

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ



ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ ΠΡΟΗΓΜΕΝΑ ΥΛΙΚΑ

«Σχεδιασμός, σύνθεση και χαρακτηρισμός νέων υαλοκεραμικών υλικών για εφαρμογές στην οδοντιατρική προσθετική»

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΚΟΥΒΟΠΟΥΛΟΣ ΕΥΡΙΠΙΔΗΣ

Επιβλέπων: Συμεών Αγαθόπουλος Καθηγητής Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

ΙΩΑΝΝΙΝΑ, ΙΑΝΟΥΑΡΙΟΣ 2019

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Στα τέλη της δεκαετίας του 1960, ο Larry Hench και οι συνεργάτες του, παρασκεύασαν την ύαλο 45S5, η οποία μπορεί να αναπτύξει χημικό δεσμό με τα ζώντα οστά, μέσω σχηματισμού ενός στρώματος υδροξυαπατίτη (HA), ο οποίος έμοιαζε με το βιολογικό HA που είναι η θεμέλια ανόργανη ουσία του οστού και των δοντιών (αδαμαντίνης και οδοντίνης). Η ανακάλυψη αυτή έφερε επανάσταση, η οποία αποτέλεσε σταθμό στην εξέλιξη για την πρόοδο της επιστήμης των βιοϋλικών καθώς η ερεύνα εξελίχθηκε από την ανάπτυξη βιοαδρανούς βιοϋλικού προς την ανάπτυξη βιοϋλικών με βιοενεργά συστατικά που θα μπορούν να προκαλούν μια ελεγχόμενη δράση/αντίδραση στο βιολογικό περιβάλλον. Όμως, η μικρή μηχανική αντοχή των βιοενεργών ύαλων και η ευθραυστότητα τους περιορίζει σημαντικά την εφαρμογή τους σε αρκετούς τομείς της βιοϊταρικής. Έτσι, σύντομα το ενδιαφέρον στράφηκε προς τα βιοενεργά υαλοκεραμικά υλικά, τα οποία σχηματίζονται διαμέσου ελεγχόμενης εσωτερικής κρυστάλλωσης συγκεκριμένων ύαλων. Η στροφή προς τα εν λόγω υλικά έγκειται στο γεγονός ότι συνδυάζουν τα χαρακτηριστικά της υάλου (δηλαδή υψηλή βιοενεργότητα).

Η χημική σύσταση που μελετήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία βασίζεται στο σύστημα CaO-MgO-SiO₂ με την προσθήκη P₂O₅, Na₂O και CaF₂. Η πρώτη προσέγγιση αυτής της σύστασης ως υποψήφιας για βϊοιατρικές εφαρμογές, σε μορφή σκόνης υάλου, έχει γίνει όπου η ύαλος 1d μελετήθηκε τόσο *in vitro* και *in vivo* όσο και κλινικά σε συγκεκριμένη οδοντιατρική εφαρμογή ως υλικό πλήρωσης οστικού ελλείποντος χώρου. Η ύαλος 1d εμφάνισε τόσο βιοενεργότητα όσο και εξαιρετική συμπεριφορά στο περιβάλλον των οστών γνάθου. Έτσι, δημιουργήθηκε και ο στόχος της παρούσης εργασίας, που είναι η κατασκευή και ο χαρακτηρισμός νέων υαλοκεραμικών υλικών με καινοτόμες συστάσεις στο σύστημα $Na_2O-CaO-MgO-SiO_2-P_2O_5$ με σκοπό την εφαρμογή τους στη σύγχρονη οδοντιατρική κλινική πράξη και συγκεκριμένα για εφαρμογές οδοντικών εμφυτευμάτων.

Στην παρούσα διπλωματική μεταπτυχιακή εργασία, βασιζόμενοι τόσο στη θεωρία όσο και στα πειραματικά αποτελέσματα άλλων ερευνών γύρω από το θέμα της βιοενεργότητας και των μηχανικών ιδιοτήτων των υάλων-υαλοκεραμικών για οδοντιατρικές εφαρμογές, συνθέσαμε την ύαλο 1d ως αρχική ύαλο και στη συνέχεια, αφού μελετήθηκε η κινητική κρυστάλλωσής της, με τη διαδικασία τις πυρωσυσσωμάτωσης την μετατρέψαμε σε υαλοκεραμικό υλικό. Ακολούθησε η μελέτη των φυσικών και μηχανικών ιδιοτήτων του υαλοκεραμικού υλικού και ο χαρακτηρισμός του, για να διαπιστωθεί η δυνατότητα σχηματισμού HA στην επιφάνειά του, μετά από παραμονή του σε προσομοιωμένο υγρό ανθρώπινου σώματος (Simulated Body Fluid, SBF).

Η εργασία χωρίζεται σε 4 βασικές ενότητες. Στην εισαγωγή παρατίθεται μία ανασκόπηση στα βιοϋλικά, στις βιοενεργές υάλους/υαλοκεραμικά και στα οδοντικά εμφυτεύματα, κυρίως υπό την οπτική που ενδιαφέρει την παρούσα εργασία. Ακολουθεί η περιγραφή του σκοπού της εργασίας, όπου παρατίθεται πίνακας με τη σύσταση που παρασκευάστηκε. Στην επόμενη ενότητα περιγράφεται αναλυτικά ο τρόπος κατασκευής και η κινητική κρυστάλλωσης της υάλου, η παραγωγή και μελέτη μηχανικών ιδιοτήτων του υαλοκεραμικού υλικού και οι τεχνικές χαρακτηρισμού που χρησιμοποιήθηκαν. Ακολουθεί η

ενότητα της παρουσίασης των αποτελεσμάτων και η εργασία ολοκληρώνεται με μία γενική συζήτηση των πειραματικών ευρημάτων, τα συμπεράσματα και τις προτάσεις για μελλοντική έρευνα.

Η παρούσα διατριβή εκπονήθηκε στα πλαίσια του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών (ΠΜΣ) «Προηγμένα Υλικά» του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών στο εργαστήριο Κεραμικών και Σύνθετων Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Το θέμα της μου ανέθεσε ο κ. Συμεών Αγαθόπουλος, καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, που ήταν και ο επιβλέπων καθηγητής. Τον ευχαριστώ θερμά για την συνεχή καθοδήγησή του, για τις γνώσεις που μου μετέδωσε και για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε κατά τη διάρκεια και όχι μόνο της εκπόνησής της.

Επίσης, ευχαριστώ πολύ τον κ. Μιχαήλ Καρακασίδη, καθηγητή του TMEY και τον κ. Δημήτριο Παπαγιάννη, αναπληρωτή καθηγητή του TMEY, για τη συμμετοχή τους στην τριμελή εξεταστική επιτροπή.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω στον υποψήφιο Διδάκτορα του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών και του Εργαστηρίου Κεραμικών και Σύνθετων Υλικών κ. Κωνσταντίνο Δημητριάδη, για τις συμβουλές του και την πολύτιμη στήριξή του σε όλη τη διάρκεια της διατριβής.

Τέλος ευχαριστώ τους γονείς μου για τη συνεχή υποστήριξή τους και παρότρυνσή τους για την ολοκλήρωση της εργασίας αυτής.

Ιωαννινα, Ιανουάριος 2019 Ευριπίδης Κουβόπουλος

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

ΣΚΟΠΟΣ

Στοχεύοντας στην εξέλιξη των βιοενεργών βιοϋλικών και την άμεση εφαρμογής τους στις βιοϊατρικές εφαρμογές όπως στην οδοντιατρική, ομάδες ερευνητών έχουν στρέψει το εδιαφέρων τους στην ανάπτυξη καινοτόμων συστάσεων υάλων και υαλοκεραμικών υλικών. Έτσι ο σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η κατασκευή και ο χαρακτηρισμός νέων υαλοκεραμικών υλικών με καινοτόμες συστάσεις στο σύστημα *CaO-MgO-SiO*² με σκοπό την εφαρμογή τους στη σύγχρονη οδοντιατρική κλινική πράξη και συγκεκριμένα για εφαρμογές οδοντικών εμφυτευμάτων. Δηλαδή, σε αυτή την εργασία προσπαθούμε να συμπεράνουμε κατά πόσο μπορούμε να παράγουμε με αποτελεσματικό τρόπο από την σύσταση της υάλου 1d (*CaO-MgO-SiO*²-*Na*²*O- P*²*O*⁵-*CaF*²), ένα νέο υαλοκεραμικό υλικό ώστε να αυξήσουμε τη μηχανική αντοχή σε επιθυμητά όρια, αλλά ταυτόχρονα να κρατήσουμε τη βιοενεργότητά στα ίδια επίπεδα, ώστε αυτό το υλικό να μπορέσει να χρησιμοποιηθεί ως οδοντικό εμφύτευμα.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Συγκεκριμένα κατασκευάστηκε ύαλος στο προαναφερθέν σύστημα με προσθήκες P₂O₅, Na₂O και CaF₂ με τη μέθοδο της τήξης σε χωνευτήριο πλατίνας στους 1400 °C και με την απόχυση του τήγματος σε κρύο νερό λήφθηκε το δείγμα σε μορφή υαλοθραύσματος. Η κινητική της κρυστάλλωσης της υάλου, πριν τη διαδικασία πυροσυσσωμάτωσης, μελετήθηκε με θερμική ανάλυση και εκτιμήθηκαν οι θερμοκρασίες στις οποίες είναι εφικτή η κρυστάλλωση της. Δημιουργήθηκε σκόνη από το υλόθραυσμα το οποίο με εφαρμογή πίεσης σε μεταλλική μήτρα έδωσε δοκίμια σε σχήμα παραλληλεπίπεδης μπάρας. Ακλούθησε η διαδικασία πυροσυσσωμάτωσης στους 800 °C, 850 °C και 900 °C όπου ελήφθησαν πυκνά λευκά κρυσταλλικά υλικά. Ο χαρακτηρησμός τους με XRD και SEM, έδειξε ότι αποτελούνταν κυρίως από κρυστάλλους διοψίτη, γουολαστονίτη και φθοροαπατίτη μαζί με παραμένουσα υαλώδη φάση. Μελετήθηκαν οι φυσικές και μηχανικές ιδιότητες των δειγμάτων όπως, η πυκνότητα, η συρρίκνωση κατά την πυροσυσσωμάτωση, η αντοχή σε κάμψη, το μέτρο ελαστικότητας, η σκληρότητα και η δυσθραυστότητα. Επίσης, έλαβε χώρα ο in vitro έλεγχος βιοενεργότητας των δειγμάτων, όπου τα υαλοκεραμικά δείγματα παρέμειναν σε SBF για 7, 14, 21, 60 και 90 ημέρες, και στη συνέχεια χαρακτηρίστηκαν με XRD και SEM/EDX για να διαπιστωθεί ο σχηματισμός επιφανειακού στρώματος ΗΑ (υδροξυαπατίτη).

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι το δείγμα που πυροσυσσωματώθηκε στους 850°C εμφάνισε τις πιο επιθυμητές μηχανικές ιδιότητες με αντοχή σε κάμψη 170,82 MPa, μέτρο ελαστικότητας 26,57 GPa και δυσθραυστότητα 1,67 MPa·m^{0,5}. Το υαλοκεραμικό υλικό μετά από παραμονή στο SBF, έδειξε σχηματισμό επιφανειακού στρώματος HA το οποίο επιβεβαιώθηκε αρχικά με την περίθλαση ακτίνων-Χ καθώς οι κορυφές που εμφάνισε ταίριαξαν απόλυτα με τις κορυφές της πρωτότυπης κάρτας του ΗΑ (01-086-0740). Ο σχηματισμός ΗΑ επιβεβαιώθηκε και με την παρατήρηση τις επιφάνειας του με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης/στοιχειακή ανάλυση όπου φάνηκε ξεκάθαρα η εξέλιξη σχηματισμού βιοενεργής επιφάνειας με την πάροδο του χρόνου, καθώς επίσης ο λόγος Ca/P υπολογίστηκε να είναι ίσος με 1,65.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα βασικά συμπεράσματα που εξήχθησαν από την παρούσα εργασία είναι ότι η προς μελέτη σύσταση οδηγεί σε υαλοκεραμικό υλικό diopside-wollastonite-fluorapatite, με μέτρο ελαστικότητας και τιμές της δυσθραυστότητας να κυμαίνονται κοντά στις αντίστοιχες του συμπαγούς οστού. Το χρώμα του υαλοκεραμικού υλικού ήταν αισθητικά αποδεκτό, καθώς πλησιάζε αυτό της ρίζας του φυσικού δοντιού. Τέλος, το υαλοκεραμικό υλικό μετά από παραμονή σε SBF αποδείχτηκε ότι είναι βιοενεργό.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ

Υαλοκεραμικά, Βιοενεργότητα, Οδοντικά εμφυτεύματα, Υδροξυαπατίτης

Design, synthesis and characterization of novel glass-ceramic materials for applications in dental prostheses

E. Kouvopoulos MSc Thesis

Laboratory of ceramic and composite materials, Department of Materials Science and Engineering, University of Ioannina, Greece

SUMMARY

AIM

Many research groups, that are dealing with bioactive biomaterials, like dental biomaterials, have turned their attention to the development of novel substances of glasses and glass-ceramic materials. Thus the aim of this thesis was to develop and characterize novel glass-ceramic materials in the ternary system CaO-MgO-SiO₂ in order to be used on modern dental clinic applications as dental implants. That is, in this paper we are trying to find out whether we can efficiently produce, from the composition of glass 1d (CaO-MgO-SiO₂-Na₂O-P₂O₅-CaF₂), a new glass-ceramic material in order to increase the mechanical strength to the desired limits, but at the same time maintain its bioactivity at a level that it would permit its usage as a dental implant.

EXPERIMENTAL POCEDURE

Parent glass was developed in the aforementioned system with the addition of P2O5, Na2O and CaF_2 by melting the components in a platinum crucible at 1400 °C and by quenching the melt in cold water. The sample which was obtained was in the form of glass-frit. The kinetics of crystallization of the glass before the sintering process, was studied using thermal analysis methods (DSC, dilatometry) and the temperatures at which crystallization was feasible was estimated. Powder from glass-frit was created by applying pressure. Using a metal matrix, parallelepiped bar specimens were produced. The sintering process took place at 800 °C, 850 °C and 900 °C, and dense white crystalline materials were obtained. The characterization of the glass-ceramic material was carried out using XRD and SEM methods, and it was found that the material consisted of diopside-wollastonite and fluoroapatite crystals, coexisting with residual glass phase. The physical and mechanical properties of the samples, such as density, linear shrinkage, flexural strength, modulus of elasticity, hardness and fracture toughness, were also studied. Furthermore, in order to evaluate the in-vitro bioactivity, the glass ceramic samples were immersed in SBF for 7, 14, 21, 60 and 90 days, and then were characterized by XRD and SEM / EDX so that to determine the formation of a HA (hydroxyapatite) surface layer.

RESULTS

The experimental results showed that the specimen sintered at 850 °C exhibited the most desirable mechanical properties with values of bending strength 170,82 MPa, modulus of elasticity 26,57 GPa and fracture toughness 1,67 MPa·m^{0,5}. The in vitro bioactivity results showed that the glass-ceramic material had formed HA surface layer and this was evaluated firstly by X-ray diffraction, as the peaks that appeared fitted perfectly with the peaks of the HA card (01-086-0740). HA formation was also evaluated by observing its surface using scanning electron microscopy / energy dispersive X-ray spectroscopy, where the evolution of bioactive surface formation over time was clearly apparent, as well as the Ca/P ratio was 1,65.

CONCLUSIONS

The main conclusions drawn from the present study are that the composition 1d resulted in a diopside-wollastonite-fluorapatite glass-ceramic material, with modulus of elasticity and fracture toughness values that were close to those of the human cortical bone. The color of the glass ceramic material was aesthetically acceptable as it resembled that of the root of the natural tooth. Finally, the glass-ceramic material after remaining in SBF proved to be bioactive.

KEYWORDS

Glass ceramic, Bioactivity, Dental implants, hydroxyapatite

Περιεχόμενα

Ι. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	17
1. ВІОЎЛІКА	17
1.1 Ιστορική αναδρομή	17
1.1.1 Οι Τρείς γενιές βιοϋλικών	18
1.2 Μηχανικές απαιτήσεις βιοϋλικών	19
1.3 Βιοσυμβατότητα	20
1.4 Κατηγορίες βιοϋλικών	21
1.4.1 Μεταλλικά βιοϋλικά	21
1.4.2 Κεραμικά βιοϋλικά	22
1.4.3 Πολυμερικά βιοϋλικά	22
1.4.4 Σύνθετα βιοϋλικά	23
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	25
2. ΒΙΟΕΝΕΡΓΕΣ ΥΑΛΟΙ ΚΑΙ ΥΑΛΟΚΕΡΑΜΙΚΑ	27
2.1 Υαλοι	27
2.1.1 Η υαλώδης μετάπτωση	28
2.1.2 Δομή και κριτήρια σχηματισμού υάλου	29
2.2 Βιοενεργές ύαλοι	31
2.2.1 Δομή βιοενεργών υάλων	32
2.2.2 Συστάσεις βιοενεργών υάλων	33
2.2.3 Μηχανικές ιδιότητες βιοενεργών υάλων	35
2.2.4 Μηχανισμός σχηματισμού υδροξυαπατίτη σε βιοενεργές ύαλους και υαλοκεραμικά	
2.3 Υαλοκεραμικά	39
2.3.1 Μέθοδοι σχηματισμού υαλοκεραμικών	40
2.3.2 Ιδιότητες υαλοκεραμικών	43
2.3.3 Βιοενεργά υαλοκεραμικά	44
2.3.4 Μηχανικές ιδιότητες βιοενεργών υαλοκεραμικών	46
2.3.5 Γουολαστονίτης	46
2.3.6 Διοψίτης	47
2.3.7 Φθοροαπατίτης	48
2.3.8 Υδροξυαπατίτης και ενώσεις φωσφορικού ασβεστίου	48
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	50

3. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΥΑΛΟΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΣΤΗΝ ΟΔΟΝΤΙΑΤΡΙΚΗ	. 53
3.1 Γενικά	. 53
3.2 Ανατομία δοντιού	. 53
3.2.1 Αδαμαντίνη	. 55
3.2.2 Η Οδοντίνη	. 55
3.2.3 Οστεΐνη	. 56
3.3 Οδοντικά εμφυτεύματα	. 56
3.3.1 Μηχανικές απαιτήσεις των οδοντικών εμφυτευμάτων	. 58
3.3.2 Οστεοενσωμάτωση οδοντικών εμφυτευμάτων	. 59
3.3.3 Οδοντικά υαλοκεραμικά του εμπορίου	. 60
3.3.4 Ανθεκτικά βιοενεργά υαλοκεραμικά εμφυτεύματα	. 63
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	. 64
ΙΙ. ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ	. 67
ΙΙΙ. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	. 75
1. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΤΗΣ ΥΑΛΟΥ	. 77
2. ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΤΗΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗΣ ΤΗΣ ΥΑΛΟΥ	. 82
3. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΤΩΝ ΥΑΛΟΚΕΡΑΜΙΚΩΝ	. 84
4. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΥΑΛΟΚΕΡΑΜΙΚΩΝ	. 86
4.1 Περίθλαση ακτίνων-Χ (XRD)	. 86
4.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)	. 87
4.3 Φυσικές και μηχανικές ιδιότητες	. 88
4.3.1 Πυκνότητα	. 88
4.3.2 Συρρίκνωση κατά την πυροσυσσωμάτωση	. 88
4.3.3 Αντοχή σε κάμψη και μέτρο ελαστικότητας	. 89
4.3.4 Σκληρότητα	. 90
4.3.5 Δυσθραυστότητα	. 91
5. <i>ΙΝ-VITRO</i> ΕΛΕΓΧΟΣ ΒΙΟΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ	. 92
ΙΥ. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	. 93
1. ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ - ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗΣ	. 95
2. ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΜΙΚΡΟΔΟΜΗ	. 98
2.1 Κρυσταλλογραφική ανάλυση	. 98
2.2 Μικροδομή	. 99
3. ΦΥΣΙΚΕΣ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	100
3.1 Πυκνότητα	101

3.2 Συρρίκνωση κατά την πυροσυσσωμάτωση	101
3.3 Αντοχή σε κάμψη και μέτρο ελαστικότητας	102
3.4 Μικροσκληρότητα	103
3.5 Δυσθραυστότητα	104
4 <i>ΙΝ VITRO</i> ΕΛΕΓΧΟΣ ΒΙΟΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ	106
4.1 Ιονανταλλαγή (τιμές pH διαλύματος SBF)	106
4.2 Κρυσταλλογραφικός προσδιορισμός ΗΑ	107
4.3 Σχηματισμός ΗΑ στην επιφάνεια των υαλοκεραμικών	108
V. ΣΥΖΗΤΗΣΗ, ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ & ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ	111
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	118

Κατάλογος εικόνων

Εικόνα 1 : Αναπαράσταση δομής (α) κρυστάλλου SiO ₂ και (β) SiO ₂ υάλου	23
Εικόνα 2: Τυπική μεταβολή όγκου ή ενθαλπίας κατά την ψύξη ενός τήγματος που είναι ικανό να σχηματίσει ύαλο	24
Εικόνα 3: (a) δύο τετράεδρα Q₄ με ένα κοινό ιόν γεφυρωτικού οξυγόνου, μαζί με ένα μόριο Na2O. (b) και τα δύο τετράεδρα είναι Q₃ και το καθένα έχει ένα μη γεφυρωτικό ιόν οξυγόνου, καθώς ο δεσμός Si-O-Si διακόπτεται με την προσθήκη Na₂O	28
Εικόνα 4 : Βιοενεργότητα συστάσεων στο σύστημα SiO ₂ -Na ₂ O-CaO (6% κ.β. P_2O_5) και όρια βιοενεργούς αντίδρασης	31
Εικόνα 5 : Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διαπερατότητας (ΤΕΜ) που δείχνει ίνες κολλαγόνου και κρυστάλλους βιολογικού απατίτη που έχουν σχηματιστεί στην επιφάνεια του απατίτη του εμφυτεύματος υαλοκεραμικού Cerabone® A-W	33
Εικόνα 6: Επιφανειακές αντιδράσεις σχηματισμού ΗΑ στη βιοενεργή ύαλο 45S5	34
Εικόνα 7: Μεταβλητές που ελέγχονται κατά τη διαδικασία παραγωγής υαλοκεραμικών	36
Εικόνα 8: Ελεγχόμενη κρυστάλλωση σε ύαλους για την παραγωγή υαλοκεραμικών: (α) πυρηνοποίηση των κρυσταλλιτών σε ένα γυαλί και (β) οι κρύσταλλοι αναπτύσσονται και συναντούν τα όρια των κόκκων	37
Εικόνα 9: Ελεγχόμενη κρυστάλλωση σε ύαλους για την παραγωγή υαλοκεραμικών από σκόνη γυαλιού (glass frit) (α) συμπιεσμένη σκόνη γυαλιού, (β) αρχική κρυστάλλωση, (γ) τελική μορφή υαλοκεραμικού από glass frit	37
εικονα 10: Διαγραμμα θερμοκρασιας – χρονού και τα στασια παρασκευής υαλοκεραμικών	39
εικόνα 10: Διαγραμμα θερμοκρασιας – χρονού και τα στασία παρασκευής υαλοκεραμικών Εικόνα 11: Ομάδες Δοντιών	39 50
εικόνα 10: Διαγραμμα θερμοκρασιας – χρονού και τα στασια παρασκευης υαλοκεραμικών Εικόνα 11: Ομάδες Δοντιών Εικόνα 12: Δομικά χαρακτηριστικά του δοντιού	39 50 50
Εικόνα 10: Διαγραμμα θερμοκρασιας – χρονού και τα στασια παρασκευης υαλοκεραμικών Εικόνα 11: Ομάδες Δοντιών Εικόνα 12: Δομικά χαρακτηριστικά του δοντιού Εικόνα 13: Σύγκριση δοντιού με εμφύτευμα	39 50 50 53
Εικόνα 10: Διαγραμμα θερμοκρασιας – χρονού και τα στασια παρασκευης υαλοκεραμικών Εικόνα 11: Ομάδες Δοντιών Εικόνα 12: Δομικά χαρακτηριστικά του δοντιού Εικόνα 13: Σύγκριση δοντιού με εμφύτευμα Εικόνα 14. Επιτυχημένος σχεδιασμός ενός υλικού	39 50 50 53 65
 Εικόνα 10: Διαγραμμα θερμοκρασιας – χρονού και τα στασια παρασκευης υαλοκεραμικών Εικόνα 11: Ομάδες Δοντιών Εικόνα 12: Δομικά χαρακτηριστικά του δοντιού Εικόνα 13: Σύγκριση δοντιού με εμφύτευμα Εικόνα 14. Επιτυχημένος σχεδιασμός ενός υλικού Εικόνα 15. Αποτελέσματα κλινικής εφαρμογής της υάλου 1d η οποία τοποθετήθηκε στο οστούν της γνάθου μετά από εγχείρηση κυστεκτομής (Τα αποτελέσματα αυτά μας παραχωρήθηκαν ευγενικά από τον καθηγητή Dilshat Tulyaganov) 	39 50 53 65
Εικόνα 10: Διαγραμμα θερμοκρασιας – χρονού και τα στασια παρασκευης υαλοκεραμικών Εικόνα 11: Ομάδες Δοντιών Εικόνα 12: Δομικά χαρακτηριστικά του δοντιού Εικόνα 13: Σύγκριση δοντιού με εμφύτευμα Εικόνα 14. Επιτυχημένος σχεδιασμός ενός υλικού Εικόνα 15. Αποτελέσματα κλινικής εφαρμογής της υάλου 1d η οποία τοποθετήθηκε στο οστούν της γνάθου μετά από εγχείρηση κυστεκτομής (Τα αποτελέσματα αυτά μας παραχωρήθηκαν ευγενικά από τον καθηγητή Dilshat Tulyaganov) Εικόνα 16 : Διαδικασία «απανθράκωσης»	 39 50 50 53 65 66 71
Εικόνα 10: Διαγραμμα θερμοκρασίας – χρονού και τα στασία παρασκεύης υαλοκεραμικών Εικόνα 11: Ομάδες Δοντιών Εικόνα 12: Δομικά χαρακτηριστικά του δοντιού Εικόνα 13: Σύγκριση δοντιού με εμφύτευμα Εικόνα 14. Επιτυχημένος σχεδιασμός ενός υλικού Εικόνα 15. Αποτελέσματα κλινικής εφαρμογής της υάλου 1d η οποία τοποθετήθηκε στο οστούν της γνάθου μετά από εγχείρηση κυστεκτομής (Τα αποτελέσματα αυτά μας παραχωρήθηκαν ευγενικά από τον καθηγητή Dilshat Tulyaganov) Εικόνα 16 : Διαδικασία «απανθράκωσης» Εικόνα 17 : Σκόνη δειγμάτων πριν (α) και μετά την απανθράκωση(β). Στις εικόνες φαίνεται η διαφορά στον όγκο της σκόνης πριν και μετά το στάδιο της «απανθράκωσης»	 39 50 50 53 65 66 71 71
Εικόνα 10: Διαγραμμα θερμοκρασιας – χρονού και τα στασια παρασκευης υαλοκεραμικών Εικόνα 11: Ομάδες Δοντιών Εικόνα 12: Δομικά χαρακτηριστικά του δοντιού Εικόνα 13: Σύγκριση δοντιού με εμφύτευμα Εικόνα 14. Επιτυχημένος σχεδιασμός ενός υλικού Εικόνα 15. Αποτελέσματα κλινικής εφαρμογής της υάλου 1d η οποία τοποθετήθηκε στο οστούν της γνάθου μετά από εγχείρηση κυστεκτομής (Τα αποτελέσματα αυτά μας παραχωρήθηκαν ευγενικά από τον καθηγητή Dilshat Tulyaganov) Εικόνα 16 : Διαδικασία «απανθράκωσης» Εικόνα 17 : Σκόνη δειγμάτων πριν (α) και μετά την απανθράκωση(β). Στις εικόνες φαίνεται η διαφορά στον όγκο της σκόνης πριν και μετά το στάδιο της «απανθράκωσης» Εικόνα 18 : (α) Πλανητικός μύλος ο οποίος χρησιμοποιήθηκε για τη διαδικασία άλεσης, (β) και (γ) δοχείο τοποθέτησης σκόνης	 39 50 50 53 65 66 71 71 71 72
Εικόνα 10: Διαγραμμα θερμοκρασιας – χρονού και τα στασια παρασκευης υαλοκεραμικών Εικόνα 11: Ομάδες Δοντιών Εικόνα 13: Σύγκριση δοντιού με εμφύτευμα Εικόνα 13: Σύγκριση δοντιού με εμφύτευμα Εικόνα 14. Επιτυχημένος σχεδιασμός ενός υλικού Εικόνα 15. Αποτελέσματα κλινικής εφαρμογής της υάλου 1d η οποία τοποθετήθηκε στο οστούν της γνάθου μετά από εγχείρηση κυστεκτομής (Τα αποτελέσματα αυτά μας παραχωρήθηκαν ευγενικά από τον καθηγητή Dilshat Tulyaganov) Εικόνα 16 : Διαδικασία «απανθράκωσης» Εικόνα 17 : Σκόνη δειγμάτων πριν (α) και μετά την απανθράκωση(β). Στις εικόνες φαίνεται η διαφορά στον όγκο της σκόνης πριν και μετά το στάδιο της «απανθράκωσης» Εικόνα 18 : (α) Πλανητικός μύλος ο οποίος χρησιμοποιήθηκε για τη διαδικασία άλεσης, (β) και (γ) δοχείο τοποθέτησης σκόνης	 39 50 50 53 65 66 71 71 72 73

Εικόνα 21 : (α) Υαλόθραυσμα πριν την άλεση, (β) Το δείγμα μετά τη διαδικασία άλεσης σε μορφή σκόνης	74
Εικόνα 22: (α) , (β) Διαδικασία χύτευσης συμπαγούς μορφής υάλου (γ) τοποθέτηση της μπρούτζινης πλάκας με την ποσότητα τήγματος σε φούρνο στους 650 °C για 1 ώρα- διαδικασία ανόπτησης (δ) ύαλος σε bulk μορφή μετά την ανόπτηση	74
Εικόνα 23: (α) Πειραματική διάταξη διασταλόμετρου, (β) και (γ) τοποθέτηση δείγματος στην ειδική υποδοχή	75
Εικόνα 24 : Πειραματική διάταξη διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC)	76
Εικόνα 25 : (α) Ειδική πρέσα (Alto, Italy), (β) τοποθέτηση σκόνης υάλου σε ειδική μεταλλική μήτρα, (γ) δοκίμιο σε μορφή παραλληλεπίπεδης μπάρας πριν την πυροσυσσωμάτωση (δ) τελικές διαστάσεις δοκιμίου πριν την πυροσυσσωμάτωση	77
Εικόνα 26 : Οι μπάρες κατά την εισαγωγή τους στο φούρνο πριν τη διαδικασία πυροσυσσωμάτωσης	78
Εικόνα 27 : Παραλληλεπίδες μπάρες μετά τη διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης	78
Εικόνα 28 : Πειραματική διάταξη περίθλασης ακτίνων-Χ	79
<mark>Εικόνα 29:</mark> (α) Χημική προσβολή (etching) σε διάλυμα υδροφθόριου (HF) 2%, (β) Πειραματική διάταξη επιμεράλλωσης (γ) Πειραματική διάταξη SEM/EDX	80
Εικόνα 30 : (α) Υαλοκεραμικό δοκίμιο τοποθετημένο σε ζυγό ακριβείας πριν την εμβάπτιση σε νερό, (β) Υαλοκεραμικό δοκίμιο εμβαπτισμένο σε νερό	81
Εικόνα 31 : Δοκιμασία κάμψης τριών σημείων- Στιγμιότυπα από την ψαθυρή θραύση των υαλοκεραμικών δοκιμίων	82
Εικόνα 32 : (α) Διαδικασία σκληρομέτρησης, (β) Παρατήρηση αποτυπώματος με οπτικό μικροσκόπιο (γ) Σχηματική αναπαράσταση σκληρομέτρησης	83
Εικόνα 33 : Αποτύπωμα και διάδοση ρωγμών στο υαλοκεραμικό υλικό, μετά την σκληρομέτρηση σε οπτικό μικροσκόπιο	84
<mark>Εικόνα 34:</mark> Θερμική ανάλυση, διασταλομετρία υάλου 1d με βήμα 5 K/min	86
Εικόνα 35: DSC σκόνης υαλοθραύσματος υάλου 1d	87
<mark>Εικόνα 36:</mark> Οι ευθείες γραμμικής συσχέτισης των σημείων για την 1 ^η και 2 ^η καμπύλη κρυστάλλωσης για βήματα από 5-25°C/min	88
<mark>Εικόνα 37:</mark> Εξώθερμη κορυφή κρυστάλλωσης Τρ₁για βήμα 5 K/min και υπολογισμός του Δ <i>Τ</i>	88
<mark>Εικόνα 38:</mark> Περιθλασιόγραφημα ακτίνων-Χ για 800° 850° και 900°	89
Εικόνα 39: Παρατήρηση μικροδομής υαλοκεραμικού υλικού 1d με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης-στοιχειακή ανάλυση (SEM/EDX). Οι κρύσταλλοι διοψίτη συμβολίζονται με d, ενώ του γουολαστονίτη με w	90
Εικόνα 40: Πυκνότητα των δειγμάτων σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης (οι κόκκινες γραμμές δηλώνουν τη σταθερή απόκλιση)	92

