



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ - ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

**ΤΡΙΣΔΙΑΣΤΑΤΗ ΕΚΤΥΠΩΣΗ ΖΙΡΚΟΝΙΑΣ ΓΙΑ
ΟΔΟΝΤΙΑΤΡΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Γεωργοπούλου Δέσποινα

A.M.: 07116088

Επιβλέπουσα: Τσετσέκου Αθηνά, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ

ΙΟΥΛΙΟΣ 2021



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ - ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

**ΤΡΙΣΔΙΑΣΤΑΤΗ ΕΚΤΥΠΩΣΗ ΖΙΡΚΟΝΙΑΣ ΓΙΑ
ΟΔΟΝΤΙΑΤΡΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Γεωργοπούλου Δέσποινα

A.M.: 07116088

Επιβλέπουσα: Τσετσέκου Αθηνά, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Εγκρίθηκε από τη τριμελή εξεταστική επιτροπή

.....

A. Τσετσέκου

Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

.....

Δ. Πάνιας

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

.....

Κ. Μπέλτσιος

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Copyright © Δέσποινα Γεωργοπούλου, 2021

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 με θέμα «*Τρισδιάστατη εκτύπωση ζirkονίας για οδοντιατρικές εφαρμογές*» εκπονήθηκε κατά το χρονικό διάστημα Φεβρουαρίου 2021 - Ιουνίου 2021. Θεωρώ υποχρέωσή μου να ευχαριστήσω την επιβλέπουσα Καθηγήτρια της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών του Ε.Μ.Π. κα Αθηνά Τσετσέκου για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγηση κατά την εκπόνηση αυτής της εργασίας και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε με την ανάθεση του θέματος αυτού. Παράλληλα θα ήθελα να ευχαριστήσω και τα υπόλοιπα μέλη της τριμελούς επιτροπής, τον κ. Δ. Πάνια Καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών Ε.Μ.Π. και τον κ. Κ. Μπέλτσιο Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς και την αδερφή μου Ειρήνη, για την υποστήριξη και την αμέριστη βοήθεια που μου προσέφεραν όλα αυτά τα χρόνια.

Αφιέρωση

Στη μητέρα μου, Αλεξάνδρα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματεύεται την εξέταση της εφαρμογής μεθόδων τρισδιάστατης εκτύπωσης με σκοπό την κατασκευή βιοσυμβατών αποκαταστάσεων ζιρκονίας στον τομέα της οδοντιατρικής. Στο δύο πρώτα κεφάλαια, γίνεται περιγραφή της παραγωγικής διαδικασίας των κεραμικών υλικών, δίνεται έμφαση στις μηχανικές τους ιδιότητες και στις μεθόδους προσδιορισμού τους και αναλύονται οι ιδιότητες της ζιρκονίας. Η ζιρκονία, αποτελεί κεραμικό με ισχυρές μηχανικές αντοχές και ενδείκνυται για εφαρμογές που απαιτούν την επιβολή του αντικειμένου σε υψηλές συγκεντρώσεις τάσεων, με το μειονέκτημα ότι ελλοχεύει ο κίνδυνος της ψαθυρής θραύσης.

Στο τρίτο κεφάλαιο της εργασίας αναπτύσσονται οι τεχνικές προσθετικής κατασκευής και λεπτομερέστερα η τρισδιάστατη εκτύπωση. Οι τεχνικές τρισδιάστατης εκτύπωσης έχουν ευρεία εφαρμογή σε κατασκευή πολύπλοκων σχημάτων και γεωμετριών όπου οι συμβατικές μέθοδοι παραγωγής δεν ανταποκρίνονται και δεν είναι οικονομικά συμφέρουσες. Τα δύο τελευταία κεφάλαια επικεντρώνονται σε επιστημονικές μελέτες/έρευνες που έχουν δημοσιευτεί στην επιστημονική κοινότητα και αφορούν κατασκευή οδοντικών προσθετικών κατασκευασμένων από ζιρκονία μέσω μεθόδων προσθετικής κατασκευής. Στις συμπεριλαμβανόμενες μελέτες παρατίθενται τα συμπεράσματα των δοκιμών για το προσδιορισμό των μηχανικών ιδιοτήτων των υλικών, των αισθητικών τους αποτελεσμάτων και της βιοσυμβατότητάς τους. Γενικά, οι εξεταζόμενες μελέτες φέρνουν θετικές εκτιμήσεις για μελλοντικές εφαρμογές της τρισδιάστατης εκτύπωσης, ενώ γίνεται λόγος για αντικατάσταση της συμβατικής παρασκευής των ιατρικών και οδοντιατρικών εμφυτευμάτων με σύνθετα κεραμικά υλικά (ζιρκονία με προσθήκη αλουμίνιας) παρασκευασμένα με προσθετικές μεθόδους κατασκευής, που υπόσχονται άριστες αντοχές και ανθεκτικότητα παρά το πέρασμα του χρόνου.

ABSTRACT

This thesis focuses on the applications of implants made of zirconia that are constructed by 3D-printing methods for the field of dentistry. The first two chapters contain the production process of ceramics, demonstrating both the mechanical properties and the main methods of determination. Furthermore, the properties of zirconia are pointed out. Zirconia is considered to be a ceramic material with advanced mechanical strength and is frequently recommended for applications that require a high resistance under stress. However, there is a great risk of brittle fracture.

To continue with, in the third chapter the additive manufacturing methods are illustrated and more specifically the 3D-printing technologies. 3D-printing is widely known for its applications in the construction of perplexing shapes whenever the conventional methods of production are not eligible or economically efficient. The last two chapters aim at analyzing scientific papers/researches that have been published regarding the designing of dental prosthetics that are produced by zirconia slurries using additive manufacturing technologies. The research papers that are included contain the summary of experiments for the determination of the mechanical properties and the aesthetic results, along with their biocompatibility. According to the results there is a huge protentional for future applications while it is emphasized that synthetic ceramics (Zirconia, Alumina) made by 3D-printing methods are capable of replacing the ones produced by the conventional technologies. Those technologies promise excellent durability in long term of use.

Περιεχόμενα

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ	13
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	16
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	17
ΚΕΦΑΛΑΙΟ I: Κεραμικά Υλικά	19
1.1 Γενικά στοιχεία – Ιδιότητες	19
1.2 Κατηγοριοποίηση	20
1.3 Παραγωγική διαδικασία.....	22
1.3.1 Πρώτες ύλες	22
1.3.1.1 Πρώτες ύλες παραδοσιακών κεραμικών	23
1.3.1.2 Πρώτες ύλες πυριμάχων υλικών	23
1.3.1.3 Πρώτες ύλες προηγμένων κεραμικών	24
1.3.2 Μείωση μεγέθους – λειοτρίβηση	24
1.3.3 Μορφοποίηση	27
1.3.3.1 Υγρές μέθοδοι μορφοποίησης.....	27
1.3.3.2 Ημι-υγρές μέθοδοι μορφοποίησης.....	28
1.3.3.3 Ξηρές μέθοδοι μορφοποίησης.....	30
1.3.3.4 Πρόσθετα κατά τη μορφοποίηση	31
1.3.4 Ξήρανση.....	32
1.3.5 Έψηση – Πυροσυσσωμάτωση	33
1.4 Μηχανικές Ιδιότητες Κεραμικών Υλικών.....	34
1.4.1 Σχέση Τάσης- Παραμόρφωσης στα κεραμικά υλικά.....	34
1.4.2 Αντοχή σε κάμψη κεραμικών υλικών.....	37
1.4.3 Δυσθραυστότητα.....	38
1.4.4 Σκληρότητα.....	40
ΚΕΦΑΛΑΙΟ II: Ζιρκονία	42
2.1 Ζιρκόνιο	42
2.2 Ζιρκονία	43
2.2.1 Ιδιότητες:.....	44
2.2.2 Οδοντιατρικές εφαρμογές	46
ΚΕΦΑΛΑΙΟ III: Τεχνολογίες Προσθετικής Κατασκευής	49
3.1 Γενικά – Εφαρμογές	49
3.2 Σύγκριση με τις συμβατικές μεθόδους παραγωγής	51
3.3 Τεχνολογίες Προσθετικής Κατασκευής.....	53
3.3.1 Ρευστή Πρώτη Ύλη	54
3.3.2 Πρώτη Ύλη σε Κόκκους.....	55

3.3.3 Στερεά Πρώτη Ύλη	55
3.3.4 Πρώτη Ύλη σε Φύλλα	56
3.4. Στάδια Παραγωγής με Μεθόδους Προσθετικής Κατασκευής	57
3.4.1 Τρισδιάστατη (3D) Σχεδίαση	58
3.4.2 Προπαρασκευαστικές διεργασίες.....	58
3.4.3 Κατασκευή.....	60
3.4.4 Μετα-παρασκευαστικές διεργασίες	62
3.5 Τρισδιάστατη εκτύπωση (3D Printing).....	63
3.5.1 Ιστορική αναδρομή	63
3.5.2 Αρχές της μεθόδου.....	64
3.5.3 Τρισδιάστατη Εκτύπωση σε Κεραμικά Υλικά	65
3.5.3.1 Τεχνολογίες με βάση τα αιωρήματα.....	65
3.5.3.2 Τεχνολογίες με βάση τις κόνεις.....	68
3.5.3.3 Τεχνολογίες με βάση τη τροφοδοσία σύρματος ή ταινίας.....	69
3.5.4 Μελάνη και αιωρήματα Τρισδιάστατης Εκτύπωσης	72
ΚΕΦΑΛΑΙΟ IV: Τρισδιάστατη Εκτύπωση Ζιρκονίας.....	76
4.1 Κεραμικά μέρη ζιρκονίας κατασκευασμένα με τρισδιάστατη εκτύπωση	76
4.2 Τρισδιάστατα εκτυπωμένη ζιρκονία για παραγωγή οστού ισχίου	82
ΚΕΦΑΛΑΙΟ V: Μελέτες - Ερευνητικές εργασίες Εφαρμογών Τρισδιάστατα Εκτυπωμένης Ζιρκονίας στο κλάδο της Οδοντιατρικής.....	87
5.1 Τρισδιάστατη εκτύπωση ζιρκονίας: Χαρακτηρισμός των ιδιοτήτων του υλικού στα αρχικά στάδια.....	87
5.2 Προσδιορισμός της σκληρότητας και δυσθραυστότητας της Y-TZP ζιρκονίας παραγόμενης με τη μέθοδο Digital Light Processing.....	89
5.3 Τρισδιάστατη εκτύπωση κεραμικού εμφυτεύματος δοντιού ζιρκονίας	96
5.4 Τρισδιάστατη εκτύπωση ζιρκονίας με τη μέθοδο digital light processing	100
5.5 Καταλληλότητα τρισδιάστατα εκτυπωμένης νανοκρυσταλλικής ζιρκονίας για οδοντιατρικές εφαρμογές.....	104
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ.....	112
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	115

