ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ - ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ

ΤΡΙΣΔΙΑΣΤΑΤΗ ΕΚΤΥΠΩΣΗ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΜΕ ΕΜΦΑΣΗ ΣΤΑ ΚΕΡΑΜΙΚΑ ΖΙΡΚΟΝΙΑΣ

ΔΙΠΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Αντωνίου Ραφαήλ-Κωνσταντίνος

Επιβλέπουσα: Αθηνά Τσετσέκου, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π

ΑΘΗΝΑ, Σεπτέμβριος 2020

ΤΡΙΣΔΙΑΣΤΑΤΗ ΕΚΤΥΠΩΣΗ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΜΕ ΕΜΦΑΣΗ ΣΤΑ ΚΕΡΑΜΙΚΑ ΖΙΡΚΟΝΙΑΣ

Copyright © Αντωνίου Ραφαήλ-Κωνσταντίνος, 2020

Με επιφύλαξη κάθε δικαιώματος. All rights reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς τον συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε κατά το χρονικό διάστημα Φεβρουάριος 2020 – Οκτώβριος 2020.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω την επιβλέπουσα καθηγήτριά μου κα. Αθηνά Τσετσέκου, Καθηγήτρια ΕΜΠ, για την υποστήριξη και τη βοήθεια που μου προσέφερε. Την ευχαριστώ θερμά για την εμπιστοσύνη που μου έδηξε, για την εξαιρετική μας συνεργασία και για την καθοδήγηση που μου προσέφερε σε όλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας.

Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους κ. Κωνσταντίνο Μπέλτσιο, Καθηγητή ΕΜΠ και την κα. Ηλιάνα Χαλικιά, Καθηγήτρια ΕΜΠ, για την αποδοχή τους να συμμετάσχουν στην εξέταση της διπλωματικής μου εργασίας.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματεύεται την τρισδιάστατη εκτύπωση κεραμικών υλικών και πιο συγκεκριμένα την τρισδιάστατη εκτύπωση ζιρκονίας για οδοντιατρικές εφαρμογές. Η τρισδιάστατη εκτύπωση (3D Printing) αποτελεί μια σύγχρονη και αναπτυσσόμενη τεχνολογία, που χρησιμοποιείται για πολλές εφαρμογές και διαθέτει ένα μεγάλος εύρος υλικών και μεθόδων κατασκευής. Η ζιρκονία χρησιμοποιείται ευρέως στην επιστήμη των βιοϋλικών και πλέον της οδοντιατρικής, για την κατασκευή εμφυτευμάτων, γεφυρών, στεφανών και αξόνων.

Στο πρώτο μέρος της εργασίας, γίνεται αναφορά στις μεθόδους προσθετικής κατασκευής(additive manufacturing) και γενικότερα στην τεχνολογία της τρισδιάστατης εκτύπωσης και παρουσιάζονται τα υλικά, οι βασικότερες μέθοδοι και οι εφαρμογές της. Ακολουθεί μια σύντομη περιγραφή των κεραμικών υλικών και της διαδικασίας που ακολουθείται για την παραγωγή τους. Στην συνέχεια γίνεται μια εκτενής αναφορά στην τρισδιάστατη εκτύπωση κεραμικών υλικών και αναλύονται όλες οι μέθοδοι και τεχνολογίες κατασκευής , τα πλεονεκτήματα αλλά και οι προκλήσεις της τεχνολογίας αυτής καθώς και η εξέλιξη και οι μελλοντικές εφαρμογές που θα έχει η τρισδιάστατη εκτύπωση κεραμικών υλικών. Τέλος παραθέτονται κάποια στοιχεία για την ζιρκονία και τα βιοϋλικά, καθώς επίσης και για την τρισδιάστατη εκτύπωση στον τομέα της οδοντιατρικής.

Στο δεύτερο μέρος της παρούσας μελέτης, αποτελείται από ορισμένες επιστημονικές μελέτες και έρευνες αντικείμενο των οποίων είναι η τρισδιάστατη εκτύπωση κεραμικών υλικών, αλλά και χρήση ζιρκονίας ως υλικό τρισδιάστατης εκτύπωσης οδοντιατρικών εμφυτευμάτων. Τα αποτελέσματα των ερευνών αυτών παρουσιάζονται και αναλύονται, εξάγοντας συμπεράσματα για τις σύγχρονες τάσεις της τρισδιάστατης εκτύπωσης κεραμικών υλικών, αλλά και για το πώς αυτή μπορεί να βελτιωθεί στο μέλλον.

SUMMARY

3D Printing is a modern and evolving technology, used for many applications and has a wide variety of materials and manufacturing methods. Zirconia is widely used in the science of biomaterials and now in dentistry, for the construction of implants, bridges, crowns and shafts.

The first part of this study refers to additive manufacturing and 3D printing technology in general and a brief description of the ceramic materials and their production follows. Then we analyze the 3D printing of ceramic materials and including all methods and technologies, the advantages and challenges as well as the evolution and future applications of 3D printing of ceramic materials. Finally, some facts about zirconia and biomaterials are given, as well as a reference to 3D printing in the field of dentistry.

The second part of the present study consists of some scientific studies and researches whose object is the three-dimensional printing of ceramic materials, but also the use of zirconia as a three-dimensional printing material of dental implants. The results of these studies are presented and analyzed, drawing conclusions about the current trends in 3D printing of ceramic materials, but also about how this technology can improve in the future.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

Εισαγωγή: 15
1.Προσθετική Κατασκευή (Additive Manufacturing): 16
1.1.Σύγκριση προσθετικής και αφαιρετικής κατασκευής: 16
2.Τρισδιάστατη εκτύπωση(3D Printing): 18
2.1. Ιστορική Αναδρομή: 18
2.2. Αρχή της μεθόδου: 18
2.3. Υλικά που χρησιμοποιούνται: 19
2.4. Μέθοδοι και τεχνολογίες τρισδιάστατης εκτύπωσης: 19
2.4.1. Fused deposition modelling (FDM): 20
2.4.2. Inkjet printing: 20
2.4.3. Stereolithography (SLA): 20
2.4.4. Powder bed fusion: 21
2.5. Πλεονεκτήματα της τρισδιάστατης εκτύπωσης: 21
2.6. Μειονεκτήματα της τρισδιάστατης εκτύπωσης: 22
2.7. Κύριες προκλήσεις της τρισδιάστατης εκτύπωσης: 22
2.7.1. Σχηματισμός κενών (Void Formation): 23
2.7.2. Ανισότροπη μικροδομή και μηχανικές ιδιότητες: 23
2.7.3. Διαφορές από τον σχεδιασμό στην εκτέλεση: 23
2.7.4. Εμφάνιση των στρωμάτων (Layer-by-layer appearance): 23
2.8. Εφαρμογές: 24
3. Κεραμικά υλικά: 26
3.1. Γενικά: 26
3.2. Εξέλιξη νέας κεραμικής τεχνολογίας: 26
3.3. Κατάταξη των Κεραμικών: 27
3.3.1. Παραδοσιακά κεραμικά: 27
3.3.2. Προηγμένα κεραμικά: 28
3.3.3. Πυρίμαχα: 29
4. Παραγωγική Διαδικασία Κεραμικών Υλικών: 32
4.1. Γενικά: 32
4.2. Πρώτες Ύλες: 33
4.2.1. Κυριότερες πρώτες ύλες: 33
4.2.1.1.Πυριτία: 33

4.2.1.2. Αλούμινα: ... 33
4.2.1.3. Ζιρκονία: ... 34
4.2.1.4. Χημική σύνθεση: ... 34
4.3. Ελάττωση Μεγέθους Κόκκων -Άλεση/Λειοτρίβηση: ... 34
4.4. Αιωρήματα/Πολφοί - Χαρακτηριστικά αιωρημάτων: ... 38
4.5. Μέθοδοι μορφοποίησης κεραμικών υλικών: ... 39
4.5.1. Ξηρές Μέθοδοι Μορφοποίησης: ... 39
4.5.1.1. Μονοαξονική Συμπίεση (uniaxial pressing): ... 39
4.5.1.2. Ισοστατική συμπίεση (Isostatic pressing): ... 40
4.5.2. Υγρές Μέθοδοι Μορφοποίησης: ... 41
4.5.2.1. Μέθοδος υγρής χύτευσης κεραμικών υλικών (slip casting): ... 42
4.5.2.2. Μέθοδος χύτευση σε λεπτά φύλλα (tape casting): ... 42
4.5.3. Ημι-Υγρές / Πλαστικές Μέθοδοι Μορφοποίησης: ... 44
4.5.3.1. Έκχυση: ... 44
4.5.3.2. Injection Molding: ... 44
4.6. Ξήρανση: ... 45
4.6.1. Μηχανισμοί ξήρανσης: ... 45
4.6.2. Διαδικασία ξήρανσης: ... 46
4.7. Έψηση-Πυροσσυσωμάτωση: ... 47
4.7.1. Έψηση: ... 47
4.7.2. Πυροσσυσωμάτωση: ... 48
4.8. Εφαρμογές: ... 48
4.8.1. Βιοκεραμικά: ... 48
5. Τρισδιάστατη Εκτύπωση (3D Printing) Κεραμικών Υλικών: ... 50
5.1. Ιστορική εξέλιξη της τρισδιάστατης εκτύπωσης κεραμικών υλικών: ... 50
5.2. Υλικά που χρησιμοποιούνται στην τρισδιάστατη εκτύπωση κεραμικών: ... 51
5.3. Περιγραφή της διαδικασίας τρισδιάστατης εκτύπωσης κεραμικών: ... 52
5.3.1.Παραγωγή του τρισδιάστατου μοντέλου: ... 52
5.3.2. Διαδικασία παραγωγής του ωμού προϊόντος (green state) και του τελικού προϊόντος: ... 52
5.3.3. Επεξεργασία της επιφάνειας του τελικού προϊόντος: ... 52
5.4. Χαρακτηριστικά της τρισδιάστατης εκτύπωσης κεραμικών. ... 53
5.4.1. Μετάβαση από τη σχέση ανθρώπου -πηλού στη σχέση ανθρώπου –δεδομένων και ανθρώπου- μηχανής: ... 53

5.4.2. Παρέμβαση του υπολογιστή: 54
5.4.3. Εξοικονόμηση υλικού: 54
5.5. Μέθοδοι και τεχνολογίες τρισδιάστατης εκτύπωσης κεραμικών: 54
5.5.1. Τεχνολογίες πολφού (slurry-based technologies): 55
5.5.1.1. Stereolithography (SLA): 55
5.5.1.2. Digital light processing (DLP): 56
5.5.1.3. Inkjet printing (IJP): 57
5.5.1.4. Direct ink writing (DIW): 58
5.5.2. Τεχνολογίες κόνεως (powder-based technologies): 59
5.5.2.1. Three-Dimensional Printing (3DP): 59
5.5.2.2. Selective Laser Sintering (SLS): 60
5.5.2.3. Selective Laser Melting (SLM): 61
5.5.3. Τεχνολογίες μάζας στερεού (Bulk solid-based technologies): 62
5.5.3.1. Laminated object manufacturing (LOM): 62
5.5.3.2. Fused deposition modelling (FDM): 63
5.6. Προκλήσεις της τρισδιάστατης εκτύπωσης κεραμικών υλικών: 65
5.6.1. Το είδος της πάστας: 65
5.6.2. Το κεραμικό χρώμα 3D εκτύπωσης: 65
5.6.3. Η αντοχή των κεραμικών προϊόντων: 65
5.6.3.1. Ρωγμές: 65
5.6.3.2. Πορώδες: 65
5.6.3.3. Άλλες αστοχίες: 66
5.7. Μελλοντική χρήση και εξέλιξη: 66
6. Ζιρκονία: 68
6.1. Γενικά Στοιχεία: 68
6.2. Δομή και Ιδιότητες Ζιρκονίας: 69
6.3. Εφαρμογές Ζιρκονίας: 71
6.3.1. Ζιρκονία στην Οδοντιατρική: 71
7. Βιοϋλικά: 73
7.1. Γενικά: 73
7.2. Ιστορική Εξέλιξη Βιοϋλικών: 73
7.3. Κατηγορίες Βιοϋλικών: 73
7.3.1. Κατηγορίες συμφωνά με τον μηχανισμό βιοσυμβατότητας: 73
7.3.2. Κατηγορίες σύμφωνα με το υλικό κατασκευής: 74

7.3.2.1. Μεταλλικά Βιοϋλικά: 74
7.3.2.2. Κεραμικά Βιοϋλικά: 75
7.3.2.3. Πολυμερή Βιοϋλικά: 76
7.3.2.4. Σύνθετα Βιοϋλικά: 76
8. Τρισδιάστατη εκτύπωση στην οδοντιατρική: 79
8.1. Τρισδιάστατη εκτύπωση κεραμικών υλικών για οδοντιατρικές εφαρμογές. 79
9. Έρευνες και Μελέτες πάνω στην Τρισδιάστατη Εκτύπωση Ζιρκονίας: 82
9.1. Γενικές Μελέτες: 82
9.2. Έρευνες για τρισδιάστατη εκτύπωση εμφυτευμάτων από Ζιρκονία: 94
9.3. Συμπεράσματα: 104
Βιβλιογραφία: 106

ΕΙΚΟΝΕΣ

Εικόνα 1: Σχηματικά διαγράμματα τεσσάρων βασικών μεθόδων τρισδιάστατης εκτύπωσης: (a)fused deposition modeling, (b) inkjet printing,(c) stereolithography, (d) powder bed fusion 19
Εικόνα 2: Η εμφάνιση των στρωμάτων σε ένα 3D εκτυπωμένο εξάρτημα από τσιμέντο. 24
Εικόνα 3: Κεραμικά προϊόντα – Παραδοσιακά – Προηγμένα – Πυρίμαχα 30
Εικόνα 4: Απλοποιημένο διάγραμμα ροής της παραγωγικής διαδικασίας των κεραμικών. ... 32
Εικόνα 5: Συμβατικοί τύποι τριβείων υγρής και ξηρής λειοτρίβησης. 35
Εικόνα 6: Σχηματική απεικόνιση της κίνησης των σφαιρών και της σκόνης μέσα στο μύλο λειοτρίβησης..... 36
Εικόνα 7: Υψηλής ενέργειας τριβείο (agitation mill)..... 37
Εικόνα 8: Επίδραση του σχήματος των μέσων λειοτρίβησης στην κοκκομετρική κατανομή του υλικού μετά την άλεσή του..... 37
Εικόνα 9: Σχηματική αναπαράσταση Μονοαξονικής Συμπίεσης. 40
Εικόνα 10:Σχηματική αναπαράσταση ισοστατικής συμπίεσης..... 41
Εικόνα 11: Μέθοδος υγρής χύτευσης..... 43
Εικόνα 12: Tape casting με συσκευή doctor blade..... 43
Εικόνα 13: Μηχανήματα Injection molding..... 45
Εικόνα 14: Τρισδιάστατη εκτύπωση κεραμικών σε στρώσεις. 53
Εικόνα 15: Εξειδικευμένα κεραμικά εξαρτήματα, κατασκευασμένα με τη μέθοδο τρισδιάστατης εκτύπωσης SLA: (a) πορώδες βιοκεραμικό ικρίωμα, (b) φωτονικοί κρύσταλλοι, (c) κούφια λεπίδα τουρμπίνας, (d) στροφείο, (e)-(f) καλούπια για investment casting..... 56
Εικόνα 16: Εξαρτήματα πυροσυσσωματωμένης αλουμίνας που κατασκευάζονται με την τεχνική LCM: α) οδοντωτοί τροχοί, β) πτερύγια στροβίλων, γ) κυτταρικοί κύβοι, δ) βοηθητική δομή με μικρομετρικές λεπτομέρειες, ε) λεπτομερή χαρακτηριστικά του unit cell, (στ) εναλλάκτης θερμότητας σε σχήμα σωλήνα με σύνθετες δομές 3D. 57
Εικόνα 17: Ικριώματα κατασκευασμένα από 3DP με τη χρήση βιοσυμβατών υλικών: (α) HA (b) CP, και τα δύο παρουσιάζουν χαρακτηριστικά τραχιάς ανάλυσης. 60
Εικόνα 18: Σύνθετα κεραμικά αντικείμενα κατασκευασμένα με SLS: (a) εξαρτήματαAl2O3 με την βοήθεια της οιονεί ισοστατικής πίεσης και της τελικής πυροσσυσωμάτωσης, (b) εξαρτήματα 3YSZ μετά από SLS και μετά από συνδυασμό θερμής ισοστατικής συμπίεσης (WIP) και τελικής πυροσσυσωμάτωσης..... 61
Εικόνα 19: (a) Φωτογραφία της λειοτριβημένης πρώτης ύλης ABS-BT. (b) Σύνθετα filament ABS-BT..... 64
Εικόνα 20: Ορυκτό Ζιρκόν..... 68
Εικόνα 21: Συστήματα κρυστάλλωσης της ζιρκονίας..... 69
Εικόνα 22: Διάγραμμα φάσεων του συστήματος ZrO2-Y2O3. 70
Εικόνα 23: Κατηγορίες βιοϋλικών με βάση το υλικό κατασκευής – παραδείγματα..... 74
Εικόνα 24: Φωτογραφίες των εξαρτημάτων σε κάθε στάδιο: (a) ωμό, (b) ψημένο , (c) τελικό(πυροσυσσωματομένο)..... 93
Εικόνα 25: Φωτογραφεία της κεραμικής κηρήθρας 93
Εικόνα 26: Τρισδιάστατη εκτύπωση inkjet κεραμικών δοντιών ζιρκονίας. (a) The back lower right tooth, (b) the bicuspid tooth. 96

Εικόνα 27: Η μορφολογία θραύσης των εκτυπωμένων κεραμικών δοντιών (a) το "green" προϊόν, (b) το πυροσυσσωματομένο προϊόν..... 97
Εικόνα 28: (a) Το 3D-CAD μοντέλο του εμφυτεύματος, (b) Το εκτυπωμένο εμφύτευμα ζιρκονίας..... 99
Εικόνα 29: Χρωματικός χάρτης του εκτυπωμένου εμφυτεύματος ζιρκονίας, που δείχνει το τρισδιάστατο μοτίβο απόκλισης..... 101
Εικόνα 30: SEM της επιφάνειας θραύσης των 3 δοκιμίων: (a) 0°, (b) 45°, (c) 90°..... 102
Εικόνα 31: Ρωγμές, πορώδη και διασυνδεδεμένοι πόροι στα αντιπροσωπευτικών:(a) Mag 900 ×, (b) Mag 2000 ×, (c) Mag 15000 ×..... 103
Εικόνα 32: SEM του τυπωμένου εμφυτεύματος: (a) Mag 10 ×, (b) Mag 20 ×..... 103

ΣΧΗΜΑΤΑ

Σχήμα 1: Το τυπωμένο κυβοειδές δείγμα (a) το ωμό (green) σώμα, (b) η επιφανειακή μορφολογία, (c) η καμπύλη επιφανειακής τραχύτητας. 86
Σχήμα 2: Η μορφολογία θραύσης του τυπωμένου δείγματος. 86
Σχήμα 3: Το συντηγμένο κυβοειδές δείγμα (a) το συντηγμένο δείγμα, (b) η επιφανειακή μορφολογία, (c) η καμπύλη επιφανειακής τραχύτητας. 86
Σχήμα 4: Η μορφολογία θραύσης του συντηγμένου δείγματος. 87
Σχήμα 5: Μικροδομές από συντηγμένα τρισδιάστατα τυπωμένα δοκίμια ζιρκονίας με (a) 50% περιεκτικότητα συνδετικής ύλης και (b) 125% περιεκτικότητα συνδετικής ύλης, στους 1400 °C. 91
Σχήμα 6: Τα τρισδιάστατα μοντέλα των κατασκευασμένων εξαρτημάτων. 92
Σχήμα 7: Οι ιδιότητες της κεραμικής μελάνης ζιρκονίας, του εκτυπώσιμου νήματος και των τυπωμένων κυβοειδών δειγμάτων. (a) το ιξώδες της μελάνης για διαφορετικό φορτίο στερεών σε διαφορετικούς ρυθμούς διάτμησης, (b) η σχέση μεταξύ πίεσης, ποσότητας εξώθησης και ταχύτητας εκτύπωσης, (c) η μορφολογία SEM του εκτυπώσιμου νήματος, (d) το πράσινο κυβοειδές δείγμα, (e) το πυροσυσσωματομένο κυβοειδές δείγμα. 95
Σχήμα 8: Απεικόνιση της διαδικασία τρισδιάστατης εκτύπωσης. 99
Σχήμα 9: Προσανατολισμός δειγμάτων κατά τη διαδικασία κατασκευής και μηχανική δοκιμή. 100

ΠΙΝΑΚΕΣ

Πίνακας 1: Πλεονεκτήματα-Μειονεκτήματα Κεραμικών υλικών. 26
Πίνακας 2: Παραδοσιακά και Προηγμένα κεραμικά – Ιδιότητες..... 28
Πίνακας 3: Μέθοδοι Μορφοποίησης. 39
Πίνακας 4: Μηχανικές Ιδιότητες Τετραγωνικής Ζιρκονίας/Οστού. 76
Πίνακας 5: Περιεκτικότητα του πολφού. 83
Πίνακας 6: Παράμετροι εκτύπωσης για κατασκευή κεραμικών εξαρτημάτων ZrO2 με 3DGP. 83
Πίνακας 7: Ιδιότητες κεραμικών δοντιών ζιρκονίας, κατασκευασμένα με διαφορετικές μεθόδους. 97
Πίνακας 8: Αναλυτική σύσταση του κεραμικού πολφού ζιρκονίας. 99
Πίνακας 9: Ο μέσος όρος και η τυπική απόκλιση των τιμών αντοχής κάμψης, χαρακτηριστικού μήκους και Weibull moduli για όλες τις ομάδες των δοκιμίων. 102

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ

Διάγραμμα 1: Ταξινόμηση των Κεραμικών υλικών..... 27
Διάγραμμα 2: Μεταβολή του ιξώδους ως προς τον ρυθμό διάτμησης..... 38
Διάγραμμα 3: Τυπική καμπύλη ξήρανσης για σταθερές συνθήκες ξήρανσης. Υγρασία ως συνάρτηση του χρόνου..... 46
Διάγραμμα 4: Τυπική καμπύλη ξήρανσης για σταθερές συνθήκες ξήρανσης. Ρυθμός ξήρανσης ως συνάρτηση της υγρασίας. 47
Διάγραμμα 5: Το ιξώδες του πολφού με διαφορετικό φορτίο στερεών και με διαφορετικό ρυθμό διάτμησης. 84
Διάγραμμα 6: Το ιξώδες και ο χρόνος καθίζησης του πολφού με διαφορετικό φορτίο στερεών. 84
Διάγραμμα 7: Η επίδραση της περιεκτικότητας της συνδετικής ύλης, στην σχετική πυκνότητα των συντηγμένων δειγμάτων..... 88
Διάγραμμα 8: Η επίδραση της περιεκτικότητας της συνδετικής ύλης στην γραμμική συρρίκνωση των συντηγμένων δειγμάτων. 89
Διάγραμμα 9: Μικροδομές από συντηγμένα τρισδιάστατα τυπωμένα δοκίμια ζιρκονίας με (a) 50% περιεκτικότητα συνδετικής ύλης και (b) 125% περιεκτικότητα συνδετικής ύλης, στους 1400 °C..... 90

Εισαγωγή:

Η τρισδιάστατη εκτύπωση (3D Printing) είναι μια τεχνική προσθετικής κατασκευής(Additive Manufacturing), η οποία συμβάλει στην δημιουργία ενός μεγάλου φάσματος εξαρτημάτων, αντικειμένων και σύνθετων γεωμετρικά στοιχείων από τρισδιάστατα (3D) μοντέλα δεδομένων. Η διαδικασία συνίσταται από την εκτύπωση διαδοχικών στρωμάτων υλικού, το ένα πάνω στο άλλο. Η τρισδιάστατη εκτύπωση, η οποία περιλαμβάνει διάφορες μεθόδους, υλικά και εξοπλισμό, έχει εξελιχθεί με τα χρόνια και ως αποτέλεσμα δίνει μία διαφορετική κατεύθυνση στις παραγωγικές διαδικασίες και τα logistics. Το Additive Manufacturing έχει εφαρμοστεί ευρέως σε πολλές βιομηχανίες, συμπεριλαμβανομένων των κατασκευών, της δημιουργίας πρωτότυπων αντικειμένων και της εμβιομηχανικής (biomechanics).[1]

1.Προσθετική Κατασκευή (Additive Manufacturing):

Προκειμένου η μέθοδος της προσθετικής κατασκευής να γίνει πιο εύκολα αντιληπτή, τίθεται απαραίτητο να γίνει μια αναφορά στη μέθοδο της αφαιρετικής κατασκευής (Subtractive Manufacturing). Η αφαιρετική κατασκευή είναι η μέθοδος παραγωγής ενός εξαρτήματος, το οποίο προκύπτει με την αφαίρεση υλικού από ένα αρχικό τεμάχιο-μπλοκ.

Η μέθοδος της προσθετικής κατασκευής είναι ακριβώς το αντίθετο της παραπάνω διαδικασίας. Στην προσθετική κατασκευή, το εξάρτημα κατασκευάζεται με την προσθήκη υλικού υπό μορφή στρώσεων η μια πάνω στην άλλη.

Προκειμένου να παρατεθούν τα πλεονεκτήματα της προσθετικής κατασκευής(additive manufacturing), θα πρέπει πρώτα να είναι γνωστές οι κατασκευαστικές δυνατότητες της μεθόδου και οι κατασκευαστικοί της περιορισμοί.

Η μέθοδος της προσθετικής κατασκευής μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αποτύπωση και κατασκευή οποιουδήποτε σχήματος και γεωμετρικού χαρακτηριστικού. Ο διαχωρισμός (slicing) του σχεδίου σε τμήματα και ο σχεδιασμός ενός τμήματος τη φορά, συμβάλλει στην απλοποίηση των σύνθετων τρισδιάστατων (3D) γεωμετριών σε πιο απλοποιημένα δισδιάστατα (2D) σχήματα, διευκολύνοντας με τον τρόπο αυτό, την παραγωγή σύνθετων εξαρτημάτων.[2]

1.1.Σύγκριση προσθετικής και αφαιρετικής κατασκευής:

Η ανάγκη για προσθετική κατασκευή και τρισδιάστατη εκτύπωση προκύπτει από τους περιορισμούς των παραδοσιακών μεθόδων παραγωγής. Υπάρχουν αρκετοί περιορισμοί στις παραδοσιακές μεθόδους κατασκευής εξαρτημάτων, οι οποίοι προκύπτουν κυρίως από την ιδεολογία της χειρονακτικής εργασίας.

Ο κόσμος της μεταποίησης εξελίσσεται συνεχώς και αυτοματοποιημένες διαδικασίες παραγωγής χρησιμοποιούνται καθημερινά. Ωστόσο οι διαδικασίες αυτές είναι σχετικά νέες και αρκετά πολύπλοκες, καθώς απαιτούν μηχανήματα, υπολογιστές και τεχνολογία ρομπότ.

Όλες αυτές οι τεχνολογίες απαιτούν την αφαίρεση υλικού από ένα μεγαλύτερο τεμάχιο για την επίτευξη του ίδιου του τελικού προϊόντος ή για την παραγωγή ενός εργαλείου για μεταγενέστερη χρήση και αυτός είναι ένας σοβαρός περιορισμός στο πλαίσιο της συνολικής διαδικασίας κατασκευής. Η αφαιρετική κατασκευή απαιτεί επίσης ακριβά εργαλεία και την ανάγκη συναρμολόγησης για σύνθετα εξαρτήματα, γεγονός που αυξάνει το κόστος της συνολικής διαδικασίας. Σε γενικές γραμμές, οι διαδικασίες αφαιρετικής κατασκευής μπορούν να οδηγήσουν σε σπατάλη μέχρι και 90% του αρχικού υλικού, καθώς ένα μεγάλο κομμάτι αυτού χάνεται και δεν μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί.[2]

2.Τρισδιάστατη εκτύπωση(3D Printing):

Η τρισδιάστατη εκτύπωση, είναι μια τεχνολογία που προάγει και ενισχύει την καινοτομία. Αποτελεί μια διαδικασία που δεν απαιτεί τη χρήση εργαλείων και συνεπώς μειώνει το απαγορευτικό κόστος ορισμένων κατασκευών. Μπορεί να παραγάγει αντικείμενα που δεν απαιτούν συναρμολόγηση και διαθέτουν περίπλοκα σχήματα και σύνθετη γεωμετρία. [2]

2.1. Ιστορική Αναδρομή:

Η τεχνολογία για την τρισδιάστατη εκτύπωση φυσικών αντικειμένων από ψηφιακά δεδομένα αναπτύχθηκε για πρώτη φορά από τον Charles Hull το 1984. Η τεχνική ονομάστηκε Στερεολιθογραφία(Stereolithography) και απέσπασε δίπλωμα ευρεσιτεχνίας το 1986. Ενώ τα συστήματα στερεολιθογραφίας είχαν γίνει δημοφιλή στα τέλη της δεκαετίας του 1980, τέθηκαν σε εφαρμογή παρόμοιες τεχνολογίες όπως το Fused Deposition Modelling(FDM) και το Selective Laser Sintering(SLS). Το 1993, το Ινστιτούτο Τεχνολογίας της Μασαχουσέτης (MIT) κατοχύρωσε μια άλλη τεχνολογία, που ονομάστηκε "τεχνική τρισδιάστατης εκτύπωσης", η οποία είναι παρόμοια με την τεχνολογία inkjet που χρησιμοποιείται στους εκτυπωτές 2D. Ο πρώτος εκτυπωτής 3D εκδόθηκε το 1998, ενώ ο πρώτος έγχρωμος εκτυπωτής 3D ξεκίνησε να κατασκευάζεται το 2000. Η πρώτη εκτύπωση 3D υψηλής ευκρίνειας παρουσιάστηκε το 2005. Από το 2005 και μετά η τεχνολογία της τρισδιάστατης εκτύπωσης, εξελίσσεται συνεχώς με αποτέλεσμα να ανακαλύπτονται συνεχώς νέα μηχανήματα, μέθοδοι και υλικά, τα όποια συμβάλουν και στη διεύρυνση του φάσματος των εφαρμογών αυτής της τεχνολογίας.[2]

2.2. Αρχή της μεθόδου:

Η βασική αρχή της τρισδιάστατης εκτύπωσης είναι η στερεολιθογραφία (stereolithography), η οποία εισήχθη από τον Charles Hull. Αυτό σημαίνει ότι οποιοδήποτε τρισδιάστατο αντικείμενο που παράγεται χρησιμοποιώντας λογισμικό 3D σχεδίασης διαχωρίζεται πρώτα σε στρώματα, τα οποία εκτυπώνονται διαδοχικά το ένα πάνω από το άλλο.[2]

Το πρώτο βήμα της τρισδιάστατης εκτύπωσης είναι η δημιουργία ενός τρισδιάστατου μοντέλου του προς εκτύπωση αντικείμενου ή εξαρτήματος (rapid prototyping). Το μοντέλο αυτό μπορεί να δημιουργηθεί με τη χρήση κάποιου λογισμικού σχεδιασμού(CAD) σε υπολογιστή ή μέσω ενός σαρωτή 3D. Στη συνέχεια με ειδικό λογισμικό, δημιουργείται ένα αρχείο STL που περιέχει το μοντέλο. Μόλις δημιουργηθεί το αρχείο STL, τότε το αντικείμενο είναι έτοιμο για εκτύπωση.[2]

Μετά τον σχεδιασμό μεταβαίνουμε στο στάδιο της εκτύπωσης. Το αρχείο STL τροφοδοτείται στον εκτυπωτή και σύμφωνα με τις κατάλληλες ρυθμίσεις, το μηχάνημα ξεκινά να τοποθετεί το υλικό σε στρώσεις. Οι στρώσεις συντήκονται για να πάρουν το τελικό σχήμα.

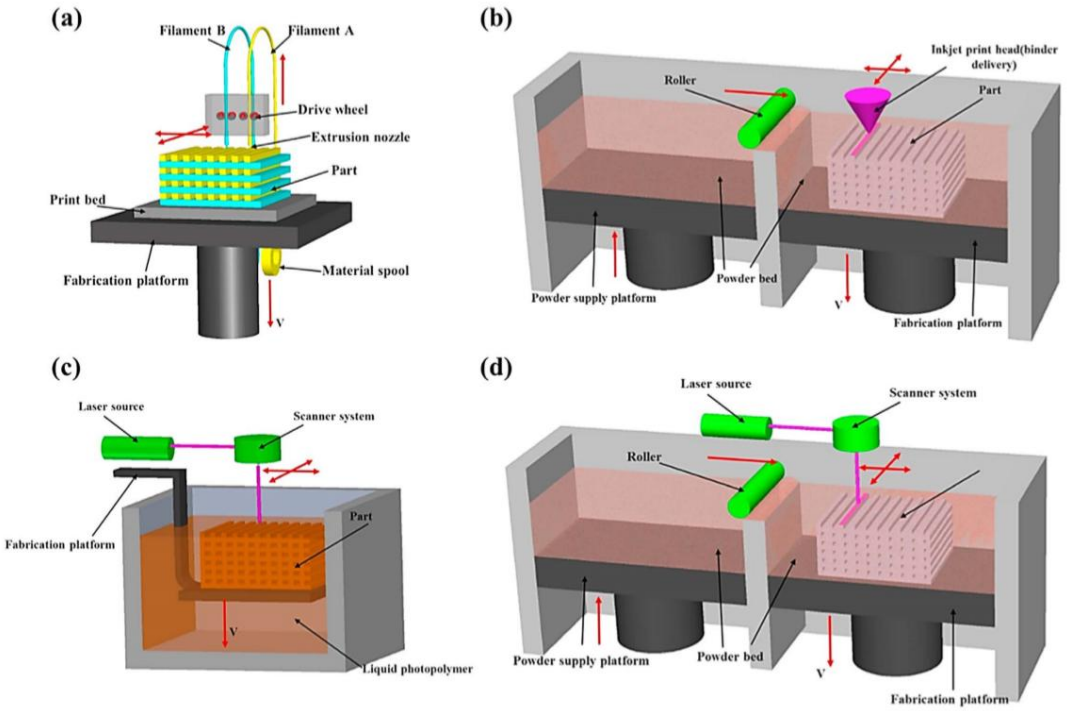
Το πλεονέκτημα της τρισδιάστατης εκτύπωσης, έναντι των συμβατικών τεχνικών κατασκευής είναι ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να δημιουργήσει σχεδόν οποιοδήποτε γεωμετρικό σχήμα. Ο χρόνος εκτύπωσης κυμαίνεται από μερικά λεπτά έως αρκετές ώρες, ανάλογα με το μέγεθος και την πολυπλοκότητα του μοντέλου καθώς και τον τύπο εκτυπωτή που χρησιμοποιείται. Σε περίπτωση που στο μοντέλο υπάρχουν προεξέχοντα τμήματα, κατασκευάζονται από τον ίδιο τον εκτυπωτή υποστηρίγματα (supports) μέχρι να σκληρυνθεί επαρκώς το προεξέχον τμήμα. Αυτά τα υποστηρίγματα μπορούν να διαλυθούν σε νερό μετά την ολοκλήρωση της εκτύπωσης του μοντέλου ή να αφαιρεθούν με κάποιο κοπτικό μέσο.[2]

2.3. Υλικά που χρησιμοποιούνται:

Μια αρκετά μεγάλη ποικιλία υλικών μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην τρισδιάστατη εκτύπωση. Το τι υλικό θα χρησιμοποιηθεί κάθε φορά, προφανώς, εξαρτάται από τον τύπο του εκτυπωτή που διαθέτουμε, από το αντικείμενο που θα τυπωθεί και τις ιδιότητες που θα πρέπει αυτό να διαθέτει. Τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα υλικά είναι το πλαστικό και τα πολυμερή (ρητίνες), τα οποία διατίθενται σε νήματα(filaments) και υγρά αντίστοιχα, καθώς και τα μέταλλα και τα κεραμικά τα οποία συνήθως βρίσκονται με τη μορφή κόνεων.
Εκτός από τα παραπάνω, υλικά όπως γυαλί, χαρτί, τσιμέντο ακόμα και ξύλο χρησιμοποιούνται σπανιότερα και για ειδικά διαμορφωμένους 3D εκτυπωτές.

2.4. Μέθοδοι και τεχνολογίες τρισδιάστατης εκτύπωσης:

Στην πραγματικότητα υπάρχει μία πληθώρα μεθόδων τρισδιάστατης εκτύπωσης, καθώς και παραλλαγές αυτών. Ωστόσο οι τέσσερεις πιο χαρακτηριστικές μέθοδοι 3D printing, δίνουν μια τελείως διαφορετική κατεύθυνση και οπτική της συγκεκριμένης τεχνολογίας και κρίνεται σκόπιμο να παρουσιαστούν αναλυτικότερα παρακάτω.



Εικόνα 1: Σχηματικά διαγράμματα τεσσάρων βασικών μεθόδων τρισδιάστατης εκτύπωσης: (a)fused deposition modeling, (b) inkjet printing,(c) stereolithography, (d) powder bed fusion

[7]

2.4.1. Fused deposition modelling (FDM):

Στην μέθοδο FDM, χρησιμοποιείται ένα συνεχές νήμα(filament) θερμοπλαστικού πολυμερούς ή μεταλλικού σύρματος για την εκτύπωση τρισδιάστατων στρωμάτων υλικού (Εικόνα 1a). Το νήμα θερμαίνεται στο ακροφύσιο του εκτυπωτή, ώστε να φτάσει σε μια ρευστή (ημι-υγρή) κατάσταση και στη συνέχεια εξωθείται στην πλατφόρμα ή πάνω στα προηγουμένως τυπωμένα στρώματα υλικού. Το ακροφύσιο μπορεί να μετακινηθεί τόσο σε οριζόντια όσο και σε κατακόρυφη κατεύθυνση. Η θερμοπλαστικότητα του πολυμερούς νήματος αποτελεί βασική ιδιότητα αυτής της μεθόδου, καθώς επιτρέπει την σύνδεση των στρωμάτων του υλικού κατά την εκτύπωση και στη συνέχεια τη στερεοποίησή τους σε θερμοκρασία δωματίου μετά την εκτύπωση. Το χαμηλό κόστος, η υψηλή ταχύτητα και η απλότητα της διαδικασίας είναι τα κύρια οφέλη της μεθόδου FDM.[3]

2.4.2. Inkjet printing:

Το Inkjet printing αποτελεί μία από τις κύριες μεθόδους για την τρισδιάστατη εκτύπωση κεραμικών υλικών. Χρησιμοποιείται για την εκτύπωση πολύπλοκων και προηγμένων κεραμικών κατασκευών. Σε αυτή τη μέθοδο, ένα σταθερό κεραμικό εναιώρημα, όπως για παράδειγμα σκόνη οξειδίου του ζιρκονίου στο νερό, αντλείται και αποτίθεται με τη μορφή σταγονιδίων μέσω του ακροφυσίου πάνω στο υπόστρωμα του εκτυπωτή. [4]

Τα σταγονίδια στη συνέχεια σχηματίζουν ένα συνεχές μοτίβο το οποίο στερεοποιείται σε επαρκή αντοχή για να συγκρατεί τα επόμενα στρώματα του τυπωμένου υλικού (Εικόνα 1b). Αυτή η μέθοδος είναι γρήγορη και αποτελεσματική, γεγονός που προσθέτει ευελιξία για το σχεδιασμό και την εκτύπωση σύνθετων κατασκευών.

Οι δύο κύριοι τύποι κεραμικών μελανιών είναι τα μελάνια με βάση κερί και τα υγρά εναιωρήματα. Τα μελάνια με βάση το κερί τήκονται και εναποτίθενται σε ένα ψυχρό υπόστρωμα για να στερεοποιηθούν. Από την άλλη πλευρά, τα υγρά εναιωρήματα στερεοποιούνται με υγρή εξάτμιση.

Η κατανομή μεγέθους σωματιδίων κεραμικών, το ιξώδες της μελάνης, η περιεκτικότητα σε στερεά, καθώς και ο ρυθμός εξώθησης από το ακροφύσιο, το μέγεθος του ακροφυσίου και η ταχύτητα εκτύπωσης, είναι παράγοντες που καθορίζουν την ποιότητα των εξαρτημάτων που παράγονται με την μέθοδο του Inkjet printing.[5]

2.4.3. Stereolithography (SLA):

Το SLA είναι μια από τις πρώτες μεθόδους προσθετικής κατασκευής, η οποία αναπτύχθηκε το 1986 [6]. Χρησιμοποιεί υπεριώδη ακτινοβολία (ή δέσμη ηλεκτρονίων) για να ξεκινήσει μια αλυσιδωτή αντίδραση σε ένα στρώμα ρητίνης ή διαλύματος μονομερούς. Τα μονομερή (κυρίως ακρυλικά ή εποξικά) αντιδρούν με την υπεριώδη ακτινοβολία και μετατρέπονται άμεσα σε αλυσίδες πολυμερών μετά την ενεργοποίηση (radicalisation).

Μετά τον πολυμερισμό, ένα μοτίβο εντός της ρητίνης στερεοποιείται για να συγκρατήσει τα επόμενα στρώματα (Εικόνα 1c). Η μη αντιδρώσα ρητίνη απομακρύνεται μετά την ολοκλήρωση της εκτύπωσης. Μια επιπρόσθετη επεξεργασία, όπως η θέρμανση ή η φωτο-σκλήρυνση, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ορισμένα τυπωμένα αντικείμενα, προκειμένου να επιτευχθεί η επιθυμητή μηχανική απόδοση.

Η ενέργεια της πηγής φωτός και η έκθεση είναι οι κύριοι παράγοντες που ελέγχουν το πάχος κάθε στρώματος [6]. Η μέθοδος SLA μπορεί να εκτυπώσει τμήματα υψηλής ποιότητας με ανάλυση μικρότερη από 10μm και μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά για την τρισδιάστατη εκτύπωση σύνθετων νανοϋλικών [7,8]. Από την άλλη πλευρά, η μέθοδος αυτή

είναι σχετικά αργή, ακριβή και το φάσμα των υλικών για εκτύπωση είναι πολύ περιορισμένο και η κινητική της αντίδρασης και η διαδικασία σκλήρυνσης είναι πολύπλοκες.

2.4.4. Powder bed fusion:

Η διαδικασία του Powder bed fusion αποτελείται από λεπτά στρώματα λεπτόκοκκων κόνεων, τα οποία απλώνονται και ταξινομούνται πάνω στην πλατφόρμα του εκτυπωτή. Οι κόνεις σε κάθε στρώμα συντήκονται μαζί, μέσω μιας δέσμης λέιζερ ή με συνδετικό υλικό. Το κάθε νέο στρώμα κόνεως, τοποθετείται στην κορυφή των προηγούμενων στρωμάτων και συντήκονται μαζί μέχρι να κατασκευαστεί το τελικό προϊόν(Εικόνα 1d). Η περίσσεια της σκόνης απομακρύνεται στη συνέχεια και εάν κρίνεται απαραίτητο, διεξάγεται περαιτέρω επεξεργασία όπως επίστρωση και πυροσσυσωμάτωση. Η κατανομή μεγέθους σκόνης και η ταξινόμηση, που καθορίζουν την πυκνότητα του τυπωμένου τμήματος, είναι οι πιο σημαντικοί παράγοντες για την αποτελεσματικότητα αυτής της μεθόδου. Η λεπτομερής ανάλυση και η υψηλή ποιότητα εκτύπωσης αποτελούν τα κύρια πλεονεκτήματα της μεθόδου Powder bed fusion, γεγονός που την καθιστά κατάλληλη για εκτύπωση πολύπλοκων κατασκευών και αντικειμένων.[9]

2.5. Πλεονεκτήματα της τρισδιάστατης εκτύπωσης:

- Δυνατότητα προσαρμογής προϊόντων :

Η τρισδιάστατη εκτύπωση έχει την δυνατότητα να προσαρμόζει και να κατασκευάζει οποιοδήποτε σχεδόν αντικείμενο, προωθώντας με τον τρόπο αυτό την δημιουργικότητα του χειριστή και τις καλλιτεχνικές ιδέες.

- Γρήγορη παραγωγή πρωτοτύπων:

Η τρισδιάστατη εκτύπωση επιτρέπει τη γρήγορη παραγωγή πρωτοτύπων ή μικρής κλίμακας εκδοχών του πραγματικού αντικειμένου. Αυτό μπορεί να βοηθήσει τους ερευνητές και τους μηχανικούς στον σχεδιασμό του πραγματικού αντικειμένου και στον εντοπισμό τυχόν ελαττωμάτων ή ατελειών στον σχεδιασμό που μπορεί να επηρεάσουν την ποιότητα και τη λειτουργικότητα.

- Χαμηλό κόστος παραγωγής :

Το κόστος μειώνεται στην περίπτωση των 3D εκτυπωτών. Το αρχικό κόστος εγκατάστασης τους μπορεί να είναι υψηλό, αλλά τα υπόλοιπα έξοδα είναι αρκετά μειωμένα. Το λειτουργικό κόστος είναι χαμηλό, καθώς οι περισσότεροι συμβατικοί 3D εκτυπωτές χρησιμοποιούν την ίδια ισχύ με έναν φορητό υπολογιστή. Ακόμα μειώνεται το κόστος υλικού καθώς και το κόστος εργασίας, αφού απαιτείται μόνο ένα άτομο για τον χειρισμό του. Επίσης, το κόστος εργαλείων και το κόστος συναρμολόγησης του τελικού προϊόντος είναι σχεδόν μηδενικά.