Εικόνα 41: Συρρίκνωση των δειγμάτων σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης (οι κόκκινες γραμμές δηλώνουν τη σταθερή απόκλιση)	92
<mark>Εικόνα 42:</mark> Διάγραμμα δύναμης - μετατόπισης κεφαλής από την κάμψη 3 σημείων για το δείγμα των 850 °C	93
Εικόνα 43: Αντοχή σε κάμψη των δειγμάτων σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης (οι κόκκινες γραμμές δηλώνουν τη σταθερή απόκλιση)	93
Εικόνα 44: Μέτρο ελαστικότητας των δειγμάτων σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης (οι κόκκινες γραμμές δηλώνουν τη σταθερή απόκλιση)	94
Εικόνα 45: Σκληρότητα των δειγμάτων σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης (οι κόκκινες γραμμές δηλώνουν τη σταθερή απόκλιση)	94
<mark>Εικόνα 46 : (α</mark>) Palmqvist crack, (β) Median crack	95
Εικόνα 47: Συντελεστής δυσθραυστότητας των δειγμάτων σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης (οι κόκκινες γραμμές δηλώνουν τη σταθερή απόκλιση)	96
Εικόνα 48: Μεταβολές της τιμής του pH του διαλύματος SBF με την πάροδο των 7, 14, 21, 60 και 90 ημερών	97
<mark>Εικόνα 49:</mark> Περιθλασιογράφημα ακτίνων Χ, μετά από παραμονή στο SBF για 0, 7, 14, 21, 60 και 90 ημέρες	98
<mark>Εικόνα 50:</mark> Παρατήρηση σχηματισμού βιοενεργής επιφάνειας μετά από παραμονή στο SBF για 7(α), 14(β), 21(γ), 60(δ) και 90 (ε) ημέρες	99

Κατάλογος πινάκων

Πίνακας 1: Ανάπτυξη των πρώτων σημαντικών εμφυτευμάτων	14
Πίνακας 2: Συστάσεις διαφόρων υάλων σε (mol%)	30
Πίνακας 3: Σύγκριση μηχανικών ιδιοτήτων βιοενεργών υάλων σε σχέση με τα οστά	32
Πίνακας 4: Συστάσεις διαφόρων βιοενεργών υαλοκεραμικών σε κατά βάρος % περιεκτικότητα	41
Πίνακας 5 : Σύγκριση μηχανικών ιδιοτήτων των εμπορικών βιοενεργών υαλοκεραμικών με τα οστά	42
Πίνακας 6: Μηχανικές ιδιότητες υδροξυαπατίτη	45
Πίνακας 7: Εταιρίες παραγωγής οδοντικών υαλοκεραμικών προϊόντων	57
Πίνακας 8 : Αναλογίες των συστάσεων που χρησιμοποιήθηκαν για την σύνθεση της υάλου	67
Πίνακας 9 : Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν σε μορφή κόνεων για την παρασκευή της υάλου	70
Πίνακας 10: Συγκεντρώσεις ιόντων (mM) στο SBF σε σύγκριση με το πλάσμα του αίματος	88
Πίνακας 11: Αντιδραστήρια για την παρασκευή SBF	88
Πίνακας 12: Αποτελέσματα θερμικής ανάλυσης DSC για ρυθμούς από 5-25 K/min	90
Πίνακας 13: Τιμές εκθέτη Avrami και ενεργειών ενεργοποίησης	91
Πίνακας 14: Φυσικές και μηχανικές ιδιότητες των υαλοκεραμικών δοκιμίων	94
Πίνακας 15 : Εξισώσεις για τον υπολογισμό τις δυσθραυστότητας	99

Ι. *ΕΙΣΑΓΩΓΗ*

- 1. ΒΙΟΫΛΙΚΑ
- 1.1 Ιστορική αναδρομή
- 1.2 Μηχανικές απαιτήσεις βιοϋλικών
- 1.3 Βιοσυμβατότητα
- 1.4 Κατηγορίες βιοϋλικών
- 2. ΒΙΟΕΝΕΡΓΕΣ ΥΑΛΟΙ ΚΑΙ ΥΑΛΟΚΕΡΑΜΙΚΑ
- **2.1** Υαλοι
- 2.2 Βιοενεργές ύαλοι
- 2.3 Υαλοκεραμικά
- 3. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΥΑΛΟΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΣΤΗΝ ΟΔΟΝΤΙΑΤΡΙΚΗ
- **3.1** Εισαγωγή
- 3.2 Ανατομία δοντιού
- 3.3 Οδοντικά εμφυτεύματα

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1. ΒΙΟΫΛΙΚΑ

Τα βιοϋλικά ανήκουν σε ένα ευρύ διεπιστημονικό πεδίο, όπου συναντώνται η βιολογία, η ιατρική, η επιστήμη των υλικών και η μηχανική. Βιοϋλικό είναι κάθε υλικό που έρχεται σε επαφή με τα βιολογικά συστήματα με σκοπό την, αποκατάσταση, βελτίωση ή αντικατάσταση ιστών, οργάνων ή λειτουργιών του σώματος. Τα τεχνητά υλικά που απλά βρίσκονται σε επαφή με το δέρμα, όπως ακουστικά, ρολόγια, φορέσιμα τεχνητά άκρα, δεν θεωρούνται βιοϋλικά επειδή δεν έρχονται σε επαφή με βιολογικά συστήματα, καθώς το δέρμα θεωρείται ως φράγμα με τον εξωτερικό κόσμο. Στην εποχή μας υπάρχει πληθώρα παραδειγμάτων χρήσης βιοϋλικών, όπως φακοί επαφής, καθετήρες, ράμματα, τεχνητά γόνατα, λάμες-βίδες καταγμάτων, στέντ, οδοντιατρικά εμφυτεύματα, κ.α. Η επιστήμη των βιοϋλικών μελετά τα βιοϋλικά και τις αλληλεπιδράσεις τους με το βιολογικό περιβάλλον (ανοσολογία, τοξικολογία, διαδικασίες επούλωσης) και περιλαμβάνει τη σύνθεση, τη βελτιστοποίηση, την επιφανειακή τροποποίηση, το χαρακτηρισμό και τις μηχανικές δοκιμές αυτών. Τα βιοϋλικά μαζί με την εξέλιξη της ιατρικής και της φαρμακολογίας έχουν συνεισφέρει στη βελτίωση της ποιότητας και του προσδόκιμου ζωής [1,2,3].

1.1 Ιστορική αναδρομή

Ενώ η επιστήμη των βιοϋλικών θεωρείται ένας νέος κλάδος, τα πρώτα βιοϋλικά χρονολογούνται πριν από χιλιάδες χρόνια. Οι αρχαιολόγοι έχουν ανακαλύψει τμήματα ανθρωπίνων σκελετών με μεταλλικά οδοντικά εμφυτεύματα που χρονολογούνται το 200 π.Χ. Επίσης, είναι γνωστό ότι οι Αιγύπτιοι χρησιμοποιούσαν λινά υφάσματα ως ράμματα. Το πρώτο επιτυχημένο εμφύτευμα ήταν κοντά στο 1900 όταν τοποθετήθηκαν για πρώτη φορά μεταλλικές λάμες και βίδες σε οστά. Όμως έσπαζαν επειδή ήταν λεπτές και δεν είχαν τον κατάλληλο μηχανικό σχεδιασμό. Τη δεκαετία του 1930 σχεδιάστηκαν καλύτερα βιοϋλικά χρησιμοποιώντας ανοξείδωτα κράματα χρωμίου. Μετά τον Β' Παγκόσμιο Πόλεμο, άρχισε η ραγδαία ανάπτυξη των βιοϋλικών, λόγω της αυξημένης διάθεσης συνθετικών υλικών που σχεδιάστηκαν κατά τη διάρκεια του πολέμου. Χρησιμοποιήθηκε ένας μεγάλος αριθμός από φυσικά πολυμερή, όπως καοτσούκ, κυτταρίνη, και τεχνητά σύνθετα υλικά, όπως πολυμερή του βινυλίου και πολυουρεθάνη για τεχνητή καρδιά και καθετήρες. Οι Ιάπωνες κατά τη διάρκεια του Β' Παγκοσμίου Πολέμου χρησιμοποίησαν τη σιλικόνη για την αύξηση της μαστικής μάζας των γυναικών. Στις δεκαετίες του 1950 και 1960 χρησιμοποιήθηκαν τα πολυμερή στην ιατρική για την αντικατάσταση αιμοφόρων αγγείων και καρδιακών βαλβίδων. Δύο δεκαετίες μετά τον Β' Παγκόσμιο Πόλεμο, πραγματοποιήθηκε η πρώτη επιτυχής αρθροπλαστική ισχίου (μεταλλικά βιοϋλικά), χρησιμοποιήθηκαν μηχανήματα αιμοκάθαρσης (φυσικό πολυμερές – κυταρρίνη) και αγγειακά μοσχεύματα. Η επιτυχία αυτών των συσκευών οφειλόταν στην εξέλιξη των υλικών, στις καλύτερες χειρουργικές τεχνικές, συμπεριλαμβάνοντας τη σωστή αποστείρωση

και παρακολούθηση των ασθενών. Επίσης η καλύτερη γνώση βιολογίας, και ειδικότερα στη βιοσυμβατότητα, είχε θετικό αντίκτυπο στην επιστήμη των βιοϋλικών. Αν και τις πρώτες δεκαετίες μετά τον Β' Παγκόσμιο Πόλεμο χρησιμοποιήθηκε οποιοδήποτε υλικό σε έκτακτες περιπτώσεις, η λειτουργία των βιοϋλικών αναγνωρίστηκε και αναπτύχθηκαν διεθνή πρωτόκολλα αυστηρών δοκιμών πριν την εμφύτευση. Σήμερα, τα βιοϋλικά κατέχουν ένα σημαντικό μερίδιο της ιατροφαρμακευτικής βιομηχανίας και οι δαπάνες στις ΗΠΑ ανέρχονται σε περισσότερα από 9 δισεκατομμύρια δολάρια [4,5].

Χρονιά	Ερευνητές	Εμφυτεύματα				
1886	H. Hansmann	Επιμεταλλωμένος χάλυβας με νικέλιο για λάμες καταγμάτων				
1912	W.D. Sherman	Κράματα βαναδίου για λάμες καταγμάτων (μικρότερη συγκέντρωση τάσεων και διάβρωση)				
1931	M.N. Smith- Petersen	Πρώτη συσκευή για σταθεροποίηση κατάγματος μηριαίας κεφαλής από ανοξείδωτο χάλυβα				
1938	P. Wiles	Πρώτη ολική αρθροπλαστική ισχίου				
1940- 1946	J. R. Judet, M.J. Dorzee, A. Franceschetti	Πρώτη χρήση πλαστικών ΡΜΜΑ στην αντικατάσταση ισχίου. Πρώτη χρήση ακριλικών ΡΜΜΑ στην αντικατάσταση κερατοειδούς				
1947	J. Coton	Τιτάνιο και κράματα τιτανίου ως βιοϋλικά				
1952	A.B. Boorhees, A. Jaretzta	Πρώτη επιτυχημένη αντικατάσταση αιμοφόρου αγγείου φτιαγμένο από ύφασμα				
1958	J. Charnley	Πρώτη χρήση ακριλικού οστικού «τσιμέντου» στην ολική αρθροπλαστική ισχίου				
1960	A. Starr, M.L. Edwards	Πρώτες εμπορικές τεχνητές καρδιακές βαλβίδες				
1970	W.J. Kolff	Πρώτη ολική αντικατάσταση καρδίας				

Πίνακας 1: Ανάπτυξη των πρώτων σημαντικών εμφυτευμάτων.

1.1.1 Τρείς γενιές βιοϋλικών

Κατά το διάστημα των τελευταίων 50 ετών, έχουν υπάρξει διάφορα στάδια στην ανάπτυξη των βιοϋλικών. Η πρώτη γενιά των βιοϋλικών ξεκίνησε το 1950 και αποτελούνταν από αδρανή υλικά ή υλικά που δεν αντιδρούσαν με τον οργανισμό, με σκοπό να μην υπάρχει ο κίνδυνος τοξικής αντίδρασης. Επίσης χαρακτηριστικό των υλικών αυτών ήταν η βιοανοχή (biotolerance, bioacceptance), δηλαδή η ικανότητά τους να γίνονται ανεκτά από τον οργανισμό, χωρίς απαραίτητα να συνδέονται χημικά με τους ιστούς (bioinert), και να ικανοποιούν κυρίως μηχανικές ανάγκες [4,6].

Παραδείγματα 1^{ης} γενιάς βιοϋλικών:

- Μεταλλικά (ανοξείδωτος χάλυβας και κοβάλτιο, τιτάνιο και κράματα τιτανίου).
- Κεραμικά (αλούμινα και ζιρκονία).
- Πολυμερή (καοτσούκ, ακρυλικές ρυτίνες).

Στη δεύτερη γενεά βιοϋλικών (1960-1990) τα υλικά που χρησιμοποιούνται είναι περισσότερο βιοενεργά (bioactive) και αποδεκτά από τον οργανισμό, γι' αυτό ονομάστηκαν «φαρμακευτικής τάξης». Τα υλικά αυτά έχουν την ικανότητα να αλληλεπιδρούν με το βιολογικό περιβάλλον με σκοπό να ενισχύσουν τη βιολογική αντίδραση και να αναπτύξουν δεσμούς μεταξύ της επιφανείας τους και των ιστών. Ως στόχο έχουν τη μόνιμη αποκατάσταση της βλάβης και να είναι είτε βιοαπορροφήσιμα είτε βιοενεργά. Στην κατηγορία αυτή συμπεριλαμβάνονται τα χειρουργικά ράμματα, πλέγματα κ.ά. Παρ' όλα αυτά, για τα περισσότερα προσθετικά υλικά δεν επιτεύχθηκε η πλήρης βιοαπορροφησιμότητα και απαιτείται τις περισσότερες φορές η αντικατάστασή τους, συνήθως μετά την παρέλευση δεκαετίας. Αν και αυτά τα υλικά έχουν καλύτερη ανάπτυξη και δεν είναι τοξικά, δεν γίνονται απόλυτα αποδεκτά από τους ιστούς [6].

Παραδείγματα 2^{ης} γενιάς βιοϋλικών:

- Μεταλλικά (κανένα μέταλλο δεν είναι βιοενεργό, αλλά τροποποιήθηκε η επιφάνειά του με κεραμική επικάλυψη ώστε να αποκτήσει βιοενεργότητα).
- Κεραμικά (βιοενεργές ύαλοι, υαλοκεραμικά και φωσφορικό ασβέστιο).
- Πολυμερή (σύνθετα και φυσικά, πολυγλυκολίδιο PGA, πολυλακτίδιο PLA).

Η τρίτη γενεά βιοϋλικών, η οποία άρχισε να αναπτύσσεται μετά το 2000, στοχεύει στην παραγωγή υβριδικών υλικών τα οποία πρέπει, όχι μόνο να είναι συμβατά, αλλά και να συνεργάζονται καλύτερα με τους ιστούς στην περιοχή της εμφύτευσης. Είναι βιοενεργά και ταυτόχρονα βιοαπορροφήσιμα υλικά, που αποτελούνται κυρίως από τρισδιάστατες πορώδες δομές που μπορούν να φιλοξενήσουν βλαστοκύταρα και αυξητικούς παράγοντες (growth factor), σχηματίζοντας έτσι το υλικό το οποίο θα συνεργάζεται σε μοριακό επίπεδο με το περιβάλλον του χώρου εμφύτευσης και θα ενεργοποιεί την αναγέννηση ιστών.

1.2 Μηχανικές απαιτήσεις βιοϋλικών

Κάθε βιοϋλικό έχει τις δικές του απαιτήσεις σε μηχανική αντοχή και απόδοση, που προέρχονται από την ανάγκη για την άσκηση της φυσιολογικής λειτουργίας σύμφωνης με τις φυσικές (bulk) ιδιότητες του υλικού. Αυτές οι απαιτήσεις μπορούν να χωριστούν σε τρείς κατηγορίες:

α) Μηχανική απόδοση, π.χ. μια αρθροπλαστική ισχίου πρέπει να είναι άκαμπτη, ενώ μια τεχνητή βαλβίδα καρδίας πρέπει να είναι ελαστική.

β) Μηχανική αντοχή (ανθεκτικότητα), π.χ. ένας καθετήρας πρέπει να είναι λειτουργικός για 3 μέρες ενώ μια λάμα για κάταγμα χρειάζεται να παραμείνει στο οστό για 6 μήνες ή περισσότερο.

γ) Φυσικές ιδιότητες, π.χ. μια μεμβράνη αιμοκάθαρσης έχει συγκεκριμένη διαπερατότητα, η κοτύλη στο κύπελλο που χρησιμοποιείται σε μια αρθροπλαστική ισχίου πρέπει να έχει υψηλή ολισθηρότητα και οι φακοί επαφής έχουν διαφορετικές απαιτήσεις δείκτη διάθλασης [3].

Οι μηχανικές ιδιότητες, όπως η αντοχή και η ακαμψία, είναι πολύ σημαντικές γιατί θα πρέπει να ταιριάζουν με τις ιδιότητες του ιστού που πρόκειται να αντικατασταθεί. Οι ιστοί μπορεί να εμφανίζουν διαφορετικές μηχανικές ιδιότητες σε διαφορετικές κατευθύνσεις

(ανισοτροπία), που αυτό σημαίνει ότι οι μηχανικές απαιτήσεις σε μια συγκεκριμένη θέση μπορεί να είναι πολύπλοκες και πρέπει να λαμβάνονται υπόψη για την επιλογή ενός βιοϋλικού. Επίσης, οι ιδιότητες μετά από κόπωση είναι σημαντικές γιατί πολλά εμφυτεύματα θα πρέπει να αντέχουν επαναλαμβανόμενο φορτίο για αρκετό διάστημα (για ολόκληρη ζωή). Οι μηχανικές ιδιότητες των βιοϋλικών επηρεάζονται επίσης σε μεγάλο βαθμό από τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά. Η κρυσταλλικότητα και οι θερμικές μεταβάσεις, όπως το σημείο τήξης αποτελούν τις φυσικές ιδιότητες της κύριας μάζας. Επιπλέον, η χημική σύσταση μπορεί επίσης να καθορίσει τις ιδιότητες αυτές και εξαρτάται από τους χημικούς δεσμούς στο υλικό [7].

1.3 Βιοσυμβατότητα

Τα βιοϋλικά πρέπει να γίνονται αποδεκτά από τον οργανισμό και να μην απορρίπτονται από αυτόν. Δεν είναι απλά αδρανή υλικά, αλλά πρέπει να συνδέονται άμεσα με το βιολογικό περιβάλλον και να αντιδρούν χημικά, βιοχημικά και βιολογικά με τους ιστούς και τα υγρά του μικρο-περιβάλλοντος του σώματος. Η επιτυχία της εισαγωγής ενός βιοϋλικού στο σώμα εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως τις ιδιότητες του υλικού, το σχεδιασμό, τη βιοσυμβατότητα, και φυσικά την τεχνική εισαγωγής που χρησιμοποιήθηκε, την κατάσταση του ασθενούς και τις δραστηριότητές του. Σημαντικοί παράγοντες πιθανής αστοχίας υλικών που μπορούν να ληφθούν υπόψη στα βιοϋλικά, αλλά όχι στα τεχνητά υλικά γενικότερα, είναι η επίθεση του ανοσοποιητικού συστήματος του σώματος στο εμφύτευμα-βιοϋλικό, η πρόκληση τοξικότητας, οι αλλεργιογόνες αντιδράσεις, μέχρι και η δημιουργία καρκινικών κυττάρων. Συνεπώς, η βιοσυμβατότητα θεωρείται αναγκαία ιδιότητα των βιοϋλικών. Η βιοσυμβατότητα είναι η ικανότητα ενός βιοϋλικού να επιτελεί την επιθυμητή λειτουργία του σε σχέση με μια ιατρική θεραπεία χωρίς να προκαλεί οποιαδήποτε ανεπιθύμητα τοπικά ή συστημικά αποτελέσματα στον αποδέκτη αυτής της θεραπείας, αλλά δημιουργώντας την καταλληλότερη ωφέλιμη κυτταρική ή ιστική απόκριση σε αυτή την ειδική κατάσταση και τη βελτιστοποίηση της απόδοσης της θεραπείας. Ο έλεγχος της βιοσυμβατότητας γίνεται αρχικά με in vitro δοκιμές που προσομοιάζουν το περιβάλλον του σώματος, και αν είναι επιτυχείς ακολουθούν in vivo δοκιμές σε ζώα και αργότερα οι κλινικές δοκιμές σε ανθρώπους [2,8].

Ανάλογα με την αλληλεπίδρασή του με τους ιστούς, ένα βιοϋλικό μπορεί να ανήκει σε μια από τις τρείς κατηγορίες βιοϋλικών:

- Βιοαδρανή. Ονομάζονται τα υλικά τα οποία, μετά την εισαγωγή τους στον οργανισμό, προκαλούν από ελάχιστη έως καθόλου αλληλεπίδραση με τους περιβάλλοντες ιστούς.
- Βιοαπορροφήσιμα. Ονομάζονται τα υλικά τα οποία, μετά την εισαγωγή τους στον ανθρώπινο οργανισμό, αρχίζουν με αργούς ρυθμούς να διαλύονται και να απορροφώνται από τον οργανισμό έως ότου αντικατασταθούν από αναπτυσσόμενους ιστούς.
- Βιοενεργά. Ονομάζονται τα υλικά τα οποία, αφού εισαχθούν στον οργανισμό, αλληλεπιδρούν με το περιβάλουν τους και με τους μαλακούς ιστούς [7].

Οι επιφανειακές ιδιότητες του βιοϋλικού είναι πολύ σημαντικές γιατί καθορίζουν την προσρόφηση των πρωτεϊνών, οι οποίες με τη σειρά τους επηρεάζουν τη βιολογική απόκρισή του. Πολλές τεχνικές επεξεργασίας έχουν αναπτυχθεί για να μεταβάλουν τις επιφανειακές φυσικές ή χημικές ιδιότητες χωρίς να επηρεάζεται το υπόλοιπο υλικό, έτσι ώστε να βελτιώνεται η ενσωμάτωσή του στο συγκεκριμένο περιβάλλον στο οποίο ενσωματώνεται, χωρίς να αλλάζουν οι μηχανικές ιδιότητές του.

1.4 Κατηγορίες βιοϋλικών

Τα βιοϋλικά μπορούν να ταξινομηθούν σε τέσσερεις κύριες κατηγορίες υλικών οι οποίες είναι :

- Μεταλλικά,
- Κεραμικά,
- Πολυμερικά,
- Σύνθετα βιοϋλικά.

1.4.1 Μεταλλικά βιοϋλικά

Τα μέταλλα χρησιμοποιούνται ως βιοϋλικά χάρη στις άριστες μηχανικές τους ιδιότητες. Έχουν διάταξη μέγιστης συμπύκνωσης με αποτέλεσμα το υψηλό ειδικό βάρος και τα υψηλά σημεία τήξης, οδηγώντας σε ένα στερεό που μπορεί να παραμορφώνεται πλαστικά [2].

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. 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 σε in vivo περιβάλλον, προκαλώντας την καθαυτή αποσύνθεση του εμφυτεύματος που το αποδυναμώνει, αλλά και βλαβερή επίδραση των προϊόντων της διάβρωσης στους περιβάλλοντες ιστούς και όργανα. Μερικά μέταλλα χρησιμοποιούνται ως παθητικά υποκατάστατα για σκληρούς ιστούς, όπως στην ολική αρθροπλαστική ισχίου και γονάτου, 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 στη διάβρωση. Μερικά μεταλλικά κράματα χρησιμοποιούνται με πιο ενεργό ρόλο σε συσκευές, όπως οι αγγειακές ενδοπροθέσεις (stents), ορθοδοντικά τόξα και κοχλιακά εμφυτεύματα [9].

1.4.2 Κεραμικά βιοϋλικά

Ο όρος κεραμικά αναφέρεται σε θερμικά κατεργασμένα υλικά τα οποία προέρχονται, όχι όμως αποκλειστικά, από αργιλικές πρώτες ύλες. Τα κεραμικά υλικά σήμερα καλύπτουν μεγάλο εύρος εφαρμογών στην ιατρική. Τα βασικά πλεονεκτήματα των κεραμικών έναντι των μετάλλων εστιάζονται στην αυξημένη αντίσταση στη διάβρωση, τη σχετικά χαμηλή πυκνότητα, στο υψηλό μέτρο ελαστικότητας και στην καλή αντοχή στη θλίψη. Τα μειονεκτήματα που εμφανίζουν σε σχέση με τα μεταλλικά υλικά σχετίζονται με τη μικρή αντοχή σε εφελκυσμό, την ευθραυστότητα, την εύκολη διάδοση των ρωγμών και τη μικρή αντοχή σε κόπωση. Τα κεραμικά υλικά είναι πυρίμαχα, πολυκρυσταλλικά, συνήθως ανόργανα, πυριτικά άλατα, μεταλλικά οξείδια, καρβίδια, και σουλφίδια. Οξείδια όπως Al₂O₃, MgO και SiO₂ περιέχουν τη δομή και τις ιδιότητες των κεραμικών υλικών είναι ο λόγος της ακτίνας και η ηλεκτραρνητικότητα μεταξύ των θετικών και αρνητικών ιόντων [9].

Τα κεραμικά έχουν χρησιμοποιηθεί από την ανθρωπότητα εδώ και πολλά χρόνια, αλλά η χρήση τους ήταν περιορισμένη σε λίγες παραδοσιακές εφαρμογές. Ωστόσο, τα τελευταία χρόνια, λόγω των καινοτόμων τεχνικών ανάπτυξής τους, τα κεραμικά έχουν οδηγηθεί και σε πιο εξελιγμένες χρήσεις. Μεγάλη σημασία έχει δοθεί στα κεραμικά ως υποψήφια για εμφυτεύφσιμα υλικά καθώς έχουν ελκυστικά χαρακτηριστικά για ορισμένες εφαρμογές, όπως στην οδοντιατρική για οδοντικά στέμματα, λόγω της χημικής τους αδράνειας στα σωματικά υγρά, της υψηλής αντοχής σε θλίψη, και φυσικά την καλή αισθητική τους. Στην ιατρική χρησιμοποιούνται για την πλήρωση οστικών ελλειμμάτων, για την εξ΄ολοκλήρου αντικατάσταση καρδιακών βαλβίδων και ως ενισχυτικά σε σύνθετα βιοϋλικά όπως τεχνητούς τένοντες και συνδέσμους. Τα κεραμικά που χρησιμοποιούνται ως εμφυτεύματα όσον αφορά στη βιοσυμβατότητά τους, μπορούν να ταξινομηθούν σε:

- μη-απορροφήσιμα (σχετικά αδρανή), π.χ. αλούμινα, ζιρκονία, νιτρίδιο του πυριτίου, άνθρακες,
- βιοενεργά π.χ. υαλοκεραμικά και υδροξυαπατίτης, και
- βιοαποικοδομήσιμα ή βιοαπορροφήσιμα, π.χ. φωσφορικά άλατα ασβέστιου και αργιλικά άλατα ασβεστίου [9,10].

1.4.3 Πολυμερικά βιοϋλικά

Πολυμερή χαρακτηρίζονται τα υλικά που αποτελούνται από πολύ μεγάλες μόριακές αλυσίδες ατόμων άνθρακα, στα οποία συνδέονται διάφορα άτομα ή ρίζες. Τα μακρομόρια αυτά αποτελούνται από ομάδες μονομερών, δηλαδή μικρότερες δομικές μονάδες, που επαναλαμβάνονται κατά μήκος της αλυσίδας, με αποτέλεσμα το μοριακό βάρος να είναι πολύ υψηλό υπερβαίνοντας κάποιες φορές το ένα εκατομμύριο. Οι αλυσίδες δεν είναι πάντα γραμμικές, αλλά συχνά μπορούν να διακλαδώνονται, να διασταυρώνονται ή να δικτυώνονται σχηματίζοντας τρισδιάστατες δομές. Αυτές οι διαμορφώσεις επιφέρουν αλλαγές στα φυσικά χαρακτηριστικά και τη συμπεριφορά του υλικού. Υπάρχουν αρκετές υποκατηγορίες πολυμερών, όπου η κάθε μια ενδέχεται να είναι κατάλληλη σε διαφορετικούς τύπους ιστών. Για παράδειγμα, τα ελαστομερή μπορούν να υποστούν σημαντική παραμόρφωση σε χαμηλα επίπεδα τάσεων και να επιστρέψουν στην αρχική τους διαμόρφωση, όταν αφαιρεθεί η τάση. Επομένως, τα ελαστομερή μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε καρδιαγγειακές εφαρμογές, όπου η ελαστικότητα αποτελεί μια σημαντική ιδιότητα. Άλλη κατηγορία πολυμερών είναι το υδροπηκτώματα (hydrogels), που απορροφούν νερό και διατηρούν μια ποσότητα αυτού μέσα στη δομή τους χωρίς να διαλύονται. Λόγω της μεγάλης περιεκτικότητας νερού τα υδροπηκτώματα έχουν μελετηθεί σε πολλές εφαρμογές στους μαλακούς ιστούς [1,4].

Τα πολυμερή είναι η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη κατηγορία βιοϋλικών. Τα πολυμερή που χρησιμοποιούνται ως βιοϋλικά είναι είτε φυσικά είτε τεχνητά. Τα φυσικά πολυμερή, που ανήκουν στην κατηγορία των βιομοριακών υλικών, παράγονται από βιολογικές διεργασίες, κατά κύριο λόγο, στο εξωκυττάριο υλικό των συνδετικών ιστών, όπως για παράδειγμα στους τένοντες, στο δέρμα, στα οστά, στα δόντια και στα αιμοφόρα αγγεία. Αντιπροσωπευτικά δείγματα είναι το κολλαγόνο, η ελαστίνη, το μετάξι, η κερατίνη, η ακτίνη και η μυοσίνη. Λειτουργικός τους ρόλος είναι η μηχανική στήριξη, η εξωτερική προστασία, η θερμική μόνωση, η συστολή και κινητικότητα, μπορεί όμως να έχουν και δομικό ρόλο. Η δομή και οι ιδιότητές τους παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον και, ως εκ τούτου, αξιοποιούνται και στα τεχνητά εμφυτεύματα στην προσπάθεια μίμησης των φυσικών βιολογικών δομών [11,12].

Αρκετά εκτεταμένη, ωστόσο, είναι και η χρήση των τεχνητών πολυμερών ως βιοϋλικών, κυρίως χάρη στην ικανότητά τους να μορφοποιούνται εύκολα και να αποκτούν διάφορες μορφές, όπως νήματα, ράβδοι, ιξώδη υγρά και υμένια. Τα συνθετικά πολυμερικά υλικά έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως σε ιατρικά υλικά μιας χρήσης, σε οδοντικά εμφυτεύματα, σε ορθοπεδικά εμφυτεύματα αρθρώσεων, σε κάψουλες φαρμάκων, σε ράμματα, σε αγγειακά μοσχεύματα, σε φακούς επαφής και σε πολλές άλλες εφαρμογές. Το κύρια πλεονεκτήματα των πολυμερικών υλικών σε σχέση με τα μεταλλικά και τα κεραμικά υλικά είναι ότι, μπορούν να παραχθούν με εύκολο τρόπο σε διάφορα σχήματα, έχουν ευκολία σε δευτερογενή επεξεργασία και έχουν φθηνό κόστος. Παρά το γεγονός, όμως, ότι κατασκευάζονται και μορφοποιούνται αρκετά εύκολα, υστερούν σε σχέση με άλλα βιοϋλικά στη συμπεριφορά τους μεσο-μακροπρόθεσμα. Οι κυριότερες κατηγορίες τεχνητών πολυμερών με εφαρμογή στα βιοϋλικά είναι το πολυαιθυλένιο, τα πολυαμίδια, ο πολυμεθακρυλικός μεθυλεστέρας, το πολυτετραφθοροαιθυλένιο και οι πολυουρεθάνες [12].

1.4.4 Σύνθετα βιοϋλικά

Τα σύνθετα υλικά είναι στερεά που εμπεριέχουν δύο ή περισσότερες φάσεις ή συστατικά σε μεγαλύτερη κλίμακα από ότι η ατομική, τα οποία συνδυάζονται για να επιτευχθούν ειδικές ιδιότητες και χαρακτηριστικά, που καθένα από τα συμμετέχοντα συστατικά δεν μπορεί από μόνο του να επιτύχει. Τα σύνθετα υλικά χαρακτηρίζονται από τη συνύπαρξη δύο τουλάχιστον μακροσκοπικά διακρινόμενων συστατικών, μήτρα και ενισχυτική φάση, με το συστατικό ενίσχυσης να προσδίδει στο υλικό βελτιωμένες μηχανικές, κυρίως, ιδιότητες. Οι ιδιότητές τους, όπως το μέτρο ελαστικότητας, έχει μεταβληθεί σημαντικά, σε σύγκριση με ένα αμιγές υλικό. Ενισχυμένα πλαστικά ή φυσικά υλικά όπως τα οστά, ανήκουν στην κατηγορία των σύνθετων υλικών. Τα πλεονεκτήματα που προσφέρουν τα σύνθετα υλικά, δίνουν την ικανότητα στους μηχανικούς να ασκούν σημαντικό έλεγχο επί των ιδιοτήτων τους. Έτσι, μπορούν να παραχθούν άκαμπτα, δυνατά αλλά ταυτόχρονα ελαφριά υλικά. Ως βιοϋλικά τα σύνθετα υλικά είναι σημαντικό όλα τους τα συστατικά να είναι βιοσυμβατά. Συγκεκριμένα, η διεπαφή μεταξύ των συστατικών τους δεν πρέπει να αποικοδομείται από το περιβάλλον του σώματος. Μερικές εφαρμογές των σύνθετων υλικών ως βιοϋλικών περιλαμβάνουν σύνθετα οδοντιατρικά γεμίσματα, ενισχυμένος μεθακρυλικός μεθυλεστέρας για χρήση ως οστικό τσιμέντο και ορθοπεδικά εμφυτεύματα με πορώδη επιφάνεια [2].

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] D. Williams: The Williams Dictionary of Biomaterials. Liverpool university Press 1999:IX-XI.

[2] J. Park, J. Bronzino: Biomaterials Principles and Applications. Boca Raton Florida CRC Press 2003:85-87.