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1. Μέθοδοι μορφοποίησης κεραμικών υλικών	27
Εικόνα 2. Στάδια απομάκρυνσης του νερού από τους χώρους μεταξύ των σωματιδίων κατά τη ξήρανση	32
Εικόνα 3. Στάδια πυροσυσσωμάτωσης	33
Εικόνα 4. Μικρογραφία SEM από καθαρή ζirkονία πυροσυσσωματωμένη στους 1200° C για 20 min, με ρυθμό ψήξης 5° C/min	33
Εικόνα 5. Μηχανική συμπεριφορά αλουμίνας σε εφελκυσμό	34
Εικόνα 6. Μηχανική συμπεριφορά αλουμίνας σε θλίψη.....	35
Εικόνα 7. Τυπικό διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης για μαλακό χάλυβα	35
Εικόνα 8. Ζirkόνιο ορυκτό	42
Εικόνα 9. Δομή κρυστάλλου ζirkονίου.....	43
Εικόνα 10. Μικρογραφία SEM τυπικής μικροδομής ζirkονίας μεγάλης αντοχής (Y-TZP)	48
Εικόνα 11. Οδοντική στεφάνη από ζirkονία	48
Εικόνα 12. Παραδείγματα εφαρμογών 3D Printing	50
Εικόνα 13. Στιγμιότυπο από προετοιμασία γέφυρας σε λογισμικό CAD από ζirkονία για οδοντιατρικές εφαρμογές της Renishaw	58
Εικόνα 14. Προ-παρασκευαστικές διαδικασίες- Διόρθωση σφαλμάτων	59
Εικόνα 15. Τεμαχισμός γεωμετρίας, ορισμός στηριγμάτων και επιλογή γεμίσματος επιπέδων.....	60
Εικόνα 16. Επίδραση κλίσης στην απαίτηση υποστηρικτικής δομής	62
Εικόνα 17. Εφεύρεση του πρώτου τρισδιάστατου εκτυπωτή.....	63
Εικόνα 18. α) Επίδραση δείκτη διάθλασης β) συγκέντρωση και μέγεθος κόκκων Al ₂ O ₃ στο πολυμερισμό σε acrylate	67
Εικόνα 19. Σχηματική αναπαράσταση μηχανήματος DLP.....	68
Εικόνα 20. Το ιξώδες του πολφού σε συνάρτηση διαφόρων περιεκτικοτήτων για διαφορετικές τιμές διατμητικής τάσης	77
Εικόνα 21. Το ιξώδες και ο χρόνος καθίζησης του πολφού για διαφορετικές περιεκτικότητες σε στερεά	78
Εικόνα 22. Το εκτυπωμένο κυβοειδές δείγμα α) το ωμό δοκίμιο, β) η μορφολογία της επιφάνειας, γ) η καμπύλη της τραχύτητας επιφάνειας.....	79
Εικόνα 23. Μορφολογία θραυσμένης επιφάνειας του εκτυπωμένου δείγματος.....	79
Εικόνα 24. Το πυροσυσσωματωμένο κυβοειδές δείγμα α) το ψημένο δοκίμιο, β) η μορφολογία της επιφάνειας, γ) η καμπύλη της τραχύτητας επιφάνειας.....	80
Εικόνα 25. Μορφολογία θραυσμένης επιφάνειας του πυροσυσσωματωμένου δείγματος	81
Εικόνα 26. Μέρη ζirkονίας παραγόμενα με τη μέθοδο 3DGP	82
Εικόνα 27. Σχηματική αναπαράσταση της παραγωγικής διαδικασίας του κεραμικού αντικειμένου	83
Εικόνα 28. Εικόνες των δειγμάτων Α) Καθαρή ZrO ₂ ; Β) ΖrO ₂ -ZnO, μικρογραφίες SEM Β) Καθαρή ZrO ₂ ; Γ) ΖrO ₂ -ZnO, Φωτογραφία από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο Γ) Καθαρή	

ZrO ₂ ; F) ZrO ₂ -ZnO, Φάσμα XRD για τρία διαφορετικά υλικά G), Μηχανικές ιδιότητες των δύο υλικών H)	85
Εικόνα 29. Αντιβακτηριακές δοκιμές της καθαρής ζirkονίας και του κεραμικού ZrO ₂ -ZnO για τα βακτήρια <i>S. aureus</i> <i>E.coli</i> σε in vitro μελέτη	85
Εικόνα 30. α) Δείγματα που εκτυπώθηκαν κατακόρυφα, β) Δείγματα που εκτυπώθηκαν οριζόντια γ) Δείγματα που εκτυπώθηκαν κατακόρυφα σε δοκιμή φόρτισης για προσδιορισμό της αντοχής σε κάμψη και της συμπεριφοράς τάσης-παραμόρφωσης δ) Δείγματα που εκτυπώθηκαν οριζόντια σε δοκιμή φόρτισης για προσδιορισμό της αντοχής σε κάμψη και της συμπεριφοράς τάσης-παραμόρφωσης	88
Εικόνα 31. Αποτελέσματα της δοκιμής αντοχής κάμψης 3 σημείων για τις ομάδες των δειγμάτων	89
Εικόνα 32. Μικρογραφία από μικροσκόπιο SEM της επιφάνειας της ζirkονία που παράχθηκε με μέθοδο DLP	91
Εικόνα 33. Μικρογραφία από μικροσκόπιο SEM της επιφάνειας της ζirkονία που παράχθηκε με μέθοδο Milling	91
Εικόνα 34. Διαγράμματα XRD για τις δύο ομάδες δισκιδίων	91
Εικόνα 35. Καμπύλες F/d συναρτήσεως της d για το μοντέλο PSR (α) DLP ομάδα (β) Mill ομάδα	92
Εικόνα 36. Καμπύλες F/d συναρτήσεως της d για το μοντέλο MPSR (α) DLP ομάδα (β) Mill ομάδα	93
Εικόνα 37. Αποτύπωμα υπό φορτίο 49.03 N	94
Εικόνα 38. Αποτύπωμα υπό φορτίο 98.07 N	94
Εικόνα 39. Αποτύπωμα υπό φορτίο 196.1 N	94
Εικόνα 40. α) Ιξώδες της μελάνης για διαφορετικά στερεά φορτία και διαφορετικές διατμητικές τάσεις β) Σχέση πίεσης, ποσότητας εξώθησης και ταχύτητας εκτύπωσης γ) μορφολογία SEM του εκτυπώμενου νήματος δ) το ωμό κυβοειδές δείγμα ε) το πυροσυσσωματωμένο κυβοειδές δείγμα	98
Εικόνα 41. Επιφάνεια θραύσης α) στο ωμό δείγμα β) στο δείγμα έπειτα από τη πυροσυσσωμάτωση	98
Εικόνα 42. Εικόνα τελικών παραγόμενων δοντιών ζirkονίας	99
Εικόνα 43. Υπερμεγέθυνση ενός δείγματος εξαιτίας της σκέδασης του φωτός	101
Εικόνα 44. Ιξώδες συναρτήσεως της συγκέντρωσης του διασπορέα	102
Εικόνα 45 Φάσμα UV-Vis του πολφού ζirkονίας και η ικανότητα διάδοσης για μήκος κύματος 405 nm	102
Εικόνα 46. Αναπαράσταση του μηχανισμού διασποράς για συγκεντρώσεις διασπορέα 1 wt.% - 8wt.%	103
Εικόνα 47. Καμπύλη ιξώδους για πολφό ζirkονίας 83 wt.%	103
Εικόνα 48. Εκτυπωμένα μοτίβα μιας στρώσης με μειούμενη έκθεση ακτινοβολίας, οι εικόνες A1, B1, C1 αποτελούν εστιασμένες περιοχές των εικόνων A, B, C αντίστοιχα	104
Εικόνα 49. Φάσμα GIXRD περιθλασιόγραμμα για τα δείγματα ζirkονίας	107
Εικόνα 50. Μικρογραφίες AFM για τις διάφορες ομάδες δειγμάτων ζirkονίας	108

Εικόνα 51. Σκληρότητα επιφάνειας και εγκάρσια τομής, δυσθραυστότητα για τα δείγματα όλων των ομάδων	109
Εικόνα 52. Μικρογραφίες SEM των δοκιμίων μετά τη δοκιμή φθοράς	110
Εικόνα 53. Τοξικότητα στα κύτταρα των διαλυμάτων έκπλυσης από τα δείγματα των ομάδων	111

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1. Κατηγοριοποίηση κεραμικών υλικών και χρήσεις.....	21
Πίνακας 2. Τιμές της δυσθραυστότητας για διάφορα υλικά	38
Πίνακας 3. Χαρακτηριστικά των κυριότερων μεθόδων μέτρησης σκληρότητας	41
Πίνακας 4. Ιδιότητες της PSZ	45
Πίνακας 5. Ιδιότητες της TZP	46
Πίνακας 6. Ιδιότητες κεραμικών σε οδοντιατρικές εφαρμογές.....	48
Πίνακας 7. Ταξινόμηση των Τεχνολογιών ΠΚ.....	54
Πίνακας 8. Τεχνολογίες τρισδιάστατης εκτύπωσης στα κεραμικά υλικά.....	65
Πίνακας 9. Λίστα τεχνολογιών προσθετικής κατασκευής βασισμένη στα βιοϋλικά για οδοντιατρικές εφαρμογές	69
Πίνακας 10. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα πιο συνηθισμένων μεθόδων τρισδιάστατης εκτύπωσης.....	70
Πίνακας 11. Τεχνολογίες προσθετικής κατασκευής στα κεραμικά υλικά	71
Πίνακας 12. Χημική δομή UV φωτοεκκινητών για χρήση στην τρισδιάστατη εκτύπωση.....	75
Πίνακας 13. Σύσταση των πρώτων υλών στο αιώρημα	76
Πίνακας 14. Παράμετροι εκτύπωσης	78
Πίνακας 15. Ιδιότητες διαφόρων μεθόδων τρισδιάστατης εκτύπωσης προς παραγωγή μερών από ζirkονία.....	82
Πίνακας 16. Η πυκνότητα, μέγεθος κόκκου κρυσταλλική δομή της ζirkονίας.....	90
Πίνακας 17. Σκληρότητα Vickers για τις δύο ομάδες.....	93
Πίνακας 18. Μηχανικές ιδιότητες κεραμικών δοντιών που κατασκευάστηκαν από διάφορες μεθόδους	99
Πίνακας 19. Πίνακας παραμέτρων έκθεσης που χρησιμοποιήθηκαν για τον έλεγχο της υπερανάπτυξης	101
Πίνακας 20. Εφαρμογή της εξίσωσης Debye-Scherrer στις κορυφές των δύο ομάδων δοκιμίων ζirkονίας	107
Πίνακας 21. Ιδιότητες των δειγμάτων στις διαφορές ομάδες που παράχθηκαν	108

