



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

Ανάπτυξη επικάλυψης Ζιρκονίας σε εμφύτευμα Τιτανίου για το ισχίο



Διπλωματική Εργασία
Παπαχρήστου Νεφέλη-Θεοδώρα
Επιβλέπουσα καθηγήτρια: Αθηνά Τσετσέκου, Καθηγήτρια

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή:

Δρ. Α. Τσετσέκου, Καθηγήτρια

Δρ. Η. Χαλικά, Καθηγήτρια

Δρ. Δ. Πάνιας, Καθηγητής

Αθήνα, 2021

Πρόλογος

Η παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Μεταλλογνωσίας του Τομέα Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών του ΕΜΠ κατά τη διάρκεια του ακαδημαϊκού έτους 2020-2021, με τίτλο «Ανάπτυξη επικάλυψης ζirkονίας σε εμφύτευμα τιτανίου για το ισχίο».

Με το πέρας της διπλωματικής μου εργασίας, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους ανθρώπους που συνέβαλαν με κάθε τρόπο στην ολοκλήρωσή της.

- Την κυρία Δρ. Τσετσέκου Αθηνά, Καθηγήτρια ΕΜΠ, επιβλέπουσα της παρούσας εργασίας, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντας μου την εργασία αυτή, για την επίβλεψη, τον πολύτιμο χρόνο της που μου προσέφερε και το ενδιαφέρον της σε όλη την διάρκεια της ενασχόλησης μου στο Εργαστήριο.
- Τα υπόλοιπα μέλη της τριμελούς μου επιτροπής, που δέχτηκαν να με τιμήσουν με την παρουσία τους στην επιτροπή αξιολόγησης της διπλωματικής μου εργασίας.
- Την Διδάκτορα Ελένη Ρούσση για την συνεργασία, την υποστήριξη της στην αντιμετώπιση των όποιων δυσκολιών και τη συνολική της βοήθεια κατά τη διεξαγωγή της διπλωματικής εργασίας, καθώς υπήρξε δίπλα μου ανά πάσα ώρα και στιγμή ανεξαρτήτως συνθηκών και δίχως την παρουσία της η εργασία δεν θα είχε την μορφή την οποία έχει τώρα.
- Όλους του συμφοιτητές μου, οι οποίοι με βοήθησαν με κάθε τρόπο τόσο στην διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας όσο και κατά τη διάρκεια των σπουδών μου στη Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών του ΕΜΠ.
- Τέλος, την οικογένειά μου και τους φίλους μου, τόσο για την αμέριστη υποστήριξη και συμπαράστασή τους κατά τη διάρκεια των σπουδών μου, όσο και για τις διακριτικές και πάντα εύστοχες συμβουλές τους.

Περίληψη

Το πεδίο των βιοϋλικών αποκτάει στις μέρες μας ολοένα και περισσότερο ενδιαφέρον, καθώς αυτά τα υλικά βελτιώνουν την ποιότητα και τη μακροζωία της ανθρώπινης ζωής. Η πρώτη και κύρια ανάγκη για την επιλογή του βιοϋλικού είναι η αποδοχή από το ανθρώπινο σώμα. Ωστόσο, τα υλικά που χρησιμοποιούνται στα εμφυτεύματα ισχίου είναι σχεδιασμένα να διατηρούν τη φέρουσα λειτουργία των ανθρώπινων οστών. Οι πιο κοινές κατηγορίες βιοϋλικών που χρησιμοποιούνται σε εμφυτεύματα ισχίου είναι τα μέταλλα, τα πολυμερή και τα κεραμικά υλικά.

Το σύγχρονο μεταλλικό υλικό που χρησιμοποιείται στο χώρο της προσθετικής ιατρικής είναι το τιτάνιο και τα κράματά του, που θεωρούνται καλώς ανεκτά από τον οστίτη ιστό. Χάρη σε αυτή την ιδιότητά του, το καθαρό τιτάνιο συχνά χρησιμοποιείται και ως πορώδης επίστρωση για τις επιφάνειες των προσθέσεων ολικής αρθροπλαστικής ισχίου. Παράλληλα, παρουσιάζει άριστη αντίσταση στη διάβρωση, που σχετίζεται άμεσα με το σχηματισμό ενός σταθερού προστατευτικού στρώματος οξειδίων, και συγκεκριμένα το σχηματισμό του TiO_2 . Από την άλλη, η ζirkονία διαθέτει υψηλή μηχανική αντοχή, θερμική σταθερότητα, είναι χημικά αδρανής και μη τοξική. Πρόκειται για ένα από τα πλέον κατάλληλα κεραμικά υλικά για βιοϊατρικές εφαρμογές, λόγω της κατάλληλης βιοσυμβατότητας και βιοδραστικότητάς της. Και τα δύο υλικά φέρουν εξαιρετικές ιδιότητες. Επομένως, ενδιαφέρον θα ήταν η παρατήρηση της μορφολογίας και των ιδιοτήτων των δοκιμίων που θα προέκυπταν από την επικάλυψη τιτανίου σε ζirkονία, με το τιτάνιο ως κυρίαρχη φάση (μήτρα) και τη ζirkονία ως ενισχυτικό μέσο.

Συγκεκριμένα, στη παρούσα μεταπτυχιακή εργασία, διερευνήθηκε η ανάπτυξη υβριδικών sol-gel επικαλύψεων Zr/Si για να πραγματοποιηθεί επικάλυψη στο δοκίμιο τιτανίου για εμφυτεύματα ισχίου. Η επικάλυψη είναι το πρώτο στρώμα και γίνεται για να υπάρξει χημική πρόσφυση διότι σε δεύτερο χρόνο από πάνω θα μπει κεραμική ζirkονία με μεγαλύτερο πάχος.

Οι επικαλύψεις που αναπτύχθηκαν αποτελούν μια προστατευτική πρώτη επίστρωση και παρουσιάζουν πολύ καλή πρόσφυση στο υπόστρωμα, πολύ καλές ιδιότητες φραγμού και ιδιότητες αυτο-ίασης. Οι επικαλύψεις αυτές, αναπτύσσονται με μια καινοτόμο και πολλά υποσχόμενη τεχνική, η οποία καταφέρνει να συνδυάσει ικανοποιητικές αποδόσεις με μια φιλικότερη στο περιβάλλον συμπεριφορά.

Η παρατήρηση της ποιότητας, της μορφολογίας και της τοπογραφίας των επικαλυμμένων δοκιμίων πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM). Τα αποτελέσματα και τα συμπεράσματα αναγράφονται στο τελευταίο κεφάλαιο.

Abstract

Nowadays, the field of biomaterials is gaining more and more interest area because these materials improve the quality and longevity of human life. The first and foremost necessity for the selection of the biomaterial is the acceptability by human body. However, the materials used in hip implants are designed to sustain the load bearing function of human bones. The most common classes of biomaterials used for hip implants are metals, polymers and ceramics.

The modern metal material used in the field of prosthetic medicine is titanium and its alloy, which are considered well tolerated by bone tissue. Thanks to this property, pure titanium is often used as a porous coating for the surfaces of total hip arthroplasty prostheses. At the same time, it has excellent resistance to corrosion, which is directly related to the formation of a stable protective layer of oxides, and in particular the formation of TiO_2 . On the other hand, zirconia has high mechanical strength, thermal stability, is chemically inert and non-toxic. It is one of the most suitable ceramic materials for biomedical applications, due to its suitable biocompatibility and bioactivity. Both of these materials have excellent properties. So, it would be interesting to observe the morphology and properties of the specimens resulting from the coating of titanium on zirconium, with the latter to constitute the reinforcement agent and titanium the matrix, were made.

In detail, the present work investigates the development of sol-gel hybrid coatings Zr/Si to be used on the titanium specimen for hip implants. This coating is the first layer and it has been made to create chemical adhesion as it will be coated by ceramic zirconia of greater thickness density in a later stage.

The coatings that have been developed function as protective first layers. They demonstrate very good adhesion to the substrate and excellent barrier properties. These coatings are based on a novel and promising method that manages to combine good performance with environmental-friendly properties.

Scanning Electron Microscopy (SEM) analyses were employed aiming at evaluating. The results are reported in the last chapter.

Πίνακας Περιεχομένων

Περιεχόμενα Πινάκων	6
Περιεχόμενα Σχημάτων	6
Περιεχόμενα Εικόνων.....	7
1.Εισαγωγή	10
1.1 Βιοϊατρική.....	10
1.2 Τομέας Βιοϋλικών	12
1.3 Ιδιότητες Βιοϋλικών	15
1.3.1 Βιοσυμβατότητα	15
1.3.2 Μηχανικές Ιδιότητες	16
1.3.2 Αποστειρωτική Ικανότητα	17
1.3.3 Χρόνος Εμφύτευσης-Μεταβολή Θερμοκρασίας	17
1.3.4 Οστεοενσωμάτωση	17
Θεωρητικό Μέρος.....	19
2.1 Εμφυτεύματα Ισχίου	19
2.2 Ιστορική Εξέλιξη Μηριαίων Προθεμάτων.....	20
2.3 Ιδιότητες Υλικών Μηριαίων Προθεμάτων	24
2.4 Υλικά Κατασκευής Μηριαίων Προθεμάτων.....	25
2.5 Μεταλλικά Υλικά	26
2.5.1 Ανοξειδωτοι Χάλυβες	28
2.5.2 Κράματα Κοβαλτίου-Χρωμίου.....	29
2.5.3 Τιτάνιο	31
2.6 Κεραμικά Υλικά	32
2.6.1 Ιδιότητες Κεραμικών Υλικών.....	34
2.6.2 Κεραμικά Οξειδία	37
2.7 Πολυμερή Υλικά	41
2.7.1 Πολυαιθυλένιο υψηλού μοριακού βάρους	42
3.1 Στοιχείο Τιτανίου (Ti).....	45
3.2 Ιστορία Τιτανίου (Ti).....	45
3.3 Πηγές και κοιτάσματα εξόρυξης τιτανίου	48
3.4Χρήσεις Τιτανίου (Ti).....	49
3.5Ιδιότητες Στοιχείου Τιτανίου (Ti)	51
3.5.1 Χημικές Ιδιότητες	52
3.5.2 Φυσικές Ιδιότητες	53

3.6 Αντοχή τιτανίου στην διάβρωση.....	54
3.6.1 Εισαγωγή.....	54
3.6.2 Αντίσταση τιτανίου στην διάβρωση	55
3.6.3 Παθητικοποίηση Τιτανίου.....	56
3.6Βιοσυμβατότητα Τιτανίου	58
3.8 Διάδοση Τάσεων	59
3.9 Μεταλλουργία Τιτανίου.....	59
3.9.1 Κατηγοριοποίηση στοιχείων κραμάτωσης.....	60
3.9.2 Μαρτενσιτικός μετασχηματισμός και φάση τύπου ω	62
3.10 Αντιδιαβρωτική Προστασία Τιτανίου	63
3.10.1 Εισαγωγή.....	63
3.10.2 Τεχνική Sol-Gel.....	64
3.10.2.1 Χημεία Sol-Gel.....	65
3.10.2.2 Ανόργανες επικαλύψεις Sol-Gel	67
3.10.2.3 Υβριδικές Επικαλύψεις Sol-Gel	68
3.10.3 Αναστολείς Διάβρωσης.....	71
3.10.4 Πλεονεκτήματα-Μειονεκτήματα τεχνικής Sol-Gel	72
3.11 Μεταλλική Επικάλυψη	73
3.11.1 Επικάλυψη με Εμβάπτιση- Dip Coating	77
5. Πειραματικό Μέρος	81
5.1 Γενικά	81
5.2 Συνθήκες πειράματος.....	81
5.3 Λείανση.....	81
5.4 Επεξεργασία με αλκαλικό διάλυμα	82
5.5 Ανάπτυξη Επικαλύψεων	84
5.6 Συνθέσεις Επικαλύψεων	85
5.7 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)	86
6. Αποτελέσματα Πειράματος	93
6.1 Μεταλλογραφικός έλεγχος με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)	93
6.1.1 Μεταλλογραφικός έλεγχος με SEM σε δοκίμια όπου δεν έχουν υποστεί την διεργασία της λείανσης και ο χρόνος εμβάπτισης ήταν 10'	93
6.1.2 Μεταλλογραφικός έλεγχος με SEM σε δοκίμια όπου δεν έχουν υποστεί την διεργασία της λείανσης και ο χρόνος εμβάπτισης ήταν 5'	95
6.1.3 Μεταλλογραφικός έλεγχος με SEM σε δοκίμια όπου έχουν υποστεί την διεργασία της λείανσης και ο χρόνος εμβάπτισης ήταν 10'	98

6.1.4 Μεταλλογραφικός έλεγχος με SEM σε δοκίμια όπου έχουν υποστεί την διεργασία της λείανσης και ο χρόνος εμβάπτισης ήταν 5'	100
6.1.5 Σύγκριση δοκιμίων που έχουν υποστεί την διεργασία της λείανσης με τα δοκίμια που δεν έχουν υποστεί	101
6.1.6 Σύγκριση δοκιμίων με βάση τον χρόνο εμβάπτισης τους	102
7. Συμπεράσματα	104
6. Βιβλιογραφική Αναφορά	106
Παραρτήματα.....	112

Περιεχόμενα Πινάκων

<i>Πίνακας 1: Εφαρμογές των μεταλλικών βιοϋλικών σε διάφορους τομείς της χειρουργικής</i>	13
<i>Πίνακας 2: Χαρακτηριστικά της βιοκεραμικής που χρησιμοποιούνται σε βιοϊατρικές εφαρμογές</i>	14
<i>Πίνακας 3: Κατηγοριοποίηση βιοϋλικών με βάση την αλληλεπίδρασή του με τον περιβάλλοντα ιστό</i>	15
<i>Πίνακας 4: Απαιτήσεις βιοϋλικών και προβλήματα που προκύπτουν από ανεπαρκείς απαιτήσεις</i>	17
<i>Πίνακας 5: Συγκριτικά χαρακτηριστικά μετάλλων στα εμφυτεύματα ισχίου</i>	27
<i>Πίνακας 6: Χημική σύσταση των κραμάτων Co-Cr</i>	30
<i>Πίνακας 7: Απαιτούμενες μηχανικές ιδιότητες για τα κράματα CoCr (American Society for Testing and Materials)</i>	30
<i>Πίνακας 8: Ειδικό μέτρο ελαστικότητας ορισμένων μετάλλων και κεραμικών.....</i>	34
<i>Πίνακας 9: Παρουσίαση ιδιοτήτων αλουμίνιας και ζirkονίας σε σύγκριση με τα κράματα κοβαλτίου-χρωμίου και τις αντίστοιχες ιδιότητες του ανθρώπινου οστού.</i>	38
<i>Πίνακας 10: Μηχανικές Ιδιότητες αδρανών κεραμικών σε αντικαταστάσεις αρθρώσεων.....</i>	39
<i>Πίνακας 11: Φυσικές και μηχανικές ιδιότητες οξειδωμένου ζirkονίου</i>	41
<i>Πίνακας 13: Χαρακτηριστικά Τιτανίου</i>	52
<i>Πίνακας 14: Χρόνοι αναγέννησης (επαναπαθητικοποίησης) της παθητικής στιβάδας ορισμένων μεταλλικών βιοϋλικών</i>	58

Περιεχόμενα Σχημάτων

<i>Σχήμα 1 :Παγκόσμια αγορά ιατρικών προϊόντων</i>	11
<i>Σχήμα 2: Διαφορετικές αλληλεπιδράσεις μοσχεύματος-ιστού και επακόλουθες αποκρίσεις τους στο σώμα του ξενιστή.....</i>	16
<i>Σχήμα 3: Χαρακτηριστικά βιοϋλικών που χρησιμοποιούνται σε ορθοπεδικές συσκευές.....</i>	18
<i>Σχήμα 4: Σύστημα διάβρωσης: Αλληλεπίδραση μεταλλικού βιοϋλικού και in vivo βιολογικού περιβάλλοντος</i>	28

Σχήμα 5: Μεταβολή του λόγου ορίου διαρροής/πυκνότητα, συναρτήσει της θερμοκρασίας, για διάφορα βιομηχανικά κράματα.....	31
Σχήμα 6: Επίδραση θερμοκρασίας στο μέτρο ελαστικότητας διαφόρων κεραμικών. Για λόγους σύγκρισης αναφέρουμε ότι ο χάλυβας έχει μέτρο ελαστικότητας περίπου 200 GPa.	34
Σχήμα 7: Επίδραση θερμοκρασίας στην αντοχή ορισμένων κεραμικών και υπερκραμάτων.....	35
Σχήμα 8: Καμπύλη ερπυσμού κεραμικού υλικού.....	36
Σχήμα 9: Μοριακή δομή του UHMWPE ($n \geq 100,000$).....	43
Σχήμα 10: Σχηματική παράσταση της μοριακής δομής του πολυαιθυλενίου διασταυρούμενων αλυσίδων, που παρουσιάζει βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες και μεγαλύτερη αντιτριβική συμπεριφορά, μειώνοντας το απαιτούμενο πάχος των παραγόμενων κοτυλιδικών κελύφων σε μια ολική αρθροπλαστική ισχίου.....	44
Σχήμα 11: Πυκνότητα τιτανίου σε σχέση με άλλα μέταλλα	53
Σχήμα 12: Μετασχηματισμός της α-φάσης σε β-φάση (Εξαγωνική κυψελίδα σε χωροκεντρωμένη βήτα κυψελίδα)	60
Σχήμα 13: Επίδραση των στοιχείων κραμάτωσης στο διάγραμμα φάσης	60
Σχήμα 14: Αντιδράσεις sol-gel	66
Σχήμα 15: Μετατατροπή δυνάμεων Van der Waals σε ομοιοπολικούς δεσμούς μεταξύ υποστρώματος και επικάλυψης Sol-Gel κατά τη ξήρανση της επίστρωσης.....	68
Σχήμα 16: Στάδια dip coating τεχνικής εναπόθεσης sol- gel επικαλύψεων	79
Σχήμα 17: Πραγματοποιούνται τα στάδια υδρόλυσης και συμπύκνωσης, όπου $R=CH_3$ (από GPTMS), και CH_3CH_2 (από TEOS).....	85

Περιεχόμενα Εικόνων

Εικόνα 1: Άρθρωση Ισχίου.....	19
Εικόνα 2: Ιστορία ολικής αντικατάστασης ισχίου	23
Εικόνα 3: Μηριαία κεφαλή και κοτυλιδικό κέλυφος μεγάλου διαμετρήματος, από κράμα CoCr	27
Εικόνα 4: Μηχανικές ιδιότητες του ανοξείδωτου χάλυβα 316L.....	29
Εικόνα 5: Στοιχειομετρική αναλογία του χάλυβα AISI 316L, DIN X2CrNiMo17132	29
Εικόνα 6: Εμφυτεύματα (κεραμικό-κεραμικό, ceramic-on-ceramic)	32
Εικόνα 7: Δείγμα Τιτανίου	45
Εικόνα 8: Κρυσταλλική ράβδος τιτανίου από την ιωδική διαδικασία	47
Εικόνα 9: Χρήση τιτανίου στην ιατρική.....	49
Εικόνα 10: Χρήση τιτανίου στην αυτοκινητοβιομηχανία.....	49
Εικόνα 11: Χρήση τιτανίου στην αεροναυπηγική	50
Εικόνα 12: Χρήση τιτανίου στην ναυπηγική	50

<i>Εικόνα 13: Παθητικοποίηση τιτανίου και σχηματισμός στρώματος υδροξυαπατίτη τόσο in vitro, όσο και in vivo στο οστόν. (HA: Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, Ca₁₀(PO₄)₅(CO₃)(OH)₂, HA τύπου A) ...</i>	57
<i>Εικόνα 14: Διάρρηξη και επαναπαθητικοποίηση της παθητικής στιβάδας</i>	57
<i>Εικόνα 15: Α άρθρωση ισχίου, Β Ολική αρθροπλαστική ισχίου.</i>	58
<i>Εικόνα 16: Τεχνική Sol-Gel και εναπόθεση επικαλύψεων</i>	67
<i>Εικόνα 17: Πορεία συμπύκνωσης του sol και η μικροδομή του gel ως παράγοντας της αναλογίας του υδατικού περιεχομένου στην υδρόλυση των σιλανών</i>	70
<i>Εικόνα 18: Εφαρμογή μεθόδου dip- coating σε βιομηχανικά πλαίσια</i>	78
<i>Εικόνα 19: Λειαντικός Τροχός</i>	81
<i>Εικόνα 20: Έξι δοκίμια τιτανίου χωρίς να έχουν υποστεί διεργασία λείανσης και έξι δοκίμια που έχουν υποστεί διεργασία λείανσης.</i>	82
<i>Εικόνα 21: Συσκευή παραγωγής υπερήχων</i>	83
<i>Εικόνα 22: Πυραντήριο</i>	83
<i>Εικόνα 23: Ανάδευση διαλύματος</i>	84
<i>Εικόνα 24: Πραγματοποίηση τέσσερων διαφορετικών σετ πειραμάτων</i>	86
<i>Εικόνα 25: Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης τύπου JEOL6380LV</i>	87
<i>Εικόνα 26: Τυπική διάταξη ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης-SEM</i>	89
<i>Εικόνα 27: Αλληλεπίδραση ηλεκτρονίων-δοκιμίου</i>	90
<i>Εικόνα 28: Εικόνες SEM επιφάνειας επικαλυμμένου δοκιμίου που δεν έχει υποστεί την διεργασία της λείανσης και ο χρόνος εμβάπτισης ήταν 10'.</i>	93
<i>Εικόνα 29: Εικόνες SEM επιφάνειας επικαλυμμένου δοκιμίου που δεν έχει υποστεί την διεργασία της λείανσης και ο χρόνος εμβάπτισης ήταν 10'.</i>	94
<i>Εικόνα 30: Α: Εικόνα SEM επιφάνειας επικαλυμμένου δοκιμίου που δεν έχει υποστεί την διεργασία της λείανσης και ο χρόνος εμβάπτισης ήταν 10', Β: Σημειακή ανάλυση EDS επιφάνειας επικαλυμμένου δοκιμίου που δεν έχει υποστεί την διεργασία της λείανσης και ο χρόνος εμβάπτισης ήταν 10.</i>	94
<i>Εικόνα 31: Εικόνες SEM επιφάνειας επικαλυμμένου δοκιμίου που δεν έχει υποστεί την διεργασία της λείανσης και ο χρόνος εμβάπτισης ήταν 5'.</i>	95
<i>Εικόνα 32: Εικόνες SEM επιφάνειας επικαλυμμένου δοκιμίου που δεν έχει υποστεί την διεργασία της λείανσης και ο χρόνος εμβάπτισης ήταν 5'.</i>	96
<i>Εικόνα 33: Α: Εικόνα SEM επιφάνειας επικαλυμμένου δοκιμίου που δεν έχει υποστεί την διεργασία της λείανσης και ο χρόνος εμβάπτισης ήταν 5', Β: Σημειακή ανάλυση EDS επιφάνειας επικαλυμμένου δοκιμίου που δεν έχει υποστεί την διεργασία της λείανσης και ο χρόνος εμβάπτισης ήταν 5'.</i>	96
<i>Εικόνα 34: Εικόνες SEM επιφάνειας επικαλυμμένου δοκιμίου που δεν έχει υποστεί την διεργασία της λείανσης και ο χρόνος εμβάπτισης ήταν 5'.</i>	97
<i>Εικόνα 35: Εικόνες SEM επιφάνειας επικαλυμμένου δοκιμίου που έχει υποστεί την διεργασία της λείανσης και ο χρόνος εμβάπτισης ήταν 10'.</i>	98

1.Εισαγωγή

1.1 Βιοϊατρική

Αναμφίβολα, τα τελευταία χρόνια, όλο και περισσότερο αυξάνεται η παρουσία μηχανικών σε κλινικούς και πειραματικούς χώρους της ιατρικής με αποτέλεσμα να βελτιώνεται όλο και περισσότερο η εφαρμογή της μηχανικής σχεδίασης στην ιατρική. Πολλά καινούρια προϊόντα, συσκευές και τεχνικές έχουν προκύψει ως εναλλακτικές λύσεις στις συμβατικές χειρουργικές και φαρμακολογικές διαδικασίες. [4]

Στις αρχές του 1900, κάποιοι ερευνητές άρχισαν να καταλαβαίνουν τα αποτελέσματα των ακτίνων X πάνω στους ανθρώπινους ιστούς και τις ηλεκτρικές ιδιότητες αυτών. Αυτές οι ανακαλύψεις επέτρεψαν στους γιατρούς να χρησιμοποιήσουν ακτίνες X για να λάβουν εικόνες των περισσότερων οργανικών συστημάτων. Οι τεχνικές ενθάρρυναν τους κατασκευαστές να αναπτύξουν μια σύγχρονη σειρά ιατρικών τεχνολογιών απεικόνισης και εξάλειψαν σχεδόν την ανάγκη για διερευνητική χειρουργική επέμβαση. Οι τεχνολογίες απεικόνισης ήταν οι πρώτες σύγχρονες εφαρμογές στις ιατρικές ανάγκες. Σήμερα, αναγνωρίζοντας και μελετώντας σημαντικές αρχές σχεδίασης, παράγονται διάφορα προϊόντα που αφορούν στη διάγνωση και τη θεραπεία σοβαρών προβλημάτων που συναντώνται στο ανθρώπινο σώμα. Μερικές από τις σύγχρονες συσκευές περιλαμβάνουν βηματοδότες καρδιάς, αντλίες έγχυσης φαρμάκων, συστήματα διάλυσης, διαγνωστικό εξοπλισμό, τεχνητά όργανα, εμφυτεύματα και συστήματα προηγμένης προσθετικής. Στην παρούσα εργασία θα γίνει λόγος για τα εμφυτεύματα ισχίου.

Οι ανθρώπινες ισχιακές αρθρώσεις, και γενικά οι αρθρώσεις των θηλαστικών, είναι εκπληκτικές από μηχανική και κατασκευαστική άποψη. Μετά την ωρίμανσή τους, καθοδηγούμενες από τον γενετικό κώδικα και βασικές λειτουργικές ανάγκες, υπερτερούν στη λειτουργία τους από όλες τις άλλες απλές μηχανικές αρθρώσεις. Είναι αυτολυπαινόμενες, κατά ένα τρόπο ιάσιμες και η λειτουργική τους διάρκεια υπερβαίνει τα 75 χρόνια. Ωστόσο, όταν καταστρέφονται από κάποιο τραυματισμό, ασθένεια ή υπερβολική χρήση, η ίαση και η αντικατάστασή τους έχει αποδειχθεί ότι είναι ένας από τους πιο προκλητικούς και ταυτόχρονα πιο ανταποδοτικούς σκοπούς της ιατρικής επιστήμης. Πάσχουσες αρθρώσεις, όπως του γόνατος και του ισχίου, είναι αυτές που ιστορικά ταλαιπώρησαν πολλούς ασθενείς, τόσο στο βάδισμα όσο και στην υποβάθμιση της κοινωνικής τους ζωής. Επιπλέον δε, δημιουργούν προβλήματα για τη γρήγορη και σωστή θεραπεία τους. [19]

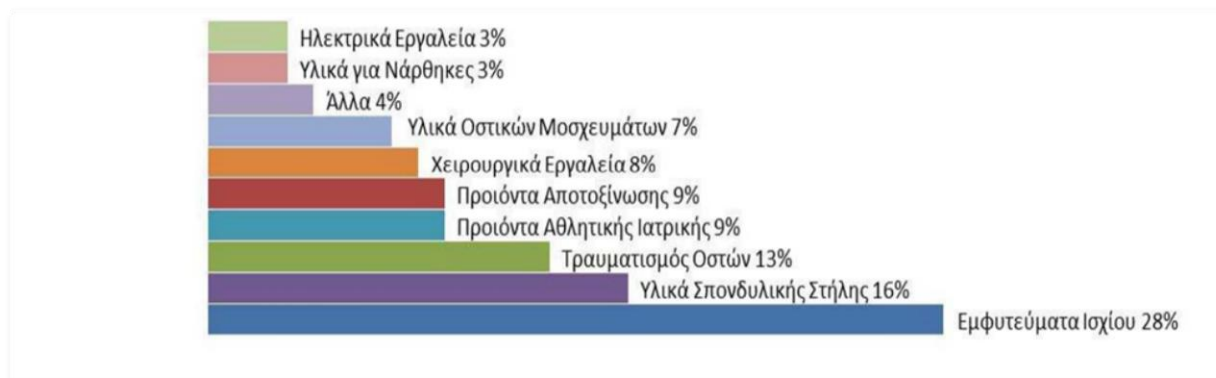
Ωστόσο, τον περασμένο αιώνα και ιδιαίτερα τις τελευταίες δεκαετίες, η ιατρική επιστήμη έχει προχωρήσει πολύ στον τομέα αυτόν. Αρκεί να σημειωθεί ότι οι επεμβάσεις για ολική ή μερική αντικατάσταση ισχίου με τεχνητά εμφυτεύματα έχουν αυξηθεί ραγδαία (περισσότερες από 400.000 επεμβάσεις κάθε χρόνο) τόσο στις ΗΠΑ, όσο και στην Ε.Ε. και στη Ρωσία. [4] Οι εξελίξεις στον τομέα των ιατρικών τεχνολογιών απεικόνισης οδήγησαν τους μηχανικούς, σε συνεργασία με επιστήμονες

που κατέχουν γνώση εμβιομηχανικής, ανθρώπινης ανατομίας και φυσιολογίας, να αναπτύξουν εμφυτεύματα ισχίου που ανταποκρίνονται στις ανάγκες των ασθενών. Όταν η πάσχουσα άρθρωση αντικατασταθεί επιτυχώς ο ασθενής δεν έχει μόνο ανακουφιστεί από τον πόνο αλλά έχει αποκατασταθεί πλήρως και η ζωή του, συχνά σε τέτοιο βαθμό που η μόνιμη παρουσία του εμφυτεύματος τελικά ξεχνιέται.

Περιπτώσεις, όπως η οστεοσύνθεση των επιμήκων οστών του σώματος, η στήριξη της σπονδυλικής στήλης, η ένωση των σπονδύλων και η αντικατάσταση των αρθρώσεων, δημιούργησαν την ανάγκη να σχεδιαστούν διάφοροι τύποι εμφυτευμάτων. Θέλοντας να ομαδοποιηθούν οι ορθοπεδικές εφαρμογές, διαχωρίζονται σε δύο κατηγορίες, στα εμφυτεύματα στήριξης σε θραύσεις οστών και στα εμφυτεύματα για αντικαταστάσεις αρθρώσεων. Τα εμφυτεύματα αντικατάστασης αρθρώσεων εκτός από την αρθροπλαστική ισχίου, χρησιμοποιούνται πλέον και στην αρθροπλαστική γονάτου, αστραγάλου, ώμου, αγκώνα, καρπού και δακτύλων με σκοπό την επαναφορά της κίνησης. [5]

Οι δαπάνες στον ιατρικό τομέα αυξάνονται διαρκώς καθώς η ζήτηση για την ιατρική περίθαλψη μεγαλώνει. Η Αμερική αντιπροσωπεύει το μεγαλύτερο μερίδιο της αγοράς με 38-43%, ενώ η ευρωπαϊκή αγορά είναι η δεύτερη μεγαλύτερη με 30-34% και ακολουθούν η Ιαπωνία και ο υπόλοιπος κόσμος. Παράγοντας που εξηγεί τις αυξήσεις των δαπανών φαίνεται να είναι η άνοδος του ορίου ηλικίας και της προσδοκίας των ανθρώπων για μια καλύτερη ποιότητα ζωής. Το γεγονός αυτό, προωθεί την ανάπτυξη νέων τεχνολογιών, προϊόντων και υπηρεσιών για την κάλυψη των τρεχουσών και μελλοντικών αναγκών. [10], [11]

Τα εμφυτεύματα αρθρώσεων βρίσκονται στην κορυφή της παγκόσμιας αγοράς ιατρικών συσκευών με 28%, καθώς κατέχουν το μεγαλύτερο μερίδιο στον τομέα της μυοσκελετικής αναδιαμόρφωσης, ενώ ακολουθούν τα προϊόντα της σπονδυλικής στήλης και των τραυματισμών των οστών με 16% και 13%, αντίστοιχα.



Σχήμα 1 :Παγκόσμια αγορά ιατρικών προϊόντων [55]

1.2 Τομέας Βιοϋλικών

Ο τομέας των βιοϋλικών απέκτησε τη δέουσα αναγνώρισή του μετά την πρώτη συνάντηση που πραγματοποιήθηκε για τα βιοϋλικά στο Πανεπιστήμιο Clemson της Νότιας Καρολίνας το 1969 και συνεχίζει να λαμβάνει σημαντική προσοχή από τότε. [4]

Τα βιοϋλικά είναι τεχνητά ή φυσικά υλικά, τα οποία είναι ικανά να λειτουργούν σε επαφή με τους ιστούς του ανθρώπινου σώματος με ελάχιστες ανεπιθύμητες παρενέργειες, και με μηδαμινό κίνδυνο απόρριψης από τον οργανισμό αφού αυτά χρησιμοποιούνται στην κατασκευή δομών ή εμφυτευμάτων, για να αντικαταστήσουν τη χαμένη ή ασθενή βιολογική δομή, μορφή και λειτουργία.

Τα βιοϋλικά, τα οποία μπορούν να είναι μέταλλα, πολυμερή, κεραμικά ή σύνθετα, εισάγονται προσωρινά ή μόνιμα εντός του ανθρώπινου σώματος.

Εκτιμήσεις πάνω στην ορθή επιλογή των βιοϋλικών και τη βιοσυμβατότητα είναι χρήσιμες για τη βελτίωση ή δημιουργία νέων συστημάτων, γι αυτό και η τεχνολογία και η επιστήμη των βιοϋλικών ασχολείται με τις φυσικές ιδιότητες των υλικών και των αλληλεπιδράσεών τους με το βιολογικό περιβάλλον.

Τα μεταλλικά βιοϋλικά είναι τα παλαιότερα βιοϋλικά που έχουν χρησιμοποιηθεί τόσο για την αποκατάσταση της μερικής νωδότητας, όσο και στη χειρουργική αντιμετώπιση οστικών βλαβών και συνεχίζουν να χρησιμοποιούνται αδιάλειπτα μέχρι τις ημέρες μας. Τα μεταλλικά εμφυτεύματα χρησιμοποιήθηκαν αρχικά στην ορθοπαιδική και οδοντιατρική, λόγω της σκληρότητας και της αντοχής που εμφανίζουν σε μηχανικές καταπονήσεις. Επειδή η πρόσβαση στα οστά του προσώπου και στα δόντια ήταν άμεσα προσιτή, οι επιστήμονες μπορούσαν να παρακολουθούν το αποτέλεσμα. Ταυτόχρονα, είναι δυνατή και η διατήρηση καλών αντισηπτικών συνθηκών. Οι φυσικές ιδιότητες των μετάλλων, όπως η μηχανική αντοχή, η σχετικά εύκολη κατεργασία και μορφοποίησή τους, π.χ. χύτευση, σφυρηλάτηση, ολκιμότητα, ελατότητα κ.ά, μαζί με την ηλεκτρική αγωγιμότητα, τα κατέστησε περισσότερο εύχρηστα. Οι ιδιότητες αυτές οφείλονται στον μεταλλικό δεσμό που επικρατεί στα μέταλλα και τα ευκίνητα ηλεκτρόνια τα οποία διαθέτουν.

Σήμερα, τα μεταλλικά βιοϋλικά βρίσκουν ευρεία εφαρμογή σε διάφορα μέρη του ανθρώπινου σώματος ως τεχνητές βαλβίδες στην καρδιά, στεντ στα αιμοφόρα αγγεία, εμφυτεύματα αντικατάστασης στους ώμους, τα γόνατα, τους γοφούς, τους αγκώνες, τα αυτιά και τις ορθοδοντικές δομές. Χρησιμοποιείται, επίσης, ως καρδιακός προσομοιωτής και για ανακατασκευή του ουροποιητικού συστήματος. Μεταξύ όλων αυτών, ο αριθμός των εμφυτευμάτων που χρησιμοποιούνται για αντικατάσταση σπονδυλικής στήλης, ισχίου και γόνατος είναι εξαιρετικά υψηλός.

<i>Εφαρμογές</i>	<i>Μεταλλικά βιοϋλικά</i>
Ορθοπαιδική και Γναθοπροσωπική χειρουργική	Βίδες, πλάκες, σύρματα, ήλοι και κοχλίες για την αποκατάσταση οστικών ελλειμμάτων και καταγμάτων, αρθροπλαστικές ισχίου, γόνατος κ.ά.
Οδοντιατρική	Οδοντικά εμφυτεύματα, προσθετικές εργασίες, ορθοδοντικά σύρματα, οδοντιατρικό αμάλγαμα
Ωτορινολαρυγγολογία (ΩΡΛ)	Κοχλιακά εμφυτεύματα
Νευροχειρουργική	Ηλεκτρόδια στην εν τω βάθει εγκεφαλική διέγερση.
Καρδιοχειρουργική, επεμβατική καρδιολογία, αγγειοχειρουργική, κ	Ενδαγγειακές προθέσεις (stents), μηχανικές βαλβίδες, καρδιακός βηματοδότης.
Ενδοουρολογία	Ουρητηρικών προθέσεων (stents).

Πίνακας 1: Εφαρμογές των μεταλλικών βιοϋλικών σε διάφορους τομείς της χειρουργικής [55]

Οι ανθρώπινες αρθρώσεις πάσχουν από εκφυλιστικές ασθένειες που οδηγούν σε υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων του οστού λόγω υπερβολικής φόρτωσης ή απουσίας φυσιολογικής βιολογικής αυτοθεραπείας. Έχει εκτιμηθεί ότι το 90% του πληθυσμού, κυρίως άνω των 40 ετών, πάσχει από τέτοιου είδους εκφυλιστικές ασθένειες και γενικά, οι μυοσκελετικές διαταραχές αποτελούν το πιο διαδεδομένο πρόβλημα της ανθρώπινης υγείας. [4]

Τα τεχνητά βιοϋλικά είναι οι λύσεις για αυτά τα προβλήματα, καθώς η χειρουργική εμφύτευση αυτών των τεχνητών βιοϋλικών κατάλληλων σχημάτων βοηθά στην αποκατάσταση της λειτουργίας των κατά τα άλλα λειτουργικά συμβιβασμένων δομών. Επομένως, ένας από τους βασικούς στόχους της επιστήμης είναι η δημιουργία τεχνητών βιοϋλικών για τη χρήση τους ως εμφυτεύματα, γι αυτό η έρευνα και η ανάπτυξη έχει κατευθυνθεί προς την σύνθεση νέων υλικών, τον χαρακτηρισμό τους, τη δοκιμή και τις αντιδράσεις μεταξύ του υλικού και του ανθρώπινου σώματος με απώτερο σκοπο τη μακροχρόνια παραμονή τους στον οργανισμό. Όταν ένα συνθετικό υλικό τοποθετείται μέσα στο ανθρώπινο σώμα, ο ιστός αντιδρά απέναντι στο μόσχευμα με ποικίλους τρόπους ανάλογα με τον τύπο του υλικού. Ο μηχανισμός αλληλεπίδρασης του ιστού με το υλικό εξαρτάται από την αντίδραση του ιστού στην επιφάνεια του μοσχεύματος.

Γενικά, τα βιοϊατρικά υλικά μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες ανάλογα με την απόκριση του ιστού:

➤ Τα Βιοαδρανή (bioinert)

Πρόκειται για υλικά που όταν εισαχθούν στον ανθρώπινο οργανισμό, δε μεταβάλλουν την ισοροπία αυτού, καθώς παρουσιάζουν ελάχιστη αλληλεπίδραση με τον περιβάλλοντα ιστό.

Συνήθως ο οργανισμός τα απομονώνει σε μια κάψουλα συνδετικού ιστού. Σε αυτήν την κατηγορία εντάσσονται οι ανοξείδωτοι χάλυβες, το τιτάνιο, η αλούμινα, η μερικώς σταθεροποιημένη ζirkονία, το υψηλού μοριακού βάρους πολυαιθυλένιο, κ.α.

➤ Τα Βιοενεργά (bioactive)

Η βιοενεργότητα αναφέρεται σε υλικά, τα οποία όταν τοποθετηθούν στο ανθρώπινο σώμα αλληλεπιδρούν με τα περιβάλλοντα οστά και σε μερικές περιπτώσεις, ακόμα και με τους μαλακούς ιστούς. Αυτό συμβαίνει μέσω μιας χρονικά εξαρτημένης κινητικής τροποποίησης της επιφάνειας, που προκαλείται από την εμφύτευσή τους μέσα στο οστό. Μια αντίδραση ιονεναλλαγής, μεταξύ του βιοενεργού ενθέματος και των υγρών του σώματος που το περιβάλλουν, έχει σαν αποτέλεσμα τον σχηματισμό μιας στοιβάδας ενεργού ανθρακικού απατίτη (CHAp) πάνω στο μόσχευμα, η οποία είναι χημικά και κρυσταλλογραφικά ισοδύναμη με τη μεταλλική φάση του οστού. Παραδείγματα τέτοιων υλικών είναι οι συνθετικοί υδροξυαπατίτες $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$, βιοϋαλοι, κ.α. Τα υλικά αυτά θεωρούνταν πως θα έδιναν την απάντηση στα προβλήματα επισκευής των βιοϊατρικών ενθεμάτων, πρακτικά όμως δε χρησιμοποιούνται ως ορθοπεδικά ενθέματα, ενώ η χρήση τους στην οδοντιατρική είναι περιορισμένη καθώς παρουσιάζουν μικρή αντίσταση στη διάβρωση με ρωγμές.

➤ Βιοαπορροφήσιμα (bioresorbable, bioabsorbable)

Σε αυτήν την κατηγορία ανήκουν τα υλικά τα οποία μετά την εισαγωγή τους στον ανθρώπινο οργανισμό διαλύονται και αντικαθίστανται σταδιακά από αυξανόμενο ιστό, π.χ. οστέινο. Τέτοια υλικά είναι το φωσφορικό τριασβέστιο $[Ca_3(PO_4)_2]$, συμπολυμερή πολυγλυκολικού και πολυγαλακτικού οξέος, κ.λπ. [19]

Types of bioceramics	Material	Property					Applications
		Density (g/cm ³)	Hardness (HV)	Tensile strength (GPa)	Compressive strength (MPa)	Fracture toughness (MPa·m ^{1/2})	
Bioinert	Al ₂ O ₃	>3.97	1800-2000	250-300	4000	4-5	Femoral head implants
	ZrO ₂	6.53	1400	330	2000	10	Endosseous implants
	Y-TZP	6.05	1200	300-400	3000-4000	6-12	Replacement of diseased or fractured part of knee, hip, shoulder, wrist, elbow, tooth etc.
	ZTA	4.40	1600-1800	414	4000	6-10	
	Mg-PSZ	5.75	1200	300-400	2000-3000	6-10	
	ZrO ₂ -3Y-TZP	6.06	1200	-	2200	8	
	ZrO ₂ -Mg-PSZ	5.74	1200	-	1600	8	
	ATZ 80% ZrO ₂ -20%	5.40	1400	-	2500	5	
	Al ₂ O ₃						
	APTZNA 75% TZP-25% Al ₂ O ₃	5.4	1300	-	-	-	
Bioactive	Zirconol 5 (YSZ)	6.13	1350	-	>2000	8	
	Hydroxyapatite (HAp)	3.1	350	-	600	0.6-1	Coating in implants
Biodegradable	Bioactive glasses	2.6	600	0.12-0.25	40-60	0.5-1	Bone grafts, bone defect fillers
	Calcium phosphate	3.05	-	0.03-0.2	20-900	<1.0	Replacement of the surrounding tissue, bone grafts

Πίνακας 2: Χαρακτηριστικά της βιοκεραμικής που χρησιμοποιούνται σε βιοϊατρικές εφαρμογές [41]

Κατηγορίες	Παραδείγματα	Σχηματισμός	Αποτελέσματα
Βιοενεργά	Πολυμερές- πολυτετραφθοροαιθυλένιο (PTFE), πολυμεθακρυλικό μεθύλιο (PMMA), Ti, Co-cr, κτλ.	Σχηματισμός λεπτού ιστού (0,1-10μm) στην επιφάνεια του υλικού εμφυτεύματος ο οποίος συνήθως δεν θα προσκολληθεί στην επιφάνεια του εμφυτεύματος.	Απόρριψη του εμφυτεύματος που οδηγεί σε αποτυχία εμφύτευσης.

Βιοαδρανή	Βιοϋαλοι, συνθετικό φωσφορικό ασβέστιο συμπεριλαμβανομένου του υδροξυλικού απατίτη (HAP)	Σχηματισμός οστικού ιστού γύρω από το υλικό εμφυτεύματος και ενσωμάτωση στην επιφάνεια του εμφυτεύματος.	Αποδοχή του εμφυτεύματος που οδηγεί σε επιτυχία εμφύτευσης.
Βιοαπορροφήσιμα	Πολυγαλακτικό οξύ, πολυγλυκολικά πολυμερή	Αντικατάσταση από τον ίδιο τον ιστό	Αποδοχή του εμφυτεύματος που οδηγεί σε επιτυχία εμφύτευσης.

Πίνακας 3: Κατηγοριοποίηση βιοϋλικών με βάση την αλληλεπίδρασή του με τον περιβάλλοντα ιστό [41]

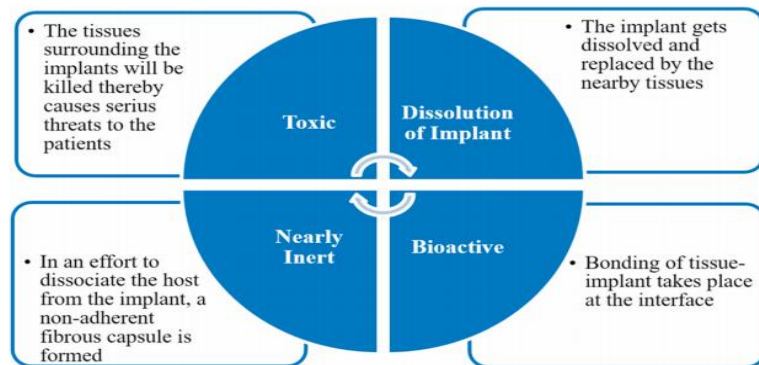
Αξίζει να σημειωθεί, πως δεν έχουν αυξηθεί μόνο οι χειρουργικές επεμβάσεις αντικατάστασης, αλλά ταυτόχρονα έχει αυξηθεί κι η χειρουργική επέμβαση αναθεώρησης των εμφυτευμάτων ισχίου και γόνατος. Ο συνολικός αριθμός χειρουργικής αναθεώρησης ισχίου αναμένεται να αυξηθεί κατά 137% μεταξύ των ετών 2005 και 2030. [3] Έτσι, αναμένεται μια πολύ μεγάλη έκρηξη στην κατασκευή εμφυτευμάτων τα επόμενα χρόνια. Η αυξανόμενη ζήτηση για εμφυτεύματα καθιστά επιτακτική την ανάγκη επιτάχυνσης των προσπαθειών ανάπτυξης σε βιοϋλικά καθώς τα τελευταία θα συμβάλλουν στη βελτίωση της ποιότητας και της μακροζωίας της ανθρώπινης ζωής.

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται για ορθοπαιδικά εμφυτεύματα του ισχίου είναι συνήθως μέταλλα, που είναι συνήθως αδρανή, τα κεραμικά, που μπορεί να είναι αδρανή, και τα πολυμερή που μπορεί να είναι αδρανή ή απορροφήσιμα. Τα υλικά αυτά θα πρέπει να λειτουργούν για πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα χωρίς αποτυχία ή αναθεώρηση χειρουργικής επέμβασης. Έτσι, είναι απαραίτητη η ανάπτυξη κατάλληλου υλικού με μεγάλη διάρκεια ζωής, εξαιρετική βιοσυμβατότητα, ανώτερη αντοχή στη διάβρωση στο περιβάλλον του σώματος, εξαιρετικό συνδυασμό υψηλής αντοχής και χαμηλού συντελεστή, υψηλή κόπωση και αντοχή στη φθορά, υψηλή ολκιμότητα και χωρίς κυτταροτοξικότητα. [30][31]

1.3 Ιδιότητες Βιοϋλικών

1.3.1 Βιοσυμβατότητα

Τα βιοϋλικά που χρησιμοποιούνται στις αποκαταστάσεις ισχίων πρέπει να είναι πρώτα από όλα βιοσυμβατά με τον οργανισμό που θα τα αποδεχτεί. Αυτό σημαίνει ότι το υλικό δεν πρέπει να προκαλεί φλεγμονώδεις αντιδράσεις, να είναι μη κυτταροτοξικό, μη καρκινογενετικό και μη αλλεργιογόνο. Επιπλέον, θα πρέπει να μην αποβάλλεται από τον οργανισμό και να διατηρείται μέσα σε αυτόν τη μεγαλύτερη δυνατή χρονική διάρκεια αν όχι εφ'όρου ζωής.