[3] B. Ratner, A.S Hoffman, F. Schoen, and J. Lemons: Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine. 2nd Ed., Elsevier Academic Press 2004:284

[4] J. Temenoff, A. Mikos: BIOYΛΙΚΑ: Η Διεπαφή μεταξύ της Επιστήμης των Υλικών και της Βιολογίας. Utopia Press 2017.

[5] J. Park: Biomaterials Science and Engineering. New York Plenum Press 1984:93-97.

[6] Ι. Αναστασοπούλου, Β. Δρίτσα, Θ. Θεοφανίδης, Δ. Υφαντής, Κ. Υφαντής: Βιοϋλικά – Εφαρμογές. Σύνδεσμος Ελληνικών Ακαδημαϊκών Βιβλιοθηκών 2017.

[7] L. Hench: An Introduction to Bioceramics. 2nd Ed., Imperial College Press 1987.

[8] D. Williams: On the mechanisms of biocompatibility. Biomaterials 2008;29:2941–2953.

[9] J. Park, R. Lakes: Biomaterials an Introduction. 2nd Ed., New York Plenum Press 1992.

[10] L. Hench: Bioceramics: from concept to clinic. American Ceramic Society 1991;74:1487-1510.

[11] F. Silver: Biomaterials, Medical Devices & Tissue Engineering: An Integrated Approach. Chapman & Hall Press 1994.

[12] J. Bronzino: The Biomedical Engineering Handbook. 3rd Ed., CRC Press 2006.

2. ΒΙΟΕΝΕΡΓΕΣ ΥΑΛΟΙ ΚΑΙ ΥΑΛΟΚΕΡΑΜΙΚΑ

2.1 Ύαλοι

Αν και η πλειονότητα των βιομηχανικά χρησιμοποιούμενων στερεών υλικών είναι κρυσταλλικά υλικά, υπάρχουν πολλά σημαντικά στερεά στο χώρο των κεραμικών τα οποία δεν έχουν τη χαρακτηριστική περιοδικότητα της δομής των κρυσταλλικών στερεών. Τα υλικά αυτά ονομάζονται άμορφα ή υαλώδη άλλα η καταλληλότερη ονομασία τους είναι μηκρυσταλλικά υλικά. Η μεγαλύτερη ομάδα μη-κρυσταλλικών στερεών που έχουν τεχνολογική σημασία είναι οι ύαλοι (glasses). Οι ύαλοι, σε αντίθεση με τους κρυστάλλους, έχουν δομή στην όποια απουσιάζει η τάξη ευρείας έκτασης (long range order). Συγκεκριμένα, σε ένα κρυσταλλικό υλικό, η δομή του είναι αποτέλεσμα μιας κανονικής συμμετρικής και επαναλαμβανόμενης διευθέτησης των ατόμων ή μορίων του στις 3 διαστάσεις. Η κανονικότητα μιας δομής εκφράζεται με δύο τρόπους. Ο ένας είναι να υπάρχει τάξη ευρείας έκτασης, δηλαδή ότι η ίδια συμμετρική διάταξη των ατόμων πρέπει να υπάρχει τάξη περιορισμένης έκτασης (short range order), όπου τοπικά η διευθέτηση των ατόμων είναι συμμετρική και πάντοτε η ίδια, όμως η σχέση μεταξύ αυτών των τοπικών ομάδων ατόμων δεν έχει περιοδικότητα.



Εικόνα 1: Αναπαράσταση δομής (**α**) κρυστάλλου SiO₂ και (**β**) SiO₂ υάλου.

Η ιδιαιτερότητα της δομής των υάλων έχει σαν αποτέλεσμα αρκετές ιδιότητές τους, να είναι ενδιάμεσες αυτών των κρυσταλλικών στερεών και των υγρών. Έτσι, οι ύαλοι είναι ισότροπες όπως τα υγρά, αλλά δεν παρουσιάζουν ρευστότητα και έχουν μηχανικές ιδιότητες παρόμοιες με τα κρυσταλλικά στερεά, αλλά στερούνται καθορισμένου σημείου τήξης. Οι ύαλοι συνήθως παρασκευάζονται με ταχεία ψύξη τήγματος [1].

Μέχρι σήμερα έχουν δοκιμαστεί 74 στοιχεία για το σχηματισμό γυαλιού. Όμως το 99% κατά βάρος της συνολικής παραγωγής γυαλιού συνίσταται από τα τρία μεγάλα συστήματα που είναι:

(α) Σόδας (Na₂O) – Ασβεστίου (CaO) – Πυριτίας (SiO₂), (soda-lime-silica glasses), που είναι ο συνηθέστερος τύπου γύαλιου με σύσταση 15% Na₂O, 10% CaO, 75% SiO₂.

(β) Κρύσταλλα μολύβδου (PbO-SiO₂), (lead glasses), που έχουν συστάσεις που κυμαίνονται 30-70% SiO₂, 18-65% PbO, 5-20% Na₂O ή K₂O. Ονομάζονται κρύσταλλα λόγω της υψηλής τους οπτικής διαφάνειας και λάμψης που οφείλεται στον υψηλό δείκτη διάθλασής τους.

(γ) Μικρής διαστολής βοριοπυριτικό γυαλί (B_2O_3 -SiO_2-Na_2O-CaO), (borosilicate glasses), που είναι ύαλοι που το μεγαλύτερο περιεχόμενο οξείδιο είναι το SiO_2 60-80%, το υπόλοιπο είναι κυρίως B_2O_3 10-25% και περιέχουν επίσης 1-4% Al_2O_3 και 1-4% Na_2O . Έχουν χαμηλό συντελεστή θερμικής διαστολής και μεγάλη χημική ανθεκτικότητα [2].

2.1.1 Η υαλώδης μετάπτωση

Το τήγμα, το οποίο είναι ικανό να σχηματίζει γυαλί, διατηρεί τη δομή του σαν σε υγρή μορφή ως ένα υπερψυχθέν υγρό κάτω από το σημείο τήξης του κρυστάλλου, και μετασχηματίζεται σε ελαστικό γυαλί με επιπλέον ψύξη. Η συμπεριφορά μετασχηματισμού ενός τήγματος σε γυαλί απεικονίζεται στην Εικόνα 2.



Εικόνα 2: Τυπική μεταβολή όγκου ή ενθαλπίας κατά την ψύξη ενός τήγματος που είναι ικανό να σχηματίσει ύαλο.

Το σχήμα δείχνει μεταβολές στον όγκο ή στην ενθαλπία σε χαρακτηριστικές θερμοκρασίες όταν το τήγμα μετατρέπεται είτε σε κρυσταλλική κατάσταση είτε σχηματίζει ένα υπερψυγμένο τήγμα το οποίο μετατρέπεται σε ένα μη κρυσταλλικό στερεό, δηλαδή γυαλί. Ο μετασχηματισμός του γυαλιού πραγματοποιείται σε μια ορισμένη θερμοκρασία που ονομάζεται υαλώδης μετάπτωση ή αλλιώς θερμοκρασία υαλώσεως T_g. Αυτή η θερμοκρασία που ονομάζεται από τη σύσταση του γυαλιού, αλλά και από την ταχύτητα ψύξης, που όσο υψηλότερη είναι η ταχύτητα, τόσο μεγαλύτερη είναι η θερμοκρασία μετασχηματισμού. Ο μετασχηματισμός του γυαλιού είναι επομένως μια εξαρτώμενη από το χρόνο συμπεριφορά και η τιμή της T_g εξαρτάται από το θερμικό ιστορικό του γυαλιού. Κάτω από το T_g το γυαλί συμπεριφέρεται ως ελαστικό στερεό, γύρω από την T_g το γυαλί εμφανίζει ιξωδοελαστική συμπεριφορά και πάνω από την T_g, το γυαλί μαλακώνει και αρχίζει να συμπεριφέρεται ως ιξώδες υγρό. Η θερμοκρασία υαλώσεως είναι επομένως μια σημαντική παράμετρος για την επιλογή των πειραματικών συνθηκών στη θερμική επεξεργασία μιας συγκεκριμένης σύστασης [3].

Εάν το τήγμα κρυσταλλωθεί κατά την ψύξη, λαμβάνουν χώρα απότομες αλλαγές στις ιδιότητες, όταν δηλαδή ο κρύσταλλος με τάξη ευρείας έκτασης και περιοδικής διάταξης ατόμων σχηματίζεται στο σημείο τήξης T_m, ανεξάρτητα από τον ρυθμό ψύξης. Το σημείο τήξης των υάλων είναι η υψηλότερη θερμοκρασία στην οποία οι κρύσταλλοι μπορούν να βρίσκονται σε θερμοδυναμική ισορροπία με το τήγμα. Από κατασκευαστικής άποψης, υπάρχει πάντοτε ο κίνδυνος κρυστάλλωσης εάν το τήγμα υποστεί επεξεργασία κάτω από το σημείο τήξης. Η υψηλή τάση βιοενεργών γυαλιών να κρυσταλλώνονται σε θερμικές επεξεργασίες σε συνδυασμό με την αργή τήξη ή διάλυση των κρυστάλλων που τελικά σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της θέρμανσης, αμφισβητεί τον ακριβή προσδιορισμό της θερμοκρασίας τήξης τους. Έτσι, συχνά χρησιμοποιείται θερμική ανάλυση για να εκτιμηθεί το εύρος θερμοκρασιών στο οποίο τήκονται οι κρύσταλλοι [4].

Θεωρητικά, όλα τα υλικά μπορούν να παρασκευαστούν σαν ύαλοι με ταχεία ψύξη του τήγματός τους σε θερμοκρασία κατώτερη της Tg. Πολλά ανόργανα οξείδια υαλώνονται με σχετική ευκολία (όπως τα SiO₂, B₂O₃, P₂O₅) και σχηματίζουν ένα συνεχές ομοιοπολικό πλέγμα. Αυτά ονομάζονται υαλοσχηματιστές (glass formers). Άλλα οξείδια, όπως οι υαλοσχηματιστές υπό συνθήκη, (conditional glass formers) σχηματίζουν ομοιοπολικές υάλους, μόνο αν προστεθεί στο τήγμα τους κατάλληλη ποσότητα ενός υαλοσχηματιστή (π.χ. Ga₂O₃, InO₃, PbO₂). Τέλος, υπάρχουν και οξείδια (όπως SrO, CaO), τα οποία προκαλούν ιοντικές τροποποιήσεις του ομοιοπολικού πλέγματος των υάλων που σχηματίζουν τα οξείδια των δύο ανωτέρω ομάδων. Αυτά τα οξείδια ονομάζονται υαλοτροποποιητές (glass modifiers) [1].

2.1.2 Δομή και κριτήρια σχηματισμού υάλου

O Goldschmith (1926) ήταν από τους πρώτους που ανέπτυξε περιγραφές για τη δομή του γυαλιού, αλλά αυτή που επικράτησε τελικά ήταν το πρότυπο του Zachariazen. O Goldschmith στη θεωρία του καταλήγει ότι η ικανότητα των απλών οξειδίων να σχηματίσουν γυαλί σχετίζεται με το λόγο των ιοντικών τους ακτινών και αναφέρεται σε

τιμές λόγου μεταξύ 0.2-0.4. Αυτό, σε ιοντικά στερεά, συνεπάγεται την τετραεδρική κατανομή των τεσσάρων ανιόντων γύρω από κάθε κατιόν, επέκταση το οποίου είναι ότι τα γυαλιά έχουν δομές όμοιες με εκείνες των οξειδίων που περιέχουν τετραεδρικά πολύεδρα [2].

Ο Zachariasen βρήκε ότι οι ενεργειακές διαφορές μεταξύ γυαλιού και κρυστάλλου της ίδιας σύστασης είναι πολύ μικρές, ως εκ τούτου στο γυαλί οι ίδιες καταστάσεις δεσμών πρέπει να εμφανίζονται όπως στον κρύσταλλο, για παράδειγμα το τετράεδρο [SiO_y]. Ενώ στον κρύσταλλο αυτά τα τετράεδρα είναι διατεταγμένα τακτικά, στο γυαλί σχηματίζουν ένα τυχαίο δίκτυο. Με βάση τις σκέψεις του σχετικά με το τι τύποι δεσμών μπορούν να σχηματίσουν ένα δίκτυο, ο Zachariasen διατύπωσε τις ακόλουθες τέσσερις προϋποθέσεις για το σχηματισμό υάλων από οξείδιο:

α) Ο συντονισμένος αριθμός κατιόντων πρέπει να είναι μικρός.

β) Ένα ιόν οξυγόνου δεν μπορεί να είναι συνδεδεμένο με περισσότερα από δύο κατιόντα.

γ) Τα πολύεδρα οξυγόνου μοιράζονται μεταξύ τους μόνο τις γωνίες, όχι ακμές και πλευρές.

δ) Τουλάχιστον τρεις γωνίες σε κάθε πολύεδρο πρέπει να μοιράζονται με άλλο πολύεδρο.

Αυτές οι συνθήκες πληρούνται από τα οξείδια του τύπου R_2O_3 , RO_2 και R_2O_5 , που επιβεβαιώνεται από την εμφάνιση σε υαλώδη μορφή για παράδειγμα B_2O_3 , As_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 .

Ο σχηματισμός υάλων, όμως, μπορεί να γίνει όχι μόνο από ένα οξείδιο αλλά και από συστήματα που εμπεριέχουν διάφορα άλλα στοιχεία, όπως για παράδειγμα στα δυαδικά συστήματα R₂O − SiO₂ (όπου R = αλκάλιο). Η επίδραση ενός αλκαλικού οξειδίου μπορεί εύκολα να αναγνωριστεί εάν η μικρή περιοχή ΞSi−O−SiΞ εξαχθεί και προστεθεί Na₂O σε αυτή :

$$\equiv Si - O - Si \equiv + Na - O - Na \rightarrow \equiv Si - O \xrightarrow[Na]{Na} O - Si \equiv .$$

Κατά συνέπεια, η εισαγωγή του Na₂O έχει σαν συνέπεια μια σημαντική αλλαγή στη δομή του γυαλιού. Σε καθαρό γυαλί SiO₂, όλα τα ιόντα O²⁻ συνδέονται με δύο ιόντα Si⁴⁺. Δεδομένου ότι τα ιόντα O²⁻ αντιπροσωπεύουν γέφυρες μεταξύ γειτονικών ιόντων Si⁴⁺, καλούνται επίσης "γεφυρωτικά οξυγόνα" (bridging oxygens). Η ενσωμάτωση του Na₂O ανοίγει την κλειστή σύνδεση. Γειτονικά ιόντα Si⁴⁺ σχηματίζονται, για κάθε ένα από τα οποία ευρίσκεται ένα μεμονωμένα δεσμευμένο ιόν O²⁻, έτσι ώστε να μην υπάρχει πλέον άμεσος δεσμός μεταξύ τους. Λόγω των "σπασμένων" γεφυρών που εμφανίζονται, αυτά τα μεμονωμένα δεσμευμένο ιόντα O²⁻ ορίζονται ως "μη γεφυρωτικά οξυγόνα". Κάθε ίνα Ν⁴⁺ που εισάγεται παράγει ένα μη γεφυρωτικό οξυγόνο. Στην περίπτωση αυτών των γυαλιών, όταν πληρούται η κατάσταση του τρισδιάστατου δικτύου, το όριο σχηματισμού γυαλιού

επιτυγχάνεται όταν κάθε τετράεδρο SiO₂ μοιράζεται μόνο σε τρείς γωνίες, δηλαδή στη σύνθεση R_2O ·2SiO₂. Σε ακόμα μεγαλύτερο ποσοστό R_2O το τρισδιάστατο δίκτυο διαχωρίζεται για να διασπαστεί σε θεωρητικά άπειρες μακριές αλυσίδες. Επειδή, ωστόσο, είναι απίθανο η σύνδεση των τετράεδρων να είναι απόλυτα ομοιόμορφη, οι αλυσίδες θα είναι επίσης διασυνδεδεμένες μεταξύ τους, έτσι ώστε ο σχηματισμός υάλου να είναι ακόμα εφικτός μέχρι τη σύνθεση R_2O ·SiO₂, υποθέτοντας ότι δεν υπάρχουν άλλες συνθήκες που δρουν εναντία στο σχηματισμό. Σε ακόμη υψηλότερη περιεκτικότητα σε αλκάλια, οι αλυσίδες συνεχίζουν να διασπώνται, έως ότου τελικά, στην ένωση $2R_2O$ ·SiO₂ υπάρχουν απομονωμένα τετράεδρα τα οποία δεν έχουν πλέον καμία σύνδεση μεταξύ Si–O–Si γεφυρών. Σε αυτό το σημείο δεν συμβαίνει πλέον σχηματισμός γυαλιού.

Έτσι, η βάση του σχηματισμού γυαλιού είναι το δίκτυο. Τα κατιόντα που σχηματίζουν αυτό το είδος πολυεδρικού δικτύου ονομάζονται διαμορφωτές δικτύων (network formers), ενώ τα κατιόντα που καταστρέφουν ή μετασχηματίζουν το δίκτυο ονομάζονται τροποποιητές δικτύου (network modifiers). Οι διαμορφωτές δικτύου περιλαμβάνουν Si, Ge, B, As και P. Οι τροποποιητές δικτύου περιλαμβάνουν τα αλκάλια και τις αλκαλικές γαίες [5].

2.2 Βιοενεργές ύαλοι

Το Bioglass[®], γνωστό και ως 45S5 βιοενεργό γυαλί με σύσταση κ.β. 45% SiO₂, 6% P₂O₅, 24,5% Na₂O και 24,5% CaO ανακαλύφθηκε από τον Larry Hench μετά την πρόκληση που του απέστειλε ο Αμερικάνικός στρατός να αναπτύξει ένα υλικό που θα γέμιζε κενά στα οστά (bone grafts) και που δεν θα απορρίπτονταν από το σώμα. Το 1969 ανακαλύφθηκαν συγκεκριμένες συστάσεις υάλων και μερικώς κρυσταλλωμένων υαλοκεραμικών στο σύστημα Na2-CaO-P2O5-SiO2, οι οποίες σχημάτιζαν ισχυρό δεσμό με το ζωντανό οστό. Αυτή η συμπεριφορά βιοενεργοής δέσμευσης ήταν διαφορετική με την μέχρι τότε συμπεριφορά άλλων εμφυτευμάτων (όπως ο ανοξείδωτος χάλυβας, ο πολυμεθακρυλικός μεθυλεστέρας και η αλούμινα), που προκαλούν το σχηματισμό μιας λεπτής ινώδους κάψουλας που απομονώνει το υλικό από το οστό. Αναλύσεις με περίθλαση ακτινών Χ έδειξαν ότι όταν αυτές οι ύαλοι εμφυτεύονταν in vivo ή παρέμεναν σε προσομοιωμένο υγρό του σώματος (SBF), δημιουργούσαν στην επιφάνειά τους στρώμα κρυσταλλικού υδροξυαπατίτη. Επιπρόσθετα, μετρήσεις με ηλεκτρονική μικροσκοπία διαπερατότητας (ΤΕΜ) έδειξαν ότι υπήρχε φυσιολογικός αριθμός οστικών κυττάρων (οστεοβλαστών) στη διεπιφάνεια οστούεμφυτεύματος 6 εβδομάδες μετά από την εμφύτευσή του. Οι οστεοβλάστες παρήγαγαν ίνες κολλαγόνου που ενσωματώνονταν στο αναπτυσσόμενο στρώμα υδροξυαπατίτη. Άλλα in vitro πειράματα σε διαλύματα που περιείχαν ιόντα φωσφόρου και ασβεστίου, έδειξαν ότι το στρώμα υδροξυαπατίτη που είχε σχηματιστεί στο εμφύτευμα οφειλόταν στην ετερογενή πυρηνοποίηση και ανάπτυξη κρυσταλλικού υδροξυαπατίτη χρησιμοποιώντας ιόντα τόσο από την ύαλο όσο και από το διάλυμα. Η μηχανική αντοχή της διεπιφάνειας οστού – εμφυτεύματος ήταν αρκετά υψηλή και όταν υποβαλλόταν σε φορτίσεις, επερχόταν θραύση αρχικά στο οστό ή στην ύαλο και πολύ αργότερα στη διεπιφάνειά τους. Ο Larry Hench, μετά από ανάλυση διαφόρων τύπων χημικών δεσμών έδειξε ότι αυτή η ισχυρή μηχανική προσκόλληση του βιοενεργού γυαλιού με το οστό οφειλόταν στους καρβοξυλικούς δεσμούς ομάδων ινιδίων κολλαγόνου με θέσεις ασβεστίου και φωσφορικού άλατος σε κρυστάλλους υδροξυαπατίτη. Τέτοιου είδους δεσμοί είναι αντίστοιχοι με τους ανόργανους-οργανικούς δεσμούς που υπάρχουν στο οστό [6].

Η πρώτη επιτυχημένη χειρουργική χρήση του Bioglass[®] ήταν στην αντικατάσταση οστών στο μεσαίο αυτί ως θεραπεία για την απώλεια ακοής. Η κύρια εφαρμογή του Bioglass[®] είναι σαν γέμισμα σε κενά οστών για ορθοπεδικές και οδοντιατρικές εφαρμογές. Και στις δυο περιπτώσεις, το Bioglass[®] χρησιμοποιείται για την αναγέννηση και την επούλωση οστών. Στην οδοντιατρική χρησιμοποιείται κυρίως σε περιοδοντικά ελαττώματα, συνήθως στη γνάθο και γύρω από τη ρίζα των δοντιών, στην πλήρωση οστικών ελαττωμάτων πριν από την τοποθέτηση οδοντικών εμφυτευμάτων, στην ανακατασκευή σμάλτου, σε επιστρώσεις εμφυτευμάτων τιτανίου και σε οδοντόπαστες για τη βελτίωση της υπερευαισθησίας των δοντιών [7].

2.2.1 Δομή βιοενεργών υάλων

Όταν ένα γυαλί εμπεριέχει άλλα συστατικά πέρα της πυριτίας, όπως στα βιοενεργά γυαλιά, η δομή του δικτύου τροποποιείται, δηλαδή το δίκτυο διακόπτεται (Εικ. 3). Κάποια από τα άτομα οξυγόνου δεν σχηματίζουν πλέον δεσμό με δύο άτομα πυριτίας, και αυτά λέγονται "μη γεφυρωτικά οξυγόνα" (NBOs). Τα NBOs σπάνε τους δεσμούς μεταξύ των κόμβων στο δίκτυο (δηλαδή μερικά τετράερδρα δεν είναι συνδεδεμένα μεταξύ τους), και η κατανομή του μεγέθους του δακτυλίου θα αλλάξει επίσης, καθώς οι τροποποιητές δικτύου εισάγονται στις δομές.



Εικόνα 3: (a) Δύο τετράεδρα Q_4 με ένα κοινό ιόν γεφυρωτικού οξυγόνου, μαζί με ένα μόριο Na₂O. (b) και τα δύο τετράεδρα είναι Q_3 και το καθένα έχει ένα μη γεφυρωτικό ιόν οξυγόνου, καθώς ο δεσμός Si-O-Si διακόπτεται με την προσθήκη Na₂O.

Η κατανομή των NBO's επάνω στις τετραεδρικές δομικές μονάδες χαρακτηρίζεται από την ποσότητα που υποδηλώνεται ως Qn, (το n αναφέρεται στον αριθμό των γεφυρωμένων ατόμων οξυγόνου στο τετράεδρο) οπότε το Q₃ αντιπροσωπεύει ένα τετράεδρο με ένα NBO, τα Q₂ έχουν δύο NBOs και ούτω καθεξής. Ένας άλλος τρόπος για να χαρακτηριστεί αυτό είναι από την άποψη της συνδεσιμότητας του δικτύου (NC), η οποία μετρά τον μέσο όρο

των γεφυρωτικών οξυγόνων σε κάθε τετράεδρο. Επομένως, το διοξείδιο του πυριτίου έχει τιμή NC τέσσερα και μια δομή που περιλαμβάνει αλυσίδες τετραεδρών θα έχει τιμή NC δύο. Επειδή η συνδεσιμότητα δικτύου (NC) είναι μια μέση ποσότητα, καλύπτει μερικές πραγματικές διακυμάνσεις στην κατανομή των NBO, αλλά παρ 'όλα αυτά, το NC έχει βρεθεί ότι είναι χρήσιμο στην πρόβλεψη ορισμένων ιδιοτήτων, ιδιαίτερα της βιοενεργότητας.

Τα βιοενεργά γυαλιά που προέρχονται από τήγμα περιέχουν σημαντικές ποσότητες τροποποιητών π.χ. η σύνθεση του Bioglass[®] είναι (σε mol%) 24.35 Na₂O, 26.9 CaO, 2.57 P_2O_5 και 46.1 SiO₂. Ο αριθμός συντονισμού (coordination number) του φωσφόρου στο γυαλί είναι τέσσερα και βρίσκεται σε τετραεδρικό περιβάλλον, όπως το πυρίτιο. Αυτό έχει νόημα, καθώς το φωσφορικό άλας μπορεί επίσης να σχηματίσει ένα υαλώδες δίκτυο. Λόγω της ποσότητας Na και Ca σε αυτά τα γυαλιά, υπάρχει μεγάλη συγκέντρωση NBOs. Ο αριθμός τους είναι πολύ μεγάλος για να διανεμηθεί απλά σε ένα τετράεδρο και έτσι οι δομές περιέχουν μονάδες Q_3 , Q_2 , Q_1 και Q_0 . Τα τετραεδρικά PO₄ είναι ιδιαίτερα επιρρεπή στο να έχουν τέσσερα NBOs, και όταν το κάνουν, ονομάζονται ορθοφωσφορικές μονάδες. Αυτές οι δομικές μονάδες, μαζί με τις αντίστοιχες SiO4, πιστεύεται ότι παίζουν σημαντικό ρόλο στη βιοδραστικότητα των γυαλιών. Όσο περισσότερα NBOs υπάρχουν σε ένα γυαλί, τόσο πιο αποπολυμερισμένο (depolymerized) γίνεται το τετραεδρικό του δίκτυο. Τα βιοενεργά γυαλιά τείνουν να είναι αρκετά αποπολυμερισμένα (διαδικασία μετατροπής ενός πολυμερούς σε μονομερές), για παράδειγμα βαθμός αποπολυμερισμού που αντιστοιχεί σε ΝC περίπου δύο, είναι βέλτιστος για τη βιοενεργότητα (μεγαλύτερο NC οδηγεί σε μειωμένη βιοενεργότητα). Αυτό σχετίζεται με το σχηματισμό του στρώματος υδροξυαπατίτη στην επιφάνεια του γυαλιού, το οποίο απαιτεί τη (μερική) διάλυση της δομής και έτσι διευκολύνεται όταν η δομή δεν πολυμερίζεται πλήρως, επειδή χρειάζεται να σπάσουν λιγότεροι δεσμοί Si-O-Si. Συνδεσιμότητα δικτύου (NC) που ισούται με 2 αντιστοιχεί, κατά μέσον όρο, σε μια δομή που περιέχει τετράεδρα στα οποία κάθε τετράεδρο συνδέεται μόνο με δύο άλλα τετράεδρα, με άλλα λόγια, αντιπροσωπεύει μια δομή η οποία είναι επαρκώς αποπολυμερισμένη ή "τεμαχισμένη", για να προάγει τον σχηματισμό υδροξυαπατίτη [8].

2.2.2 Συστάσεις βιοενεργών υάλων

Τα βασικά συστατικά στα περισσότερα βιοενεργά γυαλιά είναι SiO₂, Na₂O, CaO και P₂O₅ (στον Πίνακα 2 φαίνονται οι συστάσεις ανά mol διαφόρων βιοενεργών υάλων με συνθέσεις που ερευνήθηκαν για τις επιφανειακές αντιδράσεις τους).

Ονομασία	SiO ₂	Na₂O	CaO	CaF ₂	P ₂ O ₅	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
45S5.4F	46.1	24.4	16.2	10.8	2.6	0	0
4555	46.1	24.4	26.9	0	2.6	0	0
#1(S63.5P6)	65.7	15	15.5	0	2.6	0.4	0.6
#9(S53P4)	53.9	22.6	21.8	0	1.7	0	0
#10(S45P7)	46.6	24.1	24.4	0	3	1.8	0
52S4.6	52.1	21.5	23.8	0	2.6	0	0
55S4.3	55.1	20.1	22.2	0	2.6	0	0
60S3.8	60.1	17.7	19.6	0	2.6	0	0
42SF	42.1	26.3	17.4	11.6	2.6	0	0
46SF	46.1	24.4	16.14	10.76	2.6	0	0
49SF	49.1	23	15.18	10.12	2.6	0	0
52SF	52.1	21.5	14.28	9.52	2.6	0	0
55SF	55.1	20.1	13.32	8.88	2.6	0	0
60SF	60.1	17.7	11.76	7.84	2.6	0	0

Πίνακας 2: Συστάσεις διαφόρων υάλων (σε mol%).

Ο Hench με τους συναδέλφους του μελέτησαν διάφορες υάλους με βάση αυτό το σύστημα των τεσσάρων συστατικών με σταθερό ποσοστό 6% κατά βάρος P₂O₅. Η εικόνα 4 καθορίζει τα όρια βιοενεργών δεσμών των διαφόρων συνθέσεων. Στην περιοχή Α τα γυαλιά είναι βιοενεργά και συνδέονται με τα οστά. Στη μέση αυτής της περιοχής υπάρχει μια μικρότερη περιοχή (διακεκομμένη γραμμή), εντός της οποίας συμβαίνουν και δεσμοί με μαλακούς ιστούς. Τα γυαλιά στην περιοχή Β συμπεριφέρονται ως σχεδόν αδρανή και όταν εμφυτεύονται σχηματίζουν γύρω τους ινώδη κάψουλα που απομονώνει το υλικό από τους ιστούς και τα οστά. Οι συνθέσεις στην περιοχή C απορροφούνται εντός 10 έως 30 ημερών από την εμφύτευσή τους. Στην περιοχή D οι συνθέσεις δεν είναι τεχνικά εφικτές γιατί εμπεριέχουν συστάσεις που με πολύ μικρή περιέκτηκότητα SiO2 και είτε δεν μπορεί να σχηματιστεί υαλώδες δίκτυο (glass network) είτε κρύσταλλοι. Το όριο μεταξύ της περιοχής Α και C εξαρτάται από την αναλογία επιφάνειας του γυαλιού προς τον όγκο του ιστού, καθώς και τη σύνθεση γυαλιού. Ύαλοι σε μορφή σκόνης απορροφούνται πιο γρήγορα απ' ότι τα bulk εμφυτεύματα. Η μερική υποκατάσταση του CaO από CaF2 δεν μεταβάλλει σημαντικά τη συμπεριφορά σύνδεσης με το οστό. Η προσθήκη φθορίου, ωστόσο, μειώνει το ρυθμό διάλυσης και επηρεάζει τη θέση του ορίου των περιοχών Α-С [9].


Υποκαταστάσεις MgO για CaO ή K₂O για Na₂O έχουν επίσης μικρή επίδραση στη σύνδεση με το οστό. Το B₂O₃ και το Al₂O₃ έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί σε βιοενεργά γυαλιά για να τροποποιήσουν τα ποσοστά επιφανειακής αντίδρασης. Η αλούμινα είναι ιδιαίτερα σημαντική για τον έλεγχο της αντοχής του γυαλιού και των χαρακτηριστικών τήξης και διαμόρφωσής του. Ωστόσο, είναι αποδεδειγμένο ότι το Al₂O₃, σε αντίθεση με το B₂O₃, μπορεί να αναστείλει τη σύνδεση με το οστό. Η ποσότητα αλούμινας που είναι ανεκτή εξαρτάται από τη σύνθεση γυαλιού, αλλά είναι γενικά της τάξης του 1,0-1,5% κατά βάρος. Περισσότερη αλούμινα μπορεί να προστεθεί σε γυαλί με υψηλή βιοενεργότητα. Τα όρια της περιοχής A συρρικνώνονται καθώς αυξάνεται το ποσοστό του Al₂O₃. Το ίδιο αποτέλεσμα συμβαίνει και για άλλα πολυσθενή κατιόντα, όπως το Ta₂O₅. Προσθήκες με περισσότερο από 1,5-3% πολυσθενών ιόντων συνήθως καθιστούν το γυαλί ανενεργό [9,10].

To P₂O₅ αρχικά θεωρούνταν πως ήταν απαραίτητο για να είναι μια ύαλος βιοενεργή, αλλά αργότερα αποδείχθηκε ότι ύαλοι και υαλοκεραμικά χωρίς φωσφορικό άλας στα οποία το φωσφορικό άλας δεσμεύεται σε μια σχετικά αδιάλυτη φάση απατίτη, είναι βιοενεργά. Ο ρόλος του φωσφορικού άλατος στο γυαλί φαίνεται να βοηθά μόνο στην πυρηνοποίηση της φάσης φωσφορικού ασβεστίου στην επιφάνεια, αλλά δεν είναι κρίσιμο συστατικό επειδή η επιφάνεια απορροφά ιόντα ασβεστίου και φωσφόρου από το διάλυμα [9].

2.2.3 Μηχανικές ιδιότητες βιοενεργών υάλων

Η βιοενεργή ύαλος 45S5 και γενικά οι βιοενεργές ύαλοι έχουν φτωχές μηχανικές ιδιότητες σε σχέση με τα οστά, που σημαίνει ότι δεν μπορούν να εμφυτευτούν σε σημεία του σώματος όπου υποβάλλονται σε μεγάλα φορτία. Έτσι δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν μόνες τους για να αναγεννήσουν πλήρους πάχους οστικά ελαττώματα-κενά και χρειάζεται

μεταλλική στερέωση η όποια θα δέχεται το φορτίο. Έτσι, λοιπόν, οι βιοενεργές ύαλοι, και άλλα βιοενεργά κεραμικά χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές (πλήρωσης κενών ή ελαττωμάτων) όπου περιβάλλονται από οστό. Παρόλα αυτά, μπορούν να ενσωματωθούν σε σύνθετες δομές, ικριώματα ή ίνες για να βελτιώσουν τις μηχανικές ιδιότητες και να αυξήσουν την ταχύτητα σχηματισμού βιο-μιμητικού απατίτη, μετά την εμφύτευση [11].