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1. Διάγραμμα ροής παραγωγής κεραμικών υλικών	22
Σχήμα 2. Agitation mill.....	25
Σχήμα 3. Vibration ball mill.....	25
Σχήμα 4. Κινητική λειοτριβήσης κεραμικής κόνεως (φερριτικού βαρίου) σε διάφορους τύπους τριβείων	26
Σχήμα 5. Μέθοδος slip casting	28
Σχήμα 6. Συσκευή doctor blade.....	28
Σχήμα 7. Τύπος κοχλιωτού εξωθητή	29
Σχήμα 8. Μηχανή injection moulding.....	29
Σχήμα 9. Μονοαξονική συμπίεση.....	30
Σχήμα 10. Ισοστατική συμπίεση.....	30
Σχήμα 11. Σχηματική αναπαράσταση των μηχανισμών θραύσης σε κεραμικό υλικό κατά των εφελκυσμό και κατά τη θλίψη.....	36
Σχήμα 12. Δοκιμή αντοχής σε κάμψη κεραμικών δοκιμίων	38
Σχήμα 13. Συγκέντρωση τάσεων στα άκρα ρωγμών	39
Σχήμα 14. Κρυσταλλικές δομές ζirkονίας	43
Σχήμα 15. Διάγραμμα φάσεων συστήματος ζirkονίας-ύττριας	45
Σχήμα 16. Ιστορική εξέλιξη υλικών στην οδοντιατρική	46
Σχήμα 17. Διάγραμμα δαπανών για παραγωγή προϊόντων τελικής χρήσης με μεθόδους προσθετικής κατασκευής	51
Σχήμα 18. Σχέση ποσότητας αντικειμένων-κόστους σε παραδοσιακές και προσθετικές μεθόδους παραγωγής	52
Σχήμα 19. Σχηματική αναπαράσταση Στερεολιθογραφίας.....	54
Σχήμα 20. Επιλεκτική Συσσωμάτωση με Λείζερ.....	55
Σχήμα 21. Σχηματική αναπαράσταση μεθόδου Μοντελοποίησης με Εναπόθεση Υλικού.....	56
Σχήμα 22. Σχηματική αναπαράσταση μεθόδου Συγκόλληση Επάλληλων Φύλλων ...	56
Σχήμα 23. Στάδια παραγωγής αντικειμένου με μεθόδους Προσθετικής Κατασκευής	57
Σχήμα 24. Στάδια Ταχείας Πρωτοτυποποίησης	57
Σχήμα 25. Επιρροή μηχανικών ιδιοτήτων από τις εφαρμοζόμενες τάσεις	61
Σχήμα 26. Σχηματική αναπαράσταση μεθόδου 3D Printing.....	64
Σχήμα 27. Χημική δομή των ακρυλικών ρητίνων για χρήση στη τρισδιάστατη εκτύπωση.....	74
Σχήμα 28. Σχηματικό διάγραμμα της τρισδιάστατης εκτύπωσης προς παρασκευή δοντιού.....	97
Σχήμα 29. Σχηματική αναπαράσταση της προετοιμασίας της κόνεως και του πολφού	100

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ι: Κεραμικά Υλικά

1.1 Γενικά στοιχεία – Ιδιότητες

Τα κεραμικά υλικά έχουν διαδραματίσει σημαντικό ρόλο στη ζωή του ανθρώπου, και αυτό αποδεικνύεται μέσα από την ιστορία. Η επιρροή που άσκησαν τα κεραμικά υλικά στην εξέλιξη της τεχνολογίας και γενικά στην κοινωνία είναι εξαιρετικά μεγάλη. Τα κεραμικά χρησιμοποιούνται εδώ και αιώνες από τον άνθρωπο, με χαρακτηριστικό παράδειγμα να αποτελεί η πρώτη χρήση του πυρόλιθου και του οψιδιανού στη Λίθινη εποχή. Στη σύγχρονη εποχή, η χρήση των πυρίμαχων υλικών στη βιομηχανία χάλυβα και σιδήρου, αλλά και η χρήση κεραμικών υλικών για εφαρμογή σε προηγμένες κατασκευές καθιστούν εμφανή τη σημασία τους στη ζωή μας. Σε αρχαίους πολιτισμούς πρώτες ύλες κεραμικής φύσεως που ήταν είτε ακατέργαστες είτε και εψημένες (περιείχαν κυρίως άργιλο), χρησιμοποιήθηκαν για οικοδομικές εργασίες και για διακοσμητικούς λόγους. Τέτοια παραδείγματα κατασκευών είναι ο Παρθενώνας τον 5^ο αιώνα π.Χ., το Μεγάλο Σινικό Τείχος τον 3^ο αιώνα π.Χ. ^[1, 5, 6]

Οι αρχαίοι Έλληνες χρησιμοποιούσαν τον όρο κεραμικά υλικά για να περιγράψουν προϊόντα κατασκευασμένα από εψημένη άργιλο, και έπειτα ο όρος αντιπροσώπευε την κατηγορία των προϊόντων που αποτελούνται από εψημένη άργιλο, δηλαδή τα τούβλα, τα είδη εστίασεως κ.λπ. ^[1]

Σύμφωνα με τον ορισμό που επικρατεί πλέον (Kingery, 1976) ^[7] τα κεραμικά υλικά είναι ανόργανα μη μεταλλικά υλικά, που έχουν υποστεί κάποιου είδους θερμική κατεργασία είτε κατά την επεξεργασία τους, είτε κατά την εφαρμογή τους και αποτελούν κυρίως ενώσεις μεταλλικών με μη-μεταλλικά στοιχεία. ^[1,4] Τα κεραμικά υλικά εμφανίζουν πληθώρα μηχανικών, ηλεκτρικών, ηλεκτρονικών, μαγνητικών και οπτικών ιδιοτήτων, με αποτέλεσμα να έχουν απήχηση σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών. ^[1]

Οι ιδιότητες των κεραμικών υλικών, οι οποίες τα καθιστούν πολύ χρήσιμα, είναι η σχετικά χαμηλή τους πυκνότητα, το υψηλό μέτρο ελαστικότητάς τους, το υψηλό σημείο τήξης τους, η καλή αντίσταση σε θλίψη, η πολύ υψηλή σκληρότητα, η χαμηλή θερμική αγωγιμότητα, αλλά και η πυρίμαχη και αντιδιαβρωτική συμπεριφορά. Τα μειονεκτήματά τους έναντι των μετάλλων είναι η σχετικά μικρή αντίσταση σε

εφελκυστικά φορτία, η ευθραυστότητά λόγω απουσίας πλαστικότητας, η εύκολη διάδοση ρωγμών εξαιτίας του ομοιοπολικού δεσμού, η μικρή αντοχή σε κόπωση, κάμψη και κρούση, καθώς και η έλλειψη ειδικών μεθόδων μη καταστροφικών δοκιμών για τον έλεγχο των ιδιοτήτων τους. ^[4]

1.2 Κατηγοριοποίηση

Οι δύο κυριότερες κατηγορίες κεραμικών υλικών που μπορούμε να διακρίνουμε είναι τα *παραδοσιακά κεραμικά*, τα οποία βρίσκουν εφαρμογή σε παραδοσιακούς τομείς εφαρμογής των υλικών αυτών και τα *προηγμένα κεραμικά*. Η πρώτη κατηγορία περιλαμβάνει τα προϊόντα αγγειοπλαστικής, πορσελάνης, τα είδη υγιεινής και εστίασεως, τα δομικά προϊόντα αργίλου (τούβλα, κεραμίδια) και τα γυαλιά. Στη δεύτερη κατηγορία των κεραμικών υψηλής τεχνολογίας, ανήκουν τα κεραμικά που αφορούν σε εφαρμογές σύγχρονων τεχνολογικών τομέων, τα οποία χαρακτηρίζονται από συνδυασμό εξαιρετικών ιδιοτήτων όπως μεγάλη σκληρότητα, καλή αντοχή σε διάβρωση και οξειδωση, αλλά και αντοχή σε θερμικούς αιφνιδιασμούς. ^[1]

Τα προηγμένα κεραμικά υλικά ταξινομούνται σε τέσσερις κατηγορίες:

1. Προηγμένα δομικά κεραμικά
2. Ηλεκτρονικά κεραμικά
3. Κεραμικές επικαλύψεις/λεπτά υμένια
4. Σύνθετα κεραμικά υλικά

Πολλά είναι τα πλεονεκτήματα των προηγμένων κεραμικών υλικών και σε αυτά συγκαταλέγονται τα υψηλά σημεία τήξης, η χαμηλή πυκνότητα, η διατήρηση ιδιοτήτων σε υψηλές θερμοκρασίες, αλλά και η βιοσυμβατότητα που τα καθιστά ικανά για χρήση σε εφαρμογές ιατρικών εμφυτευμάτων. Τα αρνητικά χαρακτηριστικά τους είναι η ευθραυστότητα, η μικρή αντοχή τους σε εφελκυσμό και ταυτόχρονα το ιδιαίτερα υψηλό τους κόστος. ^[2]

Αξίζει να σημειωθεί και η κατηγορία των *πυριμάχων υλικών*, η οποία μπορεί να θεωρηθεί άλλοτε ότι ανήκει στην κατηγορία των παραδοσιακών κεραμικών υλικών, άλλοτε αποτελεί ξεχωριστή κατηγορία. Τα πυρίμαχα είναι τα μη μεταλλικά υλικά που τήκονται δύσκολα σε υψηλές θερμοκρασίες. Είναι κατάλληλα για την κατασκευή ή την επένδυση καμίνων που λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες και για τη μόνωση και

προστασία υλικών από υψηλές θερμοκρασίες. Σαν υλικά έχουν κύριο χαρακτηριστικό την αρκετά καλή μηχανική αντοχή σε χημική διάβρωση από στερεά τήγματα και ατμούς με τα οποία έρχονται σε επαφή. Ακόμη, έχουν καλή αντοχή σε μηχανική διάβρωση που προκαλείται από την κίνηση του φορτίου της καμίνου, μεγάλη αντοχή σε θερμικούς αιφνιδιασμούς δηλαδή αντέχουν σε απότομες μεταβολές της θερμοκρασίας, αλλά και χαρακτηρίζονται από την ικανότητα να διατηρούν τη μηχανική τους αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες. [2]

Παρακάτω παρατίθεται πίνακας με την κατηγοριοποίηση των κεραμικών υλικών και τις τυπικές τους χρήσεις.