- Κανένα κόστος αποθέματος:

Δεδομένου ότι οι τρισδιάστατοι εκτυπωτές μπορούν να εκτυπώσουν τα προϊόντα όποτε και όταν χρειάζεται, δεν απαιτείται δαπάνη για την αποθήκευση των τελικών προϊόντων.[2]

2.6. Μειονεκτήματα της τρισδιάστατης εκτύπωσης:

- Ανεξέλεγκτη παραγωγή επικίνδυνων αντικειμένων:

Οποιοσδήποτε μπορεί να έχει πρόσβαση σε έναν 3D εκτυπωτή και στο σχεδιασμό οποιουδήποτε αντικειμένου. Οι κατασκευές λειτουργικών όπλων και άλλων επικίνδυνων αντικειμένων, είναι πολύ εύκολες μέσω ενός τρισδιάστατου εκτυπωτή. Οι κυβερνήσεις θα πρέπει να επινοήσουν τρόπους και μέσα για να ελέγξουν αυτή την επικίνδυνη τάση.

- Περιορισμοί μεγέθους:

Η τεχνολογία της 3D εκτύπωσης περιορίζεται επί του παρόντος από το μέγεθος του αντικειμένου που μπορεί να εκτυπωθεί. Πολύ μεγάλα αντικείμενα εξακολουθούν να μην μπορούν να κατασκευαστούν ως ένα κομμάτι όταν δημιουργούνται με χρήση τρισδιάστατων εκτυπωτών.

- Περιορισμοί της πρώτης ύλης:

Επί του παρόντος, οι 3D εκτυπωτές μπορούν να λειτουργούν με περίπου 100 διαφορετικές πρώτες ύλες. Αυτό είναι ένα σημαντικό μειονέκτημα σε σύγκριση με το τεράστιο φάσμα πρώτων υλών που χρησιμοποιούνται στην παραδοσιακή κατασκευή. Από την άλλη πλευρά, τα περιορισμένα υλικά που διατίθενται για τρισδιάστατη εκτύπωση θέτουν προκλήσεις στην αξιοποίηση αυτής της τεχνολογίας σε διάφορες βιομηχανίες. Επομένως, υπάρχει ανάγκη για την ανάπτυξη νέων και κατάλληλων υλικών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην τρισδιάστατη εκτύπωση. Επιπλέον, απαιτούνται περαιτέρω έρευνες που θα αποσκοπούν στην ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων των τρισδιάστατων τυπωμένων εξαρτημάτων.

- Κόστος εκτυπωτών:

Το κόστος αγοράς ενός επαγγελματικού τρισδιάστατου εκτυπωτή εξακολουθεί να μην καθιστά εφικτή την αγορά του από την μέση επιχείρηση. Επίσης, απαιτούνται διαφορετικοί εκτυπωτές 3D για την εκτύπωση διαφορετικών τύπων αντικειμένων. Επίσης, οι εκτυπωτές που μπορούν να παράγουν έγχρωμα τελικά προϊόντα είναι ακριβότεροι από αυτούς που εκτυπώνουν μονόχρωμα αντικείμενα.

- Μείωση των εργασιών παραγωγής:

Η εξέλιξη της τρισδιάστατης εκτύπωσης, ενδέχεται να μειώσει τις εργασίες κατασκευής, καθώς οι άνθρωποι θα μπορούν πιο εύκολα να δημιουργήσουν τα δικά τους προϊόντα. Αυτό θα έχει επιπτώσεις στις οικονομίες των χωρών του τρίτου κόσμου, οι οποίες εξαρτώνται από θέσεις εργασίας χαμηλής ειδίκευσης.[2]

2.7. Κύριες προκλήσεις της τρισδιάστατης εκτύπωσης:

Παρά τα πλεονεκτήματα της τρισδιάστατης εκτύπωσης, όπως η ελευθερία του σχεδιασμού, η προσαρμογή και η δυνατότητα εκτύπωσης πολύπλοκων κατασκευών, υπάρχουν μερικά μειονεκτήματα που απαιτούν περαιτέρω έρευνα και τεχνολογική ανάπτυξη. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, αυτά τα μειονεκτήματα περιλαμβάνουν το υψηλό κόστος, τις περιορισμένες εφαρμογές σε μεγάλες κατασκευές και στην μαζική παραγωγή, τις κατώτερες και ανισότροπες μηχανικές ιδιότητες, τον περιορισμό υλικών και τα ελαττώματα.
Το βασικότερο από τα μειονεκτήματα αυτά είναι τα ελαττώματα(defects) που μπορούν να

προκύψουν κατά τη διάρκεια της εκτύπωσης ενός αντικειμένου, καθώς αυτά αποτελούν και τις μεγαλύτερες προκλήσεις που αποδίδονται στη φύση της ίδιας της τρισδιάστατης εκτύπωσης και του additive manufacturing και θα πρέπει να αντιμετωπίζονται άμεσα και αποτελεσματικά.

2.7.1. Σχηματισμός κενών (Void Formation):

Ένα από τα κύρια μειονεκτήματα της τρισδιάστατης εκτύπωσης είναι ο σχηματισμός κενών μεταξύ των στρωμάτων υλικών. Το πρόσθετο πορώδες που δημιουργείται από το additive manufacturing(AM) ενδέχεται να είναι πολύ υψηλό και μπορεί να μειώσει τη μηχανική απόδοση λόγω της μείωσης της επιφανειακής σύνδεσης μεταξύ των τυπωμένων στρωμάτων. [7]

Η έκταση του σχηματισμού κενών εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη μέθοδο εκτύπωσης και το υλικό που χρησιμοποιείται. Στις μεθόδους που χρησιμοποιούν νήματα (filaments) όπως η FDM, ο σχηματισμός κενών είναι πιο συνηθισμένος και θεωρείται ως ένα από τα κύρια ελαττώματα που οδηγούν σε κατώτερες μηχανικές ιδιότητες και χαμηλότερες αντοχές[7,10]. Ο σχηματισμός κενών μπορεί επίσης να οδηγήσει και σε αποκόλληση μεταξύ των εκτυπωμένων στρωμάτων. [11]

2.7.2. Ανισότροπη μικροδομή και μηχανικές ιδιότητες:

Η ανισότροπη συμπεριφορά είναι μία από τις κύριες προκλήσεις του AM. Λόγω της φύσης της εκτύπωσης η οποία πραγματοποιείται σε στρώσεις, η μικροδομή του υλικού μέσα σε κάθε στρώση είναι διαφορετική σε σύγκριση με εκείνη των ορίων μεταξύ των στρωμάτων. Η ανισότροπη συμπεριφορά έχει ως αποτέλεσμα τη διαφορετική μηχανική συμπεριφορά του τρισδιάστατου εκτυπωμένου αντικειμένου υπό κατακόρυφη συμπίεση σε σύγκριση με εκείνη της οριζόντιας κατεύθυνσης.[1]

2.7.3. Διαφορές από τον σχεδιασμό στην εκτέλεση:

Το λογισμικό CAD είναι το βασικό εργαλείο για το σχεδιασμό ενός αντικειμένου που μπορεί να κατασκευαστεί με τρισδιάστατη εκτύπωση. Λόγω περιορισμών του AM, το τυπωμένο τμήμα μπορεί να έχει μερικά ελαττώματα που δεν αναμένονταν κατά τον σχεδιασμό του. Το σύστημα CAD είναι ένας συνδυασμός στερεάς γεωμετρίας και ορίων. Χρησιμοποιεί συνήθως έννοιες εξομάλυνσης για την προσέγγιση του μοντέλου. Ωστόσο, η μεταφορά CAD σε ένα τρισδιάστατο τμήμα συχνά οδηγεί σε ανακρίβειες και ελαττώματα, ιδιαίτερα σε καμπύλες επιφάνειες. [12].

Μια πολύ λεπτομερής εκδοχή του μοντέλου μπορεί εν μέρει να επιλύσει αυτό το πρόβλημα, αλλά η επεξεργασία και η εκτύπωσή του θα είναι χρονοβόρες και περίπλοκες. Συνεπώς, μερικές φορές λαμβάνεται υπόψη η επιμέρους επεξεργασία για την εξάλειψη αυτών των ελαττωμάτων.

2.7.4. Εμφάνιση των στρωμάτων (Layer-by-layer appearance):

Η εμφάνιση των στρωμάτων είναι μια άλλη πρόκληση που οφείλεται στην φύση της προσθετικής κατασκευής. Η τελική εμφάνιση μπορεί να μην είναι ένας σημαντικός παράγοντας εάν το εκτυπωμένο τμήμα είναι κρυμμένο στην τελική εφαρμογή. Ωστόσο, σε άλλες εφαρμογές όπως στα κτίρια, στα παιχνίδια και στην αεροδιαστημική, προτιμάται μια οριζόντια, λεία επιφάνεια σε σύγκριση με την επιφάνεια που σχηματίζουν τα εκτυπωμένα

στρώματα. Το πρόβλημα αυτό μπορεί να αντιμετωπιστεί είτε με μια πιο λεπτομερή εκτύπωση, είτε με επιμέρους επεξεργασία μετά την εκτύπωση(post-processing).[1]

Εικόνα 2: Η εμφάνιση των στρωμάτων σε ένα 3D εκτυπωμένο εξάρτημα από τσιμέντο.

[1]

2.8. Εφαρμογές:

Η τεχνολογία της τρισδιάστατης εκτύπωσης κατέστησε δυνατή την κατασκευή εξαρτημάτων, προτύπων, τροφίμων, ακόμη και κτιρίων με την μέθοδο της προσθετικής κατασκευής.[2]

Οι κύριοι τομείς στους οποίους βρίσκει εφαρμογή το 3D printing είναι η κατασκευαστική βιομηχανία και η βιομηχανία μεταλλικών υλικών, καθώς πολλά μεταλλικά εξαρτήματα είναι δυνατόν να εκτυπωθούν γρήγορα και αποτελεσματικά, καθώς επίσης και πολλά μέσα και εργαλεία που είναι απαραίτητα για τις βιομηχανίες αυτές μπορούν να παραχθούν μέσω της τρισδιάστατης εκτύπωσης, όπως για παράδειγμα τα καλούπια από χυτευτική άμμο για την χύτευση χάλυβα και άλλων μεταλλικών υλικών.

Ακόμα η τρισδιάστατη εκτύπωση και κατ' επέκταση η προσθετική κατασκευή έχουν αρκετές εφαρμογές στην ιατρική και την οδοντιατρική, με την εκτύπωση δοντιών από κεραμικά υλικά, στην αυτοκινητοβιομηχανία, όπου ορισμένα τμήματα αυτοκινήτων μπορούν να εκτυπωθούν καθώς και στην βιομηχανία τροφίμων, όπου εισάγεται σταδιακά, με την τρισδιάστατη εκτύπωση σοκολάτας. Τέλος το 3D printing βρίσκει εφαρμογή στην κατασκευή πρότυπων αντικειμένων καθώς και στην κατασκευή επίπλων και αντικειμένων διακόσμησης από πλαστικό και άλλα υλικά.

Οι νέες τάσεις στις εφαρμογές της τρισδιάστατης εκτύπωσης βρίσκονται ακόμα σε πειραματικό στάδιο, ωστόσο περιλαμβάνουν την βιομηχανική και βιοϊατρική με στόχο την εκτύπωση λειτουργικών ανθρώπινων οργάνων και προσθετικών μελών, την αεροδιαστημική βιομηχανία για παραγωγή τμημάτων πυραύλων και τη βιομηχανία κατασκευής κτιρίων, όπου γίνονται προσπάθειες για κατασκευή τρισδιάστατων εκτυπωτών πολύ μεγάλων διαστάσεων, οι οποίοι θα έχουν την δυνατότητα εκτύπωσης ολόκληρων σπιτιών.

3. Κεραμικά υλικά:

3.1. Γενικά:

Τα κεραμικά υλικά είναι ανόργανα υλικά και αποτελούνται από μεταλλικά και μη μεταλλικά υλικά χημικά συνδεδεμένα μεταξύ τους. Μπορεί να είναι είτε κρυσταλλικά, είτε μη κρυσταλλικά. Το κύριο χαρακτηριστικό τους είναι η μεγάλη αντοχή τους σε υψηλές θερμοκρασίες, αλλά και η ψαθυρότητά τους.[13]

Οι εφαρμογές τους είναι πάρα πολλές, καθώς μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως εξαρτήματα μηχανών, ιδιαίτερα όπου απαιτείται υψηλή αντοχή στη θερμότητα ή στη φθορά, καθώς και ως κοπτικά εργαλεία. Είναι τα υλικά με τα οποία επενδύονται οι κλίβανοι υψηλών θερμοκρασιών της χαλυβουργίας και επιπλέον, βρίσκουν πλείστες χημικές, βιολογικές και βιοϊατρικές εφαρμογές, ενώ πολύ σημαντικός είναι ο τομέας των ηλεκτρονικών εφαρμογών.[13]

Τα υλικά αυτά είναι γνωστά από την αρχαιότητα. Μέχρι και 50 χρόνια πριν, ο όρος «κεραμικά υλικά» χρησιμοποιούνταν για να περιγράψει τα υλικά προερχόμενα από αργιλικές πρώτες ύλες.[14]

Πίνακας 1: Πλεονεκτήματα-Μειονεκτήματα Κεραμικών υλικών.

Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Σχετικά χαμηλή πυκνότητα	Μικρή αντίσταση σε εφελκυσμό (ψαθυρή συμπεριφορά).
Υψηλό σημείο τήξης	Ευθραυστότητα
Υψηλό μέτρο ελαστικότητας	Εύκολη διάδοση ρωγμών
Χαμηλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα	Μικρή αντοχή σε κόπωση, λυγισμό και κρούση.
Καλή αντίσταση σε θλίψη	Μεγάλη επίδραση μικροδομής και πορώδους στις μηχανικές και φυσικές τους ιδιότητες.
Πολύ υψηλή σκληρότητα	Συνήθως υψηλό κόστος παραγωγής.
Ανώτερη πυρίμαχη, αντιδιαβρωτική και αντιτριβική συμπεριφορά ως συνδυασμός των ανωτέρω ιδιοτήτων	

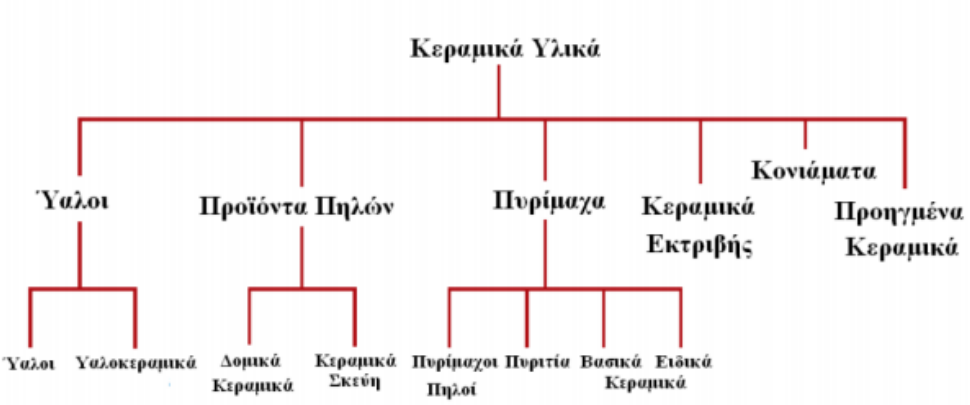
[14]

3.2. Εξέλιξη νέας κεραμικής τεχνολογίας:

Ιστορικά, ο πηλός ήταν το πιο συχνά χρησιμοποιούμενο υλικό για την κατασκευή κεραμικών αντικειμένων, κυρίως λόγω του ότι είναι ένα φυσικό υλικό που είναι εύκολο να βρεθεί σε σχεδόν οποιοδήποτε περιβάλλον. Καθώς τα υλικά εξελίσσονται με την πάροδο των χρόνων, νέες δυνατότητες και τεχνολογίες παραγωγής έχουν ανακαλυφθεί .

Σήμερα υπάρχουν διαφορετικοί τύποι κεραμικών: ο πιο συνηθισμένος είναι τα κεραμικά που χρησιμοποιούνται στο οικιακό περιβάλλον. Από την άλλη πλευρά έχουμε δομικά κεραμικά, τα όποια χρησιμοποιούνται στις κατασκευές, πυρίμαχα κεραμικά που χρησιμοποιούνται για την επένδυση υψικαμίνων και φούρνων στην μεταλλουργία και τεχνικά κεραμικά, υλικά με μεγάλη μηχανική, θερμική, χημική και ηλεκτρική αντίσταση, τα οποία βρίσκουν εφαρμογή σε κλάδους όπως η αυτοκινητοβιομηχανία ή η αεροδιαστημική.[15]

[14]



Διάγραμμα 1: Ταξινόμηση των Κεραμικών υλικών.

3.3. Κατάταξη των Κεραμικών:

Τα κεραμικά βρίσκουν εφαρμογές σε πολλούς σύγχρονους τεχνολογικούς τομείς, και διακρίνονται σε:

- Παραδοσιακά κεραμικά που οι εφαρμογές τους αφορούν στους παραδοσιακούς τομείς εφαρμογής των κεραμικών. Στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνονται τα προϊόντα αγγειοπλαστικής, τα προϊόντα της πορσελάνης και τα δομικά προϊόντα αργίλου.
- Προηγμένα κεραμικά που οι εφαρμογές τους αφορούν σύγχρονους τεχνολογικούς τομείς. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα κεραμικά που χρησιμοποιούνται σε μηχανολογικές, θερμικές, βιοϊατρικές, χημικές/περιβαλλοντικές, ηλεκτρονικές και οπτικές εφαρμογές (κεραμικά εξαρτήματα μηχανών, κεραμικά βιοεμφυτεύματα, κεραμικά φίλτρα, κεραμικοί υπεραγωγοί, κεραμικοί αισθητήρες, μαγνητικά κεραμικά, οπτικές ίνες, υαλοκεραμικά)[13]

3.3.1. Παραδοσιακά κεραμικά:

Στα παραδοσιακά κεραμικά υπάγονται τα προϊόντα που βασίζονται στην άργιλο, τα πυρίμαχα και τα προϊόντα της υαλουργίας. Με βάση τον ορισμό των κεραμικών και το τσιμέντο ανήκει σε αυτά, όμως διαχωρίζεται στην πράξη από τα κεραμικά και εξετάζεται ιδιαίτερα λόγω της μεγάλης τεχνολογικής σημασίας του.

Ανάμεσα στα προϊόντα που ανήκουν στα παραδοσιακά κεραμικά, τα προϊόντα υαλουργίας

είναι αυτά που έχουν τον μεγαλύτερο όγκο παραγωγής διεθνώς ακολουθούμενα από τα προϊόντα αγγειοπλαστικής. Σημαντικός σε όγκο παραγωγής είναι επίσης ο κλάδος των πλακιδίων και των δομικών προϊόντων (τούβλα, κεραμίδια).

Πολλά από τα παραδοσιακά κεραμικά χρησιμοποιούνται από την αρχαιότητα, μέχρι και 3000 χρόνια πριν. Ο όρος παραδοσιακό σε αυτή την περίπτωση, παραπέμπει, πολλές φορές, σε τεχνικές πολύ χαμηλής τεχνολογίας. Εντούτοις ο ανταγωνισμός και σε αυτό το χώρο έχει δώσει μεγάλη ώθηση στον κλάδο με αποτέλεσμα η παραγωγή αυτών των κεραμικών να στηρίζεται σε πολλές περιπτώσεις σε εξοπλισμό και τεχνικές υψηλής τεχνολογίας που βελτιώνουν διαρκώς την ποιότητα των προϊόντων.

3.3.2. Προηγμένα κεραμικά:

Τα προηγμένα κεραμικά είναι υλικά που συνδυάζουν εξαιρετικές ιδιότητες όπως μεγάλη σκληρότητα, εξαιρετική αντοχή στη διάβρωση και την οξείδωση, αντοχή σε θερμικούς αιφνιδιασμούς, θερμομονωτικές ιδιότητες, οπτικές, μαγνητικές και ηλεκτρικές ιδιότητες.

Τα προηγμένα κεραμικά δημιουργήθηκαν τα τελευταία 30 έως 50 χρόνια λόγω των αυξημένων απαιτήσεων σε εξειδικευμένα υλικά που επέφερε η μεγάλη τεχνολογική ανάπτυξη. Συνήθως η παραγωγή τους είναι σχετικά περιορισμένη σε όγκο, αλλά τα προϊόντα έχουν μεγάλη προστιθέμενη αξία.

Διακρίνονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες:

- Τα προηγμένα κεραμικά για μηχανικές, θερμικές, βιολογικές και χημικές εφαρμογές
- Τα προηγμένα κεραμικά για ηλεκτρονικές εφαρμογές.

Ο κλάδος των ηλεκτρονικών κεραμικών είναι ο πιο ανεπτυγμένος, καλά καθιερωμένος στην αγορά με πολλές εφαρμογές και με τον μεγαλύτερο όγκο παραγωγής.

Αντίθετα ο κλάδος των κεραμικών για μηχανικές κ.λπ. εφαρμογές βρίσκεται σε φάση διαρκούς εξέλιξης διεισδύοντας συνέχεια σε νέες αγορές. Η εγγενής ευθραυστότητα των κεραμικών και η περιορισμένη αξιοπιστία τους στις μηχανικές κατασκευές ήταν οι κύριοι λόγοι αυτής της καθυστερημένης σχετικά διείσδυσης στην αγορά.[13]

Πίνακας 2: Παραδοσιακά και Προηγμένα κεραμικά – Ιδιότητες.

ΠΑΡΑΔΟΣΙΑΚΑ ΚΕΡΑΜΙΚΑ	ΠΡΟΗΓΜΕΝΑ ΚΕΡΑΜΙΚΑ
Αργιλοπυριτικοί πηλοί	Οξείδια: AI203, ZrO2, Si02, Si3Al3O3N5
Αργιλοπυριτικά πυρίμαχα	
Γυαλιά	Καρβίδια: WC, SiC, VC, B4C Νιτρίδια: Si3N4, BN, AIN
Τσιμέντα	Ενισχυμένα (σύνθετα): ινώδη, με

Πετρώματα	εγκλείσματα SiCf/SiC, WC-Co, Al2O3/Co, Cf/C
Άλλα φυσικά κεραμικά	Ειδικά προηγμένα Πυρίμαχα
ΤΥΠΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	ΤΥΠΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ
Χαμηλή μηχανική αντοχή	Υψηλή μηχανική αντοχή και αντοχή σε σύνθλιψη
Χαμηλή αντοχή σε σύνθλιψη	
Χαμηλή δυσθραυστότητα	Χαμηλή-μέτρια δυσθραυστότητα
Χαμηλό Μέτρο Ελαστικότητας	Υψηλό Μέτρο Ελαστικότητας
Μέτρια θερμοκρασία χρήσης	Υψηλή θερμοκρασία χρήσης
Μέτρια αντοχή σε διάβρωση και μηχανική φθορά	Υψηλή αντοχή σε διάβρωση και μηχανική φθορά
Χαμηλό κόστος	Μέτριο έως υψηλό κόστος

[14]

3.3.3. Πυρίμαχα:

Τα πυρίμαχα υλικά μπορούν να θεωρηθούν ως ένας ενδιάμεσος κλάδος μεταξύ παραδοσιακών και τα προηγμένων κεραμικών, συνήθως όμως κατατάσσονται στα παραδοσιακά. [14]

Τα πυρίμαχα είναι υλικά κατασκευών με την ιδιότητα να αντέχουν και να διατηρούν τις φυσικές τους ιδιότητες σε υψηλές θερμοκρασίες. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται κυρίως σε κατασκευές που απαιτείται να αντέχουν σε θερμικά σοκ, φυσική φθορά και διαβρωτικά χημικά που σχετίζονται με την παραγωγή σιδήρου και χάλυβα, τήξη χαλκού και αλουμινίου, παρασκευή γυαλιού και κεραμικών και παρόμοιων άλλων διεργασιών.

Τα κοινά πυρίμαχα κατασκευάζονται από φυσικά ορυκτά υλικά. Επομένως όσον αφορά τη σύσταση, τα πυρίμαχα διακρίνονται σε αργιλικά, μαγνησιακά, αργιλομαγνησιακά, χρωμιτικά, χρωμομαγνησιακά, δολομιτικά, πυριτικά, κ.λπ.

Πιο εξειδικευμένα πυρίμαχα συνθέτονται από οξείδια μετάλλων ή άνθρακα, γραφίτη ή ακόμα και από καρβίδια του πυριτίου. [13]

Τα πυρίμαχα κατασκευάζονται και διατίθενται σε διάφορες μορφές, ανάλογα με την εφαρμογή και τις ανάγκες της βιομηχανίας:

Πυρίμαχοι πλίνθοι: Πυρίμαχα μορφοποιημένα σε συγκεκριμένα σχήματα διαφόρων διαστάσεων.

Πυρίμαχα κονιάματα: Χρησιμοποιούνται για τη σύνδεση των πυρότουβλων και για επιδιορθώσεις όπως κλείσιμο οπών. Σύμφωνα με τον τρόπο σκλήρυνσης, διακρίνονται σε θερμοσκλυρυνόμενα και αεροσκληρυνόμενα.

Πυρίμαχα μονολιθικών επενδύσεων: Χρησιμοποιούνται για την κατασκευή μονολιθικών πυρίμαχων επενδύσεων και διακρίνονται σε πλαστικά πυρίμαχα, υλικά ramming, χυτευόμενα πυρίμαχα, μίγματα εκτοξεύσεως και κοκκώδη υλικά.

Πυρίμαχα ειδικά μορφοποιημένα: Διατίθενται σε απλά ή πολύπλοκα σχήματα για ειδικές χρήσεις όπως χωνευτήρια, κεραμικές ίνες για θερμική μόνωση και τοποθέτηση σε εγκαταστάσεις ανακομιδής θερμότητας.[14]

Εικόνα 3: Κεραμικά προϊόντα – Παραδοσιακά – Προηγμένα – Πυρίμαχα

[15,16,17]

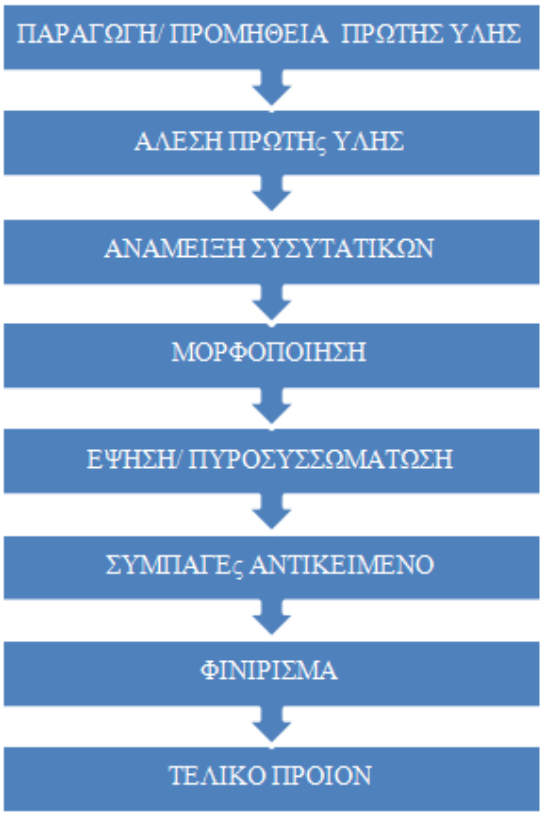
Σε γενικές γραμμές η διεργασία παραγωγής και οι τεχνικές ελέγχου είναι παρόμοιες και για τις δυο αυτές μεγάλες κατηγορίες κεραμικών. Τα κεραμικά παράγονται συνήθως με μορφοποίηση μιας σκόνης, που αποτελεί την πρώτη ύλη, στο επιθυμητό σχήμα με διάφορες τεχνικές και εν συνεχεία μετά την κατάλληλη προετοιμασία, ακολουθεί έψηση του συσσωματώματος στην κατάλληλη θερμοκρασία για να επιτευχθεί η δομική διασύνδεση των κόκκων του αρχικού υλικού και το σώμα να αποκτήσει την απαραίτητη μηχανική αντοχή. [13]

4. Παραγωγική Διαδικασία Κεραμικών Υλικών:

4.1. Γενικά:

Η παραγωγική διαδικασία των κεραμικών περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια: παραγωγή ή προμήθεια και χαρακτηρισμός των κόνεων, προετοιμασία των πρώτων υλών με λειοτρίβηση ή με τεχνικές που δημιουργούν ψευδόκοκκους επιθυμητής κοκκομετρίας, ανάμιξη των συστατικών, μορφοποίηση, ξήρανση, έψηση (πυροσυσσωμάτωση) τελική κατεργασία. [13]

Η Εικόνα 4 παρουσιάζει ένα απλοποιημένο διάγραμμα της παραγωγικής διαδικασίας των κεραμικών.



Εικόνα 4: Απλοποιημένο διάγραμμα ροής της παραγωγικής διαδικασίας των κεραμικών.

[13]

4.2. Πρώτες Ύλες:

Για την επιτυχή παρασκευή ενός κεραμικού προϊόντος με τις επιθυμητές ιδιότητες, είναι ιδιαίτερα σημαντική η σωστή επιλογή των πρώτων υλών. Η γκάμα των πρώτων υλών που χρησιμοποιούνται στην κεραμική βιομηχανία είναι ευρύτατη και περιλαμβάνει από ορυκτές πρώτες ύλες και πετρώματα μέχρι χημικά πολύ υψηλής καθαρότητας. Τα κριτήρια επιλογής των πρώτων υλών, αλλά και του βαθμού κατεργασίας των, εξαρτώνται από τη διαθεσιμότητα, το κόστος τους και τους σκοπούς της παραγωγής του προϊόντος. Αυτά τα κριτήρια σχετίζονται με την επίτευξη ενός τελικού προϊόντος με ιδιότητες αποδεκτές από την αγορά με την ταυτόχρονη παραγωγή του με ένα παραγωγικό τρόπο υπό το ελάχιστο δυνατό κόστος. Οι κυριότερες πρώτες ύλες είναι η πυριτία, οι άργιλοι, η αλούμινα, η μαγνησία, η τιτανία και η ζιρκονία. [13]

Για τα μαζικής παραγωγής παραδοσιακά κεραμικά γίνεται χρήση πρώτων υλών όπως άργιλοι ή ο τάλκης (3MgO*4SiO2*H2O). Ο μεγαλύτερος αριθμός των προϊόντων αυτών παράγεται από τρεις βασικές πρώτες ύλες: τον καολίνη, τους αστρίους και την πυριτική άμμο, με μεταβολή των σχετικών τους αναλογιών.

Παράλληλα, για βελτίωση των ιδιοτήτων των προϊόντων γίνεται χρήση πρόσθετων όπως διάφορα οξείδια (διοξείδιο του μαγγανίου, αιματίτης, χρωμίτης, τιτανία) ως χρωστικές ουσίες ή λευκαντικά της μάζας του κεραμικού. Με την άνοδο των απαιτήσεων της κεραμικής βιομηχανίας η αγορά και η έρευνα ως προς τα πρόσθετα αναπτύσσεται και διευρύνεται συνεχώς.[13,14]

Τα προηγμένα κεραμικά είναι ο πιο ραγδαία αναπτυσσόμενος κλάδος των κεραμικών, με υψηλές απαιτήσεις ως προς τις πρώτες ύλες. Με τις κυριότερες από αυτές να είναι οξείδια όπως η αλούμινα και η ζιρκονία, καρβίδια και νιτρίδια με κύριους εκπροσώπους το καρβίδιο του πυριτίου, το καρβίδιο του βορίου, το νιτρίδιο του πυριτίου και τα SIALONS (Si3Al3O3N5), και μικτά οξείδια όπως Bi2Sr2CaCu2O8 και Bi2Sr2Ca2Cu3O10.

Στο χώρο των προηγμένων κεραμικών, εμφανίζονται διαρκώς νέα κεραμικά προϊόντα υψηλής ποιότητας, που παράγονται και μέσω αντιδράσεων από πρόδρομα αντιδραστήρια, χρησιμοποιώντας μεθόδους όπως CVD (Chemical Vapor Deposition), CVI (Chemical Vapor Infiltration), sol gel και πυρόλυση πολυμερών.[13,14]

4.2.1. Κυριότερες πρώτες ύλες:

4.2.1.1.Πυριτία:

Η πυριτία εκτός από τη χρήση της στα πυρίμαχα και γενικά στα παραδοσιακά κεραμικά, αποτελεί και την πρώτη ύλη για την παρασκευή πρώτων υλών για τα προηγμένα κεραμικά, όπως καρβίδιο ή νιτρίδιο του πυριτίου.

4.2.1.2. Αλούμινα:

Η αλούμινα συνήθως εξάγεται από το βωξίτη με τη μέθοδο Bayer. Ο βωξίτης λειοτριβείται και εμπλουτίζεται με εκχύλιση. Λαμβάνεται πολφός υδροξειδίου του αργιλίου που διασπάται δίνοντας αλούμινα σύμφωνα με την αντίδραση:

$$2Al(OH)3 \rightarrow Al2O3 + 3H2O$$

Οι υψηλής καθαρότητας αλούμινες που χρησιμοποιούνται στην κεραμική βιομηχανία ταξινομούνται σε τρεις μεγάλες κατηγορίες:

- Tabular αλούμινα.
- Τετηγμένη αλούμινα.
- Ειδικά πυρωμένη αλούμινα.

4.2.1.3. Ζιρκονία:

Η κύρια πηγή ζιρκονίας είναι το ορυκτό ζιρκόν (ZrO2*SiO2). Το ζιρκόν καταρχήν λειοτριβείται για την παραγωγή προϊόντων καθορισμένου μεγέθους σωματιδίων. Ένας συνήθης τρόπος είναι η χλωρίωση του ζιρκόν παρουσία άνθρακα, για την παραγωγή τετραχλωριούχου πυριτίου και τετραχλωριούχου ζιρκονίου το οποίο στη συνέχεια χρησιμοποιείται για την παραγωγή ζιρκονίας και χημικών με βάση το ζιρκόνιο.
Ακόμη για τη διάσπαση του ζιρκόν γίνεται πύρωση με οξείδια των αλκαλίων ή αλκαλικών γαιών, μέσω της οποίας ελευθερώνεται η πυριτία και παράγεται υδροξείδιο του ζιρκονίου. Το υδροξείδιο του πυριτίου καθαρίζεται στη συνέχεια με διάλυση με οξέα και επανακαθύζιση και τέλος λαμβάνεται η ζιρκονία με πύρωση.
Ένας άλλος τρόπος για τη μετατροπή του ζιρκόν σε ζιρκονία και πυριτία είναι με θέρμανση με πλάσμα (>1800 oC) και γρήγορη ψύξη. Επιπλέον παράγεται τετηγμένη ζιρκονία με ηλεκτρικό τόξο.

4.2.1.4. Χημική σύνθεση:

Για τα προηγμένα κεραμικά χρησιμοποιούνται και ειδικές πρώτες ύλες υψηλής καθαρότητας και εξαιρετικά λεπτόκοκκες που παράγονται με χημικές μεθόδους. Οι μέθοδοι που δίνουν τα καλύτερα αποτελέσματα από άποψη κοκκομετρίας, καθαρότητας και ομοιογένειας είναι η μέθοδος sol-gel και η μέθοδος της συγκαταβύθισης.

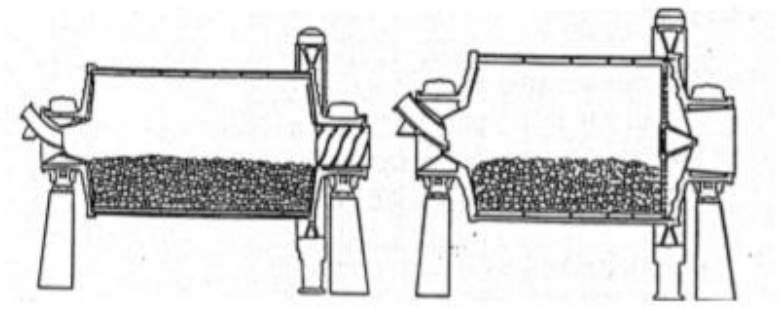
4.3. Ελάττωση Μεγέθους Κόκκων -Άλεση/Λειοτρίβηση:

Την επιλογή ή την παραγωγή των πρώτων υλών, ακολουθεί η προετοιμασία τους με σκοπό την επιτυχή παρασκευή του κεραμικού προϊόντος. Πρωταρχική διεργασία σε αυτή τη φάση είναι η λειοτρίβηση των πρώτων υλών για τη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων τους, η οποία συνήθως ακολουθείται από ταξινόμηση κατά μέγεθος. Σκοπός της κατάτμησης είναι:

- Η αποφυγή των συσσωματωμάτων που έχουν ενδεχόμενα σχηματισθεί
- Η μείωση του μεγέθους κόκκων των κόνεων.
- Η αύξηση της ειδικής επιφάνειας με την εξασφάλιση μεγάλου κλάσματος λεπτόκοκκης σκόνης.
- Η «ενεργοποίηση» της επιφάνειας.
- Η ομογενοποίηση του μίγματος των επί μέρους συστατικών.
- Η επιτάχυνση τόσο των επιφανειακών όσο και των συνολικών χημικών αντιδράσεων.

Με τον τρόπο αυτό, επηρεάζεται σημαντικά η ποιότητα του προϊόντος που θα ληφθεί κατά το στάδιο της έψησης, καθώς έχει αποδειχτεί ότι για την παραγωγή προϊόντων υψηλών προδιαγραφών και σταθερής ποιότητας απαιτούνται λεπτόκοκκες πρώτες ύλες, με μέγεθος κόκκων που μπορεί να είναι και μικρότερο του 1 μm. [13,14]

Η λειοτρίβηση γίνεται αρχικά με ξηρή και στη συνέχεια όσο μειώνεται το μέγεθος με υγρή λειοτρίβηση σε ειδικούς σφαιρόμυλους (ball milling) (Εικόνα 5). Η υγρή λειοτρίβηση πραγματοποιείται αφού πρώτα παρασκευαστεί ένα αιώρημα της σκόνης σε κατάλληλο υγρό (συνήθως νερό) με προσθήκη διασπορέα ή αποκροκιδοποιητή. Στο μίγμα προστίθεται η κατάλληλη ποσότητα από σφαίρες ενός σκληρού κεραμικού, συνήθως αλουμίνας ή ζιρκονίας, προκειμένου να αποφευχθεί η μόλυνση του υλικού από τα αλεστικά μέσα ή τα τοιχώματα του σφαιρόμυλου. Ως αλεστικά μέσα επιλέγονται συνήθως σκληρά κεραμικά με σκληρότητα μεγαλύτερη από αυτήν του προς λειοτρίβηση υλικού, ενώ τα εσωτερικά τοιχώματα του σφαιρόμυλου είναι επενδεδυμένα με ένα ανθεκτικό πλαστικό, αφού τυχόν επιμόλυνση του μείγματος με αυτό απομακρύνεται πλήρως κατά την έψηση. [13]

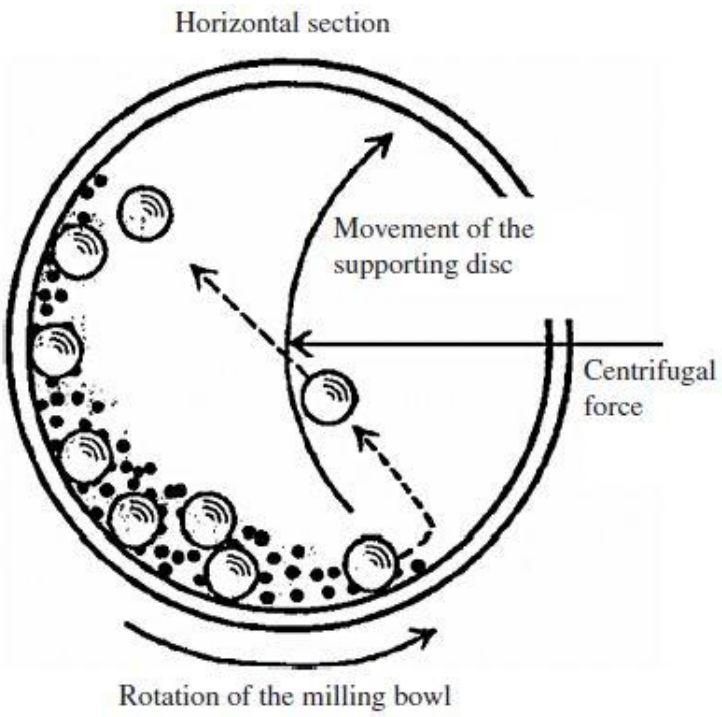


Εικόνα 5: Συμβατικοί τύποι τριβείων υγρής και ξηρής λειοτρίβησης.

[13]

Κατά τη διαδικασία της λειοτρίβησης, σκοπός είναι οι σφαίρες να κινηθούν καθοδικά προς τα σωματίδια στο χαμηλότερο μέρος του τριβείου, και όχι στα τοιχώματα του. Στην υγρή λειοτρίβηση, για να επιτευχθεί αυτό, για ικανοποιητική ποσότητα υλικού ως προς τον όγκο του τριβείου, συνηθίζεται οι σφαίρες να καλύπτουν περίπου το 50% του όγκου του τριβείου, ενώ ο πολφός περίπου το 40%, με την περιεκτικότητα στερεών στον πολφό να κυμαίνεται από 25 έως 40 %.

Η υγρή λειοτρίβηση υπερέχει έναντι της ξηρής στο γεγονός ότι η απόδοσή της σε ενέργεια είναι μεγαλύτερη (κατά 10-20%), και επίσης στο ότι παράγει καλύτερο κλάσμα μικρού μεγέθους σωματιδίων. Τα μειονεκτήματά της είναι η αυξημένη φθορά των μέσων λειοτρίβησης και η ανάγκη ξήρανσης μετά τη διαδικασία. [14]

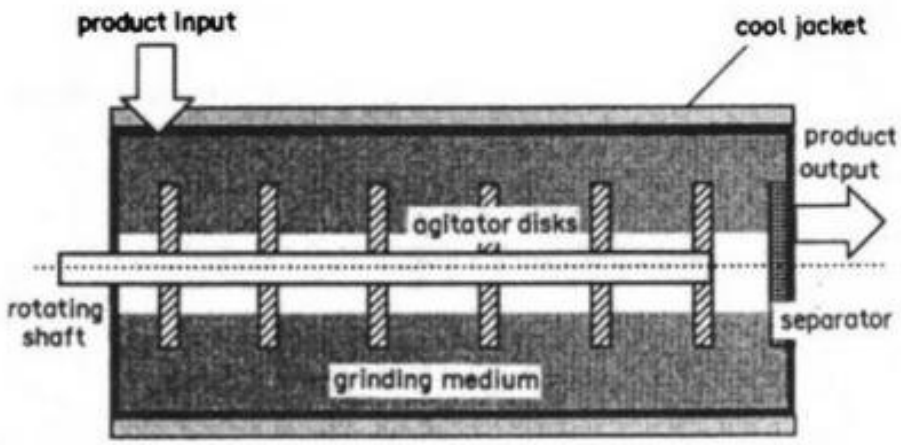


Εικόνα 6: Σχηματική απεικόνιση της κίνησης των σφαιρών και της σκόνης μέσα στο μύλο λειοτρίβησης.

[18]

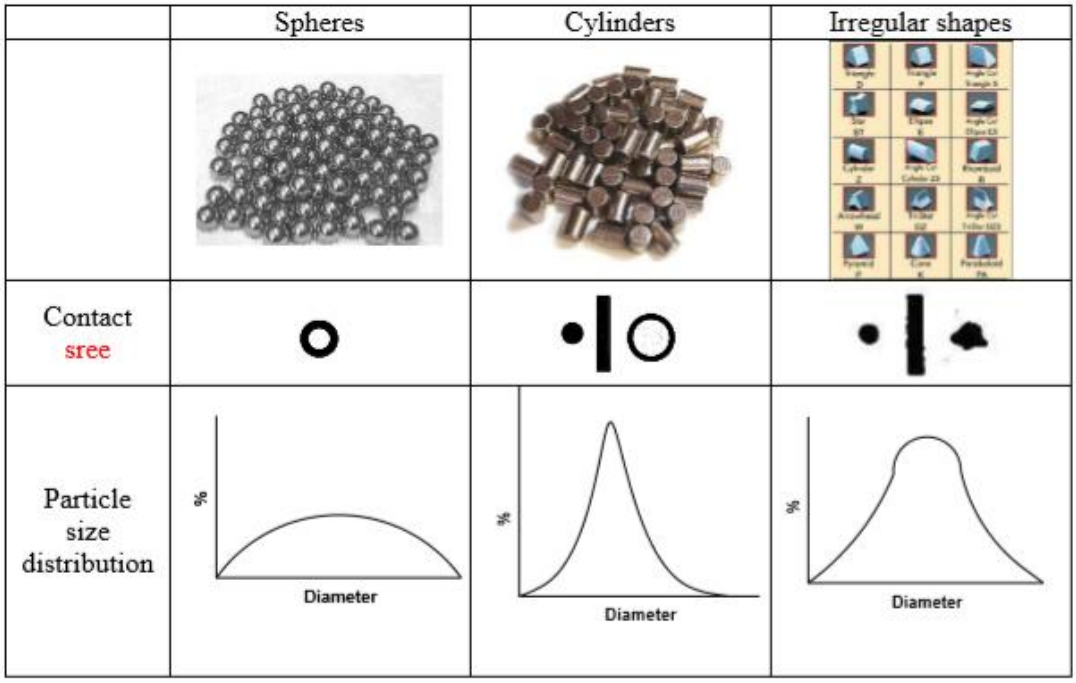
Η ταχύτητα κίνησης του τριβείου είναι σημαντική παράμετρος, καθώς επηρεάζει την τροχιά των αλεστικών μέσων και την κινητική ενέργεια που προσδίδεται στην σκόνη. Η κρίσιμη ταχύτητα της περιστροφής είναι η ελάχιστη ταχύτητα που χρειάζεται για να μεταφερθούν οι σφαίρες άλεσης στο ανώτερο τμήμα του μύλου. Πρακτικά τα τριβεία λειτουργούν στο 75% περίπου της κρίσιμης ταχύτητας, έτσι ώστε τα μέσα λειοτρίβησης να μην φτάνουν το ανώτερο τμήμα του.[14]

Αποτελεσματικότερη λειοτρίβηση επιτυγχάνεται με εξελιγμένους σφαιρόμυλους δονητικής ή πλανητικής κίνησης ή και με τα πολύ υψηλής ενέργειας τριβεία (agitation mill) (Εικόνα 7).
Στα τριβεία που η λειοτρίβηση γίνεται με κεραμικά αλεστικά μέσα όπως στους διάφορους τύπους των σφαιρόμυλων, η σωστή επιλογή του σχήματος και του υλικού αυτών έχει ιδιαίτερη σημασία για την τελική κοκκομετρική κατανομή της κεραμικής κόνεως. Όπως αναφέρθηκε, το υλικό επιλογής πρέπει να είναι κάποιο σκληρό κεραμικό ώστε να αυξάνει η αποτελεσματικότητα της λειοτρίβησης, αλλά και να περιορίζεται η μόλυνση της κόνεως από το υλικό των αλεστικών.
Το σχήμα επίσης των αλεστικών, παίζει καθοριστικό ρόλο. Οι σφαίρες οδηγούν στην παραγωγή πολύ ευρείας κατανομής μεγέθους κόκκων, λόγω της πολλαπλής κατάτμησης που υφίστανται οι κόκκοι του υλικού με τη κίνηση των σφαιρών. Το εύρος αυτής της κατανομής μπορεί να περιοριστεί σημαντικά αν επιλεγεί το σχήμα των αλεστικών να είναι κυλινδρικό.