Υλικό	Μέτρο Young (GPa)	Αντοχή στη θλίψη (MPa)	Αντοχή στην κάμψη (MPa)	Δυσθραυστότητα K _{1c} (MPa m ^{-1/2})
Ύαλος 45S5	30 - 50	500	40 - 60	0.5 - 1
Συμπαγές οστό	6 – 20	100 - 180	50 – 193	2 - 12
Σπογγώδες οστό	0.1 - 0.5	2 – 12	10 - 20	-

Πίνακας 3: Σύγκριση μηχανικών ιδιοτήτων βιοενεργών υάλων σε σχέση με τα οστά

2.2.4 Μηχανισμός σχηματισμού υδροξυαπατίτη σε βιοενεργές ύαλους και υαλοκεραμικά

Όλες οι βιοενεργές ύαλοι και βιοενεργά υαλοκεραμικά είναι γνωστό ότι μπορούν να συνδεθούν με τα ζωντανά οστά μέσω ενός στρώματος απατίτη που σχηματίζεται στην επιφάνεια των οστών. Αυτό το στρώμα απατίτη μπορεί να δημιουργηθεί στις επιφάνειες των βιοενεργών υαλοκεραμικών και υάλων, ακόμα και στο ακύτταρο υγρό προσομοίωσης σωματικών υγρών (SBF – simulated body fluid) που περιέχει συγκεντρώσεις ιόντων παρόμοιες με αυτές του πλάσματος του αίματος. Αυτή η επιφάνεια απατίτη που σχηματίζεται στις υάλους είναι ο ανθρακικός υδροξυαπατίτης (HCA) και παρουσιάζει αναλογία Ca/P= 1,67. Τα δομικά χαρακτηριστικά και τα χαρακτηριστικά της σύνθεσης αυτής της επιφάνειας είναι παρόμοια με αυτά του απατίτη που σχηματίζεται στα οστά. Έτσι, οστεογόνα κύτταρα και οστεοβλάστες μπορούν να πολλαπλασιαστούν, να διαφοροποιηθούν πάνω στην επιφάνεια αυτή και να παράγουν φυσικό υδροξυαπατίτη (ΗΑ) και κολλαγόνο. Σύντομα, αυτός ο βιολογικός, πλέον, απατίτης καταλαμβάνει όλη την επιφάνεια της ύαλου και έρχεται σε άμεση επαφή με τον επιφανειακό απατίτη του οστού. Έτσι, όταν συμβαίνει αυτό, σχηματίζεται ισχυρός δεσμός μεταξύ του απατίτη του οστού και του απατίτη της επιφάνειας του εμφυτεύματος [12].



Εικόνα 5 : Ηλεκτρονική μικροσκοπία διαπερατότητας (ΤΕΜ) που δείχνει ίνες κολλαγόνου και κρυστάλλους βιολογικού απατίτη που έχουν σχηματιστεί στην επιφάνεια του απατίτη του εμφυτεύματος υαλοκεραμικού Cerabone® A-W.

Η διαδικασία με την οποία συμβαίνει αυτή η αντίδραση μπορεί να διαχωριστεί σε 12 στάδια. Τα πρώτα 5, σχετίζονται με την απόκριση του εμφυτεύματος στο περιβάλλον εντός του σώματος και εμφανίζονται ταχέως στην επιφάνεια του υλικού. Τα στάδια αντίδρασης 6-10 περιγράφουν λεπτομερώς την αντίδραση του σώματος στην ενσωμάτωση του εμφυτεύματος και τη διαδικασία ενσωμάτωσης με τα οστά. Αυτά τα στάδια συμβαίνουν σε κλίμακα αρκετών εβδομάδων ή μηνών. Τα στάδια περιγράφονται ως εξής:

 Τα ιόντα αλκαλίων (π.χ. Νa⁺ και Ca₂⁺) στην επιφάνεια του υάλου ανταλλάσσονται ταχέως με ιόντα υδρογόνου από τα περιβάλλοντα σωματικά υγρά. Η αντίδραση παρακάτω δείχνει αυτή τη διαδικασία, η οποία προκαλεί την υδρόλυση ομάδων πυριτίας. Καθώς συμβαίνει αυτό, το pH του διαλύματος αυξάνεται.

$$Si-O-Na^+ + H^+ + OH^- \rightarrow Si-OH^+ + Na^+ (aq) + OH^-$$

2. Λόγω της αύξησης της συγκέντρωσης των υδροξυλίων (OH) στην επιφάνεια (αποτέλεσμα του σταδίου 1), συμβαίνει διάλυση του δικτύου πυριτίας, όπως φαίνεται από το σπάσιμο των δεσμών Si−O−Si. Το διαλυτό οξείδιο του πυριτίου μετασχηματίζεται στη μορφή των Si(OH)₄ και Si−OH που ονομάζονται σιλανόλες, στη διεπιφάνεια της υάλου με το βιολογικό υγρό. Η αντίδραση σε αυτό το στάδιο είναι η εξής:

Si−O−Si +
$$H_2O$$
→ Si−OH + OH−Si

3. Οι ομάδες σιλανόλης στην επιφάνεια του υλικού συμπυκνώνονται και επαναπολυμερίζονται για να σχηματίσουν ένα στρώμα υδροπηκτώματος πυριτίας (silica gel) στην επιφάνεια της υάλου. Ως αποτέλεσμα των πρώτων σταδίων, η επιφάνεια έχει πολύ μικρή αλκαλική περιεκτικότητα. Η αντίδραση συμπύκνωσης φαίνεται παρακάτω:

$$Si-OH + Si-OH \rightarrow Si-O-Si$$

- 4. Ιόντα Ca^{2+} και PO_4^{3-} συγκεντρώνονται στο πλούσιο σε πυριτία στρώμα (που δημιουργήθηκε στο βήμα 3) τόσο από τα περιβαλλόμενα σωματικά υγρά όσο και από την ύαλο. Αυτό δημιουργεί ένα άμορφο στρώμα αποτελούμενο κυρίως από CaO-P₂O₅ πάνω από το στρώμα της πυριτίας.
- 5. Εισαγωγή ιόντων OH⁻, CO₃²⁻ ή F⁻ στο στρώμα CaO-P₂O₅ (οπου δημιουργήθηκε στο σταδιο 4) από τα σωματικά υγρά έχει ως αποτέλεσμα αυτό να περνάει από την άμορφη στην κρυσταλλική φάση. Αυτό το στρώμα ονομάζεται ανθρακικό υποκατεστημένος υδροξυαπατίτης (HCA).
- 6. Αυξητικοί παράγοντες προσροφόνται στην επιφάνεια του βιοενεργού γυαλιού λόγω των δομικών και χημικών ομοιοτήτων του με τον βιολογικό υδροξυαπατίτη.



Εικόνα 6: Επιφανειακές αντιδράσεις σχηματισμού ΗΑ στη βιοενεργή ύαλο 45S5.

- 7. Οι προσροφημένοι αυξητικοί παράγοντες προκαλούν την ενεργοποίηση των μακροφάγων M2. Τα μακροφάγα M2 προάγουν την επούλωση πληγών και ξεκινούν την «μετανάστευση» των προγονικών κυττάρων στην περιοχή τραυματισμού. Αντίθετα, τα μακροφάγα M1 ενεργοποιούνται όταν εμφυτεύεται ένα μη βιοσυμβατό υλικό, προκαλώντας φλεγμονώδη απόκριση.
- 8. Με την ενεργοποίηση των M2 μακροφάγων, τα μεσεγχυματικά βλαστοκύτταρα και τα οστεοπρογονικά κύτταρα μεταναστεύουν στην επιφάνεια του γυαλιού και προσκολλώνται στο στρώμα του HCA.
- Τα βλαστοκύτταρα και τα οστεοπρογονικά κύτταρα στην επιφάνεια του HCA διαφοροποιούνται ώστε να γίνουν οστεογόνα κύτταρα, που υπάρχουν στον οστικό ιστό, ιδιαίτερα τους οστεοβλάστες.
- Οι διαφοροποιημένοι οστεοβλάστες δημιουργούν και εναποθέτουν συστατικά εξωκυττάριας μήτρας (ECM), κυρίως κολλαγόνο τύπου Ι, που είναι το κύριο πρωτεϊνικό συστατικό του οστού.
- 11. Το κολλαγόνο ορυκτοποιείται, όπως συμβαίνει κανονικά σε φυσικό οστό. Οι κρύσταλλοι υδροξυαπατίτη σχηματίζουν μια στρωματοποιημένη δομή με το εναποτιθέμενο κολλαγόνο στην επιφάνεια του εμφυτεύματος.
- 12. Μετά από αυτές τις αντιδράσεις, η ανάπτυξη των οστών συνεχίζεται καθώς τα νεοσύστατα κύτταρα συνεχίζουν να λειτουργούν και να διευκολύνουν την ανάπτυξη και την επισκευή των ιστών. Η εμφυτευμένη βιοενεργή ύαλος συνεχίζει να μετατρέπεται στο νέο υλικό εξωκυττάριας μήτρας (ECM) [13,14,15].

2.3 Υαλοκεραμικά

Ο όρος υαλικεραμικά αναφέρεται σε ένα υλικό το οποίο συνδυάζει τα χαρακτηριστικά δύο τύπων υλικών (κεραμικά και υάλους) για να παράγει ένα ακόμα καλύτερο υλικό. Ανακαλύφθηκαν μόλις στις αρχές του 1960 από τον S.D. Stookey. Τα υαλοκεραμικά έχουν μια άμορφη φάση και μια ή περισσότερες κρυσταλλικές φάσεις και παράγονται με τη μέθοδο της ελεγχόμενης κρυστάλλωσης, σε αντίθεση με τις ύαλους όπου η κρυστάλλωση δεν είναι επιθυμητή. Τα υαλοκεραμικά έχουν συνήθως 30% με 90% [m/m] κρυσταλλικότητα και μπορούν να έχουν ενδιαφέρουσες ιδιότητες, όπως μηδενικό πορώδες, υψηλή αντοχή, σκληρότητα, διαύγεια ή αδιαφάνεια, χαμηλό ή ακόμα και αρνητικό δείκτη θερμικής διαστολής, σταθερότητα σε υψηλή θερμοκρασία, φθορισμό, μορφοποιητική ικανότητα, σιδηρομαγνητισμό, υψηλή χημική αντοχή, βιοσυμβατότητα, βιοενεργότητα και αγωγιμότητα ιόντων. Αυτές οι ιδιότητες μπορούν να προσαρμοστούν με τον έλεγχο της βασικής σύνθεσης του γυαλιού και με ελεγχόμενη θερμική επεξεργασία/κρυστάλλωση του αρχικού γυαλιού από το οποίο προέρχονται. Με λίγα λόγια τα υαλοκεραμικά έχουν μηχανικές ιδιότητες που είναι παρόμοιες με αυτές των κεραμικών και ταυτόχρονα μπορούν να διατηρούν ορισμένες ιδιότητες των γυαλιών.



Εικόνα 7: Μεταβλητές που ελέγχονται κατά τη διαδικασία παραγωγής υαλοκεραμικών.

Τα υαλοκεραμικά παράγονται ως επί το πλείστον σε δύο στάδια: Πρώτον, ένα γυαλί σχηματίζεται από μια διαδικασία κατασκευής γυαλιού. Το γυαλί ψύχεται και στη συνέχεια θερμαίνεται ξανά σε ένα δεύτερο βήμα. Σε αυτή τη θερμική επεξεργασία το γυαλί κρυσταλλώνεται εν μέρει. Στις περισσότερες περιπτώσεις, παράγοντες πυρηνοποίησης προστίθενται στη βασική σύνθεση του υαλοκεραμικού. Αυτοί οι παράγοντες πυρηνοποίησης βοηθούν και ελέγχουν τη διαδικασία κρυστάλλωσης. Στο τέλος της διαδικασίας, ένα μέρος της αρχικής υάλου παραμένει στο υλικό που είναι ουσιαστικά ένα μίγμα υάλου και πολυκρυσταλλικού υλικού [16].

2.3.1 Μέθοδοι σχηματισμού υαλοκεραμικών

Υπάρχουν 2 μέθοδοι ελεγχόμενης κρυστάλλωσης για σχηματισμό υαλοκεραμικών, κι στις δύο, οξείδια, όπως το SiO₂, το CaO, το P₂O₅, το Na₂O ή οι χημικές ενώσεις τους, ζυγίζονται και αναμιγνύονται. Στη συνέχεια, συνήθως τήκονται σε χωνευτήριο πλατίνας στους 1300-1450°C ανάλογα με τη σύνθεση. Η πρώτη περιλαμβάνει τον έλεγχο της δημιουργίας πυρήνων (πυρηνοποίηση) και κρυστάλλωσης στο «εσωτερικό» του γυαλιού, όπου μετά τη χύτευση της υάλου σε bulk μορφή σε καλούπια γραφίτη ή χάλυβα, ακολουθεί ανόπτηση στους 450-550°C και θερμική επεξεργασία για ελεγχόμενη κρυστάλλωση. Στη μέθοδο της εσωτερικής κρυστάλλωσης, απαιτούνται κέντρα ή θέσεις πυρηνοποίησης, από τα οποία θα αρχίζει η διαδικασία κρυστάλλωσης. Αυτές οι θέσεις σχηματίζονται από χημικές ενώσεις που προστίθενται στο αρχικό γυαλί. Οι χημικές ενώσεις, που ονομάζονται παράγοντες πυρηνοποίησης, επιταχύνουν τη διαδικασία κρυστάλλωσης. Αυτές οι ουσίες σχηματίζουν μια κρυσταλλική φάση, ένα ξένο υπόστρωμα, πάνω στο οποίο αναπτύσσεται η κρυσταλλική φάση. Αυτό το φαινόμενο φαίνεται στην εικόνα 8.



Εικόνα 8: Ελεγχόμενη κρυστάλλωση σε ύαλους για την παραγωγή υαλοκεραμικών: (α) πυρηνοποίηση των κρυσταλλιτών σε ένα γυαλί και (β) οι κρύσταλλοι αναπτύσσονται και συναντούν τα όρια των κόκκων.

Στη δεύτερη μέθοδο, ο έλεγχος κρυστάλλωσης γίνεται στην επιφάνεια του γυαλιού. Σε αυτή τη μέθοδο το παραχθέν αρχικό τήγμα γυαλιού ψύχεται στο νερό και σχηματίζεται γυαλί μορφής glass-frit, όπου αφού στεγνώσει άμεσα (για να αποφευχθεί τυχόν διάβρωση από το νερό) αλέθεται σε μορφή σε μορφή σκόνης. Αφού η σκόνη συμπιεστεί, ακολουθεί η διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης για να κρυσταλλωθεί. Σε αυτή τη μέθοδο, η επιφάνεια των κόκκων της σκόνης του γυαλιού ενεργοποιείται για την παραγωγή κρυστάλλων. Στη συνέχεια, οι κρύσταλλοι αναπτύσσονται προς τα μέσα από την επιφάνεια των σωματιδίων γυαλιού (εικόνα 9) [17].



Εικόνα 9: Ελεγχόμενη κρυστάλλωση σε ύαλους για την παραγωγή υαλοκεραμικών από σκόνη γυαλιού (glass frit): (α) συμπιεσμένη σκόνη γυαλιού, (β) αρχική κρυστάλλωση, (γ) τελική μορφή υαλοκεραμικού από glass frit.

Ο σχηματισμός των υαλοκεραμικών επηρεάζεται από την πυρηνοποίηση και ανάπτυξη μικρής διαμέτρου κρυστάλλων (<1 μm) όπως επίσης και από την κατανομή τους. Υπολογίζεται ότι περίπου 10^{12} με 10^{15} πυρήνες ανά cm³ απαιτούνται για να επιτευχθούν τόσο μικροί κρύσταλλοι. Η πυρηνοποίηση της υάλου διεξάγεται σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από αυτές της τήξης της. Κατά τη θερμική επεξεργασία το ιξώδες του τήγματος διατηρείται μεταξύ 10^{11} και 10^{12} poise (g cm⁻¹ s⁻¹) για 1 με 2 ώρες. Η θερμική ενέργεια κάνει τα μόρια να κινούνται και ενεργοποιεί την ανάπτυξη κρυστάλλων σε συγκεκριμένες περιοχές. Προκειμένου να ληφθεί περισσότερη μικροκρυσταλλική φάση και να φτάσουν οι κρύσταλλοι στο επιθυμητό μέγεθος, το υλικό θερμαίνεται περαιτέρω σε ακόμα μεγαλύτερη θερμοκρασία. Όταν επιτευχθούν τα παραπάνω, το υλικό ψύχεται για να σταματήσει τους κρυστάλλους από το να μεγαλώσουν και άλλο. Εν τέλει η κρυστάλλωση φτάνει σε επίπεδα συνήθως 90% άλλα με μέγεθος κόκκων 0,1 με 1 μm που είναι πολύ μικρότερο απ' ότι των συμβατικών κεραμικών [18].

Ένας τρόπος για να ελέγξουμε ποιό από τα 2 φαινόμενα θα συμβούν (ή αν θα συμβούν και τα δύο) είναι να μελετήσουμε την αρχική ύαλο χρησιμοποιώντας θερμική ανάλυση. Έπειτα μπορούμε υπολογίσουμε τον εκθέτη Avrami (n_A), αφού έχουμε υπολογίσει πρώτα την ενέργεια ενεργοποίησης από το διάγραμμα της θερμικής ανάλυσης. Ο εκθέτης Avrami σχετίζεται με το είδος της κρυσταλλικής ανάπτυξης. Για τιμές $n_A \leq 1$ ο εκθέτης Avrami υποδεικνύει γραμμική επιφανειακή κρυστάλλωση, ενώ για τιμές $n_A \geq 2,5$ υποδεικνύει "bulk" κρυστάλλωση σε όλο τον όγκο του γυαλιού).

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, ο εκθέτης Avrami υπολογίσθηκε χρησιμοποιώντας την εξίσωση Augis-Bennett [19]:

$$nA = \frac{2.5}{\Delta T} \cdot \frac{{\rm T_p}^2}{\Delta E \,/\,R} \qquad \qquad \text{E\xi. 1}$$

n_A : Εκθέτης Avrami Δ*T* : Το πλάτος στο μισό ύψος της εξώθερμης καμπύλης Τ_p : θερμοκρασία κρυστάλλωσης (K) Δ*E* : Ενέργεια ενεργοποίησης (kJ/mol)

Η ενέργεια ενεργοποίησης (ΔΕ) υπολογίσθηκε χρησιμοποιώντας την εξίσωση Kissinger [20,21] :

$$\frac{\ln((T_p^2)/\phi)}{1000/Tp} = \frac{\Delta E}{R}$$
 E§. 2

Τ_p: θερμοκρασία κρυστάλλωσης (K)

φ : βήμα θέρμανσης (K/min)

ΔΕ: Ενέργεια ενεργοποίησης (kJ/mol)

R: Παγκόσμια σταθερά αερίων $(JK^{-1}mol^{-1})$



Εικόνα 10: Διάγραμμα θερμοκρασίας – χρόνου κατά τα στάδια παρασκευής υαλοκεραμικών.

2.3.2 Ιδιότητες υαλοκεραμικών

Όσον αφορά στις ιδιότητες του τελικού υλικού η σύνθεση του μητρικού γυαλιού θεωρείται ως ένα κρίσιμο βήμα στην ανάπτυξη των υαλοκεραμικών. Εκτός από την παραγωγή χυτών γυαλιών με την παραδοσιακή τήξη, μπορούν να παραχθούν γυαλιά με sol-gel. Οι τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση της αρχικής υάλου μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για την παραγωγή των υαλοκεραμικών. Η σκόνη γυαλιού ή οι κόκκοι μπορούν να μετατραπούν σε υαλοκεραμικό με διαφορετικές μεθόδους. Τα υαλοκεραμικά είναι θερμικά σταθερά, μπορούν να αντέξουν σε υψηλές θερμοκρασίες με περιορισμένη ή ελεγχόμενη συρρίκνωση ή διαστολή. Έτσι, τα υαλοκεραμικά κατασκευάζονται σε μεγάλη κλίμακα για βιομηχανικές, τεχνολογικές και ιατρικές εφαρμογές. Δεδομένου ότι τα υαλοκεραμικά είναι αδιαφάνειας με βάση τον τύπο των κρυστάλλων, τη μικροδομή του υλικού και τη διαφορά στο δείκτη διάθλασης μεταξύ του κρυστάλλου και του μητρικού γυαλιού

Μπορούν να παραχθούν αποικοδομήσιμα ή χημικώς ανθεκτικά υαλοκεραμικά ανάλογα με τους κρυστάλλους τους. Διαφορετικές μικροδομές των υαλοκεραμικών επιτρέπουν τον συνδυασμό απορροφητικότητας μιας συγκεκριμένης φάσης και χημικής σταθερότητας άλλων φάσεων. Ορισμένα υαλοκεραμικά έχουν καλή βιοσυμβατότητα και έχουν αναπτυχθεί για ιατρικές και οδοντιατρικές εφαρμογές, ενώ άλλα υαλοκεραμικά είναι βιοενεργά και χρησιμοποιούνται στην εμφυτευματολογία [24].

Οι μηχανικές ιδιότητες των υαλοκεραμικών βελτιώνονται συνεχώς και έχει επιτευχθεί αντοχή σε κάμψη έως 500 MPa και K_{IC} (δυσθραυστότητα) υψηλότερη από 3 MPa·m^{0.5}. Η

αντοχή σε κάμψη είναι η ικανότητα του υλικού να αντιστέκεται στην παραμόρφωση υπό φορτίο όταν δεν υποστηρίζεται πλήρως και η δυσθραυστότητα είναι η εκτίμηση του φορτίου που απαιτείται για να προκληθεί διάδοση ρωγμής. Κανένα άλλο υλικό δεν παρουσιάζει τόσο εξαίρετες μηχανικές ιδιότητες σε συνδυασμό με ιδιότητες διαύγειας και ικανότητας μορφοποίησης όπως η περίπτωση των υαλοκεραμικών. Ένα επιπλέον πλεονέκτημα ορισμένων υαλοκεραμικών είναι η ικανότητα επεξεργασίας τους, όπου το υλικό μπορεί να αλεστεί, να τρυπηθεί ή να κοπεί σε διαφορετικά σχήματα. Ακόμη, μπορεί να ελεγχθεί η ποιότητα της επιφανείας τους όπως η τραχύτητα, η στιλβωσιμότητα, η λάμψη ή η απόξεση [24].

Υπάρχουν διάφορα συστήματα υαλοκεραμικών, τα οποία είναι διαθέσιμα στην αγορά για ιατρικές ή οδοντιατρικές εφαρμογές, όπως ο γουολαστονίτης, ο λευκίτης, το διπυριτικό λίθιο (lithium disilate), ο υδροξυαπατίτης και η μίκα. Άλλα συστήματα υαλοκεραμικών συζητούνται στη βιβλιογραφία, αλλά δεν είναι ακόμα διαθέσιμα για κλινικές εφαρμογές, όπως ο μιζερίτης (miserite), ο fluorrichterite, ο φθοροαπατίτης (Fluorapatite) και ο κανασίτης (canasite) [25].

2.3.3 Βιοενεργά υαλοκεραμικά

Παρά τις εξαιρετικές βιοχημικές τους ιδιότητες, τα κύρια μειονεκτήματα των βιοενεργών γυαλιών είναι η χαμηλή μηχανική τους αντοχή και η χαμηλή αντοχή τους στη θραύση. Αυτά τα χαρακτηριστικά τα καθιστούν κατάλληλα μόνο για εφαρμογές που απαιτούν πολύ χαμηλές συνθήκες φόρτισης. Έτσι έχουν αναπτυχθεί τα υαλοκεραμικά που λύνουν εν μέρη το πρόβλημα των μηχανικών ιδιοτήτων των προηγουμένων, αλλά διατηρούν ταυτοχρόνως τη βιοενεργότητά τους, γνωστά ως βιοενεργά υαλοκεραμικά. Τα πιο γνωστά και εμπορικά διαθέσιμα υαλοκεραμικά είναι [26]:

- Ceravital[®]. Περιέχουν κυρίως SiO₂, Ca(PO₂)₂ και CaO με μικρές ποσότητες Na₂O, MgO, K₂O και άλλα οξείδια. Αναπτύχθηκαν για πρώτη φορά από τον Bromer το 1973 αμέσως μετά το Bioglasss 45S5[®], για τη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων. Παρόλο που η αρχική ιδέα ήταν να χρησιμοποιήσουν τα νέα αυτά υλικά για αντικατάσταση οστών, οι μηχανικές τους ιδιότητες δεν κρίθηκαν κατάλληλες για τέτοιες εφαρμογές. Παρόλα αυτά, χρησιμοποιήθηκαν επιτυχώς σε αντικαταστάσεις οστών του μέσου αυτιού όπου δεν υποβάλλονταν σε υψηλές συνθήκες φόρτισης [27].
- Cerabone[®]. Γνωστά και ως υαλοκεραμικά A/W (απατίτη/γουολαστονίτη), αναπτύχθηκαν για πρώτη φορά από τον Kokubo το 1982, και βασίζονται στο τριαδικό σύστημα 3CaO·P₂O₅-CaO·SiO₂(wollastonite)-MgO·CaO₂·SiO₂, και παρουσιάζουν ιδιαίτερα υψηλή βιοενεργότητα. Είναι τα πιο ευρέως και επιτυχώς χρησιμοποιούμενα βιοενεργά υαλοκεραμικά για αντικατάσταση οστών και ως οστικά γεμίσματα, κυρίως στη σπονδυλική στήλη [28].

- Bioverit[®]. Αναπτύχθηκαν για πρώτη φορά από τον Holand το 1985. Το Bioverit I είναι ένα υαλοκεραμικό που βασίζεται στο σύστημα μίκας-απατίτη με σύνθεση SiO₂-Al₂O₃-MgO-Na₂O-K₂O-F-CaO-P₂O₅. Το Bioverit II περιέχει κυρίως μίκα, ως κύρια φάση κρυστάλλων, και δευτερογενείς κρυστάλλους. Το Bioverit III δεν περιέχει SiO₂, είναι βιοενεργό και περιέχει απατίτη, AIPO₄ και σύνθετες δομές φωσφόρου. Σχεδιάστηκαν για να επωφεληθούν από την ικανότητα επεξεργασίας κρυστάλλων μίκας και άλλων φωσφορικών φάσεων. Πολλά εμφυτεύματα έχουν επιτυχώς χρησιμοποιηθεί ως εμφυτεύματα στην ορθοπεδική ιατρική αλλά και ως υποκατάστατα οδοντικής ρίζας [29].
- Biosilicate[®]. Αναπτύχθηκαν για πρώτη φορά από τον Zanotto το 1996. Βασίζονται στο σύστημα Na₂O-CaO-SiO₂-P₂O₅ δεν περιέχουν απατίτη και έχουν κρυσταλλικότητα από 34 έως 60%. Υπό ελεγχόμενες θερμικές κατεργασίες διπλού σταδίου, αυτό το υλικό μπορεί να κατασκευαστεί για να συνθέσει μία ή δύο κρυσταλλικές φάσεις: Na₂CaSi₂O₆ ή Na₂CaSi₂O₆ μαζί μια φάση NaCaPO₄. Χρησιμοποιήθηκαν για την αντιμετώπιση της υπερευαισθησίας της οδοντίνης [30].

Ονομασία	SiO2	P ₂ O	CaO	MgO	Na₂O	K ₂ O	Al ₂ O ₃	F	ZrO ₂	Κρυσταλλικές φάσεις
Ceravital	40-50	10-15	30-35	2,5-5	5-10	0,5-3	-	-	-	Απατίτης (Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂)
Cerabone	34,2	6,2	44,7	4,6	-	-	-	1	-	Απατίτης (Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂) και Γουολαστονίτης (CaSiO ₃)
Biosilicate	48,5	4	23,75	-	23,75	-	-	-	-	Na₂CaSi₂O₅ και NaCaPO₄
Bioverit I	29-50	8-18	13-28	6-28	5,5	9,5	0-19	2-7	-	Μίκα (KMg ₃ AlSi ₃ O ₁₀ F ₂) και φθοροαπατίτης (Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (F) ₂)
Bioverit II	43-50	0,1-5	0,1-3	11-15	7	10,5	26-30	3,3-4,8	-	Μίκα ((K,Na)Mg ₃ AlSi ₃ O ₁₀ F 2)
Bioverit III	-	45-55	13-19	-	11-18	-	6-18	-	1,5-10	Απατίτης, ΑΙΡΟ ₄ και πολύπλοκα φωσφορικά άλατα Na ₅ Ca ₂ Al(PO ₄) ₄ και Na ₂₇ Ca ₃ Al ₅ (P ₂ O ₇) ₁₂

Πίνακας 4: Συστάσεις διαφόρων βιοενεργών υαλοκεραμικών σε κατά βάρος % περιεκτικότητα.

2.3.4 Μηχανικές ιδιότητες βιοενεργών υαλοκεραμικών

Τα βιοενεργά υαλοκεραμικά αναπτύχθηκαν για να ξεπεράσουν μια σημαντική αδυναμία των βιοενεργών υάλων, την ευθραυστότητα. Η κρυστάλλωση μπορεί να θεωρηθεί ως ο κύριος λόγος πίσω από την ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων των βιοενεργών υαλοκεραμικών. Για να εξασφαλιστεί η ανώτερη μηχανική απόδοση τους, οι κρύσταλλοι θα πρέπει να είναι πολυάριθμοι και ομοιόμορφα κατανεμημένοι σε όλη την εναπομένουσα υαλώδη φάση.

Πίνακας 5 : Σύγκριση μηχανικών ιδιοτήτων των εμπορικών βιοενεργών υαλοκεραμικών με						
τα οστά.						
Υλικό	Μέτρο Young (GPa)	Αντοχή στη Αλίψη (MPa)	Αντοχή στην κάιμμη (MPa)	Δυσθραυστότητα Κ (MPa m ^{-1/2})		

Υλικό	Μέτρο Young (GPa)	Αντοχή στη θλίψη (MPa)	Αντοχή στην κάμψη (MPa)	Δυσθραυστότητα K _{ic} (MPa m ^{-1/2})
Ceravital	150	500	100 - 150	-
Cerabone	118	1080	215	2
Biosilicate	60-80	-	210	1
Bioverit I	70-88	500	140 - 180	1,2 - 2,1
Bioverit II	70	450	90 - 140	1,2 - 1,8
Bioverit III	45	-	60 - 90	0,6
Συμπαγές οστό	6 – 20	100 - 180	50 -193	2 - 12

Έτσι υπάρχει βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων των βιοενεργών υαλοκεραμικών σε σχέση με τις βιοενεργές υάλους, που όμως είναι ακόμα κατώτερες από εκείνες της αλούμινας ή άλλων μη βιοενεργών κεραμικών. Επιπλέον, η σύγκριση της δυσθραυστότητας των εμπορικών βιοενεργών υαλοκεραμικών και του συμπαγούς οστού αποκαλύπτει ότι αυτή η ιδιότητα πρέπει ακόμα να βελτιωθεί σημαντικά. Το μέτρο ελαστικότητας είναι επίσης υψηλότερο από την επιθυμητή τιμή του συμπαγούς οστού. Επομένως, φαίνεται ότι τα τρέχοντα εμπορικά βιοενεργά υαλοκεραμικά είναι επιρρεπή σε θραύση σε συνθήκες υψηλής φόρτισης και γίνονται πολλές προσπάθειες και έρευνα για να ξεπεραστεί αυτό το μειονέκτημα. Ωστόσο, προς το παρόν, τα βιοενεργά υαλοκεραμικά χρησιμοποιούνται σε πολλές μοναδικές κλινικές εφαρμογές οι οποίες δεν απαιτούν υψηλή αντοχή [26].

2.3.5 Γουολαστονίτης

Μέσω ελεγχόμενης θερμικής επεξεργασίας, το γυαλί μπορεί να μετατραπεί υαλοκεραμικό περιέχοντας διάφορα είδη κρυσταλλικών φάσεων με ελεγχόμενα μεγέθη και σύσταση. Το παραγόμενο υαλοκεραμικό μπορεί να εχει βελτιωμένες ιδιότητες, ως προς το μητρικό γυαλί και τα πορώδη κρυσταλλικά κεραμικά. Γενικά, τα μονοφασικά βιοενεργά κεραμικά, όπως είναι τα γυαλιά τύπου Bioglass[®] και ο πορώδης υδροξυαπατίτης, δεν επιδεικνύουν τόσο υψηλή μηχανική αντοχή όπως το φλοιώδες οστό του ανθρώπου. Το φυσικό οστό είναι ένα σύνθετο υλικό στο οποίο η διασύνδεση μικρών κρυσταλλικών σωματιδίων υδροξυαπατίτη ενισχύεται αποτελεσματικά από οργανικές ίνες κολλαγόνου. Το 1982 ο Kokubo προσπάθησε να παρασκευάσει ένα παρόμοιο σύνθετο υλικό με τη διαδικασία της κρυστάλλωσης του γυαλιού. Στην προσπάθεια αυτή επιλέχθηκε ως φάση ενίσχυσης ο β-

γουολαστονίτης (CaO-SiO₂) που αποτελείται από πυριτική αλυσιδωτή δομή. Ο γουολαστονίτης (CaSiO₃) ανήκει στα πυριτικά ορυκτά. Το όνομά του δόθηκε προς τιμή του Άγγλου χημικού W.H.Wollaston. Κρυσταλλώνεται στο τρικλινές σύστημα και σχηματίζεται από την ακόλουθη αντίδραση:

$$SiO_2 + CaCO_3 \rightarrow CaSiO_3 + CO_2$$

Εμφανίζεται σε κρυστάλλους σε ακτινωτές ή φυλλώδεις μάζες. Το ειδικό του βάρος είναι 2,8-2,9 g/cm³ και η σκληρότητά του είναι 4,5-5 Mohs. Ο φυσικός γουολαστονίτης μπορεί να περιέχει ίχνη ή μικρές ποσότητες από διάφορα μεταλλικά ιόντα, όπως αργίλιο, σίδηρο, μαγνήσιο, νάτριο, κάλιο. Μερικές από τις ιδιότητες που καθιστούν τον γουολαστονίτη τόσο χρήσιμο σε πολλές εφαρμογές είναι η υψηλή φωτεινότητα και η λευκότητά του.