Πίνακας 1. Κατηγοριοποίηση κεραμικών υλικών και χρήσεις

	Κατηγορία	Είδος Υλικού	Τυπικές Χρήσεις
Παραδοσιακά κεραμικά υλικά	Προϊόντα αγγειοπλαστικής	Πορσελάνη σκληρή και μαλακή, πυροχώματα	Είδη εστίασης, πλακίδια, είδη υγιεινής, ηλεκτρικοί μονωτήρες
	Προϊόντα κεραμουργείας	Πηλός	Τούβλα, κεραμίδια, πλακίδια δαπέδου, σωλήνες αποχέτευσης
	Κοπτικά, Λειαντικά	Αλουμίνα, καρβίδια, πυριτίου, βολφραμίου, αργίλου, οξυκαρβίδια, και οξυνιτρίδια, διαμάντι	Εργαλεία κοπής και λείανσης σκληρών μετάλλων
	Πυρίμαχα	Αλουμίνα, πυριτικά, αργιλοπυριτικά, μαγνησιακά, χρωμίτης, σπινέλιος	Επενδύσεις φούρνων, καλούπια χύτευσης μετάλλων
	Γυαλιά	Κοινό γυαλί, υαλοκεραμικά, υαλώματα	Φυάλες, γυάλινα είδη, υαλοπίνακες, εφυσωμένα αντικείμενα
	Τσιμέντα	Υδραυλική κονία από ασβεστο-αλούμινα-πυριτία	Δομικά προϊόντα

Προηγμένα κεραμικά υλικά	Τεχνικά ή μηχανολογικά κεραμικά	Οξειδία, καρβίδια, νιτρίδια, βορίδια, σύνθετα κεραμικά	Σε πολλούς τομείς των νέων τεχνολογιών
	Ηλεκτρονικά κεραμικά		

[1]

1.3 Παραγωγική διαδικασία

Η παραγωγική διαδικασία των κεραμικών υλικών φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα ροής. Τα στάδια της είναι τα εξής: η παραγωγή πρώτης ύλης ή προμήθεια και ο χαρακτηρισμός της, η άλεση πρώτης ύλης με λειοτρίβηση ή κοκκοποίηση, η ανάμιξη των συστατικών, η μορφοποίηση, η ξήρανση-έψηση (με σημαντικό το στάδιο της πυροσυσσωμάτωσης), το φινίρισμα και η τελική κατεργασία. [1]



Σχήμα 1. Διάγραμμα ροής παραγωγής κεραμικών υλικών

1.3.1 Πρώτες ύλες

Οι πρώτες ύλες που απαιτούνται για την παραγωγή κεραμικών υλικών διαφέρουν ανάλογα με τις επιθυμητές ιδιότητες του τελικού προϊόντος. Κατά κανόνα, οι πρώτες ύλες που απαιτούνται για την παραγωγή προϊόντων μαζικής παραγωγής όπως τούβλων δεν απαιτούν σημαντική επεξεργασία, αλλά τα εξειδικευμένα προϊόντα μικρής παραγωγής που ανήκουν στην κατηγορία των προηγμένων κεραμικών απαιτούν προσοχή στην επεξεργασία. Για τις εφαρμογές αυτές τα χαρακτηριστικά της αρχικής σκόνης συνήθως πρέπει να είναι η υψηλή καθαρότητα, η έλλειψη προσμείξεων που θα προσδώσουν ατέλειες και αδύναμα σημεία στο τελικό προϊόν, μειώνοντας τις αντοχές. Η σκόνη θα πρέπει να είναι λεπτόκοκκη για να μειωθούν οι διαχύσεις, και να χαρακτηρίζεται από στενή κοκκομετρική κατανομή, για να αποφευχθούν οι περαιτέρω μεγεθύνσεις στα επόμενα στάδια της έψησης. Μέσω της καλής επεξεργασίας των πρώτων υλών παράγονται προϊόντα με καλύτερες και εξειδικευμένες ιδιότητες για χρήση σε σύγχρονες εφαρμογές. [1]

1.3.1.1 Πρώτες ύλες παραδοσιακών κεραμικών

Στην περίπτωση των παραδοσιακών κεραμικών οι πρώτες ύλες είναι κατά κύριο λόγο βιομηχανικά ορυκτά (όπως η άργιλος) που έχουν ενδεχομένως καθαριστεί χημικά. Όταν πρόκειται να κατασκευαστούν τούβλα ή κεραμίδια ως πρώτες ύλες χρησιμοποιούνται κυρίως αργιλοπυριτικά ορυκτά, με κυριότερο ορυκτό τον καολινίτη. Στους πηλούς αυτούς βρίσκονται και ορυκτά όπως ιλλίτης, άστριοι, δολομίτης κλπ. Χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα διάφορα οξείδια ως χρωστικές ουσίες ή λευκαντικά της μάζας του κεραμικού υλικού (διοξείδιο του μαγγανίου, αιματίτη, χρωμίτη), και διάφορες ενώσεις που βασίζονται στο ανθρακικό βάριο με στόχο να δεσμεύσουν το θείο, εμποδίζοντας τη διάχυσή του κατά το στάδιο της έψησης. Στην κατηγορία των πλακιδίων, ειδών υγιεινής και εστίασης, χρησιμοποιούνται ως πρώτες ύλες συνήθως υλικά με βάση τα καολινιτικά αργιλοχώματα για την παραγωγή του κυρίως σώματος του προϊόντος και οξείδια των αλκαλίων, αλκαλικών γαιών, και βορικών αλάτων, από αργιλοπυριτικά υλικά, αστρίους και συνθετικά ευτηκτικά (π.χ. φρίττες γυαλιών) για το υάλωμα. ^[1]

1.3.1.2 Πρώτες ύλες πυριμάχων υλικών

Στην περίπτωση των πυριμάχων, οι πρώτες ύλες εξαρτώνται από την εφαρμογή και τα ορυκτά που υπάρχουν διαθέσιμα για χρήση. Για παράδειγμα, μπορεί να χρησιμοποιηθούν, ορυκτά όπως ο δολομίτης, η πυριτία, τα χαμηλής ποιότητας αργιλοπυριτικά ορυκτά, κ.α. Γενικά, η μικροδομή που προτιμάται σε ένα πυρίμαχο είναι αυτό να είναι χονδρόκοκκο ώστε να είναι ανθεκτικό στη διάβρωση και με καλές μηχανικές ιδιότητες (καλή αντοχή σε θλίψη), με ταυτόχρονη ύπαρξη κάποιων μικροκρυσταλλικών κόκκων ώστε να βοηθήσουν στο δέσιμο των κόκκων. Σε κάποιες περιπτώσεις απαιτείται η ύπαρξη πορώδους ώστε να λειτουργούν ως μονωτικά, κάτι που τους προσδίδει μικρότερη αντοχή στη διάβρωση. Επίσης, απαιτείται η χρήση και νανοκόνεων, για παράδειγμα ενώσεις όπως οξείδια, καρβίδια, φωσφορικά και ανθρακικά μετάλλων αλλά και μεταλλοειδών όπως του Ca, Ti, Si, ^[3] διότι αυτές βοηθούν στο δέσιμο των κόκκων, και στη διασύνδεση, ενώ στα μονολιθικά πυρίμαχα βοηθούν στο δέσιμο στην ωμή κατάσταση και αυξάνουν την πυριμαχικότητα. Τέλος, τέτοιες κόνεις χρησιμοποιούνται και ως αντιοξειδωτικά, ώστε να οξειδωθούν αυτά αντί για το γραφίτη για παράδειγμα, αλλά ταυτόχρονα μειώνουν σημαντικά το χρόνο προθέρμανσης, έχοντας ως αποτέλεσμα να γίνεται η χρήση των φούρνων πολύ νωρίτερα στη κατηγορία των μονολιθικών πυρίμαχων. ^[1,2]

1.3.1.3 Πρώτες ύλες προηγμένων κεραμικών

Στην περίπτωση των προηγμένων κεραμικών ως πρώτες ύλες χρησιμοποιούνται οξειδία, όπως για παράδειγμα η αλουμίνα και η ζirkονία. Η τελευταία χρησιμοποιείται σε οδοντιατρικές εφαρμογές, ως αισθητήρας οξυγόνου και για θερμικές μονώσεις. Ακόμη, πρώτες ύλες μπορεί να αποτελούν νιτρίδια και καρβίδια, όπως για παράδειγμα το καρβίδιο του βορίου και το νιτρίδιο του πυριτίου, που χρησιμοποιούνται σε μηχανικά εξαρτήματα για προστασία από φθορά και σε κοπτικά εργαλεία. Τέλος, χρησιμοποιούνται μεικτά οξειδία, για παράδειγμα σε εφαρμογές κεραμικών υπεραγωγών που βασίζονται σε μεικτά οξειδία όπως τα $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$. Επίσης, οι τεχνικές Chemical Vapor Deposition (CVD), Chemical Vapor Infiltration (CVI), Sol-Gel αποτελούν τεχνικές που τα τελικά προϊόντα παράγονται μέσω αντιδράσεων από πρόδρομα αντιδραστήρια. Οι παραπάνω μέθοδοι αποσκοπούν στη παραγωγή τελικών προϊόντων ποικίλου σχήματος, όπως κεραμικές ίνες, μεμβράνες από κόνεις υψηλής καθαρότητας και σύνθετα. ^[1]