Εικόνα 7: Υψηλής ενέργειας τριβείο (agitation mill).

[14]



Εικόνα 8: Επίδραση του σχήματος των μέσων λειοτρίβησης στην κοκκομετρική κατανομή του υλικού μετά την άλεσή του.

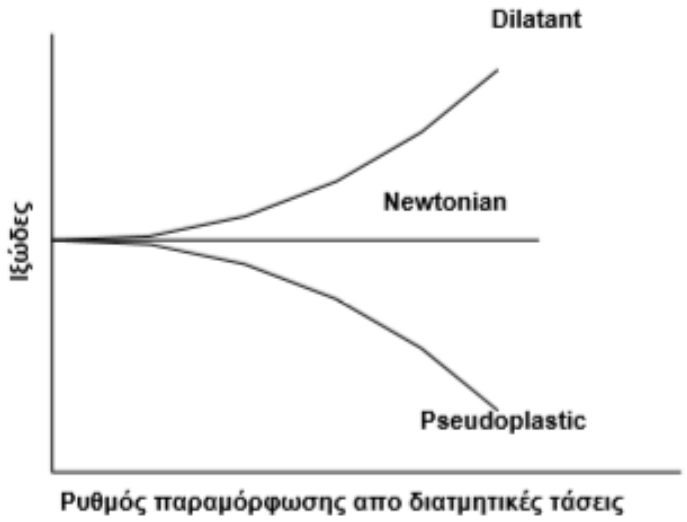
[13]

4.4. Αιωρήματα/Πολφοί - Χαρακτηριστικά αιωρημάτων:

Σε πολλές από τις διεργασίες στην παραγωγή των κεραμικών, όπως η υγρή χύτευση και η ξήρανση δια ψεκασμού, χρησιμοποιούνται πολφοί για την παραγωγή κόνεων. Συνεπώς, οι ιδιότητες των πολφών ελέγχουν σε μεγάλο βαθμό την ποιότητα και τις ιδιότητες των προϊόντων που προκύπτουν από τις συγκεκριμένες διεργασίες.

Ο έλεγχος των παραμέτρων σύμφωνα με τις οποίες παρασκευάζεται ένας πολφός έχει ιδιαίτερη σημασία για την παραγωγική διαδικασία, γιατί καθορίζει τις ιδιότητές του και έχει συνεπώς αντίκτυπο στην τελική ποιότητα του προϊόντος. Οι κυριότερες ιδιότητες των πολφών είναι οι ακόλουθες:

- Το ιξώδες του πολφού και η συμπεριφορά του σε συνάρτηση με το ρυθμό επιβολής διατμητικής τάσης.
- Η σταθερότητα του πολφού, η ικανότητά του δηλαδή να διατηρεί για μεγάλο χρονικό διάστημα τα σωματίδια εν αιωρήσει.
- Η περιεκτικότητα του πολφού σε στερεά, παράμετρος η οποία έχει ιδιαίτερη σημασία για οικονομοτεχνικούς λόγους, καθώς μικρή περιεκτικότητα σε στερεά δηλώνει μεγαλύτερη χρήση νερού και υψηλότερο κόστος ξήρανσης. [13,14]



Διάγραμμα 2: Μεταβολή του ιξώδους ως προς τον ρυθμό διάτμησης.

[13]

4.5. Μέθοδοι μορφοποίησης κεραμικών υλικών:

Η μορφοποίηση των κεραμικών πραγματοποιείται με διάφορες μεθόδους. Σύμφωνα με την χρήση για την οποία προορίζεται το κεραμικό, το σχήμα του αλλά και τη χημική του σύσταση, επιλέγεται, κάθε φορά, η κατάλυση μέθοδος μορφοποίησης.

Υπάρχουν τρεις κατηγορίες μεθόδων μορφοποίησης: οι ξηρές, οι υγρές και οι ημι-υγρές / πλαστικές μέθοδοι. [13]

Πίνακας 3: Μέθοδοι Μορφοποίησης.

Ξηρές Μέθοδοι: Η σκόνη είναι η κύρια φάση	Μονοαξονική συμπίεση
	Ισοστατική συμπίεση
	Συμπίεση εν θερμώ (μονοαξονική και ισοστατική)
Υγρές Μέθοδοι: Η σκόνη είναι διαλυμένη σε μια υγρή φάση	Υγρή χύτευση (slip casting)
	Χύτευση σε λεπτά φύλλα (tape casting)
Ημι-υγρές / Πλαστικές Μέθοδοι: Η σκόνη είναι η κύρια φάση	Εξώθηση
	Χύτευση (Injection moulding)

[13]

4.5.1. Ξηρές Μέθοδοι Μορφοποίησης:

Στις ξηρές μεθόδους μορφοποίησης η κύρια φάση είναι σκόνη. Η σκόνη που χρησιμοποιείται σε αυτές τις μεθόδους πρέπει να έχει συγκεκριμένες φυσικοχημικές και μηχανικές ιδιότητες ώστε και το προϊόν που παράγεται να έχει αντίστοιχα τις βέλτιστες ιδιότητες. Στην συγκεκριμένη κατηγορία περιλαμβάνονται οι μέθοδοι της μονοαξονικής συμπίεσης της ισοστατικής συμπίεσης εν ψυχρώ και της συμπίεσης εν θερμώ (μονοαξονική και ισοστατική). Γενικά με τις ξηρές μεθόδους μορφοποίησης παράγονται αντικείμενα με απλό αλλά και πολύπλοκο σχήμα, ενώ υπάρχει η δυνατότητα κατεργασίας των μορφοποιημένων αντικειμένων για να αποκτήσουν το τελικό τους σχήμα. [13]

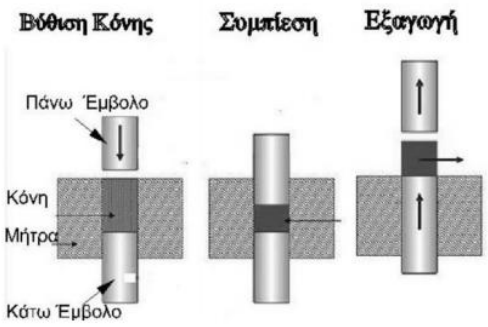
4.5.1.1. Μονοαξονική Συμπίεση (uniaxial pressing):

Η πιο συνηθισμένη μέθοδος μορφοποίησης «ξηρών» κεραμικών κόνεων είναι η ψυχρή μονοαξονική συμπίεση (cold uniaxial pressing). Κατά τη μέθοδο αυτή οι κόνεις

τοποθετούνται μέσα σε ένα μεταλλικό καλούπι και συμπιέζονται από ένα έμβολο. Η δύναμη συμπίεσης εφαρμόζεται κατά μια διεύθυνση (κατακόρυφα). Με αυτή την τεχνική παράγονται αντικείμενα σχετικά απλού σχήματος όπως κεραμικά πλακίδια αλλά και πιο πολύπλοκα, όπως κεραμικά που χρησιμοποιούνται ως κοπτικά εργαλεία, εξαρτήματα μηχανών και ακροφύσια. Τα αντικείμενα παράγονται σε πολύ μικρούς χρόνους και σε πολύ ακριβείς διαστάσεις.

Ανάλογα με το είδος του αντικειμένου που θα παραχθεί και το υλικό χρησιμοποιούνται διαφορετικές πιέσεις, με τα τεχνικά κεραμικά να απαιτούν υψηλότερες πιέσεις ενώ τα αργιλούχα υλικά χαμηλές. Γενικότερα κυμαίνονται συνηθέστερα από 20 – 300 MPa. Ο βαθμός συμπίεσης είναι σημαντικός παράγοντας για το βαθμό πυροσυσσωμάτωσης και την τελική πυκνότητα του αντικειμένου. [13,14]

Τα πρόσθετα που χρησιμοποιούνται στην συγκεκριμένη μέθοδο, βρίσκονται σε μικρή περιεκτικότητα και μπορεί να είναι συνδέτες, λιπαντικά ή και διασπορείς. Ο λόγος για τον οποίο χρησιμοποιούνται είναι να διευκολύνουν την ροή της σκόνης μέσα στο καλούπι και να επιτευχθεί η καλύτερη δυνατή πλήρωση του καλουπιού. [13]



Εικόνα 9: Σχηματική αναπαράσταση Μονοαξονικής Συμπίεσης.

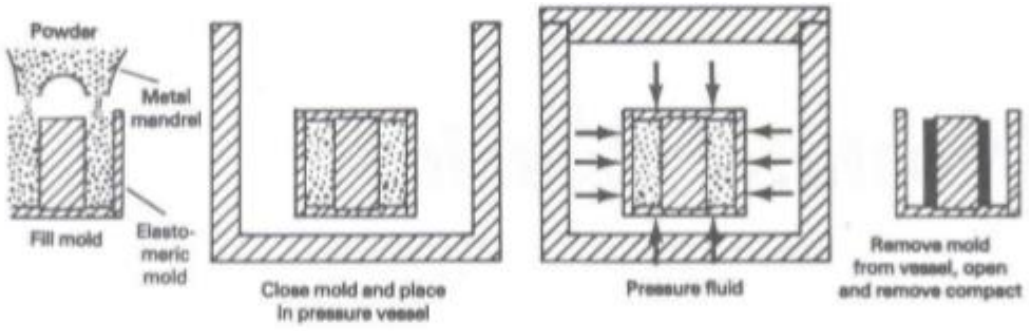
[14]

Το κύριο μειονέκτημα της μεθόδου είναι ότι η συμπίεση δεν είναι ομοιόμορφη σε όλα τα σημεία της μάζας του υλικού με αποτέλεσμα το τελικό αντικείμενο να χαρακτηρίζεται από ανισοτροπία των μηχανικών του ιδιοτήτων. Το πρόβλημα μπορεί να διορθωθεί, μερικώς, με συμπίεση και από τις δύο κατευθύνσεις του άξονα συμπίεσης ταυτόχρονα, δηλαδή συμπίεση από πάνω και από κάτω. Ωστόσο, υπάρχουν περιορισμοί της μεθόδου ως προς το σχήμα και τις μέγιστες διαστάσεις του αντικειμένου. [13]

4.5.1.2. Ισοστατική συμπίεση (Isostatic pressing):

Στη μέθοδο αυτή, η πίεση εφαρμόζεται ισοστατικά σε όλη τη μάζα της κεραμικής κόνεως με αποτέλεσμα να παράγεται τελικά ένα ισότροπο αντικείμενο, ως προς τις μηχανικές του ιδιότητες.

Η μορφοποίηση πραγματοποιείται μέσα σε αυτόκλειστα, όπου η σκόνη είναι τοποθετημένη μέσα σε ένα εύκαμπτο πολυμερές καλούπι από ελαστομερές υλικό και η πίεση ασκείται εξωτερικά με την βοήθεια ενός ρευστού (Εικόνα 9). Οι πιέσεις μπορεί να κυμαίνονται από 20 μέχρι και 700 MPa, ανάλογα με τις επιθυμητές ιδιότητες του προϊόντος και την εφαρμογή για την οποία προορίζεται. [13]



Εικόνα 10:Σχηματική αναπαράσταση ισοστατικής συμπίεσης.

[13]

Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι:

- Δεν υπάρχουν περιορισμοί στις διατάσεις του τελικού αντικειμένου.
- Πραγματοποιείται πλήρως ομοιόμορφη συμπίεση των αντικειμένων.
- Χρήση σχετικά οικονομικών καλουπιών.
- Μικροί χρόνοι κατεργασίας, καθώς δεν απαιτείται απομάκρυνση συνδετών ή μεγάλοι χρόνοι ξήρανσης.

Τα μειονεκτήματα της μεθόδου είναι τα ακόλουθα:

- Απαιτείται άμεση κατεργασία του ωμού (green) εξαρτήματος μετά την μορφοποίηση για να επιτευχθεί το επιθυμητό σχήμα, ενώ η συρρίκνωση κατά τη διάρκεια της μορφοποίησης είναι πολύ μεγάλη.
- Παραγωγή μόνο απλοποιημένων σχημάτων, ενώ η αυτοματοποίηση της μεθόδου είναι αρκετά δύσκολη.
- Μια επιπλέον μέθοδος μορφοποίησης με συμπίεση είναι η θερμή συμπίεση η οποία μπορεί να πραγματοποιηθεί τόσο μονοαξονικά όσο και ισοστατικά. Με την μέθοδο αυτή, πραγματοποιείται ταυτόχρονα και πυροσυσσωμάτωση του υλικού και χρησιμοποιείται γενικά σε κεραμικά τα οποία πυροσυσσωματώνονται πολύ δύσκολα, όπως είναι τα καρβίδια και τα νιτρίδια. [13]

4.5.2. Υγρές Μέθοδοι Μορφοποίησης:

Στην κατηγορία των υγρών μεθόδων μορφοποίησης, η σκόνη είναι διεσπαρμένη σε μια υγρή φάση(συνήθως νερό) με αποτέλεσμα την δημιουργία κεραμικού αιωρήματος (πολφού). Όπως και στην περίπτωση των ξηρών μεθόδων, έτσι και στις υγρές μεθόδους είναι απαραίτητο ο πολφός να έχει τις κατάλληλες ιδιότητες (ρεολογικές, φυσικοχημικές). Ως υγρές μέθοδοι μορφοποίησης μπορούν να αναφερθούν η υγρή χύτευση (slip casting) και η χύτευση σε λεπτά φύλλα (tape casting). [13]

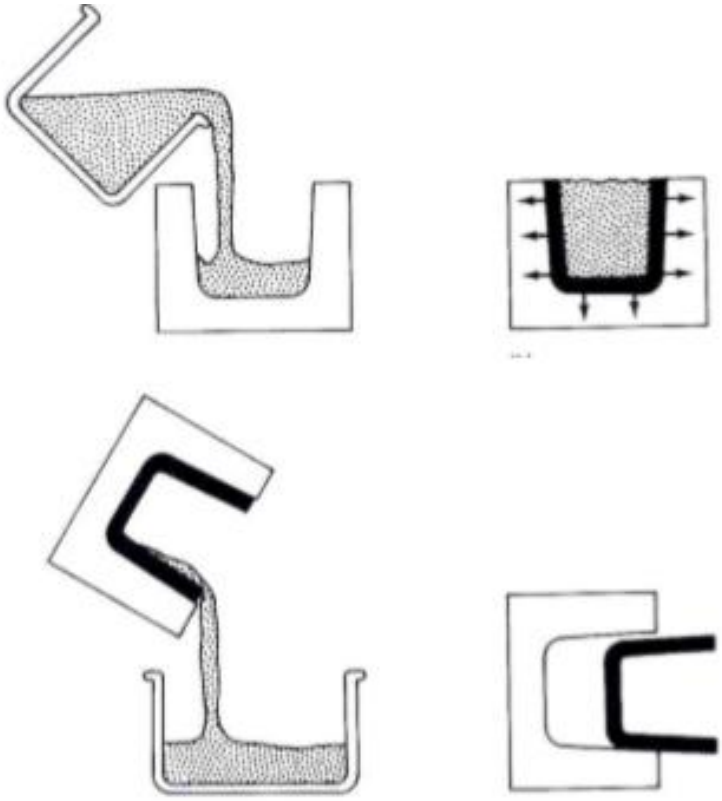
4.5.2.1. Μέθοδος υγρής χύτευσης κεραμικών υλικών (slip casting):

Στην συγκεκριμένη μέθοδο, ο πολφός των πρώτων υλών, που προορίζεται για την χύτευση, τοποθετείται, αρχικά, μέσα σε ένα πορώδες καλούπι, το εσωτερικό ανάγλυφο του οποίου έχει τη μορφή της εξωτερικής επιφάνειας του τελικού αντικειμένου (Εικόνα 10).
Όταν αρχίσει η απομάκρυνση της υγρασίας του πολφού από το καλούπι, στα τοιχώματα του αρχίζουν να επικάθονται στρώματα κεραμικού υλικού, το οποίο βρισκόταν εν αιωρήσει μέσα στον πολφό. Η διαδικασία αυτή συνεχίζεται μέχρις ότου η διατομή του αντικειμένου που σχηματίζεται σταδιακά, να αποκτήσει το επιθυμητό πάχος. Ο παραμένων πολφός, στην συνέχεια απομακρύνεται μετά από χρονικό διάστημα, το οποίο εξαρτάται από τις πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται.
Η απομάκρυνση του παραμένοντος πολφού είναι απαραίτητη για να αποφευχθεί η ρωγμάτωση, εξαιτίας της ταχείας απορρόφησης νερού από το υλικό του καλουπιού. Μετά το τέλος της διαδικασίας, ακολουθεί ξήρανση του κεραμικού αντικειμένου και έψηση του. [13]

Η μέθοδος της υγρής χύτευσης, επιτρέπει την κατασκευή αντικειμένων με σύνθετο και πολύπλοκο σχήμα και στα πλεονεκτήματά της συγκαταλέγεται η χρήση φθηνών καλουπιών που μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν. Ωστόσο, η μέθοδος είναι σχετικά χρονοβόρα και οδηγεί σε αντικείμενα με σχετικά μεγάλο πορώδες. Στα μειονεκτήματα της μεθόδου εντάσσονται ακόμη η δυσκολία στη ξήρανση των αντικειμένων και η μεγάλη συρρίκνωσή τους μετά την έψηση. [13]

4.5.2.2. Μέθοδος χύτευση σε λεπτά φύλλα (tape casting):

Το tape casting είναι μια διαδικασία χαμηλού κόστους για την βιομηχανική παρασκευή λεπτών κεραμικών ελασμάτων ελεγχόμενου πάχους και υψηλής ποιότητας.
Οι περισσότερες διεργασίες tape casting αρχίζουν με μια διαδικασία υγρής άλεσης στην οποία οι κεραμικές κόνεις αναμειγνύονται με ένα διαλύτη και ένα διασπορέα. Στην συνέχεια, ακολουθεί το στάδιο της ανάμιξης και της ομογενοποίησης στο οποίο οι διασπορείς και οι πλαστικοποιητές προστίθενται στο αιώρημα χαμηλού ιξώδους. Τέλος, το ομοιογενές, καλά διεσπαρμένο και απαεριωμένο αιώρημα εξαπλώνεται πάνω σε μια επίπεδη κινούμενη επιφάνεια-φορέα χρησιμοποιώντας την διαδικασία doctor blade. [13]

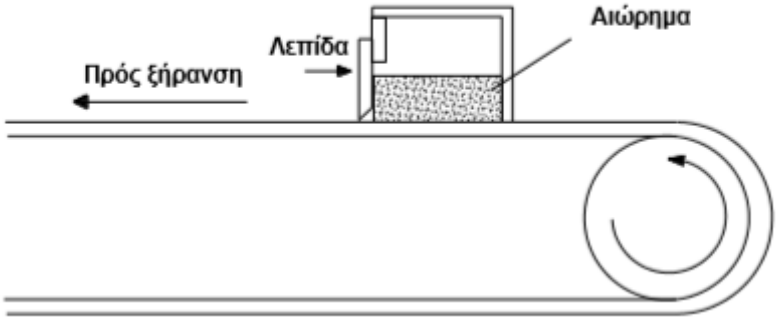


Εικόνα 11: Μέθοδος υγρής χύτευσης.

[13]

Το πάχος του στρώματος είναι συνάρτηση πολλών παραμέτρων, συμπεριλαμβανομένου του ιξώδους, της ταχύτητας του φορέα χύτευσης, της διάταξης του ανοίγματος του doctor blade και του βάθους του δοχείου πίσω από το doctor blade.

Μετά την ξήρανση, το φιλμ απομακρύνεται από το υπόστρωμα και συνήθως πιέζεται για να αποκτήσει το σχήμα του ή υπόκειται σε περαιτέρω ελασματοειδείς διαμορφώσεις. Τέλος, με την έψηση του φιλμ, τα οργανικά πολυμερή καίγονται και η πυροσυσσωμάτωση επιτυγχάνεται κάτω από ελεγχόμενες θερμοκρασίες. [13]



Εικόνα 12: Tape casting με συσκευή doctor blade.

[13]

4.5.3. Ημι-Υγρές / Πλαστικές Μέθοδοι Μορφοποίησης:

Στην κατηγορία των πλαστικών μεθόδων μορφοποίησης ανήκουν οι μέθοδοι της εξώθησης (extrusion) και το injection molding, οι οποίες χρησιμοποιούνται σαν κύρια φάση πλαστικές μάζες. Στην κεραμική σκόνη προστίθενται κατάλληλες ποσότητες προσθετικών και μικρή ποσότητα νερού ώστε να μην δημιουργηθεί αιώρημα, αλλά μια πλαστική μάζα. Κατόπιν, υπό την επίδραση πίεσης η μάζα είτε διέρχεται από το κατάλληλα διαμορφωμένο στόμιο του εξωθητή είτε εγχύεται στο αντίστοιχο καλούπι ώστε να πάρει το σχήμα του τελικού αντικειμένου. [13]

4.5.3.1. Έκχυση:

Η διαδικασία της εξώθησης αφορά τη συμπίεση κεραμικής κόνεως με την προσθήκη ποσοστού υγρασίας μέσα από μία μήτρα. Όταν σχεδιάζεται μία τέτοια διαδικασία πολλοί παράγοντες πρέπει να ληφθούν υπόψη. Οι πιο σημαντικοί είναι:

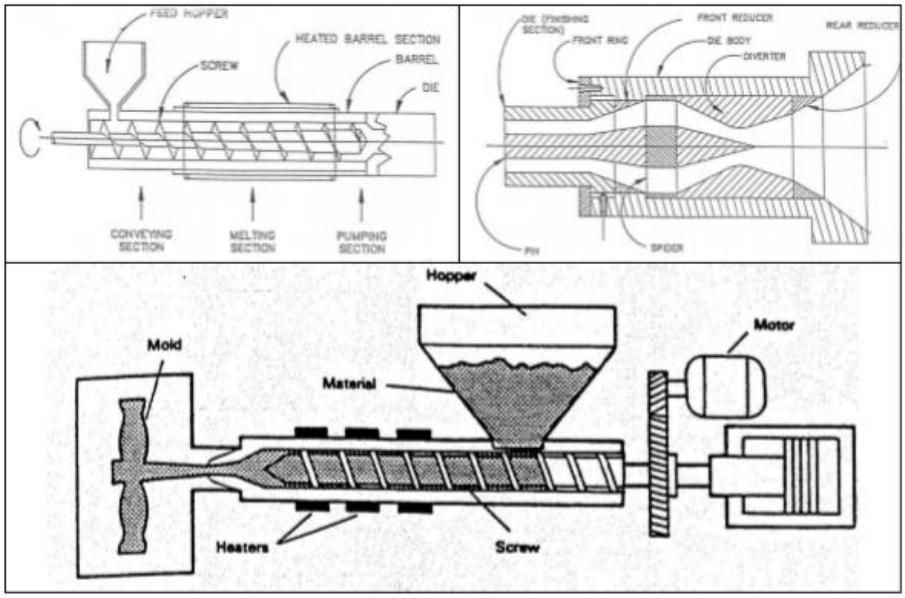
- Οι ιδιότητες της κόνεως .
- Το είδος και η ρεολογία της υγρής φάσης .
- Ο χρησιμοποιούμενος εξοπλισμός καθώς και η σχεδίαση της μήτρας.

Η υγρή φάση προστίθεται για να επιτρέψει την μορφοποίηση του σώματος διαμέσου μίας μήτρας και τη διατήρηση του σχήματος αυτού μετά την εξώθηση. Εκτός από την προστιθέμενη υγρασία χρησιμοποιούνται υλικά, τα οποία δεν λαμβάνουν μέρος στο σχηματισμό των προϊόντων αλλά είναι ουσιαστικής σημασίας, επειδή οι κεραμικές κόνεις έχουν γενικά φτωχές ρεολογικές ιδιότητες. [13]

4.5.3.2. Injection Molding:

Η μέθοδος του Injection moulding προέρχεται από τη βιομηχανία των πλαστικών. Στην μέθοδο αυτή, η κεραμική σκόνη αναμειγνύεται με ένα οργανικό συνδέτη (συνήθως κερί) σε μεγάλη αναλογία, περίπου 50-50. Στην συνέχεια ακολουθεί θέρμανση του μίγματος ώστε να δημιουργηθεί ρευστή πλαστική μάζα και έγχυσή του με πίεση σε ένα καλούπι.

Το Injection molding χρησιμοποιείται για την παραγωγή μικρών αντικειμένων πολύπλοκου σχήματος. Παρουσιάζει μεγάλη δυσκολία στην απομάκρυνση του οργανικού συνδέτη και συνοδεύεται από μεγάλη συρρίκνωση του κεραμικού αντικειμένου κατά την έψηση. [13]



Εικόνα 13: Μηχανήματα Injection molding.

[13]

4.6. Ξήρανση:

Ξήρανση είναι η απομάκρυνση του υγρού διαλύτη από το πορώδες σώμα του κεραμικού αντικειμένου, με την μεταφορά και εξάτμιση του στο περιβάλλον.

Η μορφοποίηση ακολουθείται από τη διαδικασία της ξήρανσης. Το μορφοποιημένο αντικείμενο, ανάλογα με τη μέθοδο μορφοποίησης, περιέχει διάφορα ποσοστά υγρασίας που θα πρέπει να απομακρυνθούν πριν την έψηση με μια διαδικασία ξήρανσης. Η διαδικασία της ξήρανσης αποτελεί ένα ιδιαίτερα σημαντικό στάδιο πριν την έψηση των προϊόντων μορφοποίησης. [13]

4.6.1. Μηχανισμοί ξήρανσης:

Η ξήρανση σχετίζεται με τη μεταφορά ενέργειας μέσα στο σώμα του κεραμικού. Το υγρό μεταφέρεται διαμέσου των πόρων στην επιφάνεια όπου εξατμίζεται. Επειδή η εξάτμιση αφορά την απομάκρυνση των μορίων με τη μεγαλύτερη κινητική ενέργεια, είναι απαραίτητη η επιβολή θερμότητας για τη διατήρηση μίας ισοθερμοκρασιακής κατάστασης. Η διαφορά θερμοκρασίας ανάμεσα στο περιβάλλον ξήρανσης και στην επιφάνεια του κεραμικού σώματος μπορεί εύκολα να διαπιστωθεί.

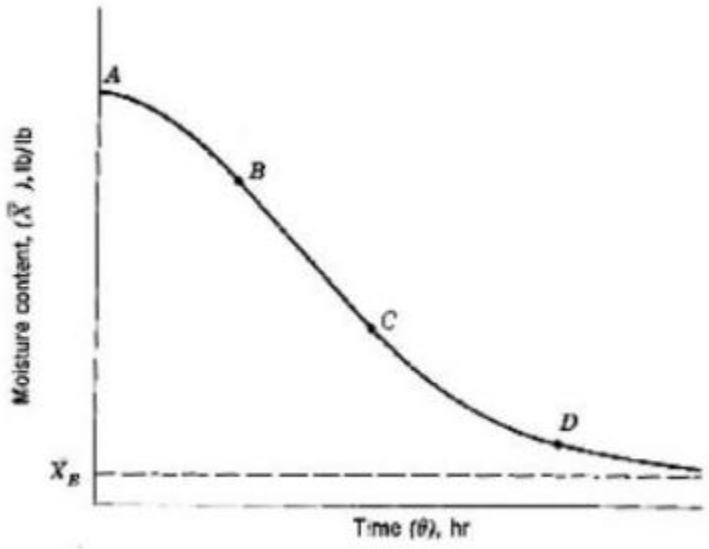
Ο ρυθμός εξάτμισης του νερού σε αέρα, όταν η θερμοκρασία του περιβάλλοντος είναι κάτω από το σημείο βρασμού, μεταβάλλεται ανάλογα με τη θερμοκρασία και την επιφάνεια του υγρού και αντιστρόφως ανάλογα με τη συγκέντρωση του υγρού στον αέρα. Πάνω από το σημείο βρασμού ο ρυθμός εξάτμισης εξαρτάται από το ρυθμό θέρμανσης και είναι ανεξάρτητος από τη συγκέντρωση του υγρού στον αέρα. Σημαντική παράμετρο, αποτελεί και η σχετική υγρασία του αέρα. Επίσης σε συγκεκριμένη θερμοκρασία η περιεκτικότητα του υγρού σε άλατα καθώς και οι δεσμοί του υγρού πάνω στην επιφάνεια του στερεού επιδρούν έμμεσα στο ρυθμό εξάτμισης. [14]

4.6.2. Διαδικασία ξήρανσης:

Η διαδικασία της ξήρανσης αποτελείται από τρία στάδια, που αντιστοιχούν σε αυξανόμενο, σταθερό και μειούμενο ρυθμό ξήρανσης.

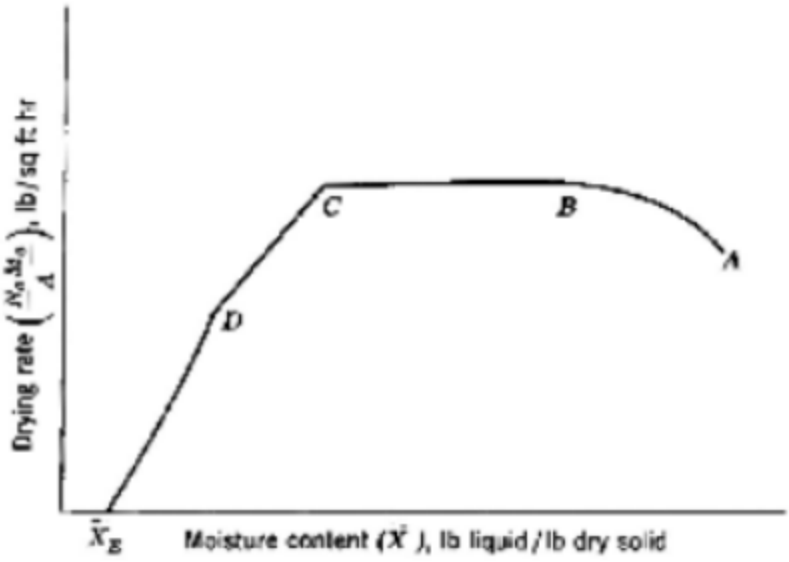
Σε ένα κορεσμένο σώμα το υγρό αρχικά απομακρύνεται με εξάτμιση από την εξωτερική επιφάνεια. Ο ρυθμός ξήρανσης αυξάνει με τη θέρμανση όταν η σχετική υγρασία είναι μικρότερη από 100%. Το εξατμισμένο υγρό της επιφάνειας αντικαθίσταται από υγρό το οποίο μεταφέρεται από το εσωτερικό του σώματος στην επιφάνεια με γρήγορη διάχυση μέσω τριχοειδούς ροής. Ως αποτέλεσμα, η ελάττωση του υγρού ανάμεσα στα σωματίδια και οι τριχοειδείς τάσεις που αναπτύσσονται μπορεί να προκαλέσουν συρρίκνωση στις διαστάσεις.[14]

Είναι ακόμη δυνατόν, το μορφοποιημένο αντικείμενο να περιέχει φυσαλίδες αέρα, οι οποίες θα πρέπει να απομακρυνθούν με μια διαδικασία απαερίωσης. Επιπλέον αν στη μάζα περιέχονται οργανικά πρόσθετα σε μεγάλη περιεκτικότητα, θα πρέπει επίσης να γίνει προσεκτική απομάκρυνση τους.[13]



Διάγραμμα 3: Τυπική καμπύλη ξήρανσης για σταθερές συνθήκες ξήρανσης. Υγρασία ως συνάρτηση του χρόνου.

[14]



Διάγραμμα 4: Τυπική καμπύλη ξήρανσης για σταθερές συνθήκες ξήρανσης. Ρυθμός ξήρανσης ως συνάρτηση της υγρασίας.

[14]

4.7. Έψηση-Πυροσσυσωμάτωση:

4.7.1. Έψηση:

Η διαδικασία της έψησης είναι ένα από τα τελικά στάδια και ίσως η πιο σημαντική διεργασία στην παραγωγή των κεραμικών υλικών. Η έψηση αποτελεί το στάδιο στο οποίο ένα ωμό (green), μηχανικά αδύναμο, πρόσφατα διαμορφωμένο κεραμικό αντικείμενο, δηλαδή το μόρφωμα της κεραμικής κόνεως, μετατρέπεται σε ένα ανθεκτικό προϊόν.

Η έψηση, ουσιαστικά, συντελεί στη δημιουργία του τελικού προϊόντος και στη διαμόρφωση των τελικών ιδιοτήτων του που καθιστούν δυνατή τη χρήση του στις διάφορες εφαρμογές. Αποτελεί επίσης το στάδιο της επεξεργασίας στο οποίο οι ρωγμές ή οι διάφορες ατέλειες, που μπορεί να μην είναι εμφανείς κατά τη διάρκεια της κατασκευής, αρχίζουν να μεγεθύνονται και γίνονται πλέον ορατές.

Κατά την έψηση λαμβάνουν χώρα διάφορες φυσικοχημικές διεργασίες, ανάλογα με τη σύσταση της κεραμικής μάζας, όπως για παράδειγμα θερμικές διασπάσεις ή αλλοτροπικοί μετασχηματισμοί μερικών συστατικών. Τα θεμελιώδη όμως, φαινόμενα που συνοδεύουν πάντα την έψηση είναι η ανακρυστάλλωση, η μεγέθυνση των κρυσταλλιτών και η πυροσυσσωμάτωση. [13]

Λόγω του ότι συμβαίνουν διάφορα φαινόμενα κατά την έψηση, υπάρχουν διάφορες ευδιάκριτες περιοχές σε μια χαρακτηριστική καμπύλη έψησης που είναι κρίσιμες και πρέπει να ληφθούν υπόψη για τη βελτιστοποίηση της διαδικασίας. Η σύνθεση του προς κατεργασία κεραμικού συνήθως καθορίζει την κρισιμότητα της κάθε περιοχής της καμπύλης.

Μερικές από τις αντιδράσεις που πρέπει να αξιολογηθούν για την ανάπτυξη μιας αποδοτικής καμπύλης έψησης, είναι η εξάτμιση του νερού που υπάρχει ανάμεσα στους κόκκους και του κρυσταλλικού νερού. Άλλες κοινές αντιδράσεις περιλαμβάνουν την εξάτμιση των

διασπορέων που εισάγονται κατά τη διάρκεια της διαδικασίας κατασκευής, την οξείδωση των οργανικών υλικών και τους μετασχηματισμούς φάσεων. [13]

4.7.2. Πυροσσυσωμάτωση:

Η πυροσυσσωμάτωση είναι η διαδικασία που εξασφαλίζει την ενδοσωματιδιακή διασύνδεση των επί μέρους συστατικών ενός κεραμικού συστήματος κατά την έψηση, με ταυτόχρονη μεταβολή στο σχήμα και μέγεθος των πόρων.

Με τη διεργασία αυτή, ένα πορώδες και χαλαρό συσσωμάτωμα μετατρέπεται σε ένα ισχυρό και συμπαγές υλικό. Η πυροσυσσωμάτωση, δηλαδή είναι το στάδιο εκείνο της παραγωγικής διαδικασίας το οποίο καθορίζει τις τελικές ιδιότητες του κεραμικού προϊόντος. [13]

Η πυροσυσσωμάτωση είναι το αποτέλεσμα της κίνησης των ατόμων που διεγείρονται από την υψηλή θερμοκρασία. Αρκετές είναι οι μεταβλητές που επηρεάζουν το ρυθμό αυτού του φαινομένου. Τέτοιες είναι, η αρχική πυκνότητα, το μέγεθος των κόκκων του συστήματος, οι επικρατούσες συνθήκες, η θερμοκρασία, ο χρόνος καθώς και ο ρυθμός με τον οποίο επιβάλλονται οι δύο τελευταίες παράμετροι. [13]

4.8. Εφαρμογές:

Τα κεραμικά, λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων τους, παίζουν σημαντικό ρόλο σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών, όπως στη χημική βιομηχανία, σε μηχανολογικά εξαρτήματα, στην ηλεκτρονική, στην αεροδιαστημική και στη βιοϊατρική μηχανική.

Οι ιδιότητες που τα καθιστούν πολυλειτουργικά υλικά περιλαμβάνουν υψηλή μηχανική αντοχή και σκληρότητα, καλή θερμική και χημική σταθερότητα και βιώσιμη θερμική, οπτική, ηλεκτρική και μαγνητική απόδοση.[19]

4.8.1. Βιοκεραμικά:

Μια σημαντική εφαρμογή των τεχνικών κεραμικών είναι η χρήση τους στην ιατρική ως υλικά εμφυτευμάτων. Τα κεραμικά που χρησιμοποιούνται για αυτό το σκοπό ονομάζονται “βιοκεραμικά” και μπορεί να είναι μονοκρύσταλλοι, πολυκρυσταλλικά υλικά, όπως αλούμινα ή υδροξυαπατίτης, γυαλιά (Bioglass®), υαλο-κεραμικά ή σύνθετα υλικά.

Τα κεραμικά και τα γυαλιά χρησιμοποιούνται εκτενώς στον τομέα της υγείας σε εργαλεία όπως διαγνωστικά όργανα, γυαλιά οράσεως, θερμόμετρα και οπτικές ίνες για ενδοσκοπήσεις. Αδιάλυτα πορώδη γυαλιά έχουν χρησιμοποιηθεί ακόμη ως φορείς για ένζυμα, αντισώματα ή αντιγόνα. Ένας άλλος τομέας όπου γίνεται ευρεία χρήση των κεραμικών εμφυτευμάτων είναι η οδοντιατρική (υλικά αποκατάστασης, κορώνες πορσελάνινες, τσιμέντα, οδοντοστοιχίες, κλπ).

Η χρήση τους ως εμφυτεύματα για την αντικατάσταση τμημάτων του σώματος, συνήθως σκληρών ιστών όπως οστά ή δόντια ή για την αντικατάσταση των καρδιακών βαλβίδων ολοένα και αυξάνει. Δεκάδες κεραμικές συνθέσεις έχουν δοκιμασθεί στο εργαστήριο, αλλά λίγες έχουν φθάσει σε κλινικές εφαρμογές. Η κλινική επιτυχία απαιτεί την ταυτόχρονη επίτευξη μιας σταθερής διεπιφάνειας με τον ιστό και την κατάλληλη μηχανική συμπεριφορά του εμφυτεύματος. [13]

5. Τρισδιάστατη Εκτύπωση (3D Printing) Κεραμικών Υλικών:

Η βιομηχανία κεραμικών προϊόντων αντιπροσωπεύει ετήσια αξία παραγωγής περίπου 25 εκ. ευρώ, το οποίοι αντιστοιχεί περίπου στο 25% της παγκόσμιας παραγωγής και πάνω από 200.000 άμεσες θέσεις εργασίας σε ολόκληρη την ΕΕ.

Ωστόσο, οι τρέχουσες διεργασίες παραγωγής κεραμικών αντικειμένων δημιουργούν περιορισμούς που οφείλονται στους μεγάλους χρόνους επεξεργασίας και το υψηλό κόστος. Επιπροσθέτως, κεραμικά εξαρτήματα με εξαιρετικά πολύπλοκες γεωμετρίες και διασυνδεδεμένο πορώδες είναι αδύνατον να παραχθούν, καθώς σε αυτές τις περιπτώσεις εμπλέκεται η διεργασία χύτευσης, ενώ η κατεργασία τους τείνει να είναι εξαιρετικά δύσκολη λόγω της εξαιρετικής σκληρότητας και ευθραυστότητάς τους. [19]

Η κατασκευή κεραμικών εξαρτημάτων αποτελείται σήμερα από μια σειρά διακεκριμένων βαθμίδων παραγωγής. Μεταξύ αυτών, η κατεργασία του ωμού “green state” προϊόντος και η τελική επεξεργασία είναι οι πιο δαπανηρές και χρονοβόρες . Επιπλέον, οι συμβατικές τεχνικές διαμόρφωσης όπως η Χύτευση με έγχυση για διαμόρφωση κεραμικών (CIM) και το Gel Casting, οι οποίες περιλαμβάνουν τη χρήση ενός προσαρμοσμένου καλουπιού, είναι μόνο οικονομικά ανταγωνιστικές για παρτίδες μεγάλου μεγέθους και την παραγωγή κεραμικών εξαρτημάτων μικρής ή μέτριας πολυπλοκότητας. Επιπλέον, η παραγωγή εξαιρετικά σύνθετων τρισδιάστατων σχημάτων, μικρών χαρακτηριστικών ή δομών με προσαρμοσμένο πορώδες, όπως ικριώματα, εξακολουθεί να θεωρείται σημαντικός περιορισμός για τις μεθόδους αυτές.

Η προσθετική κατασκευή(Additive Manufacturing) προσφέρει μια νέα τεχνική διαμόρφωσης για τα κεραμικά υλικά. Χάρη στην, σχεδόν, απεριόριστη ελευθερία στον σχεδιασμό και την ευελιξία, το AM επιτρέπει την παραγωγή εξατομικευμένων τρισδιάστατων μορφών σύνθετου σχήματος, ακόμη και σε μικρές ποσότητες και με περιορισμένο χρονικό περιθώριο.[20]

5.1. Ιστορική εξέλιξη της τρισδιάστατης εκτύπωσης κεραμικών υλικών:

Η χρήση και η ανάπτυξη της τεχνολογίας των κεραμικών υλικών έχουν τις ρίζες τους στην αρχαία Ελλάδα. Τα κεραμικά αρχικά χρησιμοποιήθηκαν για τη κατασκευή δοχείων και δίσκων, με κύριο υλικό την άργιλο. Προκειμένου να επιτευχθεί στερεοποίηση των κατασκευών αυτών, ακολουθούσε έψηση σε θερμοκρασίες έως 500ºC. Αργότερα, περίπου τον 19ο αιώνα, τα κεραμικά υλικά βρήκαν εφαρμογή στην βιομηχανία, κυρίως ως θερμικοί και ηλεκτρικοί μονωτές σε κινητήρες, λόγω των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών και ιδιοτήτων τους.[21]

Λόγω της μακράς ιστορίας και εξέλιξης των κεραμικών υλικών, η τρισδιάστατη εκτύπωση κεραμικών ήταν κάτι το αναμενόμενο. Τα κεραμικά υλικά διαθέτουν μηχανικές ιδιότητες και γεωμετρίες υψηλής ανάλυσης, οι όποιες δεν θα μπορούσαν να αναδειχθούν πλήρως μέσω των παραδοσιακών μεθόδων κατασκευής. [21]

Η τρισδιάστατη εκτύπωση κεραμικών αναφέρθηκε για πρώτη φορά από τους Marcus et al. και από τους Sachs et al, περίπου το 1990. [22,23] Μέχρι σήμερα, με τις τελευταίες εξελίξεις στην επιστήμη των υλικών και την επιστήμη των υπολογιστών, έχει αναπτυχθεί, ειδικά για την κεραμική κατασκευή, μια μεγάλη ποικιλία τεχνολογιών 3D εκτύπωσης.

Το 2009, το Unfold design studio στην Κωνσταντινούπολη, ξεκίνησε ένα πρόγραμμα με τίτλο "Stratigraphic Manufactory", το οποίο στόχευε στην επίτευξη τρισδιάστατης εκτύπωσης κεραμικών υλικών.[24]

Το 2012, το Unfold design studio ξεκίνησε την έρευνα και ανάπτυξη κεραμικών υλικών, τα

οποία θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σε 3D εκτυπωτές, σε συνεργασία με τον Jonathan Kip, καθηγητή του Πανεπιστημίου του Aberystwyth και την ομάδα του. Η δομή της πρώτης γενιάς 3D εκτυπωτών για κεραμικά υλικά ήταν τύπου "δέλτα" (Delta 3D Printers). Αν και ο εξοπλισμός εκτύπωσης, στα αρχικά αυτά στάδια, ήταν συνήθως αυτοσχέδιος, τυπώθηκαν επιτυχώς διαφορετικά σχέδια κεραμικών προϊόντων με μεγάλη ακρίβεια. [25]

Οι τρισδιάστατοι εκτυπωτές Delta διαφέρουν από του συμβατικούς τρισδιάστατους εκτυπωτές στο σύστημα κίνησης του ακροφυσίου. Οι συμβατικοί 3D εκτυπωτές λειτουργών με βάση το καρτεσιανό σύστημα συντεταγμένων και το ακροφύσιο κινείται κατά μήκος των αξόνων XYZ. Ωστόσο, οι εκτυπωτές τύπου Delta χρησιμοποιούν διαφορετικό σύστημα κίνησης. Αντί των ράβδων XYZ, οι εκτυπωτές δέλτα υποστηρίζουν το ακροφύσιο με τρεις βραχίονες, οι οποίοι είναι προσαρτημένοι σε τρεις κάθετες θέσεις που είναι τοποθετημένες σε ένα τρίγωνο. Κάθε βραχίονας μπορεί να κινείται μόνο κάθετα πάνω και κάτω, αλλά μετακινώντας κάθε βραχίονα ανεξάρτητα, το ακροφύσιο μπορεί να κινείται προς όλες τις κατευθύνσεις.