In vitro πειράματα έχουν δείξει ότι ο γουολαστονίτης είναι ενα ισχυρά βιοενεργό υλικό που σχηματίζει επιφανειακό στρώμα υδροξυαπατίτη (HA) κατά την έκθεση σε διάλυμα SBF με συγκέντρωση ιόντων, pH και θερμοκρασία ανάλογη του πλάσματος του ανθρωπίνου αίματος. Ο σχηματισμός στρώματος υδροξυαπατίτη είναι μια βασική απαίτηση για ένα τεχνητό υλικό που προορίζεται να χρησιμοποιηθεί ως υποκατάστατο οστού [31].

2.3.6 Διοψίτης

Ο διοψίτης είναι ένα μονόκλωνο ανόργανο πυροξένιο με σύνθεση MgCaSi₂O₆. Είναι ένα φυσικό κρυσταλλικό ορυκτό της κατηγορίας ασβεστίου-μαγνησίου-πυριτικού άλατος. Τα οξείδια ασβεστίου και μαγνησίου είναι γνωστά ως πρόσθετα που βελτιώνουν τις διεργασίες της πυροσυσσωμάτωσης λόγω της επίδρασής τους στην αντοχή σύνδεσης της υαλώδους φάσης, και το σχηματισμό κρυσταλλικής φάσης. Ο διοψίτης ανακαλύφθηκε το 1800 από τον Βραζιλιάνο φυσιοδίφη Jose Bonifacio. Ο διοψίτης είναι μια φυσική ένωση, είναι φθηνότερος από άλλα πρόσθετα χημικής φύσεως και άλλες παραδοσιακές ενώσεις. Η χρήση του διοψίτη σε κεραμικές συνθέσεις επιτρέπει τη βελτίωση πολλών ιδιοτήτων των παραγόμενων αντικειμένων, τη μείωση του κόστους παραγωγής και την αύξηση της ποιότητας παραγωγής. Το ειδικό του βάρος είναι 3,25-3,55 g/cm³ και η σκληρότητά του είναι 6 Mohs [29].

Τα υλικά με βάση τον διοψίτη έχουν προκαλέσει σημαντικό ενδιαφέρον στη βιοϊατρική τεχνολογία εξαιτίας της καλής ικανότητάς τους για πυροσυσσωμάτωση, που έχει σαν αποτέλεσμα μηχανικά ισχυρά κεραμικά/υαλοκεραμικά (τα υαλοκεραμικά με βάση τον διοψίτη έχουν υψηλότερη μηχανική αντοχή από αυτά με βάση τον γουολαστονίτη) χωρίς τοξικότητα σε κυτταρικές καλλιέργειες και ικανότητα οστικής αναγέννησης. Επιπλέον, η ενσωμάτωση φωσφορικών και φθοριούχων συστατικών στο σύστημα διοψίτη για την κατασκευή υαλοκεραμικών, ενισχύει όχι μόνο τη βιοενεργότητά τους αλλά θα μπορούσε επίσης να βοηθήσει την πυροσυσσωμάτωσή τους [33,34].

2.3.7 Φθοροαπατίτης

Ο φθοροαπατίτης είναι ένα φωσφορικό ανόργανο άλας με τύπο Ca₅(PO₄)₃F (φθοροφωσφορικό ασβέστιο) και αποτελεί ένα σκληρό κρυσταλλικό στερεό. Αν και τα δείγματα μπορούν να έχουν διαφορετικό χρώμα (πράσινο, καφέ, μπλε, κίτρινο, ιώδες ή άχρωμο), το καθαρό ορυκτό είναι άχρωμο όπως αναμένεται για ένα υλικό που δεν έχει μεταβατικά μέταλλα. Ο φθοροαπατίτης κρυσταλλώνεται στο εξαγωνικό σύστημα. Συχνά συνδυάζεται ως στερεό διάλυμα με υδροξυαπατίτη (Ca₅(PO₄)₃OH ή Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂) σε βιολογικές μήτρες. Ο χλωραπατίτης (Ca₅(PO₄)₃Cl) είναι μια άλλη σχετική δομή. Ο φθοροαπατίτης μπορεί να συντεθεί σε μια διαδικασία ως εξής: αρχικά, παράγεται φωσφορικό ασβέστιο συνδυάζοντας άλατα ασβεστίου και φωσφορικά άλατα σε ουδέτερο pH. Αυτό το υλικό στη συνέχεια αντιδρά περαιτέρω με πηγές φθορίου (συχνά μονοφθοροφωσφορικό νάτριο ή φθοριούχο ασβέστιο (CaF₂)) για να δώσει το ανόργανο άλας [35].

$$3 \operatorname{Ca}^{2+} + 2 \operatorname{PO}^{3-}_4 \to \operatorname{Ca}_3(\operatorname{PO}_4)_2$$

 $3 \operatorname{Ca}_3(\operatorname{PO}_4)_2 + \operatorname{CaF}_2 \rightarrow 2 \operatorname{Ca}_5(\operatorname{PO}_4)_3 F$

Μαζί με τον υδροξυαπατίτη, ο φθοροαπατίτης αποτελεί συστατικό του σμάλτου των δοντιών. Σε ανθρώπινα δόντια που έχουν εκτεθεί σε ιόντα φθορίου, για παράδειγμα, μέσω φθορίωσης ύδατος ή χρησιμοποιώντας οδοντόκρεμα που περιέχει φθόριο, η παρουσία φθοροαπατίτη βοηθά στην πρόληψη της φθοράς τους ή της εμφάνισης τερηδόνας. Μεταξύ των βιοκεραμικών, ο φθοροαπατίτης θεωρείται ως καλή επιλογή για βιοϊατρικούς σκοπούς και για την κατασκευή ικριωμάτων στη μηχανική ιστών οστών και δοντιών [36].

2.3.8 Υδροξυαπατίτης και ενώσεις φωσφορικού ασβεστίου

Τα άλατα του φωσφορικού ασβεστίου είναι τα πιο σημαντικά ανόργανα συστατικά των βιολογικών σκληρών ιστών. Στη μορφή του ανθρακικού υδροξυαπατίτη, προσδίδουν, σταθερότητα και σκληρότητα, κάνοντάς τα ενδιαφέροντα υλικά για συνθετικά οστικά μοσχεύματα. Το φωσφορικό ασβέστιο αποτελεί ενα ελαφρώς διαλυτό άλας, που κρυσταλλώνεται σε μια σειρά διαδοχικών φάσεων, διαμέσου διάλυσης και επανακαταβύθισης, μέχρι το σχηματισμό υδροξυαπατίτη (HA), που αποτελεί τη λιγότερο διαλυτή και περισσότερο σταθερή θερμοδυναμικά φάση.

Ο υδροξυαπατίτης είναι μια φυσική μορφή ορυκτού απατίτη με τύπο Ca₅(PO₄)₃(OH), αλλά που συνήθως γράφεται Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ για να υποδηλώσει ότι η δομική μονάδα του κρυστάλλου περιλαμβάνει δύο οντότητες. Το ιόν OH⁻ μπορεί να αντικατασταθεί από φθοριούχο, χλωριούχο ή ανθρακικό ιον, παράγοντας φθοροαπατίτη ή χλωροαπατίτη. Η καθαρή σκόνη υδροξυαπατίτη είναι λευκή αλλά οι φυσικώς εμφανιζόμενοι απατίτες μπορούν, ωστόσο, να έχουν καφέ, κίτρινο ή πράσινο χρώμα. Ο υδροξυαπατίτης υπάρχει στα οστά και τα δόντια. Τα οστά παράγονται κυρίως από κρυστάλλους HA διασκορπισμένους σε μήτρα κολλαγόνου. Το 65 έως 70% της μάζας του οστού είναι HA.

ΗΑ χρησιμοποιείται για την κατασκευή υλικών πλήρωσης οστικών ελλειμμάτων και στην οδοντιατρική προσθετική και επισκευή. Μερικά εμφυτεύματα, όπως π.χ. αντικαταστάσεις ισχίου, οδοντικά εμφυτεύματα και εμφυτεύματα μέσου αυτιού, επικαλύπτονται με ΗΑ [34].

Ο υδροξυαπατίτης μπορεί να συντεθεί με διάφορες μεθόδους, όπως με την υγρή χημική απόθεση, τη βιομιμητική απόθεση, τη μέθοδο sol-gel (υγρή χημική κατακρήμνιση) ή την ηλεκτροεναπόθεση. Οι Yagai και Aoki πρότειναν το αιώρημα νανοκρυστάλλων υδροξυαπατίτη που μπορεί να παρασκευαστεί με μία αντίδραση υγρής χημικής καθίζησης κατά την αντίδραση [38]:

$$10 \text{ Ca}(\text{OH})_2 + 6 \text{ H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 + 18 \text{ H}_2\text{O}$$

Πίνακας 6: Μηχανικές ιδιότητες υδροξυαπατίτη

Μέτρο Young (GPa)	Αντοχή στη θλίψη (MPa)	Δυσθραυστότητα K_{1c} (MPa m ^{-1/2})
80 - 120	500 - 1000	0.6 - 1

Εκτός από τον υδροξυαπατίτη, το φωσφορικό ασβέστιο, ως βιοϋλικό, συναντάται και σε άλλες μορφές:

Άμορφο φωσφορικό ασβέστιο (Ca₉(PO₄)₆): Το άμορφο φωσφορικό ασβέστιο (ACP) συναντάται ως παροδική φάση κατά τη διάρκεια σχηματισμού φωσφορικών αλάτων ασβεστίου σε υδατικά συστήματα. Συνήθως είναι η πρώτη και η λιγότερο σταθερή φάση που καταβυθίζεται από ένα υπέρκορο διάλυμα που παρασκευάζεται από ανάμιξη διαλυμάτων που περιέχουν κατιόντα ασβεστίου και φωσφορικά ανιόντα.

Ένυδρο φωσφορικό διασβέστιο (CaHPO₄ 2H₂O): Το ένυδρο φωσφορικό διασβέστιο, ο μπρουσίτης (DPCD), μπορεί εύκολα να κρυσταλλωθεί από υδατικά διαλύματα. Είναι η λιγότερο διαλυτή και κατ' επέκταση η πιο σταθερή φάση. Θεωρείται ότι αποτελεί πρώιμη φάση του υδροξυαπατίτη. Ο μπρουσίτης μετατρέπεται σε ένυδρο φωσφορικό διασβέστιο, το μονετίτη, σε θερμοκρασίες πάνω από 80°C. Η δομή του μονετίτη είναι η ίδια με αυτή του μπρουσίτη, αλλά είναι σταθερός μόνο σε υψηλές θερμοκρασίες.

Φωσφορικό οκτασβέστιο (Ca₈(HPO₄)₂(PO₄)₄ 5H₂O): Το φωσφορικό οκτασβέστιο (OCP) βρίσκεται συχνά ως ενα ενδιάμεσο στάδιο κατά τη διάρκεια της καταβύθισης του θερμοδυναμικά πιο σταθερού φωσφορικού ασβεστίου, τον HA. Παίζει σημαντικό ρόλο στον in vivo σχηματισμό απατίτη στα βιοϋλικά.

Φωσφορικό τριασβέστιο (Ca₃(PO₄)₂): Το -φωσφορικό τριασβέστιο (β-TCP) είναι το κανονικό ορθοφωσφορικό ασβέστιο. Δεν μπορεί να καταβυθιστεί μέσω διαλύματος, αλλά μπορεί να παρασκευαστεί με πυροσυσσωμάτωση σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 800°C. Στη βιοϊατρική, και σε συνδυασμό με τον ΗΑ, χρησιμοποιείται ως υποκατάστατο οστού. Σε τιμές pH 5,5-7 παρατηρείται μια αρχική καθίζηση από άμορφο φωσφορικό ασβέστιο και στη συνέχεια οκτασβέστιο με τον επακόλουθο μετασχηματισμό τους σε υδροξυαπατίτη. Σε χαμηλότερες τιμές pH (2-6) είναι πιθανό να εμφανιστούν πολλές φάσεις, όπως ο μπρουσίτης. Ο σχηματισμός HA γίνεται σε τιμές pH 9,5-12 [39].

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] Μ. Καρακασίδης: Σημειώσεις Κεραμικών Υλικών. Τυπογραφείο Πανεπιστημίου Ιωαννίνων 2007.

[2] Χ. Φτίκος: Επιστήμη και Τεχνική των Κεραμικών. Πανεπιστημιακές Εκδόσεις ΕΜΠ 2005.

[3] S. Fagerlund, L. Hupa: Bioactive Glasses Fundamentals, Technology and Applications. Cambridge University Press 2017:4-6.

[4] F. Wallenberger, A. Smrcek: The liquidus temperature: its critical role in glass manufacturing. International Journal of Applied Glass Science 2010;1:151–163.

[5] H. Scholze: Glass: Nature, Structure, and Properties, Springer-Verlag New York Inc. 1991:6-8.

[6] L. Hench, R. Splinter, W. Allen, T. Greenlee: Bonding mechanisms at the interface of ceramic prosthetic materials. Journal of Biomedical Materials Research 1972;2:117-141.

[7] J. Jones: Review of bioactive glass: From Hench to hybrids. Acta Biomaterialia 2013;9: 4457–4486.

[8] J. Jones, A. Clare: Bio-Glasses: An Introduction. 5th Ed., Wiley & Sons 2012:65-69.

[9] L. Hench, O. Andersson: An Introduction to Bioceramics. World Scientific Publishing 1993:42-45.

[10] U. Gross, V. Strunz: The Interface of various glasses and glass-ceramics with a bony implantation bed. Journal of Biomedical Materials Research 1985;19:251–271.

[11] J. Jones, A. Clare: Bio-Glasses: An Introduction. 5th Ed., Wiley & Sons 2012:15.

[12] T. Kokubo: Novel biomedical materials based on glasses. Materials Science Forum 1999;293;65-82.

[13] https://en.wikipedia.org/wiki/Bioglass (ελήφθη από το διαδίκτυο τον Ιούνιο 2018)

[14] S. Rabiee, N. Nazparvar, M. Azizian, D. Vashaee, L. Tayebi: Effect of ion substitution on properties of bioactive glasses. Ceramics International 2015;41:7241–7251.

[15] L. Hench: Bioceramics. Journal of the American Ceramic Society 1998;81:1705–1728.

[16] <u>https://en.wikipedia.org/wiki/Glass-ceramic</u> (ελήφθη από το διαδίκτυο τον Ιούνιο 2018)

[17] J. Jones, A. Clare: Bio-Glasses: An Introduction. 5th Ed., Wiley & Sons 2012:99-101.

[18] J. Park, R. Lakes: Biomaterials - An Introduction. 2nd Ed., Plenum Press 1992:126.

[19] H. Kissinger: Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. Journal of Research Past Papers 1956;57:217-221.

[20] L. Zhang, M. Huang, C. Zhou: Thermal stability and decomposition kinetics of polysuccinimide. American Journal of Analytical Chemistry 2013;4:749-755.

[21] J. Augis, J. Bennett: Calculation of the Avrami parameters for heterogeneous solid state reactions using a modification of the Kissinger method. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 1978;13:283-292.

[22] W. Höland, G. Beall: Glass-Ceramic Technology. 2nd Ed., Wiley & Sons 2002.

[23] A. Varshneya: Fundamentals of Inorganic Glasses. London Academic Press 1994.

[24] W. Höland, V. Rheinberger, E. Apel, C. Hoen, M. Höland, A. Dommann: Clinical applications of glass-ceramics in dentistry. Journal of Material Science Materials in Medicine 2006;17:1037-1042.

[25] D. Grossman: Machinable glass-ceramics based on tetrasilicic mica. Journal of the American Ceramic Society 1972;55:446-449.

[26] M. Montazerian, E. Zanotto: History and trends of bioactive glass-ceramics, Journal of Biomedical Materials Research - Part A 2016;104:1231-1249

[27] L. Hench, O. Andersson: An Introduction to Bioceramics. World Scientific Publishing 1993:342-345.

[28] T. Kokubo: Bioceramics and Their Clinical Applications. Woodhead Publishing Limited 2008.

[29] W. Holand, W. Vogel, K. Naumann and J. Gummel: Interface reactions between machinable bioactive glass-ceramics and bone. Journal of Biomedical Materials Research 1985;19:303–312.

[30] C. Crovace, T. Souza, R. Chinaglia, O. Peitl, D. Zanotto. Biosilicate[®] A multipurpose, highly bioactive glass-ceramic. Journal of Non-Crystalline Solids 2016;432:90-110.

[31] https://en.wikipedia.org/wiki/Wollastonite (ελήφθη από το διαδίκτυο τον Ιούνιο 2018)

[32] https://en.wikipedia.org/wiki/Diopside (ελήφθη από το διαδίκτυο τον Ιούνιο 2018)

[33] A. Karamanov, M. Pelino: Induced crystallization porosity and properties of sintered diopside and wollastonite glass-ceramics. Journal of the European Ceramic Society 2008;28:555-562.

[34] T. Nonami: In vivo and In vitro testing of diopside for biomaterial. Journal of Society of Materials Engineering for Resources of Japan1995;8:12-18.

[35] <u>https://en.wikipedia.org/wiki/Fluorapatite</u> (ελήφθη από το διαδίκτυο το Σεπτέμβριο 2018)

[36] K. de Groot: Bioceramics consisting of calcium phosphate salts. Biomaterials, 1980;1:47-50. [37] T. Habibah, H. Salisbury: Dental materials, hydroxyapatite. StatPearls LLC, 2018;2:1-9.

[38] E. Bouyer, F. Gitzhofer, M. Boulos: Morphological study of hydroxyapatite nanocrystal suspension. Journal of Materials Science: Materials in Medicine 2000;11:523–531.

[39] V. Orlovskii, V. Komlev, S. Barinov: Hydroxyapatite and hydroxyapatite-based ceramics. Inorganic Materials 2002;38:973-984.

3. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΥΑΛΟΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΣΤΗΝ ΟΔΟΝΤΙΑΤΡΙΚΗ

3.1 Γενικά

Στις μέρες μας οι ασθενείς έχουν υψηλές προσδοκίες όσον αφορά την αισθητική και τη βιοσυμβατότητα των οδοντικών τους αποκαταστάσεων. Προηγμένα κεραμικά υλικά, όπως η ζιρκονία και άλλα υαλοκεραμικά, έχουν μεγάλες δυνατότητες ως υποκατάστατα των μεταλλικών βιοϋλικών. Υαλοκεραμικά υλικά έχουν χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή διαφορετικών οδοντικών αποκαταστάσεων, συμπεριλαμβανομένων των όψεων πορσελάνης, ολοκεραμικών ένθετων – επένθετων, στεμάτων και γεφυρών. Τα υπάρχοντα υλικά που χρησιμοποιούνται (τιτάνιο και ζιρκονία) έχουν ιδιαίτερες ιδιότητες για άμεση λειτουργικότητα ως υλικά εμφυτεύματος, αλλά δεν έχουν σημαντικά χαρακτηριστικά όπως η οστεογονική και η οστεοαγώγιμη ικανότητα ή βιοενεργότητα. Παρόλο που έχουν εφαρμοστεί διαφορετικές μηχανικές και χημικές τροποποιήσεις για τη βελτίωση αυτών των ιδιοτήτων και για την αποτροπή φλεγμονωδών αντιδράσεων που θα μπορούσαν να οδηγήσουν σε ινώδη ενθυλάκωση του εμφυτεύματος, η οστεοαγωγιμότητα και η βιοενεργότητα εξακολουθούν να θεωρούνται κρίσιμα ζητήματα σε οποιαδήποτε εμφύτευμα. Η ανάγκη να εξαλειφθούν τα οδοντικά μεταλλικά προϊόντα, δημιουργεί μια συνεχής αναζήτηση για υλικά οδοντικών εμφυτευμάτων, τα οποία μπορούν να ικανοποιήσουν συνδυασμένες ιδιότητες, όπως καλύτερες μηχανικές ιδιότητες, βιοσυμβατότητα, βιοενεργότητα, ικανότητα επεξεργασίας - χειρισμού και μείωση κόστους. Έτσι, αναπτύχθηκε η έρευνα των υαλοκεραμικών υλικών στο βιοϊατρικό πεδίο [1,2].

3.2 Ανατομία δοντιού

Τα δόντια είναι τα σκληρά όργανα του ανθρώπινου σώματος που βρίσκονται μέσα στη στοματική κοιλότητα, χωρίζοντας αυτήν σε κυρίως στοματική κοιλότητα και σε προστόμιο. Τα δόντια βρίσκονται τοποθετημένα, «γομφωμένα», μέσα στις φατνιακές αποφύσεις των γνάθων και ένα μέρος τους εξέχει από αυτές, με αποτέλεσμα να εμφανίζονται γυμνά μέσα στη στοματική κοιλότητα. Τοποθετημένα το ένα δίπλα στο άλλο, σχηματίζουν τους οδοντικούς φραγμούς της άνω και της κάτω γνάθου. Είναι όργανα του πεπτικού συστήματος και κύριος σκοπός τους είναι η κατάτμηση και λειοτρίβηση των τροφών. Εκτελούν, δηλαδή, το «μηχανικό» μέρος της μάσησης, γεγονός που βοηθάει στην καλύτερη πέψη των τροφών από τον εντερικό σωλήνα. Επίσης, συμβάλλουν στην αισθητική εμφάνιση του ανθρώπου, στην κατάποση της τροφής και προστατεύουν από κακώσεις τους παρακείμενους ιστούς. Τα δόντια, ανάλογα με τη λειτουργία τους, έχουν και το ανάλογο σχήμα. Έτσι, διακρίνονται, ανάλογα με το σχήμα τους, σε τέσσερις ομάδες (Εικ. 11) (α) τομείς, (β) κυνόδοντες, (γ) προγόμφιοι και (δ) γομφίοι [3].



Εικόνα 11: Ομάδες δοντιών.

Κάθε δόντι αποτελείται από την ανατομική μύλη, την ανατομική ρίζα, τον ανατομικό αυχένα που είναι το όριο της ανατομικής μύλης και της ανατομικής ρίζας-και την πολφική κοιλότητα, η οποία χωρίζεται στο μυλικό θάλαμο και στους ριζικούς σωλήνες. Κάθε δόντι είναι τοποθετημένο σε μια ειδική κοιλότητα που ονομάζεται φατνίο (Εικ. 12). Τα δόντια στηρίζονται μέσα στα φατνία με ιστούς που περιβάλλουν τη ρίζα και οι οποίοι αποτελούν ενιαία βιολογική μονάδα που καλείται περιοδόντιο. Το τμήμα του οστού της γνάθου μέσα στο οποίο σχηματίζονται τα φατνία ονομάζεται φατνιακή απόφυση [4].





3.2.1 Αδαμαντίνη

Η αδαμαντίνη (enamel) καλύπτει το τμήμα του δοντιού που είναι ορατό μέσα στη στοματική κοιλότητα (μύλη), και είναι ο πιο σκληρός ιστός του δοντιού, αλλά και του ανθρώπινου σώματος. Η σκληρότητά της κυμαίνεται μεταξύ του τοπαζιού, και του ορυκτού απατίτη. Αριθμητικά, η σκληρότητά της ανέρχεται σε 5-8 μονάδες Mohs. Η αδαμαντίνη εξυπηρετεί κατά κύριο λόγο τη μάσηση των τροφών, αλλά και προστατεύει από εξωτερικές βλαπτικές επιδράσεις τους υποκείμενους ιστούς του δοντιού, οδοντίνη και πολφό. Καλύπτοντας εξωτερικά τη μύλη του δοντιού, δέχεται το μεγαλύτερο φορτίο των μασητικών δυνάμεων και των ποικίλων εξωτερικών βλαπτικών παραγόντων και ανταπεξέρχεται ικανοποιητικά, λόγω της μεγάλης σκληρότητά της. Επιπλέον, με τη σκληρότητά της, δημιουργεί προστατευτική ασπίδα για την υποκείμενη οδοντίνη και ιδιαίτερα για τον πολφό, που είναι ο πιο ευαίσθητος ιστός του δοντιού. Από πλευράς χημικής σύστασης, αποτελείται, σχεδόν εξ ολοκλήρου, από ανόργανα άλατα, ενώ η περιεκτικότητά της σε οργανικές ουσίες και νερό είναι ελάχιστη. Ειδικότερα, αποτελείται από ανόργανα συστατικά 92-96%, οργανικά συστατικά 1-2%, νερό 3-4%. Τα ανόργανα στοιχεία αποτελούνται κυρίως από ασβέστιο, φώσφορο, μαγνήσιο, διοξείδιο του άνθρακα, χλώριο, νάτριο, ενώ υπάρχουν επίσης σε μικρότερες ποσότητες σίδηρος, φθόριο και πυρίτιο. Το μεγαλύτερο μέρος των ανόργανων στοιχείων είναι φωσφορικό ασβέστιο με τη μορφή του υδροξυαπατίτη Ca10(PO4)6(OH)2, ενώ τα υπόλοιπα ανόργανα στοιχεία υπάρχουν ως ανθρακικό ασβέστιο, φωσφορικό μαγνήσιο κ.λπ. Τα οργανικά συστατικά της αδαμαντίνης αποτελούνται κυρίως από πρωτείνες και από ελάχιστη ποσότητα υδατανθράκων [3].

Το σύνολο της μάζας της αποτελείται σχεδόν αποκλειστικά από τα αδαμαντινικά πρίσματα ή ραβδία. Ο αριθμός των πρισμάτων αυτών ποικίλλει ανάλογα με το μέγεθος του δοντιού και κυμαίνεται από 5 ως 12 εκατομμύρια για κάθε δόντι. Τα αδαμαντινικά πρίσματα διατάσσονται ακτινοειδώς γύρω από την οδοντίνη και κάθετα προς την ένωση αδαμαντίνης και οδοντίνης. Κάθε πρίσμα ακολουθεί ευθεία διαδρομή ξεκινώντας από την ένωση αδαμαντίνης και οδοντίνης (οδοντινοαδαμαντινική σύναψη), και καταλήγοντας στην εξωτερική επιφάνεια της αδαμαντίνης. Αυτή η πορεία και η διάταξη των πρισμάτων δίνει στην αδαμαντίνη τη μεγαλύτερη δυνατή αντοχή στις πιέσεις κατά τη λειτουργία της μάσησης. Το κύριο συστατικό των αδαμαντινικών πρισμάτων, σε μοριακό επίπεδο, είναι κρύσταλλοι υδροξυαπατίτη, βυθισμένοι μέσα σε οργανική θεμέλια ουσία [3].

3.2.2 Η Οδοντίνη

Η οδοντίνη (dentin), αποτελεί την κυριότερη ουσία του δοντιού. Εκτείνεται σε όλο το μήκος του (και στη μύλη και στη ρίζα), και καθορίζει το σχήμα και το μέγεθός του. Στη μύλη καλύπτεται από την αδαμαντίνη, ενώ στη ρίζα από την οστεΐνη. Στο εσωτερικό της σχηματίζει κοιλότητα, που λέγεται πολφική κοιλότητα, μέσα στην οποία υπάρχει ο πολφός του δοντιού. Η οδοντίνη είναι λίγο σκληρότερη από τα οστά και κατά πολύ μαλακότερη από την αδαμαντίνη. Παρουσιάζει επίσης αξιόλογη ελαστικότητα, η οποία συμβάλλει ουσιαστικά στην αντοχή της σκληρής και άκαμπτης αδαμαντίνης. Η οδοντίνη έχει χρώμα κίτρινο, επηρεάζοντας σημαντικά το χρώμα του δοντιού, ενώ είναι λιγότερο διαφανής και σκληρή από την αδαμαντίνη. Από πλευράς χημικής σύστασης αποτελείται από ανόργανα άλατα 70%, οργανικά συστατικά 18% και νερό 12%. Τα ανόργανα συστατικά αποτελούνται κυρίως από κρυστάλλους υδροξυαπατίτη, ενώ σε μικρότερη αναλογία υπάρχουν κάλιο, φθόριο, ψευδάργυρος, χλώριο, μαγνήσιο. Τα οργανικά συστατικά αποτελούνται κυρίως από κολλαγόνο, (93%), καθώς και σε μικρότερες ποσότητες από λιποειδή, βλεννοπολυσακχαρίτες, κιτρικό οξύ και υδατάνθρακες [3].

3.2.3 Οστεΐνη

Η οστεΐνη (cementum), είναι ενασβεστιωμένος συνδετικός ιστός που περιβάλλει από παντού τη ρίζα του δοντιού, σαν λεπτή επένδυση. Αποτελεί το μικρότερο σε όγκο σκληρό οδοντικό ιστό και είναι λιγότερο σκληρή από την αδαμαντίνη και την οδοντίνη. Από άποψη σκληρότητας μπορεί να παραλληλιστεί με το οστό. Το χρώμα της είναι κίτρινο, λιγότερο όμως από της οδοντίνης και πολύ περισσότερο από της αδαμαντίνης. Από πλευράς χημικής σύστασης αποτελείται από ανόργανα άλατα 65%, οργανικά συστατικά 23% και νερό 12%. Τα οργανικά συστατικά της οστεΐνης είναι κυρίως γλυκοπρωτεΐνες, ενώ τα ανόργανα αποτελούνται από κρυστάλλους υδροξυαπατίτη στο μεγαλύτερο ποσοστό και σε μικρότερη αναλογία από σίδηρο, νάτριο, κάλιο, μόλυβδο, χαλκό και φθόριο. Κύρια λειτουργική της αδαμαντινικής φθοράς διατηρώντας τα δόντια σε σύγκλειση. Έχει την ιδιότητα να αυξάνεται σε πάχος με το πέρασμα του χρόνου και με τον τρόπο αυτό αντισταθμίζεται η φθορά της αδαμαντίνης από τη μάσηση ή από άλλα αίτια, π.χ. ατυχήματα, τερηδόνα. Επιπλέον, προστατεύει και το υποκείμενο οστό, γιατί λειτουργεί τασεοθραυστικά και δεν μεταφέρονται αυτούσιες σε αυτό οι μασητικές δυνάμεις [3].

3.3 Οδοντικά εμφυτεύματα

Επιτυχείς αποκαταστάσεις δοντιών με τη χρήση οδοντικών εμφυτευμάτων έχουν εφαρμοστεί από τους αρχαίους πολιτισμούς, όπου όστρακα, ξύλα, χρυσός μέχρι και ελεφαντόδοντο χρησιμοποιούνταν ως οδοντικά υλικά εμφυτευμάτων. Ωστόσο, υπήρξαν επιπλοκές που συνόδευαν αυτά τα διαφορετικά υλικά εμφύτευσης που οδήγησαν στην αρχή της "σύγχρονης εποχής" των οδοντικών αποκαταστάσεων στη δεκαετία του 1950. Το σημαντικότερο ορόσημο στα οδοντικά εμφυτεύματα ήταν η κατανόηση των φαινομένων της οστεοενσωμάτωσης από τον Brånemark το 1952. Μετά από 3 χρόνια, ο Brånemark και η ομάδα του χρησιμοποίησαν το πρώτο οδοντικό εμφύτευμα τιτανίου σε άνθρωπο [5].

Η απώλεια των δοντιών έχει ως αποτέλεσμα μεταβολές της λειτουργικότητας του στοματογναθικού συστήματος, της ανατομίας και φυσιολογίας της περιοχής, της αισθητικής του προσώπου και της ποιότητας ζωής των ατόμων της τρίτης ηλικίας. Η ηλικία, η κοινωνικοοικονομική κατάσταση και οι διατροφικές συνήθειες των ατόμων μπορούν να εξηγήσουν τα διάφορα ιατρικά προβλήματα. Μάλιστα, με το πέρασμα των χρόνων τα άτομα μπορούν να υποστούν απώλεια των δοντιών τους, γεγονός που θα τους οδηγήσει σε

μειωμένη ικανότητα μάσησης των τροφών. Μια τέτοια ελλιπής ικανότητα μπορεί να έχει δυσμενείς συνέπειες στη διατροφική κατάσταση των ατόμων και τη γενική τους ευημερία.

Οδοντικό εμφύτευμα ορίζεται ως η προσθετική διάταξη αλλοπλαστικού υλικού που εμφυτεύεται στους στοματικούς ιστούς κάτω από το βλεννογόνο ή / και το περιοστέο και / ή εντός του οστού για να παρέχει συγκράτηση και υποστήριξη για μια σταθερή ή αφαιρούμενη πρόσθεση [7].

Μέρος των περισσότερων οδοντικών εμφυτευμάτων προβάλλεται στη στοματική κοιλότητα και επομένως υπόκειται σε ευρύ φάσμα φυσικών και βιολογικών περιβαλλόντων, σε αντίθεση με τα ιατρικά εμφυτεύματα που τοποθετούνται εντελώς μέσα στο σώμα. Θεωρητικά, τα εμφυτεύματα εντός των οστών θα έπρεπε να λειτουργούν με τον ίδιο τρόπο όπως τα φυσικά δόντια, ισορροπώντας μεταξύ των διαδικασιών των οστεοβλαστών και οστεοκλαστών με μηδαμινή επαναρρόφηση οστού (δηλαδή η διαδικασία με την οποία οι οστεοκλάστες διασπούν τον ιστό στα οστά, με αποτέλεσμα τη μεταφορά ασβεστίου από τον οστικό ιστό στο αίμα). Τα οδοντικά εμφυτεύματα πρέπει να είναι ικανά να μεταφέρουν τις μασητικές δυνάμεις και τις δυνάμεις από τα απέναντι δόντια, όταν τα σαγόνια κλείνουν, και σφίγγουν στο οστό της γνάθου διαμέσου της οστεοενσωμάτωσης, δηλαδή να έχει «γαντζωθεί» καλά το οστό στην επιφάνεια του εμφυτεύματος [8].