Σχήμα 2: Διαφορετικές αλληλεπιδράσεις μοσχεύματος-ιστού και επακόλουθες αποκρίσεις τους στο σώμα του ξενιστή.[46]

Τα βιοενεργά υλικά προτιμώνται ιδιαίτερα καθώς έχουν υψηλή αλληλεπίδραση με τον περιβάλλοντα ιστό και με τα γύρω οστά, ωστόσο, τα βιοαδρανή εμφυτεύματα είναι, επίσης, αποδεκτά στην κατασκευή εμφυτευμάτων. Όταν τα εμφυτεύματα εκτίθενται σε ανθρώπινους ιστούς και υγρά, πολλές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα μεταξύ του ξενιστή και του υλικού εμφυτεύματος και αυτές οι αντιδράσεις υπαγορεύουν, επίσης, τη βιολογική αποδοχή αυτών των υλικών. Τα ζητήματα που σχετίζονται με τη βιοσυμβατότητα είναι η θρόμβωση - η οποία περιλαμβάνει πήξη του αίματος και προσκόλληση αιμοπεταλίων στην επιφάνεια του βιοϋλικού, και η ενθυλάκωση του ινώδους ιστού στα βιοϋλικά που εμφυτεύονται σε μαλακούς ιστούς. [5]

1.3.2 Μηχανικές Ιδιότητες

Σημαντικό στην προσθετική ισχίου, όπως και σε οποιαδήποτε ορθοπεδική επέμβαση αποκατάστασης οστού, είναι η εξασφάλιση των απαραίτητων μηχανικών ιδιοτήτων του βιοϋλικού. Αυτές οι ιδιότητες πρέπει να είναι όσο το δυνατόν πιο όμοιες με τον ιστό που αντικαθίσταται, έτσι ώστε να εξασφαλίζεται η πέπουσα μηχανική υποστήριξη. Οι μηχανικές ιδιότητες περιλαμβάνουν την κόπωση, την αντοχή στην πίεση, την ένταση και τη στρέψη. Οι ιδιότητες αυτές καθορίζουν την μακροπρόθεση επιτυχία του εμφυτεύματος. Η ιδιότητα της αντοχής στην πίεση σχετίζεται περισσότερο με τα σπογγώδη οστά, ενώ της ελαστικότητας με τα συμπαγή οστά. Επιπλέον, τα βιοϋλικά θα πρέπει να παρουσιάζουν υψηλή αντοχή στη διάβρωση και τη φθορά. Η χαμηλή αντοχή στη φθορά και στη διάβρωση των εμφυτευμάτων στο σωματικό υγρό έχει ως αποτέλεσμα την απελευθέρωση μη συμβατών μεταλλικών ιόντων. Αυτά τα απελευθερούμενα ιόντα προκαλούν αλλεργικές και τοξικές αντιδράσεις. Η περίοδος λειτουργίας του υλικού καθορίζεται κυρίως από την τριβή και την αντοχή του στη φθορά. Ωστόσο, η χαμηλή αντοχή στη φθορά οδηγεί, επίσης, σε χαλάρωση του εμφυτεύματος και τα υπολείμματα φθοράς που εναποτίθενται στους ιστούς προκαλούν αρκετές ανεπιθύμητες ενέργειες. Έτσι, η ανάπτυξη εμφυτευμάτων με υψηλή διάβρωση και φθορά έχει πρωταρχική σημασία για τη μακροζωία στο ανθρώπινο σύστημα. [4],[5]

1.3.2 Αποστειρωτική Ικανότητα

Τα υλικά εμφυτευμάτων πρέπει να αποστειρώνονται εύκολα για την πρόληψη μολύνσεων. Η μέθοδος αποστείρωσης, όμως, δεν πρέπει να συγκρούεται με την βιοσυμβατότητα ή την βιοδραστικότητα του υλικού. [19]

1.3.3 Χρόνος Εμφύτευσης-Μεταβολή Θερμοκρασίας

Το υλικό πρέπει να τοποθετείται εντός λίγων λεπτών μέσα στο σώμα του ασθενούς, μειώνοντας έτσι τη χρονική διάρκεια όλης της διαδικασίας, όπως, επίσης, και την πιθανότητα μόλυνσης. Παράλληλα, δεν θα πρέπει να υπάρχει μεταβολή της θερμοκρασίας του βιοϋλικού, τέτοια ώστε να υπάρχει ο κίνδυνος της νέκρωσης των γειτονικών υγιών ιστών. [19]

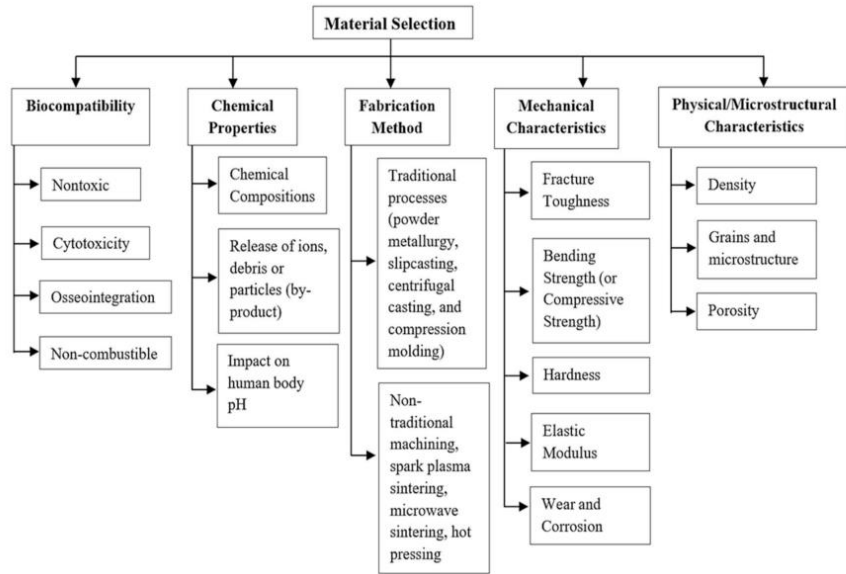
1.3.4 Οστεοενσωμάτωση

Η αδυναμία μιας επιφάνειας εμφυτεύματος να ενσωματωθεί με το γειτονικό οστό ή τους άλλους ιστούς λόγω μικρο-κίνησης, οδηγεί σε χαλάρωση του εμφυτεύματος. Ένας ινώδης ιστός σχηματίζεται μεταξύ του οστού και του εμφυτεύματος, εάν το εμφύτευμα δεν είναι καλά ενσωματωμένο στο οστό. Ως εκ τούτου, υλικά με κατάλληλη επιφάνεια είναι εξαιρετικά απαραίτητη προϋπόθεση για την ολοκλήρωση του εμφυτεύματος με το παρακείμενο οστό. Η χημεία της επιφάνειας, η τραχύτητα και η τοπογραφία παίζουν σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη καλής οστεοενσωμάτωσης. [4], [5]

Συνοπτικά, όλα τα παραπάνω συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα:

<i>Σημαντικές απαιτήσεις</i>	<i>Συνέπειες της μη τήρησης των απαιτήσεων</i>
Μεγάλη διάρκεια ζωής	Μηχανική βλάβη εμφυτεύματος και χειρουργική αναθεώρηση
Επαρκής Αντοχή	Αποτυχία εμφυτεύματος, πόνος στον ασθενή και χειρουργική επέμβαση αναθεώρησης
Μέτρο ισοδύναμο με αυτό του ιστού	Χαλάρωση και αποτυχία του εμφυτεύματος, χειρουργική επέμβαση αναθεώρησης
Υψηλή αντοχή στη φθορά	Χαλάρωση του εμφυτεύματος, σοβαρή φλεγμονή
Υψηλή αντοχή στη διάβρωση	Απελευθέρωση μη συμβατών μεταλλικών ιόντων και πρόκληση αλλεργικών αντιδράσεων
Βιοσυμβατότητα	Ανεπιθύμητες παρενέργειες στο οργανικό σύστημα
Οστεοενσωμάτωση	Ύπαρξη ινώδους ιστού μεταξύ οστού και εμφυτεύματος, όχι καλή ενσωμάτωση οστού και εμφυτεύματος και τελική χαλάρωση εμφυτεύματος

Πίνακας 4: Απαιτήσεις βιοϋλικών και προβλήματα που προκύπτουν από ανεπαρκείς απαιτήσεις [55]



Σχήμα 3: Χαρακτηριστικά βιοϋλικών που χρησιμοποιούνται σε ορθοπεδικές συσκευές [41]

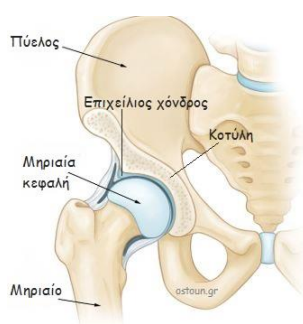
Θεωρητικό Μέρος

2.1 Εμφυτεύματα Ισχίου

Πολλές φορές τα τραύματα που εμφανίζονται στα οστά δεν μπορούν να αντιμετωπιστούν μόνο μέσω θεραπευτικής αγωγής, αλλά απαιτούν την αντικατάσταση μερικής ή ολικής άρθρωσης με τη χρήση διάφορων υλικών και σχεδίων. Εμφυτεύματα αντικατάστασης αρθρώσεων χρησιμοποιούνται πλέον στην αρθροπλαστική ισχίου, γονάτου, αστραγάλου, ώμου, αγκώνα, καρπού και δακτύλων για την επαναφορά της κίνησης. Πάσχουσες αρθρώσεις, όπως του γονάτου και του ισχίου, είναι αυτές που ιστορικά ταλαιπώρησαν πολλούς ασθενείς, τόσο στο βάδισμα όσο και στην υποβάθμιση της κοινωνικής τους ζωής. [20]

Το εμφύτευμα ισχίου αποτελεί για πολλές δεκαετίες το βασικό αντικείμενο ερευνών στο χώρο της προσθετικής ιατρικής. Τον περασμένο αιώνα και ιδιαίτερα τις τελευταίες δεκαετίες, η ιατρική επιστήμη έχει προχωρήσει πολύ στον τομέα αυτόν, καθώς οι επεμβάσεις για ολική ή μερική αντικατάσταση ισχίου με τεχνητά εμφυτεύματα έχουν αυξηθεί ραγδαία. Αν και ο Sir John Charnley αποτελεί το κυριότερο όνομα στην ανάπτυξη της ολικής αντικατάστασης ισχίου πριν από εξήντα χρόνια, πολλοί επιστήμονες, ακόμη, έχουν ασχοληθεί και διαπρέψει στην ανάπτυξη ισχιακών προθεμάτων. Οι χειρουργοί τώρα έχουν την ευκαιρία να «αντιγράψουν» τη γνήσια γεωμετρία των αρθρώσεων μέσω μιας ευρείας ποικιλίας εξαρτημάτων, με σκοπό να μιμηθούν όσο τον δυνατόν καλύτερα την λειτουργία του φυσικού μέλους.

Η άρθρωση του ισχίου αποτελείται από την πυελική υποδοχή στην περιοχή της λεκάνης, γνωστή ως κοτύλη, και την μηριαία κεφαλή στην οποία καταλήγει το μηριαίο οστό.



Εικόνα 1: Άρθρωση Ισχίου [4]

Η σχετική κίνηση της μηριαίας κεφαλής σε σχέση με την κοτύλη παρέχει την απαραίτητη κίνηση του ισχίου. Η άρθρωση αυτή καταπονείται καθημερινά με μεγάλα φορτία και η μηριαία κεφαλή τρίβεται σε σχέση με την κοτύλη κατά εκατοντάδες ή ακόμα και χιλιάδες φορές ημερησίως. Η δε λειτουργικότητά της κρίνεται μεγάλης σημασίας διότι εκτός των άλλων, παρέχει και την απαραίτητη ισορροπία στο

ανθρώπινο σώμα. Για όλους τους ανωτέρω λόγους, ο σύνδεσμος αυτός είναι γενικά ευπαθής σε ένα μεγάλο ποσοστό ατόμων, κυρίως μεγάλου σωματικού βάρους και έντονης δραστηριότητας, καθώς και σε ασθενείς που πάσχουν από ρευματοειδή αρθρίτιδα και γενικά από οστεοπορωτικά οστά με ευρύ αυλό του μηριαίου.

2.2 Ιστορική Εξέλιξη Μηριαίων Προθεμάτων

Οι πρώτες ιατρικές προσεγγίσεις σε προβληματικές αρθρώσεις του ισχίου, αποσκοπούσαν στην κατεργασία των συνεργαζόμενων επιφανειών κοτύλης και μηριαίας κεφαλής, οι οποίες είχαν παραμορφωθεί από χρόνια αρθρίτιδα. Προχωρούσαν, λοιπόν, στην επικάλυψη των οστών με χρυσό, μαγνήσιο, ψευδάργυρο, ακόμη και με μέρη από κύστες ζώων. Άλλοι αντικαθιστούσαν τη μηριαία κεφαλή με μεταλλικές σφαίρες ή επανακατεργάζονταν την κοτύλη με ακρυλικές ρητίνες. Αποτέλεσμα αυτών των πρώιμων σχεδιαστικών και εγχειρητικών προσπαθειών ήταν η βραχυπρόθεσμη επίλυση του προβλήματος. Στις καλύτερες των περιπτώσεων, οι ασθενείς κέρδιζαν μερική από την κινητικότητα του συνδέσμου και για πολύ μικρά χρονικά διαστήματα. Οι προσεγγίσεις αυτές αδυνατούσαν να διαμορφώσουν συνδέσμους ικανούς να ανταπεξέλθουν στα μεγάλα φορτία που καταπονούν τον ανθρώπινο γοφό.

Συγκεκριμένα, η πρώτη αναφορά που γίνεται στην προσθετική αντικατάστασης ισχίου χρονολογείται το 1890, όπου ο Gluck δημοσιεύει την περιγραφή ενός σκαλιστού εμφυτεύματος ισχίου από ελεφαντόδοντο που τοποθετήθηκε χρησιμοποιώντας γύψο και ελαφρόπετρα ως υλικό τσιμέντου. [58]

Στις αρχές του 1900 (1900-1920) γίνονται αναφορές για την χρήση οργανικών υλικών από ζώα και ανόργανων, όπως φύλλα χρυσού. Η περιορισμένη επιτυχία αυτών των επεμβάσεων, περιόρισε την εξέλιξη της αρthroπλαστικής ισχίου εκείνες τις δεκαετίες.

Το 1923, οι Marius Smith-Peterson ήταν αυτοί που εγκαινίασαν την έννοια του καλουπιού φτιάχνοντας το πρώτο κύπελλο από γυαλί για να τοποθετηθεί μεταξύ της μηριαίας κεφαλής και της κοτύλης αντικαθιστώντας την λειτουργία του χόνδρου. Για τα επόμενα είκοσι χρόνια, είναι οι ίδιοι που προσπαθούν να βελτιώσουν την αντοχή σε θραύση του καλουπιού πειραματιζόμενοι με διάφορα υλικά.

Οι Venable, Stuck και Beach ήταν οι πρώτοι, το 1937, που δημοσίευσαν έρευνα όπου ανέλυαν τις ηλεκτρολυτικές αλληλεπιδράσεις διαφόρων μετάλλων με τα οστά και τους ιστούς. Η έρευνά τους έθεσε τα βασικά στοιχεία πάνω στα οποία θα στηρίζονται μετέπειτα όλα τα μεταλλικά κράματα που θα χρησιμοποιηθούν για μοσχεύματα ισχίου και όχι μόνο.

Εκείνη την εποχή, ιδιότητες κραμάτων, όπως του Vitallium (κράμα κοβαλτίου-χρωμίου), που έδειχναν μεγαλύτερη αντοχή σε διάβρωση, διευκόλυναν περαιτέρω τροποποιήσεις στον σχεδιασμό της αρthroπλαστικής. Παραδείγματα αυτών των τροποποιήσεων είναι ο σχεδιασμός του Judet το 1946, ο οποίος χρησιμοποιεί

μεθακρυλικό μεθύλιο (PMAA), υλικό βιολογικά αδρανές, για την κατασκευή των πρώτων short stemmed (μικρού στελέχους) προσθέσεων. Παρόλα τα αρχικά καλά αποτελέσματα, σύντομα παρουσιάστηκαν προβλήματα θραύσης των εμφυτευμάτων και υπερβολικής φθοράς που διατήρησαν το ποσοστό αποτυχίας της επέμβασης υψηλό (>50%).

Επόμενη εξέλιξη στην αρθροπλαστική ισχίου, το 1940-1950, ήταν η στερέωση του καλουπιού στην κοτύλη με βίδες, από τους γιατρούς Albee-Pearson και Gaenslen. Άλλοι, την ίδια εποχή, όπως ο J.Thompson (1951) και ο Rossignal (1950), προσαρμόζονται στην σχεδίαση του Judet χρησιμοποιώντας vitallium.

Τα Short-Stem σχέδια σταδιακά αντικαταστάθηκαν από Long-Stem σχέδια προσθέσεων, τα οποία παρουσίαζαν μικρότερη συγκέντρωση τάσεων. Με τα σχέδια του Frederick R.Thompson και Austin T.Moore οι Long-Stem προσθέσεις έγιναν δημοφιλείς. Η σχεδιαστική επιτυχία των δύο παραπάνω εμφυτευμάτων αποδεικνύεται από την συνεχή χρήση τους, έχοντας γίνει μόνο ελάχιστες σχεδιαστικές μικροβλετιώσεις στα αρχικά σχέδια για αρκετά έτη. Παρά τον εξαιρετικό τους, όμως, σχεδιασμό, παρατηρήθηκε ότι δεν λειτουργούσαν ικανοποιητικά όταν ήταν απαραίτητη η αντικατάσταση και της κοτύλης. Η ανάγκη αυτή οδήγησε στην ανάπτυξη της ολικής αρθροπλαστικής ισχίου.

Μια πρώτη εφαρμογή της ολικής αρθροπλαστικής ισχίου που αποδείχθηκε επιτυχής αναπτύχθηκε από τους GK McKee και J.Watson-Farran το 1951. Οι τελευταίοι αρχικά χρησιμοποίησαν ένα κύπελλο ανοξείδωτου χάλυβα και το στέλεχος του Thompson, διαπιστώνοντας, όμως, την κακή αντοχή στην διάβρωση του ανοξείδωτου χάλυβα, τον αντικατέστησαν με κράμα κοβαλτίου-χρωμίου έχοντας μεγαλύτερη επιτυχία.

Το επόμενο ορόσημο στην εξέλιξη της σύγχρονης ολικής αρθροπλαστικής ισχίου ήταν η έλευση του ακρυλικού οστικού τσιμέντου, το οποίο χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από τον Sven Kiar το 1950, για την καλύτερη στήριξη της πρόσθεσης. Αργότερα, το ίδιο έτος, στην Νέα Υόρκη, σε ειδικό νοσοκομείο για τις ασθένειες των αρθρώσεων, χρησιμοποιείται ως μέσο στήριξης πολυμεθυλμεθακρυλικό (ακρυλικό) οστικό τσιμέντο. Η ανάπτυξη του ακρυλικού οστικού τσιμέντου μείωσε δραματικά τα ποσοστά χαλάρωσης που παρουσίαζε ως τότε η χρήση μόνο μετάλλου στα προθέματα. Η εξέλιξη αυτή συνέβαλλε στο να χρησιμοποιείται πλέον σε ευρεία κλίμακα η ολική ορθοπλαστική ισχίου από τους ορθοπεδικούς χειρουργούς.

Αρνητικά λειτούργησε το γεγονός ότι οι ορθοπεδικοί στην πλειοψηφία τους αντιμετώπιζαν το πρόβλημα μονοδιάστατα και ασχολούνταν άλλωτε με την κοτύλη και άλλωτε με τη μηριαία κεφαλή. Ο πρώτος ορθοπεδικός ο οποίος αντιμετώπισε τον ισχιακό σύνδεσμο σαν ένα ενιαίο σύστημα, ήταν ο Βρετανός John Charnley, μετέπειτα εχρισμένος ως Sir John Charnley, το 1958. Οι ριζοσπαστικές απόψεις του Charnley περι ολικής ανακατασκευής του ισχιακού συνδέσμου προκαλούσε την αντίδραση των συναδέλφων του. Το 1962 ο ίδιος μετακομίζει σε ένα απομονωμένο

νοσοκομείο έξω από την περιοχή του Μάντσεστερ, το οποίο στο παρελθόν λειτουργούσε ως σανατόριο για ασθενείς με φυματίωση. Εκεί έγιναν και οι πρώτες σύγχρονες ολικές αρthroπλαστικές του ισχίου.

Ο Charnley αναπτύσσει πρόθεμα χαμηλής τριβής όπου χρησιμοποιεί κελύφη από polytetrafluoroethylene, PTFE (κοινώς Teflon) στο μηριαίο στέλεχος και την κοτύλη, προκαλώντας ανεπιτυχώς μαζική αποκόλληση στην πρόσθεση. Το σχέδιο βελτιώθηκε άμεσα με την χρήση κοτύλης από χοντρά τοιχώματα Teflon και τον σχεδιασμό μικρού κεφαλιού στο μηριαίο στέλεχος με αποτέλεσμα την αισθητή μείωση διατμητικών δυνάμεων και ροπών. Στην συνέχεια, ο ίδιος αντικαθιστά το Teflon με οδοντιατρικό τσιμέντο για να προσκολληθεί ένα ειδικά διαμορφωμένο κυπέλλιο στο εσωτερικό της κοτύλης. Το κυπέλλιο αυτό αποτελούνταν από ένα ειδικό κάλυμμα, φτιαγμένο από πολυαιθυλένιο υψηλού μοριακού βάρους, μέσα σε ένα μεταλλικό κέλυφος. Όταν η μεταλλική σφαίρα εισχωρούσε στο κοτυλιδικό κέλυφος, προκαλούσε παραμόρφωση του πολυαιθυλικού καλύμματος, επιτυγχάνοντας την συναρμογή του συνόλου. Το εγχείρημα αυτό αποδείχθηκε 1000 φορές πιο ανθεκτικό στη φθορά. Το αποτέλεσμα ήταν η κατασκευή ενός αρκετά λειτουργικού ένσφαιρου τριβέα και η εμφύτευσή του αποδείχθηκε εύκολη μέσω μιας απλής χειρουργικής επέμβασης. Τα κύρια προβλήματα του παρελθόντος είχαν πλέον ξεπεραστεί. Οι ασθενείς εμφάνιζαν μετά την επέμβαση εμφανή μείωση του πόνου και αυξημένη κίνηση του συνδέσμου. Τα περισσότερα εμφυτεύματα διαρκούσαν δέκα με δεκαπέντε χρόνια. Το παραπάνω σχέδιο, που αναπτύχθηκε το 1962, αποτέλεσε τη σπίθα στη φλόγα της καινοτομίας στον σχεδιαστικό τομέα της προσθετικής, αφού υπήρξε η βάση για τα μελλοντικά σχέδια που χρησιμοποιούνται έως σήμερα στην ολική αρthroπλαστική ισχίου.

Παρόλ'αυτά ο Charnley, έμελλε να προχωρήσει σε έναν κρίσιμο συμβιβασμό. Η μεταλλική σφαίρα που χρησιμοποιούσε είχε διάμετρο αρκετά μικρότερη από την μηριαία κεφαλή που είχε αφαιρέσει. Ο λόγος ήταν η προσπάθειά του να μειώσει τη φθορά, περιορίζοντας τη διεπιφάνεια επαφής μεταξύ της μηριαίας κεφαλής και του πολυαιθυλικού καλύμματος σε κάθε βήμα του ασθενή. Με αυτή την προσαρμογή του εμφυτεύματος οι ασθενείς μπορούσαν να στέκονται και να κινούνται με άνεση. Οι μικρότερες κεφαλές όμως δεν ήταν το ίδιο σταθερές με τον αρχικό σύνδεσμο. Στην πορεία αποδείχθηκε ότι είχαν την τάση να εμφανίζουν εξαρθρώσεις σε πολύ μεγαλύτερο ποσοστό και η κινητικότητα των ασθενών περιοριζόταν σε μεγάλο βαθμό.

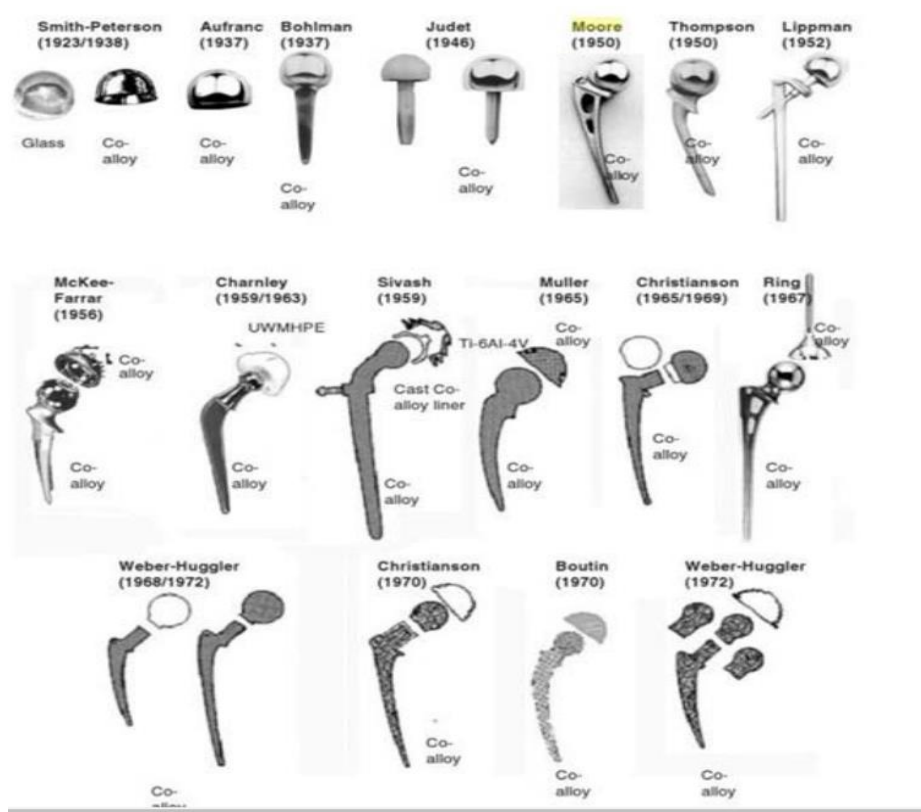
Ο βασικός σχεδιασμός του Charnley τροποποιήθηκε από τον Muller δοκιμάζοντας διάφορες διαστάσεις στον λαιμό (neck) και το κεφάλι (head) του εμφυτεύματος. Την ίδια περίοδο, οι Smith και Ring (1968) κάνουν ανεπιτυχείς προσπάθειες με κατασκευές «Μέταλλο με Μέταλλο» προσπαθώντας να ανταγωνιστούν το βασικό σχεδιασμό του Charnley που στηριζόταν στον συνδυασμό «Μέταλλο με Πολυμερές».[58]

Οι Ling, Aufranc, Turner, Amstutz, Harris και Galante, θέλοντας να εξελίξουν το βασικό σχέδιο του Charnley, προσπάθησαν επιτυχώς με γεωμετρικές τροποποιήσεις

στο μηριαίο πρόθεμα να βελτιώσουν τη σταθερότητα και την κίνησή του, δημιουργώντας αρθρωτά στοιχεία για καλύτερη προσαρμοστικότητα και χησιμοποίησαν πορώδη επιχρίσματα και διάφορες υφές στις επιστρώσεις για καλύτερη στερέωση του εμφυτεύματος και ανάπτυξη του οστού.

Η δημοτικότητα της αρthroπλαστικής ισχίου μεγαλώνει τη δεκαετία του '70, όταν επιλέγεται ως η βασική θεραπεία για την τραυματική αρθρίτιδα του ισχίου από κορυφαίους ορθοπεδικούς χειρουργούς.

Σήμερα, το αρχέτυπο του συνόλου των εμφυτευμάτων ισχίου παραμένει όπως ήταν την δεκαετία του '70, με τη διαφορά ότι διατίθεται σε μεγάλη ποικιλία από υλικά και γεωμετρίες. [40][59]



Εικόνα 2: Ιστορία ολικής αντικατάστασης ισχίου [40]

Σήμερα οι μηριαίες κεφαλές παρασκευάζονται κυρίως από μεταλλικά κράματα τιτανίου και κοβαλτίου-χρωμίου (CoCr), ενώ το υλικό που έχει επικρατήσει για την συνεργαζόμενη επιφάνεια της κοτύλης είναι το πολυαιθυλένιο υψηλού μοριακού βάρους. Σχεδόν 500.000 εγχειρήσεις ολικής αρthroπλαστικής ισχίου γίνονται κάθε χρόνο σε Ευρώπη και Αμερική. Ο αριθμός αυτός, αναμένεται να αυξηθεί αισθητά τα επόμενα χρόνια εξαιτίας κυρίως της γήρανσης του πλυθυσμού αλλά και των αυξημένων απαιτήσεων ασθενών μικρότερων ηλικιών με προβλήματα χρόνιας αρθρίτιδας και άλλων εκφυλιστικών ασθενειών.

Για όλους αυτούς, η σύγχρονη ιατρική είναι σήμερα σε θέση να προσφέρει αξιόπιστες και άκρως λειτουργικές λύσεις, με εμφυτεύματα που αντέχουν σε μεγάλες καταπονήσεις και ικανά να διαρκούν και να λειτουργούν ικανοποιητικά για αρκετά χρόνια. Ο μέσος όρος ζωής ενός εμφυτεύματος CoCr-UHMWPE, κυμαίνεται μεταξύ των δέκα και δεκπέντε ετών, ενώ το 25% των ολικών αρθροπλαστικών ισχίου που γίνονται ετησίως, αποτελούν μετεγχειρητικές επεμβάσεις λόγω πρόωρης αστοχίας ή εξάρθρωσης του εμφυτεύματος, αποτέλεσμα του φαινομένου της χαλάρωσης. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στα μικροσκοπικά σωματίδια που παράγονται σταδιακά κατά την τριβή των συνεργαζόμενων επιφανειών του συνδέσμου, τα οποία με τον καιρό επικάθονται στους περιβάλλοντες ιστούς. [57][58]

Τα κεραμικά υλικά χρησιμοποιούνται σήμερα σαν μια εναλλακτική πρόταση απέναντι στα μεταλλικά κράματα.

2.3 Ιδιότητες Υλικών Μηριαίων Προθεμάτων

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή των συνεργαζόμενων επιφανειών ενός τεχνητού εμφυτεύματος ισχίου, πρέπει να έχουν συγκεκριμένες ιδιότητες και να υπακούουν σε αυστηρά ποιοτικά κριτήρια. Είναι απαραίτητο το υλικό να διατηρεί μια σταθερή απόδοση ως προς τις παρακάτω ιδιότητες για περισσότερα από δέκα χρόνια ενεργούς δράσης (in vivo).

Τα υλικά πρέπει να είναι βιοσυμβατά, δηλαδή να είναι ανεκτά από τους ιστούς του οργανισμού. Αυτό σημαίνει να μην είναι τοξικά, να μην επάγουν ανοσολογική απόκριση και να μην προκαλούν καρκινογένεση. Θα πρέπει να παρουσιάζουν υψηλή αντιδιαβρωτική συμπεριφορά για τη μακροχρόνια και σωστή λειτουργία του εμφυτεύματος. Οι μεταλλικές επιφάνειες που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή τεχνητών αρθρώσεων όταν έρχονται σε επαφή με τα υγρά του σώματος, υφίστανται διάβρωση. Η επιφάνεια τους διαλύεται και τα ιόντα εισέρχονται στην κυκλοφορία των υγρών αυξάνοντας την συγκέντρωσή τους. Γενικά, έχει παρατηρηθεί ότι τα συνήθως χρησιμοποιούμενα υλικά σε συμπαγή μορφή δεν προκαλούν ανεπιθύμητες ενέργειες. Η συμπεριφορά τους, όμως, μεταβάλλεται όταν βρίσκονται στη μορφή κόνεων. Σε αυτή τη λεπτόκοκκη μορφή τα βιοϋλικά μπορούν να προκαλέσουν φλεγμονή. Συνεπώς, καθίσταται σαφές ότι μία επιπλέον απαίτηση που τίθεται σε ένα υλικό προκειμένου να χρησιμοποιηθεί ως προσθετικό υλικό είναι η ιδιότητά του να μη φθείρεται σε μεγάλο βαθμό, ώστε να μην υπάρχουν υπολείμματα σε μορφή κόνεων.

Βασικές ιδιότητες που πρέπει να διαθέτουν αυτά τα υλικά είναι αφενός η υψηλή μηχανική αντοχή, το μεγάλο μέτρο ελαστικότητας και αφετέρου η υψηλή αντοχή σε κόπωση. Οι δραστηριότητες της καθημερινής ζωής εισάγουν υψηλές απαιτήσεις στα υλικά της ολικής αρθροπλαστικής, δεδομένου ότι αυτά υφίστανται κυκλικές καταπονήσεις, λόγω των επαναλαμβανόμενων κύκλων φόρτισης-αποφόρτισης. Ένα τυπικό παράδειγμα είναι αυτό ενός εξηντάχρονου ασθενούς, ο οποίος υποβάλλει το

εμφύτευμα σε 34.000.000 κύκλους, σε δύναμη 200 κιλών για αργό περπάτημα και 600 κιλών όταν τρέχει. Σύμφωνα με πρόσφατα στατιστικά στοιχεία, κάθε τεχνητό εμφύτευμα υπόκειται σε πάνω από δύο εκατομμύρια κύκλους επιβαλλόμενου φορτίου ανά έτος. Τα σύγχρονα εμφυτεύματα αντέχουν τα μεγάλα φορτία σε μέσου βάρους ασθενείς, όταν αυτά συμβαίνουν περιστασιακά, ωστόσο μπορούν να αστοχήσουν πολύ συχνά λόγω κόπωσης. Ανάλογα με τον τύπο πρόθεσης υπάρχει ένα όριο επαναλαμβανόμενων κύκλων φόρτισης που να αντέξει το υλικό χωρίς αστοχία. Σε υπέρβαρα άτομα, είναι υπαρκτός ο κίνδυνος αστοχίας κυρίως μετά από ατύχημα. Η μελέτη των θραυσμένων εμφυτευμάτων αποδίδεται συχνά σε ατέλειες που δημιουργήθηκαν κατά τη χύτευση ή επιφανειακές ατέλειες. Έτσι, τα υλικά πρέπει να έχουν μεγάλη αντοχή, ώστε να αντιστέκονται στις δυνάμεις και στις τάσεις που επιβάλλονται στο σώμα του ασθενούς, δεδομένου ότι σύμφωνα με μετρήσεις που έχουν πραγματοποιηθεί οι τάσεις που επιβάλλονται στις προθέσεις συχνά υπερβαίνουν σημαντικά το βάρος του ασθενούς. Τα φορτία με τα οποία καταπονείται ένα μέσο τεχνητό εμφύτευμα ποικίλλουν από τρεις έως οκτώ φορές του ανθρώπινου σώματος.[59]

Επιπλέον, πρέπει να παρουσιάζουν υψηλή σκληρότητα και άριστο φινίρισμα των συνεργαζόμενων επιφανειών για τη μέγιστη αντοχή σε φθορά και την επίτευξη μικρού συντελεστή τριβής και επιπλέον καλή λίπανση του συνδέσμου, άριστη συναρμογή και μικρή γωνία εισόδου του αρθρικού υγρού στον ενδιάμεσο χώρο του εμφυτεύματος. [5]

2.4 Υλικά Κατασκευής Μηριαίων Προθεμάτων

Τα σύγχρονα υλικά που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή και την τοποθέτηση ολικών εμφυτευμάτων ισχίου, χωρίζονται στις ακόλουθες κατηγορίες:

- **Μεταλλικά υλικά**
Σε αυτήν την κατηγορία κατατάσσονται οι ανοξείδωτοι χάλυβες, το τιτάνιο και τα κράματά του με επικρατέστερο το κράμα Ti-6Al-4V και το κράμα κοβαλτίου-χρωμίου για το στέλεχος.
- **Πολυμερή**
Χρησιμοποιείται UHMWPE για το κυπέλλιο και πολυμεθακρυλικό μεθύλιο για το οστικό τσιμέντο.
- **Κεραμικά**
Χρησιμοποιούνται κεραμικά όπως η αλουμίνα, η ζirkονία και το νιτρίδιο του πυριτίου Si₃N₄, αλλά και σύνθετα κεραμικά υλικά, όπως η αλουμίνα ενισχυμένη με ζirkονία (ZTA), που εμφανίζει σημαντικά βελτιωμένα μηχανικά χαρακτηριστικά, καθώς και μικρότερη ψαθυρότητα από την ζirkονία και την αλουμίνα χωριστά. [28][29]

2.5 Μεταλλικά Υλικά

Παρά το γεγονός ότι στην ορθοπεδική χρησιμοποιούνται και μέταλλα και πολυμερή και κεραμικά, τα μέταλλα είναι αυτά που έχουν κυριαρχήσει καθώς παρουσιάζουν τις καταλληλότερες ιδιότητες, όπως υψηλή αντοχή, ολκιμότητα, αντοχή σε θραύση, σκληρότητα, αντοχή στην διάβρωση, δυνατότητα διαμόρφωσης, βιοσυμβατότητα.

Τα μεταλλικά υλικά που χρησιμοποιούνται ως βιοϋλικά παρουσιάζουν άριστη θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα. Ο λόγος είναι η ύπαρξη ορισμένων αδέσμευτων ηλεκτρονίων, τα οποία μπορούν γρήγορα να μεταφέρουν ηλεκτρικό φορτίο και θερμική ενέργεια. Τα κινούμενα ελεύθερα ηλεκτρόνια δρουν ως συνδετική δύναμη που συγκρατεί τα θετικά μεταλλικά ιόντα μαζί. Η δράση αυτή οδηγεί σε υψηλό ειδικό βάρος και υψηλά σημεία τήξης των περισσότερων μετάλλων. Επειδή ο μεταλλικός δεσμός είναι μη κατευθυντικός, η θέση των μεταλλικών ιόντων μπορεί να τροποποιηθεί χωρίς να καταστραφεί η κρυσταλλική δομή, οδηγώντας σε ένα στερεό που παραμορφώνεται πλαστικά.

Μερικά μέταλλα χρησιμοποιούνται ως παθητικά υποκατάστατα για σκληρούς ιστούς, όπως για παράδειγμα στην ολική αρθροπλαστική ισχίου και γόνατος, για την υποστήριξη της επούλωσης καταγμάτων με τη μορφή οστεοσυνθετικών πλακών ή κοχλιών, σε συσκευές συγκράτησης της σπονδυλικής στήλης, αλλά και στα οδοντικά εμφυτεύματα, χάρη στις άριστες μηχανικές ιδιότητες και την αντοχή τους σε διάβρωση. Μερικά κράματα χρησιμοποιούνται με πιο ενεργό ρόλο σε συσκευές, όπως είναι οι αγγειακές ενδοπροθέσεις (stents), τα σύρματα καθοδήγησης σε καθετηριασμούς, ορθοδοντικά στηρίγματα και κοχλιακά εμφυτεύματα.

Το πρώτο μεταλλικό κράμα που αναπτύχθηκε ειδικά για εφαρμογές στον άνθρωπο ήταν ο κραματοποιημένος χάλυβας με βανάδιο στην κατασκευή οστεοσυνθετικών πλακών και κοχλιών. Τα περισσότερα μέταλλα, όπως ο σίδηρος, το χρώμιο, το κοβάλτιο, το νικέλιο, το τιτάνιο, το ταντάλιο, το νιόβιο, το μολυβδένιο και το βολφράμιο, που δοκιμάστηκαν σε κράματα για ανάλογες εφαρμογές, ήταν ανεκτά από τον οργανισμό μόνο σε ελάχιστες ποσότητες. Μερικές φορές, αυτά τα μεταλλικά στοιχεία στη φυσική τους μορφή παίζουν σημαντικό ρόλο στις λειτουργίες των ερυθροκυττάρων (σίδηρος) ή τη σύνθεση της βιταμίνης B₁₂ (κοβάλτιο), ωστόσο σε μεγάλες ποσότητες δεν είναι ανεκτά από τον οργανισμό. Η βιοσυμβατότητα των μεταλλικών εμφυτευμάτων είναι ένα θέμα, στο οποίο επικεντρώνεται σε μεγάλο βαθμό το ερευνητικό ενδιαφέρον, καθώς αυτά τα εμφυτεύματα είναι δυνατόν να διαβρωθούν και σε *in vivo* περιβάλλον, προκαλώντας την αποσύνθεση του εμφυτεύματος αλλά και τη βλαβερή επίδραση των προϊόντων διάβρωσης στους περιβάλλοντες ιστούς και όργανα. [12]

Τα μεταλλικά κράματα που κυριαρχούν στην αγορά των τεχνητών αρθρώσεων ισχίου είναι τα κράματα κοβαλτίου-χρωμίου, τιτανίου και ανοξείδωτου χάλυβα.

Ο βιοϊατρικός χάλυβας με τις περισσότερες εφαρμογές είναι το κράμα 316L, που αποτελείται περίπου από 65% σίδηρο (Fe) και 35% άλλα κραματικά στοιχεία. Από αυτά, μεγαλύτερο είναι το ποσοστό του χρωμίου (16-18% Cr) και ακολουθεί αυτό του νικελίου (10-14% Ni). Πολύ μικρότερα είναι τα ποσοστά των άλλων κραματικών στοιχείων (μαγγάνιο, κασσίτερος, άνθρακας, φωσφόρος, μολυβδαίνιο και το θείο). [5]

Τα κράματα κοβαλτίου-χρωμίου αποτελούν τα πιο διαδεδομένα και εμπορικά κράματα και χρησιμοποιούνται σήμερα σχεδόν σε όλες τις κατηγορίες ιατρικών εμφυτευμάτων. Βασικό μέταλλο είναι πάντα το κοβάλτιο σε ποσοστό μεγαλύτερο από 34%, ενώ το χρώμιο απαντάται σε περιεκτικότητες μεγαλύτερες από 19%. Το σημαντικότερο κράμα κοβαλτίου που χρησιμοποιείται για τα υποκατάστατα των αρθρώσεων του ισχίου είναι το κράμα κοβαλτίου-χρωμίου-μολυβδενίου, με σύσταση 61,18% Co, 27,32% Cr, 5,35% Mo, 3,10% Ni, 1,41% Fe, 0,83% Si, 0,56% Mn και 0,25% C. Το κράμα αυτό εμφανίζει πολύ καλές ελαστικές ιδιότητες και υψηλή αντοχή σε χημική διάβρωση, που αποδίδεται στην παρουσία του χρωμίου (παθητικοποίηση). [5][22]



Εικόνα 3: Μηριαία κεφαλή και κοτυλιδικό κέλυφος μεγάλου διαμετρήματος, από κράμα CoCr [5]

Ενδιαφέρον για βιοϊατρικές εφαρμογές, παρουσιάζουν τα χαρακτηριστικά του τιτανίου και των κραμάτων του. Τα εμπορικά κράματα της κατηγορίας αυτής περιέχουν και αλουμίνιο σε ποσοστό μέχρι 4%. Το τιτάνιο διαθέτει ιδιότητες που το καθιστούν ιδανικό για υλικό μιας διάταξης που θα εμφυτευθεί στο περιβάλλον του οργανισμού. Το κράμα Ti6Al4V είναι αυτό που χρησιμοποιείται ευρύτερα σε τέτοιες εφαρμογές, καθώς διακρίνεται για την υψηλή αντίστασή του στη διάβρωση.

Παρακάτω, εμφανίζεται ένας πίνακας των μετάλλων για εμφυτεύματα αρθροπλαστικής ισχίου.

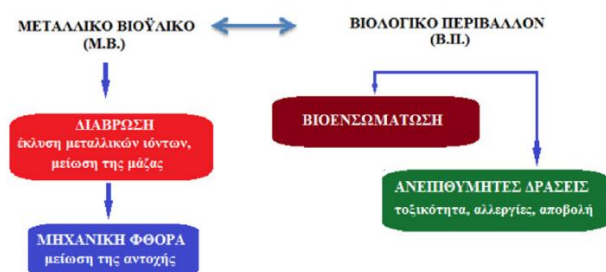
<i>Χαρακτηριστικά</i>	<i>Ανοξειδωτος Χάλυβας</i>	<i>Κοβάλτιο-Χρώμιο</i>	<i>Τιτάνιο</i>
Ακαμψία	Υψηλή	Μέτρια	Χαμηλή
Μηχανική Αντοχή	Μέτρια	Μέτρια	Υψηλή
Αντοχή σε διάβρωση	Χαμηλή	Μέτρια	Υψηλή
Βιοσυμβατότητα	Χαμηλή	Μέτρια	Υψηλή

Πίνακας 5: Συγκριτικά χαρακτηριστικά μετάλλων στα εμφυτεύματα ισχίου[58]

Τα σύγχρονα μεταλλικά κράματα, πέρα από την εκάστοτε εταιρεία και την εμπορική ονομασία με την οποία λανσάρονται στη διεθνή αγορά, έχουν παρόμοιες χημικές

συνθέσεις και υπακούουν στις ίδιες τεχνικές προδιαγραφές. Η μηχανική συμπεριφορά των υλικών αυτών, έχει φτάσει σε πολύ ικανοποιητικό επίπεδο, αποδίδοντας ικανοποιητικά στις εξαιρετικά επίπονες συνθήκες που επικρατούν στο ανθρώπινο σώμα. Τα χαρακτηριστικά των ορθοπεδικών μεταλλικών κραμάτων, ακολουθούν τρεις βασικές γραμμές. Οι απαιτήσεις της σύγχρονης ιατρικής εμφυτευμάτων, ορίζουν ότι τα υλικά αυτά πρέπει να είναι:

- Μεγάλης σκληρότητας και αντοχής σε κόπωση και κάμψη, ώστε να αντέχουν στα υψηλά φορτία
- Μεγάλης στιβαρότητας, εφάμιλλης αυτής των οστών
- Υψηλή αντιδιαβρωτική ικανότητα, ώστε να εξασφαλίζεται η αντοχή των υλικών αυτών για πολλά χρόνια.
- Βιοσυμβατά, για να είναι αποδεκτά από τον οργανισμό



Σχήμα 4: Σύστημα διάβρωσης: Αλληλεπίδραση μεταλλικού βιοϋλικού και *in vivo* βιολογικού περιβάλλοντος [58]

Συμπερασματικά, είναι έκδηλο πως το τιτάνιο και τα κράματά του έχουν ιδιότητες που το καθιστούν υλικό που επιλέγεται πολύ συχνά για την κατασκευή εμφυτευμάτων ισχίου. Κατέχει, σήμερα, το μεγαλύτερο ποσοστό χρήσης ανάμεσα στα μεταλλικά υλικά, ίσως και στο σύνολο των υλικών που χρησιμοποιούνται στις σύγχρονες ολικές αρθροπλαστικές. Στην παρούσα εργασία, θα γίνει εκτενής αναφορά στο στοιχείο του τιτανίου και στη χρήση του στα εμφυτεύματα αρθροπλαστικής ισχίου. [32] [36][58]

2.5.1 Ανοξειδωτοι Χάλυβες

Οι ανοξειδωτοι χάλυβες αποτελούν τα πρώτα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν σε ολικές αρθροπλαστικές. Το πρώτο υλικό της κατηγορίας ήταν ο χάλυβας 302, ο οποίος όμως παρουσίαζε χαμηλή αντοχή σε συνθήκες *in vivo* (δηλαδή στο εσωτερικό του ανθρώπινου σώματος) και υψηλά επίπεδα φθοράς. Ο ανοξειδωτος χάλυβας 316, αποτελεί την εξέλιξη του 302, περιέχοντας ένα μικρό ποσοστό μολυβδενίου με σκοπό την βελτίωση της αντοχής του υλικού σε χλωριούχα διαλύματα.

Σήμερα, τα διεθνή πρότυπα ποιότητας, ορίζουν την μέγιστη περιεκτικότητα σε άνθρακα στο 0.03% κ.β. Η ελάχιστη αποτελεσματική συγκέντρωση χρωμίου είναι 11% για να επιφέρει αντοχή στη διάβρωση. Το χρώμιο σχηματίζει ένα επιφανειακό στρώμα οξειδίου, το οποίο προστατεύει την επιφάνεια του χάλυβα (παθητικοποίηση επιφανείας). Το νικέλιο, σταθεροποιεί την ωστενιτική φάση (γ εδροκεντρωμένο

κυβικό σύστημα fcc) σε θερμοκρασία δωματίου και αυξάνει την αντιδιαβρωτική συμπεριφορά του κράματος. Η ελάχιστη περιεκτικότητα για τη διατήρηση της οστενιτικής φάσης είναι περίπου 10%.

Ο κύριος εμπορικός εκπρόσωπος των οστενιτικών ανοξείδωτων χαλύβων είναι ο 316L, λόγω της χαμηλότερης περιεκτικότητάς του σε άνθρακα. [5][13][27]

Ιδιότητα υλικού κατά την πυροσυσσωμάτωσή του	
Πυκνότητα (g/cm ³)	7.65
Σκληρότητα, HV1	85
Μέτρο Ελαστικότητας (GPa)	192
Επιμήκυνση (%)	54
Αντοχή εφελκυσμού (MPa)	450
Αντοχή σε λυγισμό (MPa)	290
Τραχύτητα επιφανείας	R _a < 1.6

Εικόνα 4: Μηχανικές ιδιότητες του ανοξείδωτου χάλυβα 316L [5].