Οι εκτυπωτές Delta είναι κατασκευασμένοι για γρήγορη εκτύπωση και διατηρούν υψηλή ακρίβεια σε υψηλές ταχύτητες. Η πλατφόρμα εκτύπωσης ενός τέτοιου εκτυπωτή είναι συνήθως κυκλική αντί ορθογώνια και δεν χρειάζεται ποτέ να μετακινηθεί. Αν και το μέσο μέγεθος πλατφόρμας είναι πολύ μικρό, το ύψος των τελικών προϊόντων τείνει να είναι πολύ ψηλότερο από τους καρτεσιανούς εκτυπωτές. Ως εκ τούτου, ένας τυπικός εκτυπωτής 3D δέλτα έχει χώρο εκτύπωσης που μοιάζει με ψηλό κύλινδρο. Οι τρισδιάστατοι εκτυπωτές Delta ανήκουν στην κατηγορία των FDM εκτυπωτών, χρησιμοποιούν δηλαδή filament και ειδικεύονται στην εκτύπωση πλαστικού. Η χρήση τους για προσπάθεια εκτύπωσης κεραμικών υλικών, χωρίς filament, έγινε για πρώτη φορά το 2012, όπως αναφέρεται παραπάνω και βρίσκεται ακόμα σε πρώιμη μορφή.

5.2. Υλικά που χρησιμοποιούνται στην τρισδιάστατη εκτύπωση κεραμικών:

Τα κεραμικά υλικά έχουν υψηλή αντοχή, χαμηλή πυκνότητα, αντοχή στη διάβρωση, υψηλή σκληρότητα, υψηλή θερμοκρασία τήξης και άλλες ανώτερες ιδιότητες. Ο κόσμος αποδίδει μεγάλη σημασία στην ανάπτυξη και χρήση νέων κεραμικών υλικών, ειδικά τα τελευταία χρόνια, τα αναπτυγμένα νέα κεραμικά υλικά χρησιμοποιούνται ευρέως στην αεροδιαστημική, στη βιολογία, στην κατασκευή ημιαγωγών, στην εμβιομηχανικη, σε ηλεκτρονικούς υπολογιστές , στην ιατρική και οδοντιατρική, καθώς και σε άλλους τομείς.[26]

Τα κεραμικά υλικά που προορίζονται ως πρώτη ύλη για τρισδιάστατη εκτύπωση, διατίθενται σε τρεις μορφές: υπό μορφή σκόνης, υπό μορφή πολφού και υπό μορφή νήματος (filament).

Η σκόνη που χρησιμοποιείται στην τρισδιάστατη εκτύπωση, αποτελεί ένα μείγμα σκόνης κεραμικού υλικού και συνδετικού υλικού με χαμηλό σημείο τήξης υπό μορφή σκόνης.[27,28]

Η κεραμική σκόνη για τρισδιάστατη εκτύπωση έχει γενικά δύο τύπους μεθόδων παρασκευής:

- Ανάμιξη της κεραμικής κόνεως και του συνδετικού υλικού απευθείας.
- Επικάλυψη της συνδετικής ύλης επί της επιφάνειας κεραμικών σωματιδίων για την κατασκευή επικαλυμμένων κεραμικών. [24]

Οι κεραμικοί πολφοί τρισδιάστατης εκτύπωσης, αποτελούνται από μία υγρή ή ημι-υδατική συνδετική ύλη (συνήθως νερό), μέσα στην οποία βρίσκονται διεσπαρμένα κεραμικά

σωματίδια, προκειμένου να δημιουργηθεί ο πολφός.

Τέλος, καθώς τα κεραμικά υλικά δεν είναι εύκαμπτα, τα κεραμικά νήματα (filament)τρισδιάστατης εκτύπωσης, κατασκευάζονται από λειοτριβημένα κεραμικά σωματίδια ή από σκόνη του κεραμικού υλικού, τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με μια συνδετική ρητίνη προκειμένου να δοθεί η μορφή του νήματος.

Τα πιο συνηθισμένα κεραμικά υλικά που χρησιμοποιούνται στην τρισδιάστατη εκτύπωση είναι: κεραμικά αλουμίνας, κεραμικά φωσφορικού τριασβεστίου, οργανικά πρόδρομα κεραμικά υλικά, πορώδη κεραμικά νιτριδίου του πυριτίου, κεραμικά τιτανίου και πυριτικού τιτανίου.[24]

5.3. Περιγραφή της διαδικασίας τρισδιάστατης εκτύπωσης κεραμικών:

5.3.1.Παραγωγή του τρισδιάστατου μοντέλου:

Στην τρισδιάστατη εκτύπωση κεραμικών, η κατασκευή του ψηφιακού μοντέλου διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο, για ολόκληρο το στάδιο του σχεδιασμού. Με βάση το ψηφιακό μοντέλο και το αντικείμενο που πρέπει να εκτυπωθεί , οι σχεδιαστές μπορούν να είναι πιο διαισθητικοί για να εξετάσουν τα χαρακτηριστικά μοντελοποίησης, βελτιστοποιώντας γρήγορα τον σχεδιασμό και παρέχοντας παράλληλα δεδομένα παραγωγής και τεχνική υποστήριξη για την παραγωγή του αντικειμένου.

Χρησιμοποιώντας ένα λογισμικό μοντελοποίησης, οι σχεδιαστές σχεδιάζουν τρεις δισδιάστατες όψεις του τελικού προϊόντος σύμφωνα με την αρχική ιδέα, για να παρέχουν μεγαλύτερη λεπτομέρεια για την κατασκευή του μοντέλου. Στη συνέχεια, ο σχεδιαστής χρησιμοποιεί το αντίστοιχο λογισμικό 3D μοντελοποίησης για να πραγματοποιήσει την παραγωγή του τρισδιάστατου μοντέλου.

5.3.2. Διαδικασία παραγωγής του ωμού προϊόντος (green state) και του τελικού προϊόντος:

Για την εκτύπωση κεραμικών αντικειμένων, χρησιμοποιούνται κυρίως τρισδιάστατοι εκτυπωτές βιομηχανικής κλίμακας. Το τρισδιάστατο κεραμικό μοντέλο, κατασκευάζεται σε στρώσεις, ξεκινώντας από την βάση του μοντέλου. Ένα στρώμα σκόνης εισάγεται στην πλατφόρμα του εκτυπωτή και στην συνέχεια το συνδετικό υλικό προστίθεται σε ορισμένα σημεία προκειμένου να ενοποιήσει τους κόκκους. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται μέχρις ότου να ολοκληρωθεί η εκτύπωση.[29]

Μετά το πέρας της διαδικασίας το τελικό προϊόν βρίσκεται σε μία υδαρή σχετικά κατάσταση που ονομάζεται “green state”. Αφού, πρώτα, υποστεί μια ήπια επεξεργασία λείανσης της επιφάνειάς του, το αντικείμενο τοποθετείται σε ένα δροσερό μέρος για να ξηρανθεί στον αέρα. [24]

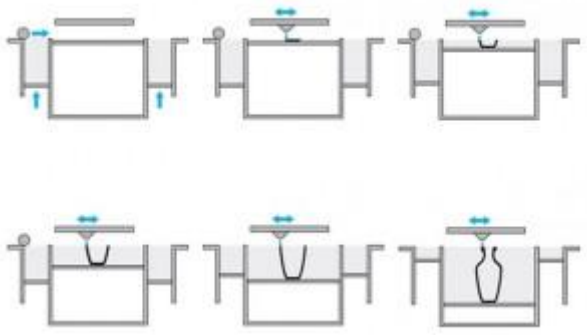
Όπως και με τα κεραμικά αντικείμενα που έχουν κατασκευαστεί με συμβατικές μεθόδους, το “green” προϊόν πρέπει πρώτα να ψηθεί, προκειμένου να αυξηθούν οι μηχανικές του ιδιότητες και να παραχθεί, ουσιαστικά, το τελικό προϊόν. [28]

5.3.3. Επεξεργασία της επιφάνειας του τελικού προϊόντος:

Λαμβάνοντας υπόψη την αρχή λειτουργίας του τρισδιάστατου εκτυπωτή, η επιφάνεια του παραγόμενου κεραμικού αντικειμένου είναι σχετικά τραχεία. Η ακρίβεια του εκτυπωτή ενδέχεται να μην μπορέσει να αποδώσει πλήρως το αρχικό μοντέλο και κατά την διάρκεια της διαδικασίας της εκτύπωσης μπορούν να προκύψουν ορισμένα σφάλματα. Επομένως το

εκτυπωμένο αντικείμενο (τελικό προϊόν) θα πρέπει να περάσει πρώτα από μια διαδικασία λείανσης, με στόχο την βελτίωση της τελικής του επιφάνειας. [24]

Μετά την διαδικασία της τελικής λείανσης, η περίσσια σκόνης αφαιρείται και το μοντέλο εισάγεται σε φούρνο προκειμένου να αυξηθεί η σκληρότητα και η αντοχή του. [29]



Εικόνα 14: Τρισδιάστατη εκτύπωση κεραμικών σε στρώσεις.

[29]

5.4. Χαρακτηριστικά της τρισδιάστατης εκτύπωσης κεραμικών.

Η διαδικασία της τρισδιάστατης εκτύπωσης κεραμικών, προέρχεται από την παραδοσιακή διαδικασία του κεραμικού τροχού. Ο κεραμικός τροχός αποτελεί τον προκάτοχο της τεχνολογίας του rapid prototyping.

Στην παραδοσιακή διαδικασία του κεραμικού τροχού, το σώμα του μοντέλου περιστρέφεται συνεχώς , ενώ τα χέρια του χειριστή παραμένουν σχεδόν ακίνητα δίνοντας στο κεραμικό μοντέλο το επιθυμητό σχήμα. Αντιθέτως στη τεχνολογία των κεραμικών 3D εκτυπωτών, το πλαίσιο και η βάση, στην οποία είναι τοποθετημένο το κεραμικό μοντέλο, παραμένουν σταθερά και το ακροφύσιο κινείται προκειμένου να δώσει το τελικό σχήμα στο μοντέλο.[24]

5.4.1. Μετάβαση από τη σχέση ανθρώπου -πηλού στη σχέση ανθρώπου –δεδομένων και ανθρώπου- μηχανής:

Η παραδοσιακή διαδικασία της αγγειοπλαστικής αποτελούσε μια αμιγώς χειρονακτική διεργασία. Ο χειριστής καθορίζει και ελέγχει τις ποσότητες του πηλού και του νερού, σχηματίζει το αρχικό τεμάχιο του υλικού και κατασκευάζει με τα χέρια του το τελικό προϊόν. Η όλη διαδικασία απεικονίζει μία σχέση μεταξύ ανθρώπου και πηλού.

Η τεχνολογία της τρισδιάστατης εκτύπωσης κεραμικών αποτελεί μια αυτοματοποιημένη διεργασία από το στάδιο της τροφοδοσίας του υλικού, μέχρι και το στάδιο της εκτύπωσης του τελικού προϊόντος. Η τροφοδοσία του υλικού πραγματοποιείται με αντλία αέρος και η πάστα μεταφέρεται στο ακροφύσιο μέσω σωλήνα, ελέγχοντας παράλληλα την πίεση προκειμένου η τροφοδοσία να γίνεται με ελεγχόμενο ρυθμό. Ταυτόχρονα ακλουθώντας συγκεκριμένες ρυθμίσεις που έχουν δοθεί από τον χειριστή, επιτυγχάνεται η αυτοματοποιημένη εκτύπωση του τελικού εξαρτήματος. Επομένως η συνολική διαδικασία της κεραμικής τρισδιάστατης εκτύπωσης, αντιπροσωπεύει τη σχέση μεταξύ ανθρώπου – δεδομένων και ανθρώπου- μηχανής.[24]

5.4.2. Παρέμβαση του υπολογιστή:

Η κεραμική 3D εκτύπωση απαιτεί τη χρήση προγραμμάτων και λογισμικών μοντελοποίησης για την ολοκλήρωση της διαδικασίας διαμόρφωσης και σχεδίασης. Οι διεργασίες post-modification, δηλαδή οι διεργασίες τροποποίησης που πραγματοποιούνται μετά το τέλος της σχεδίασης του μοντέλου, χρησιμοποιούνται μόνο για ρύθμιση του μοντέλου προκειμένου αυτό να τυπωθεί επιτυχώς.

Οι σχεδιαστές θα πρέπει να μπορούν να χρησιμοποιούν το σχετικό λογισμικό και την τεχνολογία για να λειτουργούν τους 3D εκτυπωτές, αλλά πρέπει επίσης να αποκτήσουν και σχετικές γνώσεις κεραμικών υλικών και δημιουργικού σχεδιασμού και να τις εφαρμόζουν εκτενώς στον σχεδιασμό των κεραμικών μοντέλων.

Η μοντελοποίηση για την τρισδιάστατη εκτύπωση κεραμικών μπορεί να πραγματοποιηθεί με την χρήση σχεδιασμού υποβοηθούμενου από υπολογιστή. Με τον τρόπο αυτό μειώνεται ο χρόνος σχεδίασης και αυξάνεται η ακρίβεια του μοντέλου, περιορίζοντας παράλληλα το post-modification. Ως αποτέλεσμα ο κύκλος μεταξύ σχεδίασης και παραγωγής μειώνεται και αυξάνεται η απόδοση του εκτυπωτή.[24]

5.4.3. Εξοικονόμηση υλικού:

Η παραδοσιακή μέθοδος της αγγειοπλαστικής, αποτελεί μια μέθοδο αφαιρετικής κατασκευής, επομένως ένα μεγάλο μέρος του υλικού που θα αφαιρεθεί από το αρχικό τεμάχιο, δεν θα μπορεί α επαναχρησιμοποιηθεί ή να ανακυκλωθεί, με αποτέλεσμα να υπάρχει μεγάλη απώλεια υλικού.

Αντιθέτως η τρισδιάστατη εκτύπωση κεραμικών ανήκει στις μεθόδους προσθετικής κατασκευής. Η μέθοδος βασίζεται στον αυτοματοποιημένο έλεγχο των αξόνων του εκτυπωτή, της κίνησης του ακροφυσίου και της τράπεζας του εκτυπωτή. Η τροφοδοσία του υλικού είναι συγκεκριμένη και καθορίζεται από το λογισμικό του εκτυπωτή. Ο συνδυασμός όλων αυτών των παραμέτρων οδηγεί στην κατασκευή του τελικού προϊόντος με την κατανάλωση μόνο της απαραίτητης ποσότητας υλικού που απαιτείται, οδηγώντας έτσι σε μια εξαιρετικά μεγάλη εξοικονόμηση υλικών και μείωση του κόστους κατασκευής.[24]

5.5. Μέθοδοι και τεχνολογίες τρισδιάστατης εκτύπωσης κεραμικών:

Επί του παρόντος, η τεχνολογία της τρισδιάστατης εκτύπωσης κεραμικών αποτελείται κυρίως από τις μεθόδους: Fused Deposition Modeling (FDM), Stereo Lithography (SLA), Ink-jet Printing (IJP), Selective laser Sintering (SLS) and Layered Laminated Object Manufacture (LOM), οι οποίες μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σύμφωνα με διάφορα κριτήρια. [30]

Το σημαντικότερο κριτήριο με βάση το οποίο γίνεται η κατηγοριοποίηση των μεθόδων τρισδιάστατης εκτύπωσης κεραμικών υλικών, στην παρούσα αναφορά, είναι η μορφή του υλικού που χρησιμοποιεί η κάθε μέθοδος. Διακρίνουμε επομένως τις μεθόδους σε : Τεχνολογίες πολφού (slurry-based technologies), Τεχνολογίες κόνεως (powder-based technologies) και Τεχνολογίες μάζας στερεού(Bulk solid-based technologies).

Εκτός από τις πέντε παραπάνω μεθόδους υπάρχουν και άλλες μέθοδοι τρισδιάστατης εκτύπωσης κεραμικών υλικών που ανήκουν σε κάθε κατηγορία και θα παρουσιαστούν αναλυτικά στην συνέχεια.

5.5.1. Τεχνολογίες πολφού (slurry-based technologies):

Οι τεχνολογίες τρισδιάστατης εκτύπωσης κεραμικού πολφού, περιλαμβάνουν συνήθως υγρά ή ημι-υγρά συστήματα, τα οποία περιέχουν διασπαρμένα λεπτά κεραμικά σωματίδια ως πρώτη ύλη. Οι κεραμικοί πολφοί διατίθενται είτε με τη μορφή μελάνης ή πάστας, ανάλογα με το στερεό φορτίο και το ιξώδες του συστήματος.[31]

5.5.1.1. Stereolithography (SLA):

Η τεχνική SLA αποτελεί την πιο εξέχουσα και δημοφιλή τεχνολογία 3D εκτύπωσης και έχει χρησιμοποιηθεί σε μεγάλο βαθμό παγκοσμίως.[32]

Η τεχνική SLA για τα κεραμικά υλικά, πραγματοποιείται με την προσθήκη λεπτομερών κεραμικών σωματιδίων, της τάξης των μm και nm, μέσα στο φωτοσκληρούμενο μέσο, το οποίοι μπορεί να είναι υδατικό ή μη υδατικό.[33,34]

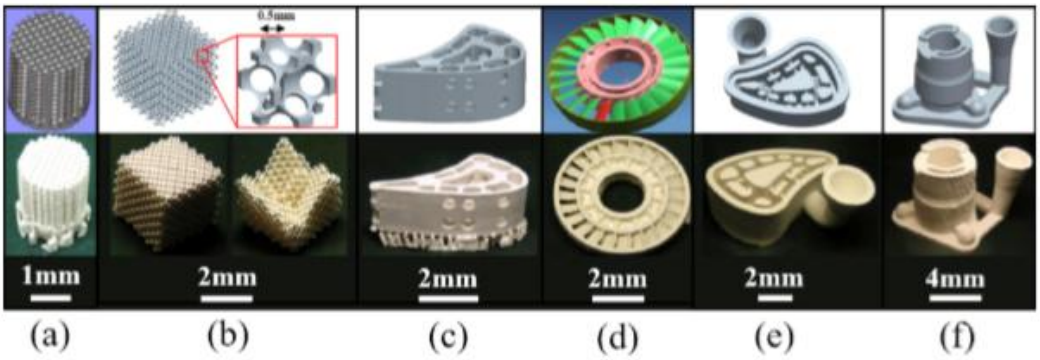
Το υγρό μετατρέπεται σε κεραμικό αιώρημα, αφού έχει διασπαρεί πλήρως στο μέσο με την βοήθεια βασικών επιφανειοδραστικών και προσθέτων ουσιών. Παρομοίως, ο πολυμερισμός παράγει αποτελέσματα μόνο στη φάση του οργανικού μονομερούς υπό ακτινοβόληση φωτός καθώς τα κεραμικά σωματίδια είναι αδρανή στην εκπομπή φωτός. Τα κεραμικά σωματίδια στη συνέχεια περιβάλλονται ομοιόμορφα από το διασυνδεδεμένο οργανικό δίκτυο το οποίο πολυμερίζεται για να σχηματίσει το προκαθορισμένο σχήμα κάθε στρώματος έως ότου δημιουργηθεί ολόκληρο το τρισδιάστατο κεραμικό αντικείμενο. Τα “green parts” πρέπει να υποστούν επεξεργασία με περαιτέρω διεργασίες πυρόλυσης για την απομάκρυνση οργανικών ουσιών ακολουθούμενη από πυροσσυσωμάτωση σε υψηλές θερμοκρασίες για να φτάσουν στην απαιτούμενη πυκνότητα.[35]

Η διαδικασία SLA έχει ξεκινήσει και μελετηθεί εκτενώς από τον Halloran και τους συνεργάτες του από το 1994, ξεκινώντας από τη χρήση υψηλής πυκνότητας κεραμικών εναιωρημάτων μέχρι 65 vol%, συμπεριλαμβανομένου του διοξειδίου του πυριτίου, της αλουμίνας και του νιτριδίου του πυριτίου.

Για την επιτυχή διεξαγωγή της διαδικασίας, πρέπει να πληρούνται ορισμένες προϋποθέσεις. Πρωταρχική σημασία για τη διαδικασία είναι τα κεραμικά εναιωρήματα. Πρέπει να διαθέτουν κατάλληλη ρεολογική συμπεριφορά, συμπεριλαμβανομένης της μακροπρόθεσμης σταθερότητας και του κατάλληλου ιξώδους. Τα κεραμικά σωματίδια πρέπει να διασπείρονται ομοιογενώς και αποτελεσματικά στο φωτοπολυμεριζόμενο μέσο και να παραμένουν σταθερά χωρίς σοβαρό διαχωρισμό σωματιδίων για μια λογική χρονική περίοδο. [33,36-39]

Τα ασταθή αιωρήματα με ταχύ διαχωρισμό μπορούν να οδηγήσουν σε ανομοιογένεια υλικών στο τελικό προϊόν. Ένα καλό κεραμικό εναιώρημα θα πρέπει επίσης να διατηρεί ένα ικανοποιητικό ιξώδες για σωστή ροή κατά τη διαδικασία εκτύπωσης.[31]

Η μέθοδος SLA για κεραμικά υλικά αναπτύχθηκε εκτεταμένα και εφαρμόστηκε για την κατασκευή πυκνών / κυψελοειδών κεραμικών τμημάτων σε διάφορα πεδία, που κυμαίνονται από τμήματα με πολύπλοκες δομές, όπως καλούπια χύτευσης με ενσωματωμένο πυρήνα, μικροηλεκτρονικά εξαρτήματα όπως αισθητήρες και φωτονικοί κρύσταλλοι, βιοϊατρικά εμφυτεύματα όπως τα ικριώματα των οστών και τα οδοντιατρικά εξαρτήματα.



Εικόνα 15: Εξειδικευμένα κεραμικά εξαρτήματα, κατασκευασμένα με τη μέθοδο τρισδιάστατης εκτύπωσης SLA: (a) πορώδες βιοκεραμικό ικρίωμα, (b) φωτονικοί κρύσταλλοι, (c) κούφια λεπίδα τουρμπίνας, (d) στροφείο, (e)-(f) καλούπια για investment casting.

[31]

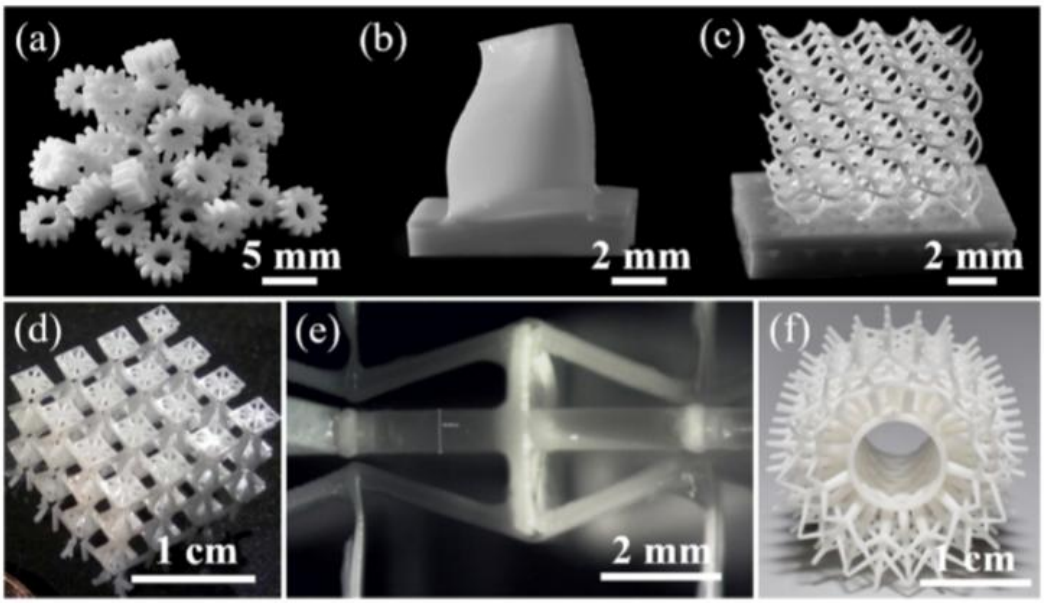
5.5.1.2. Digital light processing (DLP):

Η τεχνική του digital light processing ή αλλιώς digital light projection (DLP) είναι στην πραγματικότητα μια τεχνική SLA με ορισμένες παραλλαγές. Στην μέθοδο αυτή, μια πηγή φωτός προσκρούει σε έναν φραγμό (μάσκα) που φέρει πάνω του ένα μοτίβο, προκειμένου μια ολοκληρωμένη εικόνα να μεταφερθεί στην επιφάνεια του φωτοπολυμεριζόμενου υγρού. Η αρχική ιδέα προτάθηκε για πρώτη φορά από τους Nakamoto και Yamaguchi το 1996 χρησιμοποιώντας φυσικούς φραγμούς. [40] Αναπτύχθηκε περαιτέρω και βελτιώθηκε από τους Bertsch et al. το 1997 με τη χρήση οθόνης υγρών κρυστάλλων (LCD) ως εν δυνάμει γεννήτρια φραγμών. [41]

Από το 2001, έχει σημειωθεί πρόοδος με την αντικατάσταση των LCD με ψηφιακές μικροσκοπικές συσκευές (DMDs) από την TEXAS INSTRUMENTS λόγω του ανταγωνιστικού συντελεστή πληρότητας και της ανακλαστικότητας, με αποτέλεσμα την υψηλότερη ανάλυση και αντίθεση στην οθόνη φωτός. Ένα DMD είναι ένα τσιπ που αποτελείται από μια ορθογώνια σειρά από αρκετές εκατοντάδες χιλιάδες μικροσκοπικά κάτοπτρα που αντιστοιχούν στα pixels της εικόνας που πρόκειται να εμφανιστεί.

Η εξαιρετικά γρήγορη εναλλαγή φωτός και η ολοκληρωμένη προβολή επιτρέπουν τη δραστική μείωση του χρόνου 3D εκτύπωσης της μεθόδου DLP, καθώς είναι πολύ πιο γρήγορη από την μέθοδο SLA. Επιπλέον, μπορεί να επιτευχθεί πολύ καλή ανάλυση χαρακτηριστικών, ακόμα και στην τάξη του μικρομέτρου.[31]

Η χρήση της τεχνικής DLP ως εργαλείου εκτύπωσης 3D στην κατασκευή κεραμικών έχει διερευνηθεί ευρέως. Μια ερευνητική ομάδα στο Πανεπιστήμιο Τεχνολογίας της Βιέννης εφάρμοσε την τεχνολογία DLP για την τρισδιάστατη εκτύπωση κεραμικών και ονόμασε την παραλλαγή αυτή Lithography-based ceramic manufacturing (LCM). Η τρισδιάστατη εκτύπωση κεραμικών υλικών με την μέθοδο LCM χρησιμοποιείται ιδιαίτερα για την παρασκευή κυψελοειδών κεραμικών δομών με πολύ λεπτομερή χαρακτηριστικά, όπως υποστηρίγματα καταλυτών κηρήθρας και εναλλάκτες θερμότητας. [31]



Εικόνα 16: Εξαρτήματα πυροσυσσωματωμένης αλουμίνας που κατασκευάζονται με την τεχνική LCM: α) οδοντωτοί τροχοί, β) πτερύγια στροβίλων, γ) κυτταρικοί κύβοι, δ) βοηθητική δομή με μικρομετρικές λεπτομέρειες, ε) λεπτομερή χαρακτηριστικά του unit cell, (στ) εναλλάκτης θερμότητας σε σχήμα σωλήνα με σύνθετες δομές 3D.

[31]

5.5.1.3. Inkjet printing (IJP):

Το IJP είναι μια πολύ γνωστή μέθοδος για τη δημιουργία δισδιάστατου ψηφιακού κειμένου και εικόνας με την εξαγωγή υλικών υγρής φάσης (μελάνης) σε μορφή σταγονιδίων μέσω ακροφυσίων εκτύπωσης σε χαρτί, πλαστικό ή άλλα υποστρώματα.[44] Η τεχνολογία IJP αναπτύχθηκε για πρώτη φορά στη δεκαετία του 1950 και η εμπορευματοποίησή της, με τη βοήθεια υπολογιστή πραγματοποιήθηκε μόλις μετά τη δεκαετία του 1970.[45]

Το IJP μπορεί να λειτουργήσει με έναν από τους δύο τρόπους: συνεχής ή drop-on-demand (DOD) [46]. Ο τρόπος DOD προτιμάται στην τρισδιάστατη εκτύπωση λόγω της υψηλότερης ακρίβειας τοποθέτησης και του μικρότερου μεγέθους σταγονιδίων και μπορεί να πραγματοποιηθεί με συμπίεση μελάνης είτε μέσω θερμικής διέγερσης είτε μέσω πιεζοηλεκτρισμού.[31]

Τα τελευταία χρόνια έχει σημειωθεί μεγάλη πρόοδος όσον αφορά στη μετατροπή της τεχνικής IJP σε μια ευέλικτη διαδικασία τρισδιάστατης εκτύπωσης πολυστρωματικών αντικειμένων. Έχει υπάρξει ένα αυξανόμενο ενδιαφέρον για το IJP κεραμικών μελανιών, όπου τα κεραμικά σωματίδια είναι καλά διασκορπισμένα εντός ενός υγρού διαλύτη, γεγονός που συνεπάγεται την άμεση και επιλεκτική εναπόθεσή τους επί ενός υποστρώματος μέσω μιας κεφαλής εκτύπωσης. Η υψηλή ακρίβεια τοποθέτησης των σταγονιδίων, με τη βοήθεια υπολογιστή, επιτρέπει μία εξελικτική πορεία κατασκευής από ένα σημείο στο τελικό προϊόν (a point-line-layer-part building). Μια στερεή κεραμική φάση μπορεί να δημιουργηθεί μετά την κατάλληλη ξήρανση και πυροσυσσωμάτωση του τυπωμένου υλικού.[31]

Η απόδοση του IJP κεραμικών υλικών, εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τους κρίσιμους παράγοντες της σύνθεσης των κεραμικών κόνεων και μελάνης, καθώς και από τις ιδιότητές τους. Ιδιαίτερα από τα ρεολογικά χαρακτηριστικά όπως η διασπορά, η σταθερότητα, το ιξώδες και η επιφανειακή τάση. Επιπλέον, πρέπει να διατηρείται μια μέτρια τιμή pH για να αποφευχθεί πιθανή διάβρωση του συστήματος εκτόξευσης (ακροφύσιο) από την κεραμική μελάνη.[31]

Μια άλλη σημαντική ανησυχία για το IJP κεραμικών υλικών είναι το φαινόμενο coffee stain που μπορεί να συμβεί κατά την διάρκεια της ξήρανσης των εκτυπωμένων αντικειμένων [47]. Το αποτέλεσμα αυτό εκδηλώνεται ως ο διαχωρισμός των στερεών σωματιδίων από το κέντρο στο άκρο του εκτυπωμένου εξαρτήματος, πάνω στο υπόστρωμα και προκαλείται από τη μεταφορική μακροσκοπική ροή στη γραμμή επαφής αντικειμένου και υποστρώματος. Αυτό το πρόβλημα μπορεί να οδηγήσει σε ελαττώματα και αστοχίες του εκτυπωμένου αντικειμένου και παρατηρείται κυρίως για μελάνια με μικρά κλάσματα όγκου στερεού.[48]

Συνολικά, το IJP είναι μια ευέλικτη τεχνική 3D εκτύπωσης για την εκτύπωση μικρών κεραμικών μερών, αν και με περιορισμένη ευελιξία στον σύνθετο σχεδιασμό δομών, όπως η αδυναμία εκτύπωσης προεξοχών ή κοίλων κατασκευών λόγω δυσκολιών στην προετοιμασία υποστηριγμάτων (supports). Ωστόσο, τα πλεονεκτήματα του χαμηλού κόστους, της απλής επεξεργασίας και ποικιλίας στην επιλογή των υλικών έχουν προωθήσει σημαντικά την εφαρμογή της παραπάνω τεχνικής στην κατασκευή προηγμένων κεραμικών, ιδιαίτερα στους τομείς της μικροηλεκτρονικής και των ενεργειακών συσκευών.[31]

5.5.1.4. Direct ink writing (DIW):

Το DIW, γνωστό και ως robocasting (RC), κατατέθηκε για πρώτη φορά ως δίπλωμα ευρεσιτεχνίας από τον Cesarano και τους συνεργάτες του στο Sandia National Laboratories το 1997 . Η τεχνική αναπτύχθηκε αρχικά για την επεξεργασία συμπυκνωμένων υλικών όπως κεραμικοί πολφοί με μικρή περιεκτικότητα σε οργανικά. Στην πραγματικότητα, μερικοί , λανθασμένα θεωρούν το DIW ως μια ευρεία περιγραφή ενός συνόλου τεχνολογιών 3D εκτύπωσης που χρησιμοποιούν μελάνι (είτε σε μορφή σταγονιδίων είτε πάστας) για να δημιουργήσουν τις σχεδιαζόμενες δομές. [49]

Σε αυτήν την ανασκόπηση, προκειμένου να υπάρξει μια λεπτομερής κατανόηση της τεχνικής, η περιγραφή του DIW επικεντρώνεται στη μέθοδο εξώθησης χρησιμοποιώντας ένα νήμα (filament) πάστας υψηλού ιξώδους (ανάλογο με συμβατικό μελάνι εκτύπωσης της μεθόδου inkjet) σε θερμοκρασία δωματίου, παραμένοντας, έτσι, στην αρχική ιδέα της μεθόδου. Η εναπόθεση πραγματοποιείται με την εξώθηση του υλικού μέσω ακροφυσίων των οποίων το άνοιγμα απαιτείται να είναι πολύ μεγαλύτερο από εκείνα των ακροφυσίων IJP λόγω του υψηλότερου ιξώδους της χρησιμοποιούμενης πάστας. Τα αντικείμενα εκτυπώνονται, από κάτω προς τα επάνω, με την κατάλληλη μετακίνηση των ακροφυσίων, προκειμένου να “γράφουν” το απαραίτητο σχήμα σε στρώσεις μέχρις ότου ολοκληρωθεί το επιθυμητό αντικείμενο. Στην συνέχεια το εκτυπωμένο αντικείμενο αποκολλάται και υποβάλλεται σε σύντηξη προκειμένου να αφαιρεθούν τα οργανικά.[31]

Το DIW καθιστά δυνατή μια φθηνότερη και ταχύτερη διαδικασία κατασκευής σε σύγκριση με τις τεχνικές εκτύπωσης 3D με φωτοκατασκευή (photocuring). Η χρήση ημι-υδατικών παστών επιτρέπει τη συγκράτηση του σχήματος λόγω του μεγαλύτερου στερεού φορτίου και των ελαστικών ιδιοτήτων του ιξώδους. Ως εκ τούτου, η μέθοδος DIW είναι σε θέση να εκτυπώνει ανεξάρτητες κατασκευές και αντικείμενα, χωρίς την ανάγκη υποστηριγμάτων, κάτι που δεν είναι δυνατό με άλλες τεχνικές τρισδιάστατης εκτύπωσης.[50]

Η παραπάνω μέθοδος τρισδιάστατης εκτύπωσης, βρίσκει εφαρμογή σε διάφορους τομείς της ιατρικής , καθώς καθιστά γρήγορη και εφικτή την κατασκευή τεχνητών ανθρώπινων μελών, μέσω της 3D εκτύπωσης βιοκεραμικών υλικών.[51-53]

Επιπλέον, η μέθοδος DIW είναι κατάλληλη για την κατασκευή εξατομικευμένων κεραμικών κατασκευών με υψηλό πορώδες, που διαθέτουν περιοδικά χαρακτηριστικά, με ελάχιστη ή μηδενική ανάλυση επιφάνειας. Υπό αυτή την έννοια, η κατασκευή πυκνών κεραμικών εξαρτημάτων, είναι δύσκολο να επιτευχθεί με την χρήση του DIW, περιορίζοντας τις

εφαρμογές της μεθόδου.[31]

5.5.2. Τεχνολογίες κόνεως (powder-based technologies):

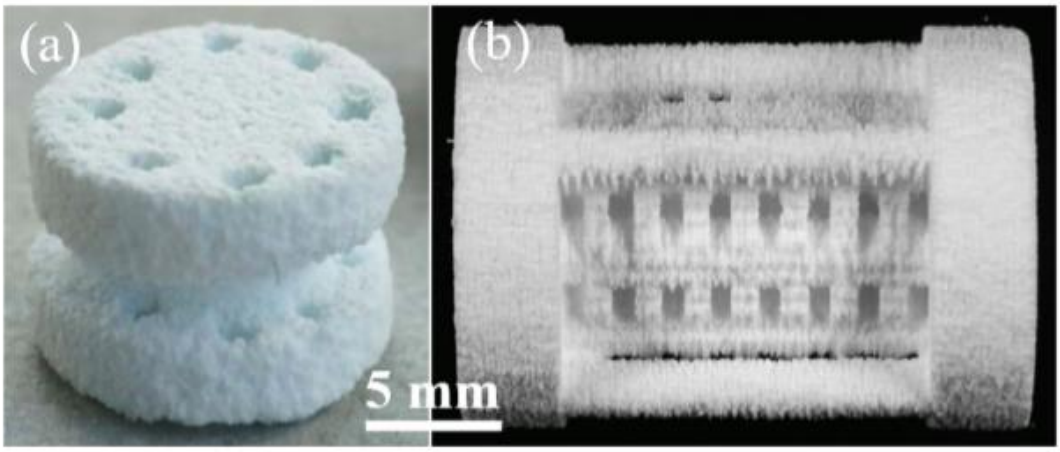
Οι τεχνολογίες τρισδιάστατης εκτύπωσης κεραμικών κόνεων, χρησιμοποιούν κυρίως κλίνες σκόνης που περιέχουν κεραμικά σωματίδια ως υλικά τροφοδοσίας. Τα κεραμικά σωματίδια συνδέονται είτε με διασπορά υγρών συνδετικών ουσιών είτε με σύντηξη σκόνης χρησιμοποιώντας θερμική ενέργεια που παρέχεται από δέσμη λέιζερ. Σε αυτή την ενότητα, θα αναφερθούν τρεις τύποι τεχνικών 3D εκτύπωσης με βάση την σκόνη, συγκεκριμένα η μέθοδος Three -Dimensional Printing (3DP), το Selective laser Sintering (SLS) και το Selective laser Melting (SLM). Η πρώτη τεχνική χρησιμοποιεί την διασπορά σταγονιδίων συνδετικού υλικού, ενώ οι τελευταίες δύο χρησιμοποιούν την ενέργεια από τις ακτίνες λέιζερ για την επιλεκτική συγκόλληση / τήξη των κεραμικών κόνεων.[31]

5.5.2.1. Three-Dimensional Printing (3DP):

Παρόλο που η τεχνική 3DP μπορεί να θεωρηθεί, έμμεσα, ως μια παραλλαγή του ink jet printing, το ιδιαίτερο χαρακτηριστικό της μεθόδου είναι η χρήση κλίνης κόνεως, για αυτό και το 3DP ταξινομείται ως τεχνολογία τρισδιάστατης εκτύπωσης κόνεως. Στη διαδικασία του 3DP, το οργανικό συνδετικό διάλυμα σε μορφή σταγονιδίων ψεκάζεται μέσω κεφαλών εκτύπωσης σε επιλεγμένες περιοχές μιας επιφάνειας κλίνης κόνεως. Στερεά στρώματα σχηματίζονται με την στερεοποίηση του συνδετικού υγρού, το οποίο περικλείει τη σκόνη. Ένα νέο στρώμα σκόνης τροφοδοτείται στη συνέχεια και απλώνεται πάνω στο προηγούμενο στρώμα για να επαναλάβει τη διαδικασία κατασκευής μέχρι να σχηματιστεί το επιθυμητό αντικείμενο. Μετά το τέλος της διαδικασίας εκτύπωσης, η μη συσσωματωμένη σκόνη αφαιρείται για να αποκαλυφθεί το τελικό αποτέλεσμα.[31]

Η σκόνη μπορεί να εναποτεθεί στην κλίνη του εκτυπωτή, είτε σε ξηρή είτε σε υγρή κατάσταση (σε υγρό μέσο). Ωστόσο, η περιεκτικότητα σε υγρά πρέπει να εξατμιστεί πριν από την προσθήκη των σταγονιδίων του συνδετικού υλικού. Τα επιθυμητά χαρακτηριστικά, όπως οι κατάλληλες ρεολογικές ιδιότητες, πρέπει να πληρούνται προκειμένου το διάλυμα συνδετικού υλικού να εκτοξευθεί με επιτυχία μέσω των ακροφυσίων εκτύπωσης. Η πυροσυσσωμάτωση είναι απαραίτητη για την απομάκρυνση του οργανικού συνδετικού υλικού έτσι ώστε να μπορούν να ληφθούν οι επιθυμητές μηχανικές ιδιότητες. Αυτή η διαδικασία επεξεργασίας μετα την μορφοποίηση προκαλεί συρρίκνωση του εξαρτήματος ανάλογα με το ποσοστό του συνδετικού υλικού που υπάρχει σε αυτό.[54]

Γενικά, τα πλεονεκτήματα του 3DP βρίσκονται στην υψηλή ευελιξία του γεωμετρικού σχεδιασμού χωρίς την προσθήκη υποστηριγμάτων. Η μέθοδος είναι ιδανική για την κατασκευή πορωδών κεραμικών εξαρτημάτων. Το πορώδες των εξαρτημάτων που κατασκευάζονται με 3DP είναι πολύ μεγαλύτερο σε σύγκριση με άλλες μεθόδους προσθετικής κατασκευής όπως το SLS και το SLM [55]. Αν και τα πορώδη χαρακτηριστικά είναι πλεονεκτικά σε εφαρμογές ικριωμάτων, παραμένουν ανεπιθύμητα για εφαρμογές κεραμικών υψηλής απόδοσης, τα οποία είναι ως επί το πλείστον πολύ πυκνά. Ωστόσο, οι περιορισμοί στην εφαρμογή του 3DP στην επεξεργασία προηγμένων κεραμικών υλικών προκύπτουν καθώς τα μειονεκτήματα αυτής της τεχνικής, ιδιαίτερα η κατώτερη ποιότητα της τελικής επιφάνειας, η πυκνότητα και η μηχανική απόδοση, απαιτούν επιπλέον επεξεργασία, συμπεριλαμβανομένης της διήθησης και της ισοστατικής πίεσης για περαιτέρω βελτίωση της ποιότητας.[31]



Εικόνα 17: Ικριώματα κατασκευασμένα από 3DP με τη χρήση βιοσυμβατών υλικών: (α) HA (b) CP, και τα δύο παρουσιάζουν χαρακτηριστικά τραχιάς ανάλυσης.

[31]

5.5.2.2. Selective Laser Sintering (SLS):

Στην μέθοδο SLS, χρησιμοποιείται ακτινοβολία λέιζερ υψηλής ισχύος για την επιλεκτική ακτινοβόληση της επιφάνειας της κλίνης κόνεως. Στη συνέχεια η σκόνη θερμαίνεται και πραγματοποιείται πυροσυσσωμάτωση για επιλεκτική ένωση των σωματιδίων της σκόνης. Μετά από αυτό, ένα νέο στρώμα σκόνης απλώνεται στην προηγούμενη επιφάνεια για την επόμενη φάση θέρμανσης και σύνδεσης. Με αυτόν τον τρόπο, η διαδικασία επαναλαμβάνεται σε στρώσεις μέχρι να κατασκευαστεί, πλήρως το τελικό τρισδιάστατο αντικείμενο. Ένα χαρακτηριστικό της μεθόδου είναι ότι δεν απαιτείται η κατασκευή υποστηριγμάτων για τα προεξέχοντα τμήματα του προς εκτύπωση εξαρτήματος, καθώς όση σκόνη δεν συσσωματώνεται, περικλείει το εξάρτημα σε όλη την διάρκεια της διαδικασίας εκτύπωσης και προσφέρει την απαραίτητη στήριξη.[31]

Η SLS μελετήθηκε εκτεταμένα για την επεξεργασία ενός μεγάλου φάσματος κονιοποιημένων υλικών, ξεκινώντας με κόνεις υλικών με χαμηλότερα σημεία τήξης, όπως πλαστικό και πολυμερή και αργότερα επεκτάθηκε σε μέταλλα και σύνθετες σκόνες με σχετικά υψηλότερα σημεία τήξης.[56-58]

Ως πυρίμαχα υλικά, τα κεραμικά έχουν γενικά πολύ υψηλά σημεία τήξης. Αν και ως πηγή θέρμανσης, ένα λέιζερ υψηλής ισχύος μπορεί να δημιουργήσει θερμοκρασίες αρκετά υψηλές ώστε να πυροδοτήσουν τη διαδικασία συμπύκνωσης, η οποία είναι μια διαδικασία που χαρακτηρίζεται από διάχυση σε στερεή κατάσταση και απαιτείται επαρκής χρόνος έκθεσης για την επίτευξη των επιθυμητών πυκνοτήτων. Ωστόσο αυτό παραμένει υπερβολικά δύσκολο και μη πρακτικό για την τοπική συμπύκνωση κεραμικής σκόνης, καθώς απαιτούνται μεγάλες ποσότητες ενέργειας. Επομένως, η μέθοδος SLS για κεραμικά υλικά αποτελεί μια πρόκληση, καθώς πρέπει να ληφθούν μέτρα για να μειωθεί η θερμοκρασία που χρησιμοποιείται για τη σύνδεση της σκόνης και έτσι να διευκολυνθεί η συμπύκνωση.