Εικόνα 13: Σύγκριση δοντιού με εμφύτευμα.

Το τιτάνιο (Ti) είναι το ευρύτερα χρησιμοποιούμενο υλικό στα οδοντικά εμφυτεύματα λόγω των ανώτερων μηχανικών του ιδιοτήτων, τη βιοσυμβατότητά του και την αντοχή του στη διάβρωση. Όμως, κλινικές μελέτες έχουν δείξει ότι το τιτάνιο εμφανίζει βιολογικές και τεχνικές επιπλοκές όπως υπερευαισθησία και αλλεργικές αντιδράσεις, αν και δεν έχουν κατανοηθεί πλήρως τα αίτια αυτών. Επιπροσθέτως, η αισθητική των εμφυτευμάτων αυτών δεν είναι καλή, σε περιπτώσεις που υποχωρούν τα ούλα, ειδικά όταν τα εμφυτεύματα αυτά έχουν χρησιμοποιηθεί στην αντικατάσταση εμπρόσθιων δοντιών [9]. Το πιο ευρύτερα χρησιμοποιούμενο κεραμικό υλικό ως οδοντικό εμφύτευμα είναι η τετραγωνική ζιρκονία σταθεροποιημένη με ύτρια (yttria-stabilized tetragonal zirconia, Y-TZP). Τα πλεονεκτήματα τις ζιρκονίας περιλαμβάνουν καλή αισθητική λόγω παρόμοιου χρώματος με τα δόντια, καλές μηχανικές ιδιότητες, βιοσυμβατότητα, χαμηλή τάση για σχηματισμό οδοντικής πλάκας, και οστεονεσωμάτωση παρόμοια με το τιτάνιο. Ωστόσο, η ζιρκονία υφίσταται επιταχυνόμενη γήρανση σε συνθήκες υγρασίας, οδηγώντας σε επιφανειακή υποβάθμιση, πυρήνωση και διάδοση μικρορωγμών που μπορεί να οδηγήσει σε αστοχία του υλικού [10].

Η βιοενεργότητα ορίζεται ως η ικανότητα των βιοϋλικών να προάγουν το σχηματισμό κρυσταλλικής στρώσης υδροξυαπατίτη από τα σωματικά υγρά. Στην εμφυτευματολογία, υπάρχει σημαντικό ενδιαφέρον ώστε τα βιοενεργά υλικά να μπορούν να δημιουργήσουν ισχυρούς χημικούς δεσμούς μεταξύ του εμφυτεύματος και των οστών, έτσι ώστε να επιταχυνθεί η οστεοενσωμάτωση του εμφυτεύματος. Το τιτάνιο και η ζιρκονία θεωρούνται βιοαδρανή υλικά. Ως εκ τούτου, για τη βελτίωση της οστεοενσωμάτωσή τους, έχουν αναπτυχθεί διαφορετικές βιοενεργές επικαλύψεις όπως ψεκασμένος με πλάσμα υδροξυαπατίτης. Ωστόσο, τέτοιες επικαλύψεις, δεν αποικοδομούνται ομοιόμορφα, δημιουργώντας αδύνατα σημεία στις διασυνδέσεις επικάλυψης-εμφυτεύματος οστών [11].

Υπάρχει μεγάλο ενδιαφέρον για τα βιοενεργά υαλοκεραμικά τα οποία έχουν τις κατάλληλες ιδιότητες για οδοντικά εμφυτεύματα, οι οποίες μάλιστα μπορούν να τροποποιηθούν ή να βελτιωθούν αλλάζοντας τη βασική σύσταση του γυαλιού, ή τις συνθήκες πυροσυσσωμάτωσης. Επί του παρόντος, πολλά βιοενεργά υαλοκεραμικά χρησιμοποιούνται στο εμπόριο ως βιοϋλικά, αλλά όχι ακόμα ως οδοντικά εμφυτεύματα [12].

3.3.1 Μηχανικές απαιτήσεις των οδοντικών εμφυτευμάτων

Τα οδοντικά εμφυτεύματα χρησιμοποιούνται για να ανακατασκευάσουν ή να αντικαταστήσουν απωλεσθέντα δόντια, να βελτιώσουν τη μασητική ικανότητα, την αισθητική, την ομιλία και να σταθεροποιήσουν αφαιρούμενες οδοντοστοιχίες ή να χρησιμοποιηθούν ως υποστήριξη σε σταθερές προσθέσεις. Η διεπιφάνεια μεταξύ οστούεμφυτεύματος θα πρέπει να αντέχει τις δυνάμεις που αναπτύσσονται στο στόμα για έως και 40 χρόνια. Το μέγεθος και η κατανομή των τάσεων επί του εμφυτεύματος, του οστού και της διεπιφάνειάς τους εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως το σχήμα του οδοντικού εμφυτεύματος, τις συνθήκες φόρτισης δυνάμεων στο εμφύτευμα, την ποιότητα του περιβάλλοντος οστού και τις μηχανικές ιδιότητες των εμφυτευμάτων και των επιφανειακών οστικών ιστών [13].

Τα οδοντικά εμφυτεύματα υποβάλλονται σε φορτίσεις θλίψης, κάμψης, στρέψης και διάτμησης, που οδηγούν σε ένα ευρύ φάσμα κατανομής τάσεων. Έτσι εκτός από το μέγεθος της φόρτισης, πρέπει να εξετάζεται επιπλέον και η διεύθυνση της δύναμης. Τα οστά είναι γνωστό ότι είναι 65% ασθενέστερα όταν δέχονται διατμητικές φορτίσεις. Έτσι πρέπει να μειώνονται οι διατμητικές δυνάμεις ή να γίνεται καλύτερη κατανομή των διατμητικών τάσεων από το εμφύτευμα στο οστό. Η αυξημένη διατμητική αντοχή στη διεπιφάνεια μεταξύ εμφυτεύματος και οστού σημαίνει καλύτερη κατανομή τάσεων στους περιβάλλοντες ιστούς και μικρότερη τάση στο εμφύτευμα. Οι υπερβολικές δυνάμεις υπονομεύουν την οστεοενσωμάτωση των εμφυτευμάτων στα οστά. Οι μασητικές δυνάμεις μεταφέρονται από τα δόντια στο περιβάλλον οστό μέσω των περιοδοντικών συνδέσμων ως εφελκυστικές και θλιπτικές δυνάμεις και ευνοούν τη διατήρηση οστικής μάζας, ισορροπώντας μεταξύ της οστικής εναπόθεσης (bone apposition) και της επαναρρόφησης (bone resorption), διαδικασία που είναι γνωστή και ως οστική ανάπλαση (ο ώριμος οστικός ιστός αφαιρείται και σχηματίζεται νέος οστικός ιστός). Από την άλλη, οι μασητικές δυνάμεις και οι δυνάμεις σύγκλεισης των δοντιών, από τα εμφυτεύματα, μεταδίδονται κυρίως θλιπτικά και αυτό ευνοεί μόνο την επαναρρόφηση οστών. Η τροποποίηση του τύπου του υλικού, η διάμετρος και το μήκος των οδοντικών εμφυτευμάτων θεωρούνται σημαντικοί παράγοντες για τη μείωση των θλιπτικών δυνάμεων πέραν των συνηθειών των ασθενών (βρουξισμός) και την ποιότητα της γνάθου. Επιπλέον, τα οδοντικά εμφυτεύματα με σπείρωμα μειώνουν τις διατμητικές τάσεις και μετατρέπουν τα φορτία από τις μασητικές δυνάμεις σε πιο ευνοϊκές τάσεις στη διεπιφάνεια με το οστού μειώνοντας τον κίνδυνο αστοχίας [14,15].

Κατά την λειτουργία τους, τα οδοντικά εμφυτεύματα υποβάλλονται σε διάφορες δυνάμεις που μεταδίδονται στην εσωτερική δομή του. Έτσι θα πρέπει να ανέχονται αυτά τα διαφορετικά φορτία χωρίς αστοχία ή κάταγμα. Ωστόσο, η ποσοτική αξιολόγηση αυτών των φορτίων είναι τεχνολογική πρόκληση, διότι προσδιορίζεται από διάφορους παράγοντες όπως το μέγεθος των συνηθισμένων δυνάμεων μάσησης που κυμαίνονται μεταξύ 220-880 Ν, τις ανατομικές και φυσιολογικές ιδιότητες του περιβάλλοντος οστού και τις μηχανικές ιδιότητες του εμφυτεύματος. Το μέτρο ελαστικότητας, το όριο διαρροής, η μέγιστη αντοχή η δυσθραυστότητα και η αντοχή στην κόπωση, είναι οι σημαντικότερες μηχανικές ιδιότητες που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη για τον σχεδιασμό των οδοντικών εμφυτευμάτων [7,16].

3.3.2 Οστεοενσωμάτωση οδοντικών εμφυτευμάτων

Η οστεοενσωμάτωση ορίζεται από τον Branemark ως μια άμεση δομική και λειτουργική σύνδεση μεταξύ του ζώντος οστού και της επιφάνειας ενός εμφυτεύματος που φέρει φορτίο. Είναι απαραίτητο για την αποτελεσματικότητα των ορθοπεδικών ή οδοντικών εμφυτευμάτων να δημιουργηθεί μια μηχανικά στερεή διεπαφή μεταξύ της επιφάνειας του υλικού και του οστικού ιστού. Η αλληλεπίδραση οστού-εμφυτεύματος και οι συνθήκες που ευνοούν την οστεοενσωμάτωση εξαρτώνται από διάφορους παράγοντες: υλικό εμφυτεύματος, σχεδιασμός και σχήμα εμφυτεύματος, χημική και φυσική ποιότητα επιφάνειας, κατάσταση του οστού, χειρουργική τεχνική και μηχανικές συνθήκες φόρτισης. Για να είναι επιτυχημένη η οστεοενσωμάτωση, απαιτείται σχηματισμός νέου οστού γύρω από το εμφύτευμα ώστε να επιτευχθεί η στερέωσή του. Το εμφύτευμα πρέπει να εισαχθεί με χειρουργική τεχνική χαμηλού τραύματος και να αποφευχθεί η υπερθέρμανση του οστού κατά την προετοιμασία της ακριβούς θέσης υποδοχής. Η μακροχρόνια οστεοενσωμάτωση των οδοντικών εμφυτευμάτων βασίζεται στην τοποθέτησή τους μέσα σε οστό που έχει επαρκή πυκνότητα, ύψος και πλάτος. Το δοκιδώδες οστό που δεν είναι επαρκώς πυκνό θα αποτύχει είτε στο να οστεοενσωματωθεί αρχικά, είτε στην απώλεια της οστεοενσωμάτωσής του με την πάροδο του χρόνου. Το εμφύτευμα θα πρέπει να είναι μη λειτουργικό κατά τη διάρκεια της περιόδου επούλωσης 3-6 μηνών. Η διεπιφανειακή μικρο-κίνηση του εμφυτεύματος έχει καταστροφικές επιπτώσεις στην οστεοενσωμάτωση και αντικαθιστά την πρώιμη διαδικασία οστικής επούλωσης με ουλές, δημιουργώντας βλάβη στο ινώδες δίκτυο και στο νέο αγγειακό σύστημα [17,18].

Τα βιοενεργά εμφυτεύματα προάγουν έναν επιπλέον παράγοντα, τη βιοενσωμάτωση. Η βιοενσωμάτωση ορίζεται ως η συνοχή του εμφυτεύματος με το περιβάλλον οστό χωρίς παρεμβαλλόμενο χώρο και τη σύνδεση οστού-εμφυτεύματος με χημικό δεσμό. Για να μπορέσουν να συνδυαστούν οι ιδιότητες της οστεοενσωμάτωσης και της βιοενσωμάτωσης, έχουν αναπτυχθεί κεραμικές βιοενεργές επιστρώσεις που τοποθετούνται στη διεπιφάνεια του εμφυτεύματος και του οστού. Όμως, υπάρχουν επιπλοκές που οφείλονται: στην αποκόλληση των επιστρώσεων από το εμφύτευμα, στην ανομοιόμορφη αποικοδόμηση των επιστρώσεων και στο διαφορετικό μέτρο ελαστικότητας εμφυτεύματος και επίστρωσης. Έτσι, δημιουργείται ανομοιόμορφη κατανομή τάσεων (hot-spots) όπου οδηγεί στην αστοχία. Τα βιοενεργά υαλοκεραμικά εμφυτεύματα δεν παρουσιάζουν τέτοιου είδους επιπλοκές γιατί αποτελούνται από ένα συμπαγές υλικό [19,20].

3.3.3 Οδοντικά υαλοκεραμικά του εμπορίου

Η παγκόσμια αγορά για τα οδοντιατρικά υλικά προβλέπεται ότι θα ξεπεράσει τα 10 δισεκατομμύρια δολάρια μέχρι το 2020. Ως εκ τούτου, έχουν εκπονηθεί αξιοσημείωτα ερευνητικά έργα για την ανάπτυξη βελτιωμένων ή νέων οδοντικών υλικών, με βελτιωμένες ιδιότητες που μπορούν να υποστούν επεξεργασία χρησιμοποιώντας προηγμένες τεχνολογίες CAD / CAM ή 3D εκτύπωση. Μεταξύ αυτών των υλικών που έχουν μεγάλη σημασία είναι τα υαλοκεραμικά. Τα οδοντιατρικά υαλοκεραμικά είναι εξαιρετικά ελκυστικά επειδή είναι εύκολο να επεξεργαστούν και έχουν εξαιρετική αισθητική, ημιδιαφάνεια, χαμηλή θερμική αγωγιμότητα, υψηλή αντοχή, χημική ανθεκτικότητα, βιοσυμβατότητα, αντίσταση στην τριβή και σκληρότητα παρόμοια με εκείνη των φυσικών δοντιών. Σε ορισμένες περιπτώσεις, αυτά τα υλικά είναι και βιοενεργά [22].

Τα υλικά οδοντικών αποκαταστάσεων χρησιμοποιούνται για την κατασκευή εμφυτευμάτων, στεμμάτων, γεφυρών, ενθέτων και επένθετων με διαφορετικές τεχνικές όπως χύτευση, χύτευση με την τεχνική του απολεσθέντος κεριού, συμπίεση εν θερμώ, εξώθηση και πυροσυσσωμάτωση [21].

Πολλές εταιρείες σε όλο τον κόσμο κατασκευάζουν ήδη οδοντικές υαλοκεραμικές αποκαταστάσεις. Ο Πίνακας 7 συνοψίζει τις πιο σημαντικές εταιρείες και τα προϊόντα τους από υαλοκεραμικά. Αυτά τα υαλοκεραμικά ανταγωνίζονται με άλλα είδη υλικών αποκατάστασης, κυρίως από ζιρκονία και σύνθετων υλικών [22].

Πίνακας 7: Εταιρίες παραγωγής οδοντικών υαλοκεραμικών προϊόντων.

	1 1 1 1		
Εταιρία / Χώρα	Προϊόν	Τεχνολογία	Τύπος
Aidite / CHI	Cameo®	CAD/CAM	Διπυριτικό λίθιο
Den-Mat / USA	Lumineers®	Εξώθηση	Λευκίτης
		Χύτευση με την	
	Dicor®	τεχνική του	Μίκας
Dentsply / USA		χαμένου κεριού	,
	Dicor MGC [®]	CAD/CAM	Μίκας
	Ceramo®	Γυροσυσσωμάτωση	Λευκίτης
	Cergo Kiss [®]	Συμπίεση εν θερμώ	Λευκίτης
	Celtra Duo®	CAD/CAM	ZrO ₂ ενισχυμένη
		,	με διπυριτικό
			λίθιο
Glidewell / USA	Obsidian®	Συμπίεση εν θεομώ	
		σε μέταλλο και	Διπυριτικό λίθιο
		CAD/CAM	
	IPS Empress [®]	Συμπίεση εν θερμώ	Λευκίτης
	IPS Empress [®] CAD	CAD/CAM	Λευκίτης
	IPS d. SIGN®	Γυροσυσσωμάτωση	Λευκίτης και
		σε μεταλλικό	Απατίτης
		πλαίσιο	.,
	IPS Empress II®	Χύτευση με την	Διπυριτικό λίθιο
		τεχνική του	
		χαμένου κεριού	
	IPS e.max Press [®]	Συμπίεση εν θερμώ	Διπυριτικό λίθιο
Ivoclar / LIE	IPS e.max CAD [®]	CAD/CAM	Διπυριτικό λίθιο
	IPS Empress	Συμπίεση εν θερμώ	Πυριτικό ζιρκόνιο
	Cosmo®	σε δοκούς ZrO ₂	λίθιου
	IPS Eris [®]	Πυροσυσσωμάτωση	Απατίτης
		στο IPS Empress II®	
	IPS e.max Ceram [®]	Πυροσυσσωμάτωση	Απατίτης
		στο IPS e.max CAD®	
	IPS InLine®	Συμπίεση εν θερμώ	Λευκίτης
		σε μέταλλο	
Noritake / JPN	EX-3 PRESS®	Συμπίεση εν θερμώ	Λευκίτης
		σε μέταλλο	
Pentron / USA	Optec OPC [®]	Συμπίεση εν θερμώ	Λευκίτης
	3G™	Συμπίεση εν θερμώ	Διπυριτικό λίθιο
Upcera / CHI	UpSil [®] press	Συμπίεση εν θερμώ	Διπυριτικό λίθιο
	UpSil [®] CAD	CAD/CAM	Διπυριτικό λίθιο
Vita / GER	Vita Suprinity [®]	CAD/CAM	ZrO ₂ ενισχυμένη
			με διπυριτικό
			λίθιο
	Vitapm®	Συμπίεση εν θερμώ	Απατίτης

Το Dicor[®] ήταν το πρώτο υαλοκεραμικό που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή ένθετων και στεμμάτων και βασίζεται στο σύστημα SiO₂-Al₂O₃-MgO-K₂O-ZrO₂-CeO₂. Η βασική κρυσταλλική του φάση είναι η τεραπυριτική μίκα 1 μm που καταλαμβάνει περίπου το 55%. Η οπτική ποιότητα του Dicor[®] βασίζεται στη μικροδομή των κρυστάλλων μίκας που σχηματίζονται στην υαλώδη φάση. Η κλινική του επιβίωση είναι εώς και 20 χρόνια [12].

Το Dicor[®]MGC παράγεται με την τεχνική CAD/CAM και έχει υψηλή κρυσταλλικότητα περίπου 70%. Η βασική κρυσταλλική του φάση είναι η τετραπυριτική φθοριομίκα, $KMg_{2.5}Si_4O_{10}F_2$ 2 μm που αποτελεί το κλειδί στην ικανότητα μορφοποίησής του. Έχει εξαιρετικές ιδιότητες αλλά η κλινική του χρήση είναι περιορισμένη εξαιτίας της μικρής τιμής της δυσθραυστότητάς του (K_{IC}=1.5 MPa·m^{0.5}) [12].

Το IPS Empress[®] είναι ένα εξαιρετικά ομοιογενές υλικό που βασίζεται στο λευκίτη (KAlSi₂O₆), και κατασκευάζεται από το σύστημα SiO₂-Al₂O₃-K₂O χρησιμοποιώντας ελεγχόμενη επιφανειακή κρυστάλλωση. Ο βαθμός κρυστάλλωσής του είναι περίπου 40%. Οι κρύσταλλοι του λευκίτη αυξάνουν την αντοχή σε τιμές 110-160 MPa και τη δυσθραυστότητα K_{IC} =1.5 MPa·m^{0.5}. Έχει πολύ καλή χημική αντοχή, αντοχή στην τριβή και καλές οπτικές ιδιότητες που συγκρίνονται με αυτές του φυσικού δοντιού. Από το 1991-2004 έχει χρησιμοποιηθεί σε 27 εκατομμύρια οδοντιατρικές αποκαταστάσεις και το ποσοστό επιτυχίας του ήταν περισσότερο από 90% για 14 χρόνια κλινικής αξιολόγησης. Παρόλα αυτά, παρατηρήθηκε ότι υπήρχε μεγαλύτερη αστοχία για οπίσθια στέμματα από ότι πρόσθια για διαφορετικές χρονικές περιόδους μεταξύ 5-11 ετών [12,23].

To IPS Empress[®]2 αναπτύχθηκε για να ξεπεράσει τους περιορισμούς του IPS Empress[®], αυξάνοντας την αντοχή και τη δυσθραυστότητά του. Βασίζεται στο σύστημα SiO₂-Li₂O με προσθήκη άλλων οξειδίων όπως ZnO, P₂O₅, K₂O και La₂O₃. Παρασκευάζεται σε συνδιασμό με χύτευση με την τεχνική του απωλεσθέντος κεριού και συμπίεση εν θερμώ. Έχει υψηλή περιεκτικότητα τυχαία προσανατολισμένων αλληλοσυνδεμένων κρυστάλλων διπυριτικού λιθίου έως και 75%, όπου και οφείλει τις ανώτερες μηχανικές του ιδιότητες. Οι τυχαία προσανατολισμένουν την ανάπτυξη ρωγμών αυξάνοντας την ανθεκτικότητα του υλικού. Η μηχανική αντοχή των υαλοκεραμικών από διπιριτικό λίθιο είναι τριπλάσια από αυτή των υαλοκεραμικών που έχουν λευκίτη. Η μέγιστη αντοχή στην κάμψη του IPS Empress[®]2 είναι 400 MPa και η δυσθραυστότητά του είναι 3,3 MPa·m^{0,5} [19,24].

Επί του παρόντος, είναι εμπορικά διαθέσιμα 9 οδοντικά εμφυτεύματα που βασίζονται στη ζιρκονία. Το Sigma[®] (Sandhause, Incermed, Λωζανη, Ελβετία), το οποίο αναπτύχθηκε το 1987, ήταν το πρώτο σύστημα οδοντικής εμφύτευσης με ζιρκονία. Επιπλέον οδοντικά κεραμικά εμφυτεύματα είναι το CeraRoot[®] (Oral Iceberg, Βαρκελώνη, Ισπανία), το ReImplant[®] (ReImplant, Χάγη, Γερμανία), το White Sky[®] (Bredent Medical, Senden, Γερμανια), το Goei[®] (Goei Inc, Akitsu-Hiroshima, Ιαπωνία), το Konus[®] (Konus Dental, Bingen, Γερμανία), το Z-systems[®] (Z-systems, Konstanz, Γερμανία) και το Ziterion[®] (Ziterion, Uffenheim, Γερμανία) [25].

3.3.4 Ανθεκτικά βιοενεργά υαλοκεραμικά εμφυτεύματα

Μετά την ανάπτυξη του πρώτου βιοενεργού υαλοκεραμικού (ceravital[®]) από τον Bromer το 1973, ακολούθησε μια παγκόσμια προσπάθεια για την ανάπτυξη ανθεκτικών βιοενεργών υαλοκεραμικών για τη χρήση τους σε εφαρμογές όπου απαιτείται μεγαλύτερη μηχανική αντοχή, όπως στα οδοντικά εμφυτεύματα. Παρόλο που τα βιοενεργά υαλοκεραμικά παρουσιάζουν σημαντικά καλύτερες μηχανικές ιδιότητες από τις βιοενεργές ύαλους, η δυσθραυστότητα των βιοενεργών υαλοκεραμικών του εμπορίου έχει ακόμα μικρές τιμές (K_{IC}<2 MPa·m^{0,5}) και χρειάζεται σημαντική βελτίωση για να πλησιάσει τη δυσθραυστότητα του φλοιώδους οστού (K_{IC}=2-12 MPa·m^{0,5}). Το θέμα αυτό εξακολουθεί να παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον και βρίσκεται σε εξέλιξη μια εντατική έρευνα για νέες συνθέσεις και μικροδομές που έχουν ως στόχο να αυξήσουν την ανθεκτικότητα (K_{IC}>2 MPa.m^{0,5}) και τη βιοενεργότητα [26].

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] M. Hisbergues, S. Vendeville, P. Vendeville: Zirconia: Established facts and perspectives for a biomaterial in dental implantology. Journal of Biomedical Material Research 2009;88: 519-529.

[2] J. Ellingsen, P. Thomsen, P. Lyngstadaas: Advances in dental implant materials and tissue regeneration. Periodontol 2006;41:136-156.

[3] Α. Γαλιατσάτος: Εγχειρίδιον Εργαστηριακών Ασκήσεων Οδοντικής Μορφολογίας. Σύνδεσμος Ελληνικών Ακαδημαϊκών Βιβλιοθηκών 2015.

[4] Χ. Παπαγεωργοπούλου, Κ. Μωραΐτης, Ε. Νικήτα, Κ. Ηλιόπουλος, Ε. Βήκα: Ειδικά Θέματα Σκελετικής Ανθρωπολογίας, Ταφονομίας και Βιοαρχαιολογίας. Σύνδεσμος Ελληνικών Ακαδημαϊκών Βιβλιοθηκών 2015.

[5] B. Ratner, A.S Hoffman, F. Schoen, and J. Lemons: Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine. 2nd Ed., Elsevier Academic Press 2004

[6] A. Gerritsen, F. Allen, D. Witter, E. Bronkhorst, N. Creugers: Tooth loss and oral healthrelated quality of life: a systematic review and meta-analysis. Health and Quality of Life Outcomes 2010;8:1-11

[7] W. O'Brien: Dental Materials and Their Selection. 4th Ed., Quintessence Publications 2008.

[8] A. Garg: Bone Biology, Harvesting, Grafting for Dental Implants: Rationale and Clinical Applications. Quintessence Publications 2004.

[9] A. Sicilia, S. Cuesta, G. Coma, I. Arregui, C. Guisasola, E. Ruiz: Titanium Allergy in Dental Implant Patients: A Clinical Study on 1500 Consecutive Patients. Clinical Oral Implants Research, 2008;19:823–835.

[10] B. Al-Amleh, K. Lyons, M. Swain: Clinical trials in zirconia: a systematic review. Journal of Oral Rehabilitation, 2010;37:641-652

[11] K. Gross, C. Berndt: Biomedical application of apatites. Mineral Geochemistry 2002;48:631-672.

[12] W. Holand, G. Beall: Glass-Ceramic Technology. American Ceramic Society 2002.

[13] J. Brunski: Biomechanical factors affecting the bone-dental implant interface. Clinical Materials 1992;10:153-201

[14] J. Powers, J. Wataha. Dental Materials: Properties and Manipulation. 10th Ed., Mosby/Elsevier 2013.

[15] A. Garg: Bone Biology, Harvesting, Grafting for Dental Implants: Rationale and Clinical Applications. Quintessence Publications 2004.

[16] G. Zonfrillo, F. Pratesi: Mechanical strength of dental implants. Journal of Applied Biomaterials 2008;6:110-118.

[17] T. Carlsson, B. Rostlund, T. Albrektson, P. Albrektson and I. Branemark: Osseointegration of titanium implants. Acta Orthopedic Scandinavian 1986;57:285-289.

[18] J. Ferracane: Materials in Dentistry: Principles and Applications. 2nd Ed., Philadelphia: Lippincott Williams & Wilkins 2001.

[19] M. Kim: Fatigue properties on the failure mode of a dental implant in a simulated body environment. Metals and Materials International 2011;17:705-711.

[21] I. Denry, J. Holloway: Ceramics for dental applications: A review. Materials 2010;3:351-368.

[22] M. Montazerian, E. Zanotto: Bioactive and inert dental glass-ceramics. Journal of Biomedical Materials Research 201;105:619-639.

[23] W. Höland, V. Rheinberger, E. Apel, C. Hoen, M. Höland, A. Dommann: Clinical applications of glass-ceramics in dentistry. Journal of Materials Science: Materials in Medicine 2006;17:1037-1042.

[24] W. Höland, M. Schweiger, V. Rheinberger, H. Kappert: Bioceramics and their application for dental restoration. Advances in Applied Ceramics 2009;108:373-380.

[25] Z. Özkurt, and E. Kazazoğlu: Zirconia dental implants: a literature review. Journal of Oral Implantology 2011;37:367–376.

[26] M. Montazerian, E. Zanotto: History and trends of bioactive glass-ceramics, Journal of Biomedical Materials Research - Part A 2016;104:1231-1249.

ΙΙ. *ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ*

ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η διεθνής εμπειρία έχει δείξει ξεκάθαρα ότι ο επιτυχημένος σχεδιασμός και η κατασκευή ενός νέου υλικού (Εικ. 14.), και συγκεκριμένα μίας βιοϋάλου ή βιοενεργού υαλοκεραμικού, είναι μια πολύπλοκη διαδικασία, γιατί αποτελεί τη συνισταμένη δύο βασικών συνιστωσών: την επιστημονική που αφορά στη σύσταση, και την τεχνολογική, δηλαδή τις τεχνικές και τις μεθόδους που θα χρησιμοποιηθούν ώστε να καταστεί δυνατή η επιτυχής κατασκευή της επιθυμητής σύστασης που έχει σχεδιαστεί. Έτσι, σε κάθε βήμα, γίνονται χαρακτηρισμοί και με βάση τα αποτελέσματά τους, μια σύσταση είτε προκρίνεται για περεταίρω μελέτη, είτε βελτιώνεται, είτε απορρίπτεται.



Σχεδιασμός νέων συστάσεων

Η χημική σύσταση της παρούσας διπλωματικής εργασίας βασίζεται στο σύστημα CaO-MgO-SiO₂ με την προσθήκη P₂O₅, Na₂O και CaF₂. Πιο συγκεκριμένα, το ενδιαφέρον στράφηκε προς τη σύσταση με την ονομασία 1d (πίνακας 8) της ερευνητικής ομάδας του εργαστηρίου μας (*Tulyaganov D.U., Agathopoulos S., Valerio P., et.al: Synthesis, bioactivity and preliminary biocompability studies of glasses in the system CaO-MgO-SiO₂-Na₂O- P₂O₅-CaF₂. J Mater Sci: Mater Med 2011;22:217-227*) καθώς η πρώτη προσέγγιση αυτής της σύστασης ως υποψήφιας για βιοϊατρικές εφαρμογές, σε μορφή σκόνης υάλου, έχει γίνει ήδη στην Τασκένδη του Ουζμπεκιστάν, όπου η ύαλος 1d μελετήθηκε τόσο in vitro και in vivo όσο και κλινικά σε συγκεκριμένη οδοντιατρική εφαρμογή ως υλικό πλήρωσης οστικού ελλείποντος χώρου και συγκεκριμένα μετά από εγχείριση κυστεκτομής (**Εικ. 15**) (*Tulyaganov D.U., Makhkamov M.E., Urazbaevc A., et.: Synthesis, processing and characterization of a bioactive glass composition for bone regeneration. Ceramics International 39 (2013) 2519– 2526*) [1,2].



Εικόνα 15. Αποτελέσματα κλινικής εφαρμογής της υάλου 1d η οποία τοποθετήθηκε στο οστούν της γνάθου μετά από εγχείρηση κυστεκτομής (Τα αποτελέσματα αυτά μας παραχωρήθηκαν ευγενικά από τον καθηγητή Dilshat Tulyaganov).

Η ύαλος 1d εμφάνισε τόσο βιοενεργότητα όσο και εξαιρετική συμπεριφορά στο περιβάλλον των οστών γνάθου. Έτσι, δημιουργήθηκε και ο στόχος της παρούσης εργασίας, που είναι η κατασκευή και ο χαρακτηρισμός νέων υαλοκεραμικών υλικών με καινοτόμες συστάσεις στο σύστημα *Na₂O-CaO-MgO-SiO₂-P₂O₅* με σκοπό την εφαρμογή τους στη σύγχρονη οδοντιατρική κλινική πράξη και συγκεκριμένα για εφαρμογές οδοντικών εμφυτευμάτων.
Σχεδιασμός πειραματικών σταδίων

<mark>Στάδιο 1.</mark> Σχεδιασμός και σύνθεση

Ύαλος	Αναλογίες	SiO2	CaO	MgO	P ₂ O ₅	Na₂O	CaF₂
1d	wt%	46,06	28,66	8,83	6,22	4,53	5,70
	mol%	45,5	30,30	12,99	2,60	4,33	4,33
	Mol ratio	10,5	7	3	0,6	1	1

Πίνακας 8 : Αναλογίες των συστάσεων που χρησιμοποιήθηκαν για την σύνθεση της υάλου.

Τα δείγματα της υάλου παρασκευάστηκαν σε μορφή σκόνης ως εξής. Αρχικά αλέθονται (σε πλανητικό μύλο) σκόνες υψηλής καθαρότητας των πρώτων υλών σε ποσότητες που φαίνονται στον Πίνακας 8, για να επιτευχθεί η παρασκευή ομογενούς μίγματος που ικανοποιεί τη στοιχειομετρία της υάλου. Μετά από προθέρμανση δειγμάτων στους 1000 οC, ακολουθεί τήξη σε χωνευτήριο πλατίνας στους 1400 οC για 1 ώρα σε ατμοσφαιρικές συνθήκες. Με υπερταχεία ψύξη του τήγματος λαμβάνεται υαλόθραυσμα (glass frit) το οποίο μετά αλέθεται σε πλανητικό μύλο και λαμβάνεται λεπτόκοκκη σκόνη.

Στη συνέχεια, η σκόνη της υάλου αναμιγνύεται με διάλυμα πολυβυνιλικής αλκοόλης (PVA) 5 % κ.ο., σε κ.β. αναλογία σκόνης υάλου / PVA = 97.5/2.5. Με μονοαξονική συμπίεση (80 MPa) κατασκευάζονται παραλληλεπίπεδα πλακίδια (40x4x5 σε mm). Τα δοκίμια πυροσυσσωματώνονται σε διαφορετικές θερμοκρασίες (μεταξύ 800 και 900 °C) οδηγώντας στα τελικά υαλοκεραμικά υλικά.

Χαρακτηρισμός υάλων και υαλοκεραμικών

Αρχικά πραγματοποιείται χαρακτηρισμός της υάλου με θερμική ανάλυση και ακολουθεί ο πλήρης χαρακτηρισμός των υαλοκεραμικών υλικών.