Cr	16.7 %
Ni	13.0 %
Mo	2.3 %
Si	≤0.8 %
Mn	≤0.8 %
C	≤0.02 %

Εικόνα 5: Στοιχειομετρική αναλογία του χάλυβα AISI 316L, DIN X2CrNiMo17132 [13]

2.5.2 Κράματα Κοβαλτίου-Χρώμιου

Τα κράματα αυτά έχουν κυβική εδροκεντρωμένη δομή. Τα κύρια στοιχεία προσθήκης είναι : Cr (20-30%), W (5-15%), Mo (5-10%) και Ni (έως 22%). Τα στοιχεία αυτά σχηματίζουν στερεά διαλύματα, στα οποία οφείλεται η αυξημένη αντοχή σε ερπυσμό. Η παρουσία άνθρακα, σε ποσοστό έως 1.2%, οδηγεί στο σχηματισμό καρβιδίων στα όρια των κόκκων, τα οποία παρεμποδίζουν την κίνηση των διαταραχών. Το μολυβδένιο προστίθεται για να δημιουργήσει λεπτότερους κόκκους, με αποτέλεσμα την υψηλότερη αντοχή μετά την κατεργασία. Το χρώμιο αυξάνει την αντοχή στη διάβρωση, αλλά και την ισχυροποίηση του στερεού διαλύματος του κράματος.

Στοιχείο	CoCrMo (F75)		CoNiCrMo (F562)	
	Min	Max	Min	Max
Cr	27.0	30.0	19.0	21.0
Mo	5.0	7.0	9.0	10.5
Ni	-	2.5	33.0	37.0
Fe	-	0.75	-	1.0
C	-	0.35	-	0.025
Si	-	1.00	-	0.15
Mn	-	1.00	-	0.15
W	-	-	-	-
P	-	-	-	0.015
S	-	-	-	0.010
Ti	-	-	-	1.0
Co	Σε ισορροπία			

Πίνακας 6: Χημική σύσταση των κραμάτων Co-Cr[61]

Το κράμα CoNiCrMo περιλαμβάνει περίπου 35% Co και Ni και εμφανίζει υψηλή αντίσταση στη διάβρωση από χλωριούχα διαλύματα. Η ψυχρή κατεργασία μπορεί να αυξήσει σημαντικά την αντοχή του κράματος, ωστόσο υπάρχει τεχνική δυσκολία όσον αφορά στην κατεργασία μεγάλων στελεχών, όπως αυτά της ολικής αρθροπλαστικής ισχίου. Σε αυτές τις περιπτώσεις, μπορεί να εφαρμοστεί μόνο η θερμή σφυρηλάτηση (hot forging).

Οι αυξημένες ιδιότητες κόπωσης και μέγιστης εφελκυστικής αντοχής του κράματος CoNiCrMo, το καθιστούν κατάλληλο για εφαρμογές που απαιτούν μακρά διάρκεια ζωής χωρίς προβλήματα θραύσης ή κόπωσης, όπως οι προσθέσεις ολικής αρθροπλαστικής ισχίου. Παρατηρείται ότι η αυξημένη αντοχή συνοδεύεται από μειωμένη ελατότητα

Ιδιότητα	Κατεργασμένο CoNiCrMo (F562)			
	Χυτό CoCrMo (F75)	Κατεργασμένο CoCrWNi (F90)	Σκληρυμένο Διάλυμα	Ψυχρή κατεργασία και Γήρανση
Εφελκυστική Αντοχή (MPa)	655	860	793-1000	1793 min
Αντοχή Ενδόσης (0,2%) (MPa)	450	310	240-655	1585
Επιμήκυνση (%)	8	10	50.0	8.0
Μείωση της επιφάνειας (%)	8	-	65.0	35.0
Αντοχή σε κόπωση (MPa)	310	-	-	-

Πίνακας 7: Απαιτούμενες μηχανικές ιδιότητες για τα κράματα CoCr (American Society for Testing and Materials)[61]

Ο πειραματικός καθορισμός του ρυθμού έκλυσης Ni από το κράμα CoNiCrMo και από τον ανοξείδωτο χάλυβα 316L, έδωσε ένα ενδιαφέρον αποτέλεσμα. Παρόλο που το κράμα κοβαλτίου έχει αρχικά μεγαλύτερη αποδέσμευση ιόντων νικελίου, ο ρυθμός είναι σχεδόν ο ίδιος και για τα δύο υλικά, περίπου 3×10^{-10} g/cm² /day. Το γεγονός αυτό προκαλεί έκπληξη, καθώς η περιεκτικότητα του κράματος CoNiCrMo σε νικέλιο, είναι περίπου η τριπλάσια από εκείνη του ανοξείδωτου χάλυβα. [14],[5]

Το μέτρο ελαστικότητας για τα κράματα CoCr δεν μεταβάλλεται με την αλλαγή της μέγιστης εφελκυστικής αντοχής. Οι τιμές κυμαίνονται μεταξύ 220 και 234 GPa, υψηλότερες από άλλα αντίστοιχα υλικά όπως οι ανοξείδωτοι χάλυβες. Η ιδιότητα αυτή μπορεί να έχει ορισμένες επιπτώσεις σχετικά με τη διαφορά της μεταφοράς των

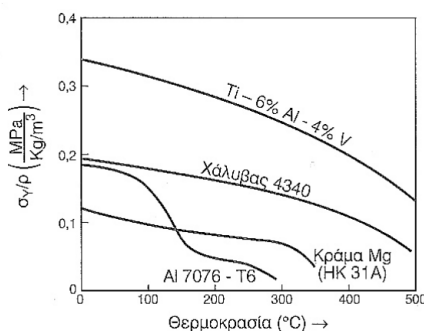
φορτίων μεταξύ του οστού και του εμφυτεύματος, ωστόσο η επίδραση του αυξημένου μέτρου στη σταθερότητα και τη μακροζωία του εμφυτεύματος δεν είναι ακόμα ξεκάθαρη. Η χαμηλή φθορά παρουσιάζεται ως πλεονέκτημα των τεχνητών αρθρώσεων ισχίου μετάλλου με μέταλλο, λόγω της σκληρότητας και της ανθεκτικότητας που εμφανίζουν. [5]

2.5.3 Τιτάνιο

Το πιο εμπορικό κράμα τιτανίου που χρησιμοποιείται σήμερα στην βιοϊατρική τεχνολογία είναι το Ti6Al4V, με κύρια κραματικά στοιχεία το αργίλιο (5.5-6.5%) και το βανάδιο (3.5-4.5%). Το κράμα έχει περίπου την ίδια αντοχή σε κόπωση με τα κράματα κοβαλτίου-χρωμίου (περίπου 550 MPa).

Το τιτάνιο χαρακτηρίζεται ως αλλοτροπικό υλικό και εμφανίζεται στην εξαγωνική δομή μεγίστης πυκνότητας (hcp) μέχρι τους 882 °C και στη χωροκεντρωμένη κυβική δομή (bcc) σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Τα κράματα τιτανίου μπορούν να ισχυροποιηθούν, βελτιώνοντας τις μηχανικές τους ιδιότητες, μέσα από διαφοροποίηση της σύστασης και θερμομηχανικές κατεργασίες. Η προσθήκη αλουμινίου σταθεροποιεί την α-φάση, αυξάνοντας τη θερμοκρασία μετάβασης στη β-φάση, ενώ το βανάδιο σταθεροποιεί τη β-φάση, χαμηλώνοντας τη θερμοκρασία του μετασχηματισμού αυτού, ο οποίος είναι μαρτενσιτικού τύπου και δε συνδέεται με μηχανισμό πυρηνοποίησης και ανάπτυξης, όπως συμβαίνει στον αλλοτροπικό μετασχηματισμό του σιδήρου ($\gamma\text{-Fe} \rightarrow \alpha\text{-Fe}$). Σημειώνουμε ακόμα, ότι το μεγίστης πυκνότητας εξαγωνικό σύστημα, με λόγο c/a ίσο με 1.587, έχει πολλά συστήματα ολίσθησης τόσο στα επίπεδα βάσης όσο και στα πλευρικά πρισματικά επίπεδα, γεγονός που προσδίδει στα μέταλλα που κρυσταλλώνονται σε αυτό (μεταξύ των οποίων και το τιτάνιο), καλή ολκιμότητα σε όλες τις θερμοκρασίες και υψηλή αντοχή σε κόπωση. [5]

Η πυκνότητα του τιτανίου (4.54 g/cm³) βρίσκεται μεταξύ αυτής του Al και του Fe. Ωστόσο, ο λόγος μηχανικής αντοχής/πυκνότητα του τιτανίου, είναι κατά πολύ μεγαλύτερος εκείνου των άλλων μετάλλων.



Σχήμα 5: Μεταβολή του λόγου ορίου διαρροής/πυκνότητα, συναρτήσει της θερμοκρασίας, για διάφορα βιομηχανικά κράματα. [61]

Η αντίσταση σε διάβρωση του τιτανίου και των κραμάτων του είναι πολύ καλή, καλύτερη μάλιστα, και αυτής του ανοξειδωτού χάλυβα, λόγω της δημιουργίας

παθητικοποιημένου στρώματος TiO_2 , το οποίο παραμένει αναλλοίωτο μέχρι τους $535^{\circ}C$.

Επίσης το τιτάνιο είναι αδρανές σε χλωριούχες ενώσεις, κάτι που το καθιστά ιδιαίτερα απρόσβλητο στο περιβάλλον του ανθρώπινου σώματος. Το κράμα $Ti6Al4V$ συνδυάζει υψηλή αντοχή, σκληρότητα και συγκολλησιμότητα, καθώς και κατεργασιμότητα. Μορφοποιείται εν θερμώ και παρουσιάζει την ιδιότητα της ευπλαστότητας ($\epsilon \approx 700\%$). [1],[3]

Παρακάτω, θα γίνει εκτενέστερη αναφορά για το τιτάνιο και τις ιδιότητές του που το καθιστούν το καταξοχήν υλικό για την κατασκευή εμφυτευμάτων ισχίου.

2.6 Κεραμικά Υλικά

Τα παραδοσιακά συστήματα ολικής αρθροπλαστικής ισχίου αποτελούνται είτε από μεταλλική κεφαλή και πλαστικό κυπέλλιο είτε από μεταλλική κεφαλή και μεταλλικό κυπέλλιο. Καθώς, όμως, η ολική αρθροπλαστική γίνεται όλο και συχνότερα και σε νέα άτομα, και το προσδόκιμο ζωής των ανθρώπων αυξάνεται συνεχώς, μέλημα της ορθοπαιδικής βιομηχανίας είναι η αύξηση του χρόνου ζωής και των τεχνητών αρθρώσεων. Αν και τα συμβατικά πλαστικά (από πολυαιθυλένιο) και μεταλλικά συστήματα έχουν επιδείξει άριστα αποτελέσματα, έχει γίνει αντιληπτό ότι το πολυαιθυλένιο κινδυνεύει να υποβαθμιστεί με την πάροδο του χρόνου ή να φθαρεί. Έχει παρατηρηθεί ότι μόρια από την υποβάθμιση των μερών από πολυαιθυλένιο μπορούν να βλάψουν το οστό και να επιφέρουν χαλάρωση της τεχνητής άρθρωσης.

Τα κεραμικά εμφυτεύματα (ceramic-on-ceramic) έχουν και την κεφαλή και την υποδοχή κατασκευασμένες από κεραμικό υλικό, κυρίως αλουμίνα. Οι διεπιφάνειες κεραμικού-κεραμικού έχουν επιδείξει μικρότερη φθορά σε σύγκριση με τα συμβατικά συστήματα πλαστικού-μετάλλου (plastic-on-metal) ή μετάλλου-μετάλλου (metal-on-metal) στο εργαστήριο.



Εικόνα 6: Εμφυτεύματα (κεραμικό-κεραμικό, ceramic-on-ceramic)[58]

Τα κεραμικά εμφυτεύματα αποτελούν μία άλλη επιλογή για τις ολικές αρθροπλαστικές ισχίου (ΟΑΙ). Έχουν επιδείξει εξαιρετικές ιδιότητες κατά της φθοράς που τις καθιστούν κατάλληλες για μακροπρόθεσμη αντίσταση στην φθορά. Οι χαμηλοί ρυθμοί φθοράς είναι σαφώς επιθυμητοί, διότι η φθορά είναι από τους παράγοντες που μειώνουν τον χρόνο λειτουργίας του εμφυτεύματος. Αποτέλεσμα της φθοράς είναι να συγκεντρώνεται αυξημένος όγκος θραυσμάτων. Συνεπώς, χάρη στα

κεραμικά γίνονται βάσιμες οι ελπίδες για την κατασκευή εμφυτευμάτων με μεγαλύτερη διάρκεια ζωής. Αναμφίβολα, η συμπεριφορά των κεραμικών υλικών είναι προβλεπόμενη στο εργαστήριο και, επιπλέον, η αδράνειά τους δεν αίρει ανησυχίες σχετικά με τις μελλοντικές βιολογικές επιπτώσεις λόγω της αλληλεπίδρασης με το φυσιολογικό περιβάλλον, όπως συμβαίνει με τα μεταλλικά εμφυτεύματα.

Στις αρχές της δεκαετίας του '70 εισήχθη στο χώρο της προσθετικής ιατρικής η αλουμίνα, ενώ μια δεκαετία αργότερα εμφανίστηκε ένα νέο και πολλά υποσχόμενο κεραμικό υλικό, η ζirkονία. Η χρήση αλουμίνας αποτέλεσε το πρώτο κεραμικό υλικό με το οποίο πειραματίστηκαν μηχανικοί και χειρουργοί. Πρόκειται για ένα υλικό εξαιρετικής σκληρότητας και βιοσυμβατότητας, ικανό να αντέχει για μεγάλα χρονικά διαστήματα παραμένοντας λειτουργικό. Σήμερα, η αλουμίνα αποτελεί το ευρύτερα διαδεδομένο κεραμικό υλικό στην ολική αρθροπλαστική ισχίου. Υπολογίζεται ότι από το 2005, πάνω από 5 εκατ. μηριαίες κεφαλές και περισσότερα από 500.000 κοτυλιδικά κελύφη έχουν κατασκευαστεί από το υλικό αυτό παγκοσμίως. Το πλεονέκτημα της χρήσης κεραμικών υλικών είναι η μεγάλη μείωση του ρυθμού φθοράς των ενεργών επιφανειών στην προσθετική ισχίου. Τα χαμηλά επίπεδα φθοράς είναι επιθυμητά από μηχανικής αλλά και από κλινικής πλευράς, περιορίζοντας στο ελάχιστο τα υποπροϊόντα τριβής και κατ' επέκταση το φαινόμενο της χαλάρωσης και της απώλειας οστικής μάζας.

Έτσι, μειώνεται και ο αριθμός μετεγχειρητικών επεμβάσεων, οι οποίες καταπονούν ιδιαίτερα τους ασθενείς και εγκυμονούν επιπρόσθετους κινδύνους εμφάνισης παράπλευρων νοσημάτων. Καθώς ο αριθμός των επεμβάσεων σε νέους και δραστήριους ασθενείς αυξάνει συνεχώς, η μείωση των φαινομένων φθοράς στα σύγχρονα εμφυτεύματα αποτελεί εξαιρετικά σημαντικό παράγοντα προς την ανάπτυξη και τη βελτιστοποίηση των κεραμικών υλικών. Στον αντίποδα αυτής της κατηγορίας υλικών βρίσκονται και μερικά σημαντικά μειονεκτήματα, τα οποία δυσχεραίνουν και περιορίζουν τη χρήση τους στη σύγχρονη προσθετική ιατρική. Τα κεραμικά υλικά έχουν μικρό παράγοντα έντασης τάσεως συγκριτικά με τα μεταλλικά κράματα CoCr και Ti. Με σκοπό να αντιμετωπιστεί το μειονέκτημα αυτό και να βελτιωθεί η μηχανική απόδοση των κεραμικών υλικών είναι απαραίτητο να αυξηθεί ο παράγοντας έντασης τάσεως ώστε τα νέα υλικά να εμφανίζουν μεγαλύτερη αξιοπιστία και σταθερή συμπεριφορά για περισσότερα χρόνια. Τις τελευταίες τρεις δεκαετίες τα σύγχρονα κεραμικά υλικά έχουν παρουσιάσει τεράστια βελτίωση σε θέματα αξιοπιστίας και μηχανικών ιδιοτήτων. Καταλυτικό παράγοντα στην εξέλιξη αυτή αποτέλεσε ο έλεγχος και η βελτίωση της πρώτης ύλης (η χημική σύνθεση, η καθαρότητα και το μέγεθος των κόκκων της αρχικής κόνης) και των κατασκευαστικών μεθόδων. Η ψαθυρότητα και η μικρή ελαστικότητα μπορεί να οδηγήσουν στο φαινόμενο της χαλάρωσης του τεχνητού συνδέσμου και τελικά στην αστοχία αυτού. Ακόμα, πρόκειται για μια κατεργασία με υψηλό κόστος. [31][43]

2.6.1 Ιδιότητες Κεραμικών Υλικών

2.6.1.1 Στιβαρότητα και αντοχή των κεραμικών

Στα κεραμικά οι ισχυροί δεσμοί που υπάρχουν προσδίδουν στα υλικά αυτά μεγάλη στιβαρότητα (stiffness). Γενικά, τα κεραμικά παρουσιάζουν υψηλό μέτρο ελαστικότητας και αυξημένη σκληρότητα, αλλά ταυτόχρονα είναι εύθραυστα, λόγω της δυσκολίας μετακίνησης των διαταραχών μέσα στη δομή του υλικού. Το μέτρο ελαστικότητας των κεραμικών είναι υψηλότερο αυτού των μετάλλων και ανεξάρτητο του χρόνου φόρτισης, σε αντίθεση με ό,τι συμβαίνει στα πολυμερή.

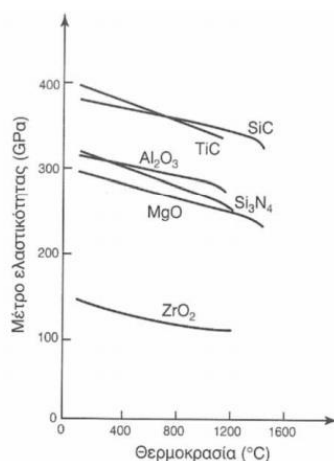
ΥΛΙΚΟ	ΜΕΤΡΟ	ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ	ΕΙΔΙΚΟ ΜΕΤΡΟ
	ΕΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ		
	E(GPa)	$\rho(\text{g/cm}^3)$	E/ ρ (GPa/g.cm ⁻³)
Χάλυβες	210	7,8	27
Κράματα Al	70	2,7	26
Αλούμινα	390	3,9	100
Πυριτία	69	2,6	27
Τσιμέντο	45	2,4	19

Πίνακας 8: Ειδικό μέτρο ελαστικότητας ορισμένων μετάλλων και κεραμικών[61]

Εξαιτίας της σχετικά χαμηλής πυκνότητάς τους, τα κεραμικά παρουσιάζουν πάρα πολύ υψηλό ειδικό μέτρο ελαστικότητας (E/ ρ) και γι'αυτό οι κεραμικές ίνες χρησιμοποιούνται ως ενισχυτικό των σύνθετων υλικών.

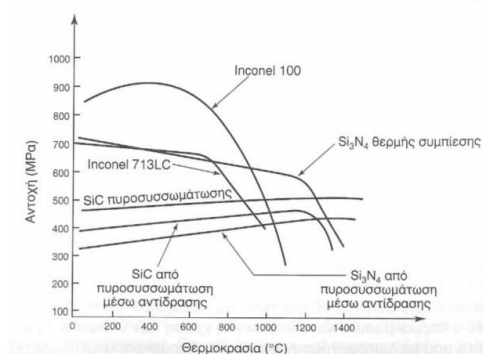
Το μέτρο ελαστικότητας και η αντοχή σε εφελκυσμό επηρεάζονται από την παρουσία πόρων. Αυξημένο πορώδες (P) οδηγεί σε μείωση του μέτρου ελαστικότητας (E) και της μέγιστης αντοχής σε εφελκυσμό (σ_{TS}).

Γενικά, παρατηρείται ότι το μέτρο ελαστικότητας (E) διατηρείται σχεδόν σταθερό σε υψηλές θερμοκρασίες, δηλαδή η στιβαρότητα του κεραμικού διατηρείται σε ένα ευρύ θερμοκρασιακό πεδίο και επιτρέπει τη χρήση των υλικών αυτών σε εξαρτήματα που θα λειτουργήσουν σε υψηλές θερμοκρασίες.



Σχήμα 6: Επίδραση θερμοκρασίας στο μέτρο ελαστικότητας διαφόρων κεραμικών. Για λόγους σύγκρισης αναφέρουμε ότι ο χάλυβας έχει μέτρο ελαστικότητας περίπου 200 GPa. [61]

Τα κεραμικά παρουσιάζουν σταθερή μηχανική αντοχή για ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών. Σε σύγκριση με τα υπερκράματα, τα οποία εμφανίζουν πολύ υψηλότερη μηχανική αντοχή (περίπου 700 MPa) για θερμοκρασίες ως 800⁰C, τα κεραμικά διατηρούν μια μέση αντοχή της τάξης των 450 MPa για θερμοκρασίες από 0 έως 1400⁰C. [48]



Σχήμα 7: Επίδραση θερμοκρασίας στην αντοχή ορισμένων κεραμικών και υπερκραμάτων[61]

2.6.1.2 Αντοχή σε θραύση

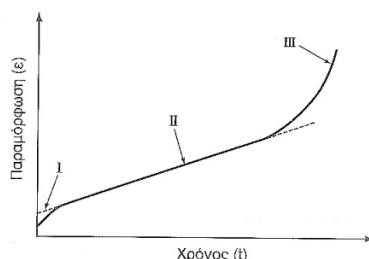
Τα κεραμικά υλικά στερούνται πλαστικής περιοχής και θραύονται με την επιβολή τυχαίου φορτίου, είναι, δηλαδή, εύθραυστα και για τον λόγο αυτό θα πρέπει να εξετάζεται η αρτιότητά τους τακτικά προκειμένου να διασφαλιστεί η άρτια λειτουργία τους. Η χαμηλή αντοχή σε θραύση των κεραμικών οφείλεται στο γεγονός ότι σχεδόν πάντα έχουν πόρους, μικρορωγμές ή ακαθαρσίες που αποδίδονται σε διάφορες αιτίες. Για παράδειγμα, τα κεραμικά που παρασκευάζονται με πυροσυσσωμάτωση, παρουσιάζουν πόρους με μέγεθος ίδιο με την τάξη μεγέθους της κεραμικής σκόνης που χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη. Θερμικές τάσεις που αναπτύσσονται κατά τη διάρκεια της θέρμανσης και της ψύξης τους, δημιουργούν μικρές ρωγμές. Ακόμα και αν δεν αναπτυχθούν στην κεραμική μάζα θερμικές τάσεις, η διάβρωσή της συχνά και μόνο από νερό, ή η επιφανειακή απόξυσή της, που μπορεί να προκληθεί από τριβή με σκόνη, είναι ικανές αιτίες για την έναρξη της ρωγμάτωσης από την επιφάνεια πολλών κεραμικών. Αν, ωστόσο, το κεραμικό δεν έχει ρωγματοωθεί για κάποιον από τους ανωτέρω λόγους, η αστοχία του υλικού εμφανίζεται κατά τη φόρτισή του, όπως για κάθε ψαθυρό υλικό, εξαιτίας της ελαστικής ανισοτροπίας που εμφανίζουν οι τυχαία προσανατολισμένοι κόκκοι.

Επειδή δεν υπάρχει δυνατότητα πλαστικοποίησης στην περιοχή μπροστά από το άκρο της ρωγμής, εκεί δηλαδή όπου η συγκέντρωση τάσεων είναι εντονότερη, η ρωγμή διαδίδεται πολύ γρήγορα στη μάζα του κεραμικού. Έτσι, τα κεραμικά εμφανίζουν το φαινόμενο της καταστρεπτικής, μη προβλέψιμης θραύσης.[31]

2.6.1.2 Ερπυσμός

Ο ερπυσμός για τα κεραμικά αποτελεί σημαντική ιδιότητα, εξαιτίας της χρήσης τους σε υψηλές θερμοκρασίες. Η συμπεριφορά τους σε αυτόν, είναι όμοια με των μετάλλων. Κατά τη διάρκεια του πρώτου σταδίου του ερπυσμού, ο ρυθμός παραμόρφωσης μειώνεται με το χρόνο, τείνοντας να σταθεροποιηθεί σε μια τιμή.

Τελικά η ταχύτητα ερπυσμού αυξάνεται στο τρίτο στάδιο του ερπυσμού και μέχρι τη θραύση του υλικού. Ο ερπυσμός εκδηλώνεται όταν η θερμοκρασία στην οποία χρησιμοποιείται το κεραμικό υπερβεί το 1/3 περίπου της θερμοκρασίας τήξης του (T_m), η οποία για τα προηγμένα κεραμικά είναι υψηλή (μεγαλύτερη των 2000°C). [33]



Σχήμα 8: Καμπύλη ερπυσμού κεραμικού υλικού [61]

2.6.1.2 Κόπωση

Λόγω των ισχυρών ιοντικών και ομοιοπολικών δεσμών και της έλλειψης πλαστικότητας, η θραύση από κόπωση των κεραμικών δεν ακολουθεί τους ίδιους μηχανισμούς με αυτή των μετάλλων. Η εξασθένηση της αντοχής και η τελική αστοχία του κεραμικού επέρχεται χωρίς κυκλική φόρτιση. Ο μηχανισμός που ελέγχει την αστοχία του υλικού είναι μάλλον χημικός παρά μηχανικός. Ωστόσο, η ακριβής επίδραση της κυκλικής φόρτισης στα κεραμικά βρίσκεται ακόμα υπό διερεύνηση. [33]

2.6.1.3 Φθορά-Τριβή

Τόσο η φθορά όσο και η τριβή είναι όροι που χρησιμοποιούνται συχνά, για την περιγραφή φαινομένων της καθημερινής μας ζωής, των οποίων οι μηχανισμοί δεν έχουν πλήρως προσδιοριστεί. Η εξέταση των μηχανισμών της φθοράς και της τριβής παραμένει φαινομενολογική. Μπορούμε να πούμε ότι ξέρουμε ποιοι παράγοντες επηρεάζουν την τριβολογική συμπεριφορά των υλικών, αλλά όχι το πώς ακριβώς παρεμβαίνουν σ' αυτόν τον μηχανισμό. Γενικά λοιπόν, τα κεραμικά εμφανίζουν μικρή φθορά κατά την εκτριβή τους, ιδιότητα που συνδέεται με την υψηλή τους σκληρότητα, την έλλειψη πλαστικότητας, τις ατέλειες δομής (εγκλείσματα, πόροι, ρωγμές), τη θερμική και χημική τους σταθερότητα. Λόγω της καλής τους συμπεριφοράς σε τριβή, τα κεραμικά βρίσκουν χρήσεις ως λειαντικά, για επιστρώσεις κοπτικών εργαλείων κλπ. [33][48]

2.6.1.4 Αντοχή σε διάβρωση

Χάριν της σταθερότητας των χημικών τους δεσμών, τα κεραμικά δεν αντιδρούν με το περιβάλλον αλλά παρουσιάζουν χημική αδράνεια και δεν υπόκεινται σε ηλεκτροχημική διάβρωση όπως τα μέταλλα.

Γενικά, η κινητική της χημικής αποσύνθεσης των κεραμικών χαρακτηρίζεται από πάρα πολύ αργούς ρυθμούς: τα κεραμικά και γυάλινα αρχαιολογικά ευρήματα

διατηρούν την αρχική τους χημική σύσταση. Γενικά, η αποσύνθεση των κεραμικών επιταχύνεται από την υψηλή θερμοκρασία και τη συνέργεια μηχανικών τάσεων.

Ειδική περίπτωση χημικής αποσύνθεσης κεραμικού αποτελεί η προσβολή των μαρμάρινων μνημείων από διοξείδιο του θείου, όταν αυτά βρεθούν σε βιομηχανικό περιβάλλον. Παρουσία νερού, το διοξείδιο του θείου (SO_2) μετατρέπεται σε θειϊκό οξύ (όξινη βροχή), το οποίο αντιδρά με το ανθρακικό ασβέστιο του μαρμάρου και το μετασχηματίζει σε γύψο ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Η γύψος έχοντας μεγαλύτερο ειδικό όγκο από το ανθρακικό ασβέστιο από το οποίο προήλθε, προκαλεί την επιφανειακή διόγκωση της κατασκευής. Στο προσβεβλημένο επιφανειακό στρώμα προκαλείται ρωγμάτωση και αποφλοιώση. Με τον τρόπο αυτό, δημιουργούνται δίοδοι για τη διείσδυση της όξινης βροχής σε μεγαλύτερα βάθη και τη σταδιακή προσβολή ολόκληρης της μαρμάρινης κατασκευής. Είναι χαρακτηριστική η καταστροφή των μαρμάρων του Παρθενώνα κατά τα τελευταία σαράντα χρόνια, λόγω της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. [8]

2.6.1.5 Βιοσυμβατότητα

Μια ζωτικής σημασίας ιδιότητα των κεραμικών υλικών φαίνεται να είναι η συμβατότητά τους με βιολογικούς ιστούς. Κάθε χρόνο γίνονται περισσότερες από 2.500.000 εμφυτεύσεις με σκοπό την αντικατάσταση αρθρώσεων, ισχίων, γονάτων, αστραγάλων, ώμων, δακτύλων αλλά και δοντιών. Μέχρι σήμερα σε μεγάλη κλίμακα χρησιμοποιούνται προηγμένα ορθοπεδικά μεταλλικά κράματα όπως ανοξείδωτοι χάλυβες, κράματα τιτανίου και κράματα κοβαλτίου-χρωμίου αλλά και μη μεταλλικά υλικά όπως υψηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο (UHMWPE), υδροξυαπατίτης κλπ. Τα υλικά αυτά όμως διαβρώνονται ή δεν είναι αρκετά βιοαδρανή. Τις τελευταίες δεκαετίες μελετώνται για βιολογικές εφαρμογές, κεραμικά υλικά όπως η αλούμινα, η ζirkονία, τα SiAlONs, τα βιογυαλιά και ο υδροξυαπατίτης ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$). Η πορσελάνη, η ζirkονία κι ο μονοκρυσταλλός από ζαφείρι χρησιμοποιούνται ήδη σε μεγάλη κλίμακα για ορθοδοντικές εργασίες. [43]

2.6.2 Κεραμικά Οξείδια

Η αλούμινα και η ζirkονία αποτελούν τα δύο σημαντικότερα κεραμικά οξείδια, με μακρόχρονη χρήση σε ολικές αρθροπλαστικές ισχίου και γονάτου. Τα υλικά αυτά έχουν κρυσταλλική δομή με τα άτομα να συγκρατούνται στο μεταλλικό πλέγμα μέσω ισχυρών ιοντικών και ουδέτερων δεσμών που προσδίδουν στο υλικό υψηλές μηχανικές ιδιότητες, όπως η υψηλή θλιπτική τάση, το μέτρο ελαστικότητας, η σκληρότητα αλλά και η εξαιρετική χημική αδράνεια στο περιβάλλον του ανθρώπινου σώματος. Η βιοσυμβατότητα των ανωτέρω κεραμικών υλικών, σχετίζεται με την χημική σταθερότητα του κρυσταλλικού πλέγματος που προαναφέρθηκε και η οποία προσφέρει στην αλούμινα και τη ζirkονία υψηλή αντιδιαβρωτική συμπεριφορά και αξιόπιστη συμπεριφορά *in vivo*. Στην επιφάνεια αυτών των κεραμικών οξειδίων, εντοπίζονται ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου ($-\text{OH}$) οι οποίες αλληλεπιδρούν με τα σωματικά υγρά, παρέχοντας ένα λιπαντικό στρώμα γύρω από το εμφύτευμα. [31]

Ιδιότητα	Al ₂ O ₃	Mg-PSZ	Y-TZP	ZTA	CoCr	Οστό
Σύνθεση	99.9% Al ₂ O ₃	ZrO ₂ -8 mol% MgO	ZrO ₂ -3 mol% Y ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ - 20% ZrO ₂		
Πυκνότητα (g/cm ³)	>3.97	5.75	6.05	4.40	~8.5	1.7-2.0
Κοκκομετρία (μm)	1-5	50	0.1-1.0	1-2		
Αντοχή (MPa)						
Εφελκυσμός	250-300	300-400	---	---	600-1800	---
Θλίψη	2000-3000	2000-3000	3000-4000	---		130-180
Κάμψη	300-500	600-700	1000-1500	700-1000		60-160
Παράγων έντασης τάσης K _{IC} (MPa.m ^{1/2})	4-5	6-10	6-12	6-10	50-100	2-12
Μέτρο Ελαστικότητας (GPa)	400-450	200-250	200-250	300-350	210-250	3-30
Σκληρότητα (Vickers) (GPa)	14-16	10-12	12-14	12-15	3-4	
Σκληρότητα (Vickers) (HV)	1800-2000	1200	1200	1600-1800	300-400	
Συντελεστής θερμικής διαστολής (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	8	7-10	11	8.5	~14.0	
Θερμική αγωγιμότητα (Wm ⁻¹ K ⁻¹)	30	2	2	17	~100	

Πίνακας 9: Παρουσίαση ιδιοτήτων αλουμίνας και ζιρκονίας σε σύγκριση με τα κράματα κοβαλτίου-χρωμίου και τις αντίστοιχες ιδιότητες του ανθρώπινου οστού.[63]

2.6.2.1 Αλουμίνα

Υψηλής πυκνότητας, υψηλής καθαρότητας αλουμίνα (>99.5%) χρησιμοποιείται σε προσθέσεις ισχίων. Πρόκειται για πολυκρυσταλλική α-αλούμινα, η οποία αναφέρεται στη βιβλιογραφία απλά ως αλούμινα. Το υλικό αυτό αποτελείται από μια και μόνο κρυσταλλική φάση (α-φάση) η οποία είναι εξαιρετικά λεπτόκοκκη, με μέσο μέγεθος κόκκων μερικών μικρών του χιλιοστού. Η αντοχή, η αντίσταση στην κόπωση και η ανθεκτικότητα στη θραύση της πολυκρυσταλλικής αλουμίνας είναι αποτέλεσμα του μεγέθους των κόκκων και του ποσοστού της καθαρότητας του υλικού. Η αλουμίνα εκθέτει καλή αντοχή κάμψης και άριστη θλιπτική αντοχή. Έχει βρεθεί ότι τα εμφυτεύματα αλουμίνας που ανταποκρίνονται στα ISO πρότυπα έχουν άριστη αντίσταση σε κόπωση και διάδοση ρωγμών.

Η αλουμίνα έχει χρησιμοποιηθεί στην ορθοπεδική χειρουργική εδώ και είκοσι χρόνια λόγω της άριστης βιοσυμβατότητας, του σχηματισμού πολύ λεπτής μεμβράνης, του χαμηλού συντελεστή τριβής και τους χαμηλούς ρυθμούς φθοράς.

Στη συνήθη βιοϊατρική αλούμινα, προστίθενται μικρές ποσότητες οξειδίου του μαγνησίου, περίπου 0.25% κ.β, το οποίο ενισχύει την ικανότητα σύντηξης του υλικού, ελέγχει την κοκκομετρία του και βοηθάει στην επίτευξη προϊόντων μεγάλης πυκνότητας. Η χρήση μηριαίων κεφαλών από αλούμινα, μειώνει δραστικά τα επίπεδα φθοράς του UHMWPE ή ακόμα μπορεί και να εξαλείψει εντελώς την ανάγκη χρήσης του πολυαιθυλενίου στις ολικές αρθροπλαστικές.

Κεραμικά	Μέτρο ελαστικότητας (GPa)	Εφελκυστική αντοχή (GPa)	Θλιπτική αντοχή (GPa)	Σκληρότητα (HV)	Ανθεκτικότητα στη θραύση ^{1/2} (MPa m ^{1/2})	Ακαμψία (MPa)
Αλουμίνα	390	0,31	3,9	2000	5,2	3900
Ζιρκονία	205	0,42	3	1150	12	1300

Πίνακας 10: Μηχανικές Ιδιότητες αδρανών κεραμικών σε αντικαταστάσεις αρθρώσεων [63]

Ο χαμηλός παράγοντας έντασης τάσης της αλούμινας, αποτελεί ένα σημαντικό μειονέκτημα, ειδικά σε περιπτώσεις όπου το υλικό δέχεται μεγάλα και επαναλαμβανόμενα φορτία. Οι βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες, οι τεχνικές εμφύτευσης και η βελτιστοποίηση της γεωμετρίας των εμφυτευμάτων, έχουν μειώσει αισθητά την πιθανότητα μιας καταστρεπτικής αστοχίας τόσο των μηριαίων κεφαλών από αλούμινα, όσο και των κοτυλιδικών κελύφων. Την τελευταία δεκαετία το ποσοστό των αναφερόμενων αστοχιών ενός τεχνητού εμφυτεύματος από αλούμινα δεν ξεπερνάει το 0.1%, ποσοστό ίσο με όλους τους υπόλοιπους κινδύνους ρουτίνας που χαρακτηρίζουν μια εγχείρηση ολικής αρthroπλαστικής. [43]

2.6.2.2 Ζιρκονία

Το ζιρκόνιο (Zr) είναι ένα μεταλλικό στοιχείο με ατομικό αριθμό 40 που δεν βρίσκεται αυτούσιο στη φύση, αλλά σε συνδυασμό με οξείδια του πυριτίου ($ZrO_2 \times SiO_2$) ή ως ελεύθερο οξείδιο (ZrO_2). Το διοξείδιο του ζιρκονίου, γνωστό ως ζιρκονία, είναι ένα λευκό κρυσταλλικό οξείδιο. Η ζιρκονία παράγεται με την απλή άλεση του ορυκτού της που είναι υψηλής καθαρότητας και διαθέτει τόσο όξινες όσο και βασικές ιδιότητες.

Η ζιρκονία διαθέτει υψηλή μηχανική αντοχή, θερμική σταθερότητα, είναι χημικά αδρανής και μη τοξική. Είναι ένα από τα πλέον κατάλληλα κεραμικά υλικά για βιοϊατρικές εφαρμογές λόγω της κατάλληλης βιοσυμβατότητας και βιοδραστικότητάς της.

Η κατασκευή μηριαίων κεφαλών με βάση τη ζιρκονία, ξεκίνησε στις αρχές της δεκαετίας του '80 σε μια προσπάθεια να αντιμετωπιστούν οι περιπτώσεις προβληματικών αρthroπλαστικών ισχίου με κεφαλές από κεραμική αλούμινα. [55]

Η καθαρή ζιρκονία δεν ενδείκνυται για ιατρικές χρήσεις διότι στην καθαρή, μη σταθεροποιημένη ζιρκονία, οι θερμοκοί κύκλοι μιας κατεργασίας επιφέρουν αλλαγές στην κρυσταλλογραφία και τον όγκο του υλικού, οδηγώντας στη διάδοση ρωγμών στο εσωτερικό της μάζας και σε απώλεια δομικής συνέχειας. Για τον λόγο αυτό, χρησιμοποιούνται διάφορα οξείδια (MgO , CaO , Y_2O_3) τα οποία σταθεροποιούν το πλέγμα της ζιρκονίας, προσφέροντας μια λίστα σύγχρονων υλικών με προηγμένες φυσικές και μηχανικές ιδιότητες. Σήμερα, παράγονται τρεις κύριες κατηγορίες υλικών με βάση τη ζιρκονία:

- Η μερικώς σταθεροποιημένη ζιρκονία (PSZ : Partially Stabilized ZrO_2)
- Η τετραγωνική πολυκρυσταλλική ζιρκονία (TZP: Tetragonal ZrO_2 Polycrystals)
- Κεραμικά, όπως η αλούμινα, με τη ζιρκονία στο ρόλο του ενισχυτικού υλικού (ZTA : Zirkonia Toughened Aloumina)

Η Ζιρκονία αποτελεί πολυκρυσταλλικό κεραμικό χωρίς υαλώδη φάση με τρεις αλλοτροπικές μορφές: μονοκλινή (από θερμοκρασία δωματίου έως 1170 °C),

τετραγωνική (από 1170 έως 2370 °C) και κυβική (από 2370 °C έως το σημείο τήξεως 2680 °C). Αυτές οι μετατροπές συνοδεύονται από αλλαγές στον όγκο. Σημαντικό είναι να τονιστεί ότι κατά τη μετατροπή της μονοκλινούς σε τετραγωνική δομή υφίσταται μείωση του όγκου της κατά 5%, ενώ κατά τη μετατροπή από την τετραγωνική στη μονοκλινή δομή (κατά την ψύξη του υλικού) υπάρχει αύξηση του όγκου στερεού κατά 3%. Οι συνέπειες αυτής της διαστολής είναι καταστροφικές για τις μηχανικές ιδιότητες της ζirkονίας, διότι οι τάσεις κατά τον μετασχηματισμό φάσεως καταλήγουν σε ανάπτυξη μικρορωγμών. [56]

Για τη σταθεροποίηση του πλέγματος της τετραγωνικής και της κυβικής δομής της ζirkονίας γίνεται προσθήκη διαφόρων οξειδίων ανάμεσα στα οποία είναι και το οξείδιο του μαγνησίου, το οξείδιο του υτρίου, το οξείδιο του ασβεστίου και το οξείδιο του δημητρίου (Ce₂O₃) στη ζirkονία ως σταθεροποιητές με αποτέλεσμα τον σχηματισμό ενός υλικού που καλείται μερικώς σταθεροποιημένη ζirkονία (Partially Stabilized Zirconia-PSZ). Στη σταθεροποιημένη της μορφή η ζirkονία είναι εξαιρετικά χρήσιμη στη μεταλλουργία.

Η τετραγωνική φάση στα PSZ είναι μετασταθής σε θερμοκρασία δωματίου, καθώς η μετάβαση από την τετραγωνική (T) στη μονοκλινή (M) φάση συμβαίνει παρουσία εξωτερικών παραγόντων, όπως η επιβολή δύναμης ή η αλλαγή στη θερμοκρασία. Οποιοδήποτε είδος μετασχηματισμού φάσης ή οποιαδήποτε αλλαγή σε αυτές τις φάσεις οδηγεί στην ανάπτυξη επιφανειακών δυνάμεων που κατά συνέπεια προκαλούν αλλαγές στον όγκο των κρυστάλλων της περιοχής. Η αύξηση του όγκου που προκαλείται από τη μετάβαση της T φάσης σε M εμποδίζει την περαιτέρω ανάπτυξη των ρωγμών, καθιστώντας την τετραγωνική ζirkονία το πιο δύσθραυστο κεραμικό ανάμεσα στα οξείδια κεραμικά. Συμπερασματικά, η μετάβαση από την τετραγωνική στη θερμοδυναμικά πιο σταθερή μονοκλινή φάση έχει σημαντική επίδραση στις ιδιότητες της ζirkονίας ενισχύοντας την αξιοπιστία, την αντοχή σε θραύση και τη μηχανική αντοχή, φαινόμενο που καλείται σκλήρυνση μετασχηματισμού. Η κοκκομετρική κατανομή της ζirkονίας για τη διατήρηση του υλικού στη μετασταθή τετραγωνική φάση είναι ιδιαίτερης σημασίας. [56]

Άλλες παράμετροι που θεωρούνται σημαντικές για τις ολικές αρθροπλαστικές είναι η αντοχή σε κάμψη και σε συμπίεση, η αντοχή σε θραύση και η αργή ανάπτυξη ρωγμών, η σκληρότητα και η αντοχή στη φθορά και στη διάβρωση, η υδροφιλικότητα και η βιοσυμβατότητα. Μέχρι στιγμής η μόνη επιτυχημένη προσπάθεια ανάπτυξης κεραμικής επικάλυψης ζirkονίας αφορά στην οξείδωση της επιφάνειας του bulk υλικού και άρα στην εγγενή δημιουργία μίας επιφάνειας οξειδωμένης ζirkονίας (Ox-Zr). Οι αντιπροσωπευτικές τιμές για τις φυσικές και μηχανικές ιδιότητες των Ox-Zr επικαλύσεων που δίνονται στον πίνακα.

<i>Ιδιότητες</i>	<i>Ox-Zr</i>
Πυκνότητα (g/cc)	5.84
Μέγεθος κόκκων (nm)	40-200
Πρόσφυση (N)	35

Σκληρότητα (GPa)	12-14
Μέτρο ελαστικότητας (GPa)	200
Αντοχή σε θλίψη (MPa)	~2000
Γωνία επαφής με νερό (μοίρες)	71
Δυσθραυστότητα (MPa*m ^{1/2})	2.2-2.8

Πίνακας 11: Φυσικές και μηχανικές ιδιότητες οξειδωμένου ζirkονίου [54]

Η μηχανική αντοχή και ο παράγοντας έντασης τάσεως της Y-TZP είναι διπλάσια έως και τριπλάσια συγκριτικά με την αλούμινα, καθιστώντας το υλικό αυτό ένα από τα πιο σκληρά και ανθεκτικά προηγμένα κεραμικά υλικά. Οι αρχικές προσδοκίες για το υλικό αυτό ήταν αρκετά υψηλές, πιστεύοντας ότι το υλικό αυτό είναι ικανό να μειώσει αισθητά το κίνδυνο αστοχίας των μηριαίων κεφαλών και να περιορίσει τη φθορά του πολυαιθυλενίου που παρατηρείται ειδικά σε κεφαλές μικρού διαμετρήματος. Παρόλ' αυτά τα κλινικά αποτελέσματα που προέκυψαν ήταν αμφιλεγόμενα, ενώ το ποσοστό αποτυχημένων εμφυτευμάτων ανησυχητικά υψηλό. [53][54]

Ένας πολύ σημαντικός παράγοντας για την επιτυχία ενός τέτοιου εμφυτεύματος είναι η καλή πρόσφυση της κεραμικής επικάλυψης στο μεταλλικό υπόστρωμα. Η πρόσφυση μπορεί να βελτιωθεί σημαντικά συνδυάζοντας στενά τις ελαστικές ιδιότητες μεταξύ της επικάλυψης και του υποστρώματος και διασφαλίζοντας ισχυρή χημική και μηχανική διεπιφανειακή σύνδεση. Για την ανάπτυξη ενός κεραμικού επιστρώματος ισχυρά προσφύμενου στη μεταλλική επιφάνεια μέσω ανάπτυξης χημικών δεσμών χρειάζεται να μελετηθούν συστηματικά οι συνθήκες προκατεργασίας του μετάλλου και οι συνθήκες των αντιδράσεων ώστε να επιτευχθεί υψηλής ποιότητας κεραμική επίστρωση η οποία θα προσφύεται χημικά στη μεταλλική επιφάνεια και η οποία θα είναι όσο το δυνατόν μεγαλύτερου πάχους. Το πάχος της επικάλυψης, τα εγγενή ελαττώματα κατά τη διαδικασία της ανάπτυξης της επικάλυψης (δηλαδή, οι οπές και η αποκόλληση) και τα προϊόντα τριβής περιορίζουν τη διάρκεια ζωής αυτών των υλικών. Σύμφωνα με έρευνες, η βιωσιμότητα μίας επικάλυψης που υπόκειται σε φόρτιση είναι ανάλογη του τετραγώνου του πάχους της. Η αύξηση του πάχους της επικάλυψης μειώνει και την πιθανότητα δημιουργίας ατελειών. [3][21]

Σκοπός της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας ήταν η δημιουργία επικάλυψης ως το πρώτου στρώματος προκειμένου να υπάρξει χημική πρόσφυση, άρα μεγαλύτερη αντοχή, διότι από πάνω θα μπει κεραμική ζirkονία με μεγαλύτερο πάχος.

2.7 Πολυμερή Υλικά

Πολυμερή υλικά χρησιμοποιούνται σε δύο σημεία στα υποκατάστατα των αρθρώσεων του ισχίου, στο κυπέλλιο της κοτύλης και για τη στήριξη του υλικού στο οστό. Το κυπέλλιο της κοτύλης κατασκευάζεται από πολυαιθυλένιο υψηλού μοριακού βάρους (UHMWPE), υλικό με ικανοποιητική ομοιογένεια και χημική

σταθερότητα. Το μέτρο ελαστικότητάς του είναι 0,50 GPa, η αντοχή σε εφελκυσμό 30,00 MPa, ο λόγος Poisson 0,45, η σκληρότητα κατά Vickers 5,30 και η πυκνότητά του 0,94 kg/dm³.

Η συντριπτική πλειοψηφία των κοτυλιδικών κελύφων κατασκευάζονται σήμερα από το υλικό αυτό και η προσάρτισή τους στο μεταλλικό κυπέλλιο του εμφυτεύματος παρέχει μια άριστα συνεργαζόμενη επιφάνεια τόσο για μεταλλικές όσο και για κεραμικές μηριαίες κεφαλές. Ανέκαθεν, όμως, υπήρξαν προβλήματα ως προς τη μηχανική αντοχή του υλικού αυτού και ο κίνδυνος μιας αστοχίας *in vivo*. Έτσι, γίνονται συνεχείς προσπάθειες βελτίωσης των μηχανικών ιδιοτήτων του πολυαιθυλενίου, όπως η τροποποίηση του UHMWPE με ενίσχυση ανθρακονημάτων ή με ισοστατική συμπίεση εν θερμώ χωρίς όμως ενθαρρυντικά δεδομένα από την κλινική χρήση των υλικών αυτών.