Μία αρκετά αποτελεσματική λύση είναι η επικάλυψη ή η ανάμιξη άλλων υλικών με χαμηλότερα σημεία τήξης / μαλάκυνσης που δρουν ως συνδέτες στην σκόνη της μήτρας. Με αυτόν τον τρόπο, η ακτίνα λέιζερ θερμαίνει την επιφάνεια της κλίνης σκόνης και τα συνδετικά υλικά τήκονται και σχηματίζουν μια υαλώδη φάση γύρω από τα κεραμικά σωματίδια, η οποία συμβάλει στην μεταξύ τους συγκόλληση. Ένα επιπλέον πλεονέκτημα είναι ότι αυτά τα υλικά είναι επίσης πιο ανθεκτικά στις διακυμάνσεις της θερμοκρασίας. Αξίζει να σημειωθεί ότι το συνδετικό υλικό μπορεί να είναι οργανικό ή ανόργανο.

Αφού ολοκληρωθεί η διαδικασία SLS, τα περιεχόμενα του οργανικού συνδετικού υλικού υποβάλλονται σε περαιτέρω αποσύνθεση και απομάκρυνση με πυρόλυση σε υψηλή θερμοκρασία σε φούρνο, έτσι ώστε να μπορούν να ληφθούν τα τελικά κεραμικά εξαρτήματα. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας SLS θα πρέπει να διατηρείται αδρανής ατμόσφαιρα για την πρόληψη πιθανής οξείδωσης των περιεχομένων του συνδετικού υλικού. Όσον αφορά τα ανόργανα συνδετικά υλικά, δεν μπορούν να απομακρυνθούν με πυρόλυση. Επομένως, τα συνδετικά παραμένουν στα τελικά εξαρτήματα ή αντιδρούν με την σκόνη της μήτρας για να σχηματίσουν μία δευτερεύουσα φάση.[31]

Δύο σημαντικά προβλήματα της μεθόδου SLS για τα κεραμικά υλικά είναι η υψηλή συρρίκνωση και το υψηλό πορώδες του τελικού προϊόντος. Η υψηλή συρρίκνωση δεν είναι εύκολο να αποφευχθεί. Ο παράγοντας αυτός μπορεί ίσως να αντισταθμισθεί με την προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας υλικού. Όσον αφορά στο υψηλό πορώδες, είναι γνωστό ότι τα δομικά κεραμικά πρέπει να είναι σχεδόν πλήρως πυκνά ώστε να επιτυγχάνεται η βέλτιστη μηχανική τους απόδοση. Για να μεγιστοποιηθεί η πυκνότητα των τελικών κεραμικών τμημάτων, μπορεί να χρησιμοποιηθεί διείσδυση ή ισοστατική συμπίεση μαζί με την SLS.

Συνοψίζοντας, μια μεγάλη ποικιλία υλικών μπορεί να χρησιμοποιηθεί με την τεχνική SLS, επιτρέποντας μια ολοκληρωμένη γκάμα εφαρμογών σε λειτουργικά και κατασκευαστικά κεραμικά. Επιπλέον, η διαδικασία κατασκευής χωρίς υποστηρίγματα της μεθόδου αυτής, επιτρέπει την πραγματοποίηση γεωμετρικά ελεγχόμενων σύνθετων κεραμικών εξαρτημάτων και εξαρτημάτων με υψηλό πορώδες. Αν και τα μειονεκτήματα της μεθόδου SLS για κεραμικά υλικά περιλαμβάνουν χαμηλή ανάλυση, κακό φινίρισμα επιφάνειας και πορώδη μικροδομή στα εκτυπωμένα εξαρτήματα, τα παραπάνω είναι αποδεκτά για τις περισσότερες εφαρμογές, ιδιαίτερα στην τομογραφική κατασκευή ικριωμάτων για σκοπούς βιοϊατρικής μηχανικής. Επιπλέον, θα πρέπει να ληφθούν υπόψη επιπρόσθετες διαδικασίες επεξεργασίας, όπως η διήθηση και η ισοστατική συμπίεση, ώστε να καταστεί δυνατή η κατασκευή δομικά ορθών μερών με επιθυμητή αντοχή και μικρή γεωμετρική παραμόρφωση.[31]

Εικόνα 18: Σύνθετα κεραμικά αντικείμενα κατασκευασμένα με SLS: (a) εξαρτήματαAl2O3 με την βοήθεια της οιονεί ισοστατικής πίεσης και της τελικής πυροσσυσωμάτωσης, (b) εξαρτήματα 3YSZ μετά από SLS και μετά από συνδυασμό θερμής ισοστατικής συμπίεσης (WIP) και τελικής πυροσσυσωμάτωσης.

[31]

5.5.2.3. Selective Laser Melting (SLM):

Η μέθοδος SLM, λειτουργεί με σχεδόν τον ίδιο τρόπο όπως και η SLS. Αποτελεί μια γρήγορη και οικονομική μέθοδο powder-bed fusion, η οποία χρησιμοποιεί πηγές λέιζερ με πολύ υψηλότερες πυκνότητες ενέργειας και δεν απαιτεί δευτερογενείς σκόνες συνδετικού υλικού. Έτσι, η SLM μπορεί να παράγει σχεδόν πλήρως πυκνά ομοιογενή εξαρτήματα χωρίς μεταγενέστερες επεξεργασίες λόγω της ικανότητάς της να τήκει πλήρως τη σκόνη, φέρνοντάς την στην υγρή φάση, διασφαλίζοντας την ταχεία συμπύκνωση αντί της θέρμανσης της σκόνης σε ένα συγκεκριμένο σημείο όπου τα σωματίδια τήκονται μερικώς και συγκολλούνται

όπως στην SLS. Η μέθοδος αυτή, αναπτύχθηκε αρχικά για την παραγωγή εξαρτημάτων από σκόνες μετάλλων και πρόσφατα επεκτάθηκε στα όλο και περισσότερο χρησιμοποιούμενα προηγμένα κράματα, ιδιαίτερα για την παραγωγή ελαφρών εξαρτημάτων για την αεροδιαστημική βιομηχανία.[59]

Η SLM είναι μία από τις ταχύτερα αναπτυσσόμενες τεχνικές 3D εκτύπωσης, ιδιαίτερα στον τομέα των μετάλλων. Αυτό οφείλεται κυρίως στην ικανότητά της να παράγει ισχυρά και ανθεκτικά μεταλλικά τμήματα σε μια διαδικασία ενός σταδίου, όπου το τελικό σχήμα και οι ιδιότητες των τμημάτων επιτυγχάνεται ταυτόχρονα.

Η εφαρμογή της SLM στις κεραμικές κόνεις, περιλαμβάνει την πλήρη τήξη της σκόνης με λέιζερ υψηλής ενεργειακής πυκνότητας, για τον σχηματισμό ενός στερεού τμήματος σε στρώσεις, χωρίς την προσθήκη συνδετικών υλικών, λόγω της πλήρους τήξης της σκόνης. Η μέθοδος αυτή δεν απαιτεί πυροσσυσωμάτωση μετά το τέλος της διαδικασίας της εκτύπωσης. Έτσι, σύνθετα τμήματα υψηλότερης καθαρότητας, πυκνότητας και αντοχής αναμένεται να παραχθούν σε λιγότερο χρόνο. Η SLM θεωρείται η μόνη διαδικασία τρισδιάστατης εκτύπωσης που προσφέρει τη δυνατότητα κατασκευής έτοιμων προς χρήση κεραμικών αντικειμένων με πλήρη πυκνότητα, υψηλή αντοχή και περίπλοκο σχήμα από κεραμικές κόνεις σε ένα μόνο βήμα. Η συνολική ποιότητα ενός κεραμικού εξαρτήματος που παράγεται από την SLM επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες, όπως τις ιδιότητες τροφοδοσίας, τις παραμέτρους κατασκευής, την θέση κατασκευής και τον προσανατολισμό, τις διεργασίες επεξεργασίας μετά την μορφοποίηση και τις φυσικές και χημικές ιδιότητες της αλληλεπίδρασης στη διαδικασία παραγωγής, συμπεριλαμβανομένης της αλληλεπίδρασης της ενεργειακής πηγής και του υλικού.[31]

Παρόλο που έχουν γίνει πολλές έρευνες σχετικά με την εφαρμογή της μεθόδου SLM στα κεραμικά υλικά, οι εφαρμογές των κεραμικών αντικειμένων που παράγονται από την SLM είναι ακόμη πολύ περιορισμένες. Αυτό οφείλεται κυρίως σε ελαττώματα όπως οι πορώδεις μικροδομές, οι ανώμαλες επιφάνειες και η χαμηλή ακρίβεια διαστάσεων. Ακόμα η πυκνότητα σε ένα μη πορώδες ισότροπο κεραμικό σώμα είναι δύσκολο να επιτευχθεί. Συνεπώς, πρέπει να καταβληθούν περαιτέρω προσπάθειες για να βελτιωθούν οι ιδιότητες των υλικών, η διαδικασία κατασκευής και η επεξεργασία μετά την μορφοποίηση, ώστε να επιτευχθεί η κατασκευή κεραμικών εξαρτημάτων με υψηλή ακρίβεια και πυκνότητα.[31]

5.5.3. Τεχνολογίες μάζας στερεού (Bulk solid-based technologies):

Οι τεχνολογίες τρισδιάστατης εκτύπωσης που ανήκουν σε αυτή την κατηγορία, χρησιμοποιούν νήματα (filaments) ή ελάσματα και φυλλάρια, κατασκευασμένα από το υλικό που απαιτείται κάθε φορά, για την παραγωγή του τελικού εξαρτήματος. Τα νήματα και τα ελάσματα, κατασκευάζονται με διάφορους τρόπους, ανάλογα με το υλικό από το οποίο αποτελούνται. Οι τεχνολογίες 3D εκτύπωσης που ανήκουν σε αυτήν την κατηγορία μεθόδων, συνήθως δίνουν ένα συμπαγές τελικό αποτέλεσμα με μεγαλύτερη πυκνότητα και σχετικά χαμηλό πορώδες.

5.5.3.1. Laminated object manufacturing (LOM):

Η μέθοδος LOM παρουσιάστηκε για πρώτη φορά από τον Kunieda το 1984, και στη συνέχεια αναπτύχθηκε περαιτέρω από την Helysis Corporation το 1986 και κυκλοφόρησε στο εμπόριο το 1991.[60,61] Αρχικά αναπτύχθηκε για την παραγωγή χάρτινων, πλαστικών και μεταλλικών εξαρτημάτων. Η διαδικασία που ακολουθείται στην μέθοδο LOM ξεκινάει με την κοπή λεπτών φύλλων υλικού με λέιζερ, σε διατομές που ορίζονται από ψηφιακά μοντέλα CAD (ελασματοποίηση). Στην συνέχεια, το κάθε φύλλο υλικού που κόβεται, προσκολλάται πάνω στο προηγούμενο, σχηματίζοντας στρώσεις, με σκοπό την ολοκλήρωση του τελικού

τρισδιάστατου αντικειμένου. Η ελασματοποίηση και η σύνδεση των στρωμάτων μπορεί να επιτυγχάνεται με θέρμανση σε πραγματικό χρόνο και μηχανική συμπίεση.[31]

Η εφαρμογή αυτής της τεχνικής στην κατασκευή κεραμικών παρουσιάστηκε για πρώτη φορά από τον Griffin και τους συνεργάτες του το 1994 και βασίστηκε σε φύλλα αλουμίνας από tape-casting και σε "green state" φύλλα ζιρκονίας. [62,63] Η συνεχής τροφοδοσία "green state" κεραμικών φύλλων μεγάλου μήκους στην πλατφόρμα εργασίας επιτρέπει την πλήρη αυτοματοποίηση της διαδικασίας. Το πλεονάζον υλικό που περιβάλλει τα κατασκευαζόμενα μέρη απομακρύνεται πριν από την ελασματοποίηση κάθε στρώματος. Μετά το τέλος της διαδικασίας, εξαρτήματα μεγάλης πυκνότητας μπορούν να ληφθούν μετά από περαιτέρω απομάκρυνση συνδετικού υλικού και σύντηξη σε υψηλές θερμοκρασίες.

Τα πλεονεκτήματα της τεχνικής αυτής είναι η εξάλειψη των παραμορφώσεων του υλικού ως αποτέλεσμα των χαμηλών θερμικών δυνάμεων που υπάρχουν στη διαδικασία κατασκευής.[64] Ωστόσο, τα κύρια μειονεκτήματα της LOM σχετίζονται άμεσα με μια τέτοια διαδικασία, καθώς η αποκόλληση, το διεπιφανειακό πορώδες και οι ανισότροπες ιδιότητες κατά μήκος των επίπεδων διευθύνσεων και της διεύθυνσης κατασκευής αποτελούν τα κοινά προβλήματα που συνδέονται με τις χαμηλές θερμικές δυνάμεις που υπάρχουν στην διαδικασία της LOM.[65,66,67]

Η χρήση του LOM είναι επίσης περιορισμένη, δεδομένου ότι μόνο τα ελασματοποιημένα φύλλα μπορούν να χρησιμοποιηθούν στη διαδικασία. Όπως και στις περισσότερες συμβατικές τεχνικές τρισδιάστατης εκτύπωσης, η κακή ποιότητα της επιφάνειας μπορεί να αποτελέσει ακόμα ένα σημαντικό μειονέκτημα της μεθόδου, ιδιαίτερα όταν πρόκειται για στρογγυλές επιφάνειες.[31]

Αν και η τεχνική LOM έχει την ικανότητα να παράγει εξαρτήματα με σύνθετες δομές, η εφαρμογή της στην κατασκευή κεραμικών έχει ως επί το πλείστον επικεντρωθεί σε πολύ απλές κατασκευές. Αυτό κυρίως οφείλεται στο γεγονός ότι τα τελευταία χρόνια η τεχνολογία των κεραμικών υλικών αναπτύσσεται ραγδαία. Η σύνθετη γεωμετρία των προηγμένων κεραμικών καθώς και η αυξανόμενη χρήση τους σε πολύ λεπτομερείς εφαρμογές μικρού μεγέθους, δυσχεραίνουν την ανάπτυξη και την χρήση της μεθόδου LOM για κεραμικά υλικά, καθώς η τελευταία εξειδικεύεται γενικότερα στην κατασκευή μεγαλύτερων αντικειμένων με πιο απλές γεωμετρίες και χαρακτηριστικά.

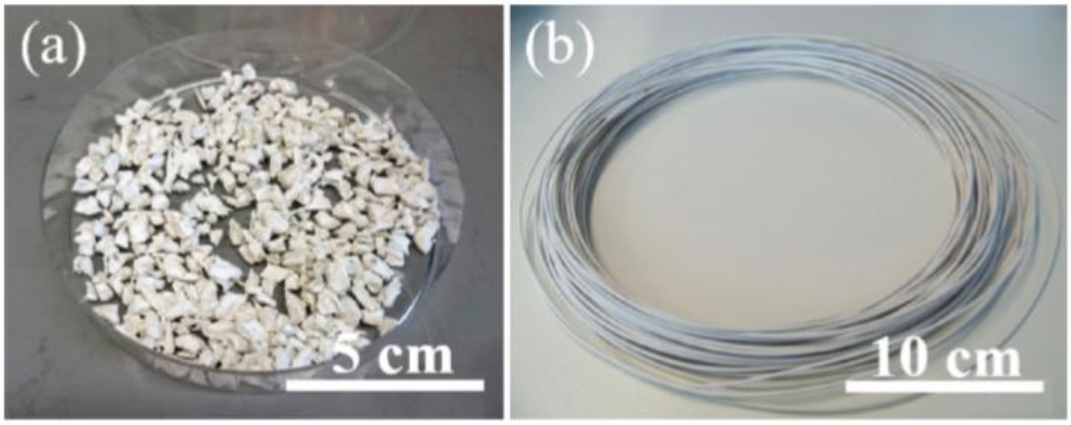
5.5.3.2. Fused deposition modelling (FDM):

Η μέθοδος FDM, επίσης γνωστή ως Fused deposition of ceramics (FDC), είναι μία από τις πιο συχνά χρησιμοποιούμενες τεχνικές εκτύπωσης 3D.

Σε μια διαδικασία FDM, το νήμα (filament) υλικού τροφοδοτείται συνεχώς και θερμαίνεται μέσα σε ένα κινούμενο ακροφύσιο σε θερμοκρασία ακριβώς πάνω από το σημείο τήξης του, έτσι ώστε να μπορεί εύκολα να εξωθηθεί μέσω του ακροφυσίου για να σχηματίσει στρώματα. Κατά την εξώθηση, το υλικό στερεοποιείται αμέσως επάνω από το προηγουμένως τυπωμένο στρώμα. Όπως και με άλλες τεχνολογίες 3D εκτύπωσης, η πλατφόρμα του εκτυπωτή χαμηλώνει έτσι ώστε να μπορεί να γίνει η εξώθηση του επόμενου στρώματος. Υποστηρίγματα μπορούν να κατασκευαστούν και να αφαιρεθούν μετά την ολοκλήρωση του τμήματος. Μετά την ολοκλήρωση της εκτύπωσης, το τυπωμένο κεραμικό εξάρτημα υποβάλλεται σε αφαίρεση συνδετικού υλικού και πυροσυσσωμάτωση για να επιτευχθεί αύξηση της πυκνότητάς του. [68]

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται στο FDM κυμαίνονται από πλαστικά υλικά μέχρι μέταλλα και κεραμικά. Είναι σαφές ότι τα κεραμικά, ως εύθραυστα και άκαμπτα υλικά, δεν μπορούν να διαμορφωθούν σε εύκαμπτα και περιελίξιμα σύρματα για να χρησιμοποιηθούν ως πρώτη ύλη. Ως αποτέλεσμα, για κεραμικά υλικά που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν σε FDM,

κατασκευάζονται σύνθετα σύρματα, τα οποία περιέχουν ένα πυκνό φορτίο κεραμικών σωματιδίων (έως 60vol%) σε συνδυασμό με θερμοπλαστικά συνδετικά υλικά.



Εικόνα 19: (a) Φωτογραφία της λειοτριβημένης πρώτης ύλης ABS-BT. (b) Σύνθετα filament ABS-BT.

[31]

Υπάρχουν διάφοροι παράγοντες σε σχέση με τις κεραμικές πρώτες ύλες που επηρεάζουν τη διαδικασία FDM, συμπεριλαμβανομένου του μεγέθους των κεραμικών σωματιδίων και την κατανομή σωματιδίων στα σύρματα, των αναλογιών και του ιξώδους των κεραμικού υλικού και συνδέτη και τέλος της ευκαμψίας των νηματίων.

Τα ιξώδη των συντηγμένων νημάτων θα πρέπει γενικά να κυμαίνονται από 10 έως 100 Pa.s και τα κεραμικά σωματίδια θα πρέπει να διασκορπίζονται καλά εντός των νημάτων, έτσι ώστε να επιτυγχάνεται μία συνεχής και σταθερή ροή. Η απαέρωση σε κενό και η φυγοκέντρηση μπορούν να εφαρμοστούν για την ελαχιστοποίηση της παγίδευσης αέρα στο μείγμα κεραμικών-συνδετικών υλικών.

Η γρήγορη στερεοποίηση είναι επιθυμητή, καθώς προλαμβάνει τη χαλάρωση των νημάτων όταν κατασκευάζονται εξαρτήματα χωρίς κατασκευές υποστήριξης, ιδιαίτερα σε πολύ πορώδη αντικείμενα.[65]

Παρόμοια με την περίπτωση του FDM για τα συμβατικά πλαστικά υλικά, στην FDM των κεραμικών υλικών, η ποιότητα των τυπωμένων μερών, όπως η ομοιογένεια, η τραχύτητα της επιφάνειας, η ακρίβεια διαστάσεων και οι μηχανικές ιδιότητες, εξαρτώνται επίσης πολύ από τις παραμέτρους διεργασίας, όπως το πάχος των στρωμάτων, ο προσανατολισμός της κατασκευής, η γωνία ράστερ, κλπ.

Μεταξύ των ιδιοτήτων που αναφέρθηκαν παραπάνω, η τραχύτητα της επιφάνειας είναι η κύρια ανησυχία για τα επεξεργασμένα αντικείμενα που παράγονται με την μέθοδο FDM. Το κύριο πρόβλημα είναι το staircase effect, το οποίο θεωρείται επίσης ως το κυριότερο μειονέκτημα της μεθόδου, καθώς μπορεί εύκολα να βρεθεί στα τυπωμένα κεραμικά αντικείμενα. Το φαινόμενο αυτό προκαθορίζεται από το μέγεθος του εξωθημένου νήματος και έχει ως αποτέλεσμα τον περιορισμένο έλεγχο στην κατεύθυνση του άξονα z [69].

Οι τρέχουσες κεραμικές εφαρμογές της μεθόδου FDM, περιορίζονται στην κατασκευή βιοκεραμικών ικριωμάτων και δομών φωτονικών δομών (lattice photonic bandgap structures). Ο λόγος για αυτό μπορεί να είναι ότι τα βιοϊατρικά συστατικά απαιτούν λιγότερη ακρίβεια.[31]

5.6. Προκλήσεις της τρισδιάστατης εκτύπωσης κεραμικών υλικών:

Αν και διαθέτει πολύ σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι άλλων τεχνολογιών, η τρισδιάστατη εκτύπωση κεραμικών αντιμετωπίζει και ορισμένες προκλήσεις. Τα μεγαλύτερα προβλήματα της 3D εκτύπωσης κεραμικών είναι : το είδος της πάστας, το κεραμικό χρώμα 3D εκτύπωσης και η αντοχή του κεραμικού προϊόντος.

5.6.1. Το είδος της πάστας:

Δεν είναι όλες οι κεραμικές πάστες κατάλληλες για χρήση σε τρισδιάστατους εκτυπωτές. Οι ίδιες οι πάστες αποτελούνται από κόκκους κεραμικής σκόνης που συνδέονται μεταξύ τους με την προσθήκη νερού ή κάποιου συνδετικού υλικού προκειμένου να αυξηθεί η θιξοτροπία. Το γεγονός αυτό έχει μεγάλη επίπτωση στην τελική σταθερότητα και συνεκτικότητα της πάστας. Χρήση μη κατάλληλων υλικών μπορεί να οδηγήσει στην αστοχία και κατάρρευση μεγάλων τελικών προϊόντων.[24]

5.6.2. Το κεραμικό χρώμα 3D εκτύπωσης:

Τα κεραμικά έγχρωμα μελάνια που χρησιμοποιούνται σήμερα είναι αρκετά περιορισμένα. Για την παραγωγή πιο πλούσιων και ρεαλιστικών χρωμάτων θα πρέπει να πραγματοποιηθούν περισσότερες και πιο εντατικές μελέτες στον τομέα της κεραμικής μελάνης.[24]

5.6.3. Η αντοχή των κεραμικών προϊόντων:

Η αντοχή ενός κεραμικού εξαρτήματος καθορίζεται από το μεγαλύτερο ελάττωμά του. Ένα κεραμικό μπορεί να θεωρηθεί ως μια αλυσίδα στην οποία κάθε στοιχειώδης όγκος με ένα ελάττωμα αντιστοιχεί σε έναν κρίκο στην αλυσίδα και το στοιχείο όγκου με το κρίσιμο ελάττωμα είναι ο ασθενέστερος κρίκος.

5.6.3.1. Ρωγμές:

Για ορισμένες διεργασίες Additive Manufacturing, που παράγουν κεραμικά εξαρτήματα, οι ρωγμές εξακολουθούν να είναι οι πιο κρίσιμες ατέλειες που θέτουν σε κίνδυνο τη μηχανική αντοχή. Κατά τη διάρκεια διαδικασιών όπως το direct energy deposition και το powder bed fusion ενός σταδίου(SLM) οι θερμικές ρωγμές προκαλούνται, συνήθως, από θερμικά σοκ που εισάγονται από τη θέρμανση λέιζερ. Ο Wilkes και ο Hagedorn απέδειξαν ότι η προθέρμανση της κεραμικής σκόνης πριν από την ακτινοβόληση με λέιζερ, αποτελεί μια λύση προκειμένου να ξεπεραστούν αυτές οι ρωγμές κατά τη διάρκεια της διαδικασίας powder bed fusion, ενός σταδίου.[70,71]

Κατά τη διάρκεια διαδικασιών πολλαπλών σταδίων, ρωγμές γενικά προκαλούνται κατά τη διάρκεια των διεργασιών μετά την μορφοποίηση και κυρίως κατά τις διεργασίες του κλιβάνου. Σε αυτό το πλαίσιο, ειδικά το βήμα απομάκρυνσης των συνδετικών πολυμερών, πρέπει να είναι καλά ελεγχόμενο.[72]

5.6.3.2. Πορώδες:

Εκτός από τα μη δομικά κεραμικά μέρη όπου η αντοχή του τμήματος δεν αποτελεί μείζον ζήτημα, το πορώδες μπορεί να θεωρηθεί ως το δεύτερο μεγαλύτερο σφάλμα. Οι πόροι γενικά εισάγονται στο κεραμικό εξάρτημα λόγω της φύσης της διαδικασίας της Προσθετικής κατασκευής. Οι διεργασίες AM που χρησιμοποιούν συμβατικά συστήματα εναπόθεσης για την κατανομή συσσωματωμάτων ξηρής σκόνης στην πλατφόρμα του εκτυπωτή, γενικά οδηγούν σε παραγωγή κεραμικών χαμηλής πυκνότητας.

Οι πόροι ανάμεσα στα συσσωματώματα (inter-agglomerate pores), οι οποίοι βρίσκονταν στην πλατφόρμα μετά την εναπόθεση της σκόνης, παραμένουν στο τελικό προϊόν μετά την πυροσυσσωμάτωση του σε κλίβανο. Ως αποτέλεσμα, η σχετική πυκνότητα των κεραμικών

μερών δεν μπορεί να υπερβεί το 80%.[73]

Γενικά, οι πόροι μεταξύ των συσσωματωμάτων θα μπορούσαν να μειωθούν / εξαλειφθούν εφαρμόζοντας βελτιστοποιημένες στρατηγικές επεξεργασίας κατά τη διάρκεια της εκτύπωσης, ή επιπλέον βήματα μετά το τέλος της διαδικασίας, με σκοπό την αύξηση της πυκνότητας των κεραμικών εξαρτημάτων.[73]

5.6.3.3. Άλλες αστοχίες:

Οι διεργασίες που βασίζονται στην εξώθηση, παρουσιάζουν συγκεκριμένα ελαττώματα που προκύπτουν από τη χρήση νημάτων(filaments). Ωστόσο, η βελτιστοποίηση των παραμέτρων επεξεργασίας είχε ως αποτέλεσμα τα εκτυπωμένα προϊόντα να φτάσουν σχεδόν στις ίδιες ιδιότητες (αντοχή, πυκνότητα) με τα συμβατικά παραγόμενα κεραμικά αντικείμενα.[74]

Από τα παραπάνω, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι τα κεραμικά εξαρτήματα που δεν έχουν ρωγμές ή μεγάλους πόρους, έχουν μηχανικές ιδιότητες κοντά σε αυτές των συμβατικών κεραμικών. Όπως αναφέρεται παραπάνω, αυτό μπορεί να πραγματοποιηθεί βελτιστοποιώντας τις παραμέτρους της διεργασίας του AM ή πραγματοποιώντας επιπλέον στάδια συμπύκνωσης (π.χ. διήθηση) μετά το πέρας της διαδικασίας.

5.7. Μελλοντική χρήση και εξέλιξη:

Δεν υπάρχει αμφιβολία ότι η εξέλιξη του Additive Manufacturing κεραμικών υλικών είναι γεγονός. Όμως, όπως όλες οι άλλες τεχνικές 3D εκτύπωσης υιοθετείται με διαφορετικούς τρόπους σε κάθε κλάδο. Ακριβώς όπως η 3D εκτύπωση των μετάλλων έχει βρει ιδιαίτερη αποδοχή στην αεροδιαστημική ή την αυτοκινητοβιομηχανία, η τρισδιάστατη εκτύπωση κεραμικών πρέπει να βρει τη θέση της. Διάφοροι κατασκευαστές που χρησιμοποιούν την τρισδιάστατη εκτύπωση κεραμικών υλικών, υπολογίζουν ότι θα χρειαστούν περίπου 10 χρόνια για να επιτευχθεί η ωρίμανση και η πλήρης ένταξη της μεθόδου στη βιομηχανία.

Η ανάπτυξη των κεραμικών υλικών παίζει καθοριστικό ρόλο, καθώς η δημιουργία νέων υλικών θα κινήσει το ενδιαφέρον πολλών βιομηχανικών κλάδων και θα οδηγήσει σε μια ευρύτερη αλλά και γρηγορότερη εισαγωγή της τρισδιάστατης εκτύπωσης κεραμικών στην βιομηχανία.[21]

6. Ζιρκονία:

6.1. Γενικά Στοιχεία:

Η ζιρκονία (διοξείδιο του ζιρκονίου - ZrO2) ανακαλύφθηκε από τον Γερμανό χημικό Martin Heinrich Klaproth το 1789 (75). Τα κυριότερα ορυκτά του ζιρκονίου είναι το ζιρκόν (ZrSiO4) (Εικόνα 6.1) και ο μπαντελεΐτης (ZrO2). Η παγκόσμια παραγωγή ζιρκόν είναι πάνω από 900.000 τόνοι με την παραγωγή ζιρκονίου να κυμαίνεται στους 7000 τόνους (76). Η βασική μέθοδος βιομηχανικής παρασκευής ζιρκονίου είναι η μέθοδος Kroll, ενώ εξαιρετικής καθαρότητας ζιρκόνιο λαμβάνεται με τη μέθοδο Van Arkel (77).

Εικόνα 20: Ορυκτό Ζιρκόν.

[78]

Το ζιρκόνιο περιέχει ίχνη από HfO2 (~2%), Al2O3 (<0.5%), Fe2O3 (<0.1%) και TiO2 (<0.1%). Ωστόσο, το ζιρκόν περιέχει και ίχνη ουρανίου και θορίου με αποτέλεσμα να είναι ελαφρά ραδιενεργό. Η ραδιενέργεια πάντως που υπάρχει στο ζιρκόνιο και στο ZrO2 που παρασκευάζεται από αυτό, είναι μέσα στα επιτρεπτά όρια που επιβάλλει η νομοθεσία. Αντιθέτως το ορυκτό του μπαντελεΐτη εμφανίζει ραδιενέργεια έξω από τα όρια ασφάλειας και συνεπώς δεν χρησιμοποιείται στην παραγωγή ζιρκονίας.[13]

Τα κεραμικά ζιρκονίας χαρακτηρίζονται από συνδυασμό υψηλών αντοχών, υψηλή πυριμαχικότητα και σχετική χημική αδράνεια, γεγονός το οποίο καθιστά ιδανική την χρήση τους σε δυσμενείς συνθήκες υπό ισχυρά μηχανικά φορτία. Χαρακτηριστικά παραδείγματα εφαρμογών τους είναι η αντιδιαβρωτική επένδυση εξαρτημάτων κινητήρων αυτοκινήτων, εργαλεία για επεξεργασία υλικών που κόβονται δύσκολα, αισθητήρες οξυγόνου, κυψέλες καυσίμων και οι μεταλλουργικές καθώς και χημικές βιομηχανίες υψηλής θερμοκρασίας, όπως η βιομηχανία πυριμάχων. [13,14]

Το 1969 γίνεται για πρώτη φορά αναφορά στη χρήση της ζιρκονίας, στην ορθοπεδική, ως υλικό αντικατάστασης της κεφαλής του ισχίου. Στη συνέχεια βρίσκει εφαρμογές στην ορθοπεδική, και τα τελευταία χρόνια στην οδοντιατρική. [14]

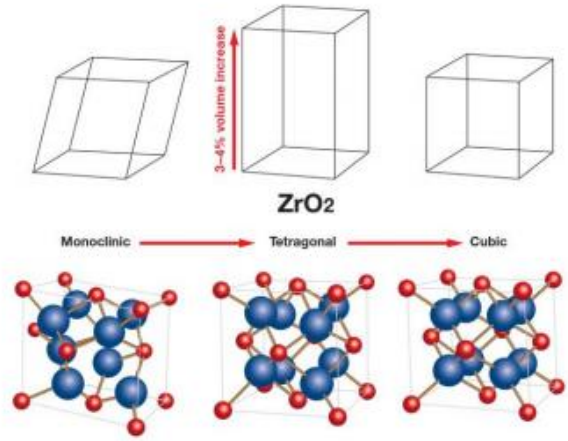
6.2. Δομή και Ιδιότητες Ζιρκονίας:

Η πολύπλοκη κρυσταλλογραφική δομή της ζιρκονίας διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στις προκλήσεις που εμφανίζονται για την ανάπτυξη λειτουργικών προϊόντων του υλικού αυτού.
Η ζιρκονία έχει σημείο τήξης τους 2680°C και κρυσταλλώνεται σε τρία διαφορετικά κρυσταλλογραφικά συστήματα:

Κυβική δομή (c-phase): Σε θερμοκρασίες μεταξύ 2370 - 2680 °C.

Τετραγωνική δομή (t-phase): Σε θερμοκρασίες μεταξύ 1150 - 2370 °C.

Δομή στο μονοκλινές σύστημα (m-phase): Σε θερμοκρασίες χαμηλότερη των 1150 °C. [13]



Εικόνα 21: Συστήματα κρυστάλλωσης της ζιρκονίας.

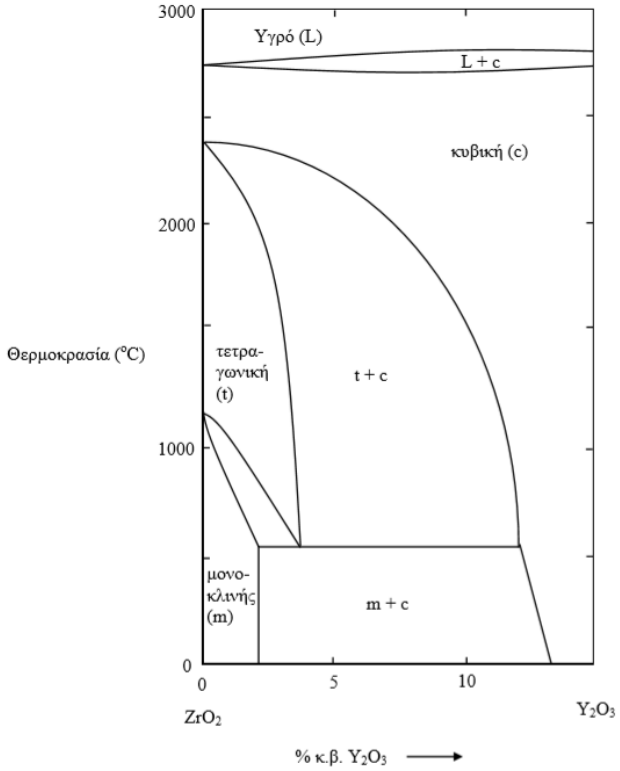
[13]

Ο μαρτενσιτικός μετασχηματισμός από τετραγωνική σε μονοκλινή δομή, οδηγεί σε αύξηση του όγκου της ζιρκονίας κατά 3-5%. Η διόγκωση αυτή, προκαλεί την ανάπτυξη ρωγμών στη μάζα του υλικού, καθιστώντας την κατασκευή κεραμικών αντικειμένων από καθαρή ζιρκονία αδύνατη.
Σταθεροποίηση της δομής επιτυγχάνεται με την προσθήκη οξειδίων (stabilizing oxides) όπως MgO, CaO και Y2O3, τα οποία δημιουργούν στερεό διάλυμα με τη ζιρκονία, αποτρέποντας το μετασχηματισμό και συνεπώς τη ρωγμάτωση του κεραμικού. [13]

Η ενσωμάτωση των ιόντων Y, Ce, Mg που δρουν ως τροποποιητές αντικαθιστώντας το Zr +4, έχει σαν αποτέλεσμα τη διατήρηση των κενών O (oxygen vacancies) στο κρυσταλλικό πλέγμα. Με αυτόν τον τρόπο διατηρείται η ισορροπία του ηλεκτρικού φορτίου, γεγονός που οδηγεί στην σταθεροποίηση της τετραγωνικής (t-phase) και της κυβικής (c-phase) κρυσταλλικής δομής. [79]

Η προσθήκη τροποποιητών έχει πολύ σημαντικές συνέπειες όχι μόνο για τις μηχανικές ιδιότητες του υλικού, αλλά και τις ηλεκτρικές. Συγκεκριμένα, η ύττρια Y2O3 (ιόντα υττρίου Y3+) έχει μεγάλο εύρος διαλυτότητας στη ζιρκονία και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να σταθεροποιήσει τόσο την τετραγωνική όσο και την κυβική δομή.
Για να διατηρείται η ισορροπία του ηλεκτρικού φορτίου, πρέπει να δημιουργείται μία κενή

θέση οξυγόνου για κάθε δύο κατιόντα που προστίθενται στη δομή. Αυτό οδηγεί σε μεγάλες αυξήσεις στην ιοντική αγωγιμότητα. [80] Παράλληλα, η προσθήκη ύττριας ελαττώνει τη θερμοκρασία στην οποία συμβαίνει ο μετασχηματισμός της τετραγωνικής φάσης προς τη μονοκλινή.[81]



Εικόνα 22: Διάγραμμα φάσεων του συστήματος ZrO2-Y2O3.

[13]

Η σταθεροποίηση κυβικής η τετραγωνικής δομής απαιτεί διαφορετικές συγκεντρώσεις προσθήκης μετατροπέα. Η μέγιστη διαλυτότητα του Y2O3 στο πλέγμα της ζιρκονίας είναι 8% κατά mol. Με προσθήκη ύττριας μπορούν να παραχθούν οι ακόλουθες δομές:

Πλήρως σταθεροποιημένη ζιρκονία (fully stabilized zirconia, FSZ): Προσθήκη Y2O3 σε ποσοστό μεγαλύτερο των 8% mol δίνει, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ζιρκονία κυβικής δομής. Χρησιμοποιείται κυρίως για την ιοντική αγωγιμότητά της σε ηλεκτρονικές εφαρμογές.

Μερικώς σταθεροποιημένη ζιρκονία (partially stabilized zirconia, PSZ): Προσθήκη Y2O3 σε ποσοστό 3-8% mol. Η μικροδομή της χαρακτηρίζεται από τη συνύπαρξη και των τριών κρυσταλλικών δομών (κυβική, τετραγωνική και μονοκλινής). Η κυβική δομή παρεμποδίζει τον πλήρη μαρτενσιτικό μετασχηματισμό της τετραγωνικής σε μονοκλινή ζιρκονία και η υφιστάμενη ελαστική παραμόρφωση αντισταθμίζει την αύξηση όγκου λόγω του μετασχηματισμού. Η PSZ έχει χαμηλή θερμική αγωγιμότητα, υψηλό συντελεστή θερμικής διαστολής και παρουσιάζει πολύ καλή μηχανική αντοχή.

Τετραγωνική πολυκρυσταλλική ζιρκονία (tetragonal zirconia polycrystals, TZP): Με προσθήκη ύττριας <3% mol παράγεται τετραγωνική ζιρκονία λεπτόκοκκης μικροδομής

(1μm). Διαθέτει εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες. Τα κεραμικά TZP στα οποία η σταθεροποίηση πραγματοποιείται με προσθήκη ύττριας ονομάζονται Y-TZP, με τον αριθμό πριν το πρόθεμα Y να δηλώνει την περιεκτικότητα ύττριας σε mol (3Y- TZP – 3% mol προσθήκη ύττριας). [13]

6.3. Εφαρμογές Ζιρκονίας:

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, τα κεραμικά προϊόντα ζιρκονίας, παρουσιάζουν υψηλές αντοχές και υψηλή πυριμαχικότητα, διαθέτουν εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες και είναι χημικά αδρανή. Οι κύριες εφαρμογές τους είναι η χρήση τους ως υλικά επένδυσης εξαρτημάτων κινητήρων αυτοκινήτων, ως κοπτικά εργαλεία, αλλά και πιο σύνθετες εφαρμογές όπως χρήση για κατασκευή αισθητήρων οξυγόνου και κυψέλες καυσίμων. Τέλος βρίσκουν εφαρμογή σε πολλούς βιομηχανικούς κλάδους, όπως οι μεταλλουργικές και χημικές βιομηχανίες καθώς και η βιομηχανία πυριμάχων.

Τα τελευταία χρόνια, τα κεραμικά ζιρκονίας αρχίζουν να εμφανίζονται στους τομείς της ιατρικής και της οδοντιατρικής ως υλικά κατασκευής τόσο εμφυτευμάτων όσο και εργαλείων, δημιουργώντας έτσι μια νέα οικογένεια υλικών γνωστά ως βιοϋλικά ζιρκονίας.

6.3.1. Ζιρκονία στην Οδοντιατρική:

Στα πλαίσια της οδοντιατρικής επιστήμης, η συνεχής ανάγκη για καλύτερη αισθητική και αυξημένη βιοσυμβατότητα, αλλά και οι ανησυχίες για τοξικές και αλλεργικές αντιδράσεις σε συγκεκριμένα μεταλλικά κράματα οδήγησε στην ανάπτυξη ολοκεραμικών αποκαταστάσεων. Η ανάπτυξη νέων, βελτιωμένων σε αντοχή κεραμικών για οδοντιατρικές εφαρμογές, έχει κυριαρχήσει τα τελευταία χρόνια του 20ου αιώνα. Η μεγάλη αντοχή της ζιρκονίας σε συνδυασμό με τον μηχανισμό της αύξησης αντοχής λόγω μετασχηματισμού αλλά και την αδιαφάνεια και το χρώμα της έχουν ανοίξει νέους ορίζοντες στον σχεδιασμό των ολοκεραμικών αποκαταστάσεων, όπου η αισθητική και οι αντοχές είναι οι σημαντικότεροι παράγοντες. [82]

Η ζιρκονία έχει πλέον εδραιωθεί ως μια συνήθης πρόταση ως οδοντιατρικό υλικό και χρησιμοποιείται σε ενδοδοντικούς άξονες, στεφάνες και γέφυρες, αλλά και για εμφυτεύματα. Ενώ διάφορα υλικά ζιρκονίας είναι εμπορικά διαθέσιμα, εκείνα που χρησιμοποιούνται στην οδοντιατρική είναι η τετραγωνική, σταθεροποιημένη με ύττρια ζιρκονία (Y-TZP), η σταθεροποιημένη με μαγνήσιο τετραγωνική ζιρκονία (Mg – PSZ) και η ενισχυμένη με ζιρκονία αλούμινα (ZTA). [82]

Τα εμφυτεύματα ζιρκονίας εμφανίστηκαν στην οδοντιατρική ως μια πιο αισθητική λύση καθώς το χρώμα της ζιρκονίας μοιάζει με εκείνο των οδοντικών ουσιών. Παράλληλα, η ζιρκονία διαθέτει ιδανικές για την εφαρμογή φυσικές, χημικές και μηχανικές ιδιότητες. Είναι περισσότερο βιοσυμβατή ακόμη και από το τιτάνιο, ενώ εμφανίζει μικρή τάση συγκέντρωσης οδοντικής πλάκας. [83]

7. Βιοϋλικά:

7.1. Γενικά:

Σύμφωνα με το Αμερικανικό ινστιτούτο Υγείας, ως βιοϋλικό ορίζεται οποιαδήποτε ουσία ή συνδυασμός ουσιών, τεχνητής ή φυσικής προέλευσης, εκτός από φάρμακο, που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ορισμένο χρονικό διάστημα, ώστε να αυξήσει ή να αντικαταστήσει τοπικά ή ολοκληρωτικά οποιονδήποτε ιστό, όργανο ή λειτουργία του σώματος, με σκοπό να διατηρήσει ή να βελτιώσει την ποιότητα ζωής του ατόμου στο οποίο εφαρμόζεται. [14]

Στόχος των βιοϋλικών είναι η αντικατάσταση ενός οργάνου του σώματος, που έχει αλλοιωθεί από ασθένεια ή τραυματισμό, με ένα υλικό, έτσι ώστε να αποκατασταθεί η λειτουργία του αντιστοίχου οργάνου, χωρίς όμως να τεθεί σε κίνδυνο η ζωή του ατόμου. Το υλικό αυτό ονομάζεται βιοϋλικό, εφόσον αντικαθιστά επιτυχώς το φυσιολογικό όργανο και γίνεται αποδεκτό από τον ανθρώπινο οργανισμό. [84]

7.2. Ιστορική Εξέλιξη Βιοϋλικών:

Τα πρώτα βιοϋλικά χρησιμοποιήθηκαν από τους Αιγύπτιους, τους Ρωμαίους και τους Αζτέκους, ήταν χρυσά ή κατασκευασμένα από ελεφαντόδοντο και εφαρμόζονταν σε κρανιακούς τραυματισμούς. [14] Ακόμα χρησιμοποίησαν το ξύλο και πολύτιμους λίθους για την αντικατάσταση τμημάτων του σώματος και των δοντιών. [84]

Από τις αρχές του 1900 είχαν χρησιμοποιηθεί μεταλλικές λάμες για τη σταθεροποίηση των σπασμένων οστών και τη γρήγορη αποκατάσταση του ασθενούς. Τη δεκαετία του 1930 σχεδιάστηκαν καλύτερα βιοϋλικά χρησιμοποιώντας ανοξείδωτα κράματα χρωμίου. Μετά τον Α' και Β' Παγκόσμιο Πόλεμο χρησιμοποιήθηκε ένας μεγάλος αριθμός από φυσικά πολυμερή, όπως λάστιχο (ελαστικό κόμμι ή καουτσούκ), σελουλόζη, και τεχνητά σύνθετα υλικά, όπως πολυμερή του βινυλίου και πολυουρεθάνη. Στις δεκαετίες του 1950 και 1960 χρησιμοποιήθηκαν τα πολυμερή στην ιατρική για την αντικατάσταση αιμοφόρων αγγείων και καρδιακών βαλβίδων. [84]

7.3. Κατηγορίες Βιοϋλικών:

Το βιοϋλικό μετά την τοποθέτησή του βρίσκεται σε συνεχή επαφή με τους ζωντανούς ιστούς του οργανισμού. Οι ιδιότητες της ενδοεπιφάνειας (interface) βιοϋλικού-ιστού παίζουν σπουδαίο ρόλο στη σύνδεση και συμβατότητα του βιοϋλικού. Η σταθερότητα και η αντοχή της ενδοεπιφάνειας του υλικού είναι ιδιότητες που πρέπει να γνωρίζουμε, ώστε να προβλέπουμε τη συμπεριφορά των βιοϋλικών.[84]

7.3.1. Κατηγορίες συμφωνά με τον μηχανισμό βιοσυμβατότητας:

Ορίζεται ως βιοσυμβατότητα (biocompatibility) η απαίτηση του βιοϋλικού να μην αποβάλλεται από τον οργανισμό, να μην είναι τοξικό και αλλεργιογόνο, να μην προκαλεί μεταλλάξεις και θρομβώσεις και να διαθέτει φυσικές ιδιότητες όμοιες ή παραπλήσιες με τους ιστούς που αντικαθιστά στο σώμα.[84]

Γνωρίζοντας την πολυπλοκότητα του ανθρώπινου σώματος, αναμένεται ότι διαφορετικά υλικά θα παρουσιάζουν πληθώρα αντιδράσεων με την εισαγωγή τους στον οργανισμό. Συνεπώς, σύμφωνα με την αντίδραση των ιστών στα βιοϋλικά, τα τελευταία κατηγοριοποιούνται στις ακόλουθες τρεις κατηγορίες:

- Βιοανεκτικά (Biotolerant): Η οστική δόμηση γίνεται με έμμεση επαφή του υλικού, καθώς οστό και υλικό διαχωρίζονται από ινώδη ιστό.
- Βιοενεργά (Bioactive): Η οστική δόμηση πραγματοποιείται με χημική ή βιολογική σύνδεση με το υλικό, γνωστή ως οστεοενσωμάτωση. Το κολλαγόνο και οι μεταλλικές φάσεις του γειτονικού οστού εναποτίθενται απευθείας στην επιφάνεια του υλικού.
- Βιοαδρανή (Bioinert): Εμφανίζεται οστεογένεση εξ επαφής υπό ορισμένες συνθήκες. Δεν πραγματοποιούνται όμως χημικές αντιδράσεις μεταξύ υλικού και ιστού [85].