Στάδιο 2. In vitro έλεγχος βιοενεργότητας με εμβάπτιση των υαλοκεραμικών υλικών σε SBF

Με σκοπό τον έλεγχο της βιοενεργότητας, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος εμβάπτισης σε προσομοιωμένο υγρό ανθρώπινου σώματος (Simulated Body Fluid, SBF) στους 37 °C. Έτσι, το υαλοκεραμικό έμεινε εμβαπτισμένο για χρονική περίοδο 7, 14, 21, 60, και 90 ημερών σε SBF και στη συνέχεια εξετάστηκε η δημιουργία βιοενεργής επιφάνειας (δηλαδή η ικανότητα της επιφάνειας για αυθόρμητο σχηματισμό υδροξυαπατίτη, HA).

Έλεγχος σχηματισμού βιοενεργής επιφάνειας

Οι τεχνικές χαρακτηρισμού που χρησιμοποιούνται για την ταυτοποίηση σχηματισμού ΗΑ στην επιφάνεια των υαλοκεραμικών υλικών είναι:

- 1. η περίθλαση ακτίνων Χ, και
- 2. η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης με στοιχειακό αναλυτή (SEM/EDS).

Στο παρακάτω σχεδιάγραμμα περιγράφεται αναλυτικά η πορεία της κατασκευής και των χαρακτηρισμών που έγιναν σε κάθε στάδιο.

Για την διευκόλυνση του αναγνώστη η βιβλιογραφία από αυτή την ενότητα μέχρι το τέλος παρατίθεται συνολικά στο τέλος της εργασίας



ΙΙΙ. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

- **1** ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΤΗΣ ΥΑΛΟΥ
- 2 ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΤΗΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗΣ ΤΗΣ ΥΑΛΟΥ
- 3 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΑΛΟΚΕΡΑΜΙΚΩΝ
- 4 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΥΑΛΟΚΕΡΑΜΙΚΩΝ
- 4.1 Περίθλαση ακτίνων-Χ (XRD)
- 4.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)
- 4.3 Φυσικές και μηχανικές ιδιότητες
- **5** ΙΝ-VITRO ΕΛΕΓΧΟΣ ΒΙΟΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ

ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

1. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΤΗΣ ΥΑΛΟΥ

Για τη σύνθεση της ύαλου χρησιμοποιήθηκαν σε μορφή σκόνης τα αντιδραστήρια SiO₂, CaCO₃, Mg(NO₃)₂·6H₂O, (NH₄)₂HPO₄, Na₂CO₃, K₂CO₃ και CaF₂. Στον Πίνακα 9 παρουσιάζονται τα στοιχεία των πρώτων αυτών υλών.

Πίνακας 9 : Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν σε μορφή κόνεων για την Παρασκευή της υάλου.

Χημικός Τύπος	Καθαρότητα	M.B. (g/mol)	Εταιρία
SiO ₂	99,8	60,08	Aldrich
CaCO ₃	≥99,0	100,09	Fluka
$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	≥99,0	256,41	Sigma
(NH ₄) ₂ HPO ₄	≥99,0	132,05	Merck
Na ₂ CO ₃	99,6	105,99	Lachner
CaF ₂	99	78,07	Alfa Aesar

Υπολογίστηκαν οι απαιτούμενες ποσότητες των κόνεων των πρώτων υλών (Πίνακας 9) ώστε να παρασκευαστούν 25 g ύαλου (Πίνακας 8).

Ακολούθησε η ζύγιση σε αναλυτικό ζυγό ακριβείας 4 δεκαδικών ψηφίων. Με σκοπό να γίνει η «**απανθράκωση» (Εικ. 16)**, δηλαδή η απομάκρυνση των αερίων από τη διάσπαση των πρώτων υλών, και συγκεκριμένα του CO₂ από τα ανθρακικά άλατα και της NH₃ από τα αμμωνιακά (**Εικ. 17**) το μίγμα τοποθετήθηκε σε χωνευτήρια αλούμινας και στη συνέχεια σε ειδικό φούρνο. Πιο, συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκε η προθέρμανση του μίγματος της σκόνης, σε φούρνο με ηλεκτρικές αντιστάσεις (Controller S5, Nabertherm[®], Lilienthal, Germany) σε ατμοσφαιρικές συνθήκες. Η κατεργασία αυτή, είχε ρυθμό μεταβολής θερμοκρασίας 1.5 K/min μέχρι τους 900°C και παραμονή σε αυτή τη θερμοκρασία για 1 ώρα και ψύξη στη θερμοκρασία περιβάλλοντος.





Ακολούθησε η **άλεση σε πλανητικό μύλο – ball milling** (Pulverisette, Fritsch, Idar-Oberstein, Germany) των απανθρακωμένων σκονών για 5 λεπτά στις 400 rpm, με σκοπό να παρασκευαστούν ομοιογενή δείγματα (Εικ. 18).



Εικόνα 18 : (α) Πλανητικός μύλος ο οποίος χρησιμοποιήθηκε για τη διαδικασία άλεσης,
(β) και (γ) δοχείο τοποθέτησης σκόνης.

Ακολούθησε η διαδικασία **τήξης** (Fornos Electricos, Termolab, Aguada, Portugal). Η αλεσμένη σκόνη τοποθετήθηκε σε χωνευτήρια Pt (Platinum Crucible, Alfa Aesar, Karlsruhe, Germany) και έλαβε χώρα η διαδικασία τήξης στους 1400 °C για 1 ώρα στον αέρα (Εικ. 19).



Πραγματοποιήθηκε η παραγωγή των υάλων σε μορφή υαλοθραύσματος (glass frit) αλλά και σε συμπαγή μορφή (bulk). Πιο συγκεκριμένα η παραγωγή υάλων σε μορφή υαλοθραύσματος έγινε χυτεύοντας μια ποσότητα τήγματος σε δοχείο κρύου νερού (Eικ. 20). Στη συνέχεια το υαλόθραυσμα τοποθετήθηκε στο πυραντήριο στους 60 °C στον αέρα για 1 ώρα με σκοπό την απομάκρυνση της υγρασίας. Με άλεση, για 45 λεπτά, σε πλανητικό μύλο το υαλόθραυσμα έγινε σε μορφή σκόνης (Eικ. 21).





Η παραγωγή υάλων σε συμπαγή μορφή (bulk) πραγματοποιήθηκε χυτεύοντας μια ποσότητα (σε μορφή σταγόνας) του τήγματος σε μια προθερμασμένη μπρούτζινη πλάκα (Εικ. 22 α,β), η οποία στη συνέχεια μεταφέρθηκε για ανόπτηση στους 650° C (κοντά στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης) για 1 ώρα (Εικ. 22 γ,δ).



ανόπτησης (**δ**) ύαλος σε bulk μορφή μετά την ανόπτηση.

2. ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΤΗΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗΣ ΤΗΣ ΥΑΛΟΥ

Η κινητική της κρυστάλλωσης της παραχθείσας υάλου, πριν τη διαδικασία πυροσυσσωμάτωσης, αναλύθηκε με **διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)** (Netzsch, STA 449 F3 Jupiter, Germany) και με **διασταλομετρία** (Netzsch, DIL 402 C Selb, Germany).

Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (Tg) καθώς και το σημείο μαλακύνσεως (Ts) του γυαλιού ανιχνευτήκαν με το διασταλόμετρο (Eικ. 23). Χρησιμοποιήθηκε δείγμα bulk υάλου που προήλθε μετά τη διαδικασία της ανόπτησης, σε θερμοκρασίες από τους 22°C μέχρι τους 700°C με βήμα 5 K/min σε αέρα. Ο γραμμικός συντελεστής θερμικής διαστολής (CTE) προσδιορίστηκε από την κλίση του ευθύγραμμου τμήματος της καμπύλης του διασταλόμετρου. [3]



Με σκοπό να προσδιοριστεί η θερμοκρασία στην οποία λαμβάνει χώρα η κρυστάλλωση σε όλη τη μάζα του υλικού (**bulk crystallization**), με τη βοήθεια του DSC, υπολογίστηκε ο *Εκθέτης Avrami*, ο οποίος σχετίζεται με το είδος της κρυσταλλικής ανάπτυξης. Για το σκοπό

αυτό, 17 mg σκόνης υάλου τοποθετήθηκαν σε κάψα αλούμινας που θερμάνθηκαν από τους 22°C μέχρι τους 1000°C με βήμα 5, 10, 15, 20 και 25 K/min σε αέρα. Το δείγμα αναφοράς που χρησιμοποιήθηκε ήταν μια άδεια κάψα αλούμινας.



Οι συσκευές αυτές της θερμικής ανάλυσης παραχωρήθηκαν ευγενικά από τον καθηγητή του Τμήματος Χημείας κ. Τ. Βαϊμάκη, για τη διεξαγωγή της παρούσας έρευνας.

3. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΤΩΝ ΥΑΛΟΚΕΡΑΜΙΚΩΝ

Με σκοπό να παραχθούν υαλοκεραμικά υλικά σε μορφή παραλληλεπίπεδων μπαρών, χρησιμοποιήθηκε ειδική πρέσα (Εικ. 25 α). Αρχικά, αναμείχθηκε σκόνη υάλου με διάλυμα **PVA** (polyvinyl alcohol-2,5% w/t) και στη συνέχεια με τη βοήθεια ειδικής μεταλλικής μήτρας εφαρμόζοντας (Εικ. 25 β) μονοαξονική πίεση 80 MPa παρήχθησαν παραλληλεπίπεδες μπάρες σε διαστάσεις 40x4x5 mm (Εικ. 25 γ,δ).



Μετά τη διαδικασία προετοιμασίας παραλληλεπίδων μπαρών, ακολούθησε η θερμική επεξεργασία με σκοπό να λάβει χώρα η διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης (Εικ. 26). Η θερμική επεξεργασία των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 800-900° C, σύμφωνα με τα αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης, καθώς η διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης πρέπει να προηγείται αυτής της ανάπτυξης κρυσταλλικών κόκκων.

- Από τους 22°C με ρυθμό 3 K/min μέχρι τους 450°C, παραμονή για 2 ώρες. Από τους 450°C με ρυθμό 2 K/min μέχρι τους 800°C, παραμονή για 1 ώρα. Αργή ψύξη στη θερμοκρασία περιβάλλοντος σε 24 ώρες με σβήσιμο των αντιστάσεων χωρίς να γίνει άμεση εξαγωγή από τον φούρνο.
- Από τους 22°C με ρυθμό 3 K/min μέχρι τους 450°C, παραμονή για 2 ώρες. Από τους 450°C με ρυθμό 2 K/min μέχρι τους 850°C, παραμονή για 1 ώρα. Αργή ψύξη στη θερμοκρασία περιβάλλοντος σε 24 ώρες με σβήσιμο των αντιστάσεων χωρίς να γίνει άμεση εξαγωγή από τον φούρνο.
- Από τους 22°C με ρυθμό 3 K/min μέχρι τους 450°C, παραμονή για 2 ώρες. Από τους 450°C με ρυθμό 2 K/min μέχρι τους 900°C, παραμονή για 1 ώρα. Αργή ψύξη στη θερμοκρασία περιβάλλοντος σε 24 ώρες με σβήσιμο των αντιστάσεων χωρίς να γίνει άμεση εξαγωγή από τον φούρνο (Εικ. 27).



πυροσυσσωμάτωσης.



4. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΥΑΛΟΚΕΡΑΜΙΚΩΝ

4.1 Περίθλαση ακτίνων-Χ (XRD)

Οι κρυσταλλικές φάσεις των υαλοκεραμικών υλικών εξετάστηκαν με **περίθλαση ακτίνων-Χ (XRD)** (D8 Advance, Bruker) (Εικ. 28) χρησιμοποιώντας ακτινοβολία Cu Kα (40 kV, 40 mA, λ=1.54178 Å) και σύστημα μονοχρωμάτορα περιθλώμενης δέσμης. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε κατάλληλο δειγματοφορέα και μετρήθηκαν στην περιοχή 2θ από 2° ως 80°, με βήμα περιστροφής 0.02° και χρόνο μέτρησης 2 s ανά βήμα.



4.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

Η εξέταση της μικροδομής των υαλοκεραμικών υλικών έγινε με **ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης** (scanning electron microscope - SEM) (JEOL JSM-6510 LV) (**Εικ. 29**), με μεγέθυνση από 100-14000 φορές, τάση επιτάχυνσης 15-20 kV και διακριτική ικανότητα 3.5 mm (working distance = 20mm). Επίσης, έγινε στοιχειακή ανάλυση στις περιοχές ενδιαφέροντος με φασματοσκοπία ακτίνων Χ διασποράς ενέργειας (EDX - Energy dispersive X ray Analisys).

Παραλληλεπίπεδες μπάρες, από κάθε θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης, **εγκιβωτίστηκαν**, λειάνθηκαν και στιλβώθηκαν (Struers LaboPress-1, Stuers RotoPol-25) σε δίσκους λείανσης καρβίδιου του πυριτίου #120, #300, #600 και #1200. Στη συνέχεια, τα εγκιβωτισμένα υαλοκεραμικά δείγματα εισήχθησαν σε λουτρό υπερήχων (Elma, S30H, Elmasonic) για 5 λεπτά με σκοπό την απομάκρυνση των ακαθαρσιών που μπορεί να προέκυψαν από τις παραπάνω διαδικασίες. Ακολούθησε η χημική προσβολή (etching) σε διάλυμα υδροφθόριου (HF) 2% για 30 δευτερόλεπτα έτσι ώστε να εμφανίσουν τη μικροδομή των κρυστάλλων τους (Εικ. 29 α). Επίσης, έγινε **επιμετάλλωση** (Sputter deposition) (Quorum, Sputter Coater, SC7620, UK) για 60 δευτερόλεπτα, στα εγκιβωτισμένα δείγματα (Εικ. 29 β).



4.3 Φυσικές και μηχανικές ιδιότητες

4.3.1 Πυκνότητα

Για τον προσδιορισμό της **πυκνότητας**, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος του Αρχιμήδη. Αρχικά, μετρήθηκε η μάζα του δείγματος στον αέρα (m_{αέρα}) (Εικ. 30 α) και έπειτα, η μάζα του δείγματος όταν αυτό ήταν βυθισμένο σε νερό (m_{νερό}) (Εικ. 30 β). Γνωρίζοντας ότι η πυκνότητα του νερού είναι 1 g/cm³, υπολογίζεται η πυκνότητα του δείγματος από τη σχέση:

$$\rho = (1g / cm^3) \frac{m_{\alpha \epsilon \rho \alpha}}{m_{\alpha \epsilon \rho \alpha} - m_{\nu s \rho \delta}}$$
Εξ. 3



Για κάθε δείγμα πραγματοποιήθηκαν τρείς μετρήσεις και υπολογίστηκε ο μέσος όρος.

Εικόνα 30 : (α) Υαλοκεραμικό δοκίμιο τοποθετημένο σε ζυγό ακριβείας πριν την εμβάπτιση σε νερό, (**β**) Υαλοκεραμικό δοκίμιο εμβαπτισμένο σε νερό.

4.3.2 Συρρίκνωση κατά την πυροσυσσωμάτωση

Υπολογίστηκε η επί της εκατό συρρίκνωση κατά την πυροσυσσωμάτωση των υαλοκεραμικών δειγμάτων - μπαρών, μετρώντας το μήκος τους πριν και μετά την διαδικασία πυρωσυσσωμάτωσης, χρησιμοποιώντας τη σχέση :

$$L = \frac{L_0 - L_1}{L_0} \cdot 100\%$$
 E§. 4

L₀: Μήκος δοκιμίου (mm) πριν την πυρωσυσσωμάτωση L₁: Μήκος δοκιμίου (mm) μετά την πυρωσυσσωμάτωση

4.3.3 Αντοχή σε κάμψη και μέτρο ελαστικότητας

Για τον υπολογισμό της **αντοχής σε κάμψη και** του **μέτρου ελαστικότητας** (*E*), έγιναν δοκιμές **κάμψης τριών σημείων** (Shimadzu, Autograph, AGS-H) (Εικ. 31) στις παραλληλεπίπεδες μπάρες, με βήμα μετακίνησης κεφαλής 1 mm/λεπτό.

$$\sigma_{\max} = \frac{3 \cdot F_{\max} \cdot L}{2 \cdot w \cdot h^2} \qquad \text{eg.5}$$

σ_{max}: Αντοχή σε κάμψη(MPa) F_{max}: Μέγιστο εφαρμοζόμενο φορτίο (N) L: Απόσταση σημείων έδρασης w : Πλάτος δοκιμίου (mm)

h : Πάχος δοκιμίου (mm)

$$E = \frac{\mathbf{F}_{\max} \cdot L^3}{4 \cdot w \cdot h^3 \cdot d} \qquad \text{ E}\xi.6$$

- Ε: Μέτρο ελαστικότητας (MPa)
- L: Απόσταση σημείων έδρασης
- w : Πλάτος δοκιμίου (mm)
- h: Πάχος δοκιμίου (mm)
- d : Μετατόπιση κεφαλής (deflection) (mm)



4.3.4 Σκληρότητα

Για τον υπολογισμό της **σκληρότητας** (Time, Digital Microhardness Tester) των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Vickers. Εφαρμόστηκε δύναμη 4,903 N για 30 δευτερόλεπτα και μετρήθηκαν τα μήκη των διαγωνίων του αποτυπώματος της πυραμίδας, χρησιμοποιώντας οπτικό μικροσκόπιο (Εικ. 32). Η σκληρότητα υπολογίστηκε από την εξίσωση (7). [4]

$$HV = \frac{0,1891 \cdot F}{d^2}$$
 E§. 7

HV : Σκληρότητα Vickers (N/mm²)

F : Εφαρμοζόμενο φορτίο (N)

d : Μέση τιμή των διαγωνίων του αποτυπώματος (mm)



4.3.5 Δυσθραυστότητα

Ακολούθησαν, μετά την σκληρομέτρηση, υπολογισμοί της **δυσθραυστότητας**, στην ίδια πειραματική διάταξη (Time, Digital Microhardness Tester) των υαλοκεραμικών υλικών. Τα μήκη των ρωγμών του αποτυπώματος μετρήθηκαν χρησιμοποιώντας οπτικό μικροσκόπιο.



Ο αναλυτικός τρόπος υπολογισμού του συντελεστή δυσθραυστότητας **Κ**_{ιc} παρουσιάζεται αναλυτικά στην αντίστοιχη ενότητα στα Πειραματικά Αποτελέσματα.

5. *ΙΝ-VITRO* ΕΛΕΓΧΟΣ ΒΙΟΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ

Ο έλεγχος της in-vitro βιοενεργότητας των υαλοκεραμικών δοκιμίων πραγματοποιήθηκε εμβαπτίζοντάς τα σε προσομοιωμένο βιολογικό υγρό (SBF) (Πίνακας 10).[5]

Ιόντα	Προσομοιωμένο βιολογικό υγρό	Πλάσμα αίματος
Na⁺	142	142
K ⁺	5	5
Mg ²⁺	1,5	1,5
Ca ²⁺	2,5	2,5
Cl	148,8	103
HCO ³⁻	4,2	27
HPO ₄ ²⁻	1,0	1
SO ₄ ²⁻	0,5	0,5

Πίνακας 10: Συγκεντρώσεις ιόντων (mM) στο SBF σε σύγκριση με το πλάσμα του αίματος.

Για την παρασκευή του SBF, αρχικά έγινε καθαρισμός σκευών με απιονισμένο νερό και 250 ml απιονισμένου νερού τοποθετήθηκαν σε δοχείο 500 ml. Με την σειρά που φαίνεται στον Πίνακα 11 ζυγίστηκαν τα αντιδραστήρια και προστέθηκαν στο δοχείο για ανάδευση.

Σειρά	Αντιδραστήριο	Ποσότητα
1	NaCl	3,998 g
2	NaHCO ₃	0,175 g
3	KCI	0,112 g
4	K ₂ HPO ₄ ·3H ₂ O	0,114 g
5	MgCl ₂ ·6H ₂ O	0,1525 g
6	1N – HCl	20 ml (προστέθηκε περίπου το 90% της συνολικής ποσότητας)
7	CaCl ₂ ·6H ₂ O	0,274 g
8	Na ₂ SO ₄	0,0355 g
9	NH ₂ C(CH ₂ OH) ₃	3,0285 g

Πίνακας 11: Αντιδραστήρια για την παρασκευή SBF.

Αφού έγινε η βαθμονόμηση του πεχαμέτρου η θερμοκρασία του διαλύματος στο μπουκάλι ρυθμίστηκε στους 37 °C ενώ το pH ρυθμίστηκε στα 7,25 με ταυτόχρονη προσθήκη διαλύματος 1N-HCl και ανάδευση. Το τελικό διάλυμα μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη όπου προστίθεται απιονισμένο νερό μέχρι τα 500 ml και αναδεύεται. Τέλος, τα δείγματα του υαλοκεραμικού υλικού σε μορφή μπάρας και σκόνης 2.5 g, τοποθετήθηκαν σε ξεχωριστά δοχεία σε διάλυμα 20 ml φιλτραρισμένου (0.1 μm) SBF, με την στιλβωμένηλειασμένη επιφάνειά τους εκτεθειμένη στο υγρό. Στη συνέχεια τα δοχεία αυτά τοποθετήθηκαν στο πυραντήριο στους 37 °C, όπου και παρέμειναν για 7, 14, 21, 60 και 90 ημέρες, με απώτερο σκοπό τη μελέτη των αλλαγών που συμβαίνουν τόσο στην επιφάνεια των υαλοκεραμικών όσο και των δειγμάτων σε μορφή σκόνης, ώστε να πιστοποιηθεί ο σχηματισμός του υδροξυαπατίτη και κατά συνέπεια η βιοενεργότητα τους με :

α) πρώτη ένδειξη με αλλαγές στην τιμή του pH του διαλύματος SBF,

- β) με περίθλαση ακτίνων-Χ, και
- γ) με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης και στοιχειακή ανάλυση.

Ι**Ν. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ** ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

- 1 ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗΣ
- 2 ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΜΙΚΡΟΔΟΜΗ
- 2.1 Κρυσταλλογραφική ανάλυση
- 2.2 Μικροδομή
- 3 ΦΥΣΙΚΕΣ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ
- 3.1 Πυκνότητα
- 3.2 Συρρίκνωση κατά την πυροσυσσωμάτωση
- 3.3 Αντοχή σε κάμψη και μέτρο ελαστικότητας
- 3.4 Μικροσκληρότητα
- 3.5 Δυσθραυστότητα
- **4** ΙΝ VITRO ΕΛΕΓΧΟΣ ΒΙΟΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ
- 4.1 Ιονανταλλαγή (τιμές pH διαλύματος SBF)
- 4.2 Κρυσταλλογραφικός προσδιορισμός ΗΑ
- 4.3 Σχηματισμός ΗΑ στην επιφάνεια των υαλοκεραμικών

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

1. ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ - ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗΣ

Τα αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης της υάλου παρουσιάζονται στις Εικόνες 34 και 35, από τις οποίες να συλλέγονται σημαντικές πληροφορίες για τα επόμενα πειραματικά στάδια παραγωγής του τελικού υαλοκεραμικού υλικού. Αρχικά πραγματοποιήθηκε διασταλομετρία από την καμπύλη της οποίας έγινε ο προσδιορισμός του γραμμικού συντελεστή θερμικής διαστολής CTE = 6·10⁻⁶ K⁻¹, της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης (T_g) που βρέθηκε να είναι ≈607°C και της θερμοκρασίας μαλακύνσεως (T_s) ≈650°C.



Από τα αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC), στην Εικόνα 35, αρχικά διακρίνεται μια ενδόθερμη κορυφή, η οποία αντιστοιχεί στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g), και δύο εξώθερμες (Tp₁, Tp₂) κορυφές. Οι εξώθερμες κορυφές στη θερμική ανάλυση των κόνεων υάλων οφείλονται στην πυρηνοποίηση και την ανάπτυξη κρυστάλλων. Όσο πιο οξείες είναι οι κορυφές αυτες τόσο πιο πολύ περιορίζεται το θερμοκρασιακό εύρος στο όποιο λαμβάνει χώρα η ανάπτυξη των κρυστάλλων το οποίο συνεπάγεται πως η διαδικασία αυτή είναι και πιο εύκολα ελεγχόμενη. Στο σημείο αυτό είναι σημαντικό να τονιστεί ότι η εξώθερμη κορυφή (Tp₂) δεν μας δείχνει μόνο το θερμοκρασιακό εύρος που συμβαίνει η κρυστάλλωση αλλά και τη μέγιστη θερμοκρασία όπου πρέπει να θερμανθεί η ύαλος, για να μετατραπεί σε υαλοκεραμικό υλικό, χωρίς να εκτεθεί σε παραμορφώσεις, λόγω τήξης των κρυστάλλων των φάσεων [6]. Η Τ_g βρέθηκε να είναι ελαφρά μεγαλύτερη από την αντίστοιχη τιμή που προσδιορίστηκε με τη διασταλομετρία. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης όπως και η πρώτη ευρεία κορυφή δεν επηρεάστηκαν σημαντικά απο τον ρυθμό θέρμανσης, ενώ η δεύτερη κορυφή μετακινήθηκε κατά 40 βαθμούς (Πίνακας 12). Μάλιστα η πρώτη κορυφή σχεδόν εξαφανίστηκε στην περίπτωση των υψηλών τιμών ρυθμού θέρμανσης. Έτσι, θεωρήσαμε ότι αυτή πιθανώς να μην είναι κορυφή κρυστάλλωσης. Συνεπώς, δόθηκε μεγαλύτερη έμφαση στην δέυτερη κορυφή.



Πίνακας 12: Αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης DSC για ρυθμούς θέρμανσης από 5-25
K/min.

Ρυθμός θέρμανσης (K/min)	Tg (°C)	Tp ₁ (°C)	Tp₂ (°C)
5	632	703	810
10	635	707	812
15	640	709	817
20	644	712	829
25	650	718	850

Χρησιμοποιώντας την εξίσωση Kissinger (2) και υπολογίζοντας την κλίση της ευθείας γραμμικής συσχέτισης από το διάγραμμα In((Tp)²/(φ) – 1000/Tp για τις τιμές της Tp₂, υπολογίστηκε η ενέργεια ενεργοποίησης **Δ***E* για την εξώθερμη κορυφή κρυστάλλωσης Tp₂ (**Εικ. 36**) [7,8].

Σύμφωνα με τα παραπάνω, η ενέργεια ενεργοποίησης της μελετώμενης υάλου βρέθηκε να είναι **ΔΕ = 396,49 kJ/mol** για την εξώθερμη κορυφή κρυστάλλωσης Tp₂ (Πίνακας 13).



Στη συνέχεια, υπολογίσθηκε ο εκθέτης Avrami (Πίνακας 13) για την εξώθερμη κορυφή κρυστάλλωσης Tp₂ χρησιμοποιώντας την εξίσωση Augis-Bennett (2) και λαμβάνοντας υπόψη την ενέργεια ενεργοποίησης που βρέθηκε προηγουμένως και υπολογίζοντας το πλάτος (Δ*T*, για όλους τους ρυθμούς θέρμανσης) στο ήμισυ του ύψους της εξώθερμης κορυφής Tp₂ από το διάγραμμα του DSC (εικόνα 37) [9].



Πίνακας 13: Τιμές εκθέτη Α	Avrami και ενέργειας	ενεργοποίησης για	την Tp ₂ .
----------------------------	----------------------	-------------------	-----------------------

Ενέργεια Ενεργοποίησης (Δ <i>Ε</i>) (kJ/mol)	Εκθέτης Avrami (n _A)	
396,49	2,76 (±0,34)	

2. ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΜΙΚΡΟΔΟΜΗ

2.1 Κρυσταλλογραφική ανάλυση

Η ανάλυση του σχηματισμού των κρυσταλλικών φάσεων πραγματοποιήθηκε με περίθλαση ακτίνων-Χ (XRD). Παρακάτω παρατίθεται το περιθλασιόγραφημα ακτίνων-Χ (Eικ. 38) του προς μελέτης υαλοκεραμικού υλικού για διαφορετικές θερμικές επεξεργασίες πυροσυσσωμάτωσης (800°C, 850°C και 900°C).



Η ανάλυση των δειγμάτων με XRD έδειξε την κρυστάλλωση διοψίτη με τύπο CaMgSi₂O₆ και αριθμό κάρτας 01-071-1067, του γουολαστονίτη με τύπο CaSiO₃ και αριθμό κάρτας 00-042-0550, και του φθοροαπατίτη με τύπο Ca₅(PO₄)₃F και αριθμό κάρτας 04-008-0676, ως κύριες κρυσταλλικές φάσεις σε όλα τα δείγματα. Στο περιθλασιογράφημα διακρίνονται οι μεγαλύτερες κορυφές αυτές των 30°, 31,5° και 36° (2θ) η ένταση των οποίων αυξάνεται κυρίως στους 850 °C, γεγονός που δηλώνει πως το μέγεθος των κρυστάλλων στη συγκεκριμένη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης έχει αυξηθεί.

2.2 Μικροδομή

Στην Εικόνα 39, μπορεί κανείς να παρατηρήσει τόσο ευδιάκριτους και πρισματικούς όσο και μικρότερους-βελονοειδής κρυστάλλους οι οποίοι χαρακτηρίζουν την δομή του υαλοκεραμικού υλικού. Με τη βοήθεια της στοιχειακής ανάλυσης (EDX) πραγματοποιήθηκε η ταυτοποίηση των κρυστάλλων. Έτσι οι πρισματικοί κρύσταλλοι αντιπροσωπεύουν την φάση διοψίτη-CaMgSi₂O₆ (d), ενώ οι βελονοειδείς κρύσταλλοι τη φάση γουολαστονίτη-CaSiO₃ (w).



συμβολίζονται με d, ενώ του γουολαστονίτη με w.

3. ΦΥΣΙΚΕΣ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Μελετήθηκαν οι φυσικές και μηχανικές ιδιότητες των δοκιμίων όπως η πυκνότητα, η συρρίκνωση κατά την πυροσυσσωμάτωση, η αντοχή σε κάμψη, το μέτρο ελαστικότητας, η σκληρότητα και η δυσθραυστότητα. Λήφθηκαν 5 διαφορετικές μετρήσεις (n=5) για την κάθε θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης και υπολογίστηκε η μέση τιμή και η σταθερή απόκλιση. Στον πίνακα 14 συνοψίζονται τα αποτελέσματα των φυσικών και μηχανικών ιδιοτήτων για διαφορετικές θερμοκρασίες πυροσυσσωμάτωσης.

Ιδιότητος	Θερμοκρασία Πυροσυσσωμάτωσης			
ιοιοτητές	800 °C	850 °C	900 °C	
Πυκνότητα (g/cm3)	3,03 ± 0,33	2,85 ± 0,31	2,7 ± 0,09	
Συρρίκνωση κατά την πυροσυσσωμάτωση (%)	11,6 ± 1,14	10,16 ± 1,13	9,58 ± 0,07	
Αντοχή σε κάμψη (MPa)	118,76 ± 9,69	170,82 ± 11,47	140,43 ± 6,07	
Μέτρο ελαστικότητας (GPa)	23,48 ± 5,66	26,57 ± 4,96	21,72 ± 3,91	
Σκληρότητα Vickers (GPa)	5,96 ± 0,44	6,07 ± 0,51	5,9 ± 0,68	
Δυσθραυστότητα (MPa∙m ^{0,5})	1,59 ± 0,08	1,67 ± 0,06	1,4 ± 0,07	

Πίνακας 14: Φυσικές και μηχανικές ιδιότητες των υαλοκεραμικών δοκιμίων.

Στη συνέχεια αναφέρονται λεπτομερώς τα παραπάνω πειραματικά αποτελέσματα.

3.1 Πυκνότητα

Παρακάτω παρατίθεται το διάγραμμα από τους υπολογισμούς της πυκνότητας από την εξίσωση (3) σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης (Eικ 40). Η πυκνότητα των δοκιμίων πριν την πυροσυσσωμάτωση ήταν 2,57 (±0,15) g/cm³ ενώ για τους 800°C, 850°C και 900°C ήταν 3,03 (±0,33) g/cm³, 2,85 (±0,31) g/cm³ και 2,7 (±0,09) g/cm³, αντίστοιχα.



3.2 Συρρίκνωση κατά την πυροσυσσωμάτωση

Παρακάτω παρατίθεται το διάγραμμα από τους υπολογισμούς της συρρίκνωσης κατά την πυροσυσσωμάτωση από την εξίσωση (4) σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης (Εικ 41). Η συρρίκνωση των δοκιμίων για τους 800°C, 850°C και 900°C ήταν 11,6 (±1,14) %, 10,16 (±1,13) %, και 9,58 (±0,07) %, αντίστοιχα.



3.3 Αντοχή σε κάμψη και μέτρο ελαστικότητας

Η κάμψη τριών σημείων μπορεί να παρέχει τιμές για το μέτρο ελαστικότητας (modulus of elasticity in bending) του υλικού και για την αντοχή του σε κάμψη (flexural strength), τα οποία είναι μεγάλης σημασίας για την εκτίμηση της μηχανικής συμπεριφοράς των υαλοκεραμικών υλικών [10]. Παρακάτω παρατίθενται το διάγραμμα της ασκούμενης δύναμης σε συνάρτηση με τη μετατόπιση της κεφαλής για το δείγμα που πυροστσσωματώθηκε στους 850°C (Εικ. 42) και τα διαγράμματα από τους υπολογισμούς της αντοχής σε κάμψη από την εξίσωση (5) του μέτρου ελαστικότητας από την εξίσωση (6) σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης (Εικ. 43, 44). Η αντοχή σε κάμψη των δοκιμίων για τους 800°C, 850°C και 900°C ήταν 118,76 (±9,69) MPa, 170,82 (±11,47) MPa και 140,43 (±6,07) MPa, αντίστοιχα. Το μέτρο ελαστικότητας των δοκιμίων για τους 800°C ήταν 23,48 (±5,66) GPa, 26,57 (±4,96) GPa και 21,72 (±3,91) GPa, αντίστοιχα.