Τα τελευταία χρόνια χρησιμοποιούνται πολυμερή διασταυρούμενων αλυσίδων (crosslinked polyethylene) με τις οποίες το παραγόμενο πολυαιθυλένιο παρουσιάζει σημαντική αντιτριβική συμπεριφορά σε προσομοιώσεις προσθετικών ισχίου αλλά και εξαιρετικά κλινικά αποτελέσματα, σε σύγκριση με το συμβατικό UHMWPE. Παρόλ' αυτά, οι μέθοδοι παραγωγής αυτών των υλικών, υποβιβάζουν τις μηχανικές ιδιότητές τους εμφανίζοντας ταχύτερη διάδοση των μικρορωγμών και μικρότερη αντοχή σε τασικά πεδία.

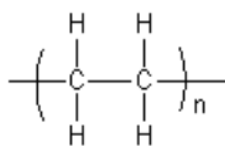
Μια νέα τάση στο χώρο της προσθετικής ιατρικής προκειμένου να ξεπεραστούν παρόμοια προβλήματα περιορίζοντας τη χρήση του UHMWPE είναι η ανάπτυξη εμφυτευμάτων στα οποία οι συνεργαζόμενες επιφάνειες αποτελούνται από το ίδιο υλικό, όπως για παράδειγμα από κράμα CoCr ή από κεραμικό υλικό. Οι κατασκευαστικοί περιορισμοί όμως κοτυλιδικών κελυφών από κεραμικό υλικό σε συνδυασμό με την ψαθυρότητα έχουν περιορίσει στο ελάχιστο το ενδιαφέρον των ορθοπεδικών χειρουργών στη χρήση τέτοιων εμφυτευμάτων, ιδιαίτερα εκείνων με μεγάλη μηριαία κεφαλή αφού παρουσιάζουν και τα μεγαλύτερα προβλήματα. [42][48]

2.7.1 Πολυαιθυλένιο υψηλού μοριακού βάρους

Το πολυαιθυλένιο υψηλού μοριακού βάρους είναι γνωστό στη παγκόσμια βιβλιογραφία ως UHMWPE (ultra high molecular weight polyethylene) ή HMPE (high-modulus polyethylene) ή HPPE (high-performance polyethylene) και αποτελεί ένα θερμοπλαστικό, μερικώς κρυσταλλικό, υψηλών προδιαγραφών και μηχανικών ιδιοτήτων με την μεγαλύτερη ίσως συμμετοχή στον χώρο της προσθετικής ιατρικής.

Αποτελείται από εξαιρετικά μακρές μοριακές αλυσίδες, στην κάθε μία εκ των οποίων το μόριο του αιθυλενίου, επαναλαμβάνεται χιλιάδες φορές. Το μοριακό βάρος των υλικών αυτών κυμαίνεται μεταξύ των τιμών $2 \cdot 10^6$ και $6 \cdot 10^6$. Οι μακρές μοριακές του αλυσίδες προσφέρουν μια ιδιαίτερη δομή, γνωστή και ως spaghetti-like, καθώς το υπερβολικό πλήθος των δεσμών C-C σε ένα μόριο πολυμερούς αποτρέπει την ευθυγράμμιση μιας πολυμερικής αλυσίδας. Κάθε μόριο περιστρέφεται, αναδιπλώνεται και συνεχώς αλλάζει διευθύνσεις. Η δομή αυτή προσφέρει υψηλή

συνοχή και έναν αποτελεσματικότερο μηχανισμό μεταφοράς και απορρόφησης φορτίων από τη μάζα του πολυμερούς. Για τον λόγο αυτό, το UHMWPE εμφανίζει την υψηλότερη μηχανική αντοχή από κάθε άλλο θερμοπλαστικό σήμερα.

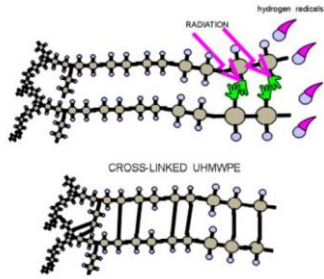


Σχήμα 9: Μοριακή δομή του UHMWPE ($n \geq 100,000$) [42]

Το πολυαιθυλένιο υψηλού μοριακού βάρους, μετράει περισσότερα από 40 χρόνια επιτυχημένης ιατρικής χρήσης, σε εφαρμογές υψηλών απαιτήσεων όπως είναι οι αρθροπλαστικές ισχίου και γονάτου. Μάλιστα από την δεκαετία του '80, εφαρμόζεται και σε εγχειρήσεις εμφυτευμάτων της σπονδυλικής στήλης.

Ο πρώτος που χρησιμοποίησε το UHMWPE, ήταν ο Sir John Charnley, το 1962, ενώ η ευρεία χρήση του καθιερώθηκε στις αρχές της δεκαετίας του '70. Στην πορεία του υλικού αυτού, υπήρξαν πολλές προσπάθειες βελτίωσης των μηχανικών του ιδιοτήτων και των κλινικών του επιδόσεων, χωρίς όμως κάποιο σημαντικό αποτέλεσμα, μέχρι την ανακάλυψη του UHMWPE διασταυρούμενων αλυσίδων (crosslinked – UHMWPE), στα μέσα της δεκαετίας του '90.

Μια αποτυχημένη προσπάθεια τροποποίησης του UHMWPE, ήταν η άλεση της αρχικής κόνεως του πολυαιθυλενίου με πρόσμιξη ινών άνθρακα. Όμως οι ίνες άνθρακα, αποδείχθηκαν μικρής συμβατότητας με το πλέγμα του πολυμερούς και η κλινική επίδοση του υλικού αυτού κατώτερη του αρχικού υλικού. Μια δεύτερη προσπάθεια τροποποίησης του πολυαιθυλενίου υψηλού μοριακού βάρους, επιχειρήθηκε μέσω της μεθόδου ανακρυστάλλωσης υπό υψηλή πίεση, στα τέλη της δεκαετίας του '80. Το υλικό αυτό όμως παρουσίασε αυξημένη οξειδωση, οδηγώντας επίσης σε υποβαθμισμένες ιδιότητες εν συγκρίσει με το αρχικό υλικό. Το UHMWPE διασταυρούμενων αλυσίδων, εισήχθη στο χώρο της ιατρικής το 1998 και έκτοτε αποτελεί μια σταθερή και αποτελεσματική λύση στις ολικές αρθροπλαστικές ισχίου. Η διασταύρωση των αλυσίδων, γίνεται με έκθεση σε ακτίνες γάμα ή δέσμης ηλεκτρονίων και εν συνεχεία το υλικό υφίσταται θερμική κατεργασία προς βελτίωση της αντιοξειδωτικής του συμπεριφοράς. Σύντομα, η κλινική εικόνα έδειξε την υπεροχή του υλικού αυτού σε σύγκριση με το συμβατικό πολυαιθυλένιο υψηλού μοριακού βάρους. [4] [42][48]



Σχήμα 10: Σχηματική παράσταση της μοριακής δομής του πολυαιθυλενίου διασταυρούμενων αλυσίδων, που παρουσιάζει βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες και μεγαλύτερη αντιτριβική συμπεριφορά, μειώνοντας το απαιτούμενο πάχος των παραγόμενων κοτυλιδικών κελύφων σε μια ολική αρθροπλαστική ισχίου [42]

3.1 Στοιχείο Τιτανίου (Ti)

Το τιτάνιο είναι ένα εξαιρετικά χρήσιμο κατασκευαστικό υλικό σε μία ευρεία γκάμα εφαρμογών. Έχει πολύ καλή αναλογία αντοχής και βάρους και παρουσιάζει πολύ καλή αντίσταση στη διάβρωση. Κατέχει σημαντική θέση στην αεροδιαστημική, στην αεροναυπηγική, στη ναυπηγική, στη χημική βιομηχανία, στη βιομηχανία πετρελαιοειδών, στη βιομηχανία οπλικών συστημάτων, στην αυτοκινητοβιομηχανία και τέλος θα πρέπει να αναφερθεί η σημαντική θέση που κατέχει στην ιατρική. Το τιτάνιο και τα κράματά του επιδέχονται επεξεργασία με τις συνήθεις μεθόδους όπως χύτευση, σφυρηλάτηση, συγκόλληση καθώς και κατεργασίες κοπής όπως διάτρηση, φρεζάρισμα και τórνευση.

Το τιτάνιο δε βρίσκεται με τη μεταλλική του μορφή (ελεύθερο) στη φύση αλλά πάντα συνδεδεμένο με άλλα στοιχεία και γι' αυτό είναι απαραίτητο να εξαχθεί από τα ορυκτά του που είναι διασπαρμένα σε όλη τη Γη αλλά σπανίως δημιουργούν κοιτάσματα μεγάλων συγκεντρώσεων. [51]



Εικόνα 7: Δείγμα Τιτανίου [51]

3.2 Ιστορία Τιτανίου (Ti)

Το τιτάνιο ανακαλύφθηκε σαν κράμα μετάλλου, σε ένα ορυκτό από έναν πάστορα και ερασιτέχνη γεωλόγο, τον William Gregor, στην Κορνουάλλη της Αγγλίας το 1791. Ο Gregor, που ήταν πολύ ικανός στη χημική ανάλυση διαφόρων ουσιών και είχε ήδη αναλύσει με μεγάλη επιτυχία ουσίες όπως το ανθρακικό βισμούθιο και το τοπάζιο, παρατήρησε την παρουσία ενός νέου στοιχείου μέσα στον ιλμενίτη, όταν ανακάλυψε μαύρη άμμο στην κοντινή κοινότητα του Μάνακαν, η οποία έμοιαζε με πυρίτιδα, αποτελούνταν από κόκκους διαφόρων μεγεθών και σχημάτων και ελκύνονταν από μαγνήτη. Η ανάλυση της άμμου καθόρισε την παρουσία δύο μεταλλικών οξειδίων, του οξειδίου του σιδήρου (που εξηγεί την έλξη στο μαγνήτη) και ένα ποσοστό 45,25% που αποτελούνταν από ένα άσπρο μεταλλικό οξείδιο, το οποίο δεν μπορούσε να προσδιορίσει. Ο Gregor, αντιλαμβανόμενος ότι το μη αναγνωρισμένο οξείδιο, περιείχε ένα μέταλλο που δεν ταίριαζε με τις ιδιότητες οποιουδήποτε άλλου γνωστού στοιχείου μέχρι τότε, εξέθεσε τα συμπεράσματά του στην «Βασιλική Γεωλογική Κοινότητα» της Κορνουάλλης και στο γερμανικό επιστημονικό περιοδικό Annalen Crell.

Ο μαγνητίτης (magnetite), που στην πραγματικότητα είναι επιτεταρτοξειδίο του σιδήρου, Fe_3O_4 , εξηγούσε τις μαγνητικές ιδιότητες της άμμου, ενώ το απροσδιόριστο οξειδίο, τα καφεκόκκινα χαλίκια (reddish brown calx), διαλύονταν στο θειικό οξύ δίνοντας ένα κίτρινο διάλυμα που γινόταν ιώδες όταν αναγόταν από ψευδάργυρο, σίδηρο ή κασσίτερο, ενώ όταν συντήκονταν με σκόνη άνθρακα, σχηματίζονταν ιώδη σφαιρίδια. Ο Γκρέγκορ συνειδητοποίησε ότι το απροσδιόριστο υλικό περιείχε ένα μέταλλο άγνωστο μέχρι τότε και με τη διαπίστωση αυτή συμφώνησε και ο φίλος του Χόουκινς (John Hawkins, 1761 — 1841), γεωλόγος και συγγραφέας, όταν του έδειξε την άμμο. Ο Γκρέγκορ σκέφτηκε να ονομάσει το νέο μέταλλο μεναχανίτ (από το όνομα της ενορίας στην οποία το ανακάλυψε). Γνώριζε, όμως, ότι η δημοσίευσή του δεν ήταν μια πλήρης επιστημονική ανακοίνωση αλλά μάλλον καταγραφή ασύνδετων γεγονότων. Τα αυξημένα του καθήκοντα στην ενορία τον απέτρεψαν από τη συνέχεια των ερευνών του πάνω στη μαγνητική μαύρη άμμο. Παραδόξως, ούτε και η ανακοίνωσή του τράβηξε το ενδιαφέρον των επιστημόνων της εποχής και σύντομα ξεχάστηκε. Ο ίδιος πέθανε τον Ιούνιο του 1817.

Περίπου την ίδια χρονική περίοδο, ο Franz Joseph Muller, παρήγαγε μια παρόμοια ουσία, την οποία επίσης δεν μπορούσε να προσδιορίσει. Το οξειδίο (TiO_2) ανακαλύφθηκε πάλι, ανεξάρτητα το 1795 από τον γερμανό φαρμακοποιό Martin Heinrich Klaproth, σαν ορυκτό στην Ουγγαρία. Ο Klaproth διαπίστωσε ότι περιέλαβε ένα νέο στοιχείο και το ονόμασε τιτάνιο από τους μυθικούς Τιτάνες, τους γιους της θεάς Γης κατά την μυθολογία. Αφού πληροφορήθηκε για την προηγούμενη ανακάλυψη του Gregor, έλαβε ένα δείγμα από το Μάνακαν και επιβεβαίωσε ότι περιείχε τιτάνιο.

Ούτε ο Γκρέγκορ ούτε ο Κλάπροθ κατόρθωσαν να απομονώσουν το νέο μέταλλο από το οξειδίό του. Παρόλο που ο Κλάπροθ προσπάθησε να ανάγει το οξειδίο, δεν το κατόρθωσε διότι οι διαδικασίες που απαιτούνται για να εξαχθεί το τιτάνιο από τα διάφορα μεταλλεύματά του είναι επίπονες και δαπανηρές. Καθίσταται αδύνατο να εξαχθεί το Ti από το TiO_2 με τον κοινό τρόπο, δηλαδή με θέρμανση παρουσία άνθρακα, επειδή παράγεται καρβίδιο του τιτανίου. Πολλοί διάσημοι χημικοί, που είχαν απομονώσει πολλά άλλα χημικά στοιχεία, προσπάθησαν στο πρώτο μισό του 19ου αιώνα να απομονώσουν το τιτάνιο αλλά απέτυχαν: ο Γάλλος χημικός και φαρμακοποιός Βαυκλέν (Louis Nicolas Vauquelin), ο Γερμανός ορυκτολόγος και αναλυτικός χημικός Ρόζε (Heinrich Rose), ο Άγγλος φυσικός και χημικός Ουόλλαστον (William Hyde Wollaston), ο Σουηδός χημικός Μπερτσέλιους (Jöns Jacob Berzelius), ο Γερμανός Βόλερ (Friedrich Wöhler), ο Γάλλος Ντεβίγ (Henri Etienne Sainte-Claire Deville).

Το 1827 οι Σουηδοί Νίλσον (Lars Fredrik Nilson) και Πέττερσον (Otto Pettersson) από το Πανεπιστήμιο της Στοκχόλμης, κατόρθωσαν να παράγουν τιτάνιο καθαρότητας 95 % με αναγωγή του τετραχλωριούχου άλατος ($TiCl_4$) με νάτριο μέσα σε αεροστεγές ατσάλινο κυλινδρικό δοχείο, ενώ το τιτάνιο που απομόνωσε ο Γάλλος Μουασάν (Ferdinand Frederick Henri Moissan) με τον ηλεκτρικό του φούρνο, ήταν καθαρότητας 98 %, δεν περιείχε άζωτο και πυρίτιο παρά μόνο 2 % άνθρακα.

Καθαρό μεταλλικό τιτάνιο (καθαρότητας 99.9%) παράχθηκε αρχικά το 1910 από Matthew A. Hunter θερμαίνοντας τετραχλωρίδιο του τιτανίου ($TiCl_4$) με νάτριο (Na) μέσα σε ένα χαλύβδινο δοχείο πίεσεως στους 700–800°C, έτσι δημιουργήθηκε η μέθοδος Hunter. Το μέταλλο τιτανίου δεν χρησιμοποιήθηκε εκτός εργαστηρίου μέχρι το 1946 όταν ο William Justin Kroll απέδειξε ότι θα μπορούσε να παραχθεί εμπορικά με τη αναγωγή του τετραχλωριδίου του τιτανίου ($TiCl_4$) με μαγνήσιο (Mg), έτσι δημιουργήθηκε η μέθοδος Kroll. Αν και η έρευνα συνεχίζεται για να βρεθούν αποδοτικότερες και λιγότερο δαπανηρές διαδικασίες η διαδικασία Kroll χρησιμοποιείται ακόμα για την εμπορική παραγωγή του τιτανίου. Τιτάνιο πολύ υψηλής καθαρότητας παράχθηκε σε μικρές ποσότητες όταν οι Anton Eduard van Arkel and Jan Hendrik de Boer ανακάλυψαν την ιωδική μέθοδο το 1925. Η διαδικασία αυτή περιλαμβάνει την αντίδραση με ιώδιο και τη μετατροπή των σχηματιζόμενων ατμών πάνω από ένα πυρακτωμένο νημάτιο σε καθαρό μέταλλο.



Εικόνα 8: Κρυσταλλική ράβδος τιτανίου από την ιωδική διαδικασία [51]

Το μέταλλο δεν είχε παρά μόνο εργαστηριακή αξία μέχρι το 1932 όταν ο Λουξεμβούργιος Τζάστιν Κρολ (Justin William Kroll, 1889 - 1973), εργαζόμενος στις Η.Π.Α., απέδειξε ότι θα μπορούσε να παραχθεί εμπορικά με την αναγωγή του $TiCl_4$ με ασβέστιο. Μέχρι το 1938, ο Κρολ είχε παράξει περίπου 23 Kg τιτανίου με τη διαδικασία του. Το 1940 βελτίωσε τη μεθόδου χρησιμοποιώντας μαγνήσιο, ακόμα και νάτριο κατοχυρώνοντας τη μέθοδο Kroll. Στη συνέχεια, το 1948, η εταιρεία DuPont ξεκίνησε τη βιομηχανική παραγωγή τιτανίου με τη μέθοδο Kroll και, παρόλο που η έρευνα συνεχίζεται προς ανεύρεση πιο αποτελεσματικών και λιγότερο δαπανηρών διεργασιών, η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται ακόμα και σήμερα για την εμπορική παραγωγή Ti και ο Κρολ αναγνωρίζεται ως ο πατέρας της σύγχρονης βιομηχανίας τιτανίου.

Τις δεκαετίες του '50 και '60, η Σοβιετική Ένωση καινοτόμησε χρησιμοποιώντας το τιτάνιο στις στρατιωτικές και στις υποβρύχιες εφαρμογές, ως τμήμα προγραμμάτων σχετικών με τον ψυχρό πόλεμο. Από τις αρχές της δεκαετίας του 1950, το τιτάνιο άρχισε να χρησιμοποιείται εκτενώς για στρατιωτικούς λόγους και κυρίως σε εφαρμογές αεροναυπηγικής, ιδιαίτερα σε υψηλής απόδοσης αεριωθούμενα, αρχίζοντας από τα αεροσκάφη όπως το F100 Super Sabre and Lockheed A-12. Στις ΗΠΑ, το Υπουργείο Άμυνας αντιλήφθηκε από νωρίς τη στρατηγική σημασία αυτού του μετάλλου και υποστήριξε τις πρόωρες προσπάθειες για την εμπορευματοποίησή του. Κατά τη διάρκεια της περιόδου του ψυχρού πολέμου, το τιτάνιο θεωρήθηκε

στρατηγικό υλικό από την Αμερικανική κυβέρνηση, και ένα μεγάλο απόθεμα σπογγοειδούς τιτανίου διατηρήθηκε από το Κέντρο Εθνικών Αμυντικών Αποθεμάτων, το οποίο μειώθηκε τελικά το 2005.

Σήμερα, ο μεγαλύτερος παραγωγός σε παγκόσμιο επίπεδο, η ρωσική εταιρία VSMPO-Avisma, υπολογίζεται ότι κατέχει περίπου το 29% του μεριδίου της παγκόσμιας αγοράς. Το 2006, το Υπουργείο Άμυνας των Η.Π.Α. βράβευσε με 5,7 εκατομμύρια δολάρια μια κοινοπραξία δύο επιχειρήσεων για να αναπτύξουν μια νέα διαδικασία για την παραγωγή μεταλλικής σκόνης τιτανίου. Κάτω από θερμότητα και πίεση, η σκόνη μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να δημιουργήσει ισχυρά και ελαφριά στοιχεία, και χρησιμοποιείται σε μεγάλη γκάμα εφαρμογών, από επενδύσεις τεθωρακισμένων μέχρι αεροδιαστημικά εξαρτήματα, μέσα μεταφοράς και χημικές βιομηχανίες επεξεργασίας. Συνοψίζοντας, το τιτάνιο μπορεί να θεωρηθεί σχετικά νέο υλικό για την εφαρμοσμένη μηχανική. Ανακαλύφθηκε πολύ αργότερα από τα υπόλοιπα συνηθέστερα χρησιμοποιούμενα μέταλλα, ενώ η εμπορική του εφαρμογή αρχίζει προς το τέλος της δεκαετίας του 1940. [51][59][63][62]

3.3 Πηγές και κοιτάσματα εξόρυξης τιτανίου

Το τιτάνιο είναι το 9^ο αφθονότερο στοιχείο στο στερεό φλοιό της Γης αλλά οι περισσότερες πηγές δε συμφωνούν μεταξύ τους ως προς τη μέση περιεκτικότητά του στη λιθόσφαιρα. Αναφέρονται συγκεντρώσεις κατά μέσο όρο περίπου 0,6 % w/w ή 0,66 % w/w Ti αλλά και 0,44 % w/w, 0,56 % w/w ακόμα και 0,86% w/w. Παρουσιάζεται περισσότερο σε πυριγενή πετρώματα και στα ιζήματα που προέρχονται από αυτά. Βρίσκεται, επίσης, στα έμβια όντα, στα φυσικά νερά και στο θαλασσινό νερό. Στο καλλιεργήσιμο έδαφος η περιεκτικότητα κυμαίνεται από 0,3 έως 6% ενώ υπάρχουν αυξημένες συγκεντρώσεις σε εδάφη στα οποία έχει προστεθεί οργανικό λίπασμα. Στην ατμόσφαιρα, οι συγκεντρώσεις Ti είναι πάρα πολύ μικρές. Πολλά φυτά περιέχουν τιτάνιο συνήθως σε περιεκτικότητα 1 ppm, παρόλο που μερικά, όπως η τσουκνίδα και το κοντυλόχορτο (αλογοουρά), περιέχουν μέχρι και 80 ppm. Στον ανθρώπινο οργανισμό βρίσκεται στο αίμα σε κατά μέσο όρο περιεκτικότητα 0,054 mg/L, στο σπύκι 1,2 - 4,7 ppm και στους μύες 0,9 - 2,2 ppm. Ένας φυσιολογικός άνθρωπος 70 Kg περιέχει περίπου 20 mg τιτάνιο στο σώμα του. Τιτάνιο περιέχεται, επίσης, στους μετεωρίτες, στη σελήνη και έχει ανιχνευθεί στον ήλιο και στα αστέρια.[59][62]

Το τιτάνιο διανέμεται ευρέως και εμφανίζεται πρώτιστα στα μεταλλεύματα όπως: ανατάσης, μπρουκίτης, ιλμενίτης, περοβσκίτης, ορυκτό διοξείδιο του τιτανίου, τιτανίτης, ορυκτό τιτανίου του ασβεστίου και σε πολλά επίσης μεταλλεύματα σιδήρου. Από αυτά τα μεταλλεύματα, μόνο το ορυκτό διοξείδιο του τιτανίου (TiO₂) και ο ιλμενίτης, έχουν οικονομική σημασία, όμως είναι δύσκολο να βρεθούν σε υψηλή συγκέντρωση. Περισσότερο από το 90% των μεταλλευμάτων τιτανίου που παράγονται προέρχονται από τα αποθέματα μαγματικού και από «νεαρά»

εκμεταλλεύσιμα επιφανειακά κοιτάσματα - που βρίσκονται στη γραμμή των ακτών - ιλμενίτη.

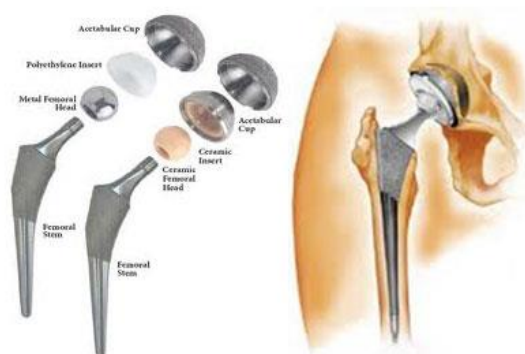
Σημαντικές ποσότητες τιτανίου σε ιλμενίτη υπάρχουν στη δυτική Αυστραλία, στον Καναδά, στη Νέα Ζηλανδία, στη Νορβηγία και στην Ουκρανία. Ακόμα, μεγάλες ποσότητες ορυκτού διοξειδίου του τιτανίου εξάγονται από τη Βόρεια Αμερική και τη Νότια Αφρική και συμβάλλουν στην ετήσια παραγωγή, 90.000 τόνων του ορυκτού τιτανίου και των 4,3 εκατομμυρίων τόνων του διοξειδίου του τιτανίου. Τα συνολικά αποθέματα του τιτανίου υπολογίζονται ότι υπερβαίνουν τα 600 εκατομμύρια τόνους. [51]

3.4 Χρήσεις Τιτανίου (Ti)

➤ Ιατρική

Στην ορθοπαιδική κατασκευή εξαρτημάτων, όπως χειρουργικά σύρματα, κοχλίες και περικόχλια, πλάκες και ενδομυελικές ράβδους για την αποκατάσταση σπασμένων οστών. Στην βιοϊατρική για τη κατασκευή τμημάτων, τα οποία αντικαθιστούν προβληματικές αρθρώσεις.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία γίνεται αναφορά για χρήση τιτανίου για το ισχίο.



Εικόνα 9: Χρήση τιτανίου στην ιατρική[59]

➤ Αυτοκινητοβιομηχανία

Κατασκευάζονται ελατήρια βαλβίδων, βαλβίδες κινητήρων, διωστήρες, έμβολα, στροβιλοσυμπιεστές, τμήματα σε εξαμίσεις κ.λπ.



Εικόνα 10: Χρήση τιτανίου στην αυτοκινητοβιομηχανία[62]

➤ Αεροναυπηγική

Η αεροδιαστημική βιομηχανία είναι η μεγαλύτερη ενιαία αγορά για τα προϊόντα τιτανίου και αυτό οφείλεται κυρίως στην εξαιρετική αναλογία δύναμης προς βάρος,

στην αντοχή σε υψηλή θερμοκρασία και στην αντοχή στη διάβρωση. Η πιο σημαντική εφαρμογή του τιτανίου είναι σε κινητήρες τζετ, με εκτεταμένη χρήση στο τμήμα του συμπιεστή για την κατασκευή πτερυγίων, κατευθυντήριων πτερυγίων, πλακών, κ.λπ. Επίσης, χρησιμοποιείται και σε τμήματα των αεροσκαφών που υπόκεινται σε θερμοκρασίες μέχρι 1100° F. Το τιτάνιο μπορεί να αποτελέσει το 20%-30% του συνολικού βάρους σε ένα αεροπορικό κινητήρα. Τέλος, το τιτάνιο χρησιμοποιείται και σε κρίσιμα δομικά στοιχεία των αεροσκαφών, όπως σκελετούς αεροσκαφών, στο σύστημα προσγείωσης, σε σωληνώσεις, κ.α. Η χρήση του είναι ευρέως διαδεδομένη στα περισσότερα εμπορικά και στρατιωτικά αεροσκάφη. Το τιτάνιο χρησιμοποιείται επίσης σε διαστημικά σκάφη.



Εικόνα 11: Χρήση τιτανίου στην αεροναυπηγική[62]

➤ Ναυπηγική

Λόγω της μεγάλης αντοχής του στη διάβρωση που προκαλεί το θαλασσινό νερό, το τιτάνιο χρησιμοποιείται για την κατασκευή ατράκτων για την κίνηση της προπέλας, εναλλακτών θερμότητας, μονάδων αφαλάτωσης, για την παρασκευή περιβλημάτων σε διάφορες κατασκευές που βρίσκονται μέσα σε ωκεανούς κ.α. Η πρώην Σοβιετική Ένωση είχε αναπτύξει τεχνικές για την κατασκευή υποβρυχίων σε μεγάλο βαθμό από τιτάνιο.



Εικόνα 12: Χρήση τιτανίου στην ναυπηγική [62]

➤ Χημική βιομηχανία

Το τιτάνιο χρησιμοποιείται στη χημική βιομηχανία σε μορφή διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2) για την παρασκευή πολλών προϊόντων ευρείας χρήσης, όπως χρώματα, χαρτί, πλαστικά, τσιμέντο για έντονη λευκότητα, οδοντόκρεμες και πολλά άλλα.

➤ Καθημερινότητα

Χρησιμοποιείται για την κατασκευή κάθε λογής αντικειμένων, όπως κοσμήματα, σκεύη μαγειρικής, ρολόγια, πλαίσια γυαλιών οράσεως και πολλά άλλα.

➤ Αθλητικός εξοπλισμός

Χρησιμοποιείται για την κατασκευή αθλητικού εξοπλισμού, όπως μαστούνια του γκολφ, ποδήλατα, εξοπλισμός σκι, ρακέτες τένις, ρόπαλα μπις-μπολ, μαχαίρια για καταδύσεις, κα. [51]

3.5 Ιδιότητες Στοιχείου Τιτανίου (Ti)

Το τιτάνιο λόγω της υψηλής αντοχής στη διάβρωση, τις ικανοποιητικές μηχανικές ιδιότητες, το μικρό ειδικό βάρος, τη βιοσυμβατότητα και την επιθυμητή ακτινοδιαπερατότητα, είναι ιδιαίτερα εύχρηστο στην κατασκευή εμφυτεύματος ισχίου. Το εμπορικά καθαρό τιτάνιο (commercially pure titanium, cpTi) (ως καθαρό τιτάνιο καθορίζεται το μέταλλο θεωρώντας ότι τα υπόλοιπα συστατικά είναι προσμείξεις τυχαίες, ανεξάρτητα αν κατασκευαστικά καθορίζονται) ή μη κραματοποιημένο (unalloyed titanium) και τα κράματά του, αναγνωρίζονται ως υλικά κατάλληλα για χειρουργικά εμφυτεύματα. Το τιτάνιο έχει χρησιμοποιηθεί εμπορικά για πάνω από 50 έτη. [51]

Στον παρακάτω πίνακα εμφανίζονται συνοπτικά τα χαρακτηριστικά του:

Όνομα	Τιτάνιο
Σύμβολο	Ti
Ατομικός Αριθμός	22
Χημική Σειρά	Μεταβατικό Μέταλλο
Ομάδα, Περίοδος, Τμήμα	4, 4, d
Εμφάνιση	Άσπρο-Αργυρό Χρώμα
Φάση	Στερεό
Ατομικό βάρος	47,867 g*mol ⁻¹
Διάταξη ηλεκτρονίων	[Ar] 3d ² 4s ²
Ηλεκτρόνια ανά κυψελίδα	2, 8, 10, 2
Πυκνότητα	4.506 g*cm ⁻³
Πίεση Υγρού σε m.p.	4.11 g*cm ⁻³
Σημείο Τήξης	1941 K (1668° C, 3034° F)
Σημείο Βρασμού	3560 K (3287 °C, 5949 ° C)
Θερμότητα Τήξης	14.15 kJ*mol ⁻¹
Θερμότητα Εξάτμισης	425 kJ*mol ⁻¹
Θερμοχωρητικότητα	(25° C) 25.060 J*mol ⁻¹ *K ⁻¹
Μαγνητική Ικανότητα	Παραμαγνητικό
Ειδική Ηλεκτρική Αντίσταση	(20 °C) 0.420 μΩ * m
Θερμική Αγωγιμότητα	(300K) 21.9W*m ⁻¹ *K ⁻¹
Θερμική Διαστολή	(25 °C) 8,6 μm * m ⁻¹ * K ⁻¹
Ταχύτητα Ήχου	(r.t.) 5090m*s ⁻¹
Μέτρο Ελαστικότητας	116 GPa
Μέτρο Διάτμησης	44 GPa
Λόγος Poisson	0,32

Σκληρότητα κατά Mohs	6.0
Σκληρότητα κατά Vickers	970 MPa
Σκληρότητα κατά Brinell	716 MPa

Πίνακας 12: Χαρακτηριστικά Τιτανίου [51]

Τα κράματα καθαρού τιτανίου που χρησιμοποιούνται ως βιοϋλικά, περιέχουν οξυγόνο. Ανάλογα με την περιεκτικότητα σε οξυγόνο, το εμπορικά καθαρό τιτάνιο διακρίνεται σε 4 βαθμούς, cpTi βαθμού I,II,III,IV. Το τιτάνιο 4ου βαθμού (cpTi grade IV) εμφανίζει τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα οξυγόνου (0.40%). Στα κράματα τιτανίου προστίθεται και σίδηρος, προκειμένου να αυξηθεί η αντοχή στη διάβρωση. Η περιεκτικότητα σε άζωτο, άνθρακα, υδρογόνο και σίδηρο δεν διαφοροποιείται σε σημαντικό βαθμό μεταξύ των τεσσάρων βαθμών του εμπορικά καθαρού τιτανίου. Ωστόσο, ακόμη και μικρές διαφοροποιήσεις στην περιεκτικότητα του οξυγόνου επηρεάζουν σημαντικά τη μηχανική συμπεριφορά του τιτανίου. Αυτό συμβαίνει, επειδή τα άτομα οξυγόνου παρεμβάλλονται στο κρυσταλλικό πλέγμα μεταξύ των ατόμων τιτανίου, με αποτέλεσμα να παρεμποδίζεται η μετατόπιση των κρυσταλλικών επιπέδων. Έτσι, ελαττώνεται η πλαστικότητα του τιτανίου και αυξάνεται το όριο διαρροής του.

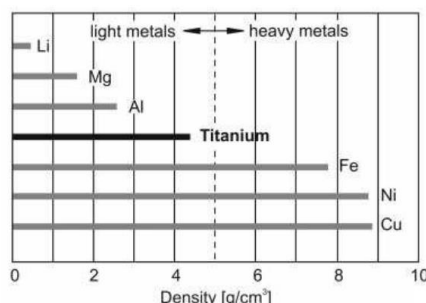
Η υψηλή αντοχή του τιτανίου αποδίδεται στο συμπαγές εξαγωνικό κρυσταλλογραφικό πλέγμα, ενώ η βιοσυμβατότητα και η αντίσταση στη διάβρωση οφείλονται στη σταθερή παθητικοποιημένη στοιβάδα. Τα εμφυτεύματα τιτανίου είναι στην παθητική τους κατάσταση κάτω από τυπικές φυσιολογικές συνθήκες και δεν μπορεί να συμβεί κατάρρευση της παθητικοποίησής τους. Τόσο το Τιτάνιο όσο και το κράμα Ti-6Al-4V διαθέτουν εξαιρετική αντίσταση στη διάβρωση για ένα εύρος επιπέδων pH. Αυτή η ιδιότητα οφείλεται στην εξαιρετικά συνεκτική στοιβάδα και στο γεγονός ότι το τιτάνιο επαναπαθητικοποιείται σχεδόν στιγμιαία μέσω της κινητικής της οξειδωσης που ελέγχεται από την επιφάνεια. Ωστόσο, ακόμη και στην παθητική κατάσταση το τιτάνιο δεν είναι αδρανές. Ιόντα τιτανίου εκλύονται τα οποία προκύπτουν από χημική διάλυση του οξειδίου του τιτανίου. Η χαμηλή διαλυτότητα (dissolution rate) και η σχετική χημική αδράνεια των προϊόντων της διάλυσης επιτρέπουν στο οστό να αναπτυχθεί και να επιτευχθεί οστεοενσωμάτωση με το τιτάνιο. Το δυναμικό της επιφάνειας, επίσης, διευκολύνει την οστεοενσωμάτωση και πιστεύεται ότι τα οξείδια με υψηλές διηλεκτρικές σταθερές αναχαιτίζουν τη μετακίνηση των κυττάρων στην επιφάνεια των εμφυτευμάτων. [7][51][52]

3.5.1 Χημικές Ιδιότητες

Το τιτάνιο ανήκει στην πρώτη ομάδα μετάβασης. Η χημεία του στο διάλυμα ύδατος έχει ομοιότητες με αυτά του χρωμίου και του βαναδίου. Στις ενώσεις του παρουσιάζεται με δύο κυρίως αριθμούς οξειδωσης, +4 και +3, ενώ περιπτώσεις με αριθμό οξειδωσης +2 είναι επίσης γνωστές αλλά λιγότερο σταθερές. Στον περιοδικό πίνακα συμβολίζεται με Ti και έχει ατομικό αριθμό 22, ενώ η ατομική μάζα του είναι 47.90 gr m^{-1} .

3.5.2 Φυσικές Ιδιότητες

Το τιτάνιο είναι ένα γυαλιστερό μέταλλο, με χρώμα άσπρο-αργυροειδές. Είναι πολύ ελαφρύ και ταυτοχρόνως ισχυρό μέταλλο. Παρουσιάζει χαμηλή πυκνότητα, $4,54 \text{ g/cm}^3$, την χαμηλότερη από τα άλλα χρησιμοποιούμενα κράματα μετάλλων στα βιοϋλικά.



Σχήμα 11: Πυκνότητα τιτανίου σε σχέση με άλλα μέταλλα [51]

Ο λόγος μηχανικής αντοχής/πυκνότητας είναι μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο άλλων μετάλλων, διαθέτοντας εξαιρετική σχέση δύναμης έναντι του βάρους του. Στην καθαρή μορφή του το τιτάνιο είναι 45% ελαφρύτερο από τον χάλυβα, και συγκρινόμενο με το αργίλιο είναι 60% βαρύτερο και δύο φορές ισχυρότερο απ' το σύνθητες χρησιμοποιούμενο κράμα αλουμινίου 6061-T6. Επιπλέον, το στοιχείο του τιτανίου είναι σχεδόν τόσο ανθεκτικό όσο ο λευκόχρυσος.

Οι εμπορικές κατηγορίες του τιτανίου, οι οποίες έχουν καθαρότητα σε ποσοστό 99,2 %, παρουσιάζουν μεγάλη αντοχή (για Grade 1-4) από 345 έως 540 MPa σε σύγκριση με την αντοχή ενός κοινού χάλυβα, η αντοχή του οποίου κυμαίνεται στα 210 MPa. Ορισμένα κράματα τιτανίου παρουσιάζουν αντοχή που ξεπερνά 1000 MPa. Παρόλα αυτά, το τιτάνιο χάνει την αντοχή του όταν θερμανθεί πάνω από τους 430 °C.

Όταν είναι καθαρό, είναι αρκετά όλκιμο. Είναι παραμαγνητικό αφού έλκεται αμυδρά από μαγνήτη και παρουσιάζει αρκετά χαμηλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα. Η θερμική αγωγιμότητα του είναι $21.9 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1} \cdot\text{K}^{-1}$ και σε σύγκριση με την θερμική αγωγιμότητα του χάλυβα, που είναι περίπου $80 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1} \cdot\text{K}^{-1}$, είναι πολύ χαμηλή. Η ιδιότητα αυτή αποτελεί βασική αιτία για τη δυσκολία μηχανουργικής κατεργασίας του τιτανίου καθιστώντας το τιτάνιο ως ένα εξαιρετικά δυσκολοκατέργαστο υλικό. Τα κράματα τιτανίου, γενικά, έχουν ακόμη χαμηλότερες θερμικές αγωγιμότητες από το εμπορικά καθαρό υλικό. [51]

Αντιδρά, επίσης, με άλλα αλογόνα και απορροφά υδρογόνο ενώ το σχετικά υψηλό σημείο τήξης, πάνω από 1649 °C, το καθιστά χρήσιμο ως πυρίμαχο μέταλλο. Δεν αντιδρά με τα αλκάλια και με τα περισσότερα οξέα ενώ το καθαρό τιτάνιο δεν είναι διαλυτό στο νερό αλλά είναι διαλυτό σε συγκέντρωση οξέων. Όταν καίγεται στον αέρα και σε θερμοκρασία 610 °C ή υψηλότερη, παράγεται το διοξείδιο του τιτανίου. Είναι, επίσης, ένα από τα λίγα στοιχεία που καίγεται σε καθαρό αέριο αζώτου, στους 800°C παράγοντας νιτρίδιο του τιτανίου, το οποίο προκαλεί θραύση. Όλες αυτές οι

ιδιότητες το καθιστούν ιδανικό για υλικό μιας διάταξης που θα εμφυτευθεί στο περιβάλλον του οργανισμού. [51]

Εκτεθειμένες επιφάνειες τιτανίου σχηματίζουν ένα παθητικό επίστρωμα οξειδίων. Αυτό το επίστρωμα οξειδίων κυρίως σχηματίζεται όταν εκτίθεται σε υψηλές θερμοκρασίες αέρα και λειτουργεί σαν προστατευτικό στρώμα (TiO_2) για την υπόλοιπη μάζα του τιτανίου απέναντι στη διάβρωση, αλλά και σε θερμοκρασίες δωματίου βοηθάει στην αντίστασή του στο φαινόμενο της αμαύρωσης. Όταν διαμορφώνεται αρχικά αυτό το προστατευτικό στρώμα έχει πάχος μόνο 1 - 2 nm αλλά συνεχίζει να αυξάνεται αργά, και το πάχος του φτάνει τα 25 nm, σε τέσσερα έτη. Το τιτάνιο κραματοποιείται προκειμένου να διαφοροποιηθούν οι ιδιότητές του, όπως η αντοχή του. Εάν φθαρεί ή γρατσουνιστεί, το στρώμα οξειδίων θα αποκατασταθεί αμέσως παρουσία αέρα ή ύδατος. Το γεγονός ότι είναι αδρανές σε χλωριούχες ενώσεις, στο θαλασσινό νερό, ακόμα και στις περισσότερες βιομηχανικές και οργανικές χημικές ουσίες, οφείλεται στην πολλή λεπτή, σκληρή και προστατευτική επιφάνεια TiO_2 .

Οι κύριοι λόγοι που συνηγορούν στη χρήση του στα εμφυτεύματα ισχίου του είναι οι καλές μηχανικές ιδιότητες που εμφανίζει, καθώς και το γεγονός ότι είναι καλώς αποδεκτό στο βιολογικό περιβάλλον.

Το κράμα $TiAl6V$ είναι αυτό που χρησιμοποιείται ευρύτερα στα μεταλλικά εμφυτεύματα ισχίου, καθώς διακρίνεται για την υψηλή αντίσταση στη διάβρωση που εμφανίζει. Επειδή το βανάδιο θεωρείται ύποπτο για την πρόκληση καρκινογένεσης, αντικαθίσταται από νιόβιο. Η αντοχή σε εφελκυσμό του κράματος $TiAl6V$ είναι 900 MPa και το όριο διαρροής του 830 MPa. Το κράμα $Ti-6Al-4V$ εμφανίζει περίπου 60% μεγαλύτερη αντοχή από το καθαρό τιτάνιο, ωστόσο έχει υψηλότερο κόστος. Οι δύο μορφές τιτανίου εμφανίζουν εξίσου καλές ιδιότητες επιφανείας. Οι διαφορές τους εντοπίζονται στην προσκόλληση των κυττάρων, καθώς και στο γεγονός ότι οι ιστοί βρίσκονται σε μεγαλύτερη εγγύτητα στις επιφάνειες καθαρού τιτανίου απ' ότι στο κράμα. Αυτή η διαφορά, ωστόσο, δεν επηρεάζει τη λειτουργία του εμφυτεύματος και ως εκ τούτου δεν υπάρχει ευκρινές κριτήριο για την επιλογή της μίας ή της άλλης μορφής. [12], [16]

3.6 Αντοχή τιτανίου στην διάβρωση

3.6.1 Εισαγωγή

Η διάβρωση ή χημική διάβρωση είναι αυθόρμητο φαινόμενο χημικής διεργασίας και η φυσική του εξήγηση ανήκει στον επιστημονικό κλάδο της ηλεκτροχημείας. Κατά τη διάβρωση το μεταλλικό υλικό υπό την επίδραση του περιβάλλοντος χάνει ηλεκτρόνια, τα οποία δεσμεύονται (συνήθως) από το οξυγόνο του περιβάλλοντος. Υπάρχει, δηλαδή, αύξηση του σθένους του μετάλλου. Το φαινόμενο είναι, τις περισσότερες φορές, επιφανειακό, δηλαδή εντοπίζεται στην εκτεθειμένη προς το περιβάλλον επιφάνεια του μετάλλου. Υπάρχουν πολλά είδη και κατηγοριοποιήσεις

διάβρωσης (ανάλογα με την επίδραση του περιβάλλοντος, του υλικού, αν το υλικό υφίσταται μηχανική καταπόνηση, κ.α.).

Ωστόσο, υπάρχουν και περιπτώσεις εσωτερικής διάβρωσης. Στη διάβρωση έχουμε αλληλεπίδραση ενός μετάλλου με το περιβάλλον του, που έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή των ιδιοτήτων του, που συχνά μπορεί να καταλήξει στην υποβάθμιση της λειτουργίας του μετάλλου, του περιβάλλοντος ή του συστήματος που αυτό αποτελεί τμήμα του. Δεν υπάρχει μέταλλο ή κράμα, όσο ευγενές ή παθητικό είναι αυτό, που να μην υφίσταται διάβρωση στην πράξη. Ο Wagner απέδειξε ότι ανάμεσα στο μέταλλο και το διαβρωτικό περιβάλλον δημιουργείται αυτόματα δυναμικό γαλβανικού στοιχείου, με πόλους το μέταλλο και το διαβρωτικό περιβάλλον και ηλεκτρολύτη τα προϊόντα διάβρωσης. Στο μέταλλο αυτό πραγματοποιούνται οξειδώσεις. Αυτό θα αποτελέσει τον αρνητικό πόλο του γαλβανικού στοιχείου, δηλαδή την άνοδό του, και το διαβρωτικό περιβάλλον αποτελεί τον θετικό πόλο του, την κάθοδο. Η κύρια και βασική δράση που αφορά στα μέταλλα και τα κράματα είναι η οξείδωση με την έννοια της απομάκρυνσης ηλεκτρονίων από το μέταλλο ή κράμα. Επομένως, διάβρωση είναι η διάλυση του μετάλλου. Δηλαδή, το μέταλλο οξειδώνεται και το διαβρωτικό μέσο ανάγεται. [12][18]

3.6.2 Αντίσταση τιτανίου στην διάβρωση

Το τιτάνιο παρουσιάζει άριστη αντίσταση στη διάβρωση, που σχετίζεται άμεσα με το σχηματισμό ενός σταθερού προστατευτικού στρώματος οξειδίων, και συγκεκριμένα το σχηματισμό του TiO_2 , που θα αναλυθεί παρακάτω.

Οι μεταλλικές επιφάνειες τιτανίου όταν έρχονται σε επαφή με τα υγρά του σώματος υφίστανται διάβρωση. Η επιφάνειά τους διαλύεται και τα ιόντα εισέρχονται στην κυκλοφορία, αυξάνοντας τη συγκέντρωση του αίματος. Το τιτάνιο και τα κράματα του που χρησιμοποιούνται για εμφυτεύματα ισχίου είναι ιδιαίτερος ανθεκτικά στη διάβρωση, ωστόσο αυτή είναι αναπόφευκτη σε δύο περιπτώσεις. Συγκεκριμένα,

- Όταν δύο ανόμοια μέταλλα έρχονται σε επαφή, κατάσταση που συμβαίνει σε αρθρωτά στελέχη υποκατάστατων αρθροπλαστικής ισχίου, θα πραγματοποιηθεί διάβρωση στο σημείο όπου έρχεται σε επαφή το υλικό από το σφαιρικό τμήμα με το υλικό του στελέχους. Όταν και τα δύο μέρη φτιάχνονται από κράμα κοβαλτίου- χρωμίου, διάβρωση παρατηρείται περίπου στο 6% των υλικών, ενώ όταν το στέλεχος είναι από κοβάλτιο-χρώμιο και η σφαίρα από κράμα τιτανίου, διάβρωση συμβαίνει περίπου στο 33% των υποκατάστατων.
- Σε υποκατάστατα μετάλλου-μέταλλου, φθείρονται οι επιφάνειες των αρθρώσεων, με αποτέλεσμα να παράγονται πολύ μικρά σωματίδια των μεταλλικών κραμάτων. Αυτά τα σωματίδια διαλύονται στα υγρά του σώματος. Αποτέλεσμα αυτών των διαδικασιών είναι η αύξηση της συγκέντρωσης του τιτανίου, του χρωμίου και του κοβαλτίου στο αίμα και στα ούρα. Τα μέταλλα- ανιχνευτές, κοβάλτιο και χρώμιο, αποτελούν μέρος του ενζυμικού συστήματος, αλλά τα ίδια μέταλλα έχουν θεωρηθεί ύποπτα για

καρκινογένεση όταν γίνει έκθεση σε μεγάλη συγκέντρωση αυτών. Εντούτοις, δεν υπάρχει απτή απόδειξη ότι αυξημένα επίπεδα κοβαλτίου, χρωμίου ή τιτανίου στον ορό προκαλούν παθολογικές αλλαγές ή τοπικό καρκίνο στους ασθενείς με μηριαίες προσθέσεις. Το χρώμιο και το κοβάλτιο απεκκρίνονται από τους νεφρούς. Σε ασθενείς με νεφρική ανεπάρκεια και διαβρωμένες προσθέσεις, οι συγκεντρώσεις αυτών των μετάλλων στο αίμα είναι πολύ υψηλές. [4],[13]

3.6.3 Παθητικοποίηση Τιτανίου

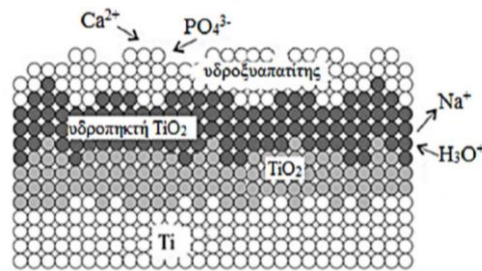
Η παθητική συμπεριφορά μετάλλων και κραμάτων προκύπτει όταν στην επιφάνειά τους δημιουργείται ένα λεπτό προστατευτικό στρώμα. Ως παθητικοποίηση ορίζεται η κατάσταση αντοχής σε διάβρωση εξαιτίας της δημιουργίας λεπτού επιφανειακού στρώματος, υπό συνθήκες οξειδωσης με υψηλή ανοδική πόλωση. Στην παθητική κατάσταση, ο ρυθμός διάβρωσης του μετάλλου είναι πολύ χαμηλός. Συχνά, η μείωση του ρυθμού διάβρωσης κατά τη μετάβαση από τη δραστική στην παθητική κατάσταση είναι της τάξης 10^4 έως 10^6 . Η συμπεριφορά των παθητικοποιήσιμων μετάλλων και κραμάτων μεταβάλλεται καθώς το δυναμικό και η ανοδική πόλωση αυξάνονται.