7.3.2. Κατηγορίες σύμφωνα με το υλικό κατασκευής:

Τα βιοϋλικά σχεδιάζονται για την αντικατάσταση κατεστραμμένων ή ασθενών τμημάτων του σώματος και επομένως, από βιολογική άποψη, θα πρέπει να είναι αποδεκτά από τον οργανισμό (βιοσυμβατά). Τα βιοϋλικά ταξινομούνται σε τέσσερις γενικά κατηγορίες με βάση το υλικό κατασκευής:

- Μεταλλικά Βιοϋλικά.
- Κεραμικά Βιοϋλικά και Βιοΰαλοι.
- Πολυμερή Βιοϋλικά.
- Σύνθετα Βιοϋλικά.

[84]

Εικόνα 23: Κατηγορίες βιοϋλικών με βάση το υλικό κατασκευής – παραδείγματα.

[86]

7.3.2.1. Μεταλλικά Βιοϋλικά:

Η χρήση των μεταλλικών εμφυτευμάτων ξεκινά από το 1860 με την ανάπτυξη της ασηπτικής χειρουργικής τεχνικής από τον Dr. J Lister.[87] Τα μεταλλικά βιούλικά συνεχίζουν να χρησιμοποιούνται εκτενώς χάρη στις πολύ καλές μηχανικές τους ιδιότητες, προσφέροντας αξιόπιστη μακροχρόνια απόδοση σε συνθήκες υψηλών φορτίων. Πλέον χρησιμοποιούνται και στους κλάδους της οδοντιατρικής και της ορθοδοντικής. [88]

Ο χρυσός, το ατσάλι, το ασήμι, καθώς και κράματα τιτανίου και κοβαλτίου χρησιμοποιούνται για τη κατασκευή ορθοπεδικών συσκευών και εξαρτημάτων όπως βίδες και πλάκες οστών, μόνιμων εμφυτευμάτων (αντικαταστάσεις αρθρώσεων), ρίζες και εμφυτεύματα δοντιών, βηματοδότες, στεφανιαίες ενδοπροθέσεις και τμήματα τεχνικών οργάνων και ιστών. [89] Παράλληλα, η ηλεκτρική αγωγιμότητα των μετάλλων τα καθιστά ιδανικά υλικά για νευρομυϊκές συσκευές διέγερσης, με γνωστή εφαρμογή τους καρδιακούς βηματοδότες. [88]

7.3.2.2. Κεραμικά Βιοϋλικά:

Τα υλικά αυτά παρουσιάζουν υψηλή βιοσυμβατότητα, εξαιρετική αντοχή στη διάβρωση και στη θλίψη, καθώς και μικρή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα, ιδιότητες οι οποίες είναι ιδιαίτερα επιθυμητές για κατασκευή εμφυτευμάτων. Τα ευρύτερα χρησιμοποιούμενα βιοκεραμικά υλικά είναι η αλούμινα, ο άνθρακας, τα βιοενεργά γυαλιά (Bioglass), η ζιρκόνια, η τιτάνια, και ο υδροξυαπατίτης. Τα βιοκεραμικά βρίσκουν εφαρμογή στους τομείς, της ορθοπεδικής και στην κατασκευή τμημάτων και εξαρτημάτων διαγνωστικών οργάνων και συσκευών, αλλά και της οδοντιατρικής ως ολοκεραμικές αποκαταστάσεις, στεφάνες χρυσού-πορσελάνης, και τεχνητές οδοντοστοιχίες. [14]

<u>Βιοϋλικά Ζιρκονίας:</u>

Η ζιρκονία προτάθηκε ως βιοϋλικό το 1989 σε ορθοπεδικές εφαρμογές, αντικαθιστώντας υλικά όπως το τιτάνιο και η αλουμίνα. Μέχρι σήμερα έχουν χρησιμοποιηθεί περισσότερες από 300.000 κεφαλές και έχουν ελεγχθεί για την εξαιρετική τους βιοσυμβατότητα και τις πολύ αξιόλογες μηχανικές τους ιδιότητες, με τις περιπτώσεις απόρριψης να είναι ελάχιστες. [84]Τα εμφυτεύματα ζιρκονίας, και συγκεκριμένα τετραγωνικής δομής (TZP) χρησιμοποιούνται ευρέως και οι προδιαγραφές τους ώστε να χρησιμοποιηθούν περιγράφονται από το πρότυπο ISO 13356. [90]

Επιστημονικές μελέτες έχουν αποδείξει ότι η ζιρκονία δεν επιδρά ανεπιθύμητα στους μυς και τα οστά. Επίσης η επίδραση της ζιρκονίας στον οργανισμό δεν είναι τοξική. Παράλληλα προκαλεί περιορισμένη φλεγμονώδη αντίδραση στους ιστούς, μειωμένη σε σχέση με άλλα υλικά εμφυτευμάτων, όπως το τιτάνιο. [91]

Πίνακας 4: Μηχανικές Ιδιότητες Τετραγωνικής Ζιρκονίας/Οστού.

Ιδιότητα	Y-TZP	Οστό
Πυκνότητα (g/cm3)	6.08	1-7-2.0
Μέτρο ελαστικότητας (GPa)	210	3-30
Αντοχή στη θλίψη (MPa)	2000	130-180
Αντοχή στον εφελκυσμό (MPa)	650	60-160
Αντοχή στην κάμψη (MPa)	900	100
Δυσθραυστότητα (MPa.m-2)	>9	2-12

[14]

7.3.2.3. Πολυμερή Βιοϋλικά:

Τα πολυμερή που χρησιμοποιούνται ως βιοϋλικά είναι είτε φυσικά είτε τεχνητά. Τα φυσικά πολυμερή, που ανήκουν στην κατηγορία των βιομοριακών υλικών, παράγονται μέσα από βιολογικές διεργασίες και απαντώνται, κατά κύριο λόγο, στο εξωκυττάριο υλικό των συνδετικών ιστών.

Λόγω της φυσικής τους προέλευσης, ότι είτε προέρχονται από φυτικό είτε από ζωικό οργανισμό, παρουσιάζουν αυξημένες ιδιότητες βιοσυμβατότητας και βιοαποικοδόμησης. Αντιπροσωπευτικά δείγματα φυσικών πολυμερών είναι το κολλαγόνο, η ελαστΐνη, το μετάξι,, η κερατίνη, η ακτίνη και η μυοσίνη. Διαθέτουν λειτουργικό ρόλο στη μηχανική στήριξη, την εξωτερική προστασία, τη θερμική μόνωση, τη συστολή και κινητικότητα, αλλά μπορεί να έχουν και δομικό ρόλο. Η δομή και οι ιδιότητές τους παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον που εκφράζεται με την προσπάθεια μίμησης των χαρακτηριστικών τους στην παρασκευή τεχνητών εμφυτευμάτων. [92,93]

Τα τεχνητά πολυμερή κατασκευάζονται και μορφοποιούνται αρκετά εύκολα, όμως υστερούν σε σχέση με άλλα βιοϋλικά στη συμπεριφορά τους στο ανθρώπινο σώμα σε βάθος χρόνου. Χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές όπως η μεταφορά φαρμακευτικών ουσιών στον οργανισμό, η κυτταρική ενθυλάκωση, η επιδιόρθωση καρδιακών μυών και βαλβίδων και η ανακατασκευή τενόντων και οστών. [92]

7.3.2.4. Σύνθετα Βιοϋλικά:

Στην κατηγορία των σύνθετων υλικών εντάσσονται τα υλικά που αποτελούνται από δύο ή περισσότερα συστατικά, τα οποία συνδυάζονται για να επιτευχθούν ειδικές ιδιότητες και χαρακτηριστικά, που καθένα από τα συμμετέχοντα συστατικά δεν μπορεί από μόνο του να επιτύχει.

Στα σύνθετα βιοϋλικά συναντώνται δύο τουλάχιστον συστατικά, η μήτρα και η ενισχυτική

φάση, με το συστατικό ενίσχυσης να προσδίδει στο υλικό βελτιωμένες, ιδιότητες, κυρίως μηχανικές. Το υλικό που αποτελεί τη μήτρα διαθέτει, συνήθως, χαμηλή πυκνότητα και η συμμετοχή του στο σύνθετο εξασφαλίζει τη μέγιστη δυνατή εκμετάλλευση των ιδιοτήτων του υλικού ενίσχυσης. [94]

Οι ιδιότητες του σύνθετου υλικού εξαρτώνται από το σχήμα των προσθηκών της ενισχυτικής φάσης, το κλάσμα όγκου που καταλαμβάνει η φάση αυτή στο υλικό και την διεπιφάνεια των δύο φάσεων. Ανάλογα με τη μορφή του συστατικού ενίσχυσης, τα σύνθετα βιοϋλικά κατατάσσονται σε:

- Σύνθετα υλικά με ενίσχυση ινών (fibrous composites).
- Σύνθετα υλικά με ενίσχυση σωματιδίων (participate composites).
- Στρωματικά σύνθετα υλικά (laminar composites).

8. Τρισδιάστατη εκτύπωση στην οδοντιατρική:

Στον τομέα των οδοντιατρικών κατασκευών, οι τεχνικές τρισδιάστατης σχεδίασης (3D) και προσθετικής κατασκευής (additive manufacturing) έχουν οδηγήσει στην ταχύτερη παραγωγή και με υψηλή ακρίβεια διαστάσεων, σε σχέση με την κλασσική χύτευση.

Αν και οι κλασικές μέθοδοι χρησιμοποιούνται ευρέως μέχρι σήμερα, εμφανίζουν αρκετούς περιορισμούς, όπως σημαντική απώλεια υλικού, μεγάλη φθορά των εργαλείων στην κοπή και κατεργασία αλλά και υποβάθμιση των ιδιοτήτων των υλικών, κυρίως των κεραμικών, λόγω μικρορωγμών που δημιουργούνται κατά την κατεργασία. [95]

Η τρισδιάστατη εκτύπωση και γενικά οι μέθοδοι προσθετικής κατασκευής, θεωρούνται ως η 4η βιομηχανική επανάσταση με τη δυνατότητα παραγωγής αντικειμένων πολύπλοκης γεωμετρίας και υψηλών απαιτήσεων ακρίβειας. Με σημαντικότερα πλεονεκτήματα την μορφοποίηση του τελικού προϊόντος χωρίς το υψηλό κόστος των καλουπιών και την αποφυγή χρήσης εργαλείων κατεργασίας, η 3D εκτύπωση επιτρέπει την παραγωγή εξατομικευμένων κατασκευών με υψηλή ακρίβεια και με συνδυασμό διαφορετικών υλικών. [96]

Η τρισδιάστατη εκτύπωση μπορεί να οδηγήσει στην παραγωγή υψηλής ακρίβειας κατασκευών με βέλτιστα χαρακτηριστικά λειτουργικότητας σε σημαντικά μικρότερο χρόνο από ό,τι οι συμβατικές μέθοδοι κατασκευής. Για τις οδοντιατρικές εφαρμογές, η 3D εκτύπωση αποτελεί σήμερα μια από τις σημαντικότερες εξελίξεις με τις κυριότερες εφαρμογές να είναι:

- Εκτύπωση ομοιώματος για δημιουργία καλουπιού ακολουθούμενη από χύτευση του μετάλλου ή κεραμικού υλικού.
- Κατασκευή μεταλλικών οδοντιατρικών στοιχείων (μεταλλική οδοντική στεφάνη).
- Κατασκευή χειρουργικών οδηγών και οδοντιατρικών εργαλείων με ειδικές ρητίνες.

[97]

8.1. Τρισδιάστατη εκτύπωση κεραμικών υλικών για οδοντιατρικές εφαρμογές.

Όταν υπάρχει απώλεια δοντιών ή ανάγκη αποκατάστασης κατεστραμμένων δοντιών με στεφάνες, η προσθήκη πρέπει να έχει χαρακτηριστικά όσο το δυνατόν όμοια των φυσικών δοντιών ώστε να εμποδίσει τα υπόλοιπα δόντια να μετακινηθούν στον κενό χώρο αλλά και να μειώσει τη συχνότητα εμφάνισης εκφυλιστικών οστικών διεργασιών και τελικά απώλεια και άλλων δοντιών. Επιπλέον, παράμετροι όπως η αισθητική και λειτουργική ικανότητα των αποκαταστάσεων θα πρέπει να ληφθούν σοβαρά υπόψη. [98]

Για τις οδοντιατρικές εφαρμογές, χρησιμοποιούνται ήδη προσθετικές μέθοδοι κατασκευής για μέταλλα και πολυμερή, ενώ η 3D-εκτύπωση κεραμικών για οδοντιατρικές εφαρμογές παραμένει, ακόμα, μια πρόκληση σε παγκόσμιο επίπεδο.

Συγκεκριμένα, σήμερα υπάρχει η δυνατότητα παραγωγής υψηλής ποιότητας μεταλλικών σκελετών στεφανών, γεφυρών και μερικών οδοντοστοιχιών με χρήση διαφόρων μεταλλικών υλικών, με την τεχνική του Selective Laser Sintering (SLS). [98]

Όσον αφορά στις κεραμικές κατασκευές, παρά την έντονη ερευνητική δραστηριότητα στον τομέα της τρισδιάστατης εκτύπωσης, δεν έχει καταστεί ακόμα δυνατόν να παραχθούν υψηλής

ποιότητας κατασκευές για οδοντιατρικές εφαρμογές και η βιομηχανική εφαρμογή παραμένει παγκοσμίως πολύ χαμηλή. Επιπρόσθετα, οι υψηλές προδιαγραφές και απαιτήσεις για τα κεραμικά και οι απαραίτητες διεργασίες ξήρανσης, απομάκρυνσης των συνδετικών και έψησης που ακολουθούν την εκτύπωση, αλλά και το πλήθος παραμέτρων παρασκευής, επιβάλλουν η έρευνα να διεξάγεται από ομάδες ατόμων με υψηλή τεχνογνωσία στην ανάπτυξη κατάλληλων κεραμικών υλικών τροφοδοσίας.

Από τα κεραμικά, η ζιρκονία, βρίσκεται στο επίκεντρο της έρευνας καθώς είναι βιοσυμβατή, με υψηλή σκληρότητα και μηχανικές αντοχές και αντοχή στη φθορά. Οι ιδιότητες αυτές, την καθιστούν κατάλληλο υλικό για οδοντικές κατασκευές, ενώ παράλληλα ικανοποιεί τις αυξανόμενες απαιτήσεις όσον αφορά την αισθητική, καθώς και τα αιτήματα ασθενών για μη χρήση οδοντιατρικών μεταλλικών κραμάτων, κυρίως λόγω αλλεργιών.[98]

Από πρόσφατα δημοσιευμένες πηγές προκύπτει ότι παρά την εστιασμένη έρευνα στο πεδίο, η ποιότητα των εκτυπωμένων κεραμικών οδοντιατρικών στοιχείων χρήζει σημαντικών βελτιώσεων και η έρευνα στρέφεται στην χρήση κεραμικών αιωρημάτων για 3D εκτύπωση, καθώς οδηγούν σε δοκίμια με υψηλή πυκνότητα και αντοχές, ιδιότητες απαραίτητες σε οδοντιατρικές εφαρμογές. [95,98]

9. Έρευνες και Μελέτες πάνω στην Τρισδιάστατη Εκτύπωση Ζιρκονίας:

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο παρουσιάζονται διάφορες μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί πάνω στην τρισδιάστατη εκτύπωση Ζιρκονίας. Αρχικά θα αναφερθούν οι παράμετροι και η προετοιμασία κάθε έρευνας, καθώς και η διαδικασία που ακολουθήθηκε και στη συνέχεια θα αναλυθούν τα αποτελέσματα και τα συμπεράσματα που προκύπτουν από αυτές. Οι έρευνες, που ακολουθούν, διακρίνονται σε δυο κατηγορίες:

- Γενικές μελέτες, όπου το αντικείμενο τους επικεντρώνεται, κυρίως, στις προσπάθειες κατασκευής διαφόρων εξαρτημάτων από Ζιρκονία, με τη χρήση διαφορετικών τεχνικών τρισδιάστατης εκτύπωσης.
- Προσπάθειες και έρευνες που πραγματοποιήθηκαν για την τρισδιάστατη εκτύπωση οδοντιατρικών εμφυτευμάτων Ζιρκονίας.

9.1. Γενικές Μελέτες:

Πολλές προσπάθειες έχουν πραγματοποιηθεί με στόχο την τρισδιάστατη εκτύπωση λειτουργικών κεραμικών εξαρτημάτων. Η ζιρκονία, γνωστή για τις ιδιαίτερες ιδιότητές της, όπως υψηλή αντοχή και αντοχή στη θραύση, καλή αντοχή στη φθορά και στη διάβρωση, χαμηλή θερμική αγωγιμότητα και εξαιρετική βιοσυμβατότητα, αποτέλεσε έναν πόλο έλξης και ενδιαφέροντος για μια πληθώρα ερευνητών, οι οποίοι θέλησαν να εκμεταλλευτούν τις ιδιότητες αυτού του υλικού και να τις συνδυάσουν με την τεχνολογία του 3D Printing.

Οι έρευνες σχετικά με την τρισδιάστατη εκτύπωση εξαρτημάτων ζιρκονίας, επικεντρώνονται κυρίως στην βελτιστοποίηση των ρεολογικών ιδιοτήτων της πάστας εκτύπωσης και κατ' επέκταση στη βελτιστοποίηση του "green" και του τελικού-εκτυπωμένου προϊόντος. Τα αποτελέσματα κάθε φορά εξαρτώνται από τα υλικά που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση της πάστας και τις ποσότητες αυτών, καθώς και από τη μέθοδο τρισδιάστατης εκτύπωσης που θα χρησιμοποιηθεί.

Οι πιο διαδεδομένες μέθοδοι 3D Printing που χρησιμοποιούνται για την εκτύπωση ζιρκονίας είναι η Στερεολιθογραφία (STL) και παραλλαγές αυτής όπως το Digital Light Prototyping (DLP), καθώς επίσης το Inkjet Printing (IJP) και το 3D Gel Printing (3DGP).

<u>3D Gel Printing κεραμικών εξαρτημάτων ζιρκονίας:</u>

Μια χαρακτηριστική έρευνα τέτοιου τύπου είναι αυτή των H.Shao et al. Κύριος στόχος των ερευνητών είναι η τρισδιάστατη εκτύπωση εξαρτημάτων ζιρκονίας, με τη μέθοδο 3DGP και η μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων τόσο του "green" όσο και του τελικού προϊόντος. [99]

Σύμφωνα με τους ερευνητές, για την προετοιμασία της πάστας ζιρκονίας, μονομερές ακρυλαμιδίου και N,N'-μεθυλενοδισακρυλαμίδιο προστέθηκαν σε απιονισμένο νερό, ως συνδετικά υλικά. Στη συνέχεια προστέθηκε κιτρικό αμμώνιο ως μέσο αραίωσης στο μείγμα για να παραχθεί ένα προαναμεμιγμένο διάλυμα. Τέλος σκόνη ZrO2 (3Y-TZP) με μέσο μέγεθος κόκκων 0.5 μm προστέθηκε σταδιακά στο παραπάνω διάλυμα υπό ανάδευση. Στον Πίνακα 9-1. καταγράφονται οι ποσότητες των συστατικών του πολφού.[99]

Πίνακας 5: Περιεκτικότητα του πολφού.

Raw materials	Content/vol%
zirconia powder	50.0
water	49.0
acrylamide	0.50
N,N′-methylenebisacrylamide	0.03
ammonium citrate	0.30

[99]

Ο πολφός που χρησιμοποιείται για το 3DGP στην συγκεκριμένη έρευνα, αποτελείται από τη σκόνη ζιρκονίας και το σύστημα ζελατινοποίησης 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA). Προκειμένου να αποφευχθούν οι στρεβλώσεις και να ληφθούν υψηλότερες ιδιότητες στις επόμενες διαδικασίες ξήρανσης και σύντηξης, αναμένεται ο πολφός να διαθέτει υψηλό φορτίο στερεών. Επιπλέον, είναι σημαντικό για τη διαδικασία εκτύπωσης, ο πολφός να έχει κατάλληλο ιξώδες και καλή σταθερότητα. Από αυτήν την άποψη, θα μπορούσε να αναμένεται χαμηλότερό φορτίο στερεών από τον πολφό, όπως αναφέρουν οι ερευνητές.[99]

Η ταχύτητα εκτύπωσης, το ύψος κάθε στρώματος και το μέγεθος των ακροφυσίων είναι οι βασικοί παράγοντες που επηρεάζουν την ποιότητα εκτύπωσης.
Οι βελτιστοποιημένες παράμετροι εκτύπωσης για την κατασκευή κεραμικών εξαρτημάτων ZrO2 με την μέθοδο 3DGP, που ακολούθησαν οι H. Shao et al.στην συγκεκριμένη μελέτη παρατίθενται στον Πίνακα 9-2. [99]

Πίνακας 6: Παράμετροι εκτύπωσης για κατασκευή κεραμικών εξαρτημάτων ZrO2 με 3DGP.

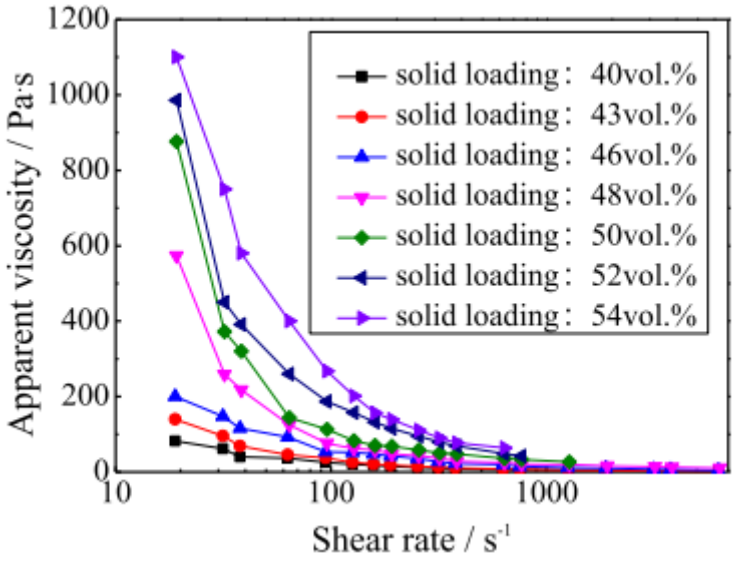
Printing parameters	Value
Nozzle diameter	0.5 mm
Layer height	0.4 mm
Printing speed	20 mm/s

[99]

Αρχικά εκτυπώθηκε ένα κυβοειδές δοκίμιο, προκειμένου να γίνουν πάνω σε αυτό οι απαραίτητες δοκιμές των μηχανικών του ιδιοτήτων. Μετά το τέλος της εκτύπωσης, τα τυπωμένα “green” δείγματα ξηράνθηκαν σε φούρνο στους 80 °C για 12 ώρες. Στη συνέχεια ακολούθησε η αφαίρεση της συνδετικής ύλης με θέρμανση στους 400 °C για 1 ώρα και τέλος συντήχθηκαν στους 1520 °C για 2 ώρες σε σωληνοειδή φούρνο.[99]

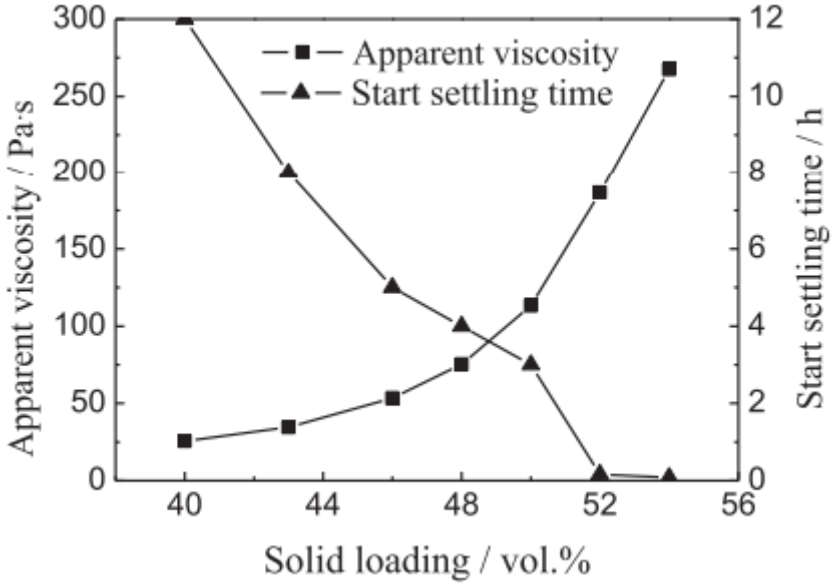
Μετά το πέρας της πειραματικής διαδικασίας, οι μελετητές επικεντρώθηκαν στην ανάλυση

και τη συζήτηση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν.



Διάγραμμα 5: Το ιξώδες του πολφού με διαφορετικό φορτίο στερεών και με διαφορετικό ρυθμό διάτμησης.

[99]



Διάγραμμα 6: Το ιξώδες και ο χρόνος καθίζησης του πολφού με διαφορετικό φορτίο στερεών.

[99]

Στο Διάγραμμα 9-1, απεικονίζεται το φαινόμενο ιξώδες του πολφού με διαφορετικό φορτίο στερεών και με διαφορετικό ρυθμό διάτμησης. Όπως φαίνεται στο συγκεκριμένο διάγραμμα, το ιξώδες μειώνεται με την αύξηση του ρυθμού διάτμησης και ο πολφός παρουσιάζει αραίωση ανάλογα με την διάτμηση, γεγονός που διευκολύνει την εξώθηση του πολφού από το ακροφύσιο κατά την διαδικασία εκτύπωσης.[100] Σε γενικές γραμμές, το ιξώδες μειώνεται

γρήγορα όταν ο ρυθμός διάτμησης είναι μικρότερος από 100 s−1 και στη συνέχεια μειώνεται με πιο αργό ρυθμό. Το ιξώδες του πολφού με το φορτίο στερεών μεγαλύτερο από 50 vol% δεν μπορεί να ελεγχθεί όταν ο ρυθμός διάτμησης είναι υψηλότερος από 1000 s−1, σύμφωνα με την έρευνα των H. Shao et al.[99]

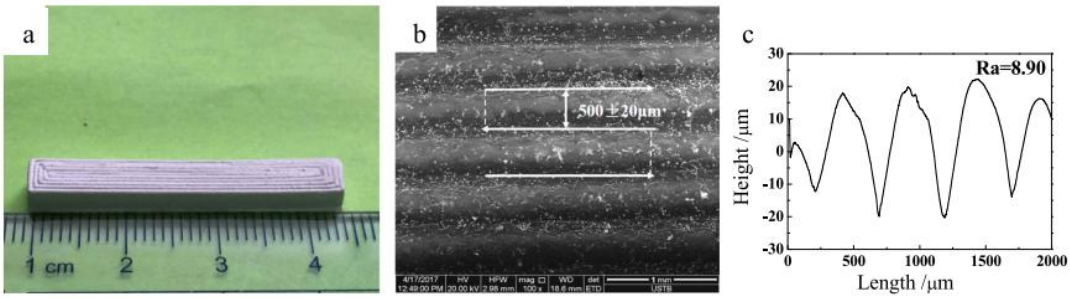
Το Διάγραμμα 9-2 δείχνει το ιξώδες και τον χρόνο καθίζησης του πολφού με διαφορετικό φορτίο στερεών, όπου το ιξώδες δοκιμάστηκε με ρυθμό διάτμησης 100 s-1. Σύμφωνα με τις παρατηρήσεις των H.Shao et al, το ιξώδες του πολφού αυξάνεται σταδιακά με την αύξηση του φορτίου στερεών μέχρι την τιμή του 50vol% . Όταν το φορτίο στερεών είναι μεγαλύτερο από 50 vol%, το ιξώδες αυξάνεται με μεγαλύτερη ταχύτητα.
Από τις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν στην συγκεκριμένη μελέτη, παρατηρήθηκε ότι ο πολφός με φορτίο στερεών μικρότερο από 46% vol έχει σχετικά χαμηλό ιξώδες και είναι εύκολο να εξωθηθεί από το ακροφύσιο. Ωστόσο, το σχήμα των εκτυπωμένων δειγμάτων έχει μεγάλη παραμόρφωση, κυρίως μετά την σύντηξη. Αντιθέτως, ο πολφός με φορτίο στερεών 54 vol% είναι δύσκολο να εξωθηθεί από το ακροφύσιο με διάμετρο 0,5 mm, το οποίο έχει επιλεχθεί στο συγκεκριμένο πείραμα. Από τα παραπάνω γίνεται κατανοητό πως κεραμικές πάστες με τις συγκεκριμένες περιεκτικότητες σε στερεά δεν είναι κατάλληλες για την τρισδιάστατη εκτύπωση ζιρκονίας με την μέθοδο 3DGP.[99]
Όπως φαίνεται επίσης στο Διάγραμμα 9-2, ο χρόνος καθίζησης αρχίζει σταδιακά να μειώνεται με την αύξηση της ποσότητας των στερεών του πολφού, αλλά ο πολφός θα καθιζάνει με μεγαλύτερη ταχύτητα, όταν το φορτίο στερεών υπερβεί το 50 % vol. Η ταχεία καθίζηση του πολφού δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη διαδικασία 3DGP. Σύμφωνα με όλα τα παραπάνω αποτελέσματα, οι ερευνητές κατέληξαν στην επιλογή πολφού με φορτίο στερεών 50% vol για την εκτύπωση εξαρτημάτων ζιρκονίας με την μέθοδο 3DGP σε αυτή τη μελέτη. [99]

<u>Αποτελέσματα:</u>

Στο σχήμα 9-1, απεικονίζονται το κυβοειδές δείγμα που εκτυπώθηκε με τη διαδικασία 3DGP κατά την διάρκεια της συγκεκριμένης έρευνας, η επιφανειακή μορφολογία και η καμπύλη τραχύτητας επιφάνειας. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 9-1a, οι ερευνητές δεν παρατηρούν κάποιο ελάττωμα ή παραμόρφωση στο εξωτερικό του τυπωμένου δείγματος.
Στο σχήμα 9-2 παρουσιάζεται η μορφολογία θραύσης του τυπωμένου δείγματος. Παρατηρούνται πολλές μικρές ρωγμές, γεγονός που δείχνει ότι η σύνδεση μεταξύ των επιπέδων εκτύπωσης στο τυπωμένο δείγμα θα πρέπει να βελτιωθεί, σύμφωνα με τους ερευνητές. Επιπλέων, τα σωματίδια ζιρκονίας κατανέμονται ομοιόμορφα στο τυπωμένο δείγμα όπως φαίνεται στην επάνω δεξιά γωνία. [99]

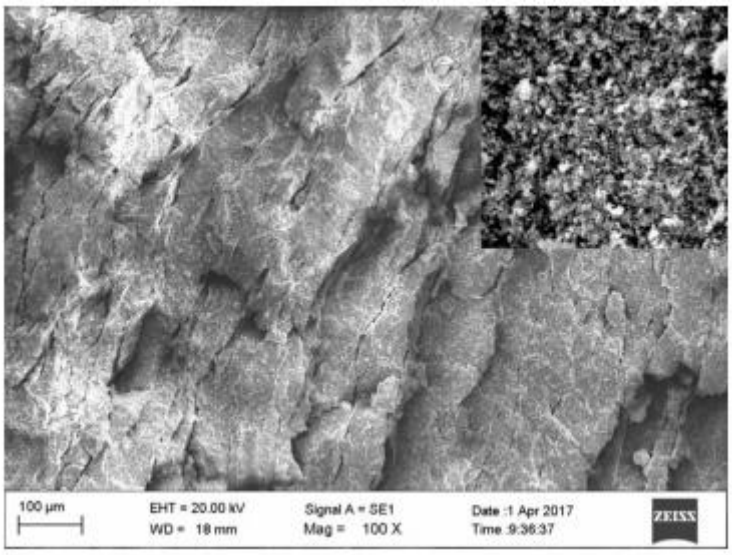
Το σχήμα 9-3, δείχνει το πυροσυσσωματομένο κυβοειδές δείγμα, την επιφανειακή μορφολογία και την καμπύλη τραχύτητας επιφάνειας. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 9-3, η εμφάνιση του πυροσυσσωματωμένου σώματος μοιάζει με κανονικό κυβοειδές και δεν παρατηρείται κάποιο ελάττωμα ή παραμόρφωση, γεγονός που δείχνει ότι το τυπωμένο δείγμα συρρικνώθηκε ομοιόμορφα κατά τη διάρκεια της σύντηξης.[99] Επιπρόσθετα, οι γραμμές εκτύπωσης είναι δύσκολο να παρατηρηθούν στο τυπωμένο δείγμα (Σχήμα 9-3α).[99]
Στο Σχήμα 9-4, απεικονίζεται η μορφολογία θραύσης του συντηγμένου δείγματος. Δεν παρατηρούνται ρωγμές μεταξύ των στρωμάτων και από τη μορφολογία θραύσης δεν φαίνονται εμφανή ελαττώματα ή τρύπες. Σύμφωνα με τους ερευνητές, αυτό δείχνει ότι η

εσωτερική ποιότητα του συντηγμένου δείγματος είναι ομοιόμορφη. Παράλληλα δεν εντοπίζεται κάποιο προφανές χαρακτηριστικό πλαστικής παραμόρφωσης στη διατομή, γεγονός που υποδηλώνει ψαθυρή θραύση. [99]



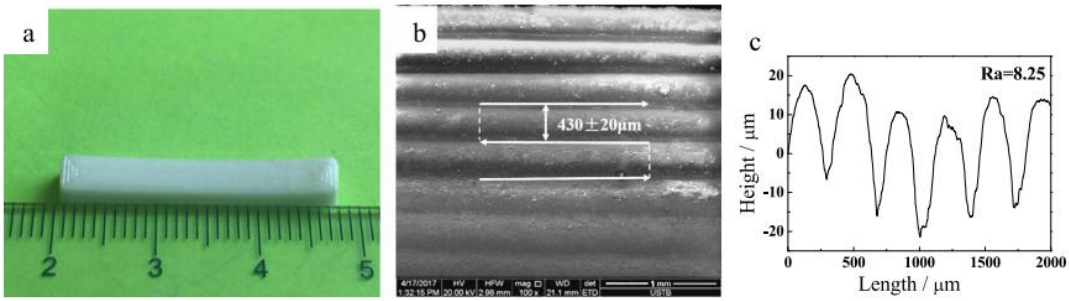
Σχήμα 1: Το τυπωμένο κυβοειδές δείγμα (a) το ωμό (green) σώμα, (b) η επιφανειακή μορφολογία, (c) η καμπύλη επιφανειακής τραχύτητας.

[99]



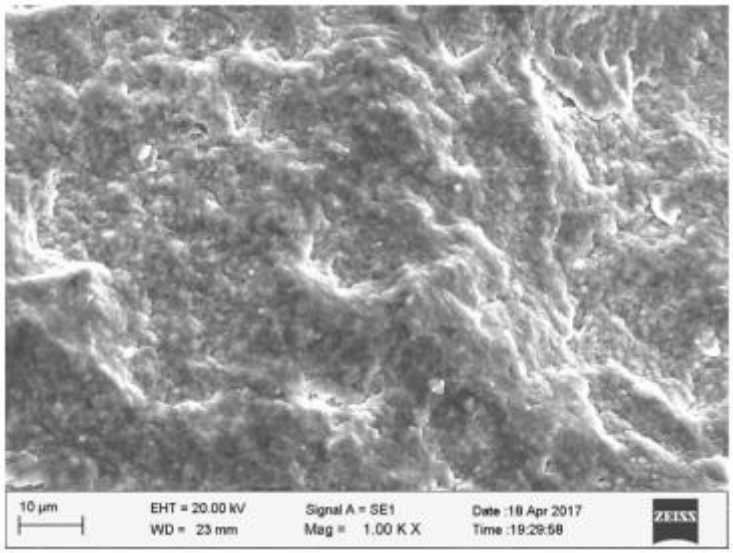
Σχήμα 2: Η μορφολογία θραύσης του τυπωμένου δείγματος.

[99]



Σχήμα 3: Το συντηγμένο κυβοειδές δείγμα (a) το συντηγμένο δείγμα, (b) η επιφανειακή μορφολογία, (c) η καμπύλη επιφανειακής τραχύτητας.

[99]



Σχήμα 4: Η μορφολογία θραύσης του συντηγμένου δείγματος.

[99]

Συμπεράσματα:

Με βάση όλα τα παραπάνω οι H.Shao et al, κατέληξαν στο ότι, αρχικά το 3D Gel Printing αποτελεί μια κατάλληλη μέθοδο τρισδιάστατης εκτύπωσης εξαρτημάτων Ζιρκονίας. Το βασικότερο συμπέρασμα της παραπάνω έρευνας είναι η ανάγκη βελτιστοποίησης του φορτίου των στερεών μέσα στην κεραμική πάστα προκειμένου να επιτευχθεί κατάλληλη σταθερότητα, επιθυμητό ιξώδες και κατ' επέκταση το καλύτερο δυνατό αποτέλεσμα. Ένα ακόμα σημαντικό συμπέρασμα είναι το ότι τα παραπάνω στοιχεία εξαρτώνται κάθε φορά από τις ρυθμίσεις και το ακροφύσιο του εκάστοτε εκτυπωτή. Τέλος οι ερευνητές κατέληξαν πως τόσο το green όσο και το πυροσυσσωματομένο τελικό προϊόν παρουσιάζουν μια φυσιολογική μορφολογία επιφάνειας, καθώς επίσης διαθέτουν ικανοποιητική πυκνότητα και σκληρότητα.[99]

Τρισδιάστατη εκτύπωση ZrO2 με χρήση αιωρήματος νάνο-ζιρκονίας ως συνδετικό υλικό:

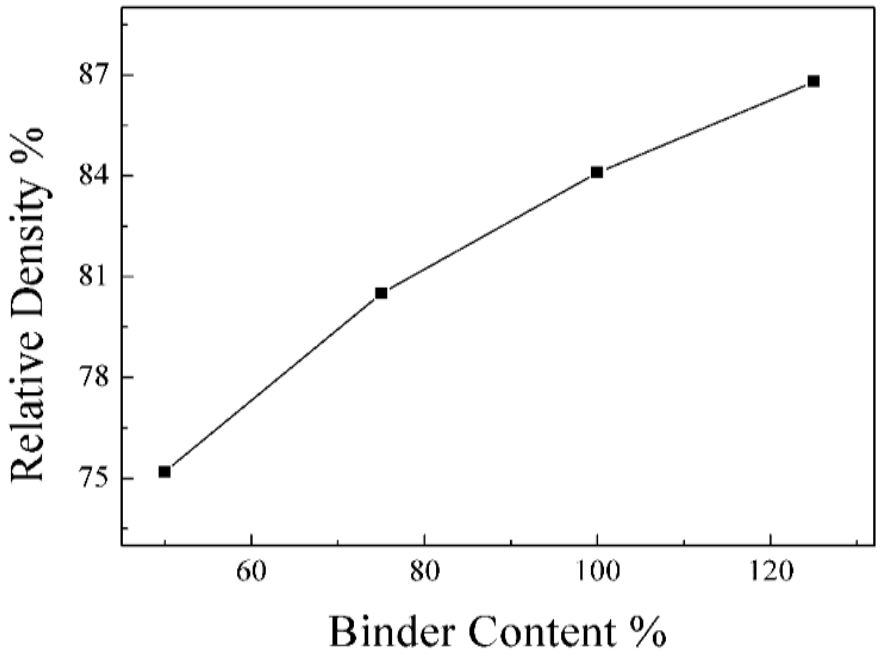
Ενδιαφέρουσα κρίνεται ακόμα, η έρευνα των H. Zhao et al, που έχει ως στόχο την τρισδιάστατη εκτύπωση λειτουργικών εξαρτημάτων Ζιρκονίας, με την χρήση αιωρήματος νάνο-ζιρκονίας ως συνδετικό υλικό.

Σε αυτήν την μελέτη, χρησιμοποιείται σκόνη μείγματος ζιρκονίας / πολυβινυλικής αλκοόλης (PVA) ενώ για συνδετικό υλικό οι ερευνητές επέλεξαν ένα αιώρημα νάνο-ζιρκονίας. Τα κεραμικά δείγματα ZrO2 κατασκευάστηκαν με τη διαδικασία τρισδιάστατης εκτύπωσης Three-Dimensional Printing (3DP), σε αυτοσχέδιο εκτυπωτή και στη συνέχεια ακολούθησε σύντηξη αυτών. Στο πλαίσιο της έρευνας, διερευνήθηκαν οι επιδράσεις του περιεχομένου συνδετικού υλικού στις ιδιότητες και τη μικροδομή των πυροσυσσωματωμένων δειγμάτων. [101]

Για να εκτιμηθεί η σχετική πυκνότητα και η γραμμική συρρίκνωση των συντηγμένων

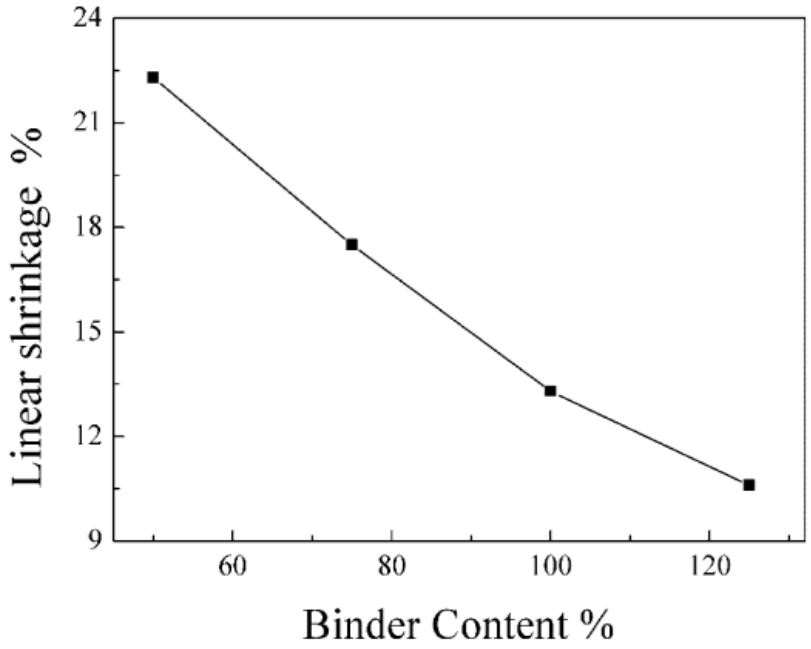
σωμάτων ζιρκονίας, οι H. Zhao et al, κατασκεύασαν μια σειρά δειγμάτων, προκειμένου να διερευνήσουν την επίδραση του αιωρήματος νάνο-ζιρκονίας πάνω σε αυτά και κατέγραψαν τους αντίστοιχους δείκτες απόδοσης σε κάθε περίπτωση. Τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης παρουσιάζονται στα ακόλουθα διαγράμματα.[101]

Αποτελέσματα:



Διάγραμμα 7: Η επίδραση της περιεκτικότητας της συνδετικής ύλης, στην σχετική πυκνότητα των συντηγμένων δειγμάτων.

[101]



Διάγραμμα 8: Η επίδραση της περιεκτικότητας της συνδετικής ύλης στην γραμμική συρρίκνωση των συντηγμένων δειγμάτων.