Εικόνα 44: Μέτρο ελαστικότητας των δειγμάτων σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης (οι κόκκινες γραμμές δηλώνουν τη σταθερή απόκλιση).

Παρατηρούμε ότι το δοκίμιο των 850°C πυροσυσσωμάτωσης έχει τη μεγαλύτερη αντοχή σε κάμψη και τη μεγαλύτερη τιμή του μέτρο ελαστικότητας. Αυτό σημαίνει ότι η θερμική επεξεργασία μετά τους 850°C μπορεί να προκαλέσει μερική αποσύνθεση ή τήξη των κρυσταλλικών φάσεων και κατά συνέπεια υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων. Επίσης οι μικρότερες τιμές του μέτρου ελαστικότητας και αντοχής σε κάμψη στο δοκίμιο των 800°C μπορεί να σημαίνει ότι η ανάπτυξη των κρυστάλλων δεν είχε προλάβει να φτάσει στο μέγιστο επιθυμητό μέγεθος.

3.4 Μικροσκληρότητα

Παρακάτω παρατίθεται το διάγραμμα των αποτελεσμάτων της σκληρότητας με τη μέθοδο Vickers που υπολογίστηκαν από την εξίσωση (7) σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης (Eικ. 45). Η σκληρότητα Vickers των δοκιμίων για τους 800°C, 850°C και 900°C ήταν 5,96 (±0,44) GPa, 6,07 (±0,51) GPa και 5,9 (±0,68) GPa, αντίστοιχα. Παρατηρούμε σχετικά μικρές διαφορές στις τιμές σκληρότητας σχέση στις διάφορες θερμοκρασίες πυροσυσσωμάτωσης, με το δοκίμιο των 850°C πυροσυσσωμάτωσης να παρουσιάζει τη μεγαλύτερη τιμή.



3.5 Δυσθραυστότητα

Η δυσθραυστότητα αποτελεί δείκτη της ενέργειας που απαιτείται για τη θραύση ενός υλικού κατά τη φόρτιση και την εκτίμηση για την απαιτούμενη φόρτιση που χρειάζεται για να προκαλέσει διάδοση ρωγμής, και είναι πολύ σημαντική ιδιότητα που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη κατά τον σχεδιασμό ενός οδοντικού εμφυτεύματος. Οι τιμές της σκληρότητας και του μέτρου ελαστικότητας πρέπει να είναι γνωστές για τον υπολογισμό της δυσθραυστότητας [11].

Η δυσθραυστότητα στην παρούσα διπλωματική εργασία υπολογίστηκε από την εξίσωση του Niihara (8): Σύμφωνα με τους Niihara et al., (1982), όταν c/a>2.5 το είδος των ρωγμών κατατάσεται στην κατηγορία median, ενώ όταν ισχύει η σχέση 0.25<I/a<2.5 οι ρωγμές επάγονται με το σύστημα Palmqvist. Στον Πίνακα 15 παρουσιάζονται οι εξισώσεις που πρέπει να χρησιμοποιηθούν για κάθε κατηγορία ρωγμών [12,13,14,15].



Πίνακας 15. Εξισώσεις για τον υπολογισμό της δυσθραυστότητας.

$(\varphi \ K_{IC} / H \ \alpha^{1/2}) (H / \varphi \ E) = 0.035 (I/a)^{-1/2}$	for 0.25< l/a<2.5	Palmqvist crack system (Eξ. 8)
$(\varphi \cdot K_{IC} / H \cdot \alpha^{1/2}) \cdot (H / \varphi \cdot E) = 0.129 (c/a)^{-3/2}$	for c/a >2.5	Median crack system (E ξ. 9)

Στις εξισώσεις αυτές, **K**_{IC} είναι η δυσθραυστότητα (MPa^{·m^{1/2}}), **φ** είναι σταθερά \approx 3, **E** είναι το μέτρο ελαστικότητας (GPa), **H** είναι η σκληρότητα (GPa), **I** είναι το μέσο μήκος ρωγμών, **α** είναι η μέση τιμή των διαγωνίων του αποτυπώματος και **c** είναι η ακτίνα του half penny crack.

Παρακάτω παρατίθεται το διάγραμμα των τιμών της δυσθραυστότητας που υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας την εξίσωση (8), καθώς οι ρωγμές που εμφάνισαν τα δοκίμια ταυτήστηκαν με αυτές τύπου Palmqvist, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης (Εικ. 47). Η δυσθραυστότητα των δοκιμίων για τους 800°C, 850°C και 900°C πυροσυσσωμάτωσης ήταν 1,59 (±0,08) MPa·m^{0,5}, 1,67 (±0,06) MPa·m^{0,5} και 1,4 (±0,07) MPa·m^{0,5}, αντίστοιχα. Παρατηρούμε σχετικά μικρές διαφορές στις τιμές δυσθραυστότητας, με το δοκίμιο των 850°C πυροσυσσωμάτωσης να παρουσιάζει τη μεγαλύτερη τιμή.



4 *ΙΝ VITRO* **ΕΛΕΓΧΟΣ ΒΙΟΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ**

Τα πειραματικά αποτελέσματα που παρουσιάζονται στην ενότητα αυτή προέρχονται από υαλοκεραμικά υλικά που πυροσυσσωματώθηκαν στους 850 °C.

4.1 Ιονανταλλαγή (τιμές pH διαλύματος SBF)

Η πρώτη ένδειξη για τον σχηματισμό ή μη της βιοενεργής επιφάνειας των προς μελέτη υαλοκεραμικών υλικών αποτέλεσε η μέτρηση του pH του διαλύματος SBF μετά την παραμονή των δειγμάτων λεπτόκοκκης σκόνης υαλοκεραμικού υλικού στο διάλυμα για 7, 14, 21, 60 και 90 ημέρες (Εικ. 48). Με την πάροδο 7 ημερών υπήρχε ήδη η ένδειξη του σχηματισμού HA, που οφειλόταν στον μηχανισμό της ιοντοαλλαγής μεταξύ κατιόντων H₃O⁺ (του διαλύματος SBF) και Na⁺, K⁺, Ca⁺ (του υαλοκεραμικού υλικού), αφού η τιμή του pH μας πληροφορεί για αλκαλική αντίδραση του υαλοκεραμικού. Συγκεκριμένα η τιμή του pH του διαλύματος SBF για 7 ημέρες), και στη συνέχεια παρουσίαζε σταθερή ανοδική πορεία με την πάροδο των ημερών (χωρίς έντονη αύξηση της τιμής).


4.2 Κρυσταλλογραφικός προσδιορισμός ΗΑ

Η ποιοτική ανάλυση του σχηματισμού της βιοενεργής επιφάνειας των δειγμάτων μετά την παραμονής τους στο SBF για 7, 14, 21, 60, και 90 ημέρες πραγματοποιήθηκε με περίθλαση ακτίνων-X (XRD) σε λεπτόκοκκη σκόνη υαλοκεραμικού υλικου. Το περιθλασιόγραμμα ακτίνων-X (**Eικ. 49**) πληροφορεί για σχηματισμό της βιοενεργής επιφάνειας αφού οι κορυφές των ακτίνων-X ταιριάζουν απόλυτα με τις κορυφές της πρωτότυπης κάρτας του HA (**01-086-0740**). Στο σημείο αυτό είναι σημαντικό να τονιστεί ότι, οι μεγάλες κορυφές στις 30 μοίρες οφείλονται στη φάση του διοψίτη που αποτελεί το υπόστρωμα του υαλοκεραμικού.



4.3 Σχηματισμός ΗΑ στην επιφάνεια των υαλοκεραμικών

Ο έλεγχος σχηματισμού βιοενεργής επιφάνειας πραγματοποιήθηκε στην επιφάνεια (μετά από λείανση) συμπαγών πυροσυσσωματωμένων δοκιμίων υαλοκεραμικού με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης και στοιχειακή ανάλυση. Στην Εικόνα 50 (α-ε) μπορεί κανείς να παρατηρήσει την εξέλιξη σχηματισμού βιοενεργής επιφάνειας. Με το πέρασμα των ημερών, το στρώμα του ΗΑ γίνεται όλο και πιο πυκνό, καθώς οι κρύσταλλοι ΗΑ αναπτύσσονται πλέον σε όλη την επιφάνεια του δείγματος. Ο λόγος Ca/P υπολογίστηκε ίσος με 1,65 (υπενθυμίζεται ότι ο λόγος Ca/P για το φυσικό ΗΑ είναι 1,67).





V. ΣΥΖΗΤΗΣΗ, ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ & ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

ΣΥΖΗΤΗΣΗ, ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ & ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

Στα τέλη της δεκαετίας του 1960, ο Lary Hench και οι συνεργάτες του παρασκεύασαν την ύαλο 45S5, η οποία έδειξε ότι μπορεί να αναπτύξει χημικό δεσμό με τα ζωντά οστά, μέσω σχηματισμού ενός στρώματος υδροξυαπατίτη (ΗΑ), ο οποίος έμοιαζε με το βιολογικό ΗΑ που είναι η θεμέλια ανόργανη ουσία του οστού και των δοντιών (αδαμαντίνης και οδοντίνης). Η ανακάλυψη αυτή έφερε επανάσταση, η οποία υπήρξε σταθμός εξέλιξης της επιστήμης των βιοϋλικών καθώς η ερεύνα εξελίχθηκε κινούμενη από την ανάπτυξη ενός βιο-αδρανούς βιοϋλικού προς την ανάπτυξη βιοϋλικών με βιοενεργά συστατικά που θα μπορούν να προκαλούν μια ελεγχόμενη δράση/αντίδραση στο βιολογικό περιβάλλον. Όμως, η μικρή μηχανική αντοχή των βιοενεργών ύαλων και η ευθραυστότητά τους περιορίζει σημαντικά την εφαρμογή τους σε αρκετούς τομείς της βιοϊταρικής. Έτσι, σύντομα το ενδιαφέρον στράφηκε προς τα βιοενεργά υαλοκεραμικά υλικά, τα οποία σχηματίζονται διαμέσου ελεγχόμενης εσωτερικής κρυστάλλωσης συγκεκριμένων ύαλων. Η στροφή προς τα εν λόγω υλικά έγκειται στο γεγονός ότι συνδυάζουν τα χαρακτηριστικά της υάλου (δηλαδή υψηλή βιοενεργότητα) και του κεραμικού της ίδιας σύστασης (δηλαδή υψηλή αντοχή και δυσθραυστότητα). Στοχεύοντας στην εξέλιξη των βιοενεργών βιοϋλικών και την άμεση εφαρμογή τους στις βιοϊατρικές εφαρμογές, όπως στην ορθοπαιδική και στην οδοντιατρική, ομάδες ερευνητών στράφηκαν στην ανάπτυξη καινοτόμων συστάσεων υάλων και υαλοκεραμικών υλικών. Έτσι, δημιουργήθηκε και ο στόχος της παρούσας εργασίας, που είναι η κατασκευή και ο χαρακτηρισμός νέων υαλοκεραμικών υλικών με καινοτόμες συστάσεις στο σύστημα Na2O-CaO-MgO-SiO2-P2O5 με σκοπό την εφαρμογή τους στη σύγχρονη οδοντιατρική κλινική πράξη και συγκεκριμένα για εφαρμογές οδοντικών εμφυτευμάτων.

Ο σχεδιασμός των συστάσεων και η μέθοδος παραγωγής των υάλων είναι καθοριστικοί παράγοντες για τις ιδιότητες που θα παρουσιάσει το τελικό υαλοκεραμικό υλικό. Στην παρούσα διπλωματική εργασία, η παραγωγή της υάλου πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της τήξης σε χωνευτήριο πλατίνας και με την απόχυση του τήγματος σε κρύο νερό λήφθηκε το δείγμα σε μορφή υαλοθραύσματος. Όλα αυτά τα στάδια παραγωγής της υάλου απαιτούν εξαιρετική ακρίβεια για να καταστεί η καλύτερη δυνατή ομογενοποίηση του τήγματος, η οποία με τη σειρά της θα οδηγήσει σε μια ποιοτική και αποτελεσματική διαδικασία πυροσυσσωμάτωσης [16].

Είναι γνωστό ότι, η διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης πρέπει να προηγείται αυτής της κρυστάλλωσης. Για το σκοπό αυτό, πριν την διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης, έλαβε χώρα η λεπτομερής θερμική ανάλυση των υάλων. Σύμφωνα με τα διαγράμματα του DSC, η εμφάνιση δύο εξώθερμων καμπυλών, αρχικα φάνηκε να υποδηλώνει, ότι το υαλοκεραμικό υλικό σχηματίζεται είτε ως αποτέλεσμα δύο σταδίων κρυστάλλωσης, είτε ως αποτέλεσμα σχεδόν ταυτόχρονης κατακρήμνισης διαφορετικών κρυσταλλικών φάσεων σε ένα στενό εύρος θερμοκρασιών. Όμως η πρώτη ευρεία κορυφή δεν επηρεάστηκε σημαντικά απο τον ρυθμό θέρμανσης, ενώ η δεύτερη κορυφή μετακινήθηκε κατά 40 βαθμούς. Μάλιστα η

πρώτη κορυφή σχεδόν εξαφανίστηκε στην περίπτωση των υψηλών τιμών ρυθμού θέρμανσης. Έτσι, θεωρήθηκε οτι αυτή πιθανώς να μην είναι κορυφή κρυστάλλωσης. Συνεπώς, δώθηκε μεγαλύτερη έμφαση στη δέυτερη κορυφή. Ο εκθέτης Avrami (n_A), ο οποίος σχετίζεται με το είδος της κρυσταλλικής ανάπτυξης, υποδεικνύει ότι στο συγκεκριμένο υαλοκεραμικό υλικό η <u>κρυστάλλωση συμβαίνει σε όλο τον όγκο του υλικού</u> (bulk crystallization) σε θερμοκρασιακό διάστημα 810-850°C, αφού ο n_A \ge 2,5. Η κρυστάλλωση σε όλο τον όγκο του υλικού είναι ο πιο επιθυμητός τρόπος κρυστάλλωσης γιατί διασφαλίζει ότι θα σχηματιστεί ομοιόμορφη μικροδομή με υψηλή κρυσταλλική περιεκτικότητα σε όλο τον όγκο του τελικού υαλοκεραμικού υλικού. Αντίθετα όταν επικρατεί μόνο ο μηχανισμός της επιφανειακής κρυστάλλωσης, τότε παρατηρείται υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων του τελικού υαλοκεραμικού προϊόντος, με εξαίρεση αυτή της επιφανειακής σκληρότητας, οι τιμές της οποίας στην περίπτωση αυτή βρίσκονται αυξημένες [17,18,19].

Ο βαθμός κρυσταλλικής ανάπτυξης εξαρτάται από το ρυθμό θέρμανσης στο στάδιο της πυροσυσσωμάτωσης. Για το λόγο αυτό, επιλέγεται αργός ρυθμός μεταβολής της θερμοκρασίας. Σε θερμοκρασίες υψηλότερες από το T_g η ανάπτυξη κρυστάλλων είναι αργή και υπάρχει κίνδυνος η ύαλος να εκτεθεί σε παραμορφώσεις λόγω της απότομης μεταβολής της θερμοκρασίας. Επομένως, ο ρυθμός θέρμανσης πρέπει να είναι αργός ώστε να δίνει στην ύαλο το χρόνο που χρειάζεται για να προκαλέσει επαρκή ανάπτυξη κρυστάλλων που να μπορούν να την υποστηρίζουν ενάντια στις παραμορφώσεις αυτές [19]. Έτσι, λαμβάνοντας υπόψιν όλα τα παραπάνω και για να γίνει η επαλήθευση αυτών, επιλέχθηκαν 3 διαφορετικές θερμοκρασίες πυροσυσσωμάτωσης (800°C, 850° C, 900°C) με αργό ρυθμό θέρμανσης (2 K/min).

Η ποιοτική ανάλυση με ακτίνες-Χ (XRD) έδειξε ότι τα δείγματα όλων των βαθμών πυροσυσσωμάτωσης εμφανίζουν ως κρυσταλλικές φάσεις αυτή του διοψίτη, του γουολαστονίτη και του φθοροαπατίτη που συνυπάρχουν με υαλώδη φάση. Σύμφωνα με τον Karamanov et al., η κρυστάλλωση του διοψίτη ως μοναδική φάση, μπορεί να οδηγήσει σε εμφάνιση πορώδους στο τελικό υαλοκεραμικό υλικό, καθώς υπάρχει μια σημαντική διαφορά στην τιμή της πυκνότητας από την υαλώδη μορφή του (2,75 g/cm³) συγκριτικά με την κρυσταλλική μορφή του (3,27 g/cm³). Αντίστοιχη διαφορά είναι αμελητέα στην περίπτωση του γουολαστονίτη (2,87 g/cm³ και 2,92 g/cm³ για την υαλώδη και κρυσταλλική μορφή του, αντίστοιχα) [20,21]. Έτσι, ίσως αναμενόταν στο προς μελέτη υαλοκεραμικό υλικό η πυκνότητα να είναι μικρή λόγω του πορώδους για το οποίο ενοχοποιείται η ανάπτυξη της κρυσταλλικής φάσης διοψίτη, όμως επειδή υπάρχει και μια δεύτερη φάση (γουολαστονίτη), οι κρύσταλλοι της οποίας είναι μικρότεροι σε μέγεθός, όπως φαίνεται στην εικόνα του SEM, αυτοί στοιβάζονται στα κενά τα οποία δημιουργούνται από τους μεγάλους και πρισματικούς κρυστάλλους διοψίτη και οδηγούν στη μείωση του πορώδους και τελικά στην αύξηση της τιμής της πυκνότητας του τελικού υαλοκεραμικού υλικού (από 2.57 g/cm³ σε 3.03 g/cm³ για την αρχική ύαλο και το υαλοκεραμικό υλικό, αντίστοιχα).

Αν και τα αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης μας πληροφορούν ότι η κρυστάλλωση σε όλο τον όγκο του υλικού συμβαίνει σε θερμοκρασιακό διάστημα 810-850°C, που σημαίνει ότι το υαλοκεραμικό υλικό σε αυτές τις θερμοκρασίες θα παρουσιάσει τις «καλύτερες» μηχανικές ιδιότητες, η διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης πραγματοποιήθηκε σε 3 διαφορετικές θερμοκρασίες 800°C, 850°C, 900°C, επιβεβαιώνοντας τα παραπάνω, καθώς οι υψηλότερες τιμές μηχανικών ιδιοτήτων και συγκεκριμένα του μέτρου ελαστικότητας και της δυσθραυστότητας παρατηρούνται στη θερμοκρασία των 850°C.

Ένα βιοϋλικό χαρακτηρίζεται ως βιοενεργό όταν αναπτύσσεται ένας δεσμός μεταξύ αυτού και του παρακείμενου οστού, μέσω σχηματισμού ενός στρώματος ΗΑ στη διεπιφάνεια. Η παρουσία ενός στρώματος ΗΑ εμποδίζει το σχηματισμό ινώδους ιστού γύρω από το οδοντικό εμφύτευμα το οποίο θα μπορούσε να εμποδίσει τη διαδικασία της οστεοενσωμάτωσης. Επιπλέον, ο διεπιφανειακός δεσμός βελτιώνει την κατανομή του φορτίου μεταξύ του βιοϋλικού και του περιβάλλοντος οστού και, ως εκ τούτου, μειώνει το φαινόμενο του *stress shielding (το οποίο περιγράφεται αναλυτικά παρακάτω).* [22] Το υαλοκεραμικό υλικό της παρούσας διπλωματικής εργασίας μετά από παραμονή στο SBF, έδειξε σχηματισμό επιφανειακού στρώματος ΗΑ το οποίο επιβεβαιώθηκε αρχικά με την περίθλαση ακτίνων-Χ καθώς οι κορυφές των ακτίνων-Χ ταιριάζουν απόλυτα με τις κορυφές της πρωτότυπης κάρτας του ΗΑ (**01-086-0740**) (Εικ. 49). Επίσης, η παρατήρηση της επιφανειακής μικροδομής του υαλοκεραμικού υλικού μετά την παραμονή στο SBF (Εικ. 50), αποτελεί μια δεύτερη ένδειξη σχηματισμού ΗΑ, καθώς φαίνεται καθαρά ο σχηματισμός κρυστάλλων ΗΑ όπου ο λόγος Ca/P είναι ίσος με 1,65.

Επί του παρόντος, δεν υπάρχουν βιοενεργά μη μεταλλικά υλικά που να χρησιμοποιούνται ως υλικά οδοντικών εμφυτευμάτων. Για το λόγο αυτό είναι σημαντικό να συγκριθούν τα προς μελέτη υαλοκεραμικά υλικά, κυρίως ως προς τις μηχανικές ιδιότητες, με εκείνα του τιτανίου (που χρησιμοποιούνται εκτεταμένα για οδοντικά εμφυτεύματα) και ζιρκονίας (πρόσφατα εισάγονται στο πεδίο της στοματικής εμφυτεύσεως) τα οποία όμως στερούνται βιοενεργότητας [22,23].

Το μέτρο ελαστικότητας αποτελεί σημαντική παράμετρο στα οδοντιατρικά βιοϋλικά τα οποία χρησιμοποιούνται ως οδοντικά εμφυτεύματα. Η αναντιστοιχία του μέτρου ελαστικότητας του εμφυτεύματος και του μέτρου ελαστικότητας του οστού μπορεί να προκαλέσει το φαινόμενου του stress shielding, σύμφωνα με το οποίο, μετά την τοποθέτηση της προσθετικής επιεμφυτευματικής αποκατάστασης, πλέον το εμφύτευμα είναι εκείνο που δέχεται το μεγαλύτερο ποσοστό του φορτίου μεταφερόμενο από τις μασητικές δυνάμεις, παρά το οστό της γνάθου [24]. Σύμφωνα με το νόμο του Wolff, τα οστά αναδιαμορφώνονται σε απόκριση των φορτίων που δέχονται· η μείωση του φορτίου στο οστό έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση της πυκνότητάς του, επειδή δεν υπάρχει ερέθισμα για τη συνεχή αναδιαμόρφωση που απαιτείται για τη διατήρηση της οστικής του μάζας και κατά συνέπεια οδηγεί στην αποτυχία του εμφυτεύματος [25]. Το μέτρο ελαστικότητας του υλικού που θα χρησιμοποιηθεί ως υλικό οδοντικού εμφυτεύματος επηρεάζει την ικανότητά του να κατανέμει τις τάσεις στο παρακείμενο οστό και συνεπώς να διατηρεί τη ζωτικότητά με το πέρας του χρόνου. Όσο πιο κοντινές είναι τιμές του μέτρου ελαστικότητας του εμφυτεύματος και του παρακείμενου οστού, τόσο η κατανομή των τάσεων θα πλησιάζει το φυσικό τρόπο κατανομής, όπως πριν την τοποθέτηση του εμφυτεύματος. Οι τιμές του μέτρου ελαστικότητας των εμπορικών οδοντικών εμφυτευμάτων (ζικρκονίας και τιτανίου) είναι (YSTZ = 210 GPa, Ti-6Al-4V = 110 GPa) πολύ μεγαλύτερες σε σχέση με αυτές του συμπαγούς οστού (4-20 GPa). Αντιθέτως, οι τιμές του μέτρου ελαστικότητας των υαλοκεραμικών που μελετήθηκαν (21-27 GPa) προσεγγίζουν περισσότερο τις τιμές του

συμπαγούς οστού και θα μπορούσαν ενδεχομένως να μειώσουν το φαινόμενο του *stress shielding* και να χρησιμοποιηθούν στην περίπτωση οδοντικών εμφυτευμάτων [26,27].

Τα υαλοκεραμικά, ως ψαθυρά υλικά, έχουν χαμηλές τιμές δυσθραυστότητας και παρουσιάζουν γρήγορη διάδοση ρωγμής κάθετα στην εφαρμοσμένη τάση. Η πυκνή μικροδομή αλληλοσυνδεόμενων κρυστάλλων συνήθως αποδίδει υψηλότερες τιμές δυσθραυστότητας ως αποτέλεσμα παρεμπόδισης διάδοσης της ρωγμής [11]. Οι μεγαλύτερες τιμές σκληρότητας και δυσθραυστότητας στους 850°C πυροσυσσωμάτωσης ίσως να μαρτυρούν καλύτερη ανάπτυξη κρυστάλλων σε αυτή τη θερμοκρασία, οι οποίοι μάλλον παρεμποδίζουν αποτελεσματικότερα την εξέλιξη ρωγμών.

Οι τιμές της δυσθραυστότητας των υαλοκεραμικών υλικών της παρούσας διπλωματικής εργασίας (1,4 - 1,67 MPa·m^{0,5}) είναι μικρότερες σε σύγκριση με αυτές των εμφυτευμάτων από ζιρκονία (7 - 10 MPa·m^{0,5}) ή από διπιρυτικό λιθίο (2,5-3,5 MPa·m^{0,5}) που χρησιμοποιούνται στην καθημερινή οδοντιατρική κλινική πράξη, όμως πλησιάζουν το ελάχιστο των τιμών δυσθραυστότητας του συμπαγούς οστού (2 - 12 MPa·m^{0,5}). Έτσι, τα υαλοκεραμικά αυτά υλικά μπορούν να κριθούν κατάλληλα για οδοντικά εμφυτεύματα με καταλληλότερο το υαλοκεραμικό υλικό των 850°C πυροσυσσωμάτωσης [23,28]. Πρέπει να σημειωθεί ότι έχουν προταθεί περίπου 20 διαφορετικές εξισώσεις για τον υπολογισμό της δυσθραυστότητας του τύπου Palmqvist. Για λόγους σύγκρισης με άλλες ομάδες ερευνητών οι οποίες ασχολούνται με υαλοκεραμικά υλικά για εφαρμογές οδοντικών εμφυτευμάτων, επιλέχθηκε η εξίσωση του Niihara [29].

Όσον αφορά στην αισθητική του υαλοκεραμικού υλικού, το χρώμα των δειγμάτων μετά τη διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης ήταν γκρι έως λευκό (Εικ. 27) και για τους 3 βαθμούς πυροσυσσωμάτωσης, με λευκότερο αυτό των 850°C, γεγονός που τα καθιστά αισθητικώς αποδεκτά για εφαρμογές στην οδοντιατρική κλινική πράξη.

<u>Συμπεράσματα</u>

Συνοψίζοντας την παραπάνω συζήτηση, τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τα παραπάνω είναι τα ακόλουθα:

- Η προς μελέτη σύσταση οδηγεί σε υαλοκεραμικό υλικό Διοψίτη-Γουολαστονίτη-Φθοροαπατίτη
- 2. Το μέτρο ελαστικότητας (*E*) των παραγόμενων υαλοκεραμικών υλικών βρίσκεται στο εύρος των τιμών του ανθρώπινου συμπαγούς οστού της γνάθου.
- Οι τιμές της δυσθραυστότητας των παραγόμενων υαλοκεραμικών υλικών κυμαίνονται κοντά στις αντίστοιχες του συμπαγούς οστού (K_{IC} = 2-12 MPa.m^{0.5})
- 4. Το υαλοκεραμικό υλικό μετά από παραμονή σε SBF παρουσίασε σχηματισμό επιφανειακού HA.
- 5. Το χρώμα του υαλοκεραμικού υλικού είναι αισθητικά αποδεκτό, καθώς πλησιάζει αυτό της ρίζας του φυσικού δοντιού.

Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Με το σκεπτικό ότι το υαλοκεραμικό υλικό που μελετήθηκε στην παρούσα εργασία έχει άμεσο ενδιαφέρον στην οδοντιατρική κλινική πράξη, όπως άλλωστε επιβεβαιώθηκε και με τα αποτελέσματα της εργασίας αυτής, για την περαιτέρω εξέλιξη της έρευνας προτείνονται τα ακόλουθα:

- 1. Να γίνει προσθήκη AI_2O_3 σε ποσοστό 1-2% w/w, με σκοπό να διατηρηθεί η βιοενεργότητα, αλλά να αυξηθεί η τιμή της δυσθραυστότητας σε τιμές που να πλησιάζουν αυτή του συμπαγούς οστού (2 - 12 MPa·m^{0,5}).
- Να πραγματοποιηθεί τροποποίηση της υάλου με αντικατάσταση του Na₂O με K₂O, με στόχο να πλησιάσει το χρώμα του υαλοκεραμικού υλικού αυτού της ρίζας του φυσικού δοντιού.
- Επίσης, προτείνεται να γίνει *in vitro* έλεγχος με ιστοκαλλιέργιες οστεοβλαστών και *in vivo* με εμφύτευση σε πειραματόζωα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] D. Tulyaganov, S. Agathopoulos, P. Valerio, A. Balamurugan, A. Saranti, M. Karakassides, J. Ferreira: Synthesis, bioactivity and preliminary biocompatibility studies of glasses in the system CaO–MgO–SiO₂–Na2O–P₂O₅–CaF₂. Journal of Materials Science: Mater Med 2011; 22:217–227.

[2] D. Tulyaganov, M. Makhkamov, A. Urazbaevc: Synthesis, processing and characterization of a bioactive glass composition for bone regeneration. Ceramics International 2013;39: 2519–2526.

[3] S. Agathopoulos, D. Tulyaganov, P. Valerio, J. Ferreira: A new model formulation of the SiO₂–Al₂O3–B₂O₃–MgO–CaO–Na₂O–F glass-ceramics. Elsevier, Biomaterials 2004;26:2255–2264.

[4] ISO No. 14705 International Organization for Standardization: Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) – Test method for hardness of monolithic ceramicsat room temperature 2016.

[5] T. Kokubo, H. Kushitani, S. Sakka, T. Kitsugi and T. Yamamuro: Solutions able to reproduce in vivo surface-structure changes in bioactive glass-ceramic A-W. Journal of Biomedical Materials, 1990;24:721-734.

[6] C. Leroy, M. Ferro, R. Monteiro, M. Fernandes: Production of glass-ceramics from coal ashes Journal of the European Ceramic Society 2001;21:195-202.

[7] H. Kissinger: Variation of Peak Temperature with Heating Rate in Differential Thermal Analysis. Journal of Research Past Papers 1956;57:217-221.

[8] L. Zhang, M. Huang, C. Zhou: Thermal stability and decomposition kinetics of polysuccinimide. American Journal of Analytical Chemistry 2013;4:749-755.

[9] J. Augis, J. Bennett: Calculation of the Avrami parameters for heterogeneous solid state reactions using a modification of the Kissinger method. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 1978;13:283-292.

[10] M. Ashby, D. Cebon: Materials selection in mechanical design, Le Journal de Physique, 1993;3:1-9.

[11] R. Hertzberg, R. Vinci, J. Hertzberg: Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials. 5th Ed., Wiley 2012:147.

[12] K. Niihara, R. Morena, D. Hasselman: Fracture mechanics of ceramics. 5th Ed., New York Plenum, 1983:97.

[13] J. Lankford: Indentation microfracture in the Palmqvist crack regime implications for fracture toughness evaluation by the indentation method. Journal of Materials Science Letters 1982;1:493–495.

[14] A.Sankar-Deliormanli, M. Guden: Microhardness and Fracture Toughness of Dental Materials by Indentation Method. Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials 2006;76B:257–264.

[15] S. Saadaldin, A. Rizkalla: Synthesis and characterization of wollastonite glass–ceramics for dental implant applications. Dental Materials 2014;30:364–371.

[16] S. Dorozhkin: Bioceramics of calcium orthophosphates. Biomaterials 2010;31:1465–1485.

[17] A. Rizkalla, D. Jones, D. Clarke, G. Hall: Crystallization of experimental bioactive glass compositions. Journal of Biomedical Materials Research 1996;32:119–124.

[18] M. Rampf, M. Dittmer, C. Ritzberger, W. Höland: Controlled parallel crystallization of lithium disilicate and diopside using a combination of internal and surface nucleation. Frontiers in Materials 2016;3:1-9.

[19] E. El-Meliegy, R. Van Noort: Glasses and Glass Ceramics for Medical Applications. Springer New York 2012:111-115.

[20] D. Tulyaganov, S. Agathopoulos, J. Ventura, M. Karakassides, O. Fabrichnaya, J. Ferreira: Synthesis of glass–ceramics in the CaO–MgO–SiO₂ system with B₂O₃, P₂O₅, Na₂O and CaF₂ additives. Journal of the European Ceramic Society 2006;26:1463–1471.

[21] A. Karamanov, L. Arriza, I. Matekovits, M. Pelino: Properties of sintered glass ceramics in the diopisde–albite system. Ceramic International 2004;30:2119–2135.

[22] S. Saadaldin, J. Dixon, A. Rizkalla: Bioactivity and biocompatibility of a novel wollastonite glass-ceramic Biomaterial. Journal of Biomaterials and Tissue Engineering 2014;4:1–8.

[23] M. Montazerian, E. Zanotto: History and trends of bioactive glass-ceramics, Journal of Biomedical Materials Research - Part A 2016;104:1231-1249.

[24] V. Koleganova, S. Bernier, J. Dixon, A. Rizkalla: Bioactive glass/polymer composite materials with mechanical properties matching thoose of cortical bone. Journal of Biomedical Mater Research 2006;77A:572-579.

[25] https://en.wikipedia.org/wiki/Wolff's_law (ελήφθη από το διαδίκτυο τον Νοέμβριο 2018)

[26] D. Pattanayak, B. Rao, T. Mohan: Calcium phosphate bioceramics and bioceramic composites. Journal of Sol-Gel Science Technology 2011;59:432-447.

[27] M. Andreiotelli, H. Wenz, R. Kohal: Are ceramic implants a viable alternative to titanium implants? A systematic literature review. Clinical Oral Implant Research 2009;20:32-47.

[28] N. Silva, R. Kohal, P. Coelho: The utilization of Y-TZP for endosseous oral implants: current perspectives. Journal of Osseointergration 2010;2:69-71.

[29] C. Ponton, R. Rawlings: Vickers indentation fracture toughness test. Part 1: Review of literature and formulation of standardized indentation toughness equations. Materials Science and Technology 1989;5:865–872.