Το τιτάνιο έχει την ιδιαιτερότητα, όταν εκτεθεί σε διάφορες ατμοσφαιρικές συνθήκες και διαβρωτικά περιβάλλοντα, να διαβρώνεται ομοιόμορφα στην επιφάνειά του. Η διάβρωση αυτή, όμως, επιβραδύνεται καθώς, υπό συγκεκριμένες συνθήκες, τα εκλύόμενα κατιόντα τιτανίου αντιδρούν με το οξυγόνο δημιουργώντας έτσι το παθητικοποιημένο στρώμα TiO_2 , το οποίο ως προϊόν διάβρωσης επικάθεται πάνω στην επιφάνεια του μετάλλου. Το στρώμα αυτό παθητικοποίησης δεν επιτρέπει την περαιτέρω διάβρωση του μετάλλου, καθώς διακόπτει την ανταλλαγή ηλεκτρονίων μεταξύ μετάλλου και περιβάλλοντος. Τα σχηματιζόμενα, δηλαδή, οξειδία λειτουργούν, ώστε να αποτρέπεται η περαιτέρω διάβρωση του τιτανίου και επομένως, παρεμποδίζεται η έκλυση μεταλλικών ιόντων (Ti^{2+} , Ti^{3+} , Ti^{4+}). Ο σχηματισμός της στοιβάδας των οξειδίων είναι ταχύτατος, καθώς αρχίζει εντός ns (10^{-9} s) και αποκτά πάχος 1 nm σε διάστημα 1 ms. Το ίδιο ισχύει και για τον χρόνο αναγέννησης (επαναπαθητικοποίησης), σε περίπτωση βλάβης εξαιτίας αποτριβής, χημικής προσβολής από ιόντα F^- , Cl^- κ.ά., που κυμαίνεται μεταξύ 20 και 60 ms.

Όπως αναφέρθηκε, η αντοχή σε διάβρωση του τιτανίου και των κραμάτων του είναι πολύ καλή -καλύτερη και από αυτήν του ανοξειδώτου χάλυβα. Αυτό αποδίδεται στη δημιουργία μιας σταθερής τρισδιάστατης, άμορφης ή χαμηλής κρυσταλλικότητας, παθητικής στοιβάδας, η οποία αποτελείται κυρίως από οξειδία του τιτανίου, κυρίως TiO_2 αλλά και TiO και Ti_2O_3 , η οποία παραμένει αναλλοίωτη μέχρι τους $535^\circ C$. Για τα κράματα τιτανίου σε εμφυτεύματα για παράδειγμα, έχει διαπιστωθεί ότι, όταν το φιλμ TiO_2 είναι σταθερό, η αντοχή σε διάβρωση είναι καλύτερη και η απελευθέρωση μεταλλικών ιόντων από τα κράματα είναι μικρότερη.

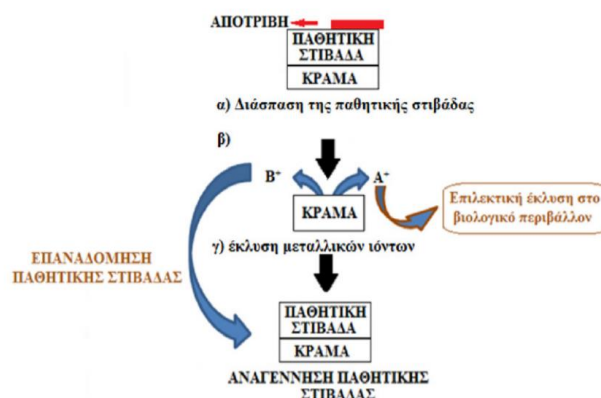
Αποδείχτηκε ότι, όταν το τιτάνιο εμφυτεύεται *in vitro* στο οστόν, τότε στον ενυδατωμένο παθητικό υμένα του Ti (υδροπηκτική TiO_2), σχηματίζεται αυθόρμητα ένα

στρώμα υδροξυαπατίτη $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$ ή υδροξυ-καρβονικού απατίτη ή τύπου A $[Ca_{10}(PO_4)_5(CO_3)(OH)_2]$, όπου γίνεται αντικατάσταση ενός φωσφορικού ιόντος με ανθρακικό ιόν (CO_3^{2-}). Ο υδροξυαπατίτης σχηματίζεται και στην επιφάνεια των κραμάτων ανοξειδωτου χάλυβα, των κραμάτων Co-Cr και του ταντάλιου, ενώ δεν σχηματίζεται στην επιφάνεια του Zr. Εντούτοις, ο υψηλός ρυθμός σχηματισμού του και η υψηλή αναλογία Ca/P είναι αποκλειστικό γνώρισμα του Ti, γεγονός που ερμηνεύει την υψηλή συμβατότητά του με το οστόν.



Εικόνα 13: Παθητικοποίηση τιτανίου και σχηματισμός στρώματος υδροξυαπατίτη τόσο *in vitro*, όσο και *in vivo* στο οστόν. (HA: $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, $Ca_{10}(PO_4)_5(CO_3)(OH)_2$, HA τύπου A) [62]

Η παθητική στιβάδα είναι δυνατό να υποστεί βλάβη εξαιτίας είτε μηχανικών αιτιών (mechanical breakdown) π.χ. αποτριβή (abrasion) είτε χημικών αιτιών (chemical breakdown), από τα προϊόντα μεταβολισμού των κυττάρων, όπως το υπεροξείδιο του υδρογόνου, το διοξείδιο του άνθρακα, αλλά και από τα μεταλλικά ιόντα που περιέχει το κύτταρο και που μπορεί να προκαλέσουν ανταλλαγή με το βιολογικό περιβάλλον. Η απώλεια της συνέχειας της παθητικής στιβάδας καθιστά τις περιοχές αυτές ευπρόσβλητες στην τοπική διάβρωση. Ευτυχώς, ταυτόχρονα με τις διεργασίες διάσπασης (breakdown processes) της παθητικής στιβάδας, λαμβάνουν χώρα και διεργασίες επαναπαθητικοποίησης (repassivation) ή αναγέννησης του παθητικού υμένα. Στην πράξη, οι διεργασίες αυτές βρίσκονται σε δυναμική ισορροπία. Η επικράτηση των διεργασιών διάρρηξης της παθητικής στιβάδας, έχει ως αποτέλεσμα την ανεπιθύμητη, από βιολογικής άποψης, έκλυση μεταλλικών ιόντων. Αντίθετα, ο υψηλός ρυθμός επαναπαθητικοποίησης εξασφαλίζει ελαττωμένη απελευθέρωση μεταλλικών ιόντων και κατά συνέπεια υψηλή βιοσυμβατότητα. [62]



Εικόνα 14: Διάρρηξη και επαναπαθητικοποίηση της παθητικής στιβάδας [59]

Στην παραπάνω εικόνα φαίνεται η εξέλιξη του φαινομένου σε 3 στάδια:

- η διάρρηξη της παθητικής στιβάδας
- απελευθέρωση ιόντων A⁺ και B⁺ και
- τα μεταλλικά ιόντα A⁺ εκλύονται στον οργανισμό, ενώ τα B⁺ επαναδομούν τη στιβάδα. Τα ιόντα A⁺ τα οποία εκλύονται προς το μικροπεριβάλλον εμφύτευσης, ανάλογα με τις χημικές τους ιδιότητες και την οξειδωτική τους βαθμίδα, θα σχηματίσουν οργανομεταλλικές ενώσεις οι οποίες ή θα απομακρυνθούν ή μπορεί να αντικαταστήσουν μεταλλικά ιόντα του κυττάρου προκαλώντας βιολογικές μετατροπές. [59]

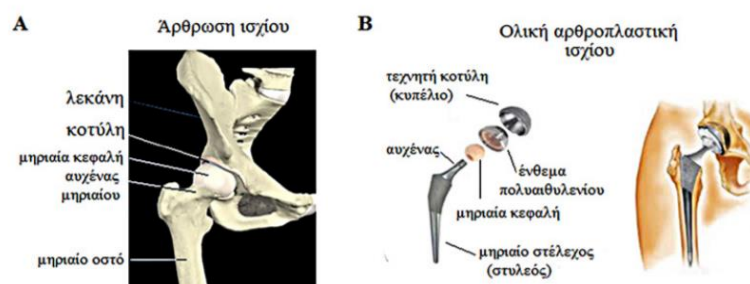
Ο χρόνος επαναπαθητικοποίησης του ανοξειδωτού χάλυβα (316L stainless steel) είναι τριπλάσιος εκείνου του κράματος τιτανίου (Ti-6Al-4V) γεγονός που συνηγορεί υπέρ της αυξημένης απελευθέρωσης μεταλλικών ιόντων από το κράμα ανοξειδωτού χάλυβα. Τα μεταλλικά οξείδια που συγκροτούν την παθητική στιβάδα, είναι συνήθως ψαθυρά, με αποτέλεσμα να εμφανίζουν μικρή αντοχή στις εφελκυστικές τάσεις. Επομένως, είναι σημαντικό η παθητική στιβάδα να βρίσκεται κάτω από θλιπτικές τάσεις, έτσι ώστε να αποτραπεί η πρόκληση ρηγματώσεων και η συνακόλουθη θραύση της.

<i>Μεταλλικό Βιοϋλικό</i>	<i>Χρόνος επαναπαθητικοποίησης (min)</i>
Ανοξειδωτος χάλυβας 316L	35,3
Ti-6Al-4V	8,2
Co-28Cr-6Mo	12,7
Zr-2,5Nb	13,8

Πίνακας 13: Χρόνοι αναγέννησης (επαναπαθητικοποίησης) της παθητικής στιβάδας ορισμένων μεταλλικών βιοϋλικών [62]

3.6 Βιοσυμβατότητα Τιτανίου

Τα σύγχρονα κράματα τιτανίου, και κυρίως το τιτάνιο στην καθαρή του μορφή, θεωρούνται καλώς ανεκτά από τον οστίτη ιστό. Χάρη σε αυτή την ιδιότητά του, το καθαρό τιτάνιο συχνά χρησιμοποιείται και ως πορώδης επίστρωση για τις επιφάνειες των προσθέσεων ολικής αρθροπλαστικής ισχίου.



Εικόνα 15: Α άρθρωση ισχίου, Β Ολική αρθροπλαστική ισχίου.

Διακρίνονται τα τμήματα του τεχνητού τμήματος και η ομοιότητα με το φυσιολογικό. [3],[14]

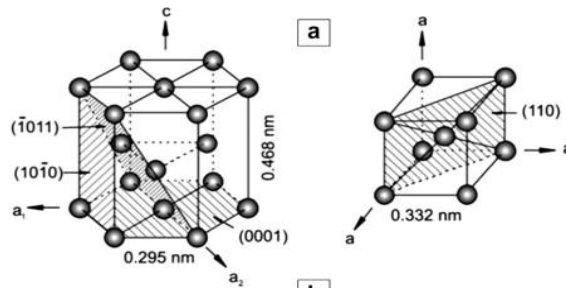
Στη μορφή λεπτών κόκκων, όπως τα σωματίδια που προκαλούνται από τη φθορά, ακόμη και το καθαρό τιτάνιο, μπορεί να προκαλέσει οστεόλυση αν επικαθήσει σε ιστούς γύρω από την πρόσθεση. Αυτά τα σωματίδια φθοράς μπορούν να χρωματίσουν τους ιστούς μαύρους, φαινόμενο γνωστό ως μετάλλωση. Τα μεταλλικά κράματα που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή τεχνητών αρθρώσεων υφίστανται διάβρωση και απελευθερώνουν ιόντα στο σώμα του ασθενούς. Το κοβάλτιο, το χρώμιο, το νικέλιο, αλλά ακόμη και το σχετικά αδρανές τιτάνιο μπορούν να προκαλέσουν αλλεργική ανοσοαπόκριση, με συνηθέστερη μορφή το δερματικό εξάνθημα. Ωστόσο, δεν είναι δυνατόν να υπάρχει μία σαφής ένδειξη για το αν αυτή η ευαισθησία μπορεί να αποτελέσει αιτία αστοχίας του υποκατάστατου. [4]

3.8 Διάδοση Τάσεων

Το τεχνητό υποκατάστατο δέχεται ένα μέρος από την τάση που επιβάλλεται κατά τη βάρδιση και τις άλλες καθημερινές δραστηριότητες στο άνω μέρος του μηριαίου οστού που συγκρατεί την πρόσθεση. Μία άκαμπτη πρόσθεση, επομένως, προφυλάσσει το άνω μέρος του οστού παραπάνω απ' ότι πρέπει, αφού το υλικό κατασκευής του εμφυτεύματος είναι πιο άκαμπτο από το οστό, με αποτέλεσμα αυτό να μην αναπτύσσεται, να χάνει τα συστατικά του και να εξασθενεί. Σε αυτή την περίπτωση, η άρθρωση δεν έχει καλή στήριξη πάνω στον εξασθετισμένο σκελετό και κινδυνεύει να αστοχήσει. Στόχος είναι η κατασκευή τεχνητών υποκατάστατων από μεταλλικά κράματα με δυσκαμψία ανάλογη του οστού. Το κράμα τιτανίου έχει τη χαμηλότερη δυσκαμψία απ' όλα τα ορθοπεδικά κράματα και γι' αυτό χρησιμοποιείται εκτενώς. [13][14]

3.9 Μεταλλουργία Τιτανίου

Η ποικιλομορφία της μικροδομής των κραμάτων του τιτανίου είναι αποτέλεσμα του αλλοτροπικού φαινομένου. Το τιτάνιο χαρακτηρίζεται αλλοτροπικό υλικό καθώς συναντάται σε δύο κρυσταλλικές δομές. Συγκεκριμένα, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ως εξαγωνική κρυσταλλική δομή μέγιστης πυκνότητας, κοινώς γνωστή ως α φάση (hcp, α-Ti) ενώ πάνω από τους 883°C ως χωροκεντρωμένη κυβική δομή, που ονομάζεται β-φάση (bcc, β-Ti). Η τελευταία παραμένει σταθερή μέχρι και το σημείο τήξης στους 1670 °C. Δεδομένου ότι το τιτάνιο είναι ένα μέταλλο μετάπτωσης, με μια μη συμπληρωμένη εξωτερική στοιβάδα ηλεκτρονίων, μπορεί να σχηματίσει στερεά διαλύματα με διάφορα στοιχεία και ως έκ τούτου, η θερμοκρασία μετασχηματισμού των φάσεων α και β μπορεί να τροποποιηθεί ανάλογα με τη φύση των στοιχείων κράματος.



Σχήμα 12: Μετασχηματισμός της α-φάσης σε β-φάση (Εξαγωνική κυψελίδα σε χωροκεντρωμένη βήτα κυψελίδα) [4]

Τέλος, στη φύση το τιτάνιο συναντιέται ως μίγμα πέντε σταθερών ισοτόπων του, τα οποία είναι: ^{46}Ti (7,95%), ^{47}Ti (7,75%), ^{48}Ti (73,45%), ^{49}Ti (5,51%), ^{50}Ti (5,34%). Είναι επίσης γνωστός και ένας σημαντικός αριθμός τεχνητών ραδιοϊσοτόπων του.

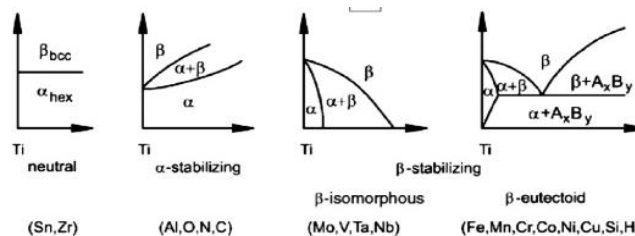
3.9.1 Κατηγοριοποίηση στοιχείων κραμάτωσης

Τα στοιχεία κραμάτωσης του τιτανίου κατηγοριοποιούνται σε τρεις κατηγορίες. Συγκεκριμένα, υπάρχουν οι α-σταθεροποιητές, οι β-σταθεροποιητές και τα ουδέτερα.

Τα στοιχεία κράματος όπως Al, O, N, C, τείνουν να σταθεροποιήσουν την α-φάση και ονομάζονται άλφα σταθεροποιητές. Αυτά τα στοιχεία οδηγούν σε μια αύξηση της θερμοκρασίας αλλοτροπικού μετασχηματισμού.

Αντίθετα, στοιχεία που σταθεροποιούν τη β φάση, όπως Ta, Cu, V, Mo, Nb, Fe, Cr, τα ευγενή μέταλλα, είναι γνωστά ως βήτα σταθεροποιητές και η προσθήκη αυτών των στοιχείων καταστέλλει την θερμοκρασία αλλοτροπικού μετασχηματισμού. Όταν ένας ευτηκτικός μετασχηματισμός πραγματοποιείται, αυτός ο β-σταθεροποιητής ονομάζεται ευτηκτικός β-σταθεροποιητής, διαφορετικά, καλείται ισόμορφος β-σταθεροποιητής.

Εάν δεν παρατηρηθεί καμία σημαντική αλλαγή στην θερμοκρασία αλλοτροπικού μετασχηματισμού, το στοιχείο κραμάτωσης ορίζεται ως ουδέτερο στοιχείο - τέτοια στοιχεία είναι το Zr και ο Sn. Ωστόσο, έρευνες που πραγματοποιήθηκαν από τους Geetha et al. και Tang et al. έχουν δείξει ότι η προσθήκη Zr σταθεροποιεί τη φάση β στο σύστημα Ti-Zr - Nb.



Σχήμα 13: Επίδραση των στοιχείων κραμάτωσης στο διάγραμμα φάσης [4]

Οι φάσεις α και β αποτελούν επίσης τη βάση για την κανονικά αποδεκτή ταξινόμηση των κραμάτων τιτανίου. Τα κράματα που έχουν μόνο α σταθεροποιητές και

αποτελούνται εξ ολοκλήρου από α φάση είναι γνωστά ως κράματα α. Τα κράματα που περιέχουν 1-2% σταθεροποιητών β και περίπου 5-10% της φάσης β χαρακτηρίζονται ως κράματα α. Τα κράματα που περιέχουν υψηλότερες ποσότητες β σταθεροποιητών που έχουν ως αποτέλεσμα 10-30% της φάσης β στη μικροδομή είναι γνωστά ως κράματα α + β. Κράματα με ακόμη υψηλότερους σταθεροποιητές β όπου η φάση β μπορεί να διατηρηθεί με γρήγορη ψύξη είναι γνωστά ως μετασταθή β κράματα. Αυτά τα κράματα αποσυντίθενται σε α + β κατά τη γήρανση. Τα περισσότερα από τα βιοϊατρικά κράματα τιτανίου ανήκουν σε α + β ή τη μετασταθή κατηγορία β.

Τα κράματα τιτανίου μπορούν να ισχυροποιηθούν και να μεταβληθούν οι μηχανικές τους ιδιότητες μέσα από διαφοροποίηση της σύστασης και θερμομηχανικές κατεργασίες. Η προσθήκη αλουμινίου σταθεροποιεί την α-φάση αυξάνοντας τη θερμοκρασία μετάβασης από την α-φάση στη β-φάση, ενώ το βανάδιο σταθεροποιεί τη β-φάση χαμηλώνοντας τη θερμοκρασία του μετασχηματισμού από την α στη β.

Τα άλφα κράματα (α) του τιτανίου διαμορφώνονται ειδικά από το καθαρό, εμπορικό τιτάνιο, ενώ κράματα που σχηματίζονται με στοιχεία α-σταθεροποιητών και τα οποία παρουσιάζουν μόνο τη φάση α, εμφανίζονται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τέτοια κράματα παρουσιάζουν καλή συγκολλητότητα, υψηλή αντίσταση στον ερπυσμό και έτσι είναι κατάλληλα για καταστάσεις υψηλής θερμοκρασίας. Δεδομένου ότι καμία ασταθής φάση δεν παραμένει μετά την ψύξη από υψηλή θερμοκρασία, καμία σημαντική τροποποίηση, από την άποψη της μικροδομής και των μηχανικών ιδιοτήτων, δεν είναι δυνατή χρησιμοποιώντας τα κράματα σε θερμικές κατεργασίες. Τέλος, με δεδομένο ότι η φάση α δεν υποβάλλεται σε δοκιμασίες ολκιμότητας, σε αντοχή στην κόπωση, αυτά τα κράματα είναι κατάλληλα και για εφαρμογές χαμηλής θερμοκρασίας. Όσον αφορά τις μηχανικές και μεταλλουργικές ιδιότητες, τα κράματα α παρουσιάζουν ένα λογικό επίπεδο μηχανικής αντοχής, υψηλούς συντελεστές ελαστικότητας, αντοχή στη θραύση και χαμηλή ικανότητα σφυρηλάτησης, το οποίο οφείλεται στη κρυσταλλική δομή hcp.

Τα βήτα κράματα (β) του τιτανίου λαμβάνονται όταν ένα υψηλό ποσοστό στοιχείων των β-σταθεροποιητών προστίθενται στο τιτάνιο, τα οποία μειώνουν τη θερμοκρασία του αλλοτροπικού μετασχηματισμού (α /β μετάβαση) του τιτανίου. Τα κράματα β του τιτανίου είναι πολύ εύθραυστα στις χαμηλές θερμοκρασίες και δεν προορίζονται για εφαρμογές στις υψηλές θερμοκρασίες, δεδομένου ότι παρουσιάζουν χαμηλή αντίσταση στη θραύση. Μπορούν να υποστούν υψηλή θερμική κατεργασία για να αποκτήσουν υψηλά επίπεδα αντοχής, έχουν εξαιρετική αντοχή σε εφελκυσμό, ενώ παρουσιάζουν κακή αντοχή σε ερπυσμό. Η συγκολλησιμότητα είναι καλή.

Τέλος, τα κράματα α + β περιλαμβάνουν στοιχεία κράματωσης με αρκετούς α και β σταθεροποιητές. Ο συνδυασμός των φάσεων α και β επιτρέπει να ληφθεί μια βέλτιστη και ισορροπημένη κατάσταση ιδιοτήτων. Βρίσκουν εφαρμογή σε περιπτώσεις όπου απαιτείται υψηλή μηχανική φόρτιση (π.χ. ως υλικά οστεοσύνθεσης). Μπορούν να υποστούν υψηλή θερμική κατεργασία για να

αποκτήσουν μεσαία μέχρι υψηλά επίπεδα αντοχής. Παρουσιάζουν καλή θερμική σταθερότητα, κακή συγκολλησιμότητα και σχεδόν καλή κατεργασιμότητα. Τα χαρακτηριστικά και των δύο φάσεων α και β μπορούν να προσαρμοστούν στις απαιτήσεις με την εφαρμογή των κατάλληλων θερμικών και θερμομηχανικών επεξεργασιών. Στην κατηγορία τύπου $\alpha + \beta$ ανήκουν τα κράματα Ti-6Al-4V και τα σχετικά νεότερα κράματα Ti-6Al-7Nb, καθώς και Ti5Al2.5Fe. Τα $\alpha + \beta$ κράματα τιτανίου εμφανίζουν υψηλή αντοχή στη διάβρωση και στην κόπωση. Οι μηχανικές τους ιδιότητες και ειδικότερα η αντοχή στην κόπωση καθορίζονται από το μέγεθος και τη διασπορά της α και β φάσης. Η μεγάλη διαθεσιμότητα, η πολύ καλή κατεργασιμότητα και η άριστη μηχανική τους συμπεριφορά στις χαμηλές θερμοκρασίες, τα καθιστούν ως τα πιο κοινά και διαδεδομένα κράματα τιτανίου.

Στο κράμα Ti-6Al-4V το αλουμίνιο (Al) αυξάνει τη μηχανική αντοχή του κράματος και ελαττώνει την πυκνότητα του, ενώ το βανάδιο (V) αυξάνει την αντοχή του στη διάβρωση, καθώς λειτουργεί ως πρόσθετο δέσμευσης (scavenger) του αλουμινίου. Εντούτοις, προβληματισμό προκαλεί η έκλυση ιόντων αλουμινίου και βαναδίου εξαιτίας της διάβρωσης του κράματος αυτού. Θεωρείται ότι χρόνια έκθεση στα συγκεκριμένα ιόντα είναι παράγοντας κινδύνου στην ανάπτυξη της νόσου του Alzheimer (πρόωρη γεροντική άνοια), της πολυνευροπάθειας και της οστεομαλάκυνσης. Επιπρόσθετα, είναι γνωστό ότι το V είναι τοξικό όχι μόνο στη στοιχειακή μορφή του, αλλά και με τη μορφή του οξειδίου V_2O_5 που σχηματίζεται στην επιφάνεια του κράματος. Τα β -κράματα, όπως Ti-13Nb-13Zr, μετά από κατάλληλη κατεργασία, εμφανίζουν καλύτερη αντοχή στην κόπωση και σημαντικά μικρότερο μέτρο ελαστικότητας (δυσκαμψία) συγκριτικά τόσο με το εμπορικά καθαρό τιτάριο, όσο και με τα $\alpha + \beta$ κράματα τιτανίου. [4]

3.9.2 Μαρτενσιτικός μετασχηματισμός και φάση τύπου ω

Ο αλλοτροπικός μετασχηματισμός είναι ο κύριος λόγος για την τεράστια ποικιλία στις μικροδομές των κραμάτων του τιτανίου. Οι μικροδομές κραμάτων του τιτανίου χαρακτηρίζονται από σταθερές και ασταθείς φάσεις. Γενικά, για περιορισμένη περιεκτικότητα σε β -σταθεροποιητές και ανάλογα με τις συνθήκες ψύξης, τα κράματα του τιτανίου παρουσιάζουν μόνο τις φάσεις α και β . Εντούτοις, εάν η θερμοδυναμική ισορροπία δεν επιτευχθεί, οι ασταθείς φάσεις μπορεί να διατηρηθούν και στη θερμοκρασία δωματίου, κυρίως, ως μαρτενσιτικές και φάσεις τύπου ω . Εντούτοις, η φάση ω μπορεί να προκαλέσει θραύση του κράματος τιτανίου και, γενικά πρέπει να αποφεύγεται. Επίσης όπως έχει αναφερθεί από διάφορους επιστήμονες, κράματα τιτανίου με στοιχεία β -σταθεροποιητών, όπως τα Mo, Nb, Ta και V, μπορούν να διαμορφώσουν δύο τύπους μαρτενσιτικών δομών. Εάν η περιεκτικότητα σε β -σταθεροποιητές είναι χαμηλή, τότε η ταχεία ψύξη οδηγεί στο σχηματισμό της δομής του εξαγωνικού μαρτενσίτη, που ονομάζεται α' . Στην αντίθετη περίπτωση, δηλαδή όταν η περιεκτικότητα είναι υψηλή, ο μαρτενσίτης α' υφίσταται μια παραμόρφωση, χάνει τη συμμετρία του και αντικαθίσταται από τον ορθορομβικό μαρτενσίτη, που συμβολίζεται με α'' . Όταν τα κράματα του τιτανίου με στοιχεία β -σταθεροποιητών υποβάλλονται σε ταχεία ψύξη από υψηλή θερμοκρασία,

η φάση β μπορεί να μετασχηματιστεί είτε σε μαρτενσιτικές δομές είτε τελικά στη μεταβατική φάση ω. Η καθίζηση της φάσης ω εμφανίζεται σε περιορισμένο εύρος των στοιχείων κραμάτωσης και μπορεί να προκύψει κατά τη διάρκεια της ψύξης από υψηλή θερμοκρασία (β φάση). Εντούτοις, η φάση ω μπορεί επίσης να διαμορφωθεί μετά από γήρανση μιας ταχείας ψύξεως δομής, σε μεσαίες θερμοκρασίες, με συνέπεια την δημιουργία ισόθερμης φάσης ω. [4]

3.10 Αντιδιαβρωτική Προστασία Τιτανίου

3.10.1 Εισαγωγή

Η διάβρωση των υλικών και των μεταλλικών κατασκευών είναι ένα από τα σημαντικότερα ζητήματα προκαλώντας, μάλιστα, μεγάλες οικονομικές δαπάνες στην ανάκαμψη ή την πρόληψή τους. Επομένως, η ανάπτυξη ενεργών συστημάτων προστασίας από τη διάβρωση για μεταλλικά υποστρώματα είναι ζήτημα πρωταρχικής σημασίας.

Η προστασία από τη διάβρωση των μεταλλικών υποστρωμάτων με χρήση επικαλύψεων είναι ένας ενεργός και σημαντικός ερευνητικός τομέας στην επιστήμη υλικών και στη βιομηχανία. Μέσω της εφαρμογής επιχρισμάτων, η διάβρωση μπορεί να ελαχιστοποιηθεί καθώς εμποδίζεται η επαφή μεταξύ του διαβρωτικού μέσου και του μεταλλικού υποστρώματος.

Η τεχνολογική ανάπτυξη οδήγησε στην παραγωγή μιας μεγάλης ποικιλίας επιστρώσεων και υλικών που αποτρέπουν τη διάβρωση. Υπάρχουν, δηλαδή, ανόργανες ουσίες που χρησιμοποιούνται ως αναστολείς διάβρωσης. Οι πιο συνήθεις εφαρμογές επικαλύψεων, που φέρουν και την ιδιότητα της αυτοϊασης, είναι αυτές που περιέχουν εξασθενές χρώμιο. Οι ενώσεις αυτές είναι ο συνηθισμένος τύπος αναστολέων διάβρωσης που παρουσιάζουν καλύτερη αντίσταση στη διάβρωση έναντι άλλων αναστολέων, χάριν των ισχυρών οξειδωτικών ιδιοτήτων του εξασθενούς χρωμίου. Τα χρωμικά ιόντα μπορούν να αντιδράσουν με την μεταλλική επιφάνεια σχηματίζοντας μια στερεά ενυδατωμένη επίστρωση της μορφής $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, αν και ο ανασταλτικός μηχανισμός των χρωμικών για την αντιδιαβρωτική προστασία των μετάλλων δεν είναι ξεκάθαρος. Σημαντικό παράδειγμα αποτελούν οι επικαλύψεις χημικής μετατροπής με βάση χρωμικά (CCCs) όπου συμβάλλουν στην αυξημένη αντοχή στη διάβρωση και βελτιώνουν την πρόσφυση επίστρωσης. Ωστόσο, η χρήση επικίνδυνων ενώσεων, όπως CCCs, πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs) και επικίνδυνοι ατμοσφαιρικοί ρύποι (HAP), περιορίστηκαν μετά από μελέτες καθώς η απελευθέρωση του εξασθενούς χρωμίου είναι καρκινογόνος για τον άνθρωπο. Η πιθανή έκθεση του ανθρώπου κατά την εφαρμογή των επικαλύψεων αυτών καθώς και η μετέπειτα διάθεση των αποβλήτων τους, έχουν δημιουργήσει σοβαρές ανησυχίες για την υγεία και ασφάλεια του ανθρώπου αλλά και για το περιβάλλον. Το εξασθενές χρώμιο θεωρείται υπεύθυνο για την καταστροφή του DNA και για την πρόκληση

καρκίνου. Γι' αυτό το λόγο κρίνεται αναγκαία η αντικατάσταση των ενώσεων που φέρουν το εξασθενές χρώμιο.[50]

Έτσι, παρόλο που οι επικαλύψεις με ενώσεις εξασθενούς χρωμίου είναι πολύ καλές για την αντιδιαβρωτική προστασία των μετάλλων, υπάρχουν και σημαντικά μειονεκτήματα τα οποία καθιστούν τη χρήση τους δυσχερέστερη και μελλοντικά απαγορευτική. Η εφαρμογή τους ρυθμίζεται σε μεγάλο βαθμό από τις περισσότερες περιβαλλοντικές νομοθεσίες.

Η ανάγκη εύρεσης υλικών και διαδικασιών φιλικών προς το περιβάλλον και τον άνθρωπο έχουν οδηγήσει σε μια τεράστια προσπάθεια στην αναζήτηση νέων μεθόδων. Αυτά τα υλικά πρέπει να παρέχουν καλή απόδοση προστασίας από τη διάβρωση, καθώς και τους προτεινόμενους περιβαλλοντικούς στόχους. Κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου, ερευνητές από πολιτική και μηχανολογία, χημεία, υλικά, και οι επιστήμες διάβρωσης έχουν δοκιμάσει μια μεγάλη ποικιλία μη τοξικών και φιλικών προς το περιβάλλον διαδικασιών. [14]

Μεταξύ αυτών η μέθοδος sol-gel έχει αποδείξει ότι είναι μια αποτελεσματική εναλλακτική λύση για την αντικατάσταση της υπάρχουσας τεχνολογίας CCC.

Η τεχνική sol-gel χρησιμοποιείται εδώ και δεκαετίες σε διάφορα μέταλλα, σε τιτάνιο, αλουμίνιο, ανοξείδωτο χάλυβα, χαλκό, νικέλιο, με σκοπό την ηλεκτρική μόνωση, την μηχανική αντίσταση, την αντιδιαβρωτική προστασία και την αντίσταση στην οξείδωση. Βάσει της μεθόδου αυτής μπορεί να δημιουργηθεί ένα νανοδομημένο ανόργανο-οργανικό υμένιο το οποίο και παρέχει το πλεονέκτημα της προστασίας του μετάλλου από τη διάβρωση αλλά και την ηλεκτρική του μόνωση. Όμως, το υμένιο αυτό δεν μπορεί από μόνο του να φέρει την ιδιότητα της αυτοϊασης, γι' αυτόν τον λόγο εντός του υμενίου αυτού προστίθενται ορισμένα νανοσωματίδια, όπως νανοσωματίδια δημητριάς-πυριτίας, τα οποία ονομάζονται αναστολείς διάβρωσης, τα οποία «επεμβαίνουν» στην περιοχή που μπορεί να εμφανιστεί ατέλεια, εμποδίζοντας τη διαδικασία της διάβρωσης εκεί. Η λειτουργία όμως των νανοσωματιδίων αυτών δεν πρέπει να είναι ανεξέλεγκτη αλλά όσο το δυνατόν πιο εκλεκτική. Για να επιτευχθεί ο στόχος αυτός, χρησιμοποιούνται ειδικές ουσίες, γνωστές ως νανοϋποδοχείς, οι οποίες μπορούν να φέρουν στο εσωτερικό τους αναστολείς διάβρωσης και να τους απελευθερώνουν ελεγχόμενα σε περίπτωση που χρειαστεί να εμποδίσουν την διάβρωση σε περιοχή που υπάρχει ατέλεια. [1], [2], [6]

3.10.2 Τεχνική Sol-Gel

Όπως αναφέρθηκε, τα τελευταία χρόνια, η μέθοδος sol-gel έχει αναδειχθεί ως μία ευέλικτη μέθοδος για τη δημιουργία οξειδίων. Τα υλικά που παράγονται με την τεχνική sol-gel είναι κατάλληλα για χρήση σε εφαρμογές προστατευτικών επικαλύψεων, καθώς είναι δυνατό να σχηματίσουν ισχυρά προσφυόμενα και χημικά αδρανή υμένια σε μεταλλικά υποστρώματα σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος.

Η διαδικασία χρησιμοποιήθηκε αρχικά για την παρασκευή ανόργανων υλικών, όπως γυαλιά και κεραμικά.

Ως sol-gel ορίζεται η υγρή-χημική διαδικασία η οποία περιλαμβάνει τον σχηματισμό ενός ανόργανου κολλοειδούς εναιωρήματος (sol) και γελοποίηση του εναιωρήματος σε μια συνεχή υγρή φάση (gel) για το σχηματισμό ενός τρισδιάστατου δικτύου. Σε σύγκριση με άλλες τεχνολογίες εναπόθεσης, η σύνθεση λεπτών sol-gel υμενίων έχει πολλά πλεονεκτήματα. Πριν από την ζελατινοποίηση το sol-gel αιώρημα είναι ιδανικό για την προετοιμασία λεπτών υμενίων με κοινές διεργασίες, όπως η εμφάνιση, η επικάλυψη με περιστροφή (spin coating) ή ο ψεκασμός. [34]

Η διαδικασία αυτή παρέχει μια χαμηλής θερμοκρασίας διεργασία για την προετοιμασία λεπτών επικαλύψεων που μπορούν να εφαρμοστούν στην επιφάνεια των περισσοτέρων μετάλλων. Το πάχος των επικαλύψεων αυτών μπορεί να ποικίλει αρκετά. Με αυτή τη διαδικασία είναι δυνατόν να παραχθούν λεπτές επικαλύψεις πάχους μερικών μμ, ενώ η παρασκευή παχύτερων επικαλύψεων είναι δυνατή με την εφαρμογή πολλαπλών στρώσεων ή με τη διακύμανση στην ταχύτητα απομάκρυνσης ή την ταχύτητα περιστροφής στις περιπτώσεις των dip-coating, αντίστοιχα. Η μεγάλη ποικιλία πρόδρομων αλκοξειδίων που διατίθενται στο εμπόριο επιτρέπει την παρασκευή πολλών οξειδίων υψηλής καθαρότητας. Η υγρή φύση του sol-gel επιτρέπει την ενσωμάτωση ιόντων πρόσμιξης (dopant) που είναι ευδιάλυτα σε νερό ή αλκοόλη, προσδίδοντας πολυμορφικότητα στην τεχνική sol-gel με τη διαμόρφωση πυκνών επιστρώσεων. Τα sol-gel υμένια λειτουργούν ως εμπόδια στα αίτια της διάβρωσης, ελαττώνοντας, έτσι, τον ρυθμό οξείδωσης στην επιφάνεια του μεταλλικού υποστρώματος.

Η μέθοδος sol-gel αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη προσέγγιση της ανάπτυξης μιας προεπεξεργασίας για την αντιδιαβρωτική προστασία της επιφάνειας λόγω της εξέχουσας προετοιμασίας και των χημικών στοιχείων, καθώς επιτυγχάνεται

- Σύνθεση σε θερμοκρασία δωματίου
- Χημική αδράνεια
- Προστασία φραγμού

3.10.2.1 Χημεία Sol-Gel

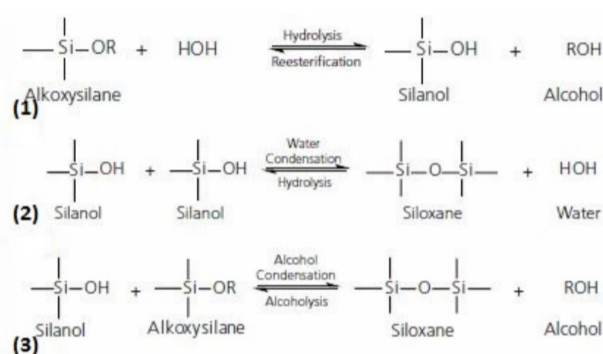
Η sol-gel διαδικασία περιλαμβάνει την ανάπτυξη ανόργανων δικτύων μέσω του σχηματισμού ενός κολλοειδούς αιωρήματος και του σχηματισμού πυκνώματος διαμορφώνοντας ένα δίκτυο σε μία συνεχή υγρή φάση (πήκτωμα).

Τα πρόδρομα υλικά που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση του κολλοειδούς εναιωρήματος αποτελούνται από οργανομεταλλικά στοιχεία περιβαλλόμενα από δραστικές λειτουργικές ομάδες και διάφορους υποκαταστάτες (reactive ligands). Ένας μεγάλος αριθμός ερευνών πάνω στη μέθοδο αυτή βασίζεται σε πυριτικά πρόδρομα λόγω της ισορροπίας τους ως προς την αντιδραστικότητα, αλλά και λόγω του εύκολου χειρισμού τους, όπως επίσης και λόγω της μεγάλης διαθεσιμότητάς τους.

Τα αλκοξειδία των μετάλλων, όπως τα αλκοξυσιλάνια (τετρααιθοξυσιλάνη (tetraethoxysilane-TEOS, τετραμεθοξυσιλάνη tetramethylorthosilicate-TMOS), αλκοξειδία ζirkονίου, αλουμινίου, τιτανίου και βορίου, συχνά αναμιγνύμενα με το TEOS, χρησιμοποιούνται περισσότερο στη διαδικασία sol-gel επειδή αντιδρούν εύκολα με το νερό.

Τα sol-gel μπορούν να έχουν τη μορφή ταινιών, σωματιδίων, ινών, αερογέλης και πυκνών υλικών σε μικρο- και νανοκλίμακα ακολουθώντας μια θερμική κατεργασία. Αρχικά τα sol-gel είναι άμορφα, αλλά μέσω θερμικών κατεργασιών μπορούν να παραχθούν κρυσταλλικά προϊόντα sol-gel. Τα χαρακτηριστικά και οι ιδιότητες ενός ανόργανου δικτύου sol-gel σχετίζονται με διάφορους παράγοντες που έχουν επιπτώσεις στον βαθμό υδρόλυσης και των αντιδράσεων συμπύκνωσης, όπως είναι το pH, η θερμοκρασία, ο χρόνος αντίδρασης, οι συγκεντρώσεις των αντιδραστηρίων, η φύση και η συγκέντρωση καταλύτη (π.χ. αμμωνία) που απαιτείται ώστε να ολοκληρωθούν ταχύτερα οι αντιδράσεις συμπύκνωσης-πολυμερισμού, η μοριακή αναλογία H₂O/Si, η θερμοκρασία, ο χρόνος γήρανσης και η ξήρανση. Έτσι, ελέγχοντας αυτούς τους παράγοντες μπορούν να παραχθούν δίκτυα διαφορετικής δομής και ιδιοτήτων. [34][44]

Οι συνηθισμένες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια της διεργασίας του sol-gel φαίνονται στην Εικόνα.



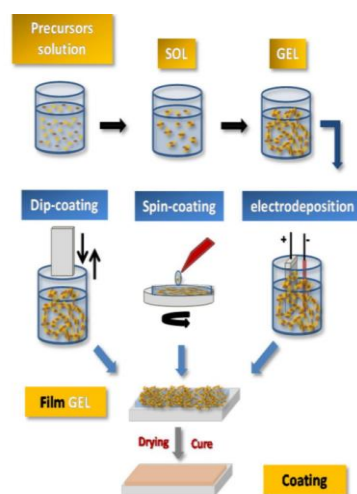
Σχήμα 14: Αντιδράσεις sol-gel [34]

Στην αντίδραση υδρόλυσης (1), μέσω της προσθήκης νερού οι ομάδες (-OR) αντικαθίσταται από τις ομάδες υδροξυλίων (-OH) λόγω της αντίδρασης των μορίων των αλκοξειδίων με το νερό, παράγοντας έτσι αλκοόλη και σιλανόλες (Si-OH). Στις αντιδράσεις συμπύκνωσης (2) και (3), οι σιλανόλες (Si-OH) αντιδρούν και παράγουν δεσμούς σιλοξανίων (Si-O-Si) και νερό ή αλκοόλη ως υποπροϊόντα.

Συνήθως η αντίδραση συμπύκνωσης αρχίζει πριν τελειώσει το στάδιο της υδρόλυσης. Σε αυτή τη περίπτωση τα oligομερή ή πολυμερικά μόρια που σχηματίζονται εξαρτώνται από τις συνθήκες των αντιδράσεων υδρόλυσης και συμπύκνωσης. Συνθήκες όπως το pH, η μοριακή αναλογία H₂O/Si και ο καταλύτης μπορεί να επιταχύνουν την ολοκλήρωση της υδρόλυσης προτού ξεκινήσει η συμπύκνωση.

Οι αλκοξυσιλάνες δεν είναι πολύ δραστικές, για το λόγο αυτό προστίθενται στο αιώρημα καταλύτες (οξέα ή βάσεις) έτσι ώστε να επιταχυνθούν οι αντιδράσεις. Οι βασικοί καταλύτες οδηγούν στον σχηματισμό συμπαγών υψηλής διακλάδωσης πυριτικών δικτύων σε σχέση με τις αντιδράσεις υδρόλυσης-συμπύκνωσης παρουσία οξέων-καταλυτών όπου παράγονται αρχικά γραμμικά ή τυχαία διακλαδισμένα πολυμερή. Καθώς, λοιπόν, ο αριθμός των δεσμών σιλοξανίων αυξάνεται, τα μεμονωμένα μόρια γεφυρώνονται, σχηματίζουν ένα κολλοειδές αιώρημα και διαμορφώνουν ένα πήκτωμα (gel). Κατά την ξήρανση, οι παγιδευμένες πτητικές ουσίες (νερό, αλκοόλη, κτλ) αποβάλλονται από το δίκτυο καθώς αυτό συρρικνώνεται.

Η εφαρμογή των επικαλύψεων με την τεχνική sol-gel μπορεί να γίνει είτε με εμφύσηση (dip-coating), είτε με σπρέι (spray-coating), είτε με περιστροφική κίνηση (spin-coating), είτε τέλος με ηλεκτροεναπόθεση (electrodeposition-coating). Στην εικόνα παρουσιάζεται συνοπτικά η τεχνική sol-gel και η εναπόθεση των επικαλύψεων αυτών στο μεταλλικό υπόστρωμα. [9][47]

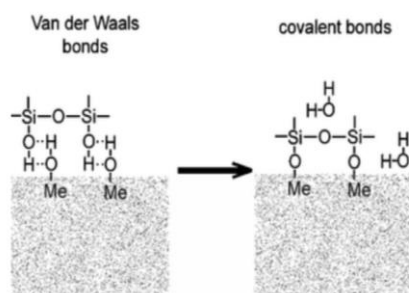


Εικόνα 16: Τεχνική Sol-Gel και εναπόθεση επικαλύψεων [6]

3.10.2.2 Ανόργανες επικαλύψεις Sol-Gel

Στις ανόργανες επικαλύψεις, συνήθως χρησιμοποιούνται ως πρόδρομα υλικά αλκοξείδια του πυριτίου αλλά και άλλων στοιχείων όπως ζirkονίου, δημητρίου και τιτανίου. Οι λεπτές επικαλύψεις SiO_2 ενισχύουν την αντοχή στην διάβρωση των κραμάτων τιτανίου και έχει αποδειχθεί ότι η αντίσταση στην διάβρωση των λεπτών υμενίων πυριτίας εξαρτάται από διάφορες παραμέτρους επεξεργασίας συμπεριλαμβανομένων της σύνθεσης sol-gel, της συγκέντρωσης του νερού που χρησιμοποιείται για την υδρόλυση, του πάχους του υμενίου, της φύσης του καταλύτη που χρησιμοποιείται, καθώς και της θερμοκρασίας της θερμικής γήρανσης. Η παρουσία ιόντων Cl^- , στην περίπτωση που χρησιμοποιείται καταλύτης, υποβαθμίζει την αντιδιαβρωτική συμπεριφορά των επικαλύψεων, ακόμη και σε πολύ μικρές ποσότητες. Επίσης, έχει παρατηρηθεί πως η αντίσταση στην διάβρωση των υμενίων SiO_2 αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας γήρανσης από 250°C - 400°C .

Τα ανόργανα συστατικά βοηθούν στην αύξηση της αντίστασης στη τριβή, στην αντοχή και στην συνδεσιμότητα της επικάλυψης στην μεταλλική επιφάνεια. Η τελευταία ιδιότητα της καλής συνοχής της επικάλυψης στο μεταλλικό υπόστρωμα οφείλεται στον σχηματισμό ισχυρών δυνάμεων Van der Waals μεταξύ των υδρολυομένων σιλανών και του μεταλλικού υποστρώματος. Αυτοί οι δεσμοί μπορούν να μετατραπούν σε σταθερούς ομοιοπολικούς δεσμούς Me-O-Si (όπου Me είναι το μέταλλο του υποστρώματος) κατά τη διάρκεια της ξήρανσης της επίστρωσης. Η μετατροπή αυτή παρουσιάζεται στην εικόνα.