[101]

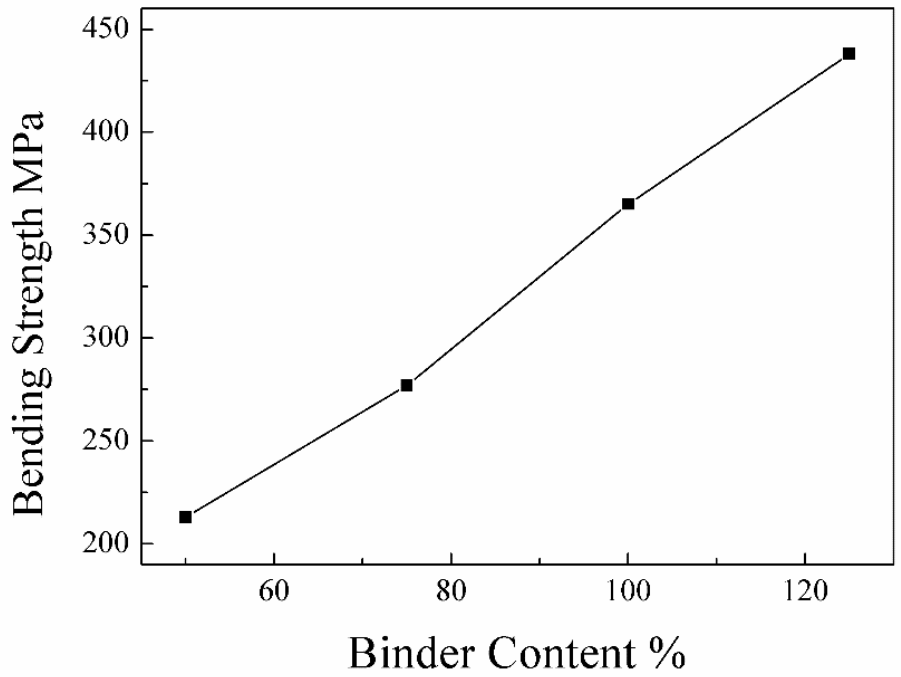
Το διάγραμμα 9-3, δείχνει την επίδραση της περιεκτικότητας του συνδετικού υλικού στη σχετική πυκνότητα των συντηγμένων σωμάτων. Η σχετική πυκνότητα είναι ο λόγος της μαζικής πυκνότητας προς τη θεωρητική πυκνότητα. Όπως μπορεί να παρατηρηθεί και από το διάγραμμα, η σχετική πυκνότητα αυξάνεται γρήγορα με την προσθήκη συνδετικού υλικού. Καθώς η περιεκτικότητα συνδετικής ύλης αυξάνεται από 50% σε 125%, η σχετική πυκνότητα αυξάνεται από 75,2% σε 86,8%. Οι ερευνητές αποδίδουν το γεγονός αυτό, στο ότι η αύξηση της περιεκτικότητας του συνδετικού υλικού, αυξάνει την ποσότητα των σωματιδίων νάνο-ζιρκονίας στους πόρους των στρώσεων του τυπωμένου δείγματος ζιρκονίας. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την μείωση του μέσου μεγέθους πόρων στο “green” προϊόν και κατ’ επέκταση την αύξηση της σχετικής πυκνότητας του τελικού προϊόντος μετά την πυροσυσσωμάτωση. [101]

Η επίδραση της περιεκτικότητας συνδετικού υλικού στη γραμμική συρρίκνωση των συντηγμένων σωμάτων παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 9-4. Σύμφωνα με τους ερευνητές, ήταν αναμενόμενο, η υψηλότερη προσθήκη συνδετικού υλικού στις στρώσεις σκόνης να οδηγήσει σε μικρότερη γραμμική συρρίκνωση. Με βάση το διάγραμμα, η γραμμική συρρίκνωση μειώνεται από 22,3% με περιεκτικότητα συνδετικής ύλης 50% σε 10,6% με περιεκτικότητα συνδετικού υλικού 125%.

Η γραμμική συρρίκνωση των πυροσυσσωματωμένων τρισδιάστατων τυπωμένων εξαρτημάτων, καθορίζεται από τη σχετική πυκνότητα του ωμού (green) προϊόντος. Συνήθως, η δομή του “green” είναι χαλαρή και πορώδης και η γραμμική συρρίκνωση του πυροσυσσωματωμένου σώματος είναι μεγαλύτερη από 30%. Έτσι, η αύξηση της περιεκτικότητας συνδετικού υλικού θα αυξήσει τη σχετική πυκνότητα του ωμού προϊόντος και επίσης θα μειώσει τη γραμμική συρρίκνωση που προκύπτει μετά την σύντηξη-

πυροσυσσωμάτωση. [101,102]

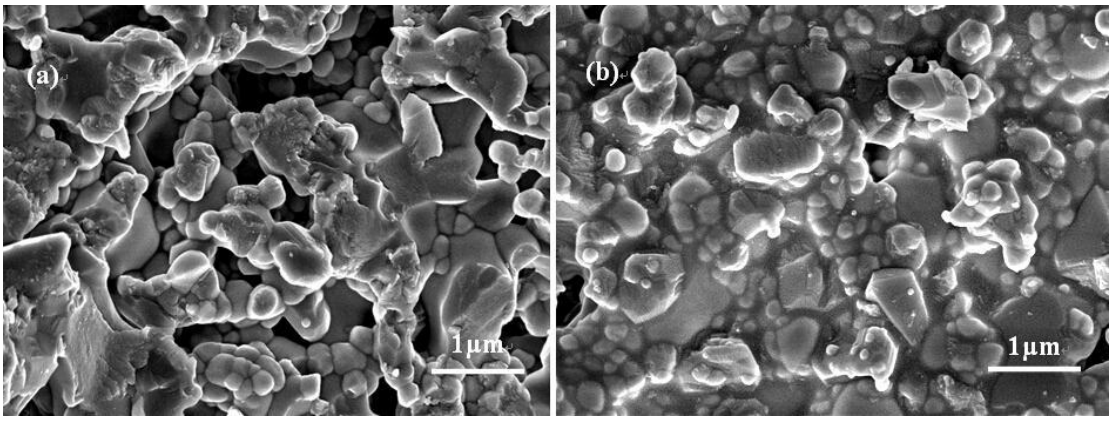
Στο Διάγραμμα 9-5 φαίνονται τα αποτελέσματα από των δοκιμών κάμψης που πραγματοποιήθηκαν στα πυροσυσσωματωμένα δοκίμια. Η αντοχή κάμψης επηρεάζεται έντονα από την περιεκτικότητα του συνδετικού υλικού. Όπως παρατηρείται στο διάγραμμα, η αντοχή σε κάμψη αυξάνεται με μεγάλη ταχύτητα, όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα του αιωρήματος νάνο-ζιρκονίας(συνδετικό υλικό). Συγκεκριμένα από 213 MPa με περιεκτικότητα συνδετικής ύλης 50% σε 438 MPa στο125%. Οι ερευνητές αποδίδουν το φαινόμενο αυτό στην αλλαγή της σχετικής πυκνότητας των πυροσυσσωματωμένων δοκιμίων. Σύμφωνα με τους H. Zhao et al, το υψηλότερο περιεχόμενο συνδετικού υλικού βελτιώνει σε γενικές γραμμές, τη σχετική πυκνότητα των συντηγμένων σωμάτων. [101]



Διάγραμμα 9: Μικροδομές από συντηγμένα τρισδιάστατα τυπωμένα δοκίμια ζιρκονίας με (a) 50% περιεκτικότητα συνδετικής ύλης και (b) 125% περιεκτικότητα συνδετικής ύλης, στους 1400 °C.

[101]

Το τελικό πείραμα των ερευνητών στην παρούσα έρευνα είναι η μελέτη της μικροδομής των πυροσυσσωματομένων εξαρτημάτων. Στο Σχήμα 9-5, απεικονίζεται η μικροδομή των συντηγμένων σωμάτων ζιρκονίας με (a) 50% περιεκτικότητας συνδετικού υλικού και (b) 125% , στους 1400 °C. Όπως φαίνεται στο σχήμα, η ποσότητα των σωματιδίων νάνο-ζιρκονίας αυξήθηκε στους πόρους των συντηγμένων σωμάτων και ο αριθμός των πόρων μειώθηκε ορατά. Με βάση τα παραπάνω, οι ερευνητές συμπέραναν πως μια υψηλή περιεκτικότητα συνδετικού υλικού μπορεί να μειώσει το μέσο μέγεθος πόρων στα τυπωμένα εξαρτήματα, γεγονός που βελτιώνει την απόδοση της σύντηξης. [101]



Σχήμα 5: Μικροδομές από συντηγμένα τρισδιάστατα τυπωμένα δοκίμια ζιρκονίας με (a) 50% περιεκτικότητα συνδετικής ύλης και (b) 125% περιεκτικότητα συνδετικής ύλης, στους 1400 °C.

[101]

Συμπεράσματα:

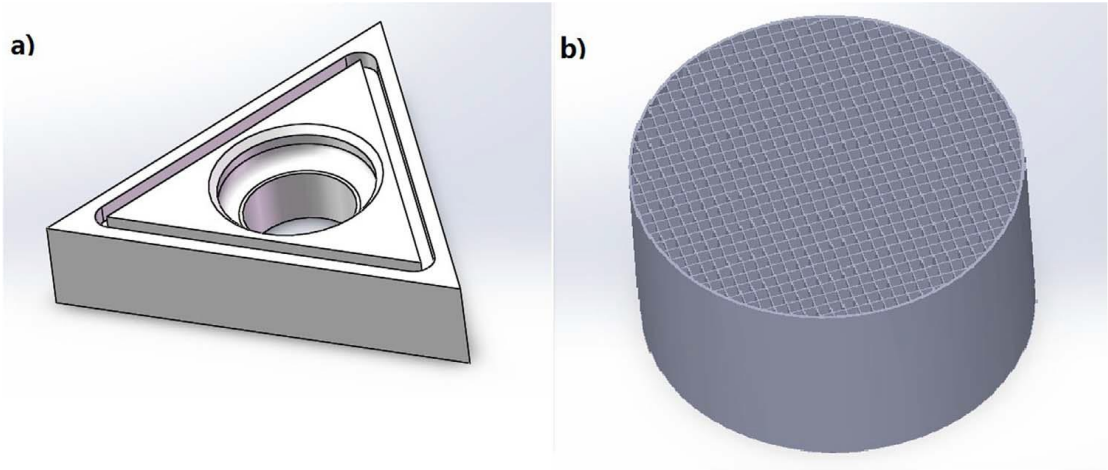
Με βάση τα παραπάνω, οι H.Zhao et al, κατέληξαν πως στο ότι η τρισδιάστατη εκτύπωση εξαρτημάτων ζιρκονίας είναι εφικτή με τη χρήση αιωρήματος νάνο-ζιρκονίας ως συνδετικό υλικό. Το βασικότερο συμπέρασμα των επιστημόνων είναι πως η περιεκτικότητα του αιωρήματος νάνο-ζιρκονίας (συνδετικής ύλης) στο τελικό προϊόν είναι ιδιαίτερα σημαντική και επηρεάζει καθοριστικά την σχετική πυκνότητα, την γραμμική συρρίκνωση, την αντοχή σε κάμψη καθώς και την ίδια την μικροδομή του τελικού – πυροσυσσωματωμένου προϊόντος. Πιο συγκεκριμένα, όσο μεγαλύτερη είναι η περιεκτικότητα του συνδετικού υλικού στο "green" προϊόν μετά την εκτύπωση, τόσο καλύτερο αποτέλεσμα επιτυγχάνεται μετά την πυροσυσσωμάτωση. [101]

Κατασκευή κεραμικών εξαρτημάτων ζιρκονίας σύνθετου σχήματος με την μέθοδο τρισδιάστατης εκτύπωσης DLP βασισμένη στην στερεολιθογραφία:

Στην έρευνά τους οι R. He et al, προσπάθησαν να κατασκευάσουν πολύπλοκα κεραμικά εξαρτήματα ζιρκονίας με την χρήση μιας μεθόδου τρισδιάστατης εκτύπωσης βασισμένη στην στερεολιθογραφία (Stereolithography). Κύριος άξονας της έρευνας είναι η μοντελοποίηση των τρισδιάστατων εξαρτημάτων και η μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων των τελικών προϊόντων μετά την πυροσυσσωμάτωση. [103]

Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή της πάστας εκτύπωσης, περιλαμβάνουν σκόνη Zr02, διαμέτρου d50 = 200 nm, ενώ το κεραμικό αιώρημα πρόκειται για ένα αυτοσχέδιο μείγμα που αποτελείται από HDDA (1,6-Hexanediol diacrylate), PPTTA (ethoxylated pentaerythritol tetraacrylate), PEG (polyethylene glycol), U600 (di-functional aliphatic urethane acrylate) και 1-οκτανόλη. Στην συνέχεια ακολούθησε ανάδευση του μείγματος, για την καλύτερη ομογενοποίηση των κεραμικών κόνεων που βρίσκονταν διασκορπισμένες εντός του εναιωρήματος.
Για την εκτύπωση των κεραμικών εξαρτημάτων, οι ερευνητές χρησιμοποίησαν έναν

εκτυπωτή στερεολιθογραφίας Digital Light Prototyping (DLP). Τα μοντέλα που χρησιμοποιούνται σε αυτήν την εργασία περιλαμβάνουν ένα αυτοσχεδιασμένο τριγωνικό εργαλείο κοπής με αυλάκι απόσυρσης του εργαλείου (Σχήμε 9-6 (a)) και μια κεραμική κηρήθρα (Σχήμα 9-6 (b)). [103]

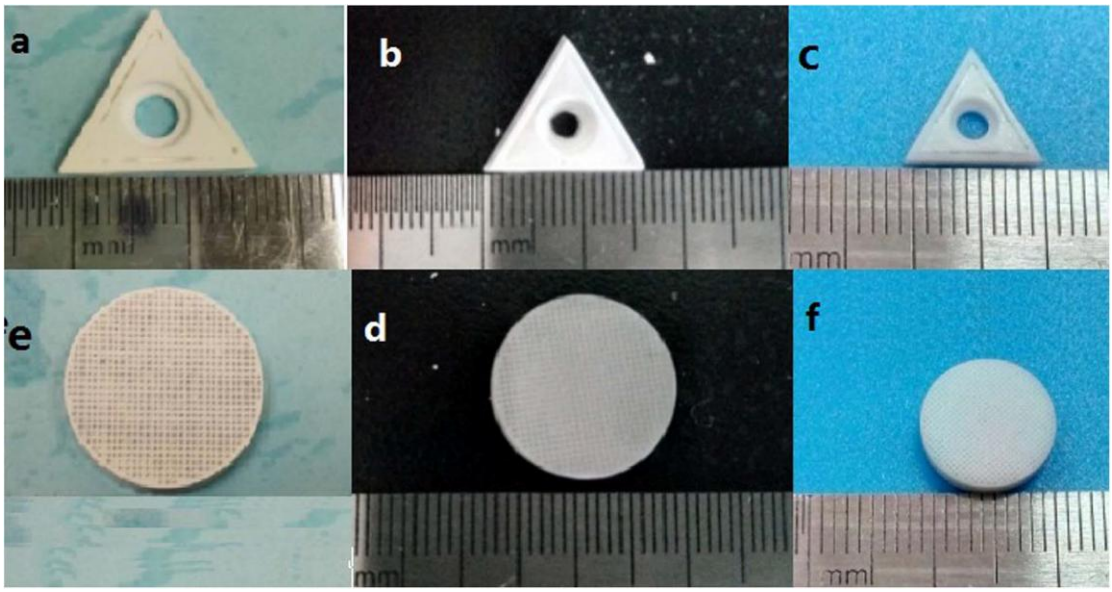


Σχήμα 6: Τα τρισδιάστατα μοντέλα των κατασκευασμένων εξαρτημάτων.

[103]

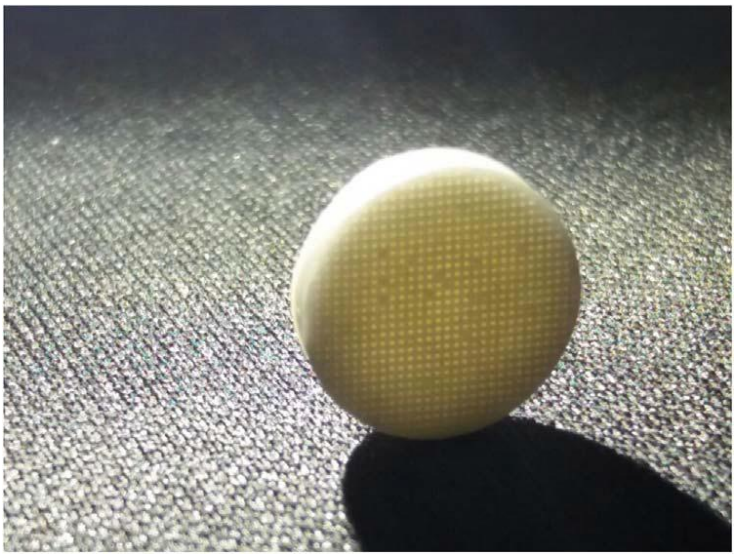
Στην συγκεκριμένη έρευνα χρησιμοποιήθηκε μία διαδικασία απομάκρυνσης συνδετικού υλικού, δύο βημάτων(two-step debinding process), προκειμένου να αποφευχθούν οι αστοχίες και να ληφθούν καθαρά ψημένα κεραμικά δοκίμια ζιρκονίας (brown bodies).
Αρχικά οι ερευνητές πραγματοποίησαν μία διαδικασία απομάκρυνσης του συνδετικού υλικού υπό κενό προκειμένου να μειωθεί ο ρυθμός αποσύνθεσης των οργανικών ενώσεων που βρίσκονται μέσα στα ωμά προϊόντα (green parts), γεγονός που μειώνει την εμφάνιση ελαττωμάτων όπως ρωγμές και φυσαλίδες (παγίδευση αέρα). Το δεύτερο στάδιο της διαδικασίας είναι η απομάκρυνση της συνθετικής ύλης σε συνθήκες περιβάλλοντος (air debinding process). Οι ερευνητές εφάρμοσαν την διαδικασία αυτή στα ωμά προϊόντα προκειμένου να αφαιρεθούν τα υπολείμματα άνθρακα που είχαν παραμείνει κατά την διαδικασία αφαίρεσης υπό κενό.[103]

Στο Σχήμα 9-1 απεικονίζονται οι φωτογραφίες των ώμων προϊόντων των ψημένων προϊόντων και τον συντηγμένων σωμάτων (τελικό προϊόν) των δύο πολύπλοκων εξαρτημάτων που κατασκευάστηκαν για τον σκοπό της έρευνας, ενώ το Σχήμα 9-2 δείχνει μία φωτογραφία της κεραμικής κηρήθρας, στην οποία διακρίνονται τα πορώδη χαρακτηριστικά του συγκεκριμένου εξαρτήματος.
Οι διαστάσεις των πολύπλοκων εξαρτημάτων που κατασκευάστηκαν τη συγκεκριμένη μελέτη μετρήθηκαν σε κάθε στάδιο (ωμό, ψημένο και τελικό προϊόν). Οι ερευνητές παρατήρησαν πως οι διαστάσεις των ώμων προϊόντων ταιριάζουν με αυτές των αρχικά σχεδιασμένων μοντέλων, καθώς επίσης και το ότι δεν υπάρχουν σημαντικές διαφορές μεταξύ των ψημένων και των ώμων προϊόντων. Ωστόσο, ένα σημαντικό ποσοστό συρρίκνωσης εντοπίζεται στα πυροσυσσωματωμένα προϊόντα.



Εικόνα 24: Φωτογραφίες των εξαρτημάτων σε κάθε στάδιο: (a) ωμό, (b) ψημένο , (c) τελικό(πυροσυσσωματομένο).

[103]



Εικόνα 25: Φωτογραφεία της κεραμικής κηρήθρας .

[103]

Στη συγκεκριμένη μελέτη, οι ερευνητές κατάφεραν να κατασκευάσουν με επιτυχία ένα πολύπλοκο εργαλείο τριγωνικής κοπής με αυλάκια απόσυρσης του εργαλείου καθώς επίσης και ένα κεραμικό εξάρτημα σε μορφή κηρήθρας, χρησιμοποιώντας την μέθοδο τρισδιάστατης εκτύπωσης Digital Light Prototyping (DLP). Με βάση τις παρατηρήσεις και τα αποτελέσματα των πειραμάτων που εκτέλεσαν, οι R.he et al, κατέληξαν στα ακόλουθα συμπεράσματα.

Αρχικά τα εκτυπωμένα εξαρτήματα εμφανίζουν σημαντική συρρίκνωση μετά την πυροσυσσωμάτωση σε σχέση με το ωμό και το ψημένο προϊόν, των οποίων οι διαστάσεις είναι πολύ κοντά σε αυτές του αρχικά σχεδιασμένου μοντέλου.

Επιπλέον μέσω της ανάλυσης XRD και του SEM γίνεται φανερό ότι η κρυσταλλική φάση των εξαρτημάτων ζιρκονίας που κατασκευάστηκαν στη συγκεκριμένη έρευνα είναι t-ZrO2 με υψηλής πυκνότητας κόκκους της τάξη του submicron.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα της έρευνάς τους με άλλες σχετικές έρευνες, οι R.He et al, κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι τα κεραμικά εξαρτήματα ζιρκονίας που κατασκευάζονται με την συγκεκριμένη μέθοδο τρισδιάστατης εκτύπωσης είναι λιγότερο πυκνά από τα αντίστοιχα κεραμικά εξαρτήματα ζιρκονίας πού κατασκευάζονται με συμβατικές μεθόδους μορφοποίησης. Ωστόσο ορισμένες από τις μηχανικές ιδιότητες των εξαρτημάτων που κατασκευάζονται με την μέθοδο τρισδιάστατης εκτύπωσης DLP πλησιάζουν τις αντίστοιχες τιμές των κεραμικών ζιρκονίας που παράγονται με συμβατικές μεθόδους.[103]

9.2. Έρευνες για τρισδιάστατη εκτύπωση εμφυτευμάτων από Ζιρκονία:

Όπως η επίγνωση για οδοντιατρική περίθαλψη και για βελτίωση του βιοτικού επιπέδου έχει αυξηθεί στην σημερινή εποχή, έτσι και η ζήτηση για οδοντιατρικές αποκαταστάσεις και εμφυτεύματα, έχει αρχίσει σταδιακά να αυξάνεται . Η κεραμική ζιρκονία (ZrO2) παίζει έναν πολύ σημαντικό ρόλο στις στοματολογικές εφαρμογές ως υλικό αποκατάστασης, λόγω των εξαιρετικών μηχανικών ιδιοτήτων που διαθέτει, λόγω της βιοσυμβατότητας της, καθώς επίσης και λόγω της εξαιρετικής αισθητικής που προσδίδει στα οδοντιατρικά εξαρτήματα (στεφάνες, εμφυτεύματα, κορόνες, γέφυρες), τα οποία κατασκευάζονται από αυτή.

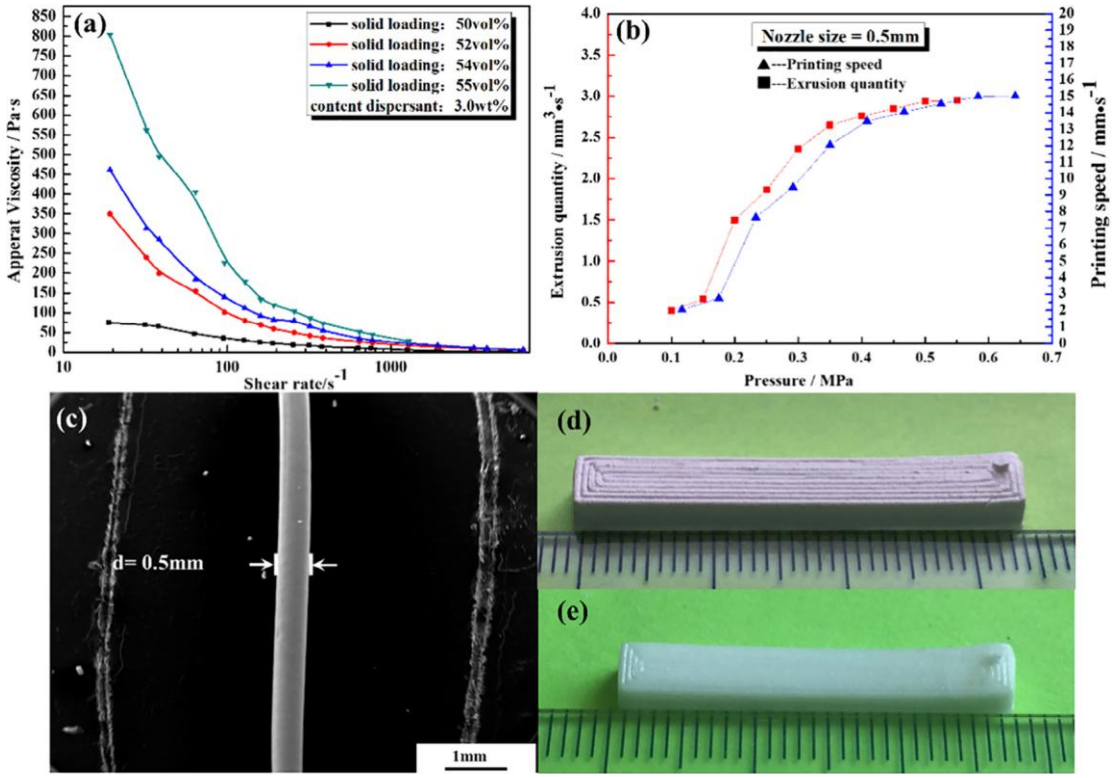
Η τεχνολογία αφαιρετικής κατασκευής είναι η κύρια τεχνική που χρησιμοποιείται για την κατασκευή αποκαταστάσεων ZrO2, με τον σχεδιασμό και την κατασκευή να πραγματοποιούνται με τη βοήθεια υπολογιστών (CAD-CAM). Ωστόσο, περίπου το 90% του προκατασκευασμένου μπλοκ χάνεται κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας.

Η προσθετική κατασκευή (AM) είναι μια εναλλακτική διαδικασία, η οποία δεν συνοδεύεται από απώλειες υλικού. Η τρισδιάστατη εκτύπωση, έχει χρησιμοποιηθεί με επιτυχία στην προσθετική οδοντιατρική για την κατασκευή στεφανών από ρητίνη ή μέταλλο, μεταλλικών πλαισίων οδοντοστοιχιών ή βάσεων και μεταλλικών εμφυτευμάτων. Ωστόσο, η τρισδιάστατη εκτύπωση κεραμικών αποκαταστάσεων βρίσκεται ακόμα σε πειραματικό στάδιο. Διάφορες μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί πάνω στην τρισδιάστατη εκτύπωση κεραμικής ζιρκονίας για εφαρμογές στην οδοντιατρική. Κύριος στόχος των ερευνών αυτών είναι η βελτιστοποίηση και η μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων του τελικού προϊόντος καθώς και η προσπάθεια κατασκευής οδοντιατρικών εξαρτημάτων με όσο το δυνατόν μεγαλύτερη συμβατότητα και πιστότητα.

<u>Τρισδιάστατη εκτύπωση κεραμικών εμφυτευμένων ζιρκονίας με την μέθοδο Inkjet Printing (IGP):</u>

Σκοπός της έρευνας των Y. Shi et al, είναι η κατασκευή κεραμικών δοντιών ζιρκονίας με τη μέθοδο 3D εκτύπωσης Inkjet Printing. Στην παραπάνω μελέτη, οδοντική σκόνη τετραγωνικής ζιρκονίας σταθεροποιημένη με υτρία 3 mol% (3Y-TZP) χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη για την κατασκευή της μελάνης εκτύπωσης. Οι επιστήμονες, αρχικά εκτύπωσαν κυβοειδή δοκίμια, στα οποία πραγματοποιήθηκαν οι πρώτες μελέτες και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε η εκτύπωση των κεραμικών δοντιών ζιρκονίας. Όλα τα ωμά “green” τυπωμένα προϊόντα, ξηράθηκαν σε φούρνο στους 80 °C για 12 ώρες. Η απομάκρυνση της

συνδετική ύλης πραγματοποιήθηκε στους 400 °C για 1 ώρα και στη συνέχεια ακλούθησε πυροσυσσωμάτωση στους 1500 °C για 4 ώρες σε κυλινδρικό φούρνο.[104]



Σχήμα 7: Οι ιδιότητες της κεραμικής μελάνης ζιρκονίας, του εκτυπώσιμου νήματος και των τυπωμένων κυβοειδών δειγμάτων. (a) το ιξώδες της μελάνης για διαφορετικό φορτίο στερεών σε διαφορετικούς ρυθμούς διάτμησης, (b) η σχέση μεταξύ πίεσης, ποσότητας εξώθησης και ταχύτητας εκτύπωσης, (c) η μορφολογία SEM του εκτυπώσιμου νήματος, (d) το πράσινο κυβοειδές δείγμα, (e) το πυροσυσσωματομένο κυβοειδές δείγμα.

[104]

Στο Σχήμα 9-7(a) παρουσιάζεται το διάγραμμα που περιγράφει το φαινόμενο ιξώδες της μελάνης εκτύπωσης, με διαφορετικά φορτία στερεών κάθε φορά σε σχέση με την διατμητική τάση. Παρατηρείται πώς το ιξώδες μειώνεται με την αύξηση της διατμητικής τάσης, γεγονός που οφείλεται την τάση που έχει η μελάνη εκτύπωσης να αραιώνει ανάλογα την διατμητική τάση που της ασκείται(shear- thinning behavior).

Κατά τη διάρκεια της εκτύπωσης, η διατμητική τάση που ασκεί η πίεση του αέρα, εξωθεί τη μελάνη από το ακροφύσιο. Ως εκ τούτου η ρεολογική ιδιότητα της μελάνης να αραιώνει ανάλογα με την διατμητική τάση που της ασκείται, αποδεικνύεται ευεργετική για το 3D Inkjet Printing.

Με βάση τις παρατηρήσεις τους από το παραπάνω διάγραμμα, οι ερευνητές επέλεξαν το μέγιστο φορτίο στερεών της μελάνης να είναι 55 vol%. Αυτό γίνεται καθώς μία μελάνη με μεγαλύτερο φορτίο στερεών καθιζάνει πολύ πιο γρήγορα, μέσα σε λίγα λεπτά, γεγονός που δυσχεραίνει την διαδικασία της εκτύπωσης.[104]

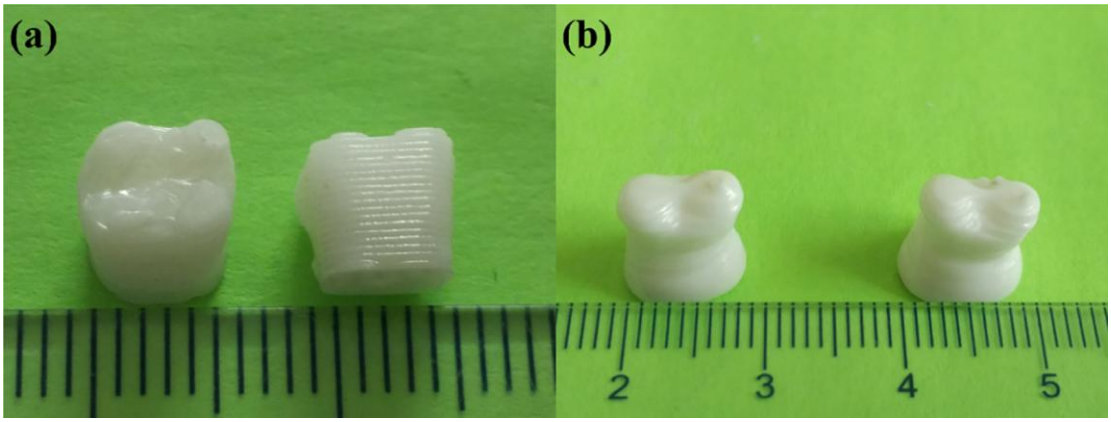
Το Σχήμα 9-7(b) δείχνει την σχέση μεταξύ της πίεσης εξώθησης του ακροφυσίου του εκτυπωτή και της ταχύτητας εκτύπωσης. Σύμφωνα με το διάγραμμα, όταν η πίεση εξώθησης ξεπερνά τα 0.4 MPa, η ποσότητα του υλικού που εξωθείται δεν αυξάνεται και η μέγιστη ταχύτητα εκτύπωσης κυμαίνεται περίπου στα 15 mm/s. Με βάση τα παραπάνω οι επιστήμονες συμπεραίνουν πώς η τριβή μεταξύ της μελάνης υψηλού ιξώδους και του ακροφυσίου του εκτυπωτή ήταν αρκετά μεγάλη ώστε να αποφευχθεί η διάσπαση της ροής της μελάνης. Καταλήγουν, επομένως το συμπέρασμα πώς η βέλτιστη ταχύτητα εκτύπωσης είναι τα 15mm/s.

Το συμπέρασμα των ερευνητών επαληθεύεται από το σχήμα 9-7(c), στο οποίο απεικονίζεται μια μικρογραφία της μελάνης όπως αυτή εξωθείται από το ακροφύσιο του εκτυπωτή. Η μελάνη φαίνεται να διατηρεί το σχήμα της (d=0.5mm) χωρίς να λεπταίνει ή να σπάει σε κάποιο σημείο.[104]

Το ωμό (green) κυβοειδές δείγμα που εκτυπώθηκε με μελάνι ιξώδους 55 vol%, απεικονίζεται στο Σχήμα 9-7(d). Οι Y. Shi et al, δηλώνουν χαρακτηριστικά, δεν παρατηρήθηκε καμία ατέλεια η παραμόρφωση στην εξωτερική επιφάνεια του "green" κυβοειδούς δείγματος. Μετά την πυροσυσσωμάτωση (Σχήμα9-7(e)), το ψημένο πλέον δείγμα συρρικνώθηκε ομοιόμορφα διατηρώντας την κυβοειδή του μορφή. Η συρρίκνωση που σημειώθηκε, με βάση τους ερευνητές, ήταν της τάξης του 14.7%.[104]

Η μελάνη κεραμικής ζιρκονίας με φορτίο στερεών 55vol%, χρησιμοποιήθηκε για την εκτύπωση κεραμικών δοντιών. Τα πυροσυσσωματωμένα κεραμικά δόντια ζιρκονίας απεικονίζονται στην Εικόνα 9-3(a), (b).

Με βάση αυτά τα αποτελέσματα (Εικόνα 9-3(a), (b)), οι ερευνητές καταλήγουν στο ότι η μέθοδος τρισδιάστατης εκτύπωσης Inkjet Printing, μπορεί να αποδώσει με μεγάλη ακρίβεια το σχήμα και το μέγεθος των δοντιών. Ωστόσο παρατηρήθηκε πώς λόγω της διαμέτρου που επιλέχθηκε για το ακροφύσιο (0.5mm), τα πλαϊνά τμήματα των εκτυπωμένων δοντιών είχαν μία τραχύτητα της τάξης των10.3μm μετά την πυροσσυσωμάτωση. Το γεγονός αυτό καθιστά αναγκαία τη διαδικασία λείανσης, προκειμένου να επιτευχθεί ένα τελικό αποτέλεσμα το οποίο θα προσομοιάζει το ανθρώπινο δόντι. Ακόμα, λόγω της οδοντικής σκόνης 3Y-TZP που χρησιμοποιήθηκε, το χρώμα του τελικού προϊόντος είναι παραπλήσιο με αυτό των ανθρώπινων δοντιών. [104]

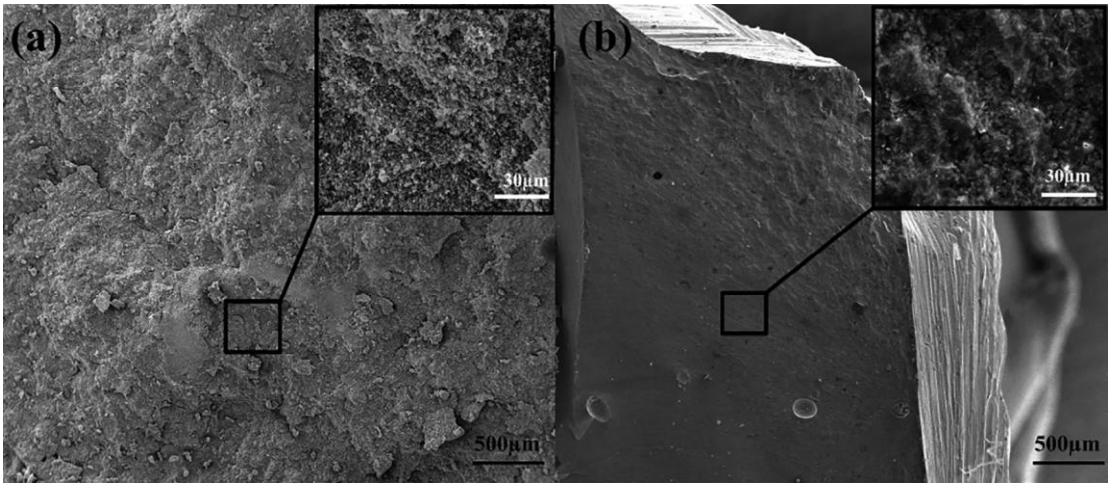


Εικόνα 26: Τρισδιάστατη εκτύπωση inkjet κεραμικών δοντιών ζιρκονίας. (a) The back lower right tooth, (b) the bicuspid tooth.

[104]

Η μικροδομή θραύσης του δείγματος παρουσιάζεται στο Εικόνα 9-4. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 9-4(a), παρατηρούνται πολλές λεπτές ρωγμές στην κατεύθυνση που βρίσκεται κάθετα με τη διατομή. Αυτό δείχνει ότι η σύνδεση μεταξύ γειτονικών στρωμάτων του "green" σώματος θα πρέπει να βελτιωθεί σε επόμενες προσπάθειες εκτύπωσης.

Στην Εικόνα 9-4(b) παρουσιάζεται η διατομή του πυροσυσσωματωμένου κεραμικού δοντιού. Τα κενά και οι ρωγμές που εμφανίζονται στο "green"σώμα, δεν είναι πλέον εμφανή, καθώς επίσης οι ατέλειες και οι οπές που υπήρχαν, έχουν σχεδόν εξαλειφθεί .[104]



Εικόνα 27: Η μορφολογία θραύσης των εκτυπωμένων κεραμικών δοντιών (a) το "green" προϊόν, (b) το πυροσυσσωματομένο προϊόν.

[104]

Πίνακας 7: Ιδιότητες κεραμικών δοντιών ζιρκονίας, κατασκευασμένα με διαφορετικές μεθόδους.

Method or standard	Density / %	Hardness / GPa	TRS / MPa
3D inkjet printing	98.5	14.4 ± 0.1GPa	520 ± 20
Pressure less sintering [13]	98.3	11.3	679
Cold isostatic pressing and twice sintering [14]	100	14 ± 0.36GPa	884 ± 72
Hot-pressed and fully sintered (DC Zirkon) [15]	100	12 ± 0.2	840 ± 140
ISO13356:2015(E) [16]	100	–	≥500

[104]

Οι μηχανικές ιδιότητες κεραμικών δοντιών από ζιρκονία, που κατασκευάζονται με διάφορες μεθόδους, καταγράφονται στον πίνακα 9-3. Με μια σύντομη σύγκριση που πραγματοποίησαν οι Y. Shi et al, κατέληξαν στα ακόλουθα συμπεράσματα που αφορούν τις μηχανικές ιδιότητες των εκτυπωμένων κεραμικών δοντιών.

Αρχικά η πυκνότητα των εκτυπωμένων δειγμάτων, είναι χαμηλότερη από εκείνη των δειγμάτων τα οποία κατασκευάζονται με συμβατικές μεθόδους όπως το cold isostatic

pressing and twice sintering και το hot pressing. Ωστόσο, η σκληρότητα των τυπωμένων δειγμάτων ήταν υψηλότερη από αυτή των δειγμάτων που παράγονται με άλλες παραδοσιακές μεθόδους κατασκευής. Τέλος η μέση τιμή εγκάρσιας ρήξης (TRS) του εκτυπωμένου δείγματος έφτασε τα 520 MPa, η οποία ήταν πολύ χαμηλότερη από άλλες μεθόδους, αλλά ελαφρώς υψηλότερη από το πρότυπο ISO13356: 2015 (E). [104]

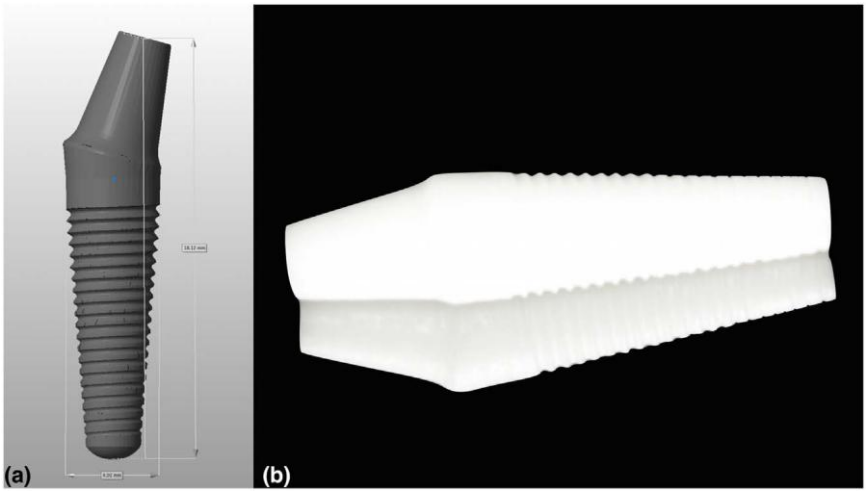
Με βάση όλα τα παραπάνω οι ερευνητές κατέληξαν στο ότι η μέθοδος Inkjet Printing είναι κατάλληλη για την τρισδιάστατη εκτύπωση κεραμικών δοντιών από ζιρκονία. Με τις κατάλληλες βελτιστοποιήσεις για την μελάνη καθώς επίσης για την ταχύτητα εκτύπωσης και την διάμετρο του ακροφυσίου, τα αποτελέσματα τα οποία δίνει η παραπάνω μέθοδος, προσομοιάζουν τα ανθρώπινα δόντια με πολύ μεγάλη ακρίβεια. Οι μηχανικές ιδιότητες του τελικού προϊόντος, είναι σε γενικές γραμμές κατώτερες από αυτές προϊόντων που κατασκευάζονται με συμβατικές μεθόδους, ωστόσο ξεπερνούν τα όρια που θέτει το πρότυπο ISO13356: 2015 (E) και επομένως κρίνονται κατάλληλα για χρήση. [104]

Τρισδιάστατη εκτύπωση εμφυτευμάτων ζιρκονίας, μια in-vitro μελέτη που αξιολογεί την ακρίβεια των διαστάσεων, την τοπογραφία επιφανείας και τις μηχανικές ιδιότητες του τυπωμένου εμφυτεύματος και των δίσκων από ζιρκονία.

Σκοπός της έρευνας των B. Reham et al, είναι η αξιολόγηση της ακρίβειας των διαστάσεων και της τοπογραφίας της επιφάνειας ενός οδοντικού εμφυτεύματος ζιρκονίας που εκτυπώθηκε χρησιμοποιώντας τεχνολογία τρισδιάστατης εκτύπωσης DLP (Digital Light Prototyping), καθώς επίσης και η αξιολόγηση της αντοχής κάμψης του υλικού εκτύπωσης. Οι μηχανικές ιδιότητες και η τοπογραφία της επιφάνειας του τυπωμένου εμφυτεύματος ζιρκονίας καθώς και των δίσκων, οι οποίοι τυπώθηκαν για την πραγματοποίηση του πειράματος, αξιολογήθηκαν χρησιμοποιώντας πειραματικές μελέτες in-vitro.[105]

Ένα ενιαίο οδοντικό εμφύτευμα σχεδιάστηκε και εκτυπώθηκε από TZ-3YS-E χρησιμοποιώντας την τεχνική τρισδιάστατης εκτύπωση DLP. Στην Εικόνα 9-5,φαίνεται το ψηφιακό αρχείο του σχεδιασμένου εμφυτεύματος και το τυπωμένο εμφύτευμα. Η TZ-3YS-E αναμίχθηκε με μία φωτο-σκληρυνόμενη ρητίνη για να σχηματίσει κεραμικό πολφό. Η λεπτομερής σύνθεση του υλικού εκτύπωσης φαίνεται στον Πίνακα 9-4. Το εμφύτευμα εκτυπώθηκε στο κέντρο της πλατφόρμας του εκτυπωτή σε γωνία 0° (κάθετα χωρίς κλίση του εμφυτεύματος), ενώ τα υποστηρίγματα τοποθετήθηκαν στο ακραίο τμήμα του εμφυτεύματος.

Μετά την εκτύπωση, το ωμό “green”σώμα υπέστη μια διαδικασία απομάκρυνσης του συνδετικού υλικού, ώστε να καούν όλα τα οργανικά συστατικά που παρέμεναν σε αυτό. Στη συνέχεια, το πορώδες ψημένο προϊόν (brown body) υποβλήθηκε σε διαδικασία σύντηξης με μέγιστη θερμοκρασία 1500°C, προκειμένου να ληφθούν πλήρως πυκνά δείγματα. Η διαδικασία εκτύπωσης απεικονίζεται στο Σχήμα 9-8. [105]



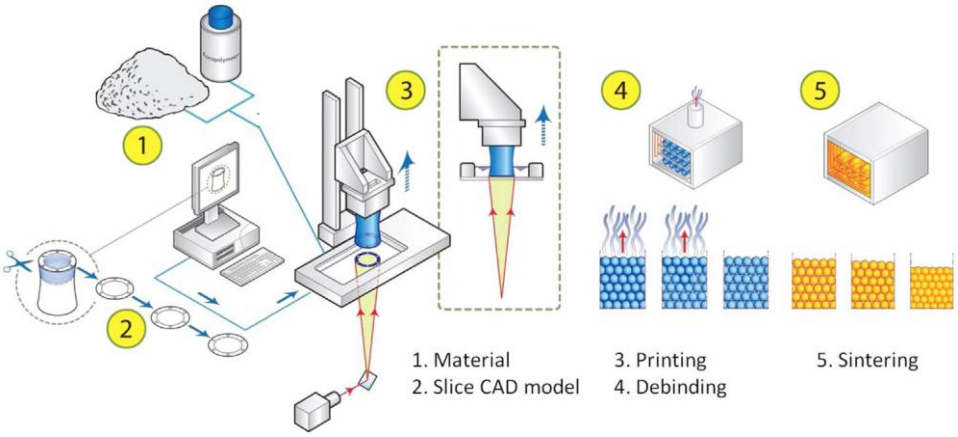
Εικόνα 28: (a) Το 3D-CAD μοντέλο του εμφυτεύματος, (b) Το εκτυπωμένο εμφύτευμα ζιρκονίας.