1.3.2 Μείωση μεγέθους – λειοτριβήση

Η μείωση μεγέθους των κόκκων της πρώτης ύλης είναι απαραίτητη, διότι χάρη σε αυτή θα επιτευχθεί η κοκκομετρική ταξινόμηση, αλλά και θα αποφευχθούν τυχόν συσσωματώματα που υπάρχουν. Έτσι, η αύξηση της ειδικής επιφάνειας θα έχει άμεση επίπτωση στις ιδιότητες του τελικού κεραμικού προϊόντος. Γενικά, το μέγεθος των κόκκων για εξειδικευμένες εφαρμογές μπορεί να είναι μικρότερο από το 1 μm . ^[1] Για παράδειγμα, σύμφωνα με έρευνα, στην περίπτωση της ZrO_2 μπορεί να παραχθεί κόκκος μεγέθους 11 nm, έπειτα από υδροθερμική επεξεργασία (hydrothermal processing) που περιλαμβάνει θέρμανση με μικροκύματα. Έπειτα από την ανόπτηση βέβαια στους 1100 °C το μέγεθος των κόκκων αυξήθηκε στα 78 nm. ^[8]

Η λειοτριβήση για κόκκους μεγαλύτερου μεγέθους γίνεται σε ξηρό περιβάλλον, και όταν υπάρχει μείωση μεγέθους τότε καταφεύγουμε σε υγρή λειοτριβήση, με παραγωγή ενός αιωρήματος κόνεως σε διαλύτη και προσθήκη κατάλληλων διασπορέων, ή αποκροκιδιοποιητών. Ως αλεστικό μέσο, χρησιμοποιούνται συνήθως σφαιρίδια από σκληρό κεραμικό και τα τοιχώματα του σφαιρόμυλου είναι επενδυμένα από ανθεκτικό πολυμερές υλικό, ώστε να μην συμβούν πιθανές προσμείξεις από αυτό. Στα παρακάτω σχήματα (Σχήματα 2, 3) παρουσιάζονται ενδεικτικά διάφοροι τύποι τριβείων, και όπως

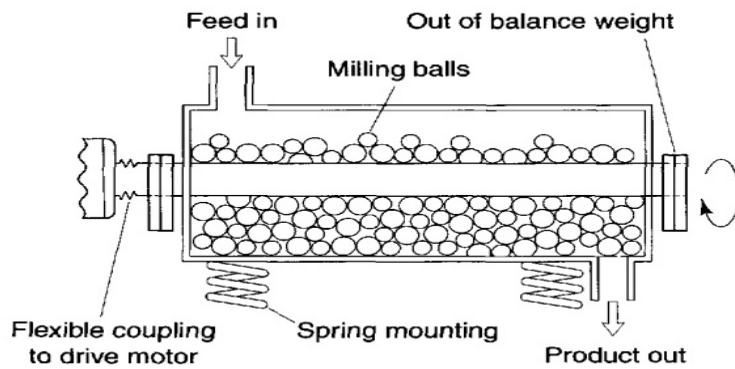
παρατηρείται από το διάγραμμα κινητικής λειοτριβήσης (Σχήμα 4) ο αποτελεσματικότερος τύπος τριβείου είναι αυτός της πολύ υψηλής ενέργειας δηλαδή agitation mill και fluid energy mill, που όπως αναδεικνύεται έχει τον μικρότερο χρόνο ολοκλήρωσης της αύξησης της ειδικής επιφάνειας, δηλαδή της μείωσης του μεγέθους των κόκκων.



[9]

Σχήμα 2. Agitation mill

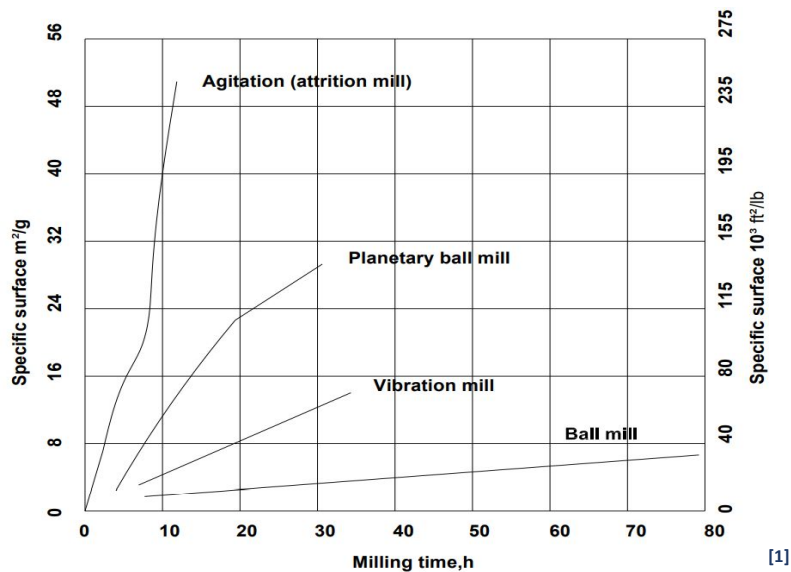
SCHEMATIC REPRESENTATION OF A VIBRATION MILL



[10]

PHOTO CREDIT: AULTON'S PHARMACEUTICS: THE DESIGN AND MANUFACTURE OF MEDICINES

Σχήμα 3. Vibration ball mill



Σχήμα 4. Κινητική λειοτριβήσης κεραμικής κόλλης (φερριτικού βαρίου) σε διάφορους τύπους τριβείων

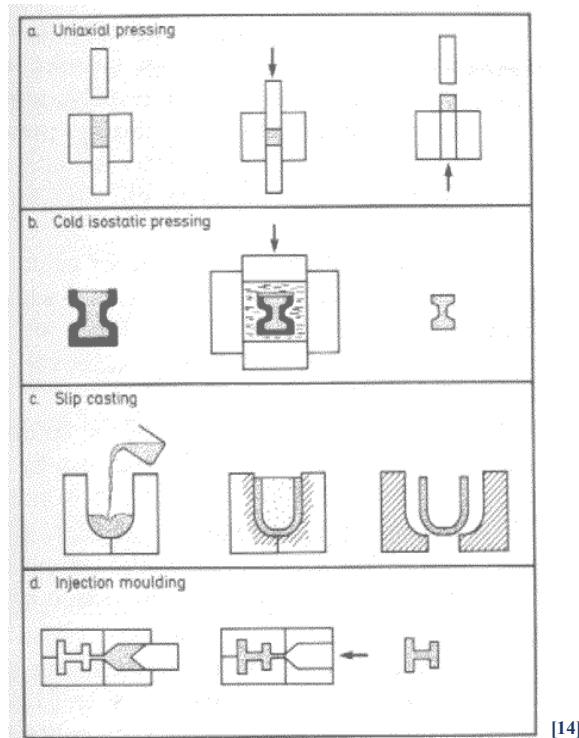
ο Αιωρήματα

Τα αιωρήματα είναι απαραίτητα για τη πραγματοποίηση της υγρής χύτευσης και της ξήρανσης δια ψεκασμού¹. Είναι σημαντικό να ελέγχονται οι ιδιότητες τους ώστε τα τελικά προϊόντα να έχουν με τη σειρά τους τις επιθυμητές ιδιότητες. Απαιτείται, πρώτον, αιώρημα με μεγάλη περιεκτικότητα σε στερεά, γιατί έτσι μειώνεται η ποσότητα της υγρασίας που θα απαιτείται να εξατμιστεί σε περαιτέρω στάδια. Μεγάλη περιεκτικότητα σε στερεά οδηγεί σε μεγάλη τιμή του ιξώδους, το οποίο πρέπει να ρυθμιστεί κατάλληλα με προσθήκη διασπορέα, και έτσι επιτυγχάνεται και η διατήρηση των κόκκων εν αιωρήσει αποφεύγοντας την καθίζηση, που θα είχε ως αποτέλεσμα την απώλεια υλικού κατά τη ξήρανση, αλλά και τις εμφράξεις του σωληνοειδούς ή του ακροφυσίου του ξηραντήρα. Η σταθερότητα του πολφού είναι ακόμη μία ιδιότητα που απαιτείται να ελέγχεται, διότι τα σωματίδια της σκόνης πρέπει να διατηρούνται εν αιωρήσει.^[1]

¹ Spray drying – Ξήρανση δια ψεκασμού: Αποτελεί μέθοδο παραγωγής κόλλων με καλά ρεολογικά χαρακτηριστικά. Η μέθοδος αυτή έχει ως αρχή τον ψεκασμό του τροφοδοτούμενου υλικού, το οποίο είναι με μορφή αιωρήματος, και τον σχηματισμό σταγονιδίων σφαιρικού σχήματος, εξαιτίας υψηλής πίεσης. Τελικά, τα σταγονίδια έρχονται σε επαφή με παροχή θερμού αέρα, και σχηματίζουν ψευδοκόκκους.^[1]

1.3.3 Μορφοποίηση

Η μορφοποίηση αποτελεί σημαντικό μέρος της παραγωγικής διαδικασίας των κεραμικών υλικών και ανάλογα με την κατηγορία του υλικού, πραγματοποιείται με διάφορες μεθόδους. Οι μέθοδοι μορφοποίησης κατηγοριοποιούνται σε *ξηρές* όπου η σκόνη είναι η κύρια φάση, σε *υγρές* όπου η υγρή μάζα έχει διεσπαρμένη τη σκόνη και σε *ημι-υγρές / πλαστικές* κατά τις οποίες δημιουργείται εύπλαστη μάζα. [1]