Σχήμα 15: Μετατροπή δυνάμεων Van der Waals σε ομοιοπολικούς δεσμούς μεταξύ υποστρώματος και επικάλυψης Sol-Gel κατά τη ξήρανση της επίστρωσης [2]

3.10.2.3 Υβριδικές Επικαλύψεις Sol-Gel

Οι ανόργανες αυτές επιστρώσεις έχουν και μειονεκτήματα, τα οποία τις καθιστούν μη λειτουργικές. Σύμφωνα με τον Khobaib και τους λοιπούς, η αντιδιαβρωτική προστασία των επικαλύψεων με χρωμικές ενώσεις είναι μεγαλύτερη έναντι των ανόργανων επικαλύψεων sol-gel, τα οποία και αποτελούσαν λύση για την αποφυγή χρήσης των πρώτων. Το κυριότερο μειονέκτημα των ανόργανων επικαλύψεων είναι ο σχηματισμός ρωγμών κατά τη διάρκεια της ξήρανσης, φαινόμενο που εντείνεται όσο μεγαλώνει το πάχος της επικάλυψης πάνω από μια κρίσιμη τιμή, ενώ οι επικαλύψεις με πάχος μικρότερο μερικών εκατοντάδων νανομέτρων είναι πυκνές και ελεύθερες από ρωγμές. Τοπικές αστοχίες στις ρωγμές των επικαλύψεων αυτών προκαλούν με τη σειρά τους σημειακές διαβρώσεις (pitting corrosion) σε αλουμίνιο και ανοξείδωτο χάλυβα όταν αυτά έρθουν σε επαφή με διαβρωτικά περιβάλλοντα. Για την αποφυγή αυτού του προβλήματος εν μέρει, μπορεί να γίνει ξήρανση σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Και πάλι όμως, λόγω του μεγάλου όγκου μικροπορώδους (άρα μη συμπαγής επικάλυψη) οδηγεί σε ασθενέστερο φραγμό ως προς τη διάβρωση του υποστρώματος. Οι ρωγμές αυτές μπορεί να δημιουργηθούν κατά τη διάρκεια της ξήρανσης λόγω της συστολής αλλά και της αναντιστοιχίας στη θερμική διαστολή μεταξύ μετάλλου και ανόργανης επίστρωσης. Για τον λόγο αυτό χρησιμοποιούνται ανόργανες επικαλύψεις που περιέχουν διαφορετικά ανόργανα οξείδια όπως της ζirkονίας, η οποία έχει μεγαλύτερο συντελεστή θερμικής διαστολής.

Οι πολλά υποσχόμενες ιδιότητες και το ευρύ φάσμα εφαρμογών των υβριδικών πολυμερών που προέρχονται από sol-gel έχουν προσελκύσει σημαντική προσοχή τις

τελευταίες δεκαετίες. Ο συνδυασμός οργανικών πολυμερών και ανόργανων υλικών σε μία φάση παρέχει εξαιρετικές δυνατότητες προσαρμογής ηλεκτρικών, οπτικών, αντιδιαβρωτικών και μηχανικών ιδιοτήτων για διάφορες εφαρμογές. Αυτή η απεριόριστη σχεδίαση έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη υβριδικών επιχρισμάτων για πολλές εφαρμογές, όπως διαφανή πλαστικά, γυαλιά και μέταλλα για την αποτροπή της διείσδυσης αυτών των υποστρωμάτων, της μηχανικής τριβής και της διάβρωσης, ή ακόμη και για διακοσμητικές λειτουργίες. Ωστόσο, η ανάπτυξη νέων υβριδικών προϊόντων απαιτεί μια βασική κατανόηση της θεμελιώδους χημείας, καθώς και των παραμέτρων που επηρεάζουν τις τεχνικές επεξεργασίας.

Τα οργανικά τροποποιημένα κεραμικά (orgmocils) είναι υβριδικά οργανικά-ανόργανα υλικά που αποτελούνται από μικτά πολυμερή συστήματα. Τα υβριδικά αυτά υλικά δημιουργούνται μέσω της υδρόλυσης και της συμπύκνωσης των οργανικά τροποποιημένων πυριτικών αλάτων με πρόδρομα αντιδραστήρια αλκοξειδίων. Σε αντίθεση με τις καθαρές ανόργανες επιστρώσεις, οι υβριδικές (ανόργανες-οργανικές επικαλύψεις) έχουν ιδιαίτερη σημασία καθώς έχουν ιδιότητες που συνδυάζουν τόσο αυτές του ανόργανου (κεραμικού) όσο και του οργανικού (πολυμερικού) μέρους.

Τα ανόργανα συστατικά συμβάλλουν περισσότερο στην αύξηση της αντίστασης σε τριβή, στην αύξηση της αντοχής καθώς και στην βελτίωση της συνοχής με το μεταλλικό υπόστρωμα.

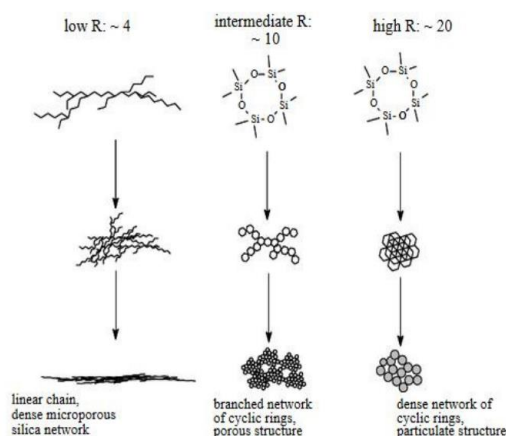
Από την άλλη, τα οργανικά συστατικά αυξάνουν την πυκνότητα, την ελαστικότητα και τη λειτουργική συμβατότητα με τα συστήματα βαφής. Ένα σημαντικό πλεονέκτημα των οργανικά τροποποιημένων συστημάτων sol-gel είναι η πιθανότητα προετοιμασίας παχιών αλλά και απαλλαγμένων από ρωγμές επικαλύψεων, αντίθετα με ό,τι συνέβαινε για τις καθαρά ανόργανες επικαλύψεις. Βεβαίως, η περιεκτικότητα των οργανικών συστατικών παίζει ρόλο στις ιδιότητες που προσδίδονται στην επικάλυψη, καθώς μεγάλη περιεκτικότητα σε οργανικές ομάδες μπορεί να μειώσει τις μηχανικές ιδιότητες (όπως αντίσταση στη τριβή) αλλά αυξάνει τη συνοχή και ταυτόχρονα μειώνει τις ρωγμές στην επικάλυψη. [23] [37]

Οι εμφανειακές επεξεργασίες, κατά τις οποίες δημιουργείται ισχυρός ομοιοπολικός δεσμός μεταξύ της διεπιφάνειας του μεταλλικού οξειδίου και της οργανικής επικάλυψης, βελτιώνουν εντυπωσιακά την υδρολυτική σταθερότητα και την μεγάλη διάρκεια ζωής των επικαλύψεων. Μια προσέγγιση ενός τέτοιου ισχυρού δεσμού διεπιφανειών μπορεί να γίνει μέσω της εφαρμογής των υβριδικών sol-gel επικαλύψεων. Οι υβριδικές sol-gel επικαλύψεις παρέχουν την δυνατότητα σύνδεσης στο μεταλλικό υπόστρωμα (λόγω της ανόργανης φύσης τους).

Το πάχος των υμενίων που παράγονται με την sol-gel τεχνική ποικίλλει, αλλά χαρακτηριστικά είναι της τάξεως των 0,5-5 μm. Λόγω των αντιδράσεων υδρόλυσης και συμπύκνωσης, οι επικαλύψεις αυτές παρουσιάζουν πορώδες, γεγονός που μπορεί να υποβαθμίσει τις αντιδιαβρωτικές ιδιότητες του συστήματος επικάλυψης.

Οι περισσότερες μελέτες αντιδιαβρωτικών sol-gel επικαλύψεων βασίζονται στις πρόδρομες ενώσεις του πυριτίου λόγω της αλληλεπίδρασής τους με το υπόστρωμα,

της ευκολίας στον χειρισμό τους, αλλά και στην διαθεσιμότητά τους. Η sol-gel τεχνική περιλαμβάνει πρωτίστως την υδρόλυση και τις αντιδράσεις συμπύκνωσης των πρόδρομων αλκοξυσιλανών που διαμορφώνουν τα νανοπορώδη πηκτώματα (gels) καθώς εξελίσσονται οι αντιδράσεις. Κατά την υδρόλυση και τις αντιδράσεις συμπύκνωσης παράγεται ένα υποπροϊόν χαμηλού μοριακού βάρους. Η αναλογία της περιεκτικότητας σε νερό ως προς τη περιεκτικότητα σε υδατοδιαλυτές σιλάνες καθορίζει τη συμπύκνωση και τον μηχανισμό ανάπτυξης του δικτύου sol-gel, που βασίζεται στην θεωρία των Brinker και Scherer. Σε χαμηλής περιεκτικότητας σε νερό εναιωρήματα, κολλώδη αιωρήματα, η συμπύκνωση γίνεται σε γραμμικές αλυσίδες και ο μηχανισμός ανάπτυξης σχηματίζει ένα πυκνό, μικροπορώδες δίκτυο πυριτίου. Σε υψηλής περιεκτικότητας σε νερό εναιωρήματα, η συμπύκνωση δημιουργεί έναν δακτυλιοειδή σχηματισμό και ο μηχανισμός ανάπτυξης παράγει σωματιδιακές δομές πυριτίας. Για ενδιάμεση περιεκτικότητα σε νερό, η συμπύκνωση και ο μηχανισμός ανάπτυξης είναι πιο πολύπλοκος. Η διαδικασία κατεργασίας και ξήρανσης του sol-gel προϋποθέτει την αποβολή της αλκοόλης και του νερού καθώς το πήκτωμα (gel) σκληραίνει και στερεοποιείται. Αυτή η διαδικασία εξάτμισης καταλήγει πολλές φορές σε κενά και πόρους στην επιφάνεια της επικάλυψης με αποτέλεσμα να υποβαθμίζονται οι ιδιότητες φραγμού της. [6]



Εικόνα 17: Πορεία συμπύκνωσης του sol και η μικροδομή του gel ως παράγοντας της αναλογίας του υδατικού περιεχομένου στην υδρόλυση των σιλανών [6]

Τα sol-gel υβριδικά υλικά μπορούν να χωριστούν σε δύο κύριες κατηγορίες. Τα υβριδικά υλικά ή επικαλύψεις της Κλάσης I βασίζονται στην φυσική ανάμειξη των ανόργανων και των οργανικών φάσεων, χωρίς να υπάρχουν ομοιοπολικοί δεσμοί μεταξύ τους. Μεταξύ των συστατικών υπάρχουν μόνο δυνάμεις Van der Waals, ιοντικοί δεσμοί καθώς και δεσμοί υδρογόνου. Τα παραγόμενα προϊόντα τους έχουν διαφορετικές τιμές στις μηχανικές ιδιότητες, συγκεκριμένα αυξάνεται η σκληρότητα όταν το οργανικό πολυμερικό δίκτυο είναι εμποτισμένο με νανο και μακροσωματίδια ανόργανων οξειδίων. Όμως, τέτοια υλικά δεν μπορούν να παρέχουν επαρκή φραγμό προστασίας λόγω του πορώδους και λόγω των ελάχιστων χημικών δεσμών. Τα υλικά της Κλάσης II παρασκευάζονται από πρόδρομα υλικά με ομοιοπολικά ή περίπλοκα

συνδεδεμένες οργανικές ομάδες. Τα πιο κοινά πρόδρομα υλικά που χρησιμοποιούνται είναι οι οργανοαλκοξυσιλάνες και μεταλλικά αλκοξείδια. Τα νανοδομημένα sol-gel της κλάσης αυτής μπορούν να ανακτώνται με την ελεγχόμενη υδρόλυση των ανόργανων πρόδρομων (αλκοξείδια) τα οποία αναμειγνύονται με τις προ-υδρολυμένες οργανικά τροποποιημένες σιλάνες (οι οποίες συνήθως περιέχουν λειτουργικές εποξικές, ακρυλικές και αλκυδικές, αλλυλικές, φαινυλικές, αμινικές και βυνιλικές ομάδες). Τέτοιες επικαλύψεις εμφανίζουν ενισχυμένη αντιδιαβρωτική προστασία και μηχανικές ιδιότητες. [34]

3.10.3 Αναστολείς Διάβρωσης

Οι υβριδικές επικαλύψεις πάνω στην επιφάνεια των μεταλλικών υποστρωμάτων λειτουργούν ως εμπόδια στη διάβρωση και ταυτόχρονα έχουν δυνατή συνοχή με την επιφάνεια του μετάλλου. Η καλή πρόσφυση των sol-gel υμενίων στα μέταλλα οφείλεται στον σχηματισμό ισχυρού ομοιοπολικού δεσμού Si-O-Me. Όμως, πολλές φορές, τα παραγόμενα ανόργανα sol-gel υμένια δεν μπορούν να προστατέψουν πλήρως το μεταλλικό υπόστρωμα από την διάβρωση, λόγω των πόρων και των ρωγμών που παρουσιάζονται στο υμένιο μετά από τη διαδικασία της ξήρανσης ή των ασυνεχειών του πυριτικού δικτύου, κι έτσι διαβρωτικά στοιχεία (οξυγόνο, νερό, ιόντα χλωρίου) βρίσκουν δίοδο εντείνοντας την διάβρωση του μετάλλου. Ακόμα, οι sol-gel επικαλύψεις στερούνται τη δυνατότητα αυτο-ίασης (self-healing) ώστε να μπορούν να ελαχιστοποιήσουν τη διάβρωση των μη προστατευμένων περιοχών του υποστρώματος όπως συμβαίνει στην περίπτωση των χρωμικών αλάτων.

Η προσθήκη αναστολέων διάβρωσης εντός της επικάλυψης sol-gel μπορεί εν μέρει όχι μόνο να ενισχύσει δραστικά την αντιδιαβρωτική προστασία και την αντοχή της επικάλυψης, αλλά είναι ένας τρόπος να βελτιωθούν οι ιδιότητες αυτοίασης ενός τέτοιου νανοσύνθετου επιστρώματος, δηλαδή η περιοχή της δομής που έχει υποστεί διάβρωση να διορθωθεί.

Σύμφωνα με τον Osborne και λοιπούς, η ενσωμάτωση των αναστολέων διάβρωσης εντός του πλέγματος του sol-gel μπορεί να πραγματοποιηθεί με διάφορους τρόπους. Η απλούστερη περίπτωση είναι η έλλειψη χημικής αντίδρασης μεταξύ του μορίου αναστολέα διάβρωσης και του δικτύου sol-gel. Η απελευθέρωση του αναστολέα πραγματοποιείται βάσει της διαχυσιμότητάς του όταν το νερό διεισδύσει στο δίκτυο. Όταν η διάβρωση ξεκινήσει, τότε ο αναστολέας βρίσκεται σε διαθεσιμότητα εντός της ενεργής σε διάβρωση περιοχής.

Άλλος μηχανισμός ενσωμάτωσης είναι η χημική ενσωμάτωση του αναστολέα εντός του πλέγματος sol-gel, όπου ο αναστολέας συνδέεται με τις λειτουργικές ανόργανες και οργανικές ομάδες (κυρίως για οργανικούς και οργανομεταλλικούς αναστολείς).

Ένας, ακόμα, μηχανισμός είναι η αντίδραση του αναστολέα με τις λειτουργικές οργανικές ομάδες ή με το ανόργανο δίκτυο του πλέγματος του sol-gel. Οι αντιδράσεις συμβαίνουν μεταξύ των οργανικών αναστολέων με τις λειτουργικές οργανικές ομάδες, όπως φαινυλικές και βυνιλικές, όπως επίσης και μέσω του

σχηματισμού συμπλεγμάτων με μεταλλικά οξείδια όπως τιτανίου, ζirkονίου και δημητρίου. [6][23]

Οι αναστολείς διάβρωσης μπορεί να είναι είτε ανόργανοι είτε οργανικής φύσεως. Όλοι αυτοί οι αναστολείς μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε υβριδικές επικαλύψεις για μεγάλη ποικιλία μεταλλικών υποστρωμάτων, όπως κράματα τιτανίου, αλουμινίου, μαγνησίου, σε χάλυβα και ψευδαργύρου.

Όσον αφορά στους ανόργανους αναστολείς, αυτοί μπορεί να είναι διάφορα άλατα όπως NaVO_3 , Na_2MoO_4 ή KMnO_4 , τα οποία όμως έχουν αποδειχθεί ότι παρέχουν ασθενή αντιδιαβρωτική προστασία λόγω της χαμηλής σταθερότητας του δικτύου και της υψηλής διαλυτότητας των αναστολέων αυτών. Ο πιο σημαντικός όμως ανόργανος αναστολέας είναι το τρισθενές δημήτριο (Ce III) το οποίο έχει αποδειχθεί ότι ενισχύει την αντιδιαβρωτική προστασία της επικάλυψης sol-gel, καθώς επίσης είναι και λιγότερο τοξικό σε σχέση με τα χρωμικά, συνεπώς θεωρείται ως ένας φιλικός για το περιβάλλον αναστολέας διάβρωσης.

Οι αναστολείς διάβρωσης, συχνά, δημιουργούν ατέλειες στην επικάλυψη κατά την εισαγωγή τους στο πυριτικό δίκτυο οι οποίες επιδρούν αρνητικά στις ιδιότητες του υμενίου, μειώνοντας τη σταθερότητά του και συνεπώς τις ιδιότητες φραγμού. Αυτή η συμπεριφορά παρατηρείται σε πολλούς τύπους αναστολέων, για παράδειγμα μια υψηλότερη συγκέντρωση σε δημήτριο οδηγεί στον σχηματισμό μικροπόρων στο υμένιο. Επιπλέον, η απελευθέρωση των αναστολέων από τις επικαλύψεις πολλές φορές δεν είναι ελεγχόμενη, καθώς είναι σχετικά γρήγορη και ανεξέλεγκτη. Λόγω αυτής της συμπεριφοράς των αναστολέων διάβρωσης, κρίνεται απαραίτητη η ανάπτυξη κατάλληλων νανοϋποδοχέων οι οποίοι θα απομονώνουν τον αναστολέα στο εσωτερικό τους ώστε να αποτρέπεται η άμεση αλληλεπίδρασή τους με τη sol-gel μήτρα. Οι νανοϋποδοχείς πρέπει να διανέμονται ομοιογενώς στη μήτρα του υμενίου και να παρέχουν μία ελεγχόμενη απελευθέρωση των αναστολέων. Με την επίτευξη της ελεγχόμενης απελευθέρωσης, οι αναστολείς διάβρωσης είναι διαθέσιμοι και ενεργοί να δράσουν όταν βρεθούν σε διαβρωτικό περιβάλλον και να επιδιορθώσουν τις ατέλειες που προκαλούνται από τη διάβρωση. [6] [24]

3.10.4 Πλεονεκτήματα-Μειονεκτήματα τεχνικής Sol-Gel

Η μέθοδος sol-gel για την παραγωγή επικαλύψεων, σε σύγκριση με άλλες μεθόδους, έχει πολλά πλεονεκτήματα.

Οι επικαλύψεις Sol-gel παρέχουν μια απλή, χαμηλού κόστους, μη επικίνδυνη μέθοδο για την προετοιμασία επιχρισμάτων με ελεγχόμενη σύνθεση, μικροδομή και λειτουργικές ιδιότητες. Η παραγωγή λεπτών και παχιών επικαλύψεων για αντιδιαβρωτική προστασία, αλλά και μεγάλων ποσοτήτων προϊόντων είναι εφικτή, ενώ απαιτούνται χαμηλότερες θερμοκρασίες (μεταξύ 200 °C- 600 °C), συνεπώς εξοικονομείται ενέργεια. Τα προϊόντα που σχηματίζονται εμφανίζουν ομοιογένεια και καθαρότητα μέχρι 99,99%. Έχουν, επίσης, τα επιπρόσθετα πλεονεκτήματα του να

είναι χημικά αδρανή και να αποτελούν ένα εξαιρετικό φράγμα. Η διαδικασία χαρακτηρίζεται συχνά ως «πράσινη» τεχνολογία καθώς χρησιμοποιεί ενώσεις που δεν εισάγουν ακαθαρσίες στο τελικό προϊόν (π.χ. κεραμική επεξεργασία), είναι χωρίς απόβλητα και αποκλείει το στάδιο πλύσης. Επιπροσθέτως, υλικά με υψηλό ειδικό πορώδες και ειδική επιφάνεια μπορούν εύκολα να ληφθούν με αυτή τη μέθοδο, η οποία επιτρέπει επίσης την ενσωμάτωση ουσιών, όπως αναστολέων. Οι χαμηλές θερμοκρασίες σύνθεσης ελαχιστοποιούν τη θερμική πτητικοποίηση και την αποδόμηση των παγιδευμένων ειδών. Επιπλέον, το οργανικό συστατικό και άλλα πρόσθετα, όπως Ce (III), Ce (IV) ή Cr (III) θα μπορούσε εύκολα να ενσωματωθούν στο σύστημα sol-gel, αυξάνοντας την αντοχή στη διάβρωση των μεταλλικών υποστρωμάτων. Εκτός από τους αναστολείς διάβρωσης, θυσιαστικά μεταλλικά χρωστικά, όπως ψευδάργυρος, αλουμίνιο, μαγνήσιο και τα σωματίδια κράματός τους, μπορούν επίσης να συμπεριληφθούν στον τύπο επικάλυψης sol-gel σύμφωνα με τα διαφορετικά μεταλλικά υποστρώματα που πρέπει να προστατευθούν. Καθώς οι χημικοί πρόδρομοι είναι κυρίως σε υγρή μορφή, είναι δυνατή η χύτευση επικαλύψεων σε πολύπλοκα σχήματα και η παραγωγή λεπτών υμενίων χωρίς την ανάγκη κατεργασίας ή τήξης. Ένα σημαντικό πλεονέκτημα αυτής της προσέγγισης είναι η ικανότητα να λειτουργούν αυτά τα δίκτυα αλλάζοντας απλώς τα πρόδρομα που σχηματίζουν το δίκτυο. Η προσαρμογή μπορεί να βελτιώσει την πρόσφυση, την αντοχή, την υδροφοβία και τη χημική αντοχή.

Παρ' όλα αυτά, αυτές οι επικαλύψεις sol-gel μπορούν να παρουσιάσουν μικρά ελαττώματα, όπως μικροπλάκες, οπές, μικροπόρους ή περιοχές με χαμηλή πυκνότητα διασταύρωσης. Η ύπαρξη ασθενών δεσμών, υψηλής διαπερατότητας και ο δύσκολος έλεγχος πορώδους καθιστούν την εφαρμογή της τεχνικής πιο δύσκολη. Περαιτέρω, το υψηλό κόστος των πρώτων υλών και οι μεγάλοι χρόνοι επεξεργασίας δυσχεραίνουν την χρήση της μεθόδου αυτής. [34] [35]

3.11 Μεταλλική Επικάλυψη

Η επιφάνεια των υλικών παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στις ιδιότητες και την μηχανική τους συμπεριφορά. Τις τελευταίες δεκαετίες, με την πρόοδο των επιστημών στο πεδίο της Μηχανικής και ιδιαίτερα αυτών που ασχολούνται με την Τεχνολογία των Υλικών, έχουν αρχίσει να παράγονται νέοι τρόποι επικαλύψεων με καινούριες ιδιότητες, που δύναται να δώσουν απαντήσεις σε ποικίλα προβλήματα εφαρμογών. Πολλές επικαλύψεις έχουν ήδη βρει διάφορες τεχνολογικές εφαρμογές λόγω των βελτιωμένων αντιδιαβρωτικών, μηχανικών, αντιτριβικών, ηλεκτρικών και μαγνητικών ιδιοτήτων σε σύγκριση με αντίστοιχες επικαλύψεις καθαρών μετάλλων.

Ως επιμετάλλωση χαρακτηρίζεται οποιαδήποτε μέθοδος επικάλυψης ή επιφανειακής επεξεργασίας, που έχει ως σκοπό την απόθεση ενός ή περισσότερων στρωμάτων μετάλλου ή κράματος στην επιφάνεια κάποιου υλικού. Η διαδικασία αυτή επιτρέπει την προστασία των υλικών από τη διάβρωση, τη φθορά και την τριβή και αποσκοπεί στη βελτίωση των ιδιοτήτων τους (σκληρότητα, στιλπνότητα, εξωτερική εμφάνιση,

κ.α). Με τον τρόπο αυτό δημιουργήθηκε μια νέα κατηγορία σύνθετων υλικών τα οποία έχουν μια περιοχή, συνήθως κοντά στην επιφάνειά τους, οι ιδιότητες της οποίας διαφέρουν σημαντικά από αυτές της υπόλοιπης μάζας τους και εξυπηρετούν τις χρήσεις για τις οποίες προορίζονται τα υλικά αυτά. Σε αυτά τα υλικά το επιφανειακό στρώμα αποτελεί την επικάλυψη που αποτίθεται, ενώ το επικαλυπτόμενο υλικό χαρακτηρίζεται ως υπόστρωμα. Το υπόστρωμα, δε, υποβάλλεται σε μια προετοιμασία καθαρισμού και διαμόρφωσης της επιφάνειας ώστε να επιτευχθεί μια χωρίς ατέλειες επικάλυψη. [37]

Υπάρχουν βέβαια και κάποια μειονεκτήματα που παρουσιάζουν, τα σημαντικότερα των οποίων είναι τα παρακάτω:

- Τα ελαττώματα που φέρουν. Είναι εξαιρετικά δύσκολη η επίτευξη μεταλλικών επικαλύψεων χωρίς ελαττώματα, πόρους, ασυνέχεια κ.ά. Ειδικά στην περίπτωση των γαλβανικών επιμεταλλώσεων συχνά εκλύεται υδρογόνο το οποίο μπορεί να προκαλέσει ρωγμές στην επικάλυψη.
- Οι υψηλές εφελκυστικές και θλιπτικές τάσεις που αναπτύσσονται. Επίσης αυτές μπορούν να προκαλέσουν ρωγμές.
- Η πρόσφυση της μεταλλικής επικάλυψης με το υποκείμενο μέταλλο εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την προκατεργασία της επιφάνειας. Για παράδειγμα πιθανά κατάλοιπα χημικών από τη φάση της απολίπανσης ή και της αποξείδωσης επιδρούν αρνητικά στην πρόσφυση.

Τα περισσότερα από τα υλικά που χρησιμοποιούνται στον σύγχρονο τεχνολογικό κόσμο ανήκουν στην κατηγορία των σύνθετων υλικών με στρωματοειδή δομή. Χαρακτηριστικό γνώρισμα των υλικών αυτών είναι, ότι το εξωτερικό (επιφανειακό) τους στρώμα, το οποίο και συνιστά την κάλυψη έχει διαφορετικές ιδιότητες από αυτές της υπόλοιπης μάζας τους (υπόστρωμα).

Οι ιδιότητες των υλικών, όμως, που έχουν υποβληθεί σε κατεργασία επιμετάλλωσης, δεν εξαρτώνται μόνο από τα χαρακτηριστικά του υποστρώματος και του υλικού επιμετάλλωσης, αλλά και από την μέθοδο επιμετάλλωσης και την επίδραση που ασκεί το υπόστρωμα στην επικάλυψη κι αντίστροφα. Καθοριστικό ρόλο στην συμπεριφορά των μεταλλικών επικαλύψεων έχουν η δομή και οι ιδιότητες της διεπιφάνειας επικάλυψης-υποστρώματος. Είναι, επομένως, φανερό ότι η επιτυχία μιας διαδικασίας επιμετάλλωσης συνδέεται άμεσα με την εξασφάλιση τέτοιων συνθηκών, ώστε να είναι ικανοποιητική η προσκόλληση του προς επικάλυψη μετάλλου στην επιφάνεια του υποστρώματος. [24]

Έχουν αναπτυχθεί πολλές διαφορετικές μέθοδοι μεταλλικών επικαλύψεων, οι κύριες κατηγορίες των οποίων περιγράφονται παρακάτω:

- Ηλεκτρολυτικές Επικαλύψεις: Πρόκειται για την επικάλυψη ενός υλικού από ένα μέταλλο με τη βοήθεια ηλεκτρικού ρεύματος. Παρόμοιες τεχνικές είναι η ηλεκτροστατική και η ηλεκτροφορητική επικάλυψη. Κατά την ηλεκτροστατική επικάλυψη, το υλικό το οποίο πρόκειται να αποτεθεί φέρεται

με τη μορφή ιόντος σε υγρό φορέα, συνήθως με τη χρήση ενός κατάλληλου διαλύτη. Ακολούθως τα ιόντα κατευθύνονται προς το υπόστρωμα με τη βοήθεια ηλεκτροστατικού πεδίου. Με εξάτμιση του διαλύτη επιτυγχάνεται το τελικό στερεό στρώμα επικάλυψης του αντικειμένου. Στην περίπτωση της ηλεκτροφορητικής επικάλυψης, αντί του ηλεκτρολυτικού λουτρού, χρησιμοποιούνται σωματίδια σε κολλοειδή διασπορά. Το προς επικάλυψη αντικείμενο τοποθετείται σε ένα υδατικό κολλοειδές σύστημα, που περιέχει αρνητικά φορτισμένα σωματίδια και θετικά ιόντα. Το αντικείμενο συνδέεται με το θετικό πόλο μιας πηγής συνεχούς ηλεκτρικού ρεύματος και τα αρνητικά φορτισμένα σωματίδια του κολλοειδούς αιωρήματος μεταφέρονται προς την άνοδο, δηλαδή το αντικείμενο. Η διαδικασία αυτή είναι γνωστή ως ηλεκτροφόρηση. Τα σωματίδια αυτά αφού χάσουν το ηλεκτρικό φορτίο τους, αποτίθενται πάνω στο αντικείμενο σχηματίζοντας ένα επικαλυπτικό στρώμα στην επιφάνειά του. Στην ίδια κατηγορία θα μπορούσε ακόμα να περιληφθεί και η τεχνική της ανοδικής κατεργασίας των μετάλλων, γνωστή ως ανοδίωση. Αυτή εφαρμόζεται στην περίπτωση περιορισμένου αριθμού ειδικών μετάλλων. Το αντικείμενο συνδέεται με την άνοδο ηλεκτρολυτικής διάταξης, οξειδώνεται και επικαλύπτεται από ένα επιφανειακό στρώμα μεταλλικών οξειδίων. Η αντιδιαβρωτική ικανότητα των ηλεκτρολυτικών επιμεταλλώσεων εξαρτάται κυρίως από τις εξής παραμέτρους:

- ✓ Την προκατεργασία της επιφάνειας
- ✓ Τις συνθήκες ηλεκτρόλυσης
- ✓ Το είδος και το πάχος της επιμετάλλωσης
- ✓ Τη δομή της επικάλυψης
- Επιμεταλλώσεις υπό κενό: Οι τεχνικές αυτής της κατηγορίας διακρίνονται σε φυσικές, όπως είναι η επιμετάλλωση με εξάχνωση σε κενό, και σε χημικές τεχνικές, κατά τις οποίες πραγματοποιείται ορισμένη χημική αντίδραση στη φάση των ατμών, πολύ κοντά ή πάνω ακριβώς στην επιφάνεια του υποστρώματος. Το προϊόν της αντίδρασης είναι αυτό που δημιουργεί το στρώμα της επικάλυψης στην επιφάνεια του υποστρώματος, το οποίο μπορεί να είναι ένα μέταλλο, ένα κράμα, ένας ημιαγωγός ή μια πυρίμαχη ουσία.
- Επιμεταλλώσεις με εμβάπτιση σε τήγματα μετάλλων ή κραμάτων: Η μέθοδος αυτή είναι η παλαιότερη μέθοδος επικάλυψης που εφαρμόστηκε για την επικάλυψη του σιδήρου ή των χαλύβων με ψευδάργυρο (γαλβανισμός), με κασσίτερο (επικασσιτέρωση ή γάνωμα), με μόλυβδο και με αλουμίνιο.
- Επιμεταλλώσεις με χημικές μεθόδους: Αυτές συνίστανται στην πραγματοποίηση μιας απλής χημικής αντίδρασης ανάμεσα στο προς επικάλυψη μέταλλο και σε ένα άλλο μέταλλο, λιγότερο ηλεκτροθετικό από αυτό, το οποίο βρίσκεται υπό μορφή ιόντων σε υδατικό διάλυμα. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται η επιχάλκωση του σιδήρου, η επινικέλωση, η επαργύρωση και η επιχρύσωση λιγότερο ευγενών μετάλλων.
- Επιμεταλλώσεις με επιφανειακή θερμική επεξεργασία: Η συγκεκριμένη γίνεται και σε στερεό και σε υγρό και σε αέριο περιβάλλον.

- Επιμεταλλώσεις με επίχρισμα: Σ' αυτή την περίπτωση το επίχρισμα περιέχει μεταλλικές σκόνες εν αιωρήσει σε κατάλληλο υγρό μέσο διασποράς, το οποίο στη συνέχεια απομακρύνεται με εξάτμιση.
- Επιμεταλλώσεις με εκτόξευση από πιστολέτο.
- Επιμεταλλώσεις με ψεκασμό μετάλλου: Πρόκειται για μια μέθοδο κατά την οποία τήγμα μετάλλου διασκορπίζεται σε μικρά σωματίδια με τη βοήθεια πεπιεσμένου αέρα και μέσω ακροφυσίου εκτοξεύεται στην προκατεργασμένη προς επιμετάλλωση επιφάνεια.
- Επιμεταλλώσεις με τη μέθοδο διάχυσης: Πρόκειται για επιφανειακές κατεργασίες χαλύβων θερμοχημικού χαρακτήρα. Επειδή μέσω της διάχυσης επηρεάζονται μόνο οι οριακές ζώνες της επιφάνειας, ο σχηματισμός μικροκρυστάλλων εξελίσσεται μέχρι πολύ μικρά βάθη. Κατά συνέπεια, οι νέες ιδιότητες που αποκτά η επιφάνεια περιορίζονται στις οριακές αυτές ζώνες. Παρ' όλα αυτά, από τη σκοπιά της αντιδιαβρωτικής προστασίας το αποτέλεσμα είναι κατά κανόνα ικανοποιητικό, όπως είναι η χρωμίσωση.
- Θερμομηχανικές επιμεταλλώσεις: Η μηχανική συναρμογή ενός μετάλλου με άλλο μέταλλο μέσω μηχανικής συμπίεσης για την αντιδιαβρωτική του προστασία.[25][26]

Η επιλογή μιας συγκεκριμένης μεθόδου επιμετάλλωσης είναι αποτέλεσμα της εκτίμησης μιας σειράς παραγόντων. Οι πιο σημαντικοί από αυτούς είναι:

- Η φύση του υλικού που πρόκειται να αποτεθεί
- Η ταχύτητα πραγματοποίησης της απόθεσης
- Οι περιορισμοί που επιβάλλονται από την φύση του υποστρώματος (π.χ. η μέγιστη θερμοκρασία που μπορεί αυτό να πυρωθεί, χωρίς να υποστεί αλλοιώσεις)
- Η συνάφεια μεταξύ επικάλυψης και υποστρώματος
- Το είδος εξοπλισμού που απαιτεί η συγκεκριμένη μέθοδος
- Η ευκολία εξασφάλισης των απαιτούμενων πρώτων υλών (κυρίως εκείνων που συνιστούν το υλικό επικάλυψης) και το συνολικό κόστος της διαδικασίας
- Θέματα που συνδέονται με την ασφάλεια της μεθόδου, την υγιεινή και το περιβάλλον.

Οι μεταλλικές επικαλύψεις βρίσκουν εφαρμογή σε διάφορους τομείς, όπως:

- Στην μηχανολογία, για την ανάπτυξη επιφανειών λίπανσης, για την πραγματοποίηση επικαλύψεων ανθεκτικών στην τριβή και την φθορά, για την πρόσδωση μεγάλης σκληρότητας στην επιφάνεια κοπτικών εργαλείων, κ.α.
- Στην ηλεκτροτεχνία και την ηλεκτρονική, για την κατασκευή αγωγών, ηλεκτρικών επαφών, αντιστάσεων, ηλεκτρομονωτικών υλικών, φωτοκύτταρων, φωτοανιχνευτών, καθώς επίσης και υπεραγωγίων υλικών. Αναφέρεται, ακόμη, και η χρήση διαφανών επικαλύψεων, ηλεκτρικά αγώγιμων σε οπτικό – ηλεκτρονικές διατάξεις και οι εφαρμογές μεταλλικών

επικαλύψεων σε οθόνες υγρών κρυστάλλων ή ηλεκτροχρωμικές, σε θερμικά κάτοπτρα κ.ά.

- Στην χημική τεχνολογία, για την κατασκευή ανθεκτικών επικαλύψεων στην διάβρωση, πλακών ηλεκτρικών συσσωρευτών, κεραμικών υλικών υψηλής συνεκτικότητας, καταλυτών κ.α.
- Στην οπτική, για την κατασκευή ανακλαστικών επιφανειών σε διατάξεις ακτίνων laser, και στην αρχιτεκτονική, για κατασκευή κατόπτρων αυτοκινήτων και οικιακής χρήσης, για την κατασκευή επιφανειών που απορροφούν εκλεκτικά ηλιακές ακτινοβολίες, κ.α.
- Στην τεχνολογία τροφίμων, συγκεκριμένα στην κονσερβοποιΐα.
- Στις διακοσμητικές τέχνες, για βελτίωση της εξωτερικής επιφάνειας ενός αντικειμένου, για τη διακόσμηση των δίσκων των ρολογιών, για την κατασκευή διακοσμητικών ταινιών, σκελετών γυαλιών, στην κοσμηματοποιΐα κλπ
- Στην πυρηνική τεχνολογία, την επένδυση ή την επικάλυψη των πυρηνικών καυσίμων. Με τον τρόπο αυτόν εξασφαλίζεται η προστασία των πυρηνικών καυσίμων από το έντονα διαβρωτικό περιβάλλον, μέσα στο οποίο λειτουργούν και αποφεύγεται η διαφυγή επικίνδυνων ραδιενεργών υλικών.
- Στην βιοϊατρική τεχνολογία, για την κατασκευή τεχνικών βιοσυμβατών ανθρώπινων οργάνων, όπως καρδιακές βαλβίδες, ενδομυελικοί ράβδοι, καρφιά κλειδώματος, κ.α.

3.11.1 Επικάλυψη με Εμβάπτιση- Dip Coating

3.11.1.1 Γενικά

Οι αντιδιαβρωτικές sol- gel επιστρώσεις μπορούν να αποτεθούν στα μεταλλικά υποστρώματα με ποικίλες τεχνικές. Από τις σημαντικότερες τεχνικές εναπόθεσης είναι η εναπόθεση με εμβάπτιση (dip coating), η εναπόθεση με περιστροφή (spin coating), η εναπόθεση με ψεκασμό (spray coating) και η ηλεκτροχημική εναπόθεση (electrodeposition). Όλες οι τεχνικές μπορούν να χρησιμοποιηθούν για διαφορετικές εφαρμογές. Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάζεται η τεχνική εναπόθεσης με εμβάπτιση (dip coating). [39]

Η συγκεκριμένη τεχνική αποτελεί μια αρκετά διαδεδομένη τεχνική απόθεσης sol-gel επιστρώσεων σε μεταλλικά υποστρώματα καθώς διευκολύνει την εναπόθεση υμενίων για ένα εύρος ανόργανων και υβριδικών υλικών επικάλυψης. Μεταξύ των διαθέσιμων τεχνικών εναπόθεσης, η επικάλυψη με εμβάπτιση είναι η ευρύτερα χρησιμοποιούμενη για βιομηχανικές και ιδιαίτερα εργαστηριακές εφαρμογές. [35]



Εικόνα 18: Εφαρμογή μεθόδου dip- coating σε βιομηχανικά πλαίσια [39]

3.11.1.2 Τεχνική εναπόθεσης με εμβάπτιση (dip coating)

Η επικάλυψη εναπόθεσης με εμβάπτιση είναι, επίσης, γνωστή ως επικάλυψη εναιωρήματος πολτού ή κενού. Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιείται συνήθως για την κατασκευή λειτουργικών στρωμάτων που μπορεί να έχουν πάχος από λίγα έως εκατοντάδες μικρά.

Η τεχνική εμβάπτισης συνιστά τη δημιουργία ενός υμενίου μέσω της απόσυρσης, με ελεγχόμενη ταχύτητα, του μεταλλικού υποστρώματος από ένα υγρό αιώρημα (το οποίο αποτελείται από το υλικό με το οποίο επιθυμείται η επικάλυψη του υποστρώματος).

Η τεχνική εμβάπτισης αποτελείται από πέντε στάδια:

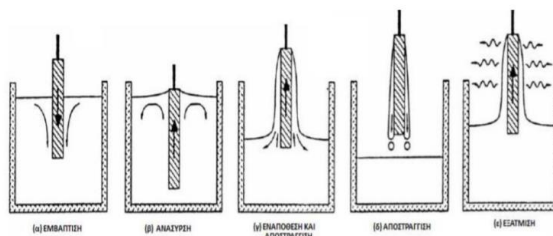
- Εμβάπτιση (Immersion)
- Ανάσυρση (start-up)
- Εναπόθεση και αποστράγγιση (deposition και drainage)
- Αποστράγγιση (drainage)
- Εξάτμιση (evaporation)

Στην περίπτωση που το αιώρημα είναι πτητικό, τότε το στάδιο της εξάτμισης συνοδεύει το στάδιο της ανάσυρσης, της εναπόθεσης και της αποστράγγισης.

Πιο αναλυτικά, κατά το στάδιο της εμβάπτισης, η επιφάνεια που πρόκειται να επικαλυφθεί (substrate) βυθίζεται στο αιώρημα, μέχρι να καλυφθεί τελείως από αυτό. Αφού παραμείνει το υπόστρωμα βυθισμένο στο αιώρημα για κάποιο χρονικό διάστημα (π.χ. 1 min) ξεκινάει το στάδιο της ανάσυρσης, κατά το οποίο το υπόστρωμα αρχίζει να ανασύρεται από το αιώρημα με σταθερή ταχύτητα μεταφέροντας μαζί του και μέρος του αιώρηματος. Κινείται, δηλαδή, ακριβώς αντίθετα με πριν μεταφέροντας μαζί του και μέρος του αιώρηματος, αυτό που βρίσκεται πολύ κοντά σε αυτό. [39]

Στο επόμενο στάδιο της απόθεσης, καθώς το υπόστρωμα απομακρύνεται από το αιώρημα μέρος του αιώρηματος παραμένει πάνω σε αυτό, ενώ συντελείται μέρος της αποστράγγισης εφόσον το μεγαλύτερο μέρος του αιώρηματος επιστρέφει στο δοχείο στο οποίο περιέχεται.

Η αποστράγγιση συνεχίζεται και ολοκληρώνεται αφού το υπόστρωμα έχει απομακρυνθεί πλήρως από το δοχείο. Τότε λαμβάνει χώρα το στάδιο της εξάτμισης, όπου διαλύτης από το μέρος αιώρηματος που έχει παραμείνει πάνω στο υπόστρωμα εξατμίζεται και συνεπώς η επίστρωση μικραίνει σε όγκο και σκληραίνει.



Σχήμα 16: Στάδια dip coating τεχνικής εναπόθεσης sol- gel επικαλύψεων [39]

Η προσκόλληση του επικαλυμμένου φιλμ στο υπόστρωμα εξαρτάται από την επιφάνεια του υποστρώματος και πραγματοποιείται κατόπιν μιας προεργασίας της προς κάλυψη επιφάνειας, που αφορά κυρίως τον επιμελημένο καθαρισμό της σύμφωνα με τα πρότυπα BSEN ISO 12944:1998. Συνήθως ο καθαρισμός αυτός περιλαμβάνει τα παρακάτω στάδια:

- Απομάκρυνση οργανικών ουσιών (π.χ. λάδια, γράσσα) με πτητικούς οργανικούς διαλύτες, ή με αλκαλικούς απολιπαντές, ή με γαλακτώματα, ή με ατμό ή και με υπερήχους
- Απομάκρυνση ανόργανων ουσιών (π.χ. σκουριά, λεβητόλιθος) με μηχανικές, θερμικές ή και χημικές μεθόδους.

Στην τεχνική εναπόθεσης με εμβάπτιση (dip coating), η ομοιομορφία, το πάχος, το πορώδες και η μορφολογία της επικάλυψης μπορούν να μεταβληθούν με τον έλεγχο της συγκέντρωσης του αιώρηματος, της ταχύτητας απόσυρσης, του χρόνου εμβάπτισης και ξήρανσης, του ιξώδους του ρευστού αιώρηματος, της γωνίας ανάσυρσης καθώς επίσης και της επιφανειακής τάσης. Ως προς τον χρόνο παραμονής του υποστρώματος, όσο περισσότερο παραμένει στο αιώρημα, τόσο παχύτερο στρώμα προκύπτει.

Επιπλέον, όσο μικρότερη είναι η ταχύτητα ανάσυρσης του υλικού από το αιώρημα, τόσο πιο μικρό είναι το πάχος του υμενίου που προκύπτει. Παράλληλα τόσο πιο μεγάλο είναι το μέρος που τα στάδια της απόθεσης και αποστράγγισης αλληλοεπικαλύπτονται.

Τέλος, όσο μεγαλύτερο ιξώδες έχει το ρευστό (πιο πυκνό αιώρημα) δεν θα επιστρωθεί κατά την απόσυρση του υποστρώματος σε όλη την επιφάνεια το ίδιο, άρα επιτυγχάνεται ανομοιογένεια πάχους. Αντίθετα, όσο πιο αραιό είναι το αιώρημα, επιτυγχάνεται λεπτότερο και πιο ομοιόμορφο στρώμα επικάλυψης.

Στο στάδιο της εξάτμισης είναι τότε που ουσιαστικά συντελείται η στερεοποίηση του υμενίου (και επομένως η λέπτυνση του), αν και συμπύκνωση του υλικού παρατηρείται ήδη από το στάδιο της απόθεσης και αποστράγγισης, με μικρότερο

ωστόσο ρυθμό. Ο πιο σημαντικός παράγοντας για το ρυθμό στερεοποίησης στο στάδιο της εξάτμισης είναι ο ρυθμός με τον οποίο διοχετεύεται ο εξατμισμένος ατμός μακριά από την επιφάνεια του υμενίου. Ο τελευταίος εξαρτάται από την κίνηση του υποστρώματος εν μέρει, αλλά ο πιο ουσιαστικός παράγοντας είναι οι εξωτερικές συνθήκες που επικρατούν πάνω από το αιώρημα.

Η επικάλυψη με εμβάπτιση είναι μια απλή, οικονομικά και παραγωγικά αποδοτική και υγρή χημική μέθοδος που χρησιμοποιείται ευρέως και η οποία πλεονεκτεί έναντι των άλλων μεθόδων. Απαιτεί οικονομικότερο εξοπλισμό. Πιο αναλυτικά, προσφέρει την δυνατότητα επικάλυψης όλων των ειδών των επιφανειών και την ομοιομορφία πάχους επιστρώσεων. Παράλληλα, πραγματοποιείται εξοικονόμηση χρόνου και πρώτων υλών, καθώς μόνο ένα μικρό μέρος του αιώρηματος χρησιμοποιείται για την επίστρωση, ενώ το υπόλοιπο παραμένει στο δοχείο και φυλάσσεται για επόμενη χρήση. Οι απώλειες υγρού επίστρωσης σε σχέση με άλλες μεθόδους πχ. επικάλυψη με ψεκασμό είναι λιγότερες. [35]

5. Πειραματικό Μέρος

5.1 Γενικά

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφονται όλες οι πειραματικές διαδικασίες που ακολουθήθηκαν κατά τη διάρκεια εκτέλεσης της διπλωματικής εργασίας. Γίνεται εκτενής αναφορά στα στάδια προετοιμασίας των δοκιμίων, στην ανάπτυξη των επικαλύψεων, καθώς και στις εργαστηριακές συσκευές, που χρησιμοποιήθηκαν για τον λόγο αυτό.

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων της παρούσας εργασίας, χρησιμοποιήθηκαν δώδεκα δοκίμια τιτανίου. Οι διαστάσεις των μεταλλικών δοκιμίων τιτανίου ήταν 1cm x 1cm x 1mm.

5.2 Συνθήκες πειράματος

Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Μεταλλογνωσίας του τμήματος Μηχανικών Μεταλλείων και Μεταλλουργών στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο-Ε.Μ.Π. Οι συνθήκες, έγινε προσπάθεια, να διατηρηθούν όσο το δυνατόν σταθερές και κοντά στην θερμοκρασία δωματίου των 25° C, χωρίς ωστόσο να αποκλείονται μικρές διακυμάνσεις, ειδικά στην ατμοσφαιρική υγρασία, η οποία μπορεί να έχει σημαντική επίδραση στα αποτελέσματα των δοκιμών.

5.3 Λείανση

Η λείανση είναι η διεργασία με την οποία εξαφανίζονται διάφορες ανωμαλίες που τυχόν υπάρχουν στην επιφάνεια του υλικού κι έτσι μειώνεται η τραχύτητα στην επιφάνεια με αποτέλεσμα την ευκολότερη αποκάλυψη της δομής του υλικού.

Η λείανση πραγματοποιήθηκε σε ειδικό οριζόντιο περιστρεφόμενο λειαντικό τροχό με μια σειρά από λειαντικά χαρτιά που αντιστοιχούν σε διαφορετικό μέγεθος κόκκων του χαρτιού, ώστε με κάθε πέρασμα να βελτιώνεται η ποιότητα της επιφάνειας. Τα λειαντικά χαρτιά κόπηκαν με ψαλίδι σε κυκλικό σχήμα προκειμένου να εφαρμοστούν στον τροχό.



Εικόνα 19: Λειαντικός Τροχός

Τα λειαντικά χαρτιά περιείχαν καρβίδιο του πυριτίου. Το καρβίδιο του πυριτίου αποτελεί ένα πολύ καλό λειαντικό μέσο διότι είναι αδρανές, πολύ σκληρό και παρουσιάζει υψηλή μηχανική αντοχή.

Κατά την διάρκεια της λείανσης στον περιστροφικό δίσκο, υπήρχε κατάλληλη τροφοδοσία νερού ώστε να αποφευχθούν φαινόμενα αύξησης της θερμοκρασίας λόγω της αναπτυσσόμενης τριβής. Επίσης, η τροφοδοσία νερού συνέβαλε στην ψύξη του δοκιμίου και στην απομάκρυνση των υπολειμμάτων της τριβής (υπολείμματα υλικού και κόκκων καρβιδίου του πυριτίου), που θα μπορούσαν να προκαλέσουν χαράξεις στην επιφάνεια των δοκιμίων τιτανίου.

Για την λείανση των δοκιμίων τιτανίου χρησιμοποιήθηκαν τα ακόλουθα λειαντικά χαρτιά:

- 400 grit
- 600 grit
- 800 grit
- 1000 grit
- 1200 grit

Οι γραμμές που σχηματίζονται από την λείανση «εξαφανίζονται» με κάθε νέο χαρτί αν τοποθετηθεί το δοκίμιο κάθετα ως προς τις προηγούμενες γραμμές.

Από τα δώδεκα δοκίμια τιτανίου, μόνο τα έξι δοκίμια υπέστησαν την διεργασία λείανσης.



Εικόνα 20: Έξι δοκίμια τιτανίου χωρίς να έχουν υποστεί διεργασία λείανσης και έξι δοκίμια που έχουν υποστεί διεργασία λείανσης.

5.4 Επεξεργασία με αλκαλικό διάλυμα

Τα δοκίμια είναι πιθανόν να φέρουν στην επιφάνειά τους διάφορες ακαθαρσίες, όπως λάδια, οξείδια, σκόνη και άλλες. Ο καθαρισμός της επιφάνειάς τους μπορεί να γίνει με την χρήση υπερήχων. Συνήθως, αυτή η μέθοδος χρησιμοποιείται για τον τελικό

καθαρισμό του αντικειμένου αφού πρώτα έχει καθαριστεί με προηγούμενες μεθόδους.

Συγκεκριμένα, τα δώδεκα δοκίμια τιτανίου καθαρίστηκαν με υπερήχους σε νερό, ακετόνη και αιθανόλη για είκοσι λεπτά το καθένα. Δηλαδή, τα δοκίμια τιτανίου βυθίστηκαν σε ποτήρια που περιείχαν νερό, στη συνέχεια ακετόνη και τέλος αιθανόλη, προκειμένου να καθαριστούν. Η συσκευή τέθηκε σε λειτουργία και αναπτύχθηκαν εντός δοχείου ακουστικά κύματα υψηλής συχνότητας τα οποία μπόρεσαν να καθαρίσουν τα δοκίμια τιτανίου απομακρύνοντας ακαθαρσίες που τυχόν υπήρχαν στην επιφάνειά τους.



Εικόνα 21: Συσκευή παραγωγής υπερήχων

Ακολούθησε ένα καλό ξέπλυμα των δοκιμίων τιτανίου με απιονισμένο νερό για δέκα λεπτά και ύστερα βύθιση με συγκεκριμένη ποσότητα NaOH 5M στους 60°C για 24 ώρες. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν 40gr καυστικού νατρίου-NaOH. Στα δύο ποτήρια ζέσεως, το ένα με τρία δοκίμια τιτανίου που είχαν υποστεί τη διεργασία της λείανσης και το άλλο με ακόμα τρία δοκίμια τιτανίου ακατέργαστα, προστέθηκαν από 100ml νερού. Το νερό που υπήρχε στα δύο ποτήρια ζέσεως θερμάνθηκε στους 60°C. Στη συνέχεια, προστέθηκαν από 20 gr καυστικού νατρίου-NaOH το οποίο ήταν σε μορφή pellet. Τα διαλύματα αφού αναδεύτηκαν, αφέθηκαν στους 60°C για 24 ώρες. Έπειτα, αφού ξεπλύθηκαν με απιονισμένο νερό, αφέθηκαν στο πυραντήριο για 24h στους 100°C προκειμένου να πραγματοποιηθεί ξήρανση υπό κενό.



Εικόνα 22: Πυραντήριο

5.5 Ανάπτυξη Επικαλύψεων

Η ανάπτυξη των επικαλύψεων προέκυψε βάσει της τεχνικής κατά την οποία, οργανοπυριτικά νανοσωματίδια δημιουργούνται με τη sol-gel μέθοδο μέσω της υδρόλυσης και συμπύκνωσης των κατάλληλων σιλανίων, τα οποία στη συνέχεια αυτο-διευθετούνται κατά την εφαρμογή της επικάλυψης στο υπόστρωμα.

Αρχικά, πραγματοποιείται η υδρόλυση των σιλανίων. Συγκεκριμένα, η υδρόλυση του (GPTMS) 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane και του (TEOS) tetraethylortosilicate που είναι διαλυμένα σε 2-προπανόλη (C_3H_8O). Δημιουργούνται δύο αιωρήματα:

Το πρώτο διάλυμα οργανοσιλοξάνης παρασκευάστηκε με συνδυασμό 3-γλυκιδοξυπροπυλτριμεθοξυσιλάνιο (GPTMS), τετρααιθυλορθοπυριτικό (TEOS) και 2-προπανόλη σε αναλογίες όγκου 1: 4: 5. Πιο αναλυτικά, στο δοχείο ζέσεως προστίθενται:

- Διάλυμα 4,74ml 3-γλυκιδοξυπροπυλτριμεθοξικού πυριτικού άλατος (3-glycidoxypropylmethyldiethoxysilane-GPTMS). Με την προσθήκη του GPTMS, το διάλυμα αυτό πλέον περιέχει τις προ-υδρολυμένες οργανικά τροποποιημένες σιλάνες.
- Με τη χρήση πιπέτας, στάγδην προστίθενται 18,96ml τετρααιθυλορθοπυριτικού άλατος (tetraethylortosilicate – TEOS).
- 23,7ml 2-προπανόλη (C_3H_8O)

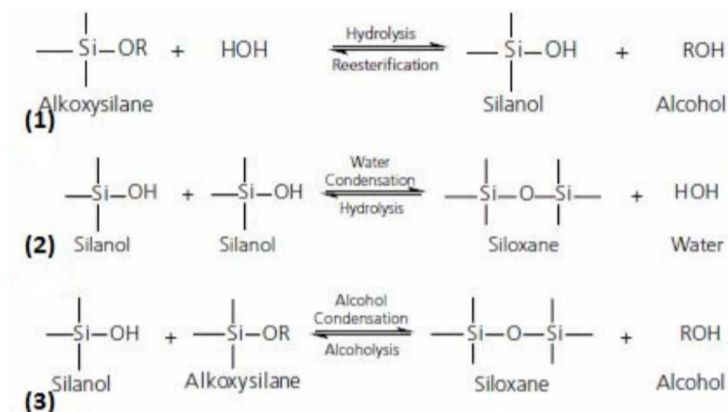
Με τη τοποθέτηση αμέσως μετά ενός μαγνήτη ανάδευσης ξεκινά η ανάδευση του διαλύματος για μισή ώρα σε θερμοκρασία δωματίου κάτω από απαγωγό αερίων.



Εικόνα 23: Ανάδευση διαλύματος

Στο διάλυμα αυτό λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις υδρόλυσης των αλκοξειδίων πυριτίου (TEOS) όσο και των οργανοαλκοξυσιλανών (GPTMS) καθώς και η συμπύκνωση κυρίως μεταξύ των σιλανολών που προέρχονται από την υδρόλυση των

GPTMS και TEOS, παράγοντας τις σιλοξάνες και δημιουργώντας έτσι τα πυριτικά νανο-ολιγομερή.



Σχήμα 17: Πραγματοποιούνται τα στάδια υδρόλυσης και συμπύκνωσης, όπου $R=CH_3$ (από GPTMS), και CH_3CH_2 (από TEOS)[34]

Το δεύτερο διάλυμα λήφθηκε από τετρα-n-προποξυ-ζirkόνιο (TPOZ), 70% σε n-προπανόλη, που αποτελεί πηγή υδρολύσιμου ζirkονίου, και αιθυλοακετόνης σε αναλογία όγκου 1:1,5, αντίστοιχα .

Συγκεκριμένα, για την παρασκευή του διαλύματος sol-gel, χρησιμοποιήθηκε ακόμη ένα δοχείο ζέσεως, μέσα στο οποίο προστίθενται:

- 5,22 gr TPOZ
- 7,5ml αιθυλοακετόνης

Το διάλυμα αναδεύτηκε στους 60°C για τρεις ώρες.

5.6 Συνθέσεις Επικαλύσεων

Η επικάλυψη αναπτύχθηκε στα δοκίμια τιτανίου με την τεχνική εναπόθεσης dip-coating. Μετά την εφαρμογή της επικάλυψης, το δοκίμιο υπέστη θερμική επεξεργασία. Συγκεκριμένα:

Τα δύο αιωρήματα sol-gel αναμίχθηκαν σε αναλογία Zr / Si: 1/4.

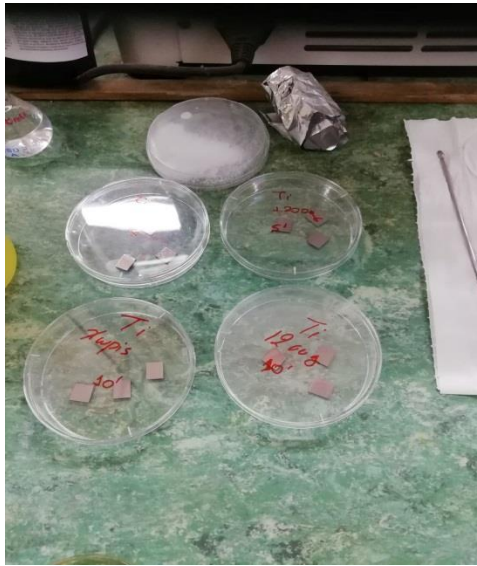
Το τελικό αιώρημα sol-gel αναδεύτηκε για 60 λεπτά και πραγματοποιήθηκε γήρανση διάρκειας μιας ώρας σε θερμοκρασία δωματίου.

Οι μεμβράνες sol-gel παράχθηκαν με επικάλυψη με εμβάπτιση.

Πραγματοποιήθηκαν τέσσερα διαφορετικά σεντ πειραμάτων στα οποία ο χρόνος επικάλυψης διαφέρει.

- 3 δείγματα Ti που έχουν υποστεί λείανση και ο χρόνος επικάλυψης ήταν 5'
- 3 δείγματα Ti που έχουν υποστεί λείανση και ο χρόνος επικάλυψης ήταν 10'

- 3 δείγματα Τι που δεν έχουν υποστεί λείανση και ο χρόνος επικάλυψης ήταν 5'
- 3 δείγματα Τι που δεν έχουν υποστεί λείανση και ο χρόνος επικάλυψης ήταν 10'



Εικόνα 24: Πραγματοποίηση τέσσερων διαφορετικών σετ πειραμάτων

Μετά την εφαρμογή επίστρωσης, τα δείγματα αφέθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου προκειμένου να στεγνώσουν και στη συνέχεια μεταφέρθηκαν στο πυραντήριο για μία ώρα στους 110°C.

5.7 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Με τη βοήθεια Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (Scanning Electron Microscope-SEM) μελετήθηκαν, οι επιφάνειες των επικαλυμμένων δοκιμίων. Η παρατήρηση και η αξιολόγηση της ποιότητας των επικαλυμμένων δοκιμίων, πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια ενός Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης τύπου JEOL6380LV.



Εικόνα 25: Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης τύπου JEOL6380LV.

Η τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης αναπτύχθηκε στις αρχές της δεκαετίας του 1950 και αποτέλεσε επανάσταση στους τομείς των φυσικών και ιατρικών επιστημών, αφού παρείχε την δυνατότητα εξέτασης και επεξεργασίας μεγάλου πλήθους δειγμάτων. Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης αποτελεί μια από τις τεχνικές της ευρύτερης ηλεκτρονικής μικροσκοπίας. Πρόκειται για μία από τις σύγχρονες και ευέλικτες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής μεγάλου αριθμού υλικών, καθώς χρησιμεύει για την παρατήρηση επιφανειών και σε συνδυασμό με κατάλληλα συστήματα μικροανάλυσης για την στοιχειακή ανάλυση συγκεκριμένων περιοχών της υπό παρατήρηση εικόνας.

Η ικανότητα των οπτικών μικροσκοπίων περιορίζεται λόγω της φύσης του φωτός σε επίπεδα μεγεθύνσεων έως 1000x και σε διακριτική ικανότητα έως 0.2 μ m. Στις αρχές της δεκαετίας του '30 υπήρχε ήδη η ανάγκη για εξέταση του εσωτερικού του κυττάρου (πυρήνας, μιτοχόνδρια κλπ.) που απαιτούσε μεγεθύνσεις μεγαλύτερες του 10,000x. Η απαίτηση αυτή οδήγησε στην ανακάλυψη και εφαρμογή των ηλεκτρονικών μικροσκοπίων. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης ή διαπερατότητας (Tem, Transmission Electron Microscope) ήταν το πρώτο είδος ηλεκτρονικού μικροσκοπίου και στη συνέχεια ακολούθησε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Sem, Scanning Electron Microscope). [50]

Στην ηλεκτρονική μικροσκοπία, σε αντίθεση με την οπτική μικροσκοπία, όπου χρησιμοποιούνται οι ιδιότητες της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στο φάσμα του ορατού, γίνεται χρήση δέσμης ηλεκτρονίων, η οποία προσπίπτει στην επιφάνεια του δείγματος με πολύ μεγάλη ταχύτητα υπό συνθήκες κενού. Συγκεκριμένα, το οπτικό μικροσκόπιο, που χρησιμοποιεί φακούς για την εστίαση των φωτεινών ακτίνων σε κάποιο δείγμα, το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης κάνει χρήση ηλεκτρομαγνητών

για την καθοδήγηση μιας δέσμης ηλεκτρονίων, η οποία παράγει την εικόνα του δοκιμίου σε μία οθόνη.

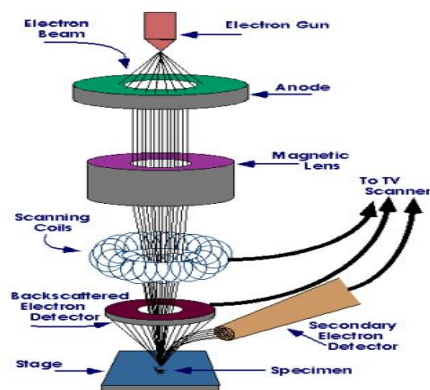
Με την χρήση των ηλεκτρομαγνητών και της δέσμης ηλεκτρονίων ο χρήστης μπορεί να επιτύχει μεγαλύτερη ακρίβεια στο μέγεθος εστίασης και μεγαλύτερη καθαρότητα στην παραγόμενη εικόνα. Ο τρόπος δημιουργίας του ειδώλου του δείγματος παρουσιάζει πολλές ομοιότητες με την αρχή λειτουργίας μιας τηλεόρασης. Η μεγέθυνση που μπορεί να επιτύχει ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι πολύ μεγαλύτερη από εκείνη ενός οπτικού. Τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης μπορούν να εστιάσουν, όπως και τα φωτεινά κύματα, αλλά σε πολύ μικρότερη επιφάνεια (π.χ. κόκκος υλικού). Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με το οποίο αλληλεπιδρά. Από την αλληλεπίδραση αυτή προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό.

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης χρησιμοποιεί μικρής διαμέτρου δέσμη ηλεκτρονίων που σαρώνει μια ορθογώνια περιοχή της επιφάνειας του εξεταζόμενου δοκιμίου, ενώ συγχρόνως, και σε απόλυτο συγχρονισμό, τα ηλεκτρόνια που εκπέμπονται δημιουργούν ένα οπτικό σήμα μετά τη συλλογή και την ενίσχυσή τους, όπως ακριβώς συμβαίνει και στην οθόνη της τηλεόρασης.

Η διάταξη αποτελείται από πηγή ηλεκτρονίων που δημιουργεί την αρχική δέσμη που εστιάζεται και οδεύει προς την επιφάνεια του υλικού. Η στήλη της παραγωγής των ηλεκτρονίων λειτουργεί σε συνθήκες κενού ($<10^{-3}$ P) τόσο για την σωστή καθοδήγηση της πρωτογενούς ακτινοβολίας και την αποφυγή συγκρούσεων με τα μόρια του αέρα, όσο και για την ικανοποιητική ποιότητα του εμφανιζόμενου στην οθόνη ειδώλου. [57]

Τα κύρια μέρη του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης είναι :

- Η στήλη του μικροσκοπίου (ή κολώνα)
- Ο θάλαμος του δοκιμίου
- Το σύστημα δημιουργίας κενού
- Το ηλεκτρονικό σύστημα ελέγχου
- Το σύστημα εικόνας



Εικόνα 26: Τυπική διάταξη ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης-SEM [57]

Η δέσμη ηλεκτρονίων παράγεται και διαμορφώνεται από το ηλεκτρονιοβόλο (electron gun) που βρίσκεται στο ανώτερο μέρος του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου, ύστερα από τη θέρμανση (φαινόμενο Joule) λεπτού νήματος βολφραμίου. Το νήμα έχει διαμέτρο 0.25 mm (filament), ανάλογο με αυτό που έχουν οι κοινοί λαμπτήρες πυρακτώσεως, αλλά πιο μικρό σε μήκος και με μία μόνο σπείρα που έχει καμφθεί απότομα στο κάτω μέρος. Η θερμοκρασία που αγγίζει όταν πυρακτώνεται για να υπάρξει εκπομπή ηλεκτρονίων είναι 2500 °C.

Η άνοδος βρίσκεται σε χαμηλότερη στάθμη της στήλης του μικροσκοπίου και είναι θετικά φορτισμένη σε σχέση με το νήμα οπότε έλκει πολύ ισχυρά τα ηλεκτρόνια. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια να επιταχύνονται προς την άνοδο και από εκεί να μετακινούνται ευθύγραμμα προς την επιφάνεια του δοκιμίου που βρίσκεται στο κάτω μέρος της στήλης.

Έτσι, ακολουθείται μια κατακόρυφη πορεία, διαμέσου της οπτικής στήλης του μικροσκοπίου και με την βοήθεια ηλεκτρομαγνητικών φακών εστιάζεται στο εξεταζόμενο δείγμα. Μετά την αλληλεπίδραση της δέσμης με το δοκίμιο, παράγονται δευτερογενή ηλεκτρόνια, τα οποία συλλέγονται από ειδικούς ανιχνευτές ηλεκτρονίων και μετατρέπονται σε τάση (σήμα), η οποία ενισχύεται σε ενισχυτή κι έτσι μπορεί να ληφθεί από το σύστημα. Η ενισχυμένη τάση εφαρμόζεται στο πλέγμα του καθοδικού σωλήνα και έχει ως αποτέλεσμα την αυξομείωση της έντασης του ρεύματος του καθοδικού σωλήνα και κατά συνέπεια την ένταση της φωτεινής κηλίδας στην οθόνη. Η εικόνα που σχηματίζεται στην οθόνη αποτελείται από χιλιάδες κηλίδες διαφορετικής έντασης που διαδέχονται η μια την άλλη με πολύ ταχύ ρυθμό και αναπαράγουν την τοπογραφία του δοκιμίου.

Οι ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται, συνήθως, είναι ανιχνευτές δευτερογενών ηλεκτρονίων όπως ο ανιχνευτής Everhart-Thornley (ETD), ο ανιχνευτής ευρέως πεδίου (Large Field Detector, LFD), ο ανιχνευτής σε ατμοσφαιρική πίεση (Gaseous Electron Detector, GED), ο ανιχνευτής διόδου στερεάς φάσης (Solid State Electron Detector, SSED) για τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (BSE), καθώς και ο ανιχνευτής διόδου λιθίου-πυριτίου (SiLi), με τον οποίο ανιχνεύουμε ενεργειακή διασπορά ακτίνων X (Energy Dispersive Spectrometer, EDS).

Η εκπεμπόμενη-δευτερογενής ακτινοβολία μπορεί να είναι:

➤ Ηλεκτρόνια Auger

Προκύπτουν από την αλληλεπίδραση των πρωτογενών ηλεκτρονίων με τις υποστοιβάδες των επιφανειακών ατόμων, μέχρι βάθος 1nm και το φάσμα που προκύπτει χρησιμοποιείται για την ανάλυση των επιφανειών

➤ Δευτερογενή Ηλεκτρόνια

Προκύπτουν από την ανελαστική σύγκρουση των πρωτογενών ηλεκτρονίων με τα άτομα της επιφανειακής στοιβάδας και δίνουν πληροφορίες για την τοπογραφία της επιφάνειας. Χαρακτηρίζονται από ενέργεια κάτω των 50 eV και εκτινάσσονται από το δοκίμιο από την πρόσκρουση των ηλεκτρονίων της δέσμης και είναι και είναι χαλαρά συνδεδεμένα με τα άτομα του δοκιμίου. Ο ανιχνευτής δευτερογενών ηλεκτρονίων τα συλλαμβάνει και τα μετατρέπει σε ηλεκτρικό σήμα για την διαμόρφωση της εικόνας.

➤ Οπισθοσκεδαζόμενα Ηλεκτρόνια

Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια είναι υψηλής ενέργειας που προέρχονται από την αρχική ηλεκτρονιακή δέσμη, τα οποία είτε ανακλώνται, είτε οπισθοσχεδιάζονται λόγω δυναμικού με ελαστικές σκεδάσεις. Τα βαριά στοιχεία (με μεγάλο δηλαδή ατομικό αριθμό) οπισθοσκεδαζουν με μεγαλύτερη ένταση από τα ελαφριά, φαίνονται πιο φωτεινά στην εικόνα οπότε μπορούν να ξεχωρίσουν περιοχές με διαφορετικά στοιχεία.

Αυτά δίνουν πληροφορίες για την σύσταση, στην κρυσταλλογραφία και την τοπογραφία της επιφάνειας.

➤ Ακτίνες X

Οι ακτίνες X παράγονται όταν ηλεκτρόνιο από υψηλότερη ενεργειακή στοιβάδα καταλάβει κενή θέση ηλεκτρονίου που έχει δημιουργηθεί σε μία από τις K και L στοιβάδες. Η ενέργεια των ακτίνων X είναι χαρακτηριστική της στοιβάδας και του ατόμου. Έτσι με την χρήση κατάλληλου ανιχνευτή, ο οποίος μετράει την ενέργεια τους σε eV, είναι δυνατόν να προσδιοριστεί το στοιχείο από το οποίο προήλθε.



Εικόνα 27: Αλληλεπίδραση ηλεκτρονίων-δοκιμίου [57]

Για τη λειτουργία του μικροσκοπίου είναι απαραίτητο να υπάρχει υψηλό κενό μέσα στην κολώνα του μικροσκοπίου και μέσα στο θάλαμο δοκιμών. Αυτό γίνεται για τρεις λόγους. Πρώτον, γιατί μια δέσμη ηλεκτρονίων δεν μπορεί να δημιουργηθεί και να κρατηθεί σταθερή μέσα σε αέριο περιβάλλον διότι κατά τις συγκρούσεις των ηλεκτρονίων με τα άτομα του αερίου θα συνέβαιναν ενεργειακές ανταλλαγές με αποτέλεσμα σπινθήρες, ιονισμό του αερίου και διάχυση των ηλεκτρονίων προς διάφορες κατευθύνσεις. Δεύτερον, η κίνηση των ηλεκτρονίων θα εμποδιζόταν επίσης από μόρια που μπορούν να προέρχονται από την ίδια την κολώνα ή το παρασκεύασμα. Τα ίδια τα μόρια θα μπορούσαν να αντιδράσουν σχηματίζοντας προϊόντα που θα συμπυκνώνονταν και επάνω στο παρασκεύασμα σκιάζοντας τις λεπτομέρειες του. Τρίτον, το νήμα που παράγει τα ηλεκτρόνια θα καιγόταν αμέσως, όπως συμβαίνει και σε ένα συνηθισμένο λαμπτήρα πυρακτώσεως αν σπάσει. Για όλους αυτούς τους λόγους μέσα στην κολώνα δημιουργείται υψηλό κενό πριν από την έναρξη της λειτουργίας και διατηρείται με συμπληρωματική άντληση στη διάρκεια της παρατήρησης.

Απαραίτητη προϋπόθεση για την εξέταση ενός αντικειμένου στο SEM είναι η ηλεκτρική του αγωγιμότητα. Εάν το προς εξέταση δείγμα έχει μονωτικό χαρακτήρα, συνήθως επικαλύπτεται με ένα λεπτό στρώμα αγωγικού υλικού (π.χ. χρυσού υποστρώματος). Στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν φακοί από γυαλί για την εστίαση της δέσμης ηλεκτρονίων, επειδή τα ηλεκτρόνια δεν διαθλώνται σε αυτό. Η διάθλαση των ηλεκτρονίων και η εστίασή τους, που είναι απαραίτητη για να λειτουργήσει το μικροσκόπιο προκαλείται από μαγνητικά πεδία που παράγονται από σωληνοειδή πηνία. Οι μαγνητικοί φακοί έχουν το πρόσθετο πλεονέκτημα, έναντι των συνήθων οπτικών, ότι έχουν ρυθμιζόμενη εστιακή απόσταση f , ανάλογα με το ρεύμα που διαρρέει το πηνίο και την τάση επιτάχυνσης των ηλεκτρονίων στη στήλη του μικροσκοπίου. [58]

Η διακριτική ικανότητα του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου φτάνει μέχρι και τις 300000 φορές μεγέθυνση και τα δοκίμια δεν απαιτούν ιδιαίτερη προετοιμασία για την παρατήρησή τους.

Η βασική αρχή λειτουργίας περιλαμβάνει την ακτινοβολία του δείγματος με μια καλά εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων. Η περιοχή όπου ενεργητικά ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν με το στερεό, εναποθέτοντας ενέργεια και παράγοντας εκείνες τις μορφές δευτερεύουσας ακτινοβολίας που μετράται ονομάζεται όγκος αλληλεπίδρασης. Η διεύθυνση της δέσμης στο δείγμα καθορίζεται από τις τέσσερις παραμέτρους και κυρίως τις δύο τελευταίες:

- Πόσα ηλεκτρόνια έχουμε στην δέσμη (emission current)
- Διάμετρο της δέσμης (spot size)
- Ταχύτητα / Ενέργεια των ηλεκτρονίων (accelerating voltage)
- Είδος του δείγματος (Μέσος ατομικός αριθμός του δείγματος)

Οι αλληλεπιδράσεις που συμβαίνουν ανάμεσα στο δείγμα και τα ηλεκτρόνια της δέσμης περιλαμβάνουν:

➤ Φόρτιση (Charging)

Συσώρευση φορτίου ηλεκτρονίων στο δείγμα (Για να μην συμβαίνει αυτό το δείγμα θα πρέπει να είναι αγωγίμο και συνδεδεμένο με γείωση ή να χρησιμοποιείται χαμηλό δυναμικό επιτάχυνσης)

- Ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων (Μεγαλύτερη γωνία, μικρότερη απώλεια ενέργειας)
- Μη ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων (Μικρότερη γωνία, μεγαλύτερη απώλεια ενέργειας)
- Θέρμανση του δείγματος

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης χρησιμοποιείται ευρύτατα σε όλα τα πεδία που μας ενδιαφέρει η γεωμετρία και η σύσταση της μικροδομής. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μια μεγάλη ποικιλία δειγμάτων όπως, βιολογικά υλικά, φιλμ, μεμβράνες, φίλτρα, ίνες, ρητίνες, τέφρες, τσιμέντα, χρώματα, μεταλλικές επιφάνειες, κλπ. Η μεγάλη δυνατότητα εστίασης και αλλαγής μεγέθυνσης σε ένα ευρύ πεδίο, η ελάχιστη προετοιμασία του δείγματος και τα τρισδιάστατα διαγράμματα που μας προσφέρει το SEM το έχουν κάνει ένα απαραίτητο όργανο έρευνας. Με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης παίρνουμε ποσοτικές αναλύσεις με γεωμετρικές λεπτομέρειες και έχουμε τη δυνατότητα να ξεχωρίσουμε φάσεις. **[50][57][58]**

6. Αποτελέσματα Πειράματος

6.1 Μεταλλογραφικός έλεγχος με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Με τη χρήση της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM) μελετάται η μορφολογία των παρασκευασθέντων επικαλύψεων. Η εμφάνιση πιθανών ρωγμών, οπών καθώς και άλλων ατελειών στην επιφάνεια των επικαλυμμένων δοκιμίων με sol-gel επιστρώματα, επηρεάζουν την ποιότητα της επικάλυψης.

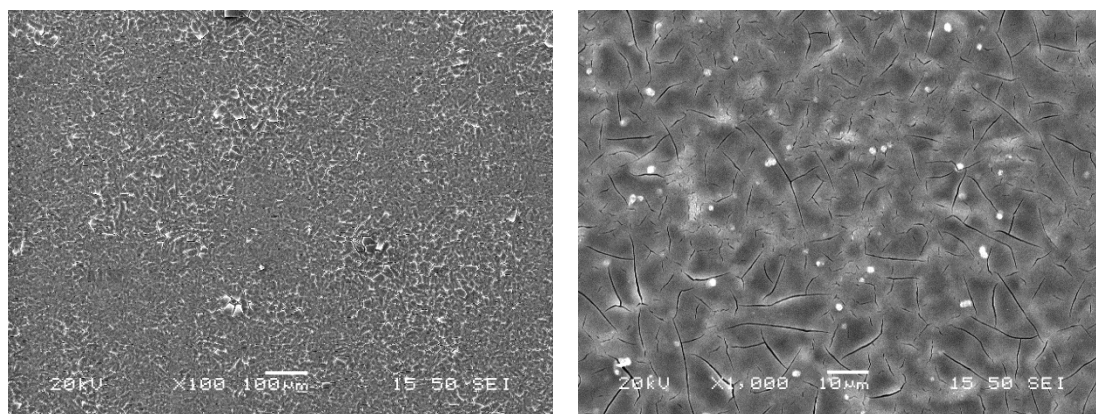
Οι εικόνες που παρουσιάζονται έχουν ληφθεί με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης τύπου JEOL6380LV.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, πραγματοποιήθηκαν τέσσερα διαφορετικά σετ πειραμάτων, στα οποία διαφέρει ο χρόνος εμφάνισης και η διαδικασία επεξεργασίας των δειγμάτων πριν την επικάλυψη.

6.1.1 Μεταλλογραφικός έλεγχος με SEM σε δοκίμια όπου δεν έχουν υποστεί την διεργασία της λείανσης και ο χρόνος εμφάνισης ήταν 10'.

Η πρώτη κατηγορία δοκιμίων που παρατηρήθηκε στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης ήταν αυτά στα οποία τα δοκίμια τιτανίου δεν είχαν υποστεί την διεργασία της λείανσης και ο χρόνος εμφάνισης του δοκιμίου στο sol-gel αιώρημα ήταν 10'.

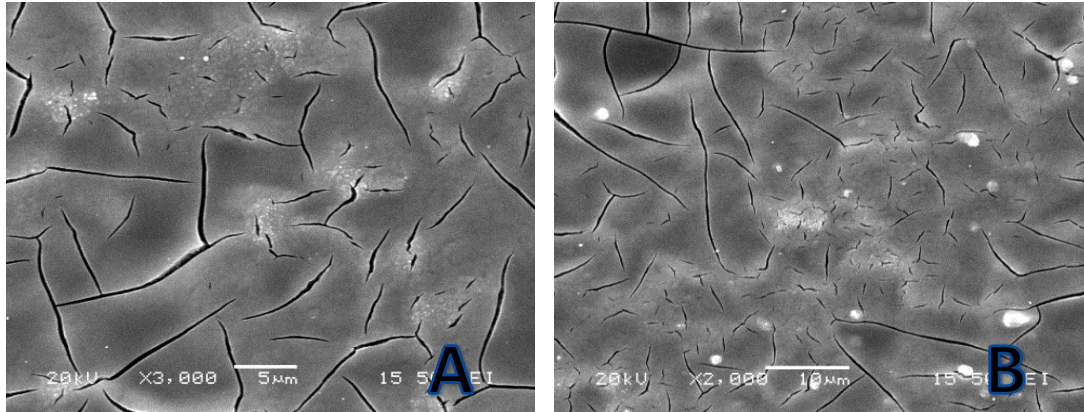
Τα δοκίμια αυτά έδωσαν τις παρακάτω εικόνες στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).



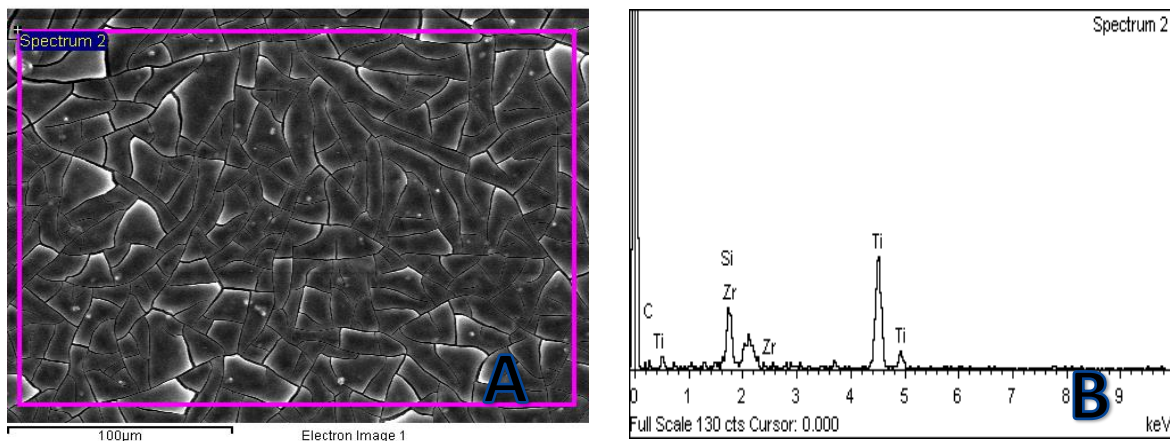
Εικόνα 28: Εικόνες SEM επιφάνειας επικαλυμμένου δοκιμίου που δεν έχει υποστεί την διεργασία της λείανσης και ο χρόνος εμφάνισης ήταν 10'.

Όπως μπορεί να παρατηρηθεί από την εικόνα 28, η επιφάνεια των επικαλυμμένων δοκιμίων δεν είναι ομοιόμορφη. Αντίθετα, εμφανίζονται ατέλειες και ασυνέχειες στην επιφάνεια αυτών. Το δίκτυο της επικάλυψης φαίνεται να μην είναι συνεχές. Συγκεκριμένα, εμφανίζονται σπασίματα και ρωγμές στην επιφάνεια.

Από την εικόνα 29.A γίνεται διακριτό πως οι ρωγμές που εμφανίζονται στην επιφάνεια της επικάλυψης είναι μεγάλες και επιμήκεις. Παρουσιάζουν μεγάλη ένταση, επομένως είναι πιθανή η μερική απώλεια υλικού. Επιπλέον, υπάρχει μικροπορώδες το οποίο γίνεται εύκολα αντιληπτό και από την εικόνα 29.B.



Εικόνα 29: Εικόνες SEM επιφάνειας επικαλυμμένου δοκιμίου που δεν έχει υποστεί την διεργασία της λείανσης και ο χρόνος εμφάνισης ήταν 10'.



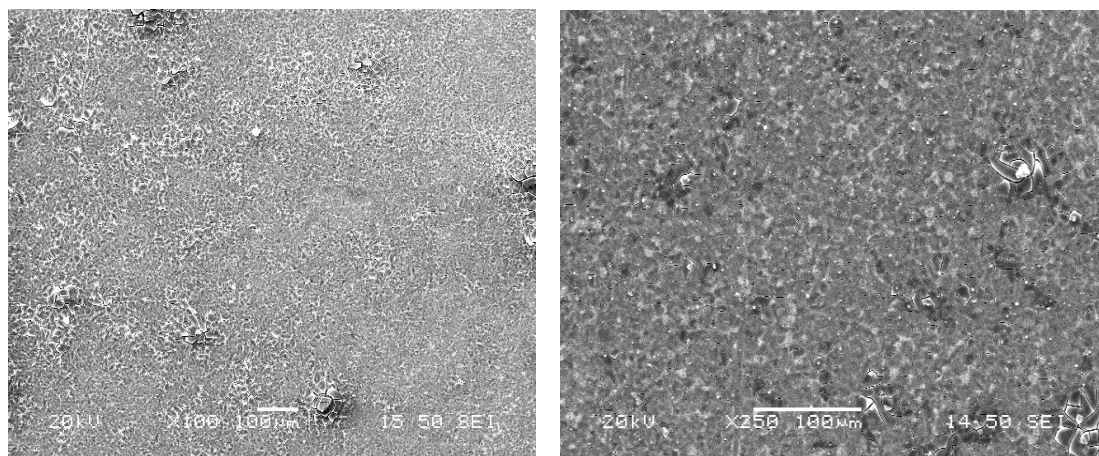
Εικόνα 30: A: Εικόνα SEM επιφάνειας επικαλυμμένου δοκιμίου που δεν έχει υποστεί την διεργασία της λείανσης και ο χρόνος εμφάνισης ήταν 10', B: Σημειακή ανάλυση EDS επιφάνειας επικαλυμμένου δοκιμίου που δεν έχει υποστεί την διεργασία της λείανσης και ο χρόνος εμφάνισης ήταν 10.

Συμπερασματικά, οι επιφάνειες των επικαλυμμένων δοκιμίων αυτής της κατηγορίας παρουσιάζουν ρωγμές, σπασίματα και ατέλειες. Η μορφολογία τους δεν παρουσιάζεται αρκετά ομοιογενής και παρατηρείται μια μερική καταστροφή στην συνολική επιφάνεια της επικάλυψης.

6.1.2 Μεταλλογραφικός έλεγχος με SEM σε δοκίμια όπου δεν έχουν υποστεί την διεργασία της λείανσης και ο χρόνος εμφάνισης ήταν 5'

Η δεύτερη κατηγορία δοκιμίων που παρατηρήθηκε στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης ήταν αυτά στα οποία τα δοκίμια τιτανίου δεν είχαν υποστεί την διεργασία της λείανσης και ο χρόνος εμφάνισης του δοκιμίου στο sol-gel αιώρημα ήταν 5'.

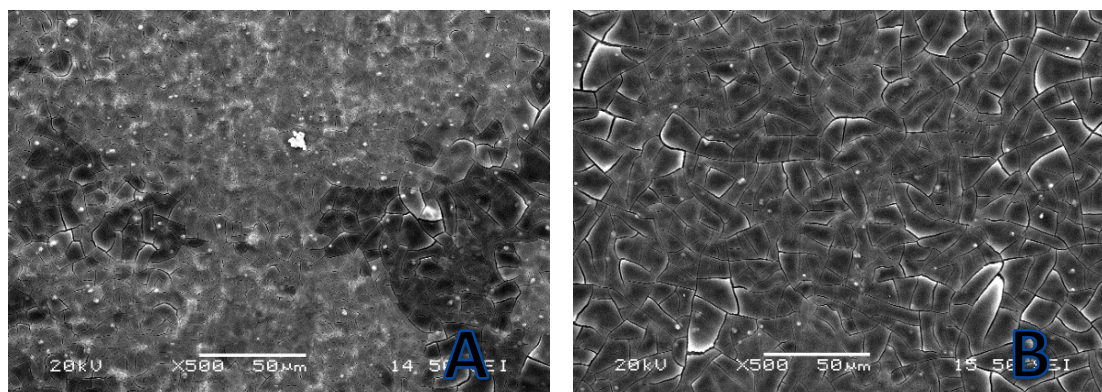
Τα δοκίμια αυτά έδωσαν τις παρακάτω εικόνες στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).



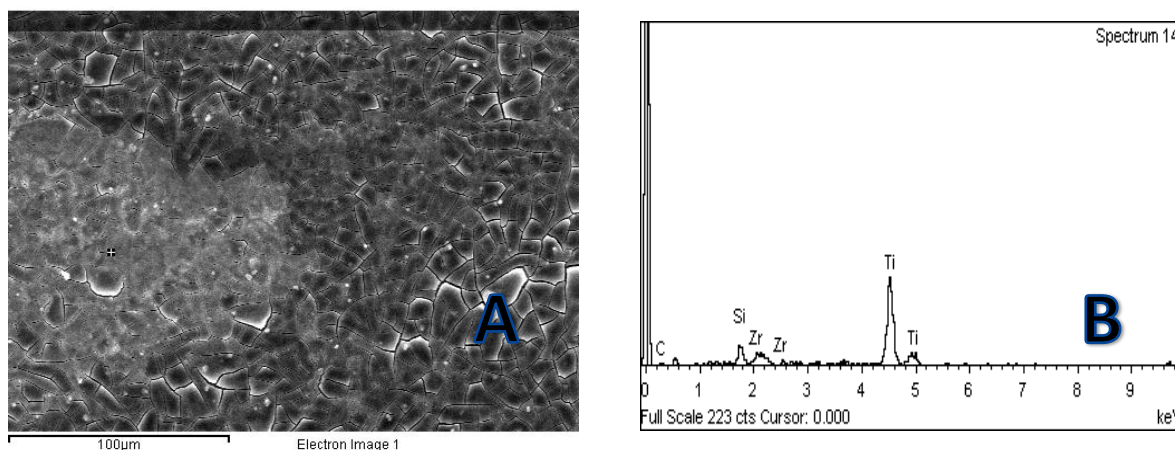
Εικόνα 31: Εικόνες SEM επιφάνειας επικαλυμμένου δοκιμίου που δεν έχει υποστεί την διεργασία της λείανσης και ο χρόνος εμφάνισης ήταν 5'.

Όπως φαίνεται από την εικόνα 31, και σε αυτήν την περίπτωση διακρίνονται ατέλειες και ανομοιογένεια στην επιφάνεια της επικάλυψης.

Όμως, όπως παρατηρείται πιο εύκολα και στην εικόνα 32, οι ρωγμές και τα σπασίματα στην επιφάνεια της επικάλυψης είναι λιγότερες από αυτές που υπάρχουν στην περίπτωση όπου ο χρόνος εμφάνισης ήταν 10'. Και στις δύο περιπτώσεις τα αρχικά δοκίμια τιτανίου δεν είχαν υποστεί την διεργασία της λείανσης, όμως ο χρόνος επικάλυψης διαφέρει. Στα δοκίμια όπου ο χρόνος εμφάνισης ήταν μικρότερος, 5' (Εικόνα 32Α), η επικάλυψη είναι πιο λεπτή και εμφανίζονται λιγότερα σπασίματα από τα δοκίμια στα οποία ο χρόνος εμφάνισης ανέρχεται στα 10' (Εικόνα 32Β).

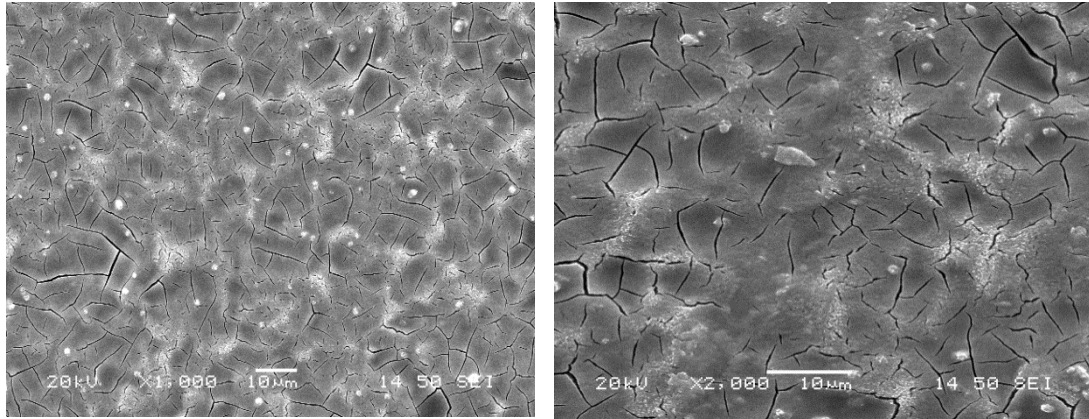


Εικόνα 32: Εικόνες SEM επιφάνειας επικαλυμμένου δοκιμίου που δεν έχει υποστεί την διεργασία της λείανσης και ο χρόνος εμφάνισης ήταν 5'.



Εικόνα 33: Α: Εικόνα SEM επιφάνειας επικαλυμμένου δοκιμίου που δεν έχει υποστεί την διεργασία της λείανσης και ο χρόνος εμφάνισης ήταν 5', Β: Σημειακή ανάλυση EDS επιφάνειας επικαλυμμένου δοκιμίου που δεν έχει υποστεί την διεργασία της λείανσης και ο χρόνος εμφάνισης ήταν 5'.

Συμπερασματικά, όπως παρατηρείται και από τις εικόνες 34, όπου περιγράφεται η επιφάνεια του δοκιμίου σε μεγαλύτερες μεγεθύνσεις (X1000, X2000), οι επικαλύψεις και σε αυτήν την περίπτωση συνεχίζουν να μην παρουσιάζουν ομοιομορφία στο μεγαλύτερο μέρος της επικάλυψης. Στην επιφάνεια της επικάλυψης παρουσιάζεται πορώδες και επιμήκους μορφής ρωγμές. Η επιφάνεια στο μεγαλύτερο μέρος της έχει υποστεί ράγισμα.

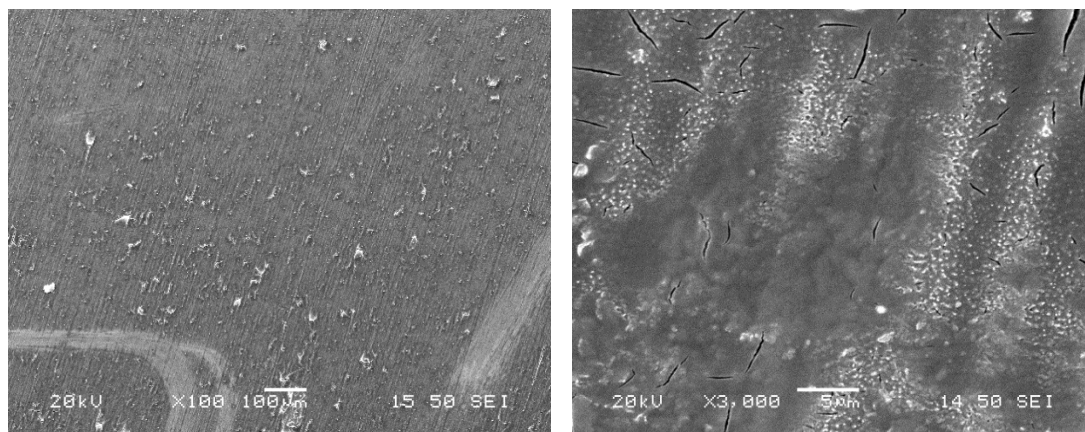


Εικόνα 34: Εικόνες SEM επιφάνειας επικαλυμμένου δοκιμίου που δεν έχει υποστεί την διεργασία της λείανσης και ο χρόνος εμβάπτισης ήταν 5'.

6.1.3 Μεταλλογραφικός έλεγχος με SEM σε δοκίμια όπου έχουν υποστεί την διεργασία της λείανσης και ο χρόνος εμφάνισης ήταν 10'

Η τρίτη κατηγορία δοκιμίων που παρατηρήθηκε στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης ήταν αυτά στα οποία τα δοκίμια τιτανίου είχαν υποστεί την διεργασία της λείανσης και ο χρόνος εμφάνισης του δοκιμίου στο sol-gel αιώρημα ήταν 10'.

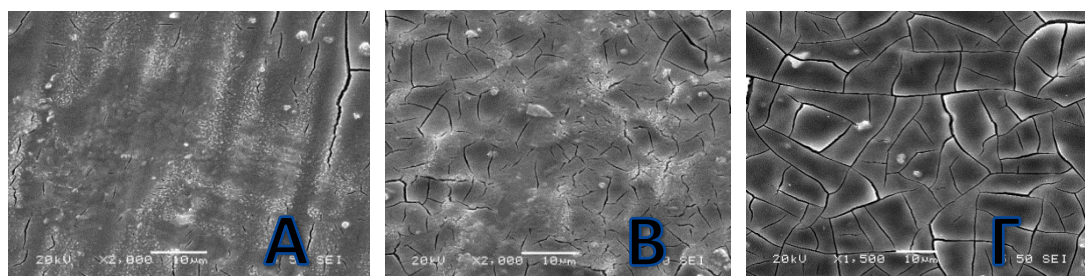
Τα δοκίμια αυτά έδωσαν τις παρακάτω εικόνες στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).



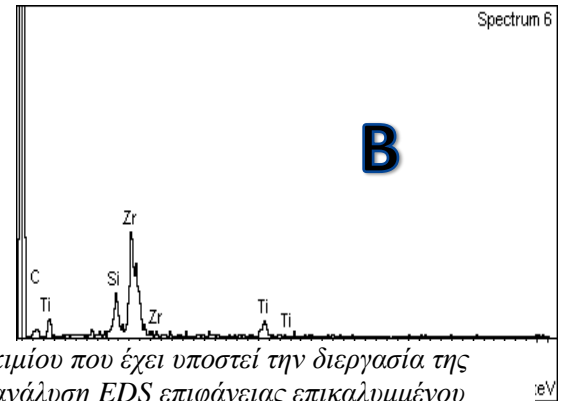
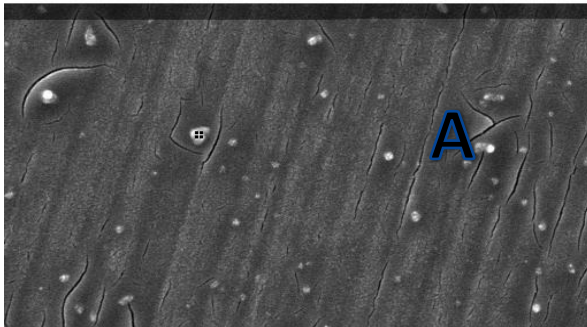
Εικόνα 35: Εικόνες SEM επιφάνειας επικαλυμμένου δοκιμίου που έχει υποστεί την διεργασία της λείανσης και ο χρόνος εμφάνισης ήταν 10'.

Όπως μπορεί να παρατηρηθεί από την εικόνα 35, η επιφάνεια των επικαλυμμένων δοκιμίων είναι σχετικά ομοιόμορφη. Οι ρωγμές παρουσιάζουν κυρίως επιμήκη μορφή. Ακόμα, είναι εμφανής η ύπαρξη μικροπορώδους. Οι ρωγμές, οι σπές και τα σπασίματα δεν βρίσκονται σε όλη την επιφάνεια της επικάλυψης.

Συγκριτικά με τις δύο παραπάνω περιπτώσεις, δηλαδή δοκίμια τιτανίου που δεν είχαν υποστεί την διεργασία λείανσης και ο χρόνος εμφάνισης δοκιμίου τιτανίου με το sol-gel υπόστρωμα ήταν 5' και 10', στα δοκίμια αυτής της περίπτωσης έχει πραγματοποιηθεί καλύτερης ποιότητας επικάλυψη. Εμφανίζονται λιγότερες ατέλειες και ασυνέχειες στην επιφάνεια αυτών, συγκριτικά με τις δύο παραπάνω περιπτώσεις, όπως φαίνεται και στην εικόνα 36.



Εικόνα 36: A: Εικόνα SEM επιφάνειας επικαλυμμένου δοκιμίου που έχει υποστεί την διεργασία της λείανσης και ο χρόνος εμφάνισης ήταν 10', B: Εικόνα SEM επιφάνειας επικαλυμμένου δοκιμίου που δεν έχει υποστεί την διεργασία της λείανσης και ο χρόνος εμφάνισης ήταν 5', Γ: Εικόνα SEM επιφάνειας επικαλυμμένου δοκιμίου που δεν έχει υποστεί την διεργασία της λείανσης και ο χρόνος εμφάνισης ήταν 10'.

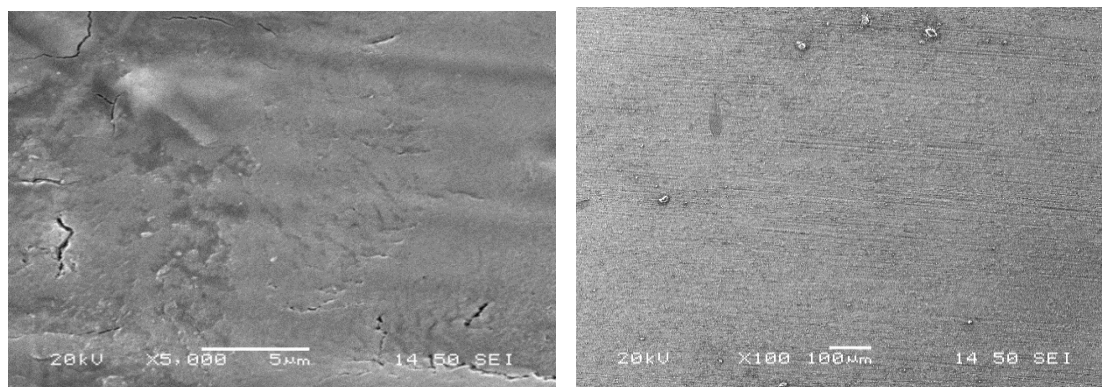


Εικόνα 37: A: Εικόνα SEM επιφάνειας επικαλυμμένου δοκιμίου που έχει υποστεί την διεργασία της λείανσης και ο χρόνος εμφάνισης ήταν 10', B: Σημειακή ανάλυση EDS επιφάνειας επικαλυμμένου δοκιμίου που έχει υποστεί την διεργασία της λείανσης και ο χρόνος εμφάνισης ήταν 10'.

6.1.4 Μεταλλογραφικός έλεγχος με SEM σε δοκίμια όπου έχουν υποστεί την διεργασία της λείανσης και ο χρόνος εμβάπτισης ήταν 5'

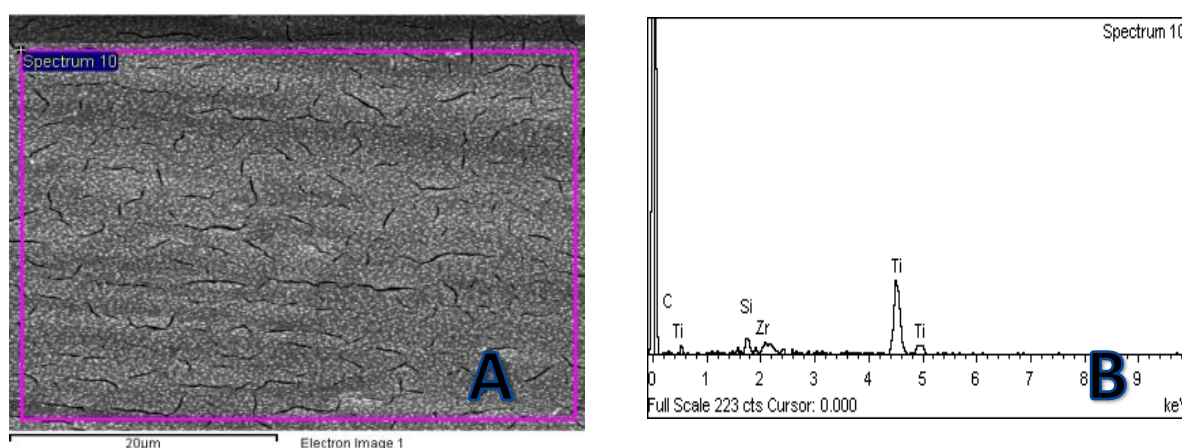
Η τέταρτη κατηγορία δοκιμίων που παρατηρήθηκε στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης ήταν αυτά στα οποία τα δοκίμια τιτανίου είχαν υποστεί την διεργασία της λείανσης και ο χρόνος εμβάπτισης του δοκιμίου στο sol-gel αιώρημα ήταν 5'.

Τα δοκίμια αυτά έδωσαν τις παρακάτω εικόνες στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).



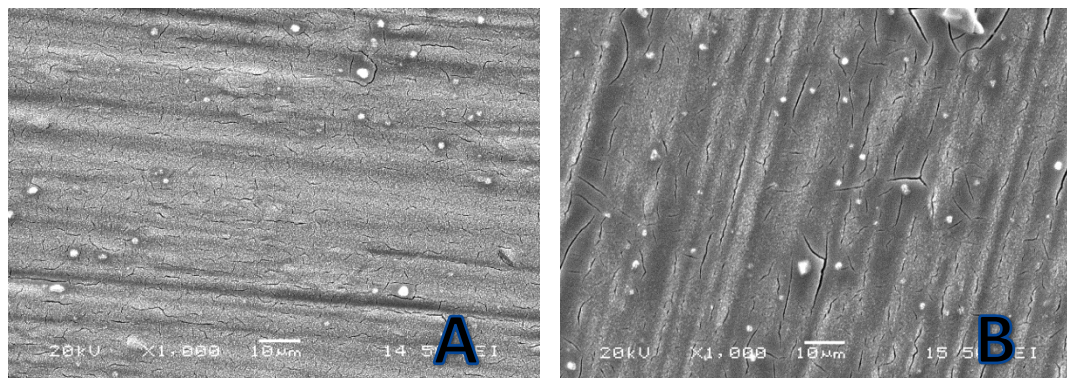
Εικόνα 38: Εικόνες SEM επιφάνειας επικαλυμμένου δοκιμίου που έχει υποστεί την διεργασία της λείανσης και ο χρόνος εμβάπτισης ήταν 5'.

Όπως μπορεί να διαπιστωθεί από τις εικόνες 38, η επιφάνεια των επικαλυμμένων δοκιμίων είναι σχετικά ομοιόμορφη. Εμφανίζονται ελάχιστες ατέλειες, ρωγμές και ασυνέχειες στην επιφάνεια αυτών. Το δίκτυο της επικάλυψης φαίνεται να είναι σχετικά συνεχές.



Εικόνα 39: Εικόνα SEM επιφάνειας επικαλυμμένου δοκιμίου που έχει υποστεί την διεργασία της λείανσης και ο χρόνος εμβάπτισης ήταν 5', B: Σημειακή ανάλυση EDS επιφάνειας επικαλυμμένου δοκιμίου που έχει υποστεί την διεργασία της λείανσης και ο χρόνος εμβάπτισης ήταν 5'.

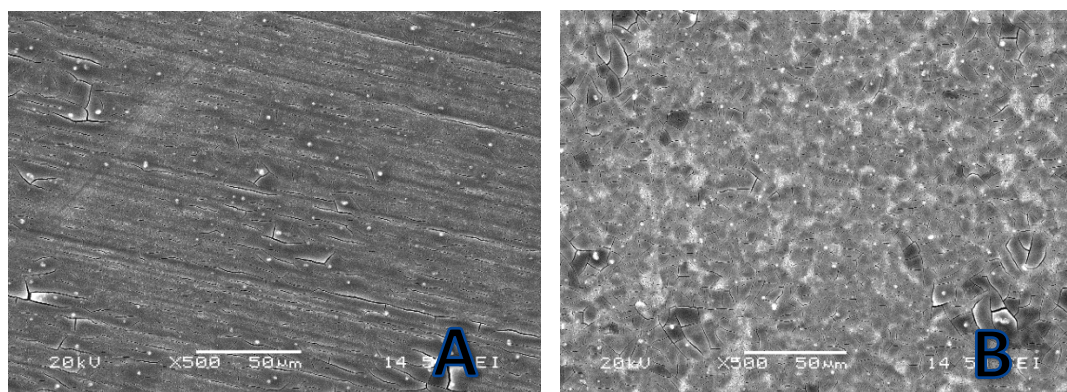
Αξίζει να σημειωθεί πως όταν ο χρόνος εμφάνισης γίνεται στα 5', οι ατέλειες που εμφανίζονται στην επιφάνεια του επικαλυμμένου δοκιμίου είναι λιγότερες, σε σχέση με αυτές των 10'. Αυτό συμβαίνει, διότι όσο πιο πολύς είναι ο χρόνος εμφάνισης, τόσο λιγότερο λεπτή είναι η επιφάνεια επικάλυψης. Επομένως, τόσο πιο πολλές τάσεις θα δεχτεί. Αυτό μπορεί να επιβεβαιωθεί παρατηρώντας και την εικόνα 40.



Εικόνα 40: A: Εικόνα SEM επιφάνειας επικαλυμμένου δοκιμίου που έχει υποστεί την διεργασία της λείανσης και ο χρόνος εμφάνισης ήταν 5', B: Εικόνα SEM επιφάνειας επικαλυμμένου δοκιμίου που έχει υποστεί την διεργασία της λείανσης και ο χρόνος εμφάνισης ήταν 10'.

6.1.5 Σύγκριση δοκιμίων που έχουν υποστεί την διεργασία της λείανσης με τα δοκίμια που δεν έχουν υποστεί

Τα δοκίμια τα οποία είχαν υποστεί την διεργασία της λείανσης παρουσίασαν καλύτερης ποιότητας επικάλυψη, όπως φαίνεται και στις εικόνες 41 και 42. Αυτό συμβαίνει διότι κατά την διεργασία της λείανσης εξαφανίζονται διάφορες ανωμαλίες που τυχόν υπάρχουν στην επιφάνεια του δοκιμίου.

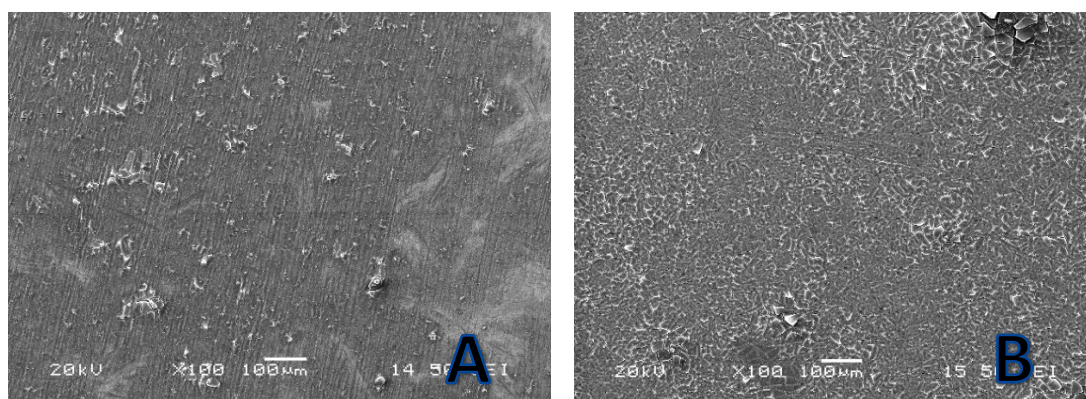


Εικόνα 41: A: Εικόνα SEM επιφάνειας επικαλυμμένου δοκιμίου που έχει υποστεί την διεργασία της λείανσης και ο χρόνος εμφάνισης ήταν 5', B: Εικόνα SEM επιφάνειας επικαλυμμένου δοκιμίου που δεν έχει υποστεί την διεργασία της λείανσης και ο χρόνος εμφάνισης ήταν 5'.

Στις εικόνες 41A και 41B παρουσιάζονται οι επιφάνειες επικαλυμμένων δοκιμίων όπου ο χρόνος εμφάνισης παραμένει ίδιος (5'). Όμως, στην εικόνα 41 A, τα δοκίμια τιτανίου είχαν υποστεί την διεργασία της λείανσης, ενώ στην εικόνα 41B, δεν είχε προηγηθεί η διεργασία αυτή.

Στην εικόνα 41 A, εμφανίζονται λιγότερες οπές από την εικόνα 41B. Οι ρωγμές και τα σπασίματα είναι λιγότερα και μικρότερης έντασης στην επιφάνεια επικαλυμμένου δοκιμίου που έχει υποστεί την διεργασία της λείανσης. Επομένως, η επιφάνεια επικάλυψης είναι περισσότερο ομοιόμορφη στην εικόνα 41A, όπου τα δοκίμια είχαν υποστεί αυτή τη διεργασία.

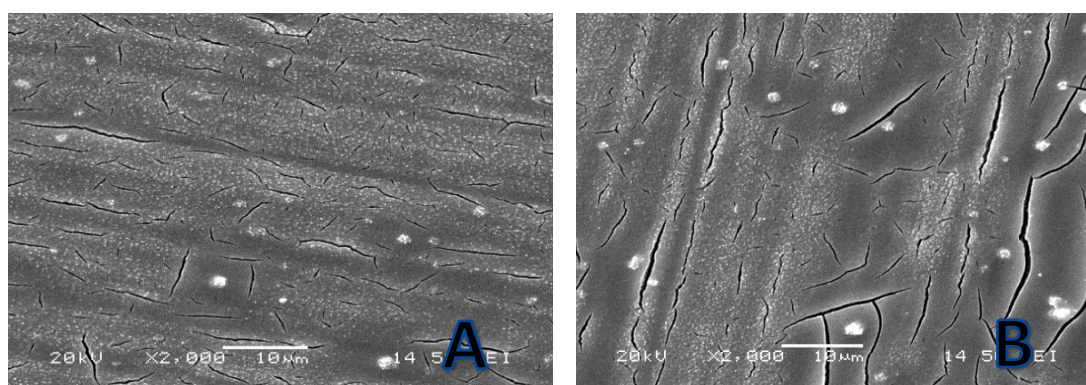
Κάτι αντίστοιχο μπορεί να παρατηρηθεί και στην εικόνα 42, όπου ο χρόνος εμφάνισης παραμένει ο ίδιος (10'), όμως μόνο τα δοκίμια της εικόνας 42 A, είχαν περάσει από λείανση. Όπως φαίνεται, στην εικόνα 42B, εμφανίζονται περισσότερες ασυνέχειες και ατέλειες από ό,τι στην εικόνα 42 A.



Εικόνα 42: A: Εικόνα SEM επιφάνειας επικαλυμμένου δοκιμίου που έχει υποστεί την διεργασία της λείανσης και ο χρόνος εμφάνισης ήταν 10', B: Εικόνα SEM επιφάνειας επικαλυμμένου δοκιμίου που δεν έχει υποστεί την διεργασία της λείανσης και ο χρόνος εμφάνισης ήταν 10'.

6.1.6 Σύγκριση δοκιμίων με βάση τον χρόνο εμφάνισης τους

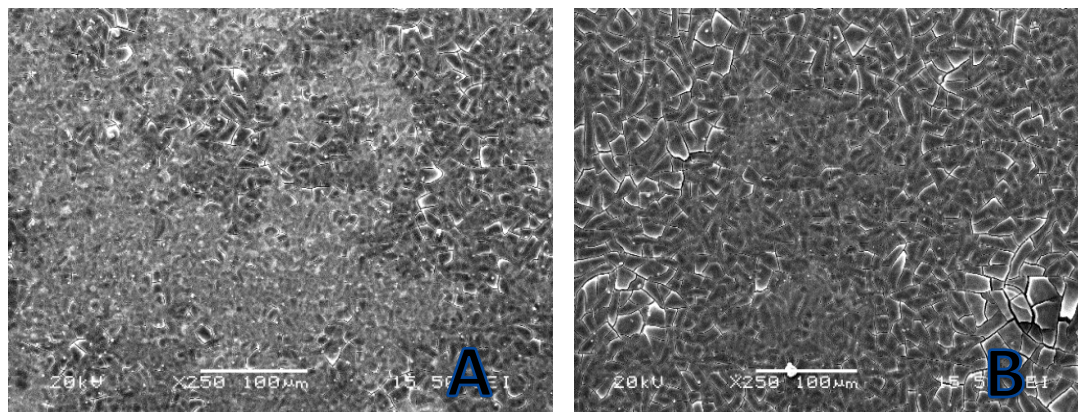
Τα δοκίμια στα οποία ο χρόνος εμφάνισης ήταν μικρότερος (5'), η επικάλυψη που προέκυπτε ήταν καλύτερη από αυτή που προέκυπτε σε περισσότερο χρόνο (10'). Η επικάλυψη ήταν πιο λεπτή και εμφανίζονταν λιγότερες ρωγμές και όχι τόσο έντονα σπασίματα. Αυτό παρουσιάζεται και στις εικόνες 43 και 44.



Εικόνα 43: A: Εικόνα SEM επιφάνειας επικαλυμμένου δοκιμίου που έχει υποστεί την διεργασία της λείανσης και ο χρόνος εμφάνισης ήταν 5', B: Εικόνα SEM επιφάνειας επικαλυμμένου δοκιμίου που έχει υποστεί την διεργασία της λείανσης και ο χρόνος εμφάνισης ήταν 10'.

Στην εικόνα 43A, τα σπασίματα είναι λιγότερα από την εικόνα 43B. Επομένως, καλύτερα αποτελέσματα φέρει το δοκίμιο στο οποίο ο χρόνος εμβάπτισης ήταν μικρότερος.

Κάτι αντίστοιχο, θα παρατηρηθεί και στην εικόνα 44. Η επιφάνεια του δοκιμίου στο οποίο ο χρόνος επικάλυψης ήταν μεγαλύτερος (εικόνα 44B), εμφανίζει περισσότερες ασυνέχειες, σπασίματα και ρωγμές.



Εικόνα 44: A: Εικόνα SEM επιφάνειας επικαλυμμένου δοκιμίου που δεν έχει υποστεί την διεργασία της λείανσης και ο χρόνος εμβάπτισης ήταν 5', B: Εικόνα SEM επιφάνειας επικαλυμμένου δοκιμίου που δεν έχει υποστεί την διεργασία της λείανσης και ο χρόνος εμβάπτισης ήταν 10'.

Κατά συνέπεια, φαίνεται ότι η προκατεργασία της επιφάνειας έχει σημαντική επίδραση στην ποιότητα της επικάλυψης που θα αναπτυχθεί. Η τραχεία επιφάνεια οδηγεί σε χειρότερη ποιότητα επικάλυψης με πολλές ατέλειες και έντονη μικρορωγμάτωση, ενδεχομένως λόγω πιο ανομοιογενούς ανάπτυξης. Αντίθετα η λείανση της επιφάνειας οδηγεί σε βελτιωμένη ποιότητα επικάλυψης. Θα μπορούσε να χρειάζοταν να έχει τραχύτητα η επιφάνεια για να επιτευχθεί η πρόσφυση, αυτό όμως αποδεικνύεται ότι δεν ισχύει γεγονός που μας οδηγεί στην υπόθεση ότι υπάρχει χημική πρόσφυση. Αυτό θα πρέπει να επιβεβαιωθεί με τη βοήθεια του FTIR για να δούμε αν πράγματι έχουν δημιουργηθεί δεσμοί Ti-O-Zr ή Ti-O-Si. Φάνηκε ακόμη ότι ο χρόνος εμβάπτισης είναι επίσης ιδιαίτερα σημαντικός. Η αύξηση του χρόνου από τα 5 στα 10 λεπτά οδήγησε σε υποβάθμιση της ποιότητας της επικάλυψης γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στην αύξηση του πάχους της. Υπό αυτή την έννοια, χρόνοι μικρότεροι των 5 λεπτών θα μπορούσαν να οδηγήσουν σε επικαλύψεις χωρίς ατέλειες. Σε κάθε περίπτωση θα πρέπει να μετρηθεί το πάχος της επικάλυψης για να συσχετισθεί με τις παραμέτρους της διεργασίας και την ποιότητα της επικάλυψης.

7. Συμπεράσματα

Πραγματοποιήθηκε η ανάπτυξη υβριδικών sol-gel επικαλύψεων Zr/Si για να πραγματοποιηθεί επικάλυψη στο δοκίμιο τιτανίου για εμφυτεύματα ισχίου. Η σύνθεση των υβριδικών sol-gel επικαλύψεων Zr/Si πραγματοποιήθηκε με την ανάμιξη ενός οργανοπυριτικού sol και ενός sol που περιέχει το οργανικό πρόδρομο του ζirkονίου. Η επικάλυψη αυτή είναι το πρώτο στρώμα και γίνεται για να υπάρξει χημική πρόσφυση διότι σε δεύτερο χρόνο από πάνω θα μπει κεραμική ζirkονία με μεγαλύτερο πάχος.

Έλαβαν μέρος τέσσερα διαφορετικά σει πειραμάτων στα οποία ο χρόνος επικάλυψης διαφέρει και μόνο στα μισά δοκίμια τιτανίου είχε προηγηθεί η διεργασία της λείανσης.

Η μελέτη και της μορφολογίας των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα μελετήθηκε με την βοήθεια της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM).

Από την παρατήρηση επιφανειών επικάλυψης στο SEM είναι εμφανές πως οι λειασμένες επιφάνειες είχαν καλύτερο αποτέλεσμα. Αυτό συμβαίνει διότι κατά την διεργασία της λείανσης εξαφανίζονται διάφορες ανωμαλίες που τυχόν υπάρχουν στην επιφάνεια του υλικού, κι έτσι μειώνεται η τραχύτητα στην επιφάνεια. Η βελτίωση της ποιότητας της επικάλυψης με την μείωση της τραχύτητας της επιφάνειας πιθανόν θα μπορούσε να οδηγήσει στην υπόθεση ότι υπάρχει χημική πρόσφυση δεδομένου ότι για να επιτευχθεί μηχανική πρόσφυση απαιτείται τραχεία επιφάνεια. Πράγματι, αν η πρόσφυση είναι αποκλειστικά μηχανική η πρόσφυση σε μια λεία επιφάνεια θα ήταν πολύ μικρή και η επιφάνεια θα είχε επικαλυφθεί μερικώς.

Παράλληλα, οι πιο λεπτές επικαλύψεις έχουν καλύτερα αποτελέσματα, αφού φέρουν λιγότερα σπασίματα. Όσο αυξάνεται ο χρόνος εμβάπτισης, τόσο πιο παχύ είναι το στρώμα επικάλυψης, επομένως, τόσο περισσότερες ατέλειες και οπές εμφανίζονται στην επιφάνεια της επικάλυψης. Αντίθετα, όσο πιο μικρός είναι ο χρόνος επικάλυψης, τόσο πιο λεπτή είναι η επιφάνεια του επικαλυμμένου δοκιμίου, με λιγότερες ασυνέχειες, μεγαλύτερη ομοιομορφία και μικρότερης έντασης ρωγμές. Το δίκτυο της επικάλυψης φαίνεται να εμφανίζει καλύτερη ποιότητα, με λιγότερες ασυνέχειες στην επιφάνεια επικάλυψης. Χρειάζεται κατά συνέπεια να γίνει μελέτη βελτιστοποίησης των παραμέτρων της διεργασίας της επίστρωσης (συνθήκες προκατεργασίας και λείανσης, χρόνος εμβάπτισης, ιξώδες και ρεολογικών ιδιοτήτων αιωρήματος εμβάπτισης).

8. Προτάσεις για μελλοντική εργασία

- Διερεύνηση της διεργασίας επίστρωσης και βελτιστοποίηση των παραμέτρων της -Συσχέτιση με την ποιότητα και το πάχος της επικάλυψης.
- Διερεύνηση της είδους της πρόσφυσης και των ιδιοτήτων της επικάλυψης.
- Χαρακτηρισμός της συμπεριφοράς της επικάλυψης και του επικαλυμμένου δοκιμίου.

9. Βιβλιογραφική Αναφορά

- 1] Yi Wang, Huijun Yu, Chuanzhong Chen, Zhihuan Zhao, “Review of the biocompatibility of micro-arc oxidation coated titanium alloys”, 15 November 2015, Pages 640-652.
- 2] R. B. Figueira, C. J. R. Silva, E. V. Pereira, “Organic–inorganic hybrid sol–gel coatings for metal corrosion protection: a review of recent progress”, *J. Coat. Technol. Res.*, 2015, pages: 1–35.
- 3] Han-Cheol Choe, Won-Gi Kim, Yong-Hoon Jeong, “Surface characteristics of HA coated Ti-30Ta-xZr and Ti-30Nb-xZr alloys after nanotube formation”, *Surface and Coatings Technology*, 25 December 2010, Pages S305-S311
- 4] M.Geetha , A.K.Singh,R.Asokamani,A.K.Gogia, “Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review”, *Progress in Materials Science*, May 2009, Pages 397-425
- 5] Dipankar Banerjee, J.C.Williams, “Perspectives on Titanium Science and Technology”, *Acta Materialia*, February 2013, Pages 844-879
- 6] Rita B. Figueira, Isabel R. Fontinha, Carlos J. R. Silva, Elsa V. Pereira, “Hybrid Sol-Gel Coatings: Smart and Green Materials for Corrosion Mitigation” *Multifunctional Organic-Inorganic Hybrid Thin Films and Coatings*, 2016
- 7] Smruti Pushalkar, Minglei Zhao, Racquel Z. LeGeros , Yu Zhang, Deepak Saxena, “Antibacterial and bioactive coatings on titanium implant surfaces”, *Journal of Biomedical Materials Research*, 2017
- 8] Ionela Andreea Neacșu, Adrian Ionuț Nicoară, Otilia Ruxandra Vasile, Bogdan Ștefan Vasile, “Chapter 9 - Inorganic micro- and nanostructured implants for tissue engineering”, *Nanobiomaterials in Hard Tissue Engineering*, 2016, Pages 271-295
- 9] George Wypych, “18 - FILLERS IN DIFFERENT PROCESSING METHODS”, *Handbook of Fillers (Fourth Edition)*, 2016, Pages 793-821
- 10] M.Joshi, B.S.Butola, “14 - Application technologies for coating, lamination and finishing of technical textiles”, *Advances in the Dyeing and Finishing of Technical Textiles*, Woodhead Publishing Series in Textiles, 2013, Pages 355-411
- 11] Sina Ebnesajjad PhD, Arthur H.Landrock, “Chapter 8 - Adhesive Applications and Bonding Processes”, *Adhesives Technology Handbook (Third Edition)*, 2015, Pages 206-234
- 12] Jin Zhang, Zhigang Jiang, Hao Guo, Tao Sun, Anran Chen, Yao Zhou, Yuanhuai He, “Function-structure-integrated Ti-HA coatings on TiNbZr with enhanced

mechanical properties and bioactivity prepared by spark plasma sintering”, Vacuum, February 2021

13] Cheng-Kuo Lee, “Fabrication, characterization and wear corrosion testing of bioactive hydroxyapatite/nano-TiO₂ composite coatings on anodic Ti-6Al-4V substrate for biomedical applications”, Materials Science and Engineering: B, 25 June 2012, Pages 810-818

14] Zhang, E., Yin, D., Xu, L., Yang, L. & Yang, K. “Microstructure, mechanical and corrosion properties and biocompatibility of Mg-Zn-Mn alloys for biomedical application. Mater Sci Eng C, 29, p.987– 993, 2009

15] Yfantis, CD., Yfantis, DC., Anastassopoulou, J. & Theophanides, T., “Analytical and electrochemical evaluation of the in vitro corrosion behavior of nickel-chrome and cobalt-chrome alloys for metalceramic restorations”, EJPRD,15, p.33-41,2007.

16] Wang, J. Yu, W., Sandhu, H., Betts, F., Bhuta, S. & Delamarter, R., “Metal debris from titanium spinal implants”, Spine, 199924, p.899, 1999.

17] Puleo, DA. & Nanci, A., “Understanding and controlling the bone-implant interface”,Biomaterials, 20, p.2311-2321, 1999

18] Jacobs, JJ., Gilbert, L. & Urban, R., “ Current Concepts Review - Corrosion of Metal Orthopaedic Implants”, J Bone and Joint Surgery, 80-A(2), p.268-282, 1998

19] Hanawa, T., “Surface Modification of Metallic Biomaterials, Biomaterials Engineering and Processing Series, Engineering Biomaterials for Medical Applications”, World Scientific Publishing Co, 2004

20] Gallo, J., Goodman, SB., Kontinen, YT. & Raska, M., “Particle disease: Biologic mechanisms of periprosthetic osteolysis in total hip arthroplasty”, Innate immunity, 19, p.213–224, 2013

21] Gobi Saravanan Kaliaraj, Kamalan Kirubaharan A.M., Karthik Alagarsamy, Subanithi Purnima M. , Vinita Vishwakarma, “Silver-ceria stabilized zirconia composite coatings on titanium for potential implant applications”, Surface and Coatings Technology, Pages 224-231, 25 June 2019

22] N.Ebrahimi, A. Sedaghat Ahangari Hossein Zadeh, M.R.Vaezi, M.Mozafari, “A new double-layer hydroxyapatite/alumina-silica coated titanium implants using plasma spray technique”, Surface and Coatings Technology, Pages 474-482, 25 October 2018

23] M.Daroonparvar,M.U.Farooq Khan,Y.Saadeh, C.M.Kay^aR.K.Gupta, A.K.Kasar, P.Kumar, M.Misra, Pradeep L.Menezes, H.R.Bakhsheshi-Rad, “Enhanced corrosion resistance and surface bioactivity of AZ31B Mg alloy by high pressure cold sprayed monolayer Ti and bilayer Ta/Ti coatings in simulated body fluid”, Materials Chemistry and Physics, 1 December 2020

- 24] D. Tsiourvas , A. Tsetsekou, M. Arkas , S. Diplas , E. Mastrogianni, “Covalent attachment of a bioactive hyperbranched polymeric layer to titanium surface for the biomimetic growth of calcium phosphates”, *J Mater Sci: Mater Med* 22, .p:85–96, 2011
- 25] Yu. R. Kolobov, “Nanotechnologies for the Formation of Medical Implants Based on Titanium Alloys with Bioactive Coatings”, *Rossiiskie nanotekhnologii*, 2009
- 26] G.He, M.Hagiwara, “Ti alloy design strategy for biomedical applications, *Materials Science and Engineering: C*, Pages 14-19, January 2006
- 27] Chunxiang Cui , Hua Liu , Yanchun Li, Jinbin Sun, Ru Wang, Shuangjin Liu, A. Lindsay Greer, “Fabrication and biocompatibility of nano-TiO₂/titanium alloys biomaterials”, *Materials Letters* 59, p. 3144 – 3148, 2005
- 28] J. Gotman, “Characteristics of materials used in implants: metals”, In: D. Yachia, “Stenting the Urinary System”, Oxford, ISIS Medical Media, p. 33-44, 1998.
- 29] Hossainy SFA, Slepian MJ, “Characteristics of materials used in implants: polymers”, In: D. Yachia, “Stenting the Urinary System”, Oxford, ISIS Medical Media, p. 45-52, 1998
- 30] D.N.Ku, R.C. Allen, “Vascular Grafts”, In: J.D. Bronzino, “Biomedical Engineering Handbook”, p. 648-664, CRC Press-IEEE Press, 1995
- 31] Hironobu Oonishi, Seok Cheol Kim, Ian C. Clarke, Taiyo Asano, B. Sonny Bal, Masayuki Kyomoto, Shingo Masuda, “Retrieve Ceramic Total Knee Prosthesis in Clinical Use for 23 Years”, *Key Engineering Materials Vols*, 240-242 .p. 797-799, 2003
- 32] Joon V. Park, Young Kon Kim, “Metallic Biomaterials”, In. “The Biomedical Engineering Handbook: Second Edition”, Ed. Joseph D. Bronzino, Boca Raton: CRC Press LLC, 2000
- 33] Piconi C., Maccauro G., “Zirconia as a ceramic biomaterial”, *Biomaterials*, 1999
- 34] E.Roussi, A.Tsetsekou, D.Tsiourvas, A.Karantonis, “Novel hybrid organo-silicate corrosion resistant coatings based on hyperbranched polymers” ,*Surface and Coatings Technology*, Pages 3235-3244, 15 February 2011
- 35] E.Roussi, A.Tsetsekou, A.Skarmoutsou, C.A.Charitidis, A.Karantonis, “Anticorrosion and nanomechanical performance of hybrid organo-silicate coatings integrating corrosion inhibitors”, *Surface and Coatings Technology*, Pages 131-141, 15 October 2013
- 36] M.Geetha, A.K.Singh, R.Asokamani, A.K.Gogia, “ Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review”, *Progress in Materials Science*, Pages 397-425, May 2009

- 37] M.L. Zheludkevicha, R. Serraa , M.F. Montemor , I.M. Miranda Salvado, M.G.S. Ferreira, “Corrosion protective properties of nanostructured sol–gel hybrid coatings to AA2024-T3”, *Surface & Coatings Technology* 200 , p.3084 – 3094, 2006
- 38] Sunita Nayak, Tuli Dey, Deboki Naskar, Subhas C.Kundu, “The promotion of osseointegration of titanium surfaces by coating with silk protein sericin”, *Biomaterials*, Pages 2855-2864, April 2013
- 39] Karthika Muthukrishnan, Manoj Vanaraja , Shanmugam Boomadevi , Rakesh Kumar Karn , Vijay Singh, Pramod K. Singh , Krishnamoorthy Pandiyan, “Studies on acetone sensing characteristics of ZnO thin film prepared by solegel dip coating”, *Journal of Alloys and Compounds*,2016
- 40] Giuseppe Pezzotti, Kengo Yamamoto, “Artificial hip joints: The biomaterials challenge”, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, Pages 3-20, March 2014
- 41] Amit Aherwar, Amit K Singh, and Amar Patnaik, “Current and future biocompatibility aspects of biomaterials for hip prosthesis”, *AIMS Bioengineering*, p: 23-43,2015
- 42] H. Abitha , V. Kavitha , B. Gomathi , Balaji Ramachandran, “A recent investigation on shape memory alloys and polymers based materials on bio artificial implants-hip and knee joint”, *materialstoday proceeding*, p. 4458-4466,2020
- 43] Deepika Shekhawat, Amit Singh, M.K. Banerjee, Tej Sing, Amar Patnaik, “Bioceramic composites for orthopaedic applications: A comprehensive review of mechanical, biological, and microstructural properties”, *Ceramics International*
- 44]C.J. Brinker, G.W. Scherer, “Sol–Gel Science”, Academic Press, San Diego, CA, 1990.
- 45] John A. Diseg, “Magnetic resonance imaging of AD/ASIF stainless steel and titanium implants”, *Synthes (U.S.A.)*, Paoli, Pennsylvania, AO/ASIF Materials Technical Commission
- 46] Yi Wang, Huijun Yu, Chuanzhong Chen a, Zhihuan Zhao, “Review of the biocompatibility of micro-arc oxidation coated titanium alloys, *Materials and Design*, p.640-652, 2015
- 47] R. B. Figueira, C. J. R. Silva, E. V. Pereira, “Organic–inorganic hybrid sol–gel coatings for metal corrosion protection: a review of recent progress”, *J. Coat. Technol. Res.*, p.1-35, 2015
- 48] A. Sandeep Kranthi Kirana, , Atish Kizhakeyild , Raghavendra Ramalingamc , Navin Kumar Vermad,f , Rajamani Lakshminarayanane, T.S. Sampath Kumara, Mukesh Dobleb , Seeram Ramakrishna, “ Drug loaded electrospun polymer/ceramic

composite nanofibrous coatings on titanium for implant related infections” *Ceramics International*, 2019

49] D. P. Macwan, Pragnesh N. Dave , Shalini Chaturvedi, “A review on nano-TiO₂ sol-gel type syntheses and its applications”, *J Mater Sci*, 2011

50] K. NIELSEN, “Corrosion of metallic implants”, *Dr. Corros. J.*; 1987

51] Christoph Leyens, Manfred Peters, 2003, “Titanium and Titanium Alloys. Fundamentals and Applications”, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim ISBN: 3-527-30534-3

52] G.Ermachenko, R. Ya. Lutfullin and R. R. Mulyukov, 2011 “Advanced technologies of processing titanium alloys and their applications in industry, Institute for Metals Superplasticity Problems, Russian Academy of Sciences, Khalturin str. 39, Ufa, 450001, Russia

53] Alakoski, E., Tiainen, V., Soininen, A., & Konttinen, Y. T. ,2008, “Load-Bearing Biomedical Applications of Diamond-Like Carbon Coatings - Current Status”, *Open Orthop J*, 2, 43–50.

54] McEntire, B. J., Bal, B. S., Rahaman, M. N., Chevalier, J., & Pezzotti, G., 2015, “Ceramics and ceramic coatings in orthopaedics”, *Journal of the European Ceramic Society*, 35(16), 4327–4369

55] Nourani-vatani, M., Ganjali, M., Solati-hashtjin, M., & Zarrintaj, P., 2018, “ScienceDirect Zirconium-based hybrid coatings : A versatile strategy for biomedical engineering applications”, *Materials Today: Proceedings*, 5(7), 15524–15531

56] A., Karagianni, M., Paschali, M., Ximivis, E., & Hatzikyriakos, A., 2012, “Zirconia : a dental material for prosthetic restorations”, 249–260

57] Γ.Δ Παπαδημητρίου, σημειώσεις μαθήματος “Μέθοδοι ηλεκτρονικής μικροσκοπίας και μικροανάλυσης”, Αθήνα 1999

58] Γιάννης Δ. Χρυσουλάκης, Δημήτρης Ι. Παντελής, “Επιστήμη και Τεχνολογία των Μεταλλικών Υλικών”, Εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα, 2008

58] Υφαντής, Κ. “Διάβρωση μεταλλικών βιοϋλικών - Εφαρμογές στην προσθετική και γναθοπροσωπική χειρουργική. Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα, 2007

59] ΝΙΚΟΛΑΟΣ Ι. ΓΑΛΑΝΗΣ, “ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΜΟΤΗΤΑ ΛΙΑΝ ΥΨΗΛΗΣ ΑΚΡΙΒΕΙΑΣ ΒΙΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΜΦΥΤΕΥΜΑΤΩΝ ΤΕΧΝΗΤΟΥ ΙΣΧΙΟΥ”, ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ, ΕΜΠ, Αθήνα, 2011

60] ΓΙΑΝΝΑΚΟΠΟΥΛΟΣ Δ.ΙΩΑΝΝΗΣ, «ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΚΕΦΑΛΩΝ ΕΜΦΥΤΕΥΜΑΤΩΝ ΜΗΡΙΑΙΟΥ ΟΣΤΟΥ ΑΠΟ ΚΡΑΜΑ ΤΙΤΑΝΙΟΥ Ti-6Al-4V ΚΑΙ ΑΡΙΘΜΗΤΙΚΗ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΤΗΣ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ

ΤΩΝ ΠΕΠΕΡΑΣΜΕΝΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ», ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ, ΕΜΠ, ΑΘΗΝΑ, 2010

61] Ελένη Ρούσση, “ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΝΑΝΟΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΓΙΑ ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΗ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΕΛΑΦΡΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ”, ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ, ΕΜΠ, Αθήνα, 2014

62] ΝΙΑΦΑΣ ΧΡΗΣΤΟΣ, “ΟΛΙΚΗ ΑΡΘΡΟΠΛΑΣΤΙΚΗ ΚΑΙ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΥΨΗΛΩΝ ΤΑΧΥΤΗΤΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ”, ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ, ΕΜΠ, ΑΘΗΝΑ, 2009

63] ΛΟΥΚΙΑ Ν. ΑΛΙΦΕΡΗ, “ΣΧΕΔΙΑΣΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΕΛΕΓΧΟΣ ΣΤΕΛΕΧΩΝ ΕΜΦΥΤΕΥΜΑΤΩΝ ΤΕΧΝΗΤΟΥ ΙΣΧΙΟΥ”, ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ, ΕΜΠ, ΑΘΗΝΑ, 2013

Παραρτήματα

Το παράρτημα παρέχει αναλυτικά τις ιδιότητες των υλικών που χρησιμοποιούνται στα εμφυτεύματα ισχίου.

Name of material	Property/Grade	Young's Modulus E(GPa)	Fatigue Limit S _{end} (MPa)	Ultimate Tensile Strength s _{UTS} (MPa)	Yield Strength S _y (MPa)	Elongation (min. %)	Density (g/cm ³)	Hardness (Hv)	Poisson's ratio	Bending strength (MPa)	Reference	
Stainless steel	316	190	240– 820	515	203	40	8.02	155	0.25	—	[30,31]	
		193	260	619	310	35	8	275–340	0.3	—	[32,86]	
	316L	190	260	860	685	12	8	225	0.25	—	[38,86]	
		190	260	503	195	40	8	199	0.3	—	[38,86]	
		190	260	603	294	35	8	199	0.3	—	[31,87]	
Co-based alloys	Cast CoCrMo	280	208– 950	660	448– 517	10	7.8	298	0.3	—	[38]	
	Wrought CoCrMo	210	207– 310	858	448– 648	30	9.15	239	0.3	—	[38]	
		210	586	1500	1606	9	9.15	445	0.3	—	[30]	
		232	600– 896	1000	965– 1000	12	8.3	280	0.3	—	[31]	
	Wrought CoNiCrMo	210	207– 310	794– 1000	240– 655	50	8.1	—	0.3	—	[50]	
		232	689– 793	1794	1585	8	9.2	—	0.3	—	[30,31]	
	Wrought CoNiCrMoFe	210	586	1515– 1794	1606	2–4	8.5	—	0.3	—	[38,50]	
		232	689– 793	1862– 2273	1500	1.0– 17	8.3	—	0.3	—	[50]	
	Wrought CoNiCrMoWFe	210	207– 310	600	448– 517	50	8.3	—	0.3	—	[38,41]	
		210	586	1172	1606	12	8.3	—	0.3	—	[38,50]	
	Ti and its alloy	Grade1	107	300	240	170	24	4.5	122	0.34	—	[19]
		Grade2	105	425	345	275	20	4.51	145	0.37	—	[50]
Grade3		107	240	450	380	18	4.5	280	0.36	—	[36,50]	
Grade4		103	250	550	485	15	4.5	280	0.39	—	[19,50]	
Ti6Al4V		116	620	860	795	10	4.43	349	0.342	—	[51]	
Ti13Nb13Zr		64	—	1030	900	15	4.66	245	0.3	—	[36]	

Πίνακας Α

Ceramic	Alumina	375	—	350	—	—	3.9	2000–3000	0.22	379	[36,88]
	Zirconia	150–199	—	200–495	—	—	5.9	1000–3000	0.3	500	[88]
	Pyrolytic carbon	18–28	—	280–555	—	—	1.7–2.2	—	—	—	[89,90]
	Bioglass-ceramics	22	—	56–83	—	—	—	—	—	—	[64,90]
	Calciumphosphates	40–117	—	69–193	—	—	—	—	—	—	[89,90]
	Graphite(LTI)	20–25	—	—	—	—	1.5–1.9	—	—	—	[65,89]
	Vitreous Carbon	24–31	—	70–207	—	—	1.4–1.6	150–200	—	—	[89,64,88]
	Bioactive HAP	73–117	—	120	—	—	3.1	350	—	—	[65,90]
	Bioglass	≈75	—	50	—	—	2.5	—	—	0.31–4.03	[64,90]
	AW Glass Ceramic	118	—	215	—	—	2.8	679	—	215	[50,88]
Carbon	Glassy	24	—	—	—	—	1.5	—	—	—	[5]
	Graphite	24	—	—	—	—	1.5–1.9	—	—	—	[50]
	Pyrolitica	28	—	—	—	—	1.5–2.0	—	—	—	[89]
Calcium	Calcium phosphate	4.0–115	—	30	—	—	3.16	3.43	0.27	147	[64]
Polymers	Poly (methylmethacrylate) (PMMA)	1.8–3.3	19.3–38.5	77	—	2.5–6	1.12–1.2	10–22	0.4–0.43	148–120	[68]
	Polycaprolactam	2.8	—	28–50	—	80–130	—	11–18	0.39–0.44	85	[50]
	Poly(lacticacid)	1.2–3	22–31.9	2.8	—	2–6	1.02–1.15	10–16	0.38–0.42	108	[65]
	Polysiloxane	Upto0.01	—	>35	—	100–1200	1.05–1.22	2–8	—	66	[65,90]
	Ultra-high-molecular-weight polyethylene(UHMW PE)	0.9–2.7	—	53	17	140–500	0.93	62–66	—	27	[65,68]
	Poly(ethylene terephthalate)	2.2–3.5	30–43.2	28–36	—	50–300	0.95–0.96	9.7–21	0.38–0.43	80	[50,65]
	Polypropylene	1.1–1.6	11–18.2	17–28	—	100–300	0.9–0.91	6–10	0.4–0.45	40	[68,79]
	Polytetrafluoroethylene	0.3–0.7	9–18	30	—	120–345	2.1–2.2	2.7–9.0	0.44–0.47	5–6	[65,79]

Πίνακας Β

Composites	Poorly crystalline carbonate-apatite + tetracalcium phosphate + collagen	0.66–2.24	—	6.08–11	—	—	—	—	—	[91]
	Direct mineralized collagen composite (0–39% calcium phosphate)	0.44–2.82	—	34–53	—	—	—	—	—	[92]
	Decalcified bone composite (10–15% calcium phosphate)	0.68	—	44.87	—	—	—	—	—	[92]
	PHB/HAP (30% HAP)	2.52	—	67	—	—	—	—	—	[93]
	Polyacrylic acid/HAP (40–70% HAP)	1–1.8	—	—	—	—	—	—	—	[94]
	UHMWPE-collagen hydroxyapatite (23–40% HAP)	0.11–0.17	—	11.0–17.0	—	—	—	—	—	[95]
	Chitosan-polygalacturonic acid-hydroxyapatite (50% HAP)	2.06	—	—	—	—	—	—	—	[96]
	Chitosan/hydroxyapatite composite (50% HAP)	1.02	—	74.08	—	—	—	—	—	[96]
	Chitosan / hydroxyapatite (70% HAP)	—	—	—	—	—	—	—	—	[97]
	Self-hardening chitosan/hydroxyapatite	0.88–4.29	—	—	—	—	—	—	—	[98]
	Chemically coupled PE/HAP	—	—	18.34–20.67	—	—	—	—	—	[99]
	Biphasic calcium phosphate/poly lactic acid	0.296–2.48	—	30–60	—	—	—	—	—	[100]
Poly lactic acid/HAP	0.66–2.24	—	—	—	—	—	—	—	[101]	

Πίνακας Γ

Πίνακες Α, Β, Γ: [41]