[105]

Πίνακας 8: Αναλυτική σύσταση του κεραμικού πολφού ζιρκονίας.

Powder composition	
Y_2O_3 (mol%)	3
Actual Partical Size (μm)	0.09 (90 nm)
Y_2O_3 (wt%)	5.2 ± 0.5
HfO_2 (wt%)	< 5
Al_2O_3 (wt%)	≤ 0.1–0.4
SiO_2 (wt%)	≤ 0.02
Fe_2O_3 (wt%)	≤ 0.01
Na_2O (wt%)	≤ 0.06
Pigment (wt%)	–
Specific Surface Area (m^2/g)	7 ± 2

[105]

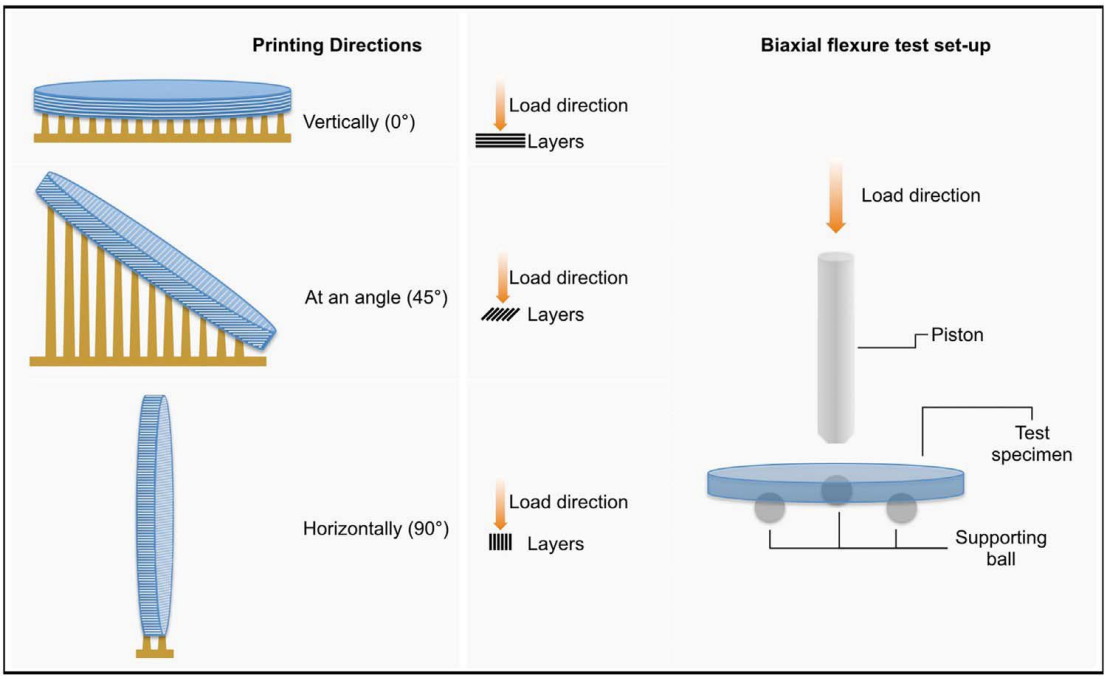


Σχήμα 8: Απεικόνιση της διαδικασία τρισδιάστατης εκτύπωσης.

[105]

Για τον προσδιορισμό της αντοχής του υλικού εκτύπωσης, οι ερευνητές πραγματοποίησαν δοκιμές διαξονικής κάμψης σύμφωνα με το πρότυπο ISO 6872: 2008, επιπρόσθετα, πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις χαρακτηριστικής αντοχής καθώς και ανάλυση Weibull moduli.

Για την πραγματοποίηση των δοκιμών, οι επιστήμονες εκτύπωσαν 45 δισκοειδή δοκίμια απο οδοντικό υλικό ζιρκονίας σταθεροποιημένη με υτρία (TZ-3YS-E), το ίδιο υλικό που χρησιμοποιήθηκε για την εκτύπωση του εμφυτεύματος. Όλα τα δείγματα είχαν σχήμα δίσκου με μέση διάμετρο 15 ± 0,12 mm και μέσο πάχος 1,2 ± 0,02 mm. Τα δείγματα χωρίστηκαν σε τρεις ομάδες, 15 δίσκοι ανά ομάδα με βάση την κατεύθυνση κατασκευής (προσανατολισμός των στρωμάτων εκτύπωσης). Στην πρώτη ομάδα οι δίσκοι εκτυπώθηκαν κάθετα (V) στις 0°από την πλατφόρμα εκτύπωσης. Τα στρώματα στοιβάζονται το ένα πάνω στο άλλο κατά το ύψος του δείγματος και ήταν κάθετα προς την κατεύθυνση φόρτωσης. Στη δεύτερη ομάδα τα δείγματα είχαν κλίση (O) έτσι ώστε τα στρώματα να ήταν 45° προς την κατεύθυνση φορτίου. Στην τρίτη ομάδα τα δείγματα τυπώθηκαν στις 90° (H). Τα στρώματα στοιχήθηκαν το ένα δίπλα στο άλλο κατά το μήκος του δείγματος και τα στρώματα ήταν παράλληλα προς την κατεύθυνση φορτίου (Σχήμα 9-9.). [105]



Σχήμα 9: Προσανατολισμός δειγμάτων κατά τη διαδικασία κατασκευής και μηχανική δοκιμή.

[105]

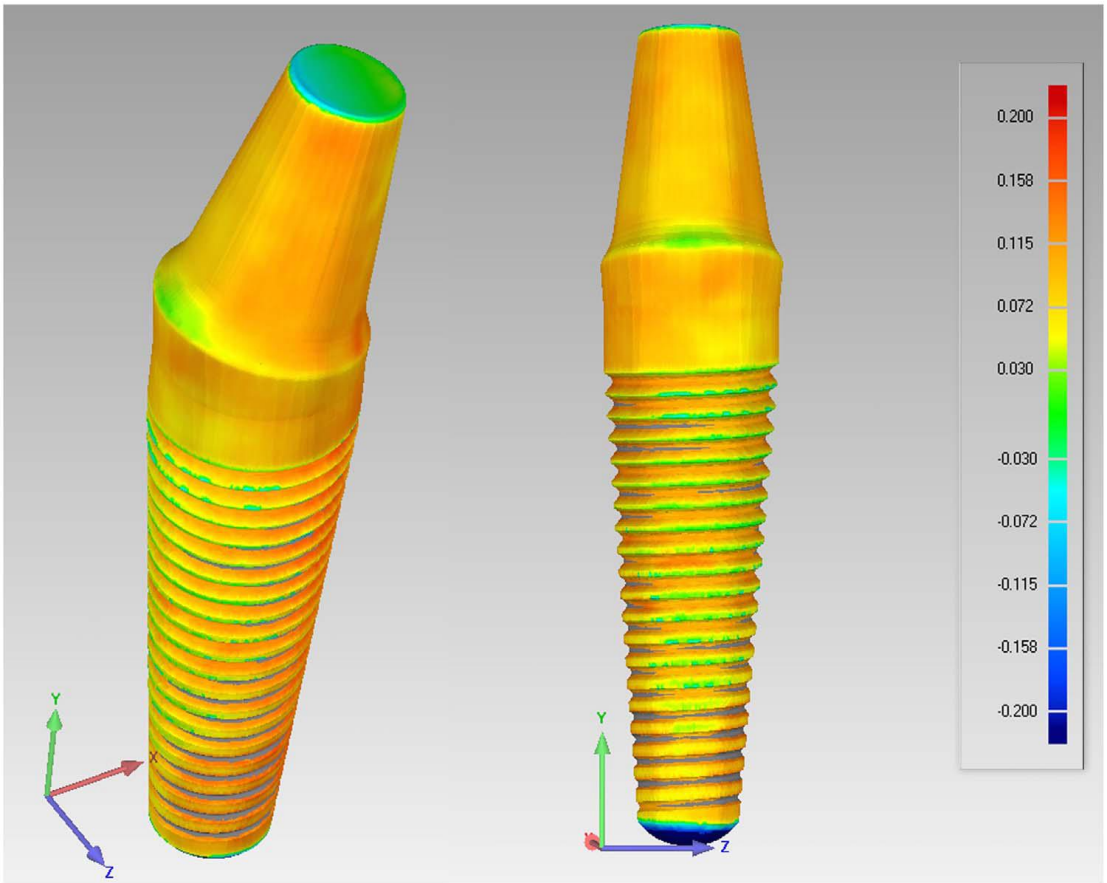
Η διαξονική δοκιμή κάμψης πραγματοποιήθηκε με τη χρήση καθολικής δοκιμαστικής μηχανής (Instron 8872; Instron) εφαρμόζοντας ένα αυξανόμενο φορτίο 10 kN με ταχύτητα εγκάρσιας κεφαλής 1 mm / min έως την καταστροφική αστοχία των δίσκων. Πριν από τη δοκιμή, οι δίσκοι ελέγχθηκαν οπτικά για τυχόν ελαττώματα, τα υποστηρίγματα αφαιρέθηκαν και η επιφάνεια υπέστη λείανση και στίλβωση. Οι επιστήμονες κατέγραψαν το μέγιστο φορτίο που απαιτείται για τη θραύση του κάθε δοκιμίου.[105]

Η τοπογραφία, η κρυσταλλογραφική δομή και η τραχύτητα της επιφάνειας αξιολογήθηκαν

χρησιμοποιώντας SEM, περιθλασίμετρο ακτίνων X και συνεστιακή μικροσκοπία αντίστοιχα.[105]

Αποτελέσματα:

Όπως φαίνεται στην Εικόνα 9-5(b), το εμφύτευμα τυπώθηκε με επιτυχία. Σύμφωνα με τους ερευνητές, το RMS(root mean square) υπολογίστηκε περίπου στα 0,1 mm. Η μέση απόκλιση ήταν 0.089 και -0.129 mm (± 0.068) ομοιογενώς κατανεμημένη κατά μήκος του τυπωμένου εμφυτεύματος όπως φαίνεται από την εκτίμηση του χρωματικού χάρτη (Εικόνα 9-6).Τα διαφορετικά χρώματα αντιπροσωπεύουν την απόκλιση μεταξύ των αντίστοιχων σημείων των μοντέλων αναφοράς και του δοκιμίου (εκτυπωμένου εμφυτεύματος) και υποδεικνύονται από τη γραμμή κλίμακα (Εικόνα 9-6). Τα σκούρα κόκκινα και μπλε χρώματα στο πάνω και κάτω μέρος της ράβδου υποδεικνύουν αποκλίσεις +0.200 mm και −0.200 mm αντίστοιχα. Το μπλε χρώμα (αρνητική απόκλιση) που παρατηρείται στην κορυφή του εμφυτεύματος οφείλεται στην αφαίρεση των υποστηριγμάτων.[105]



Εικόνα 29: Χρωματικός χάρτης του εκτυπωμένου εμφυτεύματος ζιρκονίας, που δείχνει το τρισδιάστατο μοτίβο απόκλισης.

[105]

Ο μέσος όρος και η τυπική απόκλιση των τιμών αντοχής κάμψης, χαρακτηριστικού μήκους και Weibull moduli για όλες τις ομάδες των δισκοειδών δοκιμίων, παρουσιάζονται στον Πίνακα 9-5. Η ανάλυση Weibull αποκάλυψε μια σημαντική διαφορά στη χαρακτηριστική

ισχύ (1006,6 MPa) των τυπωμένων δειγμάτων με κλίση 0° (V) σε σύγκριση με τις άλλες δύο ομάδες και καμία διαφορά μεταξύ 45° (O) (892,2 MPa) και 90° (H) (866,7 MPa).[105]

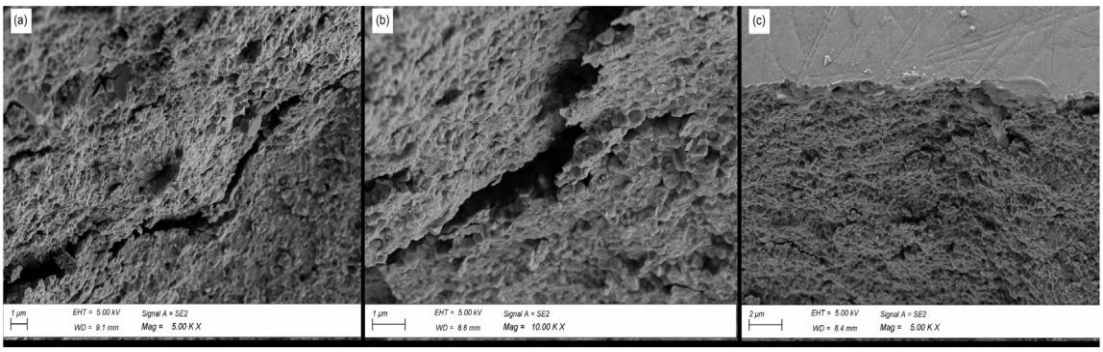
Πίνακας 9: Ο μέσος όρος και η τυπική απόκλιση των τιμών αντοχής κάμψης, χαρακτηριστικού μήκους και Weibull moduli για όλες τις ομάδες των δοκιμίων.

Test group	N	Mean σ (SD)	σ_c (CI 95%)	m (CI 95%)
V (0°)	15	943.26 (152.75)	1006.654 (917.66 – 1104.62)	7.032 (4.06–9.82)
O (45°)	14	822.35 (172.71)	892.260 (784.02 – 1015.83)	5.266 (2.96–7.42)
H (90°)	15	834.47 (72.81)	866.722 (824.65 – 910.79)	13.125 (7.58–18.33)

σ: Flexure strength σ_c: Characteristic strength; m: Weibull modulus.

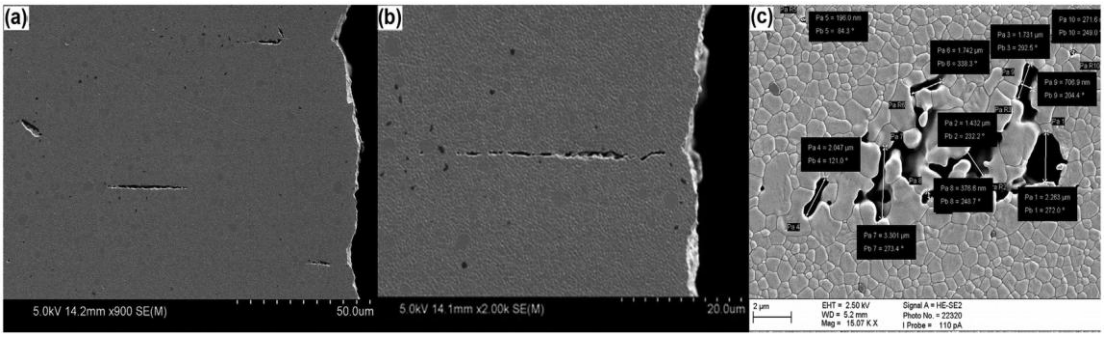
[105]

Η ανάλυση SEM αντιπροσωπευτικού δείγματος της διατομής των σπασμένων δοκιμίων και του εκτυπωμένου εμφυτεύματος, αποκάλυψε αρκετές μικρές ρωγμές, πορώδες και διασυνδεδεμένους πόρους όπως φαίνεται στις Εικόνες 9-7, 9-8, 9-9. Ακόμα οι Reham et al, παρατήρησαν ότι το πορώδες ων αντιπροσωπευτικών δειγμάτων κυμαίνονταν σε διαφορετικά μεγέθη. Επιπλέον, όπως ήταν αναμενόμενο, τα αποτελέσματα της κρυσταλλογραφικής ανάλυσης και των τριών αντιπροσωπευτικών δειγμάτων, έδειξαν πως όλα τα δοκίμια αποτελούνταν όντως από πυροσυσσωματομένο Y-TZP, κυρίως τετραγωνική ζιρκονία με πολύ μικρές διαφορές μεταξύ των τριών ομάδων. [105]



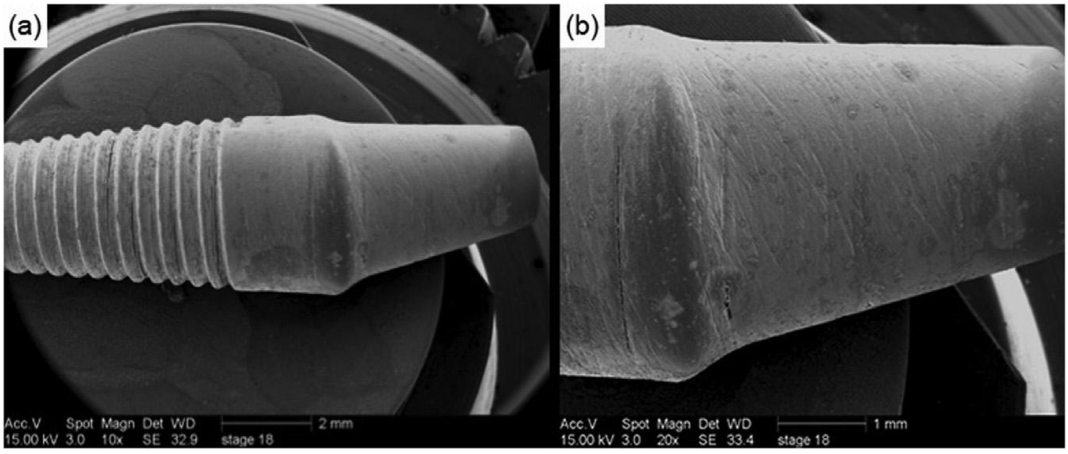
Εικόνα 30: SEM της επιφάνειας θραύσης των 3 δοκιμίων: (a) 0°, (b) 45°, (c) 90°.

[105]



Εικόνα 31: Ρωγμές, πορώδη και διασυνδεδεμένοι πόροι στα αντιπροσωπευτικών:(a) Mag 900 ×, (b) Mag 2000 ×, (c) Mag 15000 ×.

[105]



Εικόνα 32: SEM του τυπωμένου εμφυτεύματος: (a) Mag 10 ×, (b) Mag 20 ×.

[105]

<u>Συμπεράσματα:</u>

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα τις έρευνάς τους, οι Reham et al, κατέληξαν στο ότι το DLP μπορεί να αποδειχθεί μία αρκετά αποτελεσματική μέθοδος για την εκτύπωση οδοντικών εμφυτευμάτων ζιρκονίας με επαρκή ακρίβεια διαστάσεων. Η ακρίβεια στις διαστάσεις του τυπωμένου εμφυτεύματος ήταν μεγάλη και πολύ κοντά με τις διαστάσεις του μοντέλου αναφοράς. Η μηχανική δοκιμή έδειξε ότι το υλικό εκτύπωσης εμφάνισε υψηλή τιμή αντοχής κάμψης συγκρίσιμη με εκείνη της αλεσμένης ζιρκονίας (milled zirconia).
Ένα ακόμα βασικό συμπέρασμα των ερευνητών είναι ότι στη μέθοδο τρισδιάστατης εκτύπωσης DLP, η εκτύπωση των κεραμικών αντικειμένων, ευνοείται όταν αυτά κατασκευάζονται σε κατακόρυφη κατεύθυνση με γωνία 0° με την πλατφόρμα κατασκευής, όπου τα στρώματα είναι κάθετα προς την κατεύθυνση της δύναμης. Σύμφωνα με τις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν στην παραπάνω μελέτη, ο κατακόρυφος προσανατολισμός κατασκευής 0° οδήγησε στις υψηλότερες τιμές αντοχής κάμψης, ενώ οι χαμηλότερες τιμές

παρατηρήθηκαν με γωνία κατασκευής 45°. Οι ερευνητές, αποδίδουν το τελευταίο στη δυσκολία προσάρτησης των επακόλουθων στρωμάτων του δισκοειδούς δοκιμίου με γωνία κατασκευής 45° με αποτέλεσμα το τελικό εκτυπωμένο αντικείμενο να παρουσιάζει πιο δομικά ελαττώματα. Ίσως σε κάποιο άλλο σχήμα να ήταν πιο ευνοϊκή μία διαφορετική κατεύθυνση κατασκευής. [105]

Ωστόσο, παρόμοια με άλλες μεθόδους Προσθετικής κατασκευής (AM) η τεχνική DLP εξακολουθεί να παρουσιάζει προκλήσεις που σχετίζονται με την στρωματοποίηση και την διαδικασία σύντηξης των τυπωμένων εξαρτημάτων. Η διαδικασία μετά-επεξεργασίας των ωμών (green) κεραμικών εξαρτημάτων, περιλαμβάνει θερμική σύντηξη. Οι ερευνητές αποδίδουν την εμφάνιση μικρό-ρωγμών στην επιφάνεια του τυπωμένου εμφυτεύματος και των αντιπροσωπευτικών δειγμάτων, στη συρρίκνωση που υφίσταται το κεραμικό εξάρτημα κατά τη διάρκεια της διαδικασίας σύντηξης.
Με βάση τα παραπάνω, οι ερευνητές προτείνουν είτε διαδικασία πυροσυσσωμάτωσης δύο σταδίων είτε πυροσυσσωμάτωση αργής θερμοκρασίας , προκειμένου να αποφευχθούν οι ξαφνικές διακυμάνσεις της θερμοκρασίας και επομένως η εμφάνιση μικρό-ρωγμών. Η αλλαγή του μεγέθους κόκκων μπορεί να επηρεάσει περαιτέρω τη μικροδομή και τις μηχανικές ιδιότητες του συντηγμένου τμήματος. Το τελευταίο μπορεί να επιτευχθεί με χειρισμό της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της διαδικασίας σύντηξης.

Η μικρογραφία SEM των επιφανειών θραύσης των αντιπροσωπευτικών δειγμάτων αποκάλυψε πορώδη με διαφορετικά μεγέθη, μερικά από τα οποία ήταν βαθιά συνδεδεμένα με τη δομή του υλικού. Ο προσδιορισμός της ακριβούς αιτίας των παρατηρούμενων ατελειών θα απαιτούσε περαιτέρω λεπτομερή έρευνα όπως αναφέρει χαρακτηριστικά ο Rham B. Η πιθανή εξάτμιση του διαλύτη του κεραμικού πολφού εκτύπωσης στην εκτεθειμένη επιφάνεια κατά τη διάρκεια της εκτύπωσης και πριν από την εκτύπωση της επόμενης στρώσης μπορεί να οδηγήσει σε διαφορική συρρίκνωση κατά τη σύντηξη και ως εκ τούτου παρατηρούνται ρωγμές και πορώδες. Στο ίδιο πλαίσιο, η ανεπαρκής ποσότητα κεραμικών σωματιδίων στη διασπορά του πολφού ή ο τύπος της χρησιμοποιούμενης ρητίνης μπορεί επίσης να αποτελούν πιθανά αίτια.[105]

Από τα ευρήματα αυτής της παραπάνω μελέτης, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η μικροδομή των εμφυτευμάτων που κατασκευάζονται με την μέθοδο DLP σε συνδυασμό με τη μετα-επεξεργασία θα πρέπει να μελετηθεί εντατικά για να επιτευχθεί καλύτερη δομή του υλικού εκτύπωσης. Οι μελλοντικές δοκιμές θα πρέπει να επικεντρώνονται στην τρισδιάστατη εκτύπωση κεραμικών εξαρτημάτων που δεν περιέχουν ρωγμές και πορώδη παρόμοια με τη μικροδομή των συμβατικά κεραμικών. Οι ερευνητές δηλώνουν πως η κατασκευή τέτοιων εξαρτημάτων μπορεί να επιτευχθεί με τη βελτιστοποίηση των παραμέτρων της διαδικασίας της προσθετικής κατασκευής ή την πραγματοποίηση επιπλέον βημάτων συμπύκνωσης μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας εκτύπωσης.[105]

9.3. Συμπεράσματα:

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η ερεύνα πάνω στο κομμάτι της τρισδιάστατης εκτύπωσης κεραμικών υλικών και πιο συγκεκριμένα η τρισδιάστατη εκτύπωση κεραμικής ζιρκονίας και οι εφαρμογές της. Στο πλαίσιο αυτό έγινε, αρχικά, μια παράθεση στοιχείων για την τρισδιάστατη εκτύπωση(3D Printing) και την προσθετική κατασκευή(Additive Manufacturing), αναφέρθηκαν πληροφορίες για τα κεραμικά υλικά, τις ιδιότητες και τον

τρόπο παρασκευής τους και στην συνέχεια αναλύθηκε το κομμάτι της τρισδιάστατης εκτύπωσης κεραμικών υλικών και οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται. Σε δεύτερη φάση έγινε αναφορά στα βιοϋλικά και πιο συγκεκριμένα στην ζιρκονία καθώς και στην εφαρμογή της τρισδιάστατης εκτύπωσης στην οδοντιατρική.

Προκειμένου να επαληθευτούν οι παραπάνω πληροφορίες, κλήθηκα να αναζητήσω επιστημονικές έρευνες και μελέτες σχετικές με εφαρμογές τρισδιάστατης εκτύπωσης κεραμικής ζιρκονίας τόσο για γενικές εφαρμογές, όσο και για εφαρμογές οδοντιατρικής.

Με βάση τα στοιχεία και τα συμπεράσματα των παραπάνω ερευνών η εξέλιξη της τρισδιάστατης εκτύπωσης κεραμικών υλικών, τόσο σε γενικές εφαρμογές όσο και σε εφαρμογές οδοντιατρικών εμφυτευμάτων, περιστρέφεται γύρω από τεχνολογίες 3D εκτύπωσης που χρησιμοποιούν ως πρώτη ύλη κεραμικό πολφό (3D Gell Printing, Inkjet Printing, Digital Light Prototyping), καθώς με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνονται τα τελικά προϊόντα με τις λιγότερες ατέλειες. Ακόμα λόγο της φύσης των κεραμικών υλικών είναι πιο αποτελεσματικό αυτά να χρησιμοποιηθούν ως υλικά τρισδιάστατης εκτύπωσης με την μορφή πολφού, παρά με κάποια άλλη μορφή όπως σκόνη ή μάζα στερεού.

Ωστόσο, καθώς η τεχνολογία τρισδιάστατης εκτύπωσης κεραμικών βρίσκεται σε ένα αναπτυσσόμενο στάδιο, ακόμα και αυτές οι μέθοδοι παράγουν τελικά προϊόντα με αρκετές ατέλειες οι όποιες βασίζονται στις ιδιότητες τόσο του πολφού όσο και του ίδιου του κεραμικού υλικού που χρησιμοποιείται. Πολλές σύγχρονες μελέτες και έρευνες επικεντρώνονται στην εξάλειψη των ατελειών αυτών, στοχεύοντας στην βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων του πολφού και των κεραμικών αλλά και στην ανάπτυξη νέων- βέλτιστων μεθόδων τρισδιάστατης εκτύπωσης.

Βιβλιογραφία:

1. Tuan D. Ngoa, Alireza Kashania, Gabriele Imbalzanoa, Kate T.Q. Nguyena, David Huib, 2018, *Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges.*
2. Priyanka Pandharpatte, Pushkaraj Ruikar, 2019, *3D Printing: The Next Industrial Revolution.*
3. Mohamed OA, Masood SH, Bhowmik JL, 2015, *Optimization of fused deposition modeling process parameters: a review of current research and future prospects*.
4. Dou R, Wang T, Guo Y, Derby B, 2011,Ink-*jet printing of Zirconia: Coffee staining and line stability*.
5. Travitzky N, Bonet A, Dermeik B, Fey T, Filbert-Demut I, Schlier L, Schlordt T, Greil P, 2014, *Additive manufacturing of ceramic-based materials*.
6. Melchels FPW, Feijen J, Grijpma DW, 2010, *A review on stereolithography and its applications in biomedical engineering.*
7. WangX, JiangM, ZhouZ, GouJ, HuiD, 2017, *3Dprinting of polymer matrix composites: a review and prospective.*
8. Manapat JZ, Chen Q, Ye P, Advincula RC, 2017, *3D printing of polymer nanocomposites via stereolithography*.
9. Utela B, Storti D, AndersonR, Ganter M, 2008, *A review of process development steps for new material systems in three dimensional printing (3DP).*
10. Zareiyan B, Khoshnevis B, 2017, *Interlayer adhesion and strength of structures in Contour Crafting - effects of aggregate size, extrusion rate, and layer thickness.*
11. Gibbons GJ, Williams R, Purnell P, Farahi E, 2010, *3D Printing of cement composites. Advances in Applied Ceramics*.
12. Oropallo W, Piegl LA, 2016, *Ten challenges in 3D printing*.

13. Α. Τσετσέκου, 2009, *ΠΡΟΗΓΜΕΝΑ ΚΕΡΑΜΙΚΑ* ,Αθήνα.
14. Καραγιάννης Παναγιώτης – Θεόδωρος, 2017, *ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΤΑΛΛΗΛΗΣ ΔΟΜΗΣ ΖΙΡΚΟΝΙΑΣ ΓΙΑ ΧΡΗΣΗ ΩΣ ΟΔΟΝΤΙΚΟ ΕΜΦΥΤΕΥΜΑ*, Διπλωματική Εργασία, Αθηνά, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
15. C-MAC International https://cmacintl.com/materials/ (Ηλεκτρονικό).
16. http://calderys-indoporlen.com/en/products_porlen.php?sidsnews=30038&s=shaped.refractories.
17. (Ηλεκτρονικό).
18. Jansincere http://www.jansincere.com/products/non--errous-metal-smelting/ (Ηλεκτρονικό).
19. W. Cao, Synthesis of Nanomaterials by High Energy Ball Milling, Skyspring Nanomaterials, Inc.
20. The European Parliament Ceramics Forum (EPCF) www.epceramicsforum.eu.
21. M. Faesa, H. Valkenaersa, F. Vogelera, J. Vleugelsb, E. Ferrarisa, 2015, *Extrusion-based 3D printing of ceramic components*, 3rd CIRP Global Web Conference
22. Carlota V, *Ceramic 3D Printing: A Revolution within Additive Manufacturing?*, 2019. https://www.3dnatives.com/en/ceramic-3d-printing-170420194/ (Ηλεκτρονικό).
23. H.L.Marcus, J.J.Beaman, J.W.Barlow, D.L.Bourell, 1990, *Solid free form fabrication powder processing*, American Ceramic Society Bulletin.
24. E.Sachs, M.Cima, J.Cornie, 1990, *Three-dimensional printing: rapid tooling and prototypes directly from a CAD model*, CIRP Annals-Manufacturing Technology.
25. Ying Zhang, 2017, *Ceramic 3D Printing Technology Based on Particle filter algorithm*, School of Ceramicart, Jingdezhen Ceramic Institute,China.
26. Yu D.M, Fang A, Zhang J.B, 2014, *3D Printing Material*, Metal World.
27. Braue D, 2011, *3D printing*, Article Processing Charge.
28. Stanbury J.W, Idacavag M.J, 2016, *3D printing with polymers: Challenges among expanding options and opportunities*, Dental Meter Official Publication Academy Dental Meter.
29. Chen C, Yin X.W, 2010, *New progress in fabricating ceramic-based materials by three-dimensional printing*, Aeronautical Manufacturing Technology.
30. 3D Printing ceramics, how does this technology work?, 3dfabprint. https://3dfabprint.com/3d-printing-ceramics-how-does-this-technology-work/ (Ηλεκτρονικό).

31. Liu H.G, Yang Q, Liu G.F, 2013, *Patent analysis of 3D printing technology rapid molding technology at home and abroad*, Information Journal.
32. Zhangwei Chen, Ziyong Li, Junjie Li, Chengbo Liu, Changshi Lao, Yuelong Fu, Changyong Liu, Yang Li, Pei Wang, Yi He, 2019, *3D printing of ceramics: A review*, Journal of the European Ceramic Society.
33. P.F. Jacobs, 1992, *Rapid prototyping & manufacturing: fundamentals of stereolithography*, Society of Manufacturing Engineers.
34. M.L.Griffith, J.W.Halloran, 1996, *Free form fabrication of ceramics via stereolithography*, Journal of the American Ceramic Society.
35. Z.Chen, D.Li, W.Zhou ,L.Wang, 2010, *Curing characteristics of ceramic stereolithography for an aqueous-based silica suspension*, Part B: Journal of Engineering Manufacture, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers.
36. S.J. Lombardo, 2015, *Minimum Time Heating Cycles for Diffusion-Controlled Binder Removal from Ceramic Green Bodies*, Journal of the American Ceramic Society.
37. M.L. Griffith, J.W. Halloran, 1994, *Ultraviolet curable ceramic suspensions for stereolithography of ceramics*, The 1994 international mechanical engineering congress and exposition.
38. G. Allen Brady, J.W. Halloran, 1997, *Stereolithography of ceramic suspensions*, Rapid Prototyping Journal 3.
39. J.W. Halloran, V. Tomeckova, S.Gentry ,S.Das, P.Cilino, D.Yuan, R.Guo, A.Rudraraju, P.Shao, T.Wu, 2011, *Photopolymerization of powder suspensions for shaping ceramics*, Journal of the European Ceramic Society 31.
40. C.-J.Bae, A.Ramachandran, J.W.Halloran, 2018, *Quantifying particle segregation in sequential layers fabricated by additive manufacturing*, Journal of the European Ceramic Society.
41. T.Nakamoto, K.Yamaguchi, 1996, *Consideration on the producing of high aspect ratio micro parts using UV sensitive photopolymer*, Micro Machine and Human Science, Proceedings of the Seventh International Symposium.
42. A.Bertsch, S.Zissi, J.Jezequel, S.Corbel, J.Andre, 1997, *Microstereophotolithography using a liquid crystal display as dynamic mask-generator*, Microsystem Technologies 3.
43. L.J.Hornbeck, 1996, *Multi-level digital micromirror device*, Google Patents.
44. D. Dudley, W.M. Duncan, J. Slaughter, 2003, *Emerging digital micromirror device (DMD) applications, MOEMS display and imaging systems*, International Society for Optics and Photonics.

45. H. P. Le, 1998, *Progress and trends in ink-jet printing technology*, Journal of Imaging Science and Technology.
46. M. Singh, H. M. Haverinen, P. Dhagat, G. E. Jabbour, 2010, *Ink jet printing-process and its applications*.
47. H. Dong, W. W. Carr, J. F. Morris, 2006, *An experimental study of drop-on-demand drop formation*, Phys Fluids 18.
48. R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, T. A. Witten, 1997,*Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops*.
49. M. Majumder, C. S. Rendall, J. A. Eukel, J. Y. Wang, N. Behabtu, C. L. Pint, T.-Y. Liu, A. W. Orbaek, F. Mirri, J. Nam, 2012, *Overcoming the "coffee-stain" effect by compositional Marangoni-flow-assisted drop-drying*, The Journal of Physical Chemistry B.
50. J. A. Lewis, J. E. Smay, J. Stuecker, J. Cesarano, 2006, *Direct ink writing of three-dimensional ceramic structures*, Journal of the American Ceramic Society.
51. J. P. Li, P. Habibovic, M. vanden Doel, C. E. Wilson, J. R. de Wijn, C. A. van Blitterswijk, K. de Groot, 2007, *Bone ingrowth in porous titanium implants produced by 3D fiber deposition*, Biomaterials.
52. P. Miranda, E. Saiz, K. Gryn, A. P. Tomsia, 2006, *Sintering and robocasting of β-tricalcium phosphate scaffolds for orthopaedic applications*, Acta biomaterialia 2.
53. F. J. Martínez-Vázquez, F. H. Perera, P. Miranda, A. Pajares, F. Guiberteau, 2010, *Improving the compressive strength of bioceramic robocast scaffolds by polymer infiltration*, Acta Biomaterialia 6.
54. S. Eqtesadi, A. Motealleh, P. Miranda, A. Lemos, A. Rebelo, J. M. Ferreira, 2013, *A simple recipe for direct writing complex 45S5Bioglass® 3D scaffolds,* Materials Letters 93.
55. E. M. Sachs, J. S. Haggerty, M. J. Cima, P. A. Williams, 1993, *Three-dimensional printing techniques*, Google Patents.
56. N. Karapatis, J. Van Griethuysen, R. Glardon, 1998, *Direct rapid tooling: a review of current research*, Rapid prototyping journal 4.
57. B. Badrinarayan, J. Barlow, 1992, *Metal parts from selective laser sintering of metal polymer powders*, International Solid Free form Fabrication Symposium, 1992.
58. A. Simchi, H. Pohl, 2003, *Effects of laser sintering processing parameters on the microstructure and densification of iron powder*, Materials Science and Engineering.
59. C.Yan, Y. Shi, J. Yang, J. Liu, 2009, *Preparation and selective laser sintering of nylon-12 coated metal powders and post processing*, J Mater Process Tech 209.

60. A. Simchi, 2006, *Direct laser sintering of metal powders: Mechanism, kinetics and microstructural features*, Materials Science and Engineering.
61. M. Kunieda, T. Nakagawa, 1984, *Manufacturing of laminated deep drawing dies by laser beam cutting*, Advanced Technology of Plasticity 1.
62. A. Dolenc , 1994, *An overview of rapid prototyping technologies in manufacturing*, Citeseer.
63. C. Griffin, J. Daufenbach, S. Mc Millin, 1994, *Desktop manufacturing: LOM vs. pressing*, Am. Ceram. Soc. Bull. 73.
64. C. Griffin, J. Daufenbach, S. Mc Millin,1994, *Solid free form fabrication of functional ceramic components using a laminated object manufacturing technique*, Solid Free form Fabrication 17.
65. N. Travitzky, A. Bonet, B. Dermeik, T. Fey, I. Filbert-Demut, L. Schlier, T. Schlordt, P. Greil, 2014, A*dditive Manufacturing of Ceramic-Based Materials*, Advanced Engineering Materials 16.
66. A. Zocca, P. Colombo, C. M. Gomes, J. Günster, 2015, *Additive manufacturing of ceramics: issues, potentialities, and opportunities*, Journal of the American Ceramic Society 98.
67. C. Gomes, N. Travitzky, P. Greil ,W. Acchar, H. Birol, A. Pedro Novaesde Oliveira, D. Hotza, 2011, *Laminated object manufacturing of LZSA glass-ceramics*, Rapid Prototyping Journal17.
68. D. Klosterman, R. Chartoff, G. Graves, N. Osborne, B. Priore, 1998, *Interfacial characteristics of composites fabricated by laminated object manufacturing*, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 29.
69. M.Taufik, P. K. Jain, 2016, *A study of build edge profile for prediction of surface roughness in fused deposition modeling*, Journal of Manufacturing Science and Engineering138.
70. V. L. Tsang, S. N. Bhatia, 2004, *Three-dimensional tissue fabrication*, Advanced drug delivery reviews 56.
71. J. Wilkes, 2009, *Selektives laserschmelzen zur generativen herstellung von Bauteilen aus hochfester Oxidkerami*, PhD thesis, Fraunhofer ILT.
72. Y.-C. Hagedorn, J. Wilkes, W. Meiners, K. Wissembach, and R. Poprawe, 201, *Additive Manufacturing of Al2O3-ZrO2-ceramic parts by Selective Laser Melting*, Proceedings of the 5th International Conference on Additive Manufacturing, Loughborough University.
73. J. Deckers, J. Kruth, L. Cardon, K. Shahzad, and J. Vleugels, 2013, *Densification and geometrical assessments of alumina parts produced 47 through indirect Selective*

Laser Sintering of alumina-polystyrene composite powder, Strojniški vestnik - Journal of Mechanical Engineering.

74. M. C. Leu, E. B. Adamek, T. Huang, G. E. Hilmas, and F. Dogan, 2008, *Freeform fabrication of zirconium diboride parts using selective laser sintering*, SFF Symposium, Texas.
75. N. Travitzky, A. Bonet, B. Dermeik, T. Fey, I. Filbert-Demut, L. Schlier, T. Schlordt, and P. Greil, 2014, *Additive Manufacturing of Ceramic-Based Materials*, Advanced Engineering Materials.
76. Encyclopedia Britannica https://www.britannica.com/biography/Martin-Heinrich-Klaproth (Ηλεκτρονικό).
77. https://www.lenntech.com/periodic/elements/zr.htm (Ηλεκτρονικό).
78. Rajni Garg, Randhir Singh, 2015, *Inorganic Chemistry*.
79. https://www.dakotamatrix.com/mineralpedia/8925/zircon (Ηλεκτρονικό).
80. Green D.J, Hannink R.H.J, Swain M.V, 1989, *Transformation toughening of ceramics*. s.l.: In CRC Press.
81. Doremus, James F. Shackelford · Robert H, 2008, *Ceramic and Glass Materials Structure, Properties and Processing*. s.l.: Springer Science+Business Media, LLC.
82. Chen, Ralf Riedel and I-Wei, *Ceramics Science and Technology*. s.l. : Wiley-VCH.
83. Amran, Ahmed A. Madfa .Fadhel A. Al-Sanabani. Nasser H. Al-Qudami. Jabr S. Al-Sanabani and Abdullah G, *Use of Zirconia in Dentistry: An Overview* - The Open BiomateriaL· Journal* 2014, 5,1- 9.
84. ΝΙΚΟΛΟΒΙΕΝΗ, ΔΗΜΗΤΡΑ Γ. *ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΟΣΤΕΟΕΝΣΩΜΑΤΟΥΜΕΝΩΝ ΟΔΟΝΤΙΚΩΝ ΕΜΦΥΤΕΥΜΑΤΩΝ*, ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ.
85. Αναστασοπούλου Ι. , Δρίτσα Β. , Θεοφανίδης Θ. , Υφαντής Δ. , Υφαντής Κ. , *Βιοϋλικά – Εφαρμογές Επιστήμη και Τεχνική*.
86. Bergmann and Stumpf, 2013, *Dental Ceramics Microstructure, Properties and Degradation*, Springer.
87. http://www.eng.ucy.ac.cy/cpitris/courses/ECE370/presentations/14.%20Biomaterials.pdf. (Ηλεκτρονικό)
88. Bronzino, Joseph D. , 2000, *The Biomedical Engineering Handbook 1*, Science & Business Media.
89. Narayan, R. (Ed.) , 2009, *Biomedical Materials.*
90. ISO TC 150/SC I. Implants for surgery-—ceramic materials based on yttria-stabilized tetragonal zirconia (Y-TZP).ISODIS 13356, 1995.

91. C Piconi, G. Maccauro, 1999, *Zirconia as a ceramic biomaterial* - Review - Biomaterials.
92. ΜΑΡΙΑ, ΓΕΩΡΠΛΕ. ΒΙΟΥΛΙΚΑ ΣΤΑ ΤΕΧΝΗΤΑ ΕΜΦΥΤΕΥΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΑΚΡΙΒΕΙΑΣ ΤΩΝ ΕΜΦΥΤΕΥΜΑΤΩΝ - ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ- ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ ΣΤΗ ΒΙΟΪΑΤΡΙΚΗ ΤΕΧΝΟΛΟΠΑ.
93. Elena P. Ivanova, Kateryna Bazaka, RoyJ. , 2014, Crawford, *New functional biomaterials for medicine and healthcare*, Woodhead Publishing Limited.
94. Joon B. Park, Roderic S. Lakes. , 2007, *Biomaterials - An introduction*.
95. Dehurtevent M, Robberecht L., Hornez JC., Thuault A., Deveaux E., Béhin P, 2017 May ,*"Stereolithography: A new method for processing dental ceramics by additive computer-aided manufacturing."*Dent Mater 33(5):477-485.
96. Jian-Yuan Lee, Jia An, Chee Kai Chua, 2017, *"Fundamentals and applications of 3D printing for novel materials"*, Applied Materials Today 7 120–133.
97. The Future of Dentistry: 3D Printing and Other Inventions. https://www.carefreedental.com/resources/21-dental-technology/115-the-future-of-dentistry-3d-printing-and-other-inventions (Ηλεκτρονικό).
98. J. Ebert, E. Özkol, A. Zeichner, K. Uibel, Ö. Weiss, U. Koops,R. Telle, H. Fischer, Jour, 2009, *Dental Research*.
99. Huiping Shao, Dechao Zhao, Tao Lin, Jianzhuang He, Ji Wu, 2017, *3D gel-printing of zirconia ceramic parts*, Cheramic International.
100. X.Y. Ren, H.P. Shao, T. Lin, H. Zheng, 2016, *3D gel-printing—an additive manufacturing method for producing complex shape parts*.
101. Huoping Zhao, Chunsheng Yeb, Zitian Fan, Yunong Shi, *3D Printing of ZrO_2 Ceramic using Nano-zirconia Suspension as a Binder*, 4th International Conference on Sensors, Measurement and Intelligent Materials (ICSMIM 2015).
102. W. Sun, D.J. Dcosta, F. Lin ,2002, *Mater. Process. Tech Vol. 127*.
103. Rongxuan He, Wei Liu, Ziwei Wu, Di An, Meipeng Huang, Haidong Wu, Qiangguo Jiang, Xuanrong Ji, Shanghua Wu, Zhipeng Xie, 2018, *Fabrication of complex-shaped zirconia ceramic parts via a DLPstereolithography- based 3D printing method*, Ceramics International 44.
104. Yongliang Shi , Wenqin Wang,2020, *3D inkjet printing of the zirconia ceramic implanted teeth*, Materials Letters.
105. Reham B. Osman, Albert J. van der Veen, Dennis Huiberts, Daniel Wismeijer, Nawal Alharbi, 2017, *3D-printing zirconia implants; a dream or a reality? An in-vitro study evaluating the dimensional accuracy, surface topography and mechanical properties of printed zirconia implant and discs*, Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials.