ar) σταθερής ροής με χρήση ατομοποιητή (Σχήμα 9). Δημιουργούνται κατ'αυτόν τον τρόπο σταγόνες διαμέτρου 1-100  $\mu\text{m}$ . Οι σταγόνες διασπείρονται δημιουργώντας έναν κώνο με άνοιγμα 12-22°. Η διάταξη του ακροφυσίου σε σχέση με τη φλόγα πλάσματος είναι τέτοια ώστε το μεγαλύτερο ποσοστό σταγονιδίων του αιωρήματος να εισέρχεται στη φλόγα ώστε να επιτυγχάνεται η μέγιστη δυνατή απόδοση της διεργασίας.



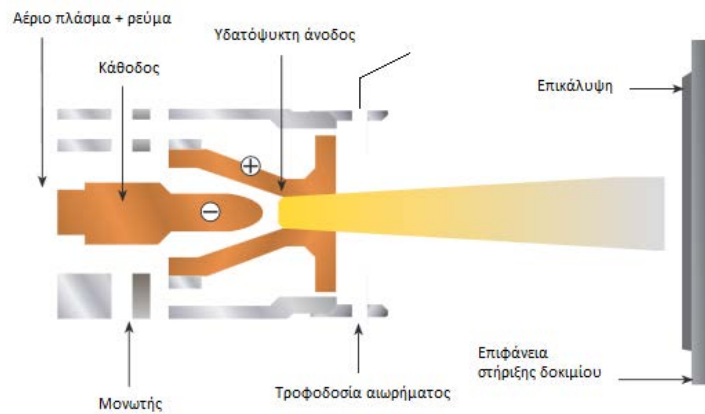
**Σχήμα 7.2** -Ατομοποιητής ΒΕΤΕ, 1 mm άνοιγμα.

## 7.2 Σύστημα ψύξης

Λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που αναπτύσσονται κατά το θερμικό ψεκασμό, γίνεται χρήση συστήματος ψύξης κλειστού βρόγχου ώστε να υπάρχει επαρκής ψύξη του όπλου με σκοπό την αποφυγή της τήξης του. Η κυκλοφορία του νερού ψύξης επιτυγχάνεται με μονάδα διανομής η οποία είναι συνδεδεμένη με την κεντρική μονάδα ελέγχου του συστήματος ψεκασμού.

## 7.3 Κεντρική μονάδα ελέγχου

Σκοπός της κεντρικής μονάδας ελέγχου είναι η ρύθμιση της έντασης του ρεύματος που περνάει από τα ηλεκτρόδια και του ρυθμού ροής των αδρανών αερίων (Ar, He) που δημιουργούν το πλάσμα. Η απαιτούμενη ενέργεια παρέχεται στο σύστημα από πηγή συνεχούς ρεύματος υψηλής τάσης. Για την έναυση του όπλου χρησιμοποιείται για μικρό χρονικό διάστημα εναλλασσόμενο ρεύμα το οποίο δημιουργεί σπινθήρα στο εσωτερικό της ανόδου λόγω της πρόσκρουσης των ατόμων του αδρανούς αερίου μεταξύ τους καθώς εναλλάσσεται το δυναμικό. Η φλόγα του πλάσματος δημιουργείται από μίγμα δύο αερίων, αργό και ήλιο. Ο ρυθμός ροής του πρωτεύοντος αερίου (αργό) ρυθμίζεται στα 80 slpm ενώ για το δευτερεύον αέριο (ήλιο) η αντίστοιχη ρύθμιση είναι στα 50 slpm. Στο συγκεκριμένο σημείο αξίζει να τονισθεί ότι οι τιμές του ρυθμού ροής των αερίων πλάσματος και του αερίου ατομοποίησης ρυθμίζονται πριν την εκκίνηση της διαδικασίας του ψεκασμού.



**Σχήμα 7.3** -Σχηματικό διάγραμμα της διαδικασίας ψεκασμού plasma spray(Sulzer Metco, 2015).

### 7.4 Διάταξη τροφοδοσίας αιωρημάτων

Στη συγκεκριμένη εργασία πραγματοποιήθηκαν πειράματα ψεκασμού υγρής τροφοδοσίας αιωρημάτων υδροξυαπατίτη. Κατά τη διάρκεια διεξαγωγής του ψεκασμού το αιώρημα βρίσκεται υπό συνεχή ανάδευση στις 2000-3000rpm (Σχήμα 11) για αποφυγή απόφραξης του ακροφυσίου ενώ τροφοδοτείται στο όπλο ψεκασμού μέσω περισταλτικής αντλίας.



**Σχήμα 7.4** -Διάταξη τροφοδοσίας αιωρήματος κατά τον υγρό θερμικό ψεκασμό.

## 7.5 Υπόστρωμα

Ως υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκε κράμα τιτανίου Ti6Al4V δύο μεγεθών, 15mm x 18mm x 2mm και 30mm x 30mm x 2mm. Η επιλογή του συγκεκριμένου υλικού ως υπόστρωμα έγινε διότι αποτελεί ένα βιοσυμβατό υλικό το οποίο είναι το πλέον χρησιμοποιούμενο σε περιπτώσεις ιατρικών εμφυτευμάτων (Πίνακας 7.1).

**Πίνακας 7.1** - Συγκεντρωτικός πίνακας χαρακτηριστικών ιδιοτήτων κράματος τιτανίου Ti6Al4V.

<b>Φυσικές ιδιότητες</b>	
Πυκνότητα	4,43 g/cc
<b>Μηχανικά χαρακτηριστικά</b>	
Σκληρότητα, Brinell	334
Σκληρότητα, Knoop	363
Σκληρότητα, Rockwell C	36
Σκληρότητα, Vickers	349
Αντοχή σε εφελκυσμό	950 MPa
Όριο διαρροής	910 MPa
Μέτρο ελαστικότητας	114 GPa
<b>Ηλεκτρικές ιδιότητες</b>	
Ηλεκτρική αντίσταση	0.000178 ohm-cm
Μαγνητική διαπερατότητα	1.00005 at 1.6kA/m
<b>Θερμικά χαρακτηριστικά</b>	
Θερμική αγωγιμότητα	6.7 W/m-k
Σημείο τήξης	1604 – 1660 °C
Solidus	1604 °C
Liquidus	1660 °C

Η διαδικασία προετοιμασίας των μεταλλικών υποστρωμάτων πριν το θερμικό ψεκασμό περιλαμβάνει αρχικά αμμοβολή με αλούμινα με μέσο μέγεθος κόκκου 1mm. Η πίεση του πεπιεσμένου αέρα που μεταφέρει τους κόκκους αλούμινας είναι 5 bar και τα υποστρώματα τιτανίου τοποθετήθηκαν υπό γωνία 65-75° ώστε να επιτευχθεί η μέγιστη τραχύτητα στην επιφάνεια του προς ψεκασμό δοκιμίου. Η διάρκεια αμμοβολής των δοκιμίων τιτανίου κυμάνθηκε από 30 – 60 sec. Στη συνέχεια καθαρίζονται με ακετόνη και με πεπιεσμένο αέρα και ακολουθεί καθαρισμός με υπερήχους ώστε να απομακρυνθούν τυχόν σωματίδια Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> που έχουν επικαθίσει στο υπόστρωμα. Τέλος τα δοκίμια τοποθετούνται στην υδρόψυκτη βάση στήριξης. Πριν τη διαδικασία θερμικού ψεκασμού τα δοκίμια καθαρίζονται εκ νέου με πεπιεσμένο αέρα και ολόκληρη η βάση τοποθετείται επάνω σε κατάλληλη επιφάνεια στήριξης επάνω στην περιστρεφόμενη τράπεζα του θαλάμου θερμικού ψεκασμού. Τα υποστρώματα κατά τη διάρκεια του ψεκασμού ψύχονται τόσο με νερό που περνά στο εσωτερικό της βάσης στήριξης όσο και με



πεπιεσμένο αέρα (5 bar). Με αυτό τον τρόπο διατηρείται η θερμοκρασία του υποστρώματος κάτω από 100°C με σκοπό να είναι όσο το δυνατό μεγαλύτερη η διαφορά θερμοκρασίας τηγμένων σωματιδίων-υποστρώματος και έτσι να είναι πάρα πολύ γρήγορη η στερεοποίησή τους πάνω στην τραχιά επιφάνεια και άρα να είναι καλύτερη η μηχανική πρόσφυση της επικάλυψης. Επιπροσθέτως, η καλή ψύξη του υποστρώματος μειώνει τις θερμικές τάσεις οι οποίες συσσωρεύονται στο σύστημα κατά τον ψεκασμό οι οποίες όταν απελευθερώνονται κατά τη χρήση της επικάλυψης μειώνουν το χρόνο ζωής της[39].

### **Εξοπλισμός προστασίας**

Η τεχνική του θερμικού ψεκασμού αποτελεί μία τεχνική δημιουργίας επικαλύψεων απαιτεί αυστηρά μέτρα ατομικής προστασίας δεδομένου ότι ο χειριστής μπορεί να εκτεθεί σε υψηλές θερμοκρασίες, υψηλά επίπεδα θορύβου, έκθεση σε ακτινοβολία UV, αιωρούμενα σωματίδια και αέρια. Για το λόγο αυτό κατά τη διάρκεια των εφαρμογών θερμικού ψεκασμού απαιτείται η λήψη μέτρων ατομικής προστασίας τα οποία παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.2.

**Πίνακας 7.2** - Πίνακας μέτρων προσωπικής προστασίας κατά το θερμικό ψεκασμό.

<i>Κίνδυνος</i>	<i>Εξοπλισμός προστασίας</i>
<b>Έκθεση σε ακτινοβολία UV από τόξο πλάσματος</b>	Ειδικά προστατευτικά γυαλιά (shade 11)
<b>Ατμοί, αέρια και σκόνη</b>	Μάσκα προσώπου με φίλτρο
<b>Θόρυβος υψηλών dB(~130dB)</b>	Ωτοασπίδες προστασίας θορύβου
<b>Υψηλή θερμοκρασία ψεκασμένων στοιχείων</b>	Προστατευτικά γάντια και στολές από ανθεκτικό υλικό

### **Παράμετροι θερμικού ψεκασμού**

Οι παράμετροι που επηρεάζουν σημαντικά τη διαδικασία θερμικού ψεκασμού είναι κυρίως ο ρυθμός ροής του πρωτεύοντος αερίου (Ar), η ένταση του ρεύματος, η απόσταση ψεκασμού, ο ρυθμός τροφοδοσίας του αιωρήματος, ο ρυθμός ροής του φέροντος αερίου. Στα συγκεκριμένα πειράματα το κύριο αδρανές αέριο δημιουργίας τόξου πλάσματος ήταν το αργό (Ar). Το ήλιο (He) χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο ως δευτερεύον αέριο και είναι απολύτως αδρανές. Συμβάλει στη δημιουργία επιθυμητών ιδιοτήτων μεταφοράς της θερμότητας και στη δημιουργία πλάσματος υψηλής ακρίβειας. Χρησιμοποιείται για θερμικούς ψεκασμούς πλάσματος μεγάλης ταχύτητας και σε περιπτώσεις επικαλύψεων όπου απαιτείται υψηλή ακρίβεια. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων ο ρυθμός τροφοδοσίας των αερίων παρέμενε σταθερός καθώς και η

απόσταση του όπλου ψεκασμού από τα δοκίμια. Ακολουθεί ο πίνακας με τις παραμέτρους κατά το θερμικό ψεκασμό υγρής τροφοδοσίας.

**Πίνακας 7.3** - Πίνακας παραμέτρων που χρησιμοποιήθηκαν κατά το θερμικό ψεκασμό.

Παράμετρος	Μονάδες	Τιμή
Κύριο αέριο (Ar)	slpm	80
Δευτερεύον αέριο (He)	slpm	50
Φέρον αέριο	slpm	15
Τάση τόξου	Volts	70
Ένταση τόξου	Amps	871
Ταχύτητα όπλου	mm/sec	500
Απόσταση ψεκασμού	mm	4,5

## 8. Παρουσίαση των αποτελεσμάτων

### 8.1 Μελέτη υπέρλεπτων υδατικών αιωρημάτων τροφοδοσίας από εμπορική σκόνη ΗΑρ

Κατά την πρώτη μέθοδο παρασκευής υδροξυαπατίτη χρησιμοποιήθηκε η αναλογία 15% κ.β. στερεών. Η επιλογή της περιεκτικότητας 15% κ.β σε στερεά σκόνης υδροξυαπατίτη στο αιώρημα προκύπτει ως το αποτέλεσμα προηγούμενων ερευνών που εκπονήθηκαν στο εργαστήριο θερμικών ψεκασμών και έγινε με τα παρακάτω κριτήρια:

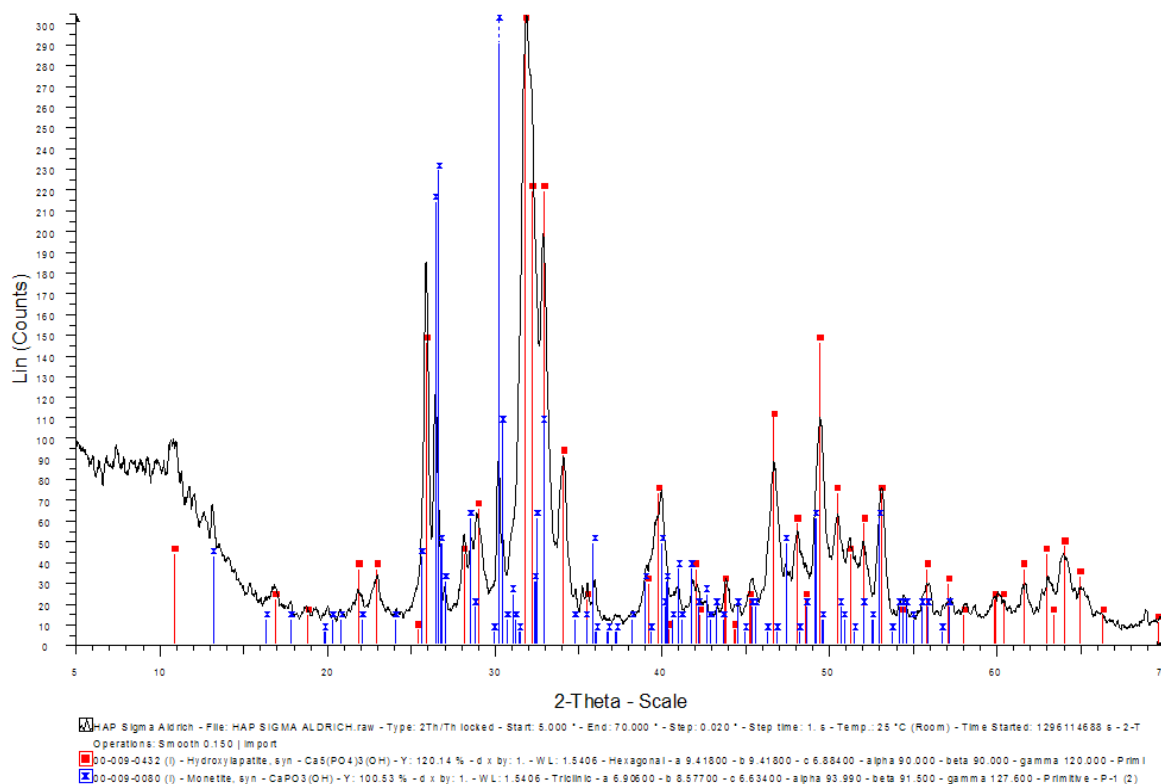
- ικανοποιητική φόρτιση του αιωρήματος σε σωματίδια σε σχέση με τον ελάχιστο χρόνο παραμονής τους (μερικά ms) μέσα στη φλόγα πλάσματος κατά τη διάρκεια του θερμικού ψεκασμού και πριν την πρόσκρουσή τους με το υπόστρωμα. Μικρότερες % κ.β περιεκτικότητες οδηγούν σε υπέρτηξη των σωματιδίων τα οποία προσκρούοντας στο υπόστρωμα δεν στερεοποιούνται με τη γνωστή λεπιδοειδή μορφή (lamella) με αποτέλεσμα να υποβαθμίζεται η ποιότητα των επικαλύψεων. Μεγαλύτερες % κ.β περιεκτικότητες οδηγούν σε μερική τήξη των σωματιδίων με αποτέλεσμα η αποτιθέμενη επικάλυψη να είναι σαθρή και άρα κακής ποιότητας.
- Ολοκληρωτική εξάτμιση του διαλύτη (νερό) η οποία είναι το πρώτο στάδιο κατά την πτήση των σταγονιδίων μέσα από τη φλόγα του πλάσματος στον υγρό θερμικό ψεκασμό. Στη συνέχεια ακολουθεί τήξη των σωματιδίων του προς απόθεση υλικού και η πρόσκρουσή τους με το υπόστρωμα για τη δημιουργία της επικάλυψης.
- Σχετικά χαμηλή τιμή ιξώδους του αιωρήματος ώστε να εξασφαλιστεί η απρόσκοπτη μεταφορά του στον ατομοποιητή με τη χρήση περισταλτικής αντλίας καθώς και η απρόσκοπτη δημιουργία σταγονιδίων με τη βοήθεια του αερίου ατομοποίησης πριν την είσοδό τους στη φλόγα του πλάσματος.

Η μελέτη της εμπορικής σκόνης υδροξυαπατίτη έγινε ως προς τη σύσταση των φάσεων της με περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (XRD), την κοκκομετρική κατανομή των σωματιδίων της με Κοκκομετρική Ανάλυση και τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των σωματιδίων της με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM).

#### 8.1.1 Περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (XRD)

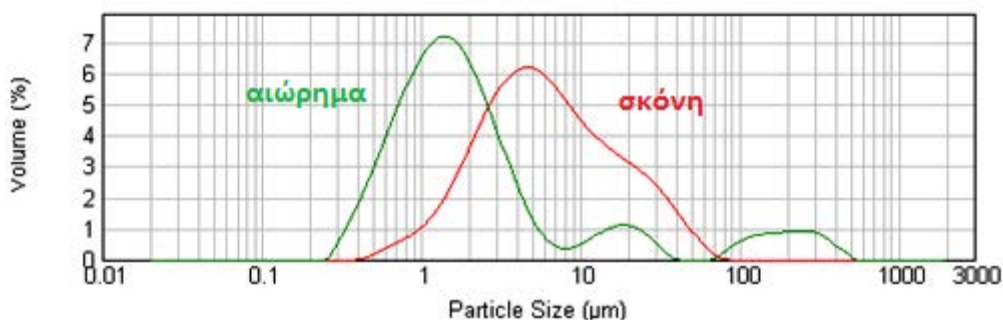
Η ταυτοποίηση των φάσεων πραγματοποιήθηκε συγκρίνοντας τις κορυφές του διαγράμματος που προέκυψε από την ανάλυση με ακτίνες Χ με αυτή του καθαρού

υδροξυαπατίτη (JCPDS 09 – 0432). Η ανίχνευση και ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων της εμπορικής σκόνης Hap Sigma Aldrich δίνεται στο παρακάτω φάσμα XRD (Σχήμα 8.1). Όπως φαίνεται από το διάγραμμα αποτελείται από υδροξυαπατίτη (00-009-0432-Hydroxylapatite) με την κύρια κορυφή του η οποία ταυτοποιήθηκε στις 31,78 ° ενώ εντοπίζεται και μία δευτερεύουσα φάση του υδροξυαπατίτη, το όξινο φωσφορικό ασβέστιο ή μονετίτης (00-003-0423-Calcium Hydrogen Phosphate-CaHPO<sub>4</sub>) στις 26,4 °.



**Σχήμα 8.1-** Φάσμα XRD για την εμπορική σκόνη υδροξυαπατίτη Sigma Aldrich. Παρατηρούνται οι δύο φάσεις του υλικού, με κόκκινο χρώμα ο εξαγωνικός υδροξυαπατίτης και με μπλε χρώμα ο μονετίτης.

Η κοκκομετρική κατανομή της εμπορικής σκόνης του υδροξυαπατίτη παρουσιάζεται στο Σχήμα 8.2. Το μέγεθος των σωματιδίων υδροξυαπατίτη έχει ευρεία κατανομή με μέσο μέγεθος D50 = 5,098 μm. (Πίνακας 8.1)



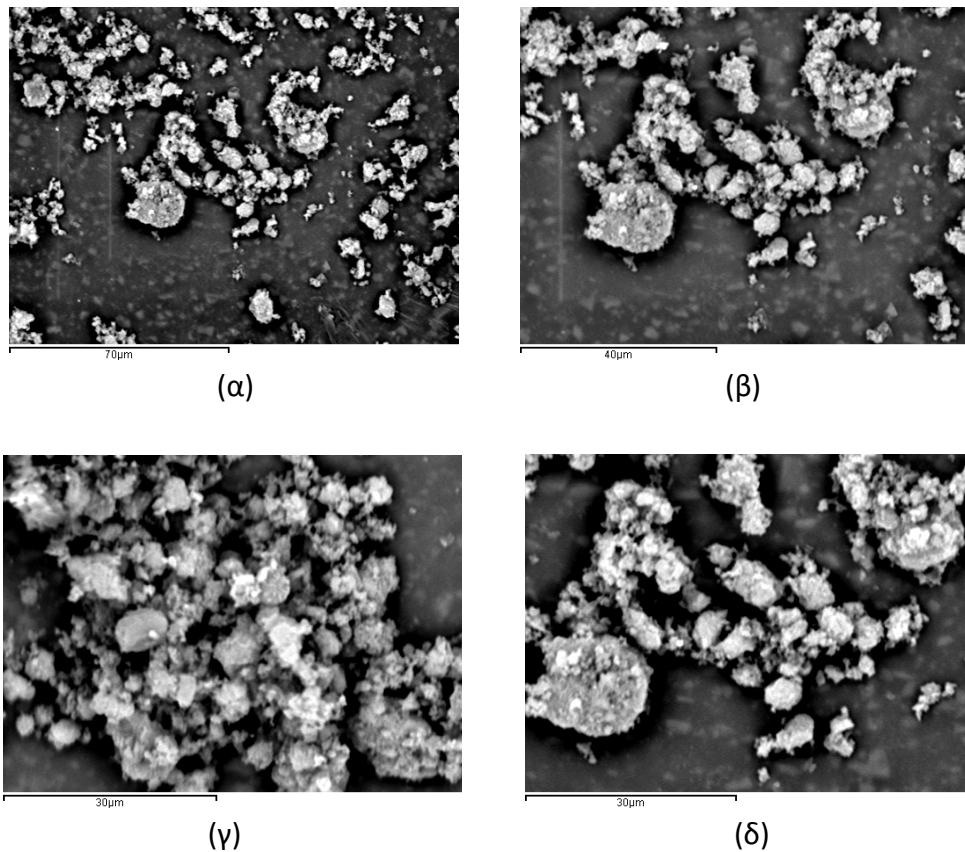
**Σχήμα 8.2-** Κοκκομετρική ανάλυση σωματιδίων υδροξυαπατίτη από εμπορική σκόνη Sigma Aldrich. Στο σχήμα παρουσιάζονται οι καμπύλες κατανομής μεγέθους των σωματιδίων υδροξυαπατίτη για την εμπορική σκόνη (κόκκινη γραμμή) και για το αιώρημα που παρασκευάστηκε από εμπορική σκόνη Sigma Aldrich (πράσινη γραμμή).

**Πίνακας 8.1-** Κοκκομετρική κατανομή μεγέθους σωματιδίων εμπορικής σκόνης Sigma Aldrich και αιωρήματος από εμπορική σκόνη Sigma Aldrich.

Κοκκομετρία	d (0.1)	d (0.5)	d (0.9)
σκόνη	1,822 μm	5,862 μm	25,081 μm
αιώρημα	0,609 μm	1,644 μm	24,556 μm

### 8.1.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

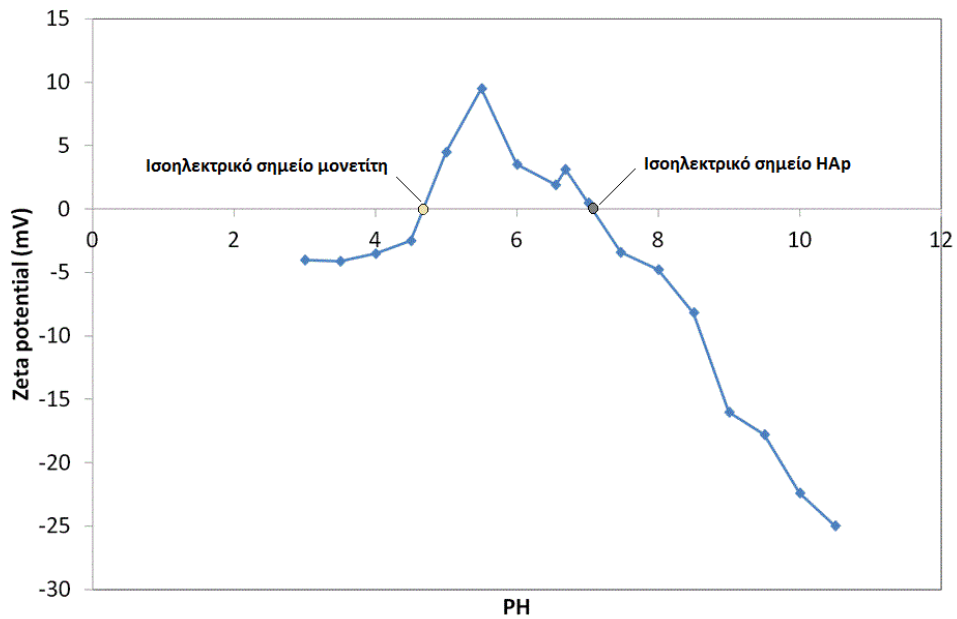
Τα αποτελέσματα της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM), η οποία διενεργήθηκε στην εμπορική σκόνη υδροξυαπατίτη Sigma Aldridge παρουσιάζονται στο Σχήμα 8.3. Το υλικό παρουσιάζει ευρεία κατανομή μεγέθους κόκκων αφού παρατηρούνται ταυτόχρονα ψιλομερή σωματίδια καθώς και συσσωματώματα σωματιδίων διαφορετικών μεγεθών. Η μορφολογία ορισμένων σωματιδίων παρουσιάζεται σφαιρική ενώ υπάρχουν και σωματίδια με σχετικά γωνιώδη μορφολογία. Κατά γενική ομολογία, οι σκόνες οι οποίες περιέχουν μεγάλο αριθμό σωματιδίων ακαθόριστης μορφολογίας θεωρούνται ακατάλληλες για διεργασίες θερμικού ψεκασμού δεδομένου ότι η πνευματική τους μεταφορά με αέριο στο όπλο ψεκασμού δεν είναι συνεχής και σταθερή. Η συγκεκριμένη μορφολογία της εμπορικής σκόνης Sigma Aldrich αποτελεί και έναν σημαντικό λόγο για την επιλογή χρήσης της τεχνικής υγρού θερμικού ψεκασμού.



**Σχήμα 8.3** - Εικόνες SEM από εμπορική σκόνη υδροξυαπατίτη Sigma Aldrich σε μεγεθύνσεις (α) x900, (β) x1400, (γ) x2000, (δ) x2000.

### 8.1.3 Μελέτη ζ – δυναμικού και pH

Η μέτρηση ζ – δυναμικού της σκόνης εμπορικού υδροξυαπατίτη Sigma Aldrich (Σχήμα 8.4) πραγματοποιήθηκε σε διάφορες τιμές pH (3 – 10,5) και μας έδειξε ότι το ισοηλεκτρικό σημείο του υδροξυαπατίτη βρίσκεται κοντά στο σημείο όπου το pH παίρνει την τιμή 7. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκε ρύθμιση της τιμής του pH με προσθήκη NaOH στην περιοχή pH = 10. Μέσα από τη συγκεκριμένη διαδικασία διασφαλίζεται η κατάλληλη φόρτιση των σωματιδίων του αιωρήματος υδροξυαπατίτη γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα την ικανοποιητική απώθησή τους προκειμένου να διατηρούνται σε διασπορά δημιουργώντας την επιθυμητή σύσταση αιωρήματος.



**Σχήμα 8.4** - Διάγραμμα ζ- δυναμικού εμπορικής σκόνης υδροξυαπατίτη Sigma Aldrich και ισοηλεκτρικό σημείο υδροξυαπατίτη.

**Πίνακας 8.2** - Πίνακας τιμών pH για τα αιωρήματα από εμπορική σκόνη υδροξυαπατίτη Sigma Aldrich με διαφορετικά ποσοστά διασπορέα Darvan C.

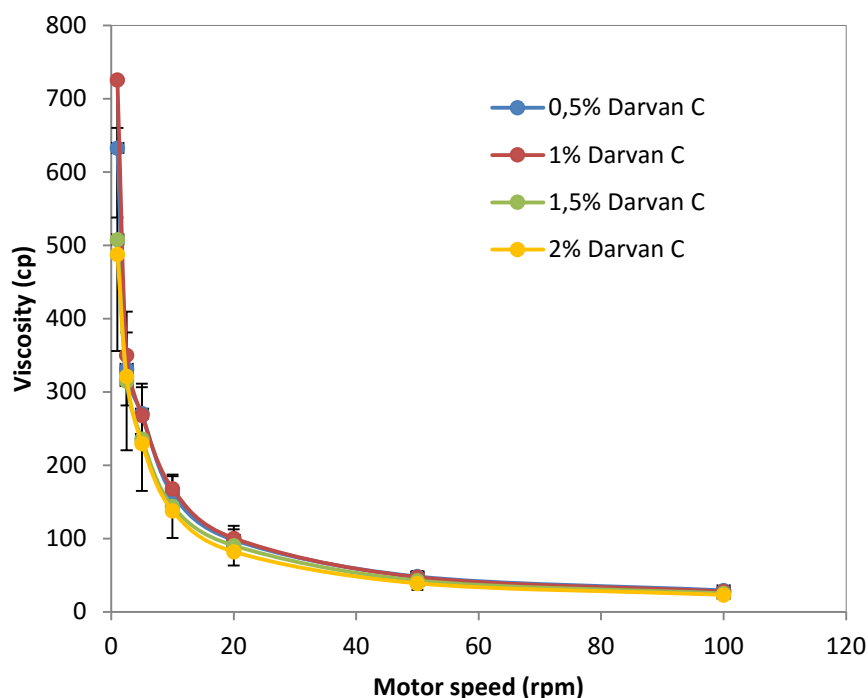
	0,5% Darvan C	1% Darvan C	1,5% Darvan C	2% Darvan C
	A	B	Γ	Δ
Τιμές pH	5,11	5,17	5,19	5,24

Σύμφωνα με τις τιμές του παραπάνω πίνακα παρατηρείται μία μικρή διαφοροποίηση των τιμών του pH, δεδομένου ότι υπάρχει μία μικρή αύξηση του pH όσο αυξάνεται το ποσοστό του διασπορέα Darvan C. Ωστόσο και σε αυτήν την περίπτωση πραγματοποιήθηκε προσθήκη NaOH για ρύθμιση των τιμών του pH κοντά στην περιοχή του 10.

#### 8.1.4 Μελέτη ιξώδους και μελέτη σταθερότητας

Τα τέσσερα διαφορετικά αιωρήματα που παρασκευάστηκαν από την εμπορική σκόνη Sigma Aldrich με διαφορετικά ποσοστά διασπορέα μελετήθηκαν ως προς το ιξώδες, τη σταθερότητα και επαναδιασπορά τους.

Οι τιμές του ιξώδους και των τεσσάρων αιωρημάτων που παρασκευάστηκαν από εμπορική σκόνη υδροξυαπατίτη είναι παρόμοιες γεγονός που αποδεικνύει ότι η διαφορετική περιεκτικότητα διασπορέα στο εύρος 0,5 – 2% δεν μεταβάλλει το ιξώδες. Επιπλέον φαίνεται ότι κατά την επιβολή μεγάλων διατμητικών τάσεων (100 rpm), οι οποίες σημειώνονται και κατά τη διαδικασία ατομοποίησης του αιωρήματος πριν την εισαγωγή του στη φλόγα του πλάσματος, η τιμή του ιξώδους παραμένει πολύ χαμηλή όπως είναι και το επιθυμητό. (Σχήμα 8.5)



**Σχήμα 8.5** - Διάγραμμα τιμών ιξώδους των αιωρημάτων από εμπορική σκόνη υδροξυαπατίτη με διαφορετικά ποσοστά διασπορέα Darvan C(0,5%, 1%, 1,5%, 2%).

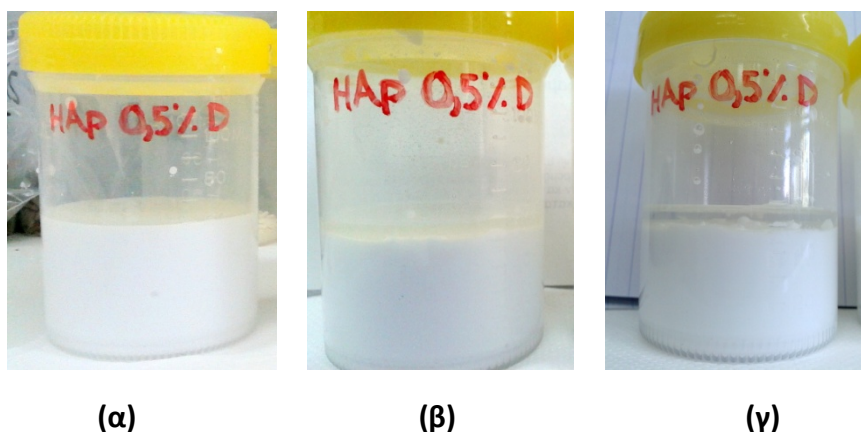
Στα πλαίσια της μελέτης σταθερότητας των αιωρημάτων πραγματοποιήθηκε μετάγγιση ποσότητας 60 mL από κάθε αιώρημα η οποία τοποθετήθηκε σε ειδικό δοχείο και παρέμεινε σε ηρεμία. Ανά τακτά χρονικά διαστήματα πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις και σημειώθηκαν παρατηρήσεις τόσο σχετικά με την καταβύθιση των σωματιδίων (Σχήμα 8.6-8.9), όσο και με τη δυνατότητα επαναδιασποράς τους. Συγκεκριμένα μελετήθηκε ένα εύρος χρόνου παραμονής τους ξεκινώντας από τα 30 min και φτάνοντας τον 1 μήνα αποθήκευσης.

Ως προς τη συμπεριφορά των αιωρημάτων σχετικά με την *καταβύθισή* τους, από τη στιγμή της μετάγγισης μέχρι και την πάροδο των 2 ωρών δεν παρατηρείται καμία μεταβολή. Ένας μικρός διαχωρισμός της τάξης μερικών mm για όλες τις περιεκτικότητες διασπορέα αρχίζει να παρατηρείται μετά την πάροδο 2 ωρών σε ακινησία και συνεχίζεται αυξανόμενα έως και 1 μήνα μετά. Καθ' όλη τη διάρκεια της μελέτης το αιώρημα από εμπορική σκόνη υδροξυαπατίτη το οποίο περιείχε διασπορέα σε ποσοστό 1% εμφάνισε τη μικρότερη καταβύθιση (μικρότερο πάχος υπερκείμενου υλικού).

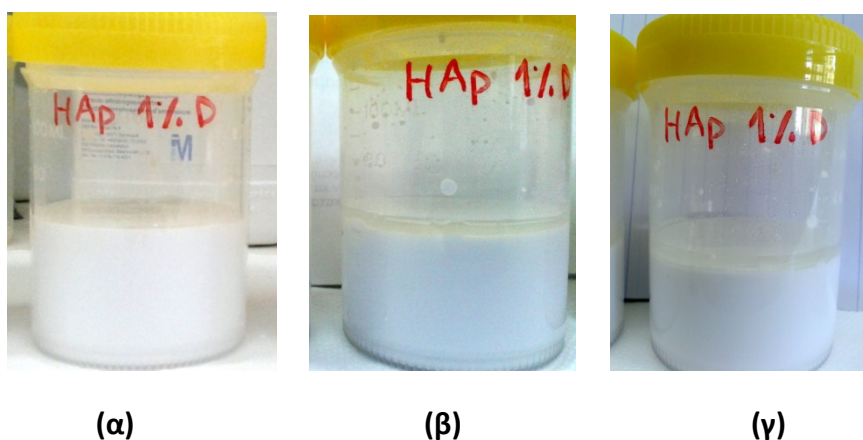
Ως προς τη συμπεριφορά των αιωρημάτων σχετικά με την *επαναδιασπορά* τους, από τη στιγμή της μετάγγισης μέχρι και την πάροδο των 30 min κανένα από τα αιωρήματα δεν συγκρατεί στρώμα υλικού στον πυθμένα του δοχείου κατά την αναστροφή τους. Από τη χρονική στιγμή των 60 min και έπειτα στα 120 min τα αιωρήματα Γ και Δ με ποσοστά διασπορέα 1,5% και 2% αντίστοιχα παρουσιάζουν μία λεπτή στρωμάτωση υλικού στον πυθμένα του δοχείου κατά την αναστροφή τους και συγκεκριμένα το αιώρημα Δ για περισσότερο χρόνο σε σχέση με το αιώρημα Γ. Σε όλες τις περιπτώσεις τα αιωρήματα επανέρχονται με μία απλή ανάδευση.



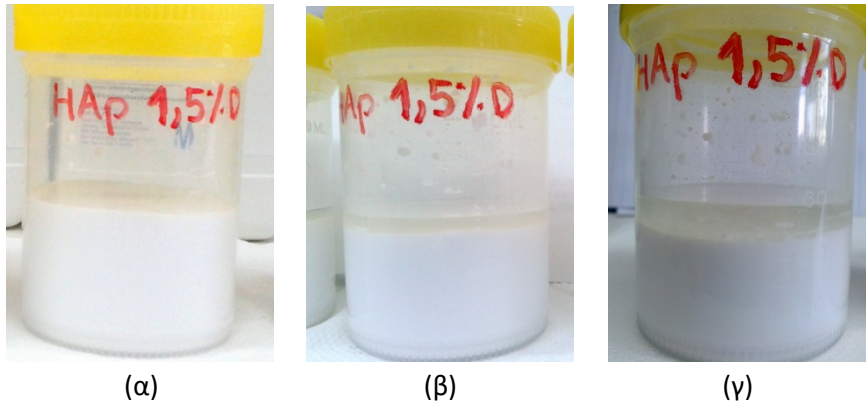
Με την πάροδο 24h το αιώρημα Β με ποσοστό διασπορέα 1% συνεχίζει να μην παρουσιάζει κάποια στρωμάτωση υδροξυαπατίτη στον πυθμένα του δοχείου. Οι μεγαλύτεροι χρόνοι που μελετήθηκαν ήταν 1 και 2 εβδομάδες και τέλος ένας μήνας. Μετά και την πάροδο της μίας εβδομάδας το αιώρημα Β με ποσοστό διασπορέα 1% αρχίζει να παρουσιάζει μία λεπτή στρωμάτωση στον πυθμένα του δοχείου αποθήκευσής του. Τα υπόλοιπα αιωρήματα εξακολουθούσαν επίσης να διατηρούν λεπτό στρώμα υδροξυαπατίτη στον πυθμένα των δοχείων τους ωστόσο επανέρχονταν με ελαφριά ανάδευση. Στο διάστημα του 1 μήνα τα αιωρήματα Γ και Δ δεν επανέρχονταν με ανάδευση. Σε κάθε περίπτωση πιο εύκολα επανερχόταν το αιώρημα Β (1% ). Το συμπέρασμα που εξήχθη από τη μελέτη σταθερότητας και επαναδιασποράς επιβεβαιώνει την επιλογή του αιωρήματος Β με ποσοστό διασπορέα 1% για περαιτέρω χρήση του στο θερμικό ψεκασμό, δεδομένου ότι εμφάνισε το μικρότερο ποσοστό διαχωρισμού και ταυτόχρονα είχε την καλύτερη συμπεριφορά κατά την επαναδιασπορά του ακόμα και μετά από ένα μήνα αποθήκευσης.



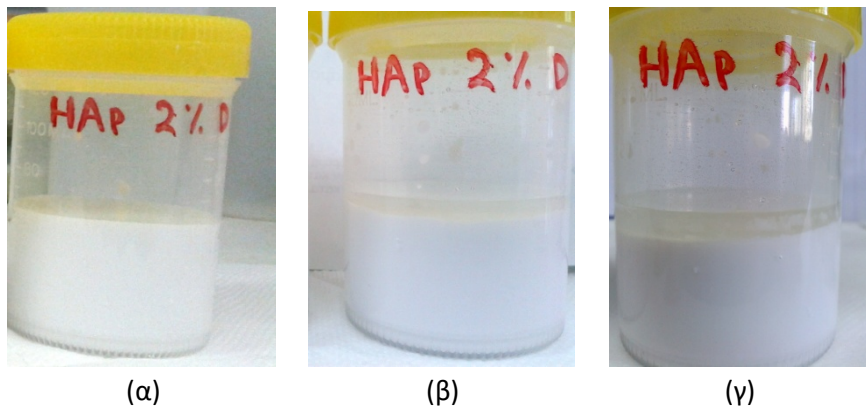
**Σχήμα 8.6** - Μελέτη σταθερότητας αιωρήματος Α από εμπορική σκόνη HAp Sigma Aldrich με ποσοστό διασπορέα Darvan C 0,5% κατά τα χρονικά διαστήματα : (α)σημείο εκκίνησης, (β)1 εβδομάδα μετά, (γ)1 μήνα μετά.



**Σχήμα 8.7**- Μελέτη σταθερότητας αιωρήματος Β από εμπορική σκόνη HAp Sigma Aldrich με ποσοστό διασπορέα Darvan C 1%, κατά τα χρονικά διαστήματα : (α)σημείο εκκίνησης, (β)1 εβδομάδα μετά, (γ)1 μήνα μετά.



**Σχήμα 8.8** - Μελέτη σταθερότητας αιωρήματος Γ από εμπορική σκόνη HAP Sigma Aldrich με ποσοστό διασπορέα Darvan C 1,5%, κατά τα χρονικά διαστήματα : (α)σημείο εκκίνησης, (β)1 εβδομάδα μετά, (γ)1 μήνα μετά.



**Σχήμα 8.9** - Μελέτη σταθερότητας αιωρήματος Δ από εμπορική σκόνη HAP Sigma Aldrich με ποσοστό διασπορέα Darvan C 2%, κατά τα χρονικά διαστήματα : (α)σημείο εκκίνησης, (β)1 εβδομάδα μετά, (γ)1 μήνα μετά.

**Πίνακας 8.3** - Μελέτη σταθερότητας αιωρημάτων Α - Δ από εμπορική σκόνη HAP Sigma Aldrich με ποσοστό διασπορέα Darvan C 0,5 - 2%, κατά τα διάφορα χρονικά διαστήματα.

		30 min		60 min		120 min		24 hr	
		Ίζημα (mm)	Υπερ/νο (mm)	Ίζημα (mm)	Υπερ/νο (mm)	Ίζημα (mm)	Υπερ/νο (mm)	Ίζημα (mm)	Υπερ/νο (mm)
A	0,5% Darvan C	32	0	32	0	30,5	1,5	27	5
B	1% Darvan C	32	0	32	0	30,5	1,5	29	3
Γ	1,5% Darvan C	32	0	32	0	30	2	28,5	3,5
Δ	2% Darvan C	32	0	32	0	30	2	28	4

1 week

2 weeks

1 month

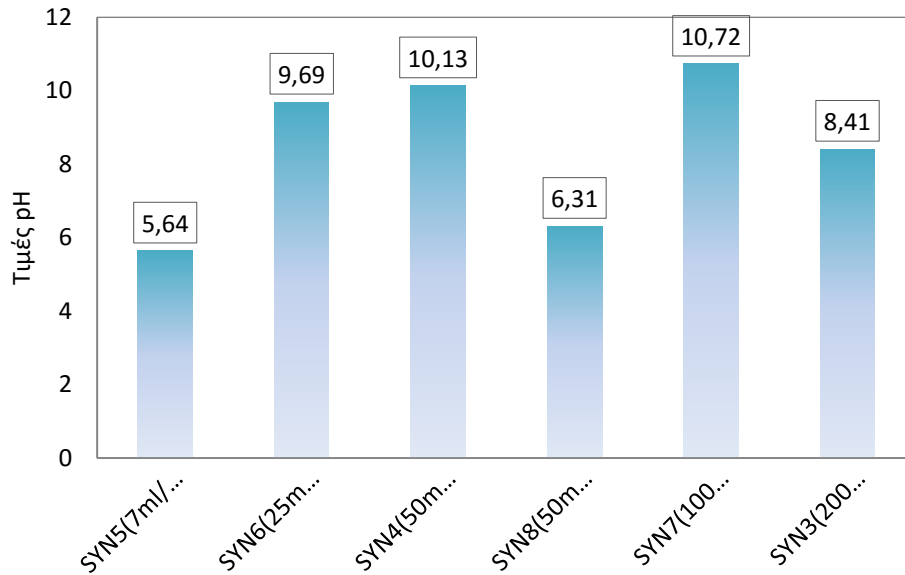
		Ίζημα (mm)	Υπερ/vo (mm)	Ίζημα (mm)	Υπερ/vo (mm)	Ίζημα (mm)	Υπερ/vo (mm)
A	0,5% Darvan C	28	4	28	4,5	27,5	5
B	1% Darvan C	27	3	29	3,5	28	3,5
Γ	1,5% Darvan C	26,5	3,5	28,5	4	28	6,5
Δ	2% Darvan C	28	4	28	5	27	5

## 8.2 Μελέτη αιωρημάτων τροφοδοσίας νανοκρυσταλλικού υδροξυαπατίτη που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της καταβύθισης

### 8.2.1 Μελέτη pH

Ο έλεγχος που pH είναι πολύ σημαντικός για την επιτυχημένη διεργασία της καταβύθισης. Υδροξυαπατίτης με υψηλή κρυσταλλικότητα και με τα σωματίδιά του σε κλίμακα μικρότερη του 1μm έχει σημειωθεί ότι σχηματίζεται σε τιμές pH>10 [47, 48]. Επιπλέον έχει παρατηρηθεί ότι η διεργασία της καταβύθισης πρέπει να πραγματοποιείται σε τιμές pH > 10 προκειμένου να παρασκευαστεί υδροξυαπατίτης με χαμηλή πυκνότητα και υψηλή ειδική επιφάνεια[50]. Ο ρυθμός προσθήκης των αντιδρώντων μπορεί να επηρεάσει τόσο τη μορφολογία όσο και το σχηματισμό των φάσεων στα τελικά προϊόντα καθώς οι τιμές του pH της αντίδρασης μεταβάλλονται κατά τη διάσπαση του Ca και του PO<sup>3-</sup><sub>4</sub>. Στη συγκεκριμένη εργασία όταν ο ρυθμός προσθήκης του οξέος είναι χαμηλός(SYN 5, 7ml/min) παρατηρούνται τιμές pH = 5,64. Αντίθετα όταν όσο ο ρυθμός pH αυξάνεται προκύπτουν πιο αλκαλικά αιωρήματα, στις επιθυμητές τιμές όπως το SYN4, 50ml/min με pH = 10,13. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει την επιλογή χρήσης για θερμικό ψεκασμό του αιωρήματος στο οποίο ο ρυθμός προσθήκης οξέος ήταν 50ml/min. Στην περίπτωση που το ορθοφωσφορικό οξύ προστίθεται μονομιάς παρατηρούνται τιμές pH < 10. Ωστόσο στην περίπτωση αυτή ο πολύ γρήγορος ρυθμός προσθήκης μπορεί αν οδηγήσει σε δημιουργία ανεπιθύμητων φάσεων δεδομένου ότι ο ρυθμός προσθήκης των αντιδρώντων είναι ταχύτερος από το ρυθμό αφομοίωσής τους. Κατά συνέπεια η συγκέντρωση των ιόντων ασβεστίου και φωσφόρου οδηγούν σε υπερκορεσμό του αιωρήματος[47].

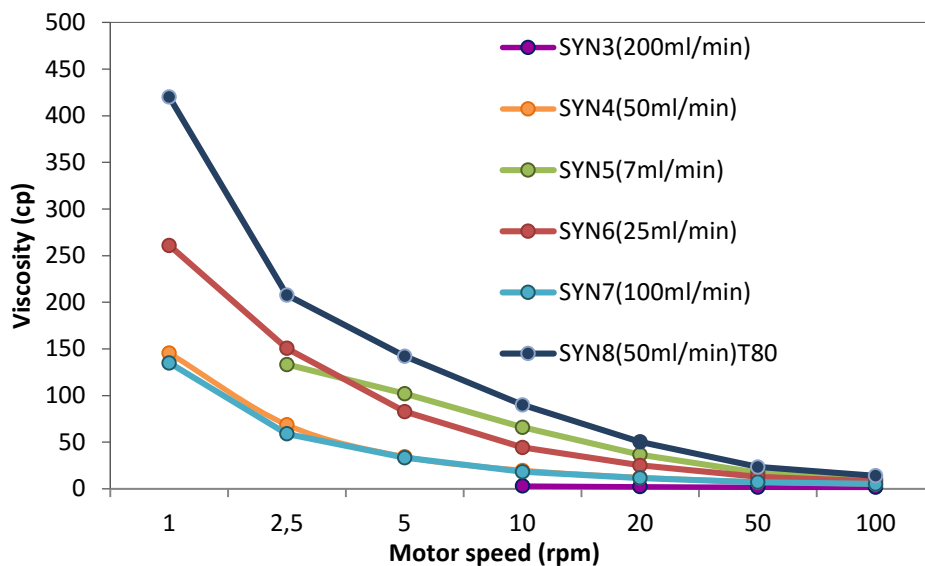
Επομένως η αργή και ελεγχόμενη προσθήκη του ορθοφωσφορικού οξέος σε αλκαλικό περιβάλλον οδηγεί στη δημιουργία του στοιχειομετρικού Har, συγκεκριμένα όταν η προσθήκη πραγματοποιείται με ρυθμό < 100ml/min τότε ο ρυθμός μετασχηματισμού της αντίδρασης είναι 100%[6].



**Σχήμα 8.9**-Τιμές pH αιωρημάτων HAp SYN3-SYN8 με τη μέθοδο της χημικής καταβύθισης για διαφορετικούς ρυθμούς προσθήκης οξέος.

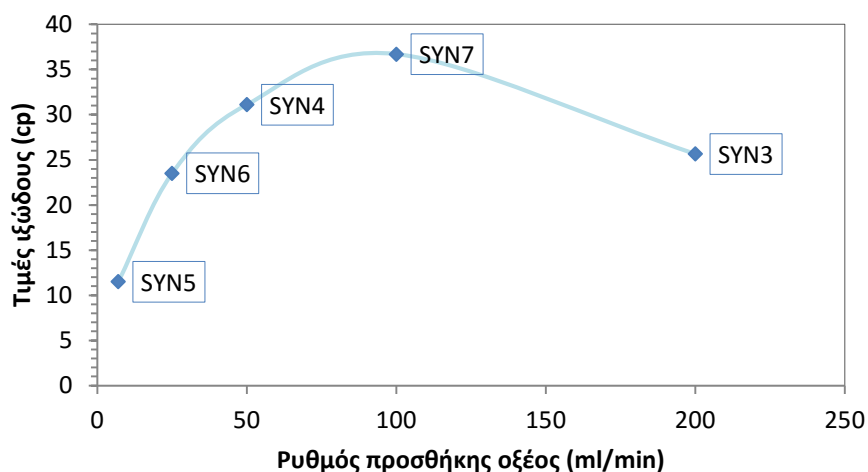
### 8.2.2 Μελέτη ιξώδους

Τα ιξώδη μελετήθηκαν για κάθε περίπτωση αιωρήματος υδροξυαπατίτη με διαφορετικό ρυθμό προσθήκης του ορθοφωφορικού οξέος. Στο Σχήμα 21 παρουσιάζονται οι καμπύλες μεταβολής ιξώδους συναρτήσει της ταχύτητας περιστροφής της ατράκτου. Παρατηρείται ότι οι τιμές ιξώδους μειώνονται καθώς αυξάνονται οι εφαρμοζόμενες διατμητικές στα αιωρήματα τάσεις. Οι τιμές του ιξώδους που λαμβάνονται στο μέγιστο ρυθμό διατμητικών τάσεων είναι πολύ χαμηλές δηλαδή πολύ κοντά σε αυτές του νερού.



**Σχήμα 8.10** – Συγκεντρωτικό διάγραμμα για τις καμπύλες ιξώδους των αιωρημάτων ναοκρυσταλλικού υδροξυαπατίτη με διαφορετικούς ρυθμούς προσθήκης οξέος.

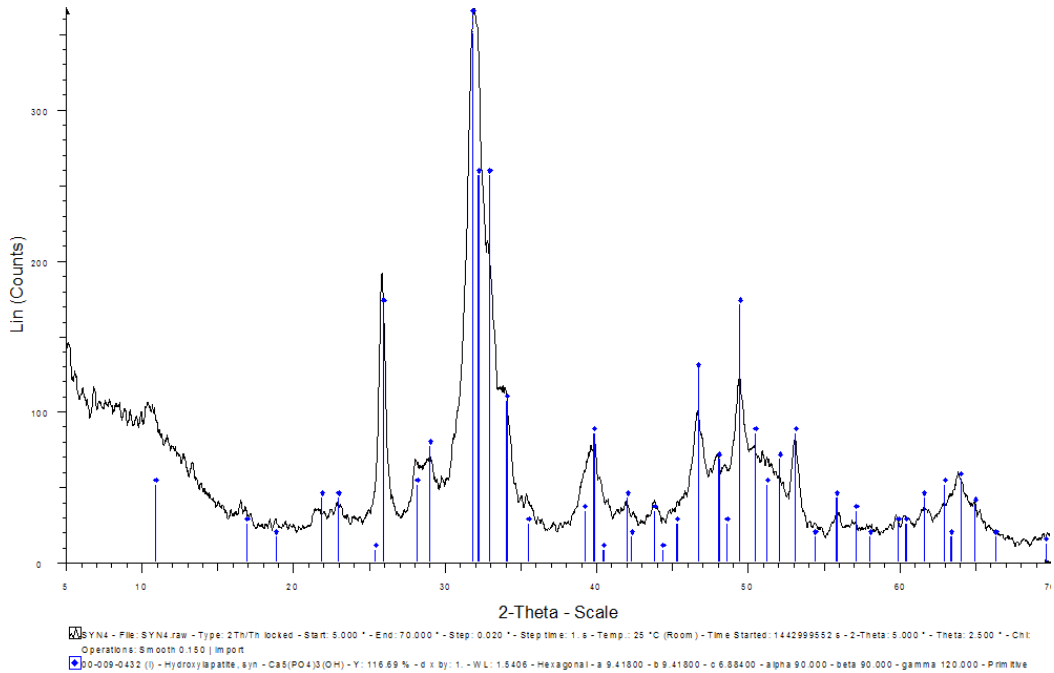
Στο Σχήμα 8.11 παρουσιάζεται η καμπύλη των τιμών ιώδους για ταχύτητα περιστροφής της ατράκτου 20 rpm ως προς το ρυθμό προσθήκης του ορθοφωσφορικού οξέος. Παρατηρείται μεγιστοποίησή της τιμής του ιώδους για ρυθμό προσθήκης του οξέος 100 mL/min.



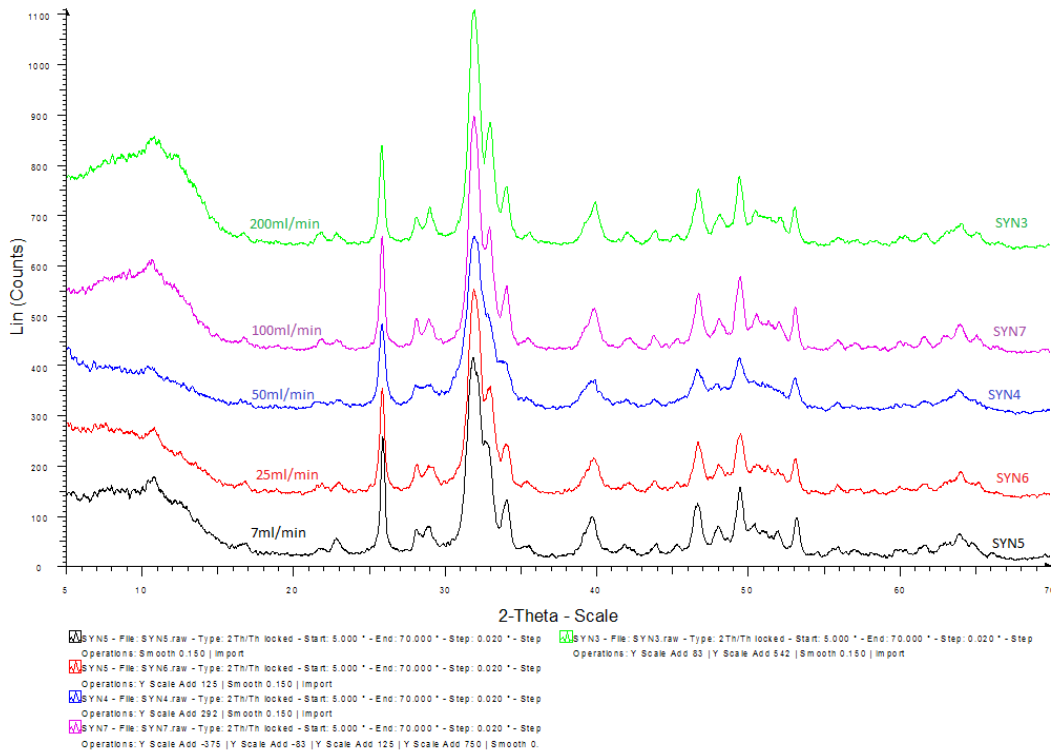
**Σχήμα 8.11**-Τιμές ιώδους των αιωρημάτων HAp SYN3-SYN8 συναρτήσει για διαφορετικούς ρυθμούς προσθήκης οξέος.

### 8.2.3 Περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (XRD)

Στη συνέχεια τα αιωρήματα του υδροξυαπατίτη που αναπτύχθηκαν με τη μέθοδο της καταβύθισης εξετάστηκαν ως προς την σύσταση των φάσεων και την κρυσταλλικότητά τους με τη μέθοδο της περίθλασης ακτίνων Χ. Στη συγκεκριμένη περίπτωση εξετάστηκε η επίδραση της προσθήκης του ορθοφωσφορικού οξέος στο διάλυμα υδροξειδίου του ασβεστίου καθώς και η θερμοκρασία πραγματοποίησης της αντίδρασης στην τελική σύσταση των σχηματιζόμενων νανοκρυστάλλων. Η ταυτοποίηση φάσεων πραγματοποιήθηκε συγκρίνοντας τις κορυφές των διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων Χ, με αυτές του καθαρού εξαγωνικού υδροξυαπατίτη (JCPDS 00-009-0432). Τα αιωρήματα αποτελούνται μόνο από την φάση του υδροξυαπατίτη αφού όλες οι κορυφές των διαγραμμάτων συμπίπτουν με τις κορυφές που ταυτοποιούν τον υδροξυαπατίτη. Σε όλες τις περιπτώσεις οι χαρακτηριστικές κορυφές της δομής του εξαγωνικού υδροξυαπατίτη ταυτοποιούνται (Σχήμα 8.13). Επιπλέον δεν εντοπίζονται φάσεις από πρώιμες φάσεις του υδροξυαπατίτη ή αδιάλυτα φωσφορικά άλατα. Αυτό σημαίνει ότι οι ρυθμοί προσθήκης ορθοφωσφορικού οξέος που μελετήθηκαν ήταν τέτοιοι ώστε υπήρχε ο κατάλληλος χρόνος για την αντίδραση των συστατικών και την δημιουργία καθαρού υδροξυαπατίτη.



**Σχήμα 8.12** -Φάσμα XRD του αιωρήματος υδροξυαπατίτη SYN4 με ρυθμό προσθήκης ορθοφωσφορικού οξέος 50ml/min παρασκευασμένο με τη μέθοδο της καταβύθισης.



**Σχήμα 8.13** - Συγκριτικό φάσμα XRD για τα αιωρήματα νανοκρυσταλλικού υδροξυαπατίτη SYN3-SYN7 ανάλογα με το ρυθμό προσθήκης του ορθοφωσφορικού οξέος.

### 8.2.4 Προσδιορισμός μεγέθους κρυστάλλων υδροξυαπατίτη

Στη συνέχεια ακολούθησε προσεγγιστικός προσδιορισμός του μεγέθους των κρυστάλλων υδροξυαπατίτη στα αιωρήματα που παρασκευάστηκαν. Τα αποτελέσματα που εξήχθησαν από την ανάλυση με περίθλαση ακτίνων Χ μπορούν να ποσοτικοποιηθούν, παρέχοντας μία ένδειξη για το μέγεθος των κρυστάλλων υδροξυαπατίτη που παρασκευάστηκαν, μέσω της εξίσωσης Scherrer.

Η συγκεκριμένη εξίσωση είθισται να εφαρμόζεται στην κορυφή  $2\theta = 26^\circ$  λόγω του ότι είναι ιδιαίτερα ευδιάκριτη και δεν παρουσιάζει επικάλυψη από άλλες κορυφές. Η εξίσωση υπολογισμού του μεγέθους των κρυστάλλων δίνεται παρακάτω.

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta}$$

Όπου :

L : το μέσο μέγεθος των κρυστάλλων

$\beta$  : το πλήρες πλάτος της κορυφής όπως αυτό υπολογίζεται στη μέση της μέγιστης έντασης

$\lambda$  : το μήκος κύματος της γεννήτριας ακτίνων Χ (1.5405 Å)

K : σταθερά η οποία αφορά στο σχήμα των κρυστάλλων και παίρνει την τιμή 0.9

Η μετατροπή του πλάτους  $\beta$  από μοίρες (degree- $2\theta$ ) σε radians (rad- $2\theta$ )

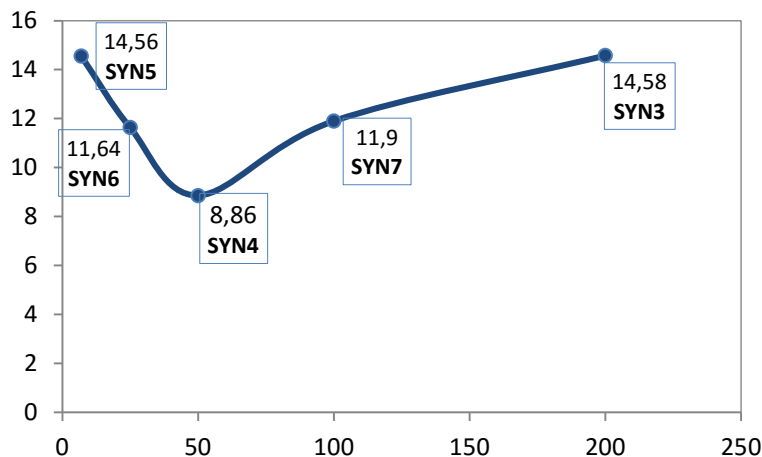
πραγματοποιείται με την εξίσωση :

$$\beta \text{ (rad)} = \beta \text{ (degree)} \cdot \frac{\pi}{180}$$

Οι προσεγγιστικές τιμές των κρυστάλλων που προέκυψαν για κάθε αιώρημα από την εφαρμογή της εξίσωσης Scherrer παρουσιάζονται στον Πίνακα(...) και κυμαίνονται από 8,86 - 14,56 nm. Όπως φαίνεται το αιώρημα SYN4, δηλαδή αυτό με ρυθμό προσθήκης ορθοφωσφορικού οξέως 50 mL/min είναι αυτό το οποίο έχει τους μικρότερους κρυστάλλους μεγέθους ~8,9 nm (Πίνακας 8.4).

**Πίνακας 8.4** - Πίνακας παρουσίασης αποτελεσμάτων για το μέγεθος κόκκου των αιωρημάτων υδροξυαπατίτη SYN από την εφαρμογή της εξίσωσης Scherrer.

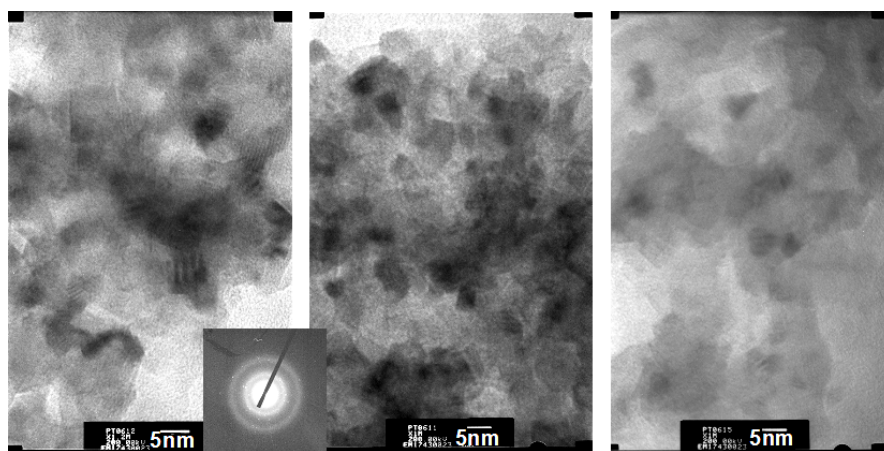
Ονομασία αιωρήματος	Ρυθμός προσθήκης $H_3PO_4$ (ml/min)	Κρυσταλλικό μέγεθος (nm) (002)
SYN5	7	14,56
SYN6	25	11,64
SYN4	50	8,86
SYN8	50 (T=80°C)	10,72
SYN7	100	11,90
SYN3	200	14,58



**Σχήμα 8.14** - Διαγραμματική απεικόνιση των αποτελεσμάτων από τη χρήση της εξίσωσης Scherrer για το μέγεθος των κρυστάλλων των αιωρημάτων νανοκρυσταλλικού υδροξυαπατίτη SYN3-SYN7 σε συνάρτηση με το ρυθμό προσθήκης του ορθοφωσφορικού οξέος.

### 8.2.5 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης Ηλεκτρονίων (TEM)

Η ύπαρξη νανοκρυστάλλων στα αιωρήματα που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της καταβύθισης επιβεβαιώθηκε και με την Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης Ηλεκτρονίων (TEM). Το αιώρημα υδροξυαπατίτη SYN4 (50 mL/min), το οποίο τελικά χρησιμοποιήθηκε για περαιτέρω διεργασία θερμικού ψεκασμού, εξετάσθηκε ως προς το μέγεθος των κρυστάλλων του, τη μορφολογία και την ομοιογένεια της δομής του. Από τις εικόνες TEM (Σχήμα 8.15) επιβεβαιώνεται ότι το αιώρημα αποτελείται από νανοκρυστάλλους υδροξυαπατίτη με πλακόμορφο σχήμα οι οποίοι παρουσιάζουν ομοιομορφία ως προς το σχήμα και το μέγεθός τους. Πιο συγκεκριμένα παρατηρούνται κρύσταλλοι με πολύ μικρό εύρος κατανομής μεγέθους και μέση τιμή κρυσταλλικού μεγέθους στα 5 x 5 nm.



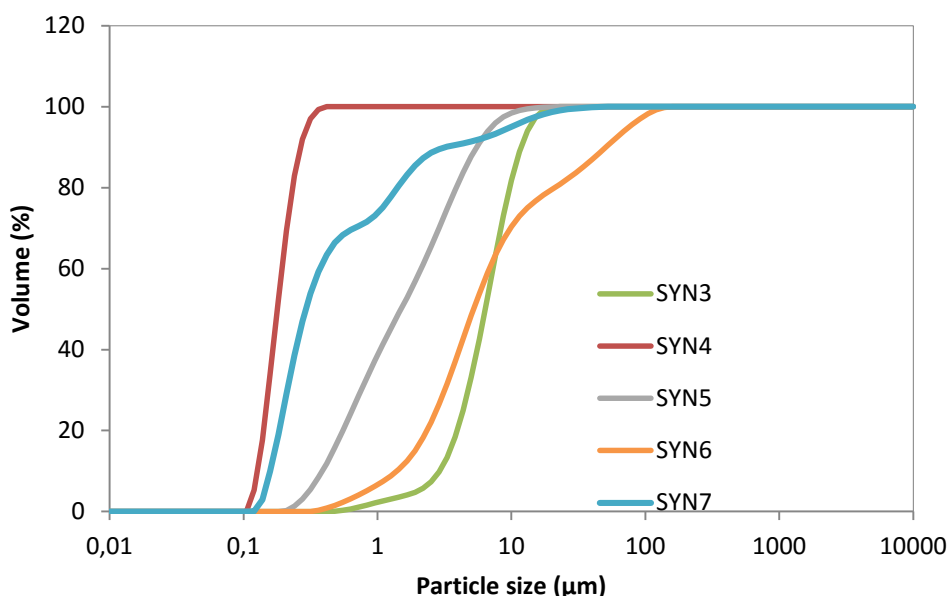
**Σχήμα 8.15** – Εικόνες TEM του αιωρήματος νανοκρυσταλλικού υδροξυαπατίτη SYN4 (50mL/min) όπου διακρίνεται ο σχηματισμός των κόκκων και ανάλυση SAED.



Η ανάλυση SAED του αιωρήματος επιβεβαιώνει την ανάπτυξη νανοκρυστάλλων στα δείγματα, καθώς παρουσιάζει τους χαρακτηριστικούς δακτυλίους που αντιστοιχούν στο κρυσταλλικό επίπεδο (211) του υδροξυαπατίτη.

### 8.2.6 Κοκκομετρική ανάλυση αιωρημάτων

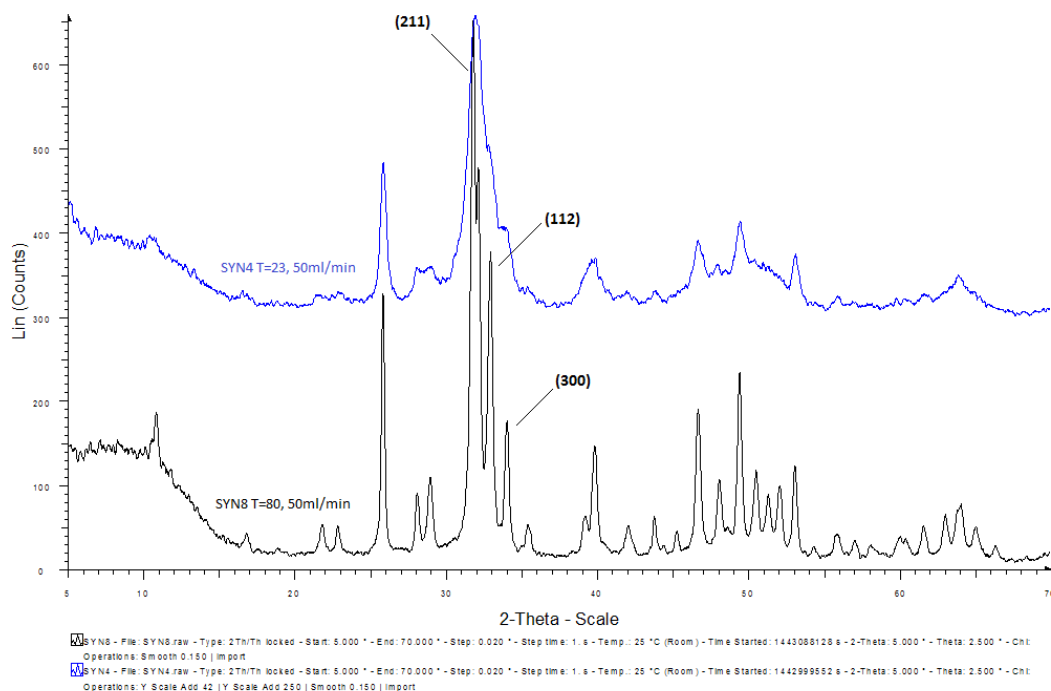
Διεξοδικά μελετήθηκε η κοκκομετρική κατανομή των αιωρημάτων του νανοκρυσταλλικού υδροξυαπατίτη. Λόγω του γεγονότος ότι τα νανοϋλικά έχουν την τάση να συσσωματώνονται, πριν τη μέτρηση των αιωρημάτων εφαρμόστηκαν χαμηλής έντασης υπέρηχοι για 45 min. Με αυτό τον τρόπο έσπαγαν τα συσσωματώματα των σωματιδίων του υδροξυαπατίτη. Για μικρότερους χρόνους λαμβάνονταν μεγαλύτερες τιμές σωματιδίων ενώ για μεγαλύτερους εμφανιζόταν ισχυρή συσσωμάτωση. Σαν γενική τάση φαίνεται η αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων υδροξυαπατίτη με την αύξηση του ρυθμού προσθήκης του ορθοφωσφορικού οξέως.



**Σχήμα 8.16** -Ανάλυση της κοκκομετρίας των αιωρημάτων που προέκυψαν με τη μέθοδο της χημικής καταβύθισης. Διάγραμμα κοκκομετρίας των αιωρημάτων SYN3-SYN7 με ρυθμούς προσθήκης οξέος 200ml/min, 50ml/min, 7ml/min, 25ml/min, 100ml/min.

**Πίνακας 8.5**- Συγκεντρωτικός πίνακας κατανομής μεγέθους σωματιδίων υδροξυαπατίτη SYN3 - SYN7 για διαφορετικές τιμές προσθήκης ορθοφωσφορικού οξέως.

	<b>d (0.1) (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>d (0.5) (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>d (0.9) (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
<b>SYN5 (7mL/min)</b>	0.387	1.499	5.487
<b>SYN6 (25mL/min)</b>	1.399	5.217	50.659
<b>SYN4 (50mL/min)</b>	0.127	0.179	0.277
<b>SYN7 (100mL/min)</b>	0.136	0.200	0.398
<b>SYN3 (200mL/min)</b>	2.913	6.364	11.790



**Σχήμα 8.17** - Συγκριτικό φάσμα XRD των αιωρημάτων νανοκρυσταλλικού υδροξυαπατίτη SYN4 - SYN8 σε σχέση με τη θερμοκρασία πραγματοποίησης της αντίδρασης.

Παράλληλα μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας πραγματοποίησης της αντίδρασης στην ανάπτυξη των κρυστάλλων υδροξυαπατίτη από τα πρόδρομα υλικά. Ο ρυθμός προσθήκης ορθοφωσφορικού οξέος στα αιωρήματα SYN4 και SYN8 ήταν ο ίδιος (50mL/min), ωστόσο η θερμοκρασία σύνθεσης ήταν 23°C και 80°C αντίστοιχα. Το αιώρημα SYN8 παρουσιάζει σημαντικά πιο ευδιάκριτες και οξείες τις χαρακτηριστικές κορυφές του υδροξυαπατίτη (211), (112), (300). Επιπλέον στην περίπτωση του αιωρήματος SYN8 οι χαρακτηριστικές κορυφές του υδροξυαπατίτη εμφανίζουν μικρότερο εύρος πλάτους κορυφών σε σχέση με το αντίστοιχο στο αιώρημα SYN4, γεγονός που υποδηλώνει την καλύτερη κρυστάλλωση του υλικού.

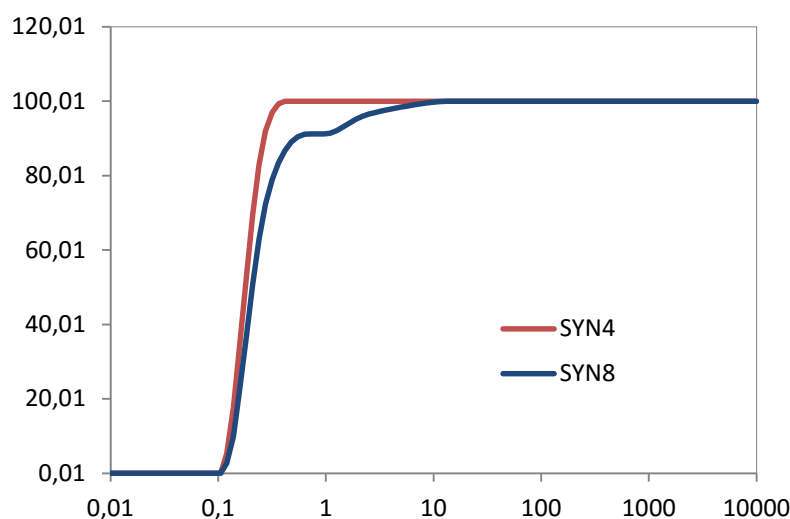
Αντίθετα στην περίπτωση του αιωρήματος SYN4 οι κορυφές που αντιστοιχούν στα κρυσταλλικά επίπεδα (211), (112), (300) γίνονται αρκετά ασθενέστερες και με μεγαλύτερο πλάτος γεγονός που υποδηλώνει ότι το υλικό είναι νανοκρυσταλλικό, το οποίο επιβεβαιώνεται και από τις σχετικές κοκκομετρικές αναλύσεις.

Η μέτρηση του κρυσταλλικού μεγέθους των δυο αιωρημάτων με χρήση της εξίσωσης Scherrer μας αποκαλύπτει ότι το μέγεθος των κρυστάλλων που αναπτύσσονται όταν η αντίδραση συμβαίνει στους 80°C είναι μεγαλύτερο (Πίνακας 8.4).

**Πίνακας 8.4** - Πίνακας παρουσίασης αποτελεσμάτων για το μέγεθος κόκκου των αιωρημάτων υδροξυαπατίτη SYN από την εφαρμογή της εξίσωσης Scherrer

Όνομασία αιωρήματος	Ρυθμός προσθήκης $H_3PO_4$ (ml/min)	Κρυσταλλικό μέγεθος (nm) (002)
SYN4	50	8,86
SYN8	50 (T=80°C)	10,72

Η κοκκομετρική κατανομή των 2 αιωρημάτων SYN4 και SYN8 παρουσιάζεται στο Σχήμα 8.18 όπου και παρατηρείται η ύπαρξη μεγαλύτερου μεγέθους σωματιδίων στο αιώρημα που παρασκευάστηκε στην υψηλότερη θερμοκρασία (SYN8, T=80 °C) το οποίο κυμαίνεται στο εύρος D(0,1)=138 nm έως D(0,9)=521 nm (Πίνακας 8.6).



**Σχήμα 8.18** -Ανάλυση της κοκκομετρίας των αιωρημάτων που προέκυψαν με τη μέθοδο της χημικής καταβύθισης. Κοκκομετρική ανάλυση αιωρημάτων SYN4 με ρυθμό προσθήκης οξέος 50ml/min και SYN8 με ρυθμό προσθήκης οξέος 50ml/min και θερμοκρασία σύνθεσης T=80 °C.

**Πίνακας 8.3**- Συγκεντρωτικός πίνακας κατανομής μεγέθους σωματιδίων υδροξυαπατίτη SYN4 – SYN8 για ρυθμό προσθήκης ορθοφωσφορικού οξέος 50mL/min και θερμοκρασία 23°C και 80°C αντίστοιχα.

	d (0.1) (μm)	d (0.5) (μm)	d (0.9) (μm)
SYN4 (50mL/min)	0.127	0.179	0.277
SYN8 (50mL/min, T=80)	0.138	0.208	0.521

Όλα τα παραχθέντα αιωρήματα ήταν γαλακτόχρωμα (Σχήμα ..... ) με πολύ μικρό όμως ποσοστό στερεών 2.6 - 2.8% κ.β. και υψηλή σταθερότητα δεδομένου ότι μετά την πάροδο 5 ημερών σε κατάσταση πλήρους ηρεμίας άρχισε να παρατηρείται κάποια μικρή καταβύθιση των σωματιδίων. Επίσης, προκειμένου να μειωθεί η συγκέντρωση στερεών μελετήθηκε και η εξάτμιση μέρους του νερού μέχρις ότου η συγκέντρωση των στερεών αυξηθεί σε 6,8% κ.β, γεγονός όμως το οποίο αύξησε σημαντικά το ιξώδες μη καθιστώντας πλέον το αιώρημα ικανό για χρήση σε spray drying ή liquid plasma spray (spindle S31: 5rpm 900 cP).



**Σχήμα 8.19** - Φωτογραφία αιωρήματος υδροξυαπατίτη (SYN4) μετά από 5 x 24 ώρες σε ηρεμία.

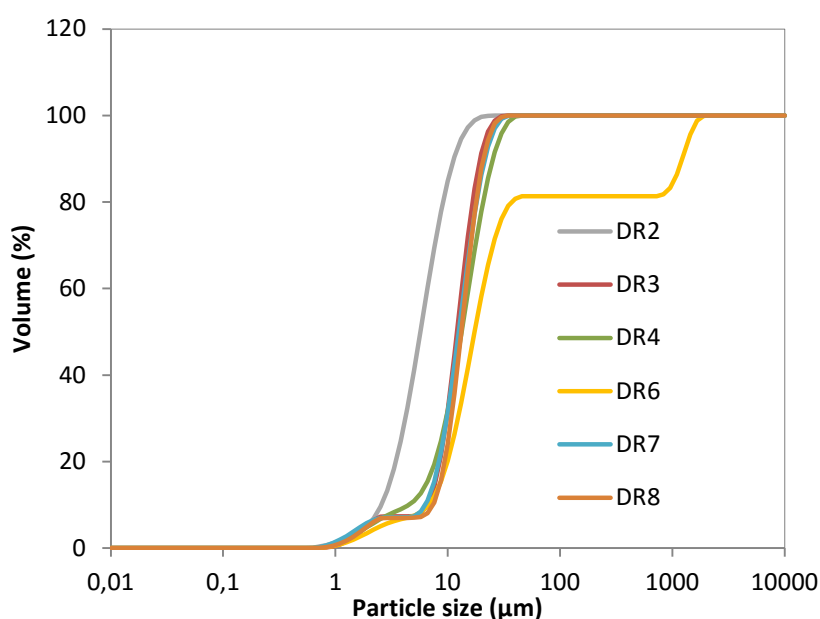
Συμπερασματικά το αιώρημα που κρίθηκε ως πιο κατάλληλο για χρήση του τόσο στη διεργασία της ξήρανσης με ψεκασμό όσο και στη διεργασία του υγρού θερμικού ψεκασμού που ακολούθησε ήταν αυτό με ρυθμό προσθήκης ορθοφωσφορικού οξέως 50 mL/min σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η αντίδραση δημιουργίας υδροξυαπατίτη είχε ολοκληρωθεί αφού δεν εντοπίστηκαν δευτερεύουσες φάσεις ή υπολείμματα πρόδρομων υλικών. Επιπλέον χαρακτηρίζεται από μικρό ιξώδες και το μικρότερο μέγεθος σωματιδίων υδροξυαπατίτη ενώ η ανταπόκρισή του κατά τη μελέτη σταθερότητας ήταν η πιο ικανοποιητική.

### **8.3 Μελέτη ξήρανσης δια ψεκασμό (Spray drying)**

#### **8.3.1 Κοκκομετρική ανάλυση κόνεων**

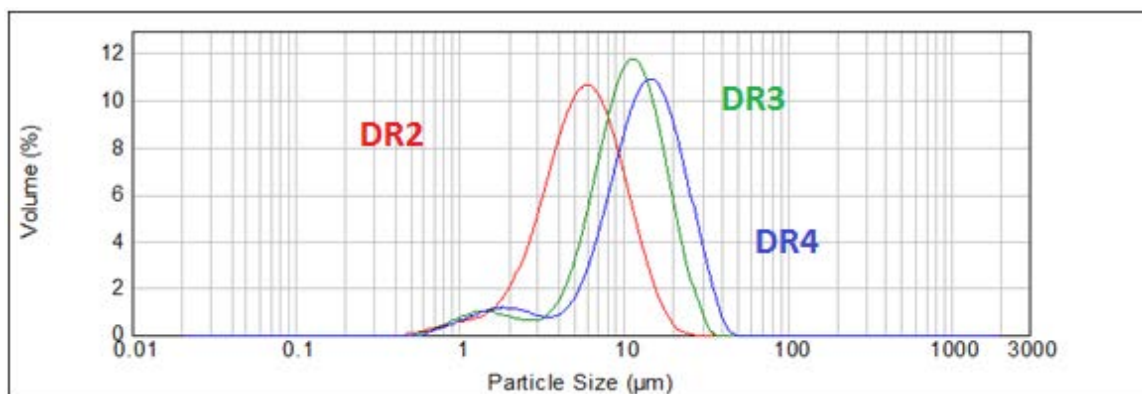
Αιωρήματα νανοκρυσταλλικού υδροξυαπατίτη χρησιμοποιήθηκαν για την μελέτη της παραγωγής σφαιρικών συσσωματωμάτων νανουδροξυαπατίτη με την τεχνική spray drying. Η λογική στην οποία βασίζεται η συγκεκριμένη διεργασία είναι ότι η συγκεκριμένη μέθοδος μορφοποίησης εκμηδενίζει τα ρεολογικά προβλήματα των κόνεων που χρησιμοποιούνται ως τροφοδοσία στον θερμικό ψεκασμό. Με την τεχνική αυτή το υλικό τροφοδοτείται υπό τη μορφή διαλύματος ή αιωρήματος και μετατρέπεται σε ξηρή σκόνη μέσω του ψεκασμού μέσα σε ένα θερμό μέσο ξήρανσης. Επίσης με τη

συγκεκριμένη τεχνική επιτυγχάνεται η παραγωγή κόνεων με ελεγχόμενη κατανομή μεγέθους κόκκων, οι κόνεις εμφανίζουν υψηλή χημική ομοιογένεια και έχουν σφαιρικό σχήμα επιτυγχάνοντας κατ' αυτόν τον τρόπο πολύ καλές ρεολογικές ιδιότητες. Τα ιδιαίτερα αυτά χαρακτηριστικά καθιστούν τις κόνεις που προέρχονται από ξήρανση με ψεκασμό ως τις πλέον κατάλληλες για να χρησιμοποιηθούν για κεραμικές επικαλύψεις με θερμικούς ψεκασμούς ή για την παραγωγή συμπαγών αντικειμένων με συμπίεση. Οι κόνεις που παρήχθησαν κατά τη μελέτη και βελτιστοποίηση των συνθηκών της ξήρανσης με ψεκασμό φαίνονται στο Σχήμα 8.20. Είναι αξιοσημείωτο το γεγονός πως όλες έχουν πολύ στενή κατανομή μεγέθους των ψευδόκοκκων υδροξυαπατίτη που παρήχθησαν.



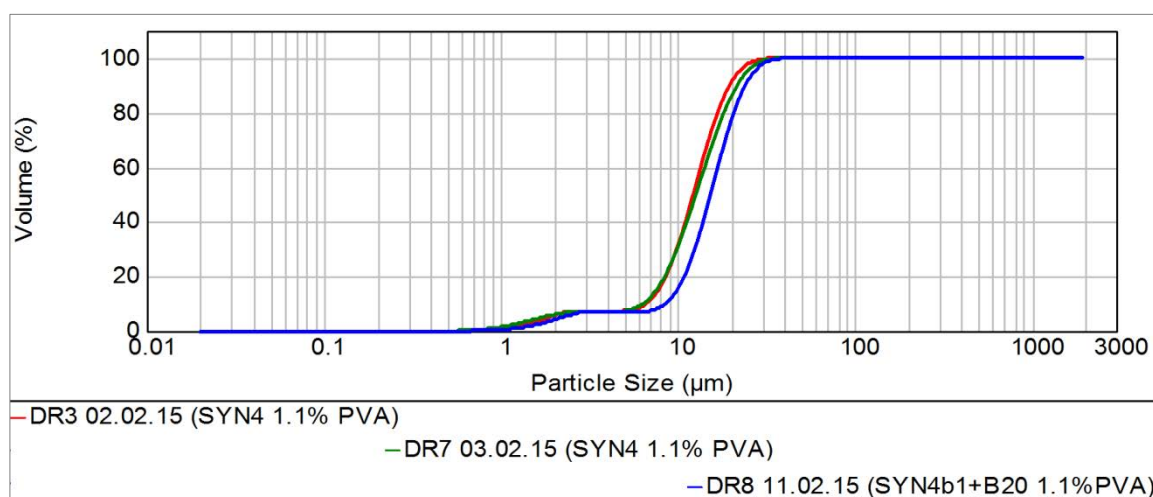
**Σχήμα 8.20** -Κοκκομετρική ανάλυση του μεγέθους σωματιδίων των κόνεων DR1-DR8 από τροφοδοσίας αιωρήματος νανοκρυσταλλικού υδροξυαπατίτη μετά από τη διεργασία ξήρανσης με ψεκασμό.

Στο Σχήμα 8.21 φαίνεται η επίδραση της παροχής αέρα ατομοποίησης στην κοκκομετρική κατανομή των παραγόμενων συσσωματωμάτων όπου παρατηρείται πως με την αύξηση της πίεσης του αέρα το μέγεθος των συσσωματωμάτων μειώνεται.



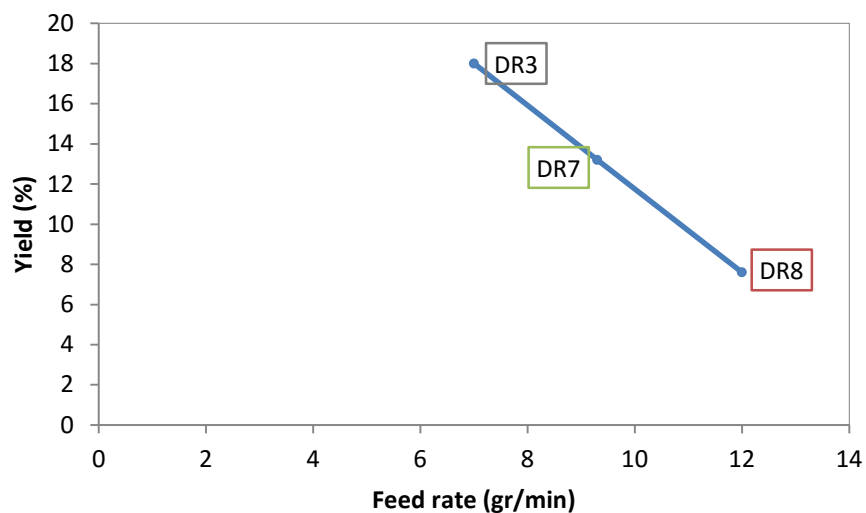
**Σχήμα 8.21** - Κοκκομετρική κατανομή κόνεων μετά από διεργασία ξήρανσης με ψεκασμό με χρήση ρυθμού παροχής αέρα ατομοποίησης 3,5 (DR2), 2,5 (DR3) και 3,5 bar (DR4).

Το ίδιο παρατηρείται και με την επίδραση του *ρυθμού τροφοδοσίας του αιωρήματος*. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 8.22 με αύξηση του ρυθμού τροφοδοσίας αυξάνεται το μέγεθος των ψευδόκοκκων υδροξυαπατίτη που συλλέγονται στον κυκλώνα.



**Σχήμα 8.22** - Κοκκομετρική κατανομή κόνεων μετά από διεργασία ξήρανσης με ψεκασμό με χρήση ρυθμού τροφοδοσίας 7gr/min(DR3), 9,3gr/min(DR7) και 12gr/min(DR8).

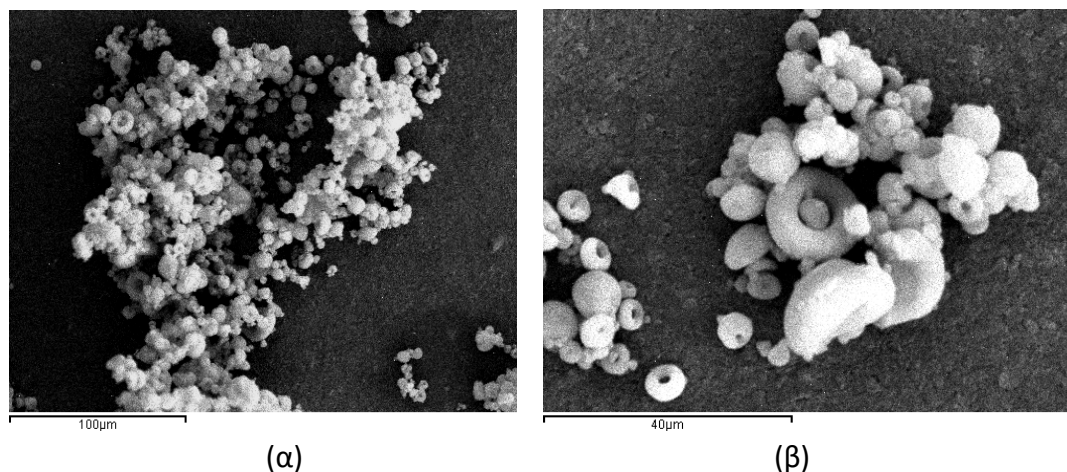
Η επίδραση του ρυθμού τροφοδοσίας στην απόδοση της διεργασίας είναι αντίστροφη αφού όπως φαίνεται στο Σχήμα 8.23 αύξηση του στο εύρος 7-12 gr/min που μελετήθηκε έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση της απόδοσης από 18% στο 7,6%.



**Σχήμα 8.23** – Διαγραμματική απεικόνιση του ρυθμού τροφοδοσίας αιωρήματος ως προς την απόδοση της διεργασίας ξήρανσης δια ψεκασμού για τις κόνες DR2- DR8 .

### 8.3.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

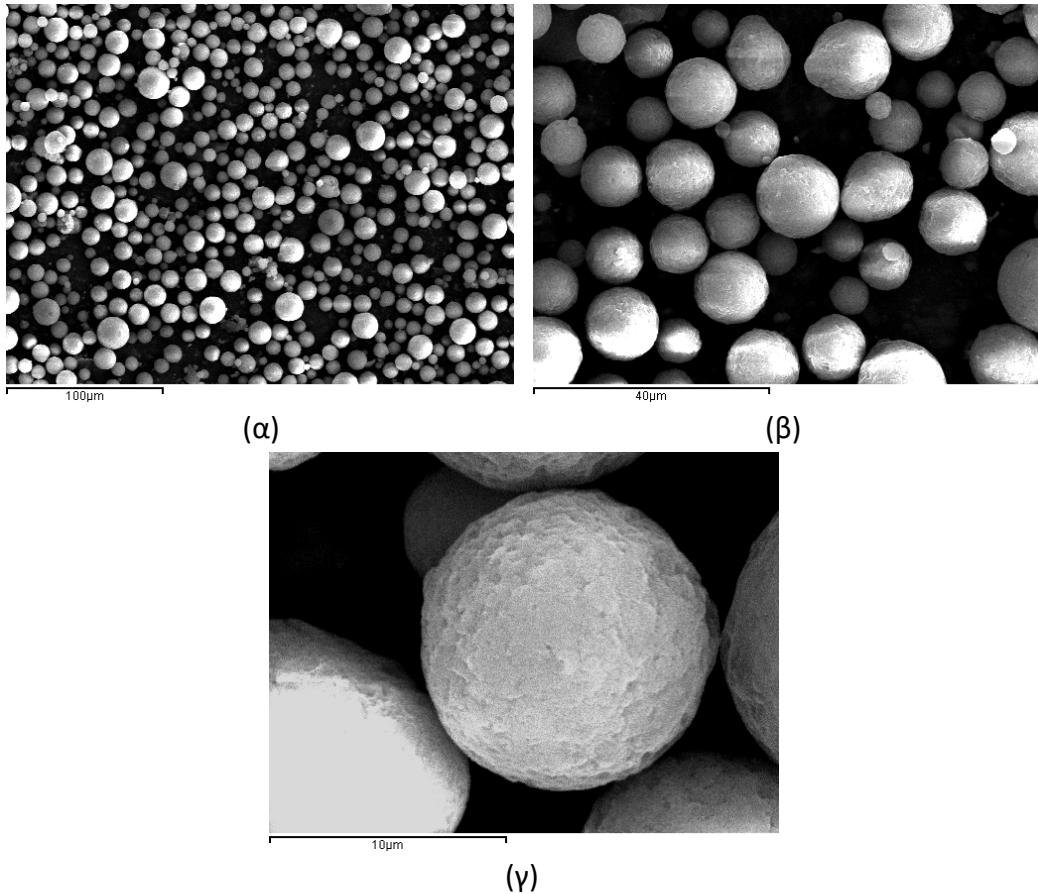
Στη συνέχεια της μελέτης τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των παραγόμενων κόνεων μελετήθηκαν με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης.



**Σχήμα 8.24** – Μικροφωτογραφίες SEM της σκόνης DR2 μετά από ξήρανση δια ψεκασμού σε αναλύσεις (α) SEI x 400 και (β) SEI x 1500.

**Πίνακας 8.6-** Χαρακτηριστικές τιμές κοκκομετρικής ανάλυσης της κόνης DR2 μετά από ξήρανση με ψεκασμό.

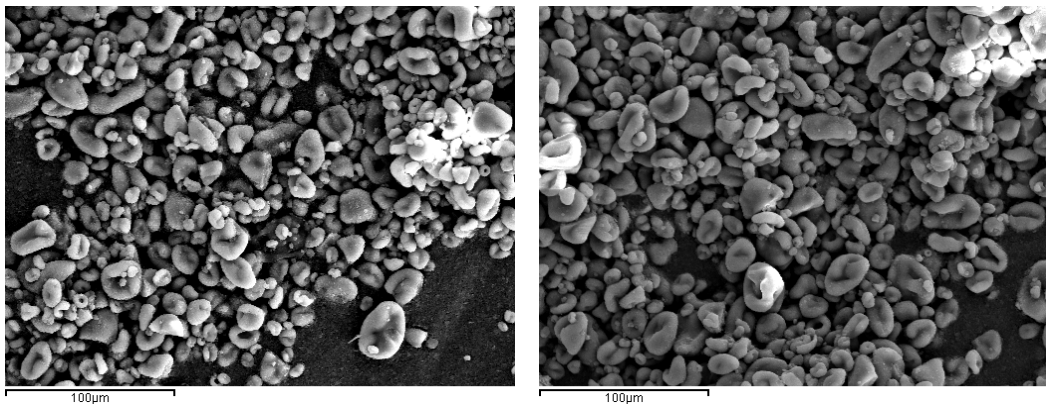
Κοκκομετρία	d (4,3)	d (0,1)	d (0,5)	d (0,9)
DR2	2,6	5,7	11,34	6,43



**Σχήμα 8.25** – Μικροφωτογραφίες SEM της σκόνης DR3 μετά από ξήρανση διά ψεκασμού σε αναλύσεις (α) SEI x 400, (β) SEI x 1500, (γ) SEI x 6000.

**Πίνακας 8.7**-Χαρακτηριστικές τιμές κοκκομετρικής ανάλυσης της σκόνης DR3 μετά από ξήρανση με ψεκασμό.

Κοκκομετρία	d (4,3)	d (0,1)	d (0,5)	d (0,9)
DR3	12,52	6,65	12,15	19,51

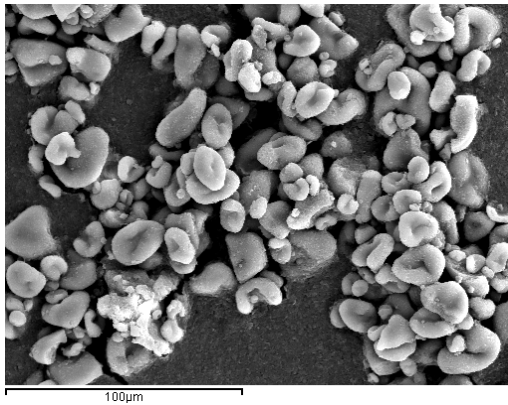


**Σχήμα 8.26** – Μικροφωτογραφίες SEM της σκόνης DR4 μετά από ξήρανση δια ψεκασμού σε ανάλυση SEI x 430.

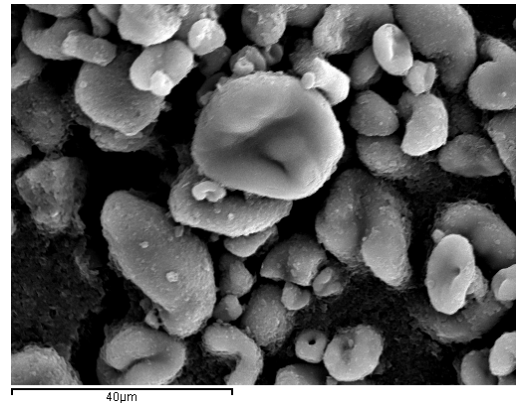


**Πίνακας 8.8-** Χαρακτηριστικές τιμές κοκκομετρικής ανάλυσης της σκόνης DR4 μετά από ξήρανση με ψεκάσμο.

Κοκκομετρία	d (4,3)	d (0,1)	d (0,5)	d (0,9)
DR4	14,33	4,51	13,32	25,29



(α)

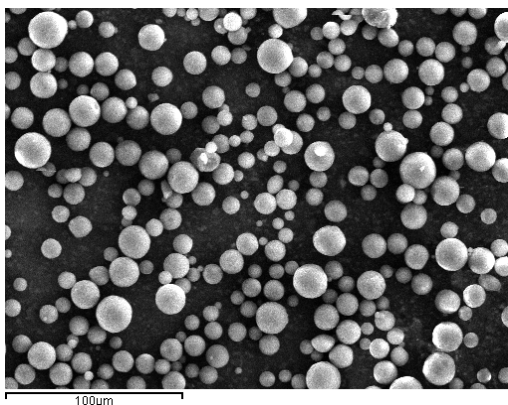


(β)

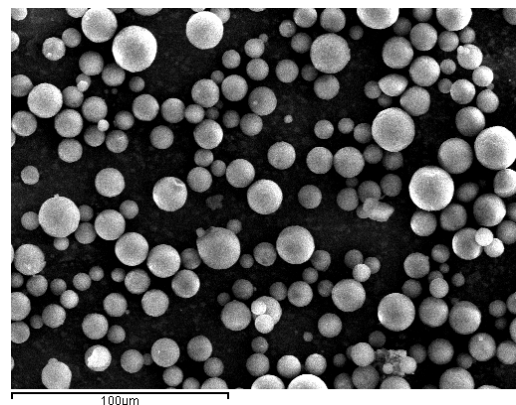
**Σχήμα 8.27** – Μικροφωτογραφίες SEM της σκόνης DR6 μετά από ξήρανση διά ψεκάσμου σε αναλύσεις (α) SEI x 600, (β) SEI x 1400.

**Πίνακας 4.9** - Χαρακτηριστικές τιμές κοκκομετρικής ανάλυσης της σκόνης DR6 μετά από ξήρανση με ψεκάσμο.

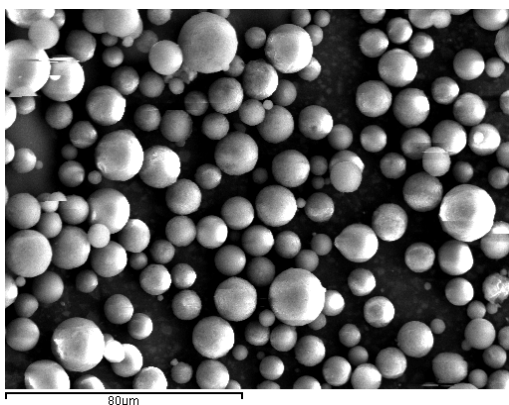
Κοκκομετρία	d (4,3)	d (0,1)	d (0,5)	d (0,9)
DR6	248,9	6,76	17,37	1224,64



(α)



(β)

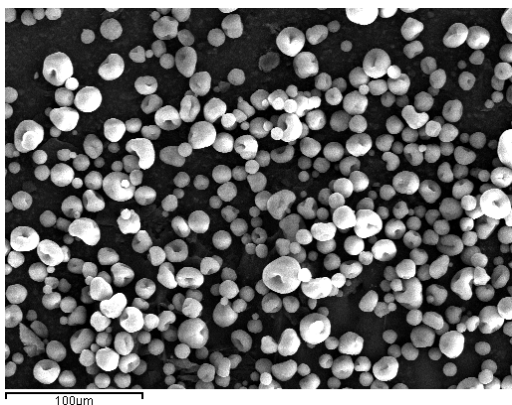


(γ)

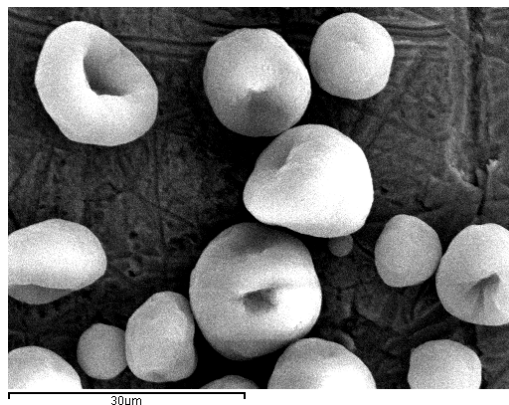
**Σχήμα 8.28** – Μικροφωτογραφίες SEM της σκόνης DR7 μετά από ξήρανση διά ψεκασμού σε αναλύσεις (α) SEI x 450, (β) SEI x 550, (γ) SEI x 750

**Πίνακας 8.10** - Χαρακτηριστικές τιμές κοκκομετρικής ανάλυσης της σκόνης DR7 μετά από ξήρανση με ψεκασμό.

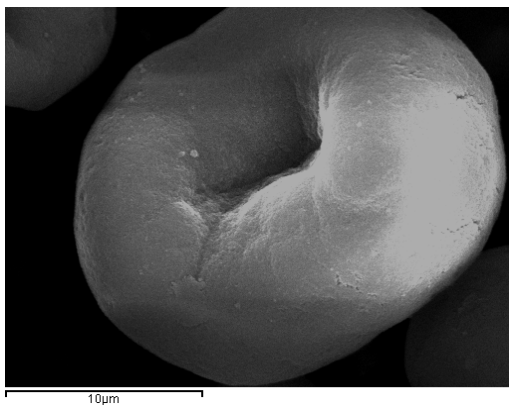
Κοκκομετρία	d (4,3)	d (0,1)	d (0,5)	d (0,9)
DR7	13,18	6,33	12,57	21,47



(α)



(β)



(γ)


**Σχήμα 8.29**- Μικροφωτογραφίες SEM της σκόνης DR8 μετά από ξήρανση δια ψεκασμό σε αναλύσεις (α) SEI x 350, (β) SEI x 550, (γ) SEI x 5000.

**Πίνακας 8.11** - Χαρακτηριστικές τιμές κοκκομετρικής ανάλυσης της σκόνης DR8 μετά από ξήρανση με ψεκάσμο.

Κοκκομετρία	d (4,3)	d (0,1)	d (0,5)	d (0,9)
DR8	15,52	8,51	15,19	23,78

Από τη μελέτη των μορφολογικών χαρακτηριστικών των κόνεων που παρήχθησαν είναι σαφές ότι αυτές με τα καλύτερα χαρακτηριστικά είναι οι DR3 και DR7. Στις συγκεκριμένες κόνεις παρατηρούνται τελείως σφαιρικοί ψευδόκοκκοι υδροξυαπατίτη, με ομοιόμορφη και ομοιογενή μορφολογία. Αντίθετα οι κόκκοι που προέκυψαν από την εφαρμογή διαφορετικών συνθηκών εμφανίζονται με μορφολογία πεπλατυσμένη και με τρύπα στο εσωτερικό τους. Συσχετίζοντας τις βέλτιστες κόνεις ως προς τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των κόκκων τους με την απόδοση της διεργασίας (Πίνακας 6.2) που είναι μεγαλύτερη, 18% για την DR3 έναντι 13,2% για τη σκόνη DR7 καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι οι βέλτιστες συνθήκες ξήρανσης με ψεκάσμο είναι αυτές που εφαρμόστηκαν στη σκόνη DR3.

Όπως προέκυψε από την μελέτη, οι σημαντικότερες παράμετροι που επέδρασαν στην ποιότητα των spray dried σωματιδίων ήταν η πίεση του αέρα του ακροφυσίου καθώς και η ταχύτητα τροφοδοσίας του αιωρήματος. Για την εργαστηριακή κλίμακα η συνταγή που οδήγησε στην παραγωγή πούδρας με τα καλύτερα μορφολογικά χαρακτηριστικά ήταν η DR3:

	Περ/τ α σε στερεά (%)	Αέρας ατομοποίησης	Ρυθμός τροφοδοσίας (gr/min)	T εισόδου / T εξόδου ( °C)	Αναρ/τήρας (%)
DR3	2,6	25	7	200/134- 159	90

#### 8.4 Μελέτη υγρού θερμικού ψεκάσμου

Ο υδροξυαπατίτης (HAP)  $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$  ως επικάλυψη σε μεταλλικά εμφυτεύματα Ti παρουσιάζει το πλεονέκτημα της πρόσδεσης με το οστό χωρίς να απορρίπτεται από τον ανθρώπινο οργανισμό λόγω της παρόμοιας χημικής του σύστασης με αυτή των οστών. Για αυτό το λόγο ο HAP έχει τα χαρακτηριστικά βιοενεργού υλικού δηλαδή έχει την δυνατότητα της οστεογένεσης σε ζωντανούς οργανισμούς (in vivo). Οι κεραμικές επικαλύψεις θερμικού ψεκάσμου χρησιμοποιούνται σε ολοένα και αυξανόμενο αριθμό διαφορετικών τεχνολογικών εφαρμογών. Έτσι την τελευταία 15ετία ερευνάται εκτενώς η

διαφοροποίηση των ιδιοτήτων μιας επικάλυψης όταν μεταβάλλεται το αρχικό μέγεθος του τροφοδοτούμενου υλικού. Ο θερμικός ψεκασμός υγρών συστημάτων έχει πολλές διαφορετικές παραμέτρους οι οποίες πρέπει να ληφθούν υπόψη και να μελετηθούν κατά τη διαδικασία παραγωγής των επικαλύψεων. Το είδος του μέσου διασποράς (νερό, αιθανόλη κλπ) και η σταθερή τροφοδοσία των αιωρημάτων, η ομοιόμορφη διασπορά τους, ο βέλτιστος χρόνος παραμονής στην φλόγα είναι κάποιες μόνο από τις επιπλέον παραμέτρους που πρέπει να μελετηθούν και να βελτιστοποιηθούν σ' αυτή την περίπτωση.

Στην συγκεκριμένη μελέτη για τις ανάγκες του υγρού θερμικού ψεκασμού με αιωρήματα εμπορικού υδροξυαπατίτη μεγάλες ποσότητες αιωρημάτων παρασκευάστηκαν σε παρτίδες των 2-4 lt προκειμένου να ικανοποιηθούν οι ανάγκες τροφοδοσίας των πειραμάτων. Αυτά στη συνέχεια τροφοδοτήθηκαν στην φλόγα του πλάσματος για την βελτιστοποίηση της ποιότητας και μικροδομής των επικαλύψεων υδροξυαπατίτη. Το υπόστρωμα που χρησιμοποιήθηκε ήταν βιοσυμβατό κράμα Ti grade 2 (Ti6V4Al). Κρίσιμες παράμετροι του υγρού θερμικού ψεκασμού μελετήθηκαν διεξοδικά: ισχύς πλάσματος (48-65 kW), απόσταση ψεκασμού (4-6,5 cm), τροφοδοσία αιωρήματος (10-32 gr/min) κλπ., έτσι ώστε η επικάλυψη που αποτίθεται πάνω στα υποστρώματα Ti να έχει βέλτιστη ποιότητα. Τα δοκίμια που επικαλύφθηκαν στη συνέχεια εγκιβωτίστηκαν και υπέστησαν λείανση με σκοπό να γίνει παρατήρηση της μικροδομής τους με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία (SEM).

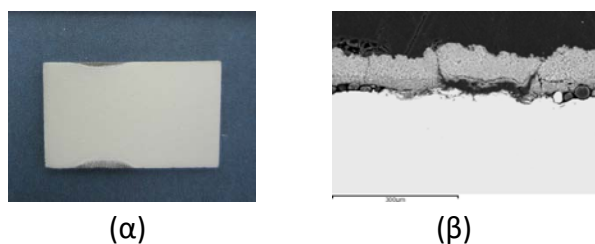
#### 8.4.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

##### 1.Αιώρημα από εμπορική σκόνη υδροξυαπατίτη Sigma Aldrich

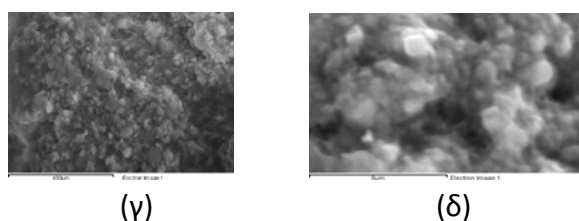
Πιο αναλυτικά, για την επικάλυψη που πραγματοποιήθηκε με 55 kW ισχύ, 4 cm απόσταση και 28,5 gr/min τροφοδοσία αιωρήματος αποτέθηκε επικάλυψη πάχους 70 μm (Σχήμα 8.30).

**Πίνακας 8.12-** Πίνακας παραμέτρων υγρού θερμικού ψεκασμού α' κύκλου με αιώρημα από εμπορική σκόνη υδροξυαπατίτη Sigma Aldrich με 15%κ.β. σε στερεά.

Παράμετρος ψεκασμού	Τιμή
<b>Ισχύς (kW)</b>	55
<b>Απόσταση ψεκασμού (cm)</b>	4
<b>Ρυθμός τροφοδοσίας (gr/min)</b>	28,5
<b>Πάχος επικάλυψης (μm)</b>	70



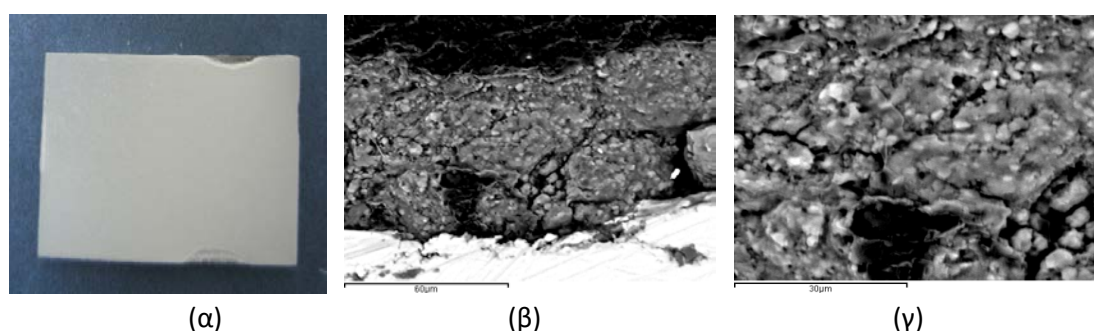
Η επικάλυψη(α) δεν έχει καλή πρόσφυση με το υπόστρωμα και υπάρχουν μικρορωγμές κάθετες προς αυτό οι οποίες είναι μη αποδεκτές(β). Στις μεγαλύτερες μεγεθύνσεις(γ), (δ) φαίνεται η ύπαρξη σωματιδίων με πολύ μικρό μέγεθος μέσα στη μάζα της επικάλυψης.



**Σχήμα 8.30-** (α)Επικαλυμμένο δοκίμιο με εμπορική σκόνη υδροξυαπατίτη Sigma Aldrich με τη μέθοδο του υγρού θερμικού ψεκασμού, (β), (δ) κάθετες τομές της ίδιας επικάλυψης σε μεγέθυνση BEI x 200 και BEI x 8000 αντίστοιχα.

**Πίνακας 8.13-** Πίνακας παραμέτρων υγρού θερμικού ψεκασμού β' κύκλου με αιώρημα από εμπορική σκόνη υδροξυαπατίτη 15% κ.β. σε στερεά με αλλαγή στο ρυθμό τροφοδοσίας και την απόσταση ψεκασμού.

Παράμετρος ψεκασμού	Τιμή
Ισχύς (kW)	55
Απόσταση ψεκασμού (cm)	5
Ρυθμός τροφοδοσίας (gr/min)	24
Πάχος επικάλυψης (μm)	63



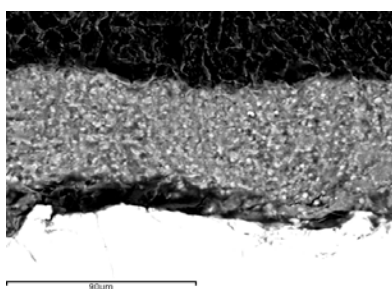
**Σχήμα 8.31-** (α) επικαλυμμένο δοκίμιο με υδροξυαπατίτη από εμπορική σκόνη Sigma Aldrich με υγρό θερμικό ψεκασμό (β), (γ)κάθετες τομές της ίδιας επικάλυψης σε μεγεθύνσεις BEI x 950 και BEI x 2000 αντίστοιχα.

Παρόμοια χαμηλή ποιότητα επικάλυψης λαμβάνεται και στην περίπτωση απόθεσης υδροξυαπατίτη με 55 kW ισχύ, 5 cm απόσταση και 24 gr/min τροφοδοσία αιωρήματος

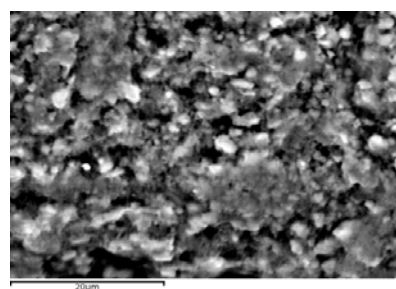
(Σχήμα 8.31) αποτέθηκε πάχος 63  $\mu\text{m}$ . Σε σύγκριση με τις συνθήκες ψεκασμού της προηγούμενης επικάλυψης είναι εμφανές ότι η αύξηση της απόστασης και η μείωση της τροφοδοσίας επιδρούν αρνητικά στην ποιότητα των επικαλύψεων που προκύπτουν. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται από την ύπαρξη μικρορωγμών και την κακή πρόσφυση στο υπόστρωμα.

**Πίνακας 8.14-** Πίνακας παραμέτρων υγρού θερμικού ψεκασμού γ' κύκλου με υδροξυαπατίτη από εμπορική σκόνη Sigma Aldrich με ρυθμό τροφοδοσίας 32,8 gr/min.

Παράμετρος ψεκασμού	Τιμή
<b>Ισχύς (kW)</b>	55
<b>Απόσταση ψεκασμού (cm)</b>	4,5
<b>Ρυθμός τροφοδοσίας (gr/min)</b>	32,8
<b>Πάχος επικάλυψης (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	55



(α)

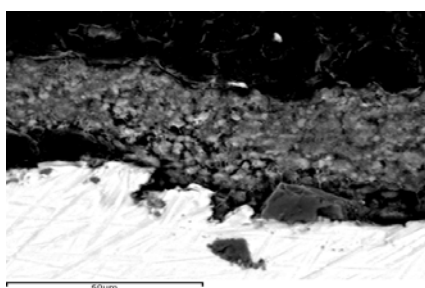


(β)

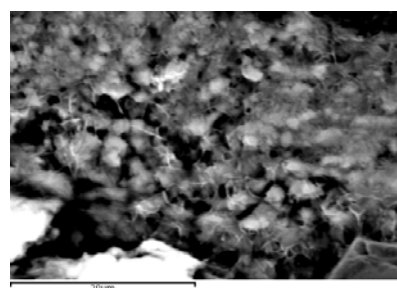
**Σχήμα 8.32-** Κάθετες τομές επικαλύψεων υδροξυαπατίτη από εμπορική σκόνη Sigma Aldrich που αποτέθηκαν με ρυθμό τροφοδοσίας 32 gr/min.

**Πίνακας 8.15-** Πίνακας παραμέτρων υγρού θερμικού ψεκασμού δ' κύκλου με εμπορική σκόνη υδροξυαπατίτη Sigma Aldrich με ρυθμό τροφοδοσίας 25,5 gr/min.

Παράμετρος ψεκασμού	Τιμή
<b>Ισχύς (kW)</b>	55
<b>Απόσταση ψεκασμού (cm)</b>	4,5
<b>Ρυθμός τροφοδοσίας (gr/min)</b>	25,5
<b>Πάχος επικάλυψης (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	37



(α)



(β)

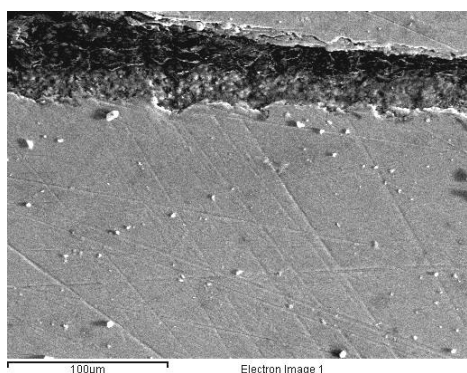
**Σχήμα 8.33**-Κάθετες τομές επικαλύψεων υδροξυαπατίτη από εμπορική σκόνη Sigma Aldrich που αποτέθηκαν με ρυθμό τροφοδοσίας 25,5 gr/min.

Παρατηρείται και στις δύο παραπάνω επικαλύψεις (Σχήμα 8.32, 8.33) πως επιδρά η μεταβολή του ρυθμού τροφοδοσίας διατηρώντας σταθερή την ισχύ και την απόσταση ψεκασμού. Για 32,8gr/min προκύπτει πάχος επικάλυψης 55μm ενώ για 25,5gr/min προκύπτει πάχος επικάλυψης 37μm. Επιπλέον σε καμία από τις δύο επικαλύψεις δεν παρατηρείται ικανοποιητική πρόσφυση στο υπόστρωμα.

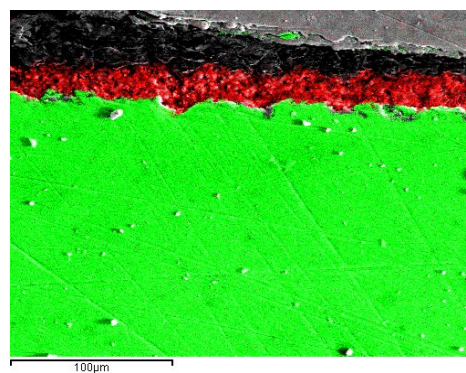
**Πίνακας 8.16**- Πίνακας παραμέτρων υγρού θερμικού ψεκασμού με υδροξυαπατίτη ε' κύκλου από εμπορική σκόνη Sigma Aldrich.

Παράμετρος ψεκασμού	Τιμή
<b>Ισχύς (kW)</b>	48
<b>Απόσταση ψεκασμού (cm)</b>	4,5
<b>Ρυθμός τροφοδοσίας (gr/min)</b>	27
<b>Πάχος επικάλυψης (μm)</b>	22

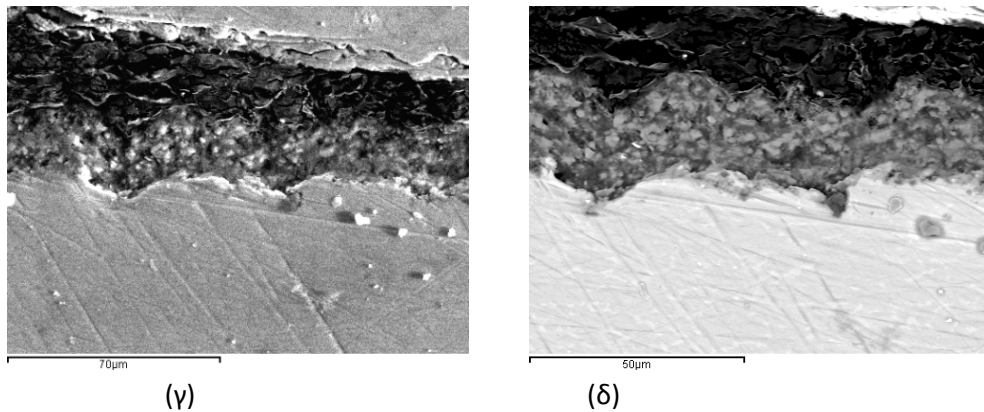
Τέλος με τις συνθήκες του παραπάνω πίνακα αποτέθηκε η βέλτιστη επικάλυψη υδροξυαπατίτη με υγρό θερμικό ψεκασμό (Σχήμα 8.34). Η μικροδομή της επικάλυψης παρουσιάζεται πολύ ομοιογενής και απαλλαγμένη από μικροδομές ενώ η πρόσφυσή της είναι εμφανώς βελτιωμένη. Η παρακάτω επεξεργασία των φωτογραφιών με το σύστημα mapping analysis επιβεβαιώνει την ύπαρξη του ασβεστίου(κόκκινο χρώμα) στη επικάλυψη του υδροξυαπατίτη πάνω στο υπόστρωμα Ti(πράσινο χρώμα).



(α)



(β)



**Σχήμα 8.34-** Κάθετες τομές επικαλύψεων υδροξυαπατίτη από εμπορική σκόνη Sigma Aldrich σε μεγεθύνσεις (α) SEI x 450, (β) SEI x 450, [Mapping Analysis, green: Ti, red: Ca], (γ) SEI x 850, (δ) SEI x 1200.

Οι επιλεγόμενες κάθε φορά συνθήκες ψεκασμού είχαν επίδραση στην μορφολογία της αποτιθέμενης επικάλυψης ως προς την τραχύτητα που είχε. Έτσι η μέτρηση του προφίλ της επιφάνειας με προφιλόμετρο ακίδας HOMMELTESTER T1000 έδωσε τα αποτελέσματα που φαίνονται στον παρακάτω πίνακα. Φαίνεται ότι η μεταβολή ορισμένων παραμέτρων θερμικού ψεκασμού όπως η επιβαλλόμενη ισχύς και ο ρυθμός ροής του αερίου ατομοποίησης μεταβάλλουν την τραχύτητα της επιφάνειας.

**Πίνακας 8.17-** Τραχύτητα επιφάνειας των as-sprayed επικαλύψεων υδροξυαπατίτη με την τεχνική του υγρού θερμικού ψεκασμού (SPS).

	Αέριο ατομοποίησης 12 slpm, ισχύς 60 kW	Αέριο ατομοποίησης 15 slpm, ισχύς 60 kW	Αέριο ατομοποίησης 12 slpm, ισχύς 65,8 kW
<b>Ra (μm)</b>	10,96	5,62	2,14

## 2. Αιωρήματα υδροξυαπατίτη που έχουν παρασκευαστεί με τη μέθοδο της καταβύθισης

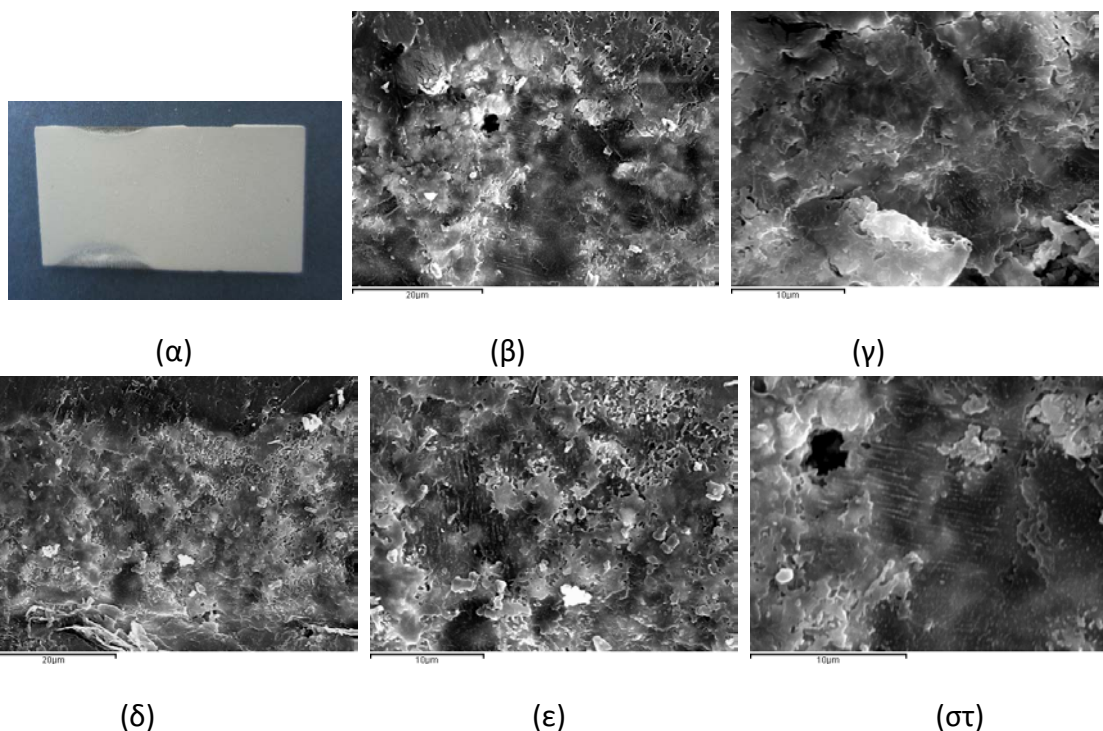
Είναι αξιοσημείωτο να αναφερθεί ότι τα εν λόγω αιωρήματα έχουν πολύ μικρή περιεκτικότητα σε στερεά (2,04% κ.β) πράγμα που σημαίνει ότι αρκετή από τη θερμική ενέργεια που λαμβάνουν τα σταγονίδια κατά την πτήση τους μέσα στη φλόγα του πλάσματος και πριν την πρόσπτωσή τους στο υπόστρωμα καταναλώνεται στην εξάτμιση του διαλύτη (νερό στην περίπτωση μας) και στη συνέχεια στην θέρμανση και τελικά τήξη των σωματιδίων του υδροξυαπατίτη. Αυτό οδήγησε στην χρήση υψηλότερου εύρους ισχύος κατά την βελτιστοποίηση.



Για τη δημιουργία αυτού του τύπου των επικαλύψεων μεγάλες ποσότητες αιωρημάτων παρασκευάστηκαν σε παρτίδες του 1 L κατά τη διάρκεια των θερμικών ψεκασμών προκειμένου να ικανοποιηθούν οι ανάγκες τροφοδοσίας των πειραμάτων. Αυτά στη συνέχεια τροφοδοτήθηκαν στην φλόγα του πλάσματος για την βελτιστοποίηση της ποιότητας και μικροδομής των επικαλύψεων υδροξυαπατίτη. Κρίσιμες παράμετροι του υγρού θερμικού ψεκασμού (SPS) μελετήθηκαν διεξοδικά:

- ισχύς πλάσματος (50-61 kW)
- απόσταση ψεκασμού (4-5 cm)
- τροφοδοσία αιωρήματος (20-32 gr/min)

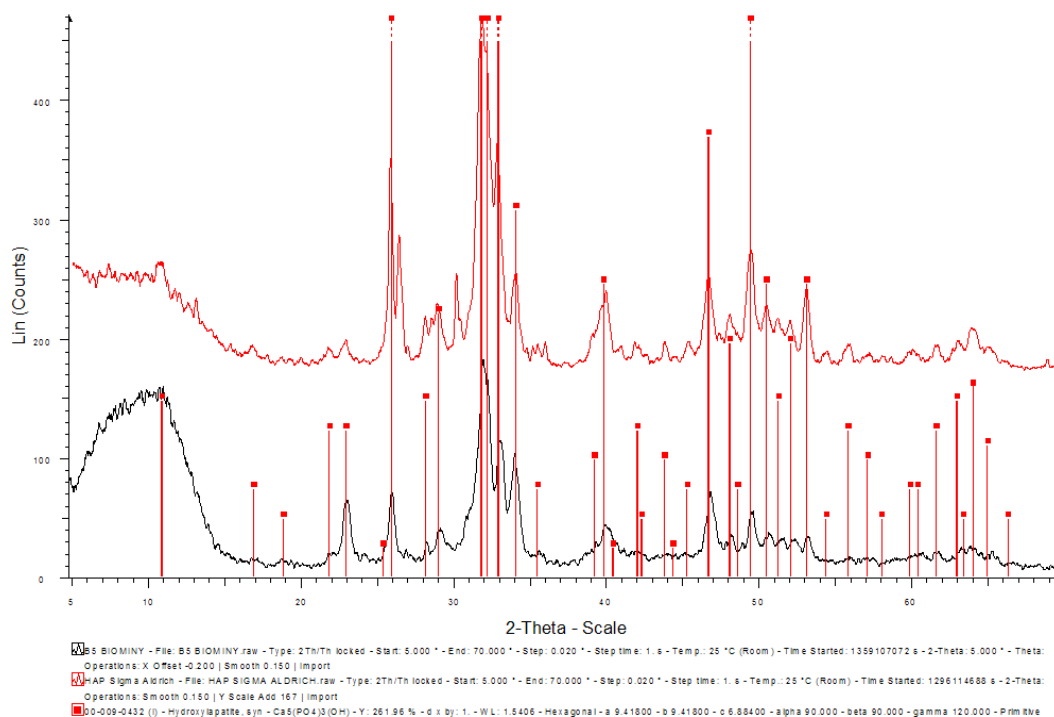
Στο σχήμα που ακολουθεί φαίνεται η κάθετη τομή της βελτιστοποιημένης επικάλυψης με υλικό τροφοδοσίας το αιώρημα νανο-υδροξυαπατίτη που αναπτύχθηκε στην EBETAM. Είναι προφανές από τις μικρογραφίες ότι τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των επικαλύψεων αυτών είναι διαφορετικά από αυτά των αιωρημάτων εμπορικού υδροξυαπατίτη λόγω της ύπαρξης νάνο-σωματιδίων. Η επικάλυψη εμφανίζεται πολύ ομοιόμορφη με διάσπαρτους πόρους της τάξης των λίγων μικρομέτρων με ελάχιστη ύπαρξη μικρορωγμών.



**Σχήμα 8.35-** Κάθετες τομές επικαλύψεων υδροξυαπατίτη από αιώρημα SYN4 που αποτέθηκαν με 61 kW ισχύ, απόσταση ψεκασμού 4,5 cm και ρυθμό τροφοδοσίας 27 gr/min σε μεγεθύνσεις (β)SEI x 2300, (γ)SEI x 4000, (δ)SEI x 2200, (ε)SEI x 4000, (στ)SEI x 5500.

#### 8.4.2 Περιθλασιμετρία ακτίνων Χ(XRD)

Η κρυσταλλική σύσταση και η καθαρότητα της φάσης της επικάλυψης που δημιουργήθηκε από το αιώρημα εμπορικής σκόνης υδροξυαπατίτη μελετήθηκε επίσης με περίθλαση ακτίνων Χ (Σχήμα 8.36). Η ταυτοποίηση της φάσης πραγματοποιήθηκε με σύγκριση του φάσματος της επικάλυψης με αυτό του καθαρού υδροξυαπατίτη (JCPDS 09-0432). Αρχικά παρατηρείται ότι το φάσμα της επικάλυψης παρουσιάζει τις χαρακτηριστικές κορυφές του καθαρού υδροξυαπατίτη οι οποίες ωστόσο απεικονίζονται με μεγαλύτερο εύρος και λιγότερο οξείες. Επιπλέον το υλικό το οποίο αποτίθεται στο υπόστρωμα περιέχει άμορφο υλικό γεγονός που βάση της βιβλιογραφίας [53] να οφείλεται στην ταχύτατη στερεοποίηση της επικάλυψης λόγω του πολύ υψηλού ρυθμού ψύξης της άρα και την απουσία χρόνου για την καλή κρυστάλλωση του υλικού. Συγκρίνοντας το φάσμα XRD της επικάλυψης με το αντίστοιχο της εμπορικής σκόνης υδροξυαπατίτη παρατηρείται ότι στο φάσμα της επικάλυψης δεν ταυτοποιείται η πρόδρομη φάση του όξινου φωσφορικού ασβεστίου (μονετίτης). Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι η υψηλή θερμοκρασία της φλόγας του πλάσματος συνετέλεσε στην ολοκλήρωση της δημιουργίας της φάσης καθαρού υδροξυαπατίτη και αποσύνθεση της πρόδρομης φάσης του μονετίτη, γεγονός που επιβεβαιώνεται και από τη βιβλιογραφία[53].



**Σχήμα 8.36** – Φάσμα XRD της επικάλυψης σε δοκίμιο τιτανίου Ti6Al4V με αιώρημα από εμπορική σκόνη υδροξυαπατίτη Sigma Aldrich.

## 9. Συμπεράσματα και προτάσεις για συνέχιση της έρευνας

### 9.1 Κύρια συμπεράσματα

Προκειμένου για την δημιουργία βιοενεργών επικαλύψεων υδροξυαπατίτη σε βιοσυμβατά υποστρώματα κράματος Ti grade 2 (Ti6V4Al) χρησιμοποιήθηκε η τεχνική του υγρού θερμικού ψεκασμού. Με την τεχνική αυτή είναι δυνατή η χρήση υπέρλεπτων νανοϋλικών.

Η μελέτη ανάπτυξης και σταθεροποίησης αιωρημάτων από σκόνη εμπορικού υδροξυαπατίτη έδειξε ότι αιωρήματα με περιεκτικότητα 15% κ.β σε στερεά με προσθήκη 1% διασπορέα είναι τα βέλτιστα για χρήση ως υλικά τροφοδοσίας στον υγρό θερμικό ψεκασμό.

Η μελέτη σύνθεσης νανοκρυσταλλικών αιωρημάτων υδροξυαπατίτη με τη μέθοδο της καταβύθισης έδειξε ότι αιωρήματα που παρασκευάστηκαν με ρυθμό προσθήκης διαλύματος ορθοφωσφορικού οξέως 50 ml/min σε θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι τα πλέον κατάλληλα για χρήση ως υλικά τροφοδοσίας στον υγρό θερμικό ψεκασμό.

Πραγματοποιήθηκε μελέτη βελτιστοποίησης των παραμέτρων θερμικού ψεκασμού τόσο για επικαλύψεις υδροξυαπατίτη από εμπορική σκόνη όσο και από νανοκρυσταλλικά αιωρήματα η σύνθεση των οποίων έγινε κατά τη διάρκεια της μελέτης αυτής. Και στις δυο περιπτώσεις οι αποτιθέμενες επικαλύψεις αποτελούνταν μόνο από τη φάση του υδροξυαπατίτη και είχαν επιφανειακή τραχύτητα κατάλληλη για την ανάπτυξη κυττάρων στην μελέτη βιοσυμβατότητας που ακολούθησε.

### 9.2 Προτάσεις για συνέχιση της έρευνας

Στη συνέχεια παρατίθενται προτάσεις για τη συνέχιση της έρευνας στο πεδίο των επικαλύψεων, ως προϊόν παρατηρήσεων και επιστημόνων που προέκυψαν μέσα από την μελέτη που πραγματοποιήθηκε για τη συγκεκριμένη εργασία :

- Προτείνεται η σταθεροποίηση αιωρημάτων από εμπορική σκόνη υδροξυαπατίτη με μεγαλύτερη %κ.β. περιεκτικότητα σε στερεά και η χρήση τους ως υλικά τροφοδοσίας για την απόθεση επικαλύψεων με τη μέθοδο του υγρού θερμικού ψεκασμού με απώτερο στόχο την πιθανή αύξηση της απόδοσης της διεργασίας.
- Προτείνεται η μελέτη σύνθεσης νανοκρυσταλλικών αιωρημάτων υδροξυαπατίτη με διαφορετικούς ρυθμούς προσθήκης του διαλύματος ορθοφωσφορικού οξέος και σε θερμοκρασίες υψηλότερες από αυτή του περιβάλλοντος αναμένοντας τη δημιουργία αιωρημάτων με μικρότερο μέγεθος κόκκου και ακόμα καλύτερη κρυστάλλωση.
- Ως το επόμενο βήμα της μελέτης ξήρανσης δια ψεκασμού, είναι επιθυμητή η παραγωγή, σε πιλοτική κλίμακα, ποσοτήτων σφαιρικής spray dried σκόνης

υδροξυαπατίτη (DR3) ώστε να χρησιμοποιηθεί σαν υλικό τροφοδοσίας για τη απόθεση επικαλύψεων με ατμοσφαιρικό ψεκασμό ξηρής τροφοδοσίας και σύγκρισή τους με αυτές που προκύπτουν από τη χρήση του ναοκρυσταλλικού αιωρήματος υδροξυαπατίτη με τη μέθοδο του υγρού θερμικού ψεκασμού.

- Προτείνεται ακόμα η περαιτέρω μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων των παραγόμενων επικαλύψεων καθώς και η διενέργεια πειραμάτων βιο- και αιμοσυμβατότητας.

## 10. Βιβλιογραφικές αναφορές

- [1] Joon B. Park, Roderic S. Lakes (auth.)-Biomaterials-Springer New York (2007)
- [2] Boretos J.W, Eden M (1984), Contemporary Biomaterials, Material and Host Response, Clinical Applications, New Technology and Legal Aspects. Noyes Publications, Park Ridge, NJ, pp. 232–233
- [3] Meyers M.A., Chen P.-Y.-Biological Materials Science\_ Biological Materials, Bioinspired Materials, and Biomaterials-CUP (2014)
- [4] Εθνικό Μετσόβειο Πολυτεχνείο, Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών, Τομέας Φυσικής, Σημειώσεις Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας
- [5] Μαρία Οξενκιούν – Πετροπούλου, “Φασματομετρικές Μέθοδοι Β’ Έκδοση”, Εκδόσεις Συμμετρία
- [6] Χρήστος Τράπαλης, Εισαγωγή στα Βιοϋλικά, Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος
- [7] Βασιλική Α. Βάου, Μεταπτυχιακή εργασία, Μελέτη του μηχανισμού βιομιμητικής σύνθεσης υδροξυαπατίτη παρουσία βιομορίων, Αθήνα 2012
- [8] Δέσποινα Μπρασινίκα, Διδακτορική Διατριβή, Βιομιμητική ανάπτυξη σύνθετων βιοκεραμικών νανοϋδροξυαπατίτη – βιοπολυμερών με ελεγχόμενες ιδιότητες για βιολογικές εφαρμογές, Αθήνα 2015
- [9] K. de Groot, “Bioceramics consisting of calcium phosphate salts”, Biomaterials, 1980, 1,(1), 47-50
- [10] H. Tagai & H. Aoki , “Preparation of synthetic Hydroxyapatite and sintering of apatite ceramics: Mechanical properties of biomaterials”, Chapter 39, edited by G. W. Hastings and D. F. Williams (John Wiley & Sons Ltd, 1987) p. 213.
- [11] Nicholson J.W (2002), The chemistry of medical and dental materials. Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK
- [12] Hydroxyapatite nanoparticles: A review of preparation methodologies, M.P. Ferraz , F.J. Monteiro, C.M. Manuel, Journal of Applied Biomaterials & Biomechanics, 2004 ; 2 :74-80
- [13] Agrawal C.M., Ong J.L., Appleford M.R., Mani G.-Introduction to Biomaterials\_ Basic Theory with Engineering Applications-CUP (2013)
- [14] E. Bouyer, F. Gitzhofer, M.I. Boulos, Morphological study of Hydroxyapatite nanocrystal suspension, Plasma Technology Research Center (CRTP), Department of

Chemical Engineering, Applied Science Faculty, Université de Sherbrooke; Sherbrooke, (Québec) Canada, J1K 2R1

[15] Hydroxyapatite Synthesis Methodologies: An Overview, Amit Kumar Nayak\*, Seemanta Institute of Pharmaceutical Sciences, Jharpokharia, Mayurbhanj-757086, Orissa, India

[16] Γούλα Αθανασία, Διδακτορική Διατριβή, Εφαρμογή της τεχνικής spray drying στην ξήρανση υγρών τροφίμων πολτού ντομάτας, Θεσσαλονίκη 2004

[17] Masters K., 1979, "Spray Drying Handbook" (3<sup>rd</sup> edition), Halsted Press, New York

[18] Filkova L. & Cedik P., 1984, "Nozzle atomization in spray drying", In A.S. Mujumdar (Ed.), Advances in drying, Hemisphere Publishing Company, New York

[19] Filkova L. & Mujumdar A.S., 1995, "Industrial Spray Drying System", In A.S. Mujumdar (Ed.) Handbook of Industrial Drying (2<sup>nd</sup> edition), Marcel Dekker, New York

[20] Strumillo C. & Kundra T., 1986, "Drying : Principles, Applications and Design", Gordon & Breach Science Publishers, New York

[21] Spicer A., 1974, "Advances in Preconcentration and Dehydration of Foods, John Wiley & Sons, New York

[22] Van Arsdel W.B., Copley M.J. & Morgan A.I. 1973, Food Dehydration, AVI Publishing Company, Westport, Connecticut

[23] Cook E.M, 1991, Process Drying Practice, McGraw – Hill, New York

[24] [http:// www.aveka.com/fine-emulsions-droplet-size-control.html](http://www.aveka.com/fine-emulsions-droplet-size-control.html)

[25] [http:// powderinfonews.com/tema-artikler/advanced-powder-analyses/](http://powderinfonews.com/tema-artikler/advanced-powder-analyses/)

[26] [http:// www.ntu.edu.sg/home/kunnong/research/default.html](http://www.ntu.edu.sg/home/kunnong/research/default.html)

[27] Pierre L. Fauchais, Joachim V.R. Heberlein, Maher I. Boulos (auth.)-Thermal Spray Fundamentals\_ From Powder to Part-Springer US (2014)

[28] Κωστούλα Ι. Τριάντου, Διδακτορική Διατριβή, Μελέτη απλών και σύνθετων επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού : μικροδομή, μηχανισμός συναπόθεσης, τριβολογία και αντοχή σε διάβρωση, Αθήνα 2012

[29] Lech Pawlowski, The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings, Wiley , Chichester, 2008

[30] [http://www.tungsten-powder.com/Molten\\_Metal\\_Flame\\_Spray.html](http://www.tungsten-powder.com/Molten_Metal_Flame_Spray.html)

[31] <http://www.syntheticcoatings.ie/Page.asp?PageID=9>

[32] Gordon England, Thermal Spray Coatings, Independent Metallurgist and Consultant to the Thermal Spray Coating Industry, Kingfishers, Folly Lane North, Upper Hale, Farnham, Surrey, GU9 OHU, England

- [33] Λιτσαρδάκης Γ., περίθλαση Ακτίνων Χ – Σημειώσεις για το μάθημα Β.3.2, Διατμηματικό Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών, Β΄ Έκδοση, Θεσσαλονίκη 2004
- [34] McLaughlin M et al., 2003, Particle Size Analysis – When to use the Fraunhofer Approximation versus the Mie Theory, DDS – Analytical Development, Pantheon Inc.
- [35] ISO 13320, (1999), - Particle Size Analysis – Laser Diffraction Methods : Part 1 : General Principles, International Standards Organisation
- [36] Thorpe 1993, M.L. Thorpe, Thermal spray : Industry in transition, Adv. Materials Process, vol.143(5), 1993, pp 50-56
- [37] Χασεκίογλου Ν. Αθανάσιος, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Αξιοποίηση στερεού υπολείμματος αποβλήτων ελαιουργείων με ξήρανση ψεκασμού (spray drying), Θεσσαλονίκη 2014
- [38] Operation Manual, Mini Spray Dryer B – 290, Buchi, Version 6
- [39] Kalita, S. J., Bhardwaj, A. & Bhatt, H. A. (2007). Nanocrystalline calcium phosphate ceramics in biomedical engineering. *Materials Science & Engineering C - Biomimetic and Supramolecular Systems*, 27, 3, pp. 441-449
- [40] P. Baláz, *Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2008
- [41] Ανάπτυξη βιοενεργών επικαλύψεων υδροξυαπατίτη με διάφορες τεχνικές θερμικού ψεκασμού. Η. Γεωργιόπουλος, Π. Ιωάννου, Ζ. Τατούδη, Ε. Σίττας, Μ. Βαρδαβουλίας, Σ. Δερμενούδης, Γ. Μηχανετζής, Κ. Ανδρεούλη, Ι. Μισιρλής
- [42] S. Amada and T. Hirose, "Influence of grit blasting pre-treatment on the adhesion strength of plasma sprayed coatings: fractal analysis of roughness", *Surface and Coatings Technology*, vol. 102, pp. 132-137, 4/1. 1998
- [43] S. Dyshlovenko, L. Pawlowski, P. Roussel, D. Murano and A. Le Maguer, "Relationship between plasma spray operational parameters and microstructure of hydroxyapatite coatings and powder particles sprayed into water," *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, Issues 12-13, 31 March 2006, pp. 3845-3855
- [44] Beevers CA, McIntyre DB (1946), The atomic structure of fluorapatite and its relation to that of tooth and bone material. *Miner Mag* 27:254–257
- [45] Phosphoric acid rate addition effect in the hydroxyapatite synthesis by neutralization method, Gouveia, D. S., Bressiani, A. H. A., Bressiani, J. C. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares –IPEN – CCTM- Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – 05508-000 - São Paulo-SP, Brasil
- [46] Brady J, Humiston G., "General Chemistry – Principles and Structures" John Wiley & Sons, 4<sup>th</sup> ed. 1986

- [47] Koutsopoulos, S. et al., (2002), "Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite Crystals: A Review Study on the Analytical Methods", Wiley Periodicals, Inc
- [48] P.Luo and T.G.Nieh, Preparing Hydroxyapatite powders with controlled morphology, Lawrence Livermore National Laboratory, 7000 East Avenue
- [49] Jeffrey Brinker, George W Scherer, "Sol-gel science the physics and chemistry of sol-gel processing", 1990
- [50] Yan Jiao, Yu-Peng Lu, Gui-Yong Xiao, Wen-Hua Xu, Rui-Fu Zhu, Preparation and characterization of hollow hydroxyapatite microspheres by the centrifugal spray drying method, Key Laboratory for Liquid–Solid Structural Evolution and Processing of Materials, Ministry of Education, Shandong University, Jinan 250061, China School of Materials Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250061, China
- [51] Yi Huang, Lei Song, Tao Huang, Xiaoguang Liu, Yanfeng Xiao, YaoWu, FangWu and Zhongwei Gu, Characterization and formation mechanism of nano structured hydroxyapatite coatings deposited by the liquid precursor plasma spraying process, National Engineering Research Center for Biomaterials, Sichuan University, Chengdu 610064, People's Republic of China
- [52] Matthew J. Kohn, John Rakovan, John M. Huges, Phosphate : Geochemical, geobiological and materials importance, University of South Carolina, Columbia South Carolina, Miami University, Oxford, Ohio
- [53] K.A. Gross, C.C.Berndt, H.Herman, Amorphous phase formation in plasma – sprayed hydroxyapatite coatings, Thermal Spray Laboratory, Department of Materials Science and Engineering, State University of New York at Stony Brook, Stony Brook, Nezy York, 1997
- [54] R. Gadow, A. Killinger, N.Stiegler, Hydroxyapatite coatings for biomedical applications deposited by different thermal spray techniques, Institute for Manufacturing Technologies of Ceramic Components and Composites (IMTCCC), University of Stuttgart, Allmandring 7b, D – 70569 Stuttgart, Germany, 2010
- [55] Leszek Latka, Lech Pawlowski, Didier Chicot, Christel Pierlot, Fabrice Petit, Mechanical properties of suspension plasma sprayed hydroxyapatite coatings submitted to simulated body fluid, Surface and Coatings Technology, 2010
- [56] Rafal Tomaszek, Lech Pawlowski, Leon Gengembre, Jacky Laureyans, Agnes Le Maguer, Microstructure of suspension plasma sprayed multilayer coatings of hydroxyapatite and titanium oxide, Surface and Coatings Technology, 2007
- [57] R. Jaworski, L. Pawlowski, C. Pierlot, F. Roudet, S. Kozerski, and F. Petit, Recent Developments in Suspension Plasma Sprayed Titanium Oxide and Hydroxyapatite Coatings, 2009
- [58] R. Jaworski, L. Pawlowski, C. Pierlot, Suspension Plasma Sprayed Titanium Oxide and Hydroxyapatite Coatings, Thermal Spray 2009: Proceedings of the International Thermal Spray Conference, B.R. Marple, M.M. Hyland, Y.-C. Lau, C.-J. Li, R.S. Lima, G. Montavon, editors, p 156-161



[59] E. Bouyer, F. Gitzhofer, M. I. Boulos, The suspension plasma spraying of bioceramics by induction plasma, 1997

[60] Stefan Kozerski, Lech Pawlowski, Roman Jaworski, Francine Roudet, Fabrice Petit, Two zones microstructure of suspension plasma sprayed hydroxyapatite coatings, Surface and Coatings Technology, 2010

[61] Douglas L. Schulz, Robert A. Sailer, and Scott Payne, North Dakota State University, Fargo, North Dakota 58108-6050, James Leach and Ronald J. Molz, Sulzer Metco (US) Inc., Westbury, New York 11590-2724, Thin films by metal-organic precursor plasma spray, 2009