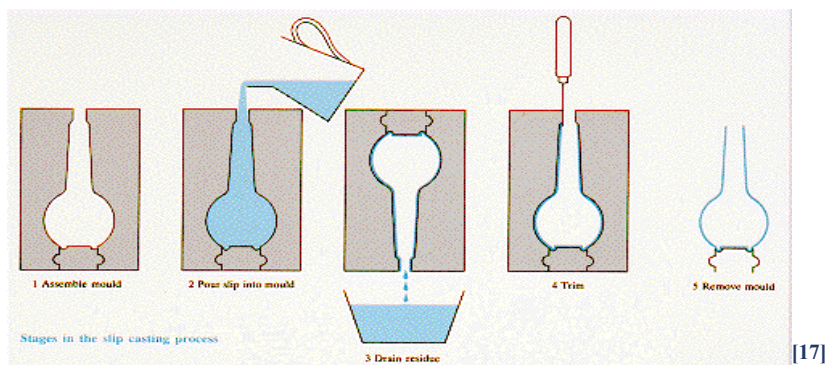
Εικόνα 1. Μέθοδοι μορφοποίησης κεραμικών υλικών

1.3.3.1 Υγρές μέθοδοι μορφοποίησης

✓ Μέθοδος υγρής χύτευσης κεραμικών υλικών (Slip Casting)

Η μέθοδος slip casting χρησιμοποιείται για παραγωγή μεγάλων και πολύπλοκων αντικειμένων, μη σταθερής διατομής και με λεπτά τοιχώματα. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στη δημιουργία αιωρημάτων από κόνεις μεγέθους 5 μm σε νερό ή σε άλλον υγρό διαλύτη (όπως για παράδειγμα καθαρή αλκοόλη ή άλλα οργανικά υγρά). Στη συνέχεια, το σταθερό αιώρημα που δημιουργείται τοποθετείται σε πορώδες καλούπι, το οποίο είναι συνήθως κατασκευασμένο από γύψο, ξηραίνεται και έπειτα πυροσυσσωματώνεται, ώστε να αποκτήσει τις απαραίτητες μηχανικές ιδιότητες. Το

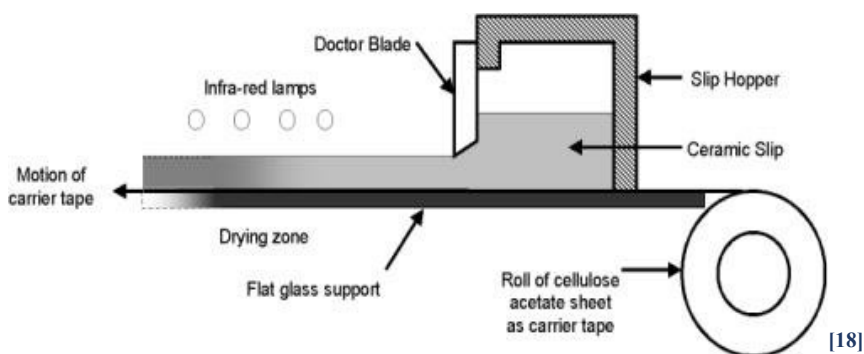
νερό απομακρύνεται χάρη στην ανάπτυξη τριχοειδούς δύναμης, ή χάρη στην επιβολή κάποιας εξωτερικής πίεσης, αφήνοντας το πλέον στερεοποιημένο αντικείμενο μέσα στο καλούπι ξηρό. Η διαδικασία γίνεται σε θερμοκρασία δωματίου. Για τους χάλυβες, η μέθοδος slip casting έχει μεγάλη εφαρμογή για ταχύτατη κατασκευή πρωτότυπων σχημάτων. [11, 12]



Σχήμα 5. Μέθοδος slip casting

✓ Χύτευση λεπτών ταινιών (Tape Casting)

Η χύτευση λεπτών ταινιών (tape casting) χρησιμοποιείται συνήθως για κατασκευή wafer, δηλαδή μέσω της μεθόδου παράγονται κεραμικά με μορφή ελάσματος για χρήση στην ηλεκτρονική. Το πάχος του τελικού υλικού εξαρτάται από το ιξώδες, αλλά και από τη ταχύτητα του φορέα χύτευσης, τη διάταξη του ανοίγματος του doctor blade και του βάθους του δοχείου του doctor blade. [1]

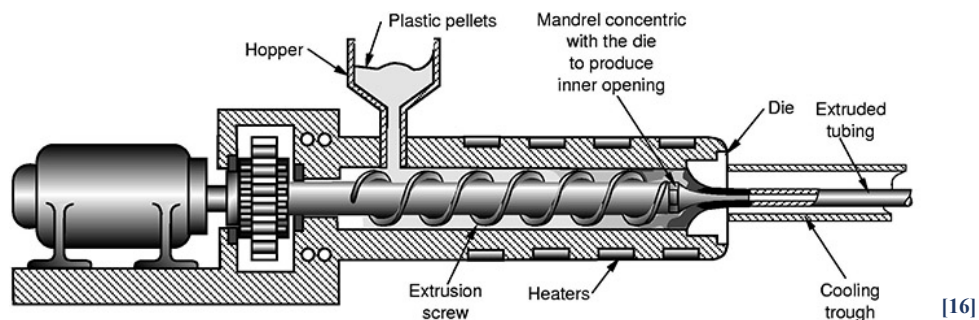


Σχήμα 6. Συσκευή doctor blade

1.3.3.2 Ημι-υγρές μέθοδοι μορφοποίησης

✓ Εξώθηση

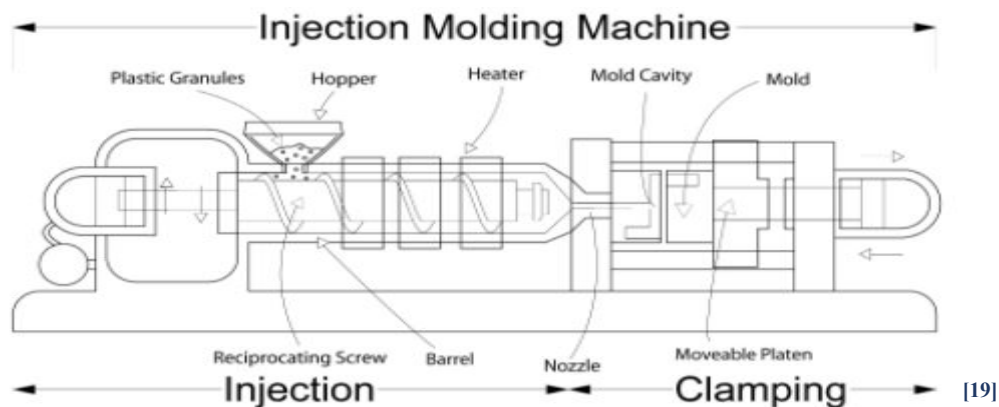
Η μέθοδος της εξώθησης αποτελεί διαδικασία κατά την οποία το σχήμα διαμορφώνεται πλαστικά και χρησιμοποιείται για τη μορφοποίηση σωμάτων με σταθερή διατομή. Βρίσκει εφαρμογές σε παραγωγή πορσελάνινων αντικειμένων, καταλυτών και οι παράμετροι που την επηρεάζουν είναι οι ιδιότητες της κόλλης, το είδος και η ρεολογία της υγρής φάσης, ο χρησιμοποιούμενος εξοπλισμός καθώς και η σχεδίαση της μήτρας. ^[1]



Σχήμα 7. Τύπος κοχλιωτού εξωθητή

✓ Injection moulding

Η μέθοδος injection moulding αποτελεί μέθοδο η οποία απαιτεί την ανάμειξη κεραμικής σκόνης με ένα οργανικό συνδέτη σε μεγάλη αναλογία (50-50) ώστε να επιτύχουμε τη δημιουργία μίας πλαστικής ρευστής μάζας, και να ακολουθηθεί η τοποθέτησή του με έγχυση του υπό πίεση σε ένα καλούπι. Η συγκεκριμένη μέθοδος χρησιμοποιείται για τη κατασκευή πολύπλοκων σχημάτων, αλλά παρουσιάζεται σημαντική δυσκολία στην απομάκρυνση του συνδέτη. ^[1]

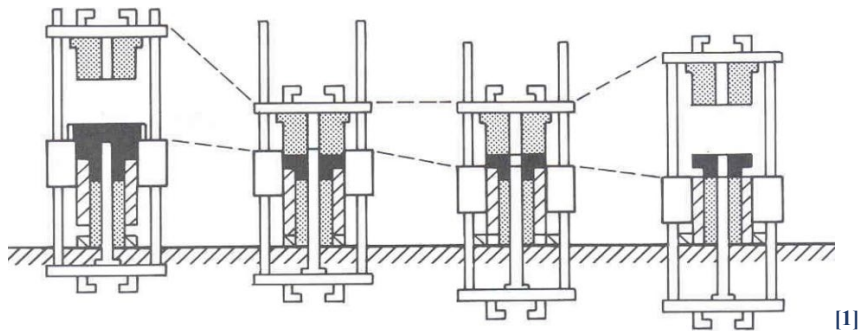


Σχήμα 8. Μηχανή injection moulding

1.3.3.3 Ξηρές μέθοδοι μορφοποίησης

✓ Μονοαξονική συμπίεση

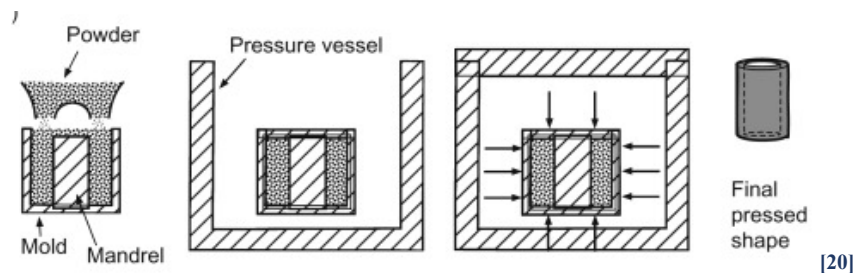
Η μέθοδος της μονοαξονικής συμπίεσης είναι μια αρκετά συνηθισμένη μέθοδος μορφοποίησης. Οι κόνοι που παράγονται έχουν μικρό ποσοστό υγρασίας, περίπου μέχρι 4%, και έχουν υποστεί επεξεργασία από τη διεργασία spray drying. Ως πρόσθετο χρησιμοποιούνται συνδέτες, λιπαντικά και διασπορείς ώστε να διευκολύνουν την ροή της σκόνης μέσα στο καλούπι. Η συμπίεση δεν είναι ομοιόμορφη στη συγκεκριμένη μέθοδο, γεγονός που καθιστά το αντικείμενο που θα δημιουργηθεί να χαρακτηρίζεται από κακές μηχανικές ιδιότητες. [1]



Σχήμα 9. Μονοαξονική συμπίεση

✓ Ισοστατική συμπίεση (Isostatic pressing)

Η ισοστατική συμπίεση είναι μέθοδος που εφαρμόζει πίεση ισοστατικά σε όλη τη μάζα της κεραμικής κόνεως, άρα οδηγεί σε παραγωγή ισότροπου προϊόντος με καλές μηχανικές ιδιότητες. Η μορφοποίηση γίνεται σε αυτόκλειστα, όπου η σκόνη τοποθετείται σε πολυμερές καλούπι και με τη βοήθεια ρευστού ασκείται πίεση εξωτερικά. Στη συγκεκριμένη μέθοδο δεν υπάρχει σημαντικός περιορισμός διαστάσεων, τα καλούπια έχουν μικρή φθορά, ενώ τα σχήματα που δημιουργούνται μπορεί είναι αρκετά περίπλοκα, αλλά, με μικρό διαστασιολογικό έλεγχο. [1]



Σχήμα 10. Ισοστατική συμπίεση

Αξίζει να σημειωθεί και η τεχνική της θερμής συμπίεσης, η οποία αποτελεί μέθοδο μορφοποίησης με συμπίεση. Στη συγκεκριμένη μέθοδο η πίεση ασκείται είτε μονοαξονικά, είτε ισοστατικά στη μάζα του κεραμικού πολφού. Η κύρια εφαρμογή της θερμής συμπίεσης είναι σε καρβίδια και νιτρίδια, διότι αποτελούν υλικά που εμφανίζουν δυσκολία στη πυροσυσσωμάτωση. Κατά τη διάρκεια της μορφοποίησης πραγματοποιείται συγχρόνως και η πυροσυσσωμάτωση. ^[1]

1.3.3.4 Πρόσθετα κατά τη μορφοποίηση

Κατά τη μορφοποίηση είναι απαραίτητη η χρήση κάποιων πρόσθετων που θα βοηθήσουν τη διαδικασία και θα δώσουν τα επιθυμητά χαρακτηριστικά στο τελικό προϊόν. Στα πρόσθετα που χρησιμοποιούνται ανήκουν οι διασπορείς, τα λιπαντικά, οι πλαστικοποιητές και οι συνδέτες. ^[1, 12]

- **Διασπορείς**

Οι διασπορείς αποτελούν πρόσθετα που έχουν ως βασικό στόχο την αποφυγή δημιουργίας συσσωματωμάτων, ενώ ταυτόχρονα διασπείρουν τη σκόνη στα αιωρήματα κατά τις υγρές μεθόδους μορφοποίησης. Ο μηχανισμός δράσης τους είναι είτε ηλεκτροστατικός, είτε στερεοχημικός, είτε μικτός. Η δράση του ηλεκτροστατικού μηχανισμού περιγράφεται με την προσρόφηση του διασπορέα στην επιφάνεια των σωματιδίων, με αποτέλεσμα αυτά να φορτίζονται με το ίδιο φορτίο, και τελικά μεταξύ των σωματιδίων να ασκούνται απωστικές δυνάμεις και να μένουν σε διασπορά, αφού το ένα απωθεί το άλλο. Ο στερεοχημικός μηχανισμός βασίζεται στη προσρόφηση του διασπορέα στην επιφάνεια των σωματιδίων και έτσι στη δημιουργία μίας προστατευτικής ζώνης που δεν επιτρέπει την ένωση των σωματιδίων. Με συνδυασμό του στερεοχημικού και του ηλεκτροστατικού μηχανισμού καταλήγουμε στον ηλεκτροστερεοχημικό μηχανισμό. ^[1]

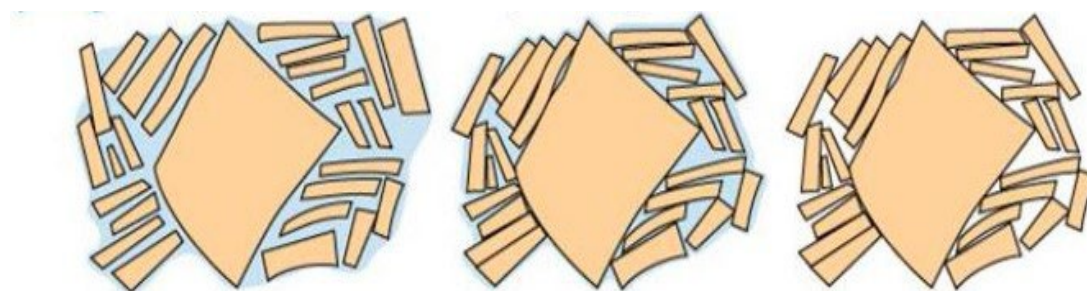
- **Συνδέτες**

Η προσθήκη συνδέτη είναι απαραίτητη στις περιπτώσεις που η μορφοποίηση γίνεται με υγρές μεθόδους, ώστε να προσδοθεί αντοχή στα ωμά δοκίμια. Ακόμη, προσδίδουν ελαστικές ιδιότητες στο υλικό, ώστε να πραγματοποιηθεί η σχηματοποίηση. Έπειτα από την εξάτμιση του διαλύτη, ο συνδέτης παραμένει. Για αυτόν το λόγο, αυξάνεται η ικανότητα διαβροχής των σωματιδίων καθώς και το ιξώδες του πολφού. Στην

κατηγορία των κεραμικών ως συνδέτες χρησιμοποιούνται πολυμερή μόρια που αφού διαχυθούν σχηματίζουν ένα στρώμα που συγκρατεί τα σωματίδια και δεν έρχονται σε επαφή μεταξύ τους. Σε κάθε περίπτωση, πρέπει ο συνδέτης που θα χρησιμοποιηθεί να ερευνηθεί ως προς τις ιξωδοελαστικές ιδιότητες που θα προσδώσει κατά τη μέθοδο μορφοποίησης, και τις θερμοκρασιακές περιοχές που μπορεί να ενεργοποιηθεί. ^[1]

1.3.4 Ξήρανση

Η ξήρανση είναι απαραίτητη, αφού μετά τη μορφοποίηση το αντικείμενο περιέχει ποσοστά υγρασίας που θα πρέπει να απομακρυνθούν πριν την έψησή του. Η μη πραγματοποίηση του σταδίου της ξήρανσης με τον κατάλληλο τρόπο προκαλεί τάσεις, παραμόρφωση του σχήματος ή δημιουργία μικρορωγμών που θα ενισχυθούν κατά το μετέπειτα στάδιο της έψησης. ^[1] Η πυκνότητα και η αντοχή ενός κεραμικού μπορούν να ενισχυθούν σημαντικά με τη πύρωση, η οποία είναι μια υψιθερμική κατεργασία. Ένα κεραμικό υλικό που έχει υποστεί μορφοποίηση και ξήρανση καλείται ανώριμο (ακατέργαστο-green). Κατά τη ξήρανση επέρχεται μικρή συρρίκνωση του αντικειμένου και οι διαστάσεις του μεταβάλλονται λόγω της απομάκρυνσης του νερού από τη κεραμική μάζα. Ακόμα, οι φυσαλίδες αέρα και τα οργανικά πρόσθετα σε μεγάλη περιεκτικότητα πρέπει να απομακρυνθούν. ^[1, 13]



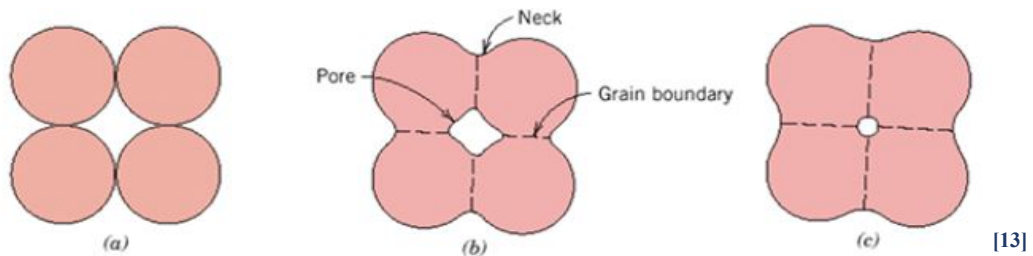
[13]

Εικόνα 2. Στάδια απομάκρυνσης του νερού από τους χώρους μεταξύ των σωματιδίων κατά τη ξήρανση

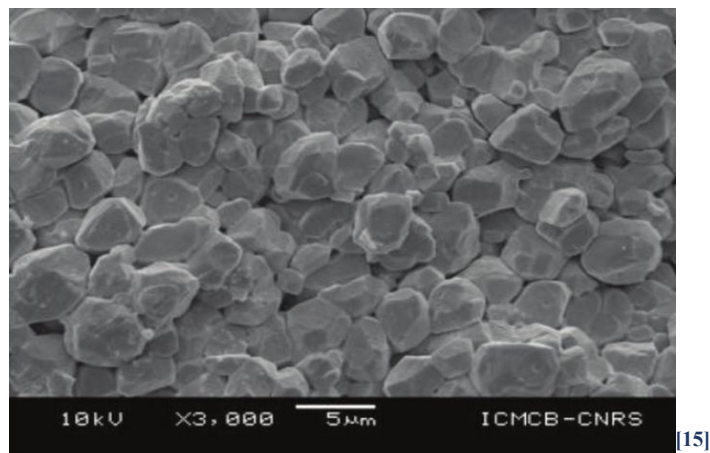
Στην παραπάνω εικόνα (Εικόνα 2), διακρίνονται τα διάφορα στάδια της ξήρανσης, αρχικά ένα υγρό υλικό, έπειτα ένα μερικώς ξηρό υλικό, και τελικά ένα πλήρως ξηρό υλικό.

1.3.5 Έψηση – Πυροσυσσωμάτωση

Το στάδιο της έψησης μπορεί να αποτελέσει και το τελικό στάδιο παραγωγής ενός προϊόντος. Κατά το στάδιο αυτό από ένα υλικό με χαμηλές μηχανικές αντοχής παράγεται ένα ανθεκτικό προϊόν. Όμως, κατά την έψηση, ελαττώματα που ενδεχομένως να υπήρχαν στο υλικό μεγεθύνονται και έχουν πολλές φορές καταστρεπτικές ιδιότητες. Τα σημαντικότερα φαινόμενα που χαρακτηρίζουν τη διαδικασία της έψησης είναι η ανακρυστάλλωση, η μεγέθυνση των κρυσταλλιτών και η πυροσυσσωμάτωση. Το στάδιο της πυροσυσσωμάτωσης είναι το πιο σημαντικό διότι κατά τη διάρκειά του εξασφαλίζεται ενδοσωματιδιακή διασύνδεση των συστατικών του υλικού, δηλαδή πραγματοποιείται ενοποίηση των σωματιδίων σε πυκνότερη μάζα με σκοπό τη βελτίωση της μηχανικής αντοχής αλλά και της αρτιότητας. Οι κυριότεροι μηχανισμοί που παρατηρούνται κατά τη διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης είναι η δημιουργία «λαιμών» στα σημεία επαφής των σωματιδίων, και η σταδιακή μείωση του όγκου. Στη συνέχεια, οι λαιμοί μεγεθύνονται και σχηματίζουν μια δομή διασυνδεδεμένων πόρων και συνεχούς στερεού. Τελικά, οι πόροι απομονώνονται και η πυκνότητα πλησιάζει το 70-92% της θεωρητικής της τιμής. Με αυτή τη διαδικασία, το αρχικά πορώδες υλικό γίνεται συμπαγές και πυκνό. [1, 13]



Εικόνα 3. Στάδια πυροσυσσωμάτωσης



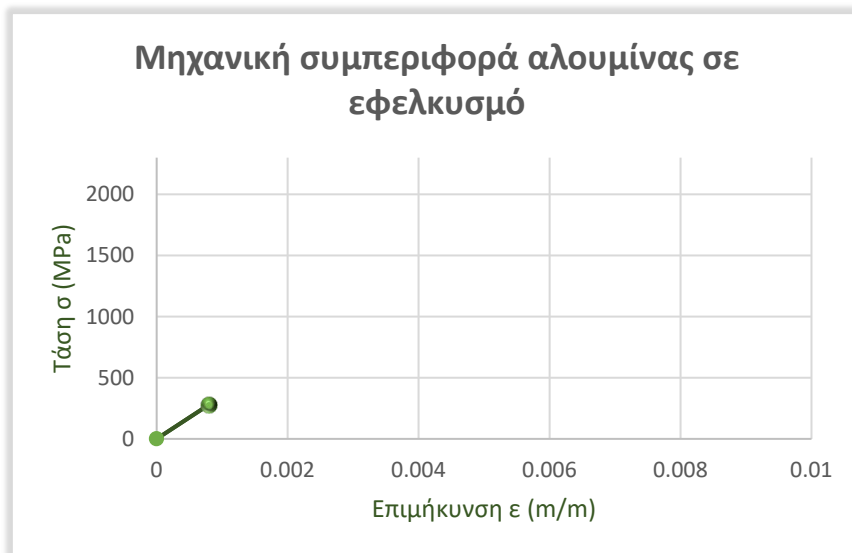
Εικόνα 4. Μικρογραφία SEM από καθαρή ζirkονία πυροσυσσωματωμένη στους 1200° C για 20 min, με ρυθμό ψήξης 5° C/min

1.4 Μηχανικές Ιδιότητες Κεραμικών Υλικών

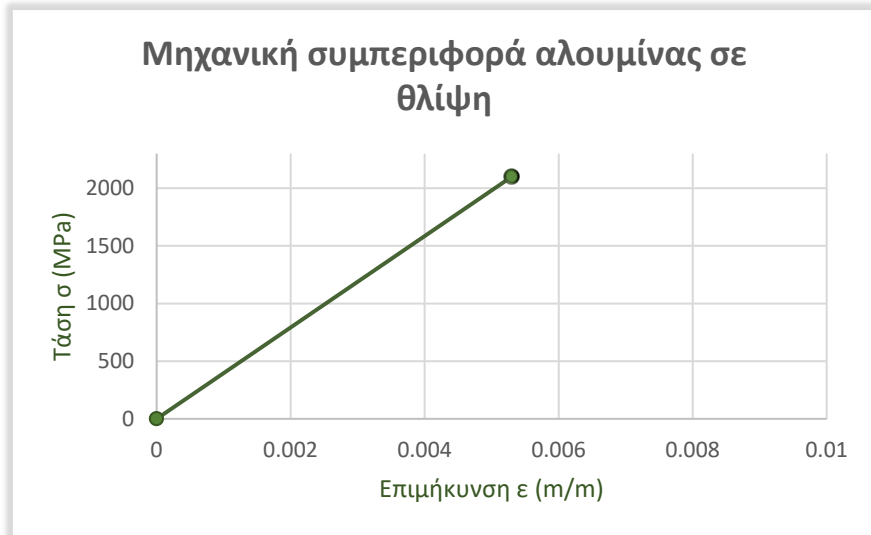
1.4.1 Σχέση Τάσης- Παραμόρφωσης στα κεραμικά υλικά

Τα κεραμικά υλικά είναι ψαθυρά υλικά και χαρακτηρίζονται από υψηλό μέτρο ελαστικότητας, δηλαδή έχουν υψηλό μέτρο δυσκαμψίας (stiffness), διατηρούν με άλλα λόγια το σχήμα και το μέγεθος τους ακόμα και υπό επιβολή μεγάλου φορτίου. Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης έπειτα από δοκιμή εφελκυσμού προκύπτουν οι εξής παρατηρήσεις:

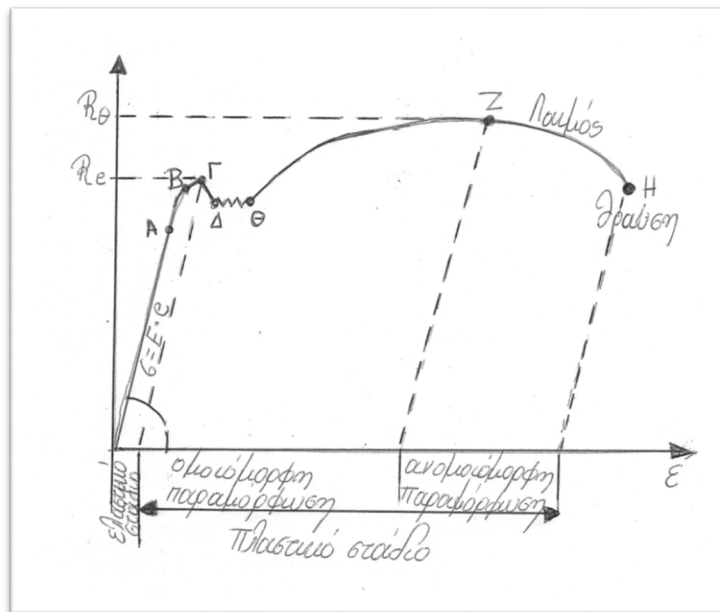
1. Στο διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης των κεραμικών υλικών δεν παρατηρείται περιοχή πλαστικής παραμόρφωσης (ούτε κατά την δοκιμή σε εφελκυσμό, ούτε κατά τη δοκιμή σε θλίψη), η οποία είναι διακριτή στα μέταλλα (ολκιμότητα).
2. Η αντοχή σε εφελκυσμό στα κεραμικά είναι μικρή και ως συνέπεια η δοκιμή σε εφελκυσμό δεν χρησιμοποιείται στη πράξη. Απαραίτητος, όμως, στα υλικά αυτά είναι ο προσδιορισμός της αντοχής σε θλίψη αλλά και σε κάμψη.
3. Στο παράδειγμα της αλουμίνας, η τάση θραύσης που συμβαίνει κατά τη θλίψη είναι περίπου 7.5 φορές μεγαλύτερη από την αντίστοιχη τάση θραύσης κατά τον εφελκυσμό (2100 MPa και 280 MPa αντίστοιχα). Η κλίση και των δύο ευθειών είναι η ίδια όπως αναμενόταν, αφού το μέτρο ελαστικότητας είναι χαρακτηριστική ιδιότητα του δοκιμίου. [1, 65]



Εικόνα 5. Μηχανική συμπεριφορά αλουμίνας σε εφελκυσμό



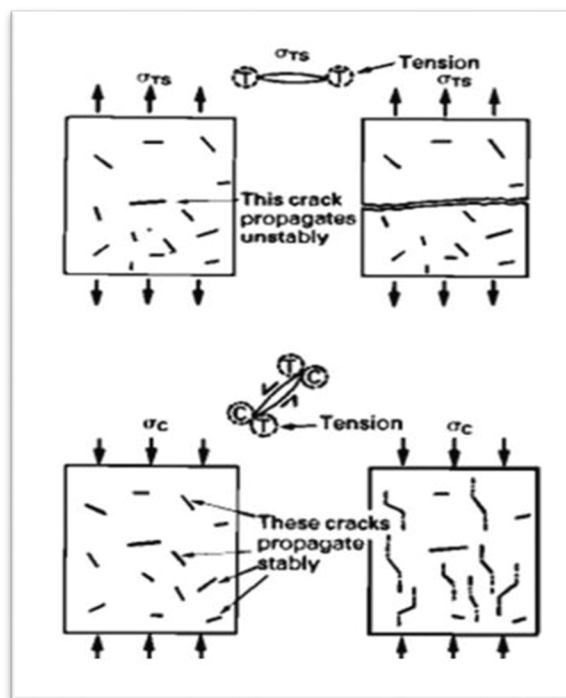
Εικόνα 6. Μηχανική συμπεριφορά αλουμίνιας σε θλίψη



Εικόνα 7. Τυπικό διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης για μαλακό χάλυβα

4. Από το διάγραμμα της Εικόνας 7, διεξάγονται τα εξής συμπεράσματα για τα όλκιμα υλικά:
- Ελαστικό στάδιο: η περιοχή του διαγράμματος τάσης-παραμόρφωσης, όπου η άρση της δύναμης επαναφέρει το δοκίμιο στο αρχικό του μήκος.
- Ισχύει $\sigma = E \cdot \epsilon$, νόμος του Hooke όπου E: το μέτρο ελαστικότητας, η κλίση του OA
- Πλαστικό στάδιο: η περιοχή του διαγράμματος όπου το δοκίμιο έχει υποστεί μόνιμες παραμορφώσεις

- Όριο αναλογίας: η οριακή τάση πάνω από την οποία η παραμόρφωση δεν είναι πλέον ανάλογη προς την αντίστοιχη τάση, R_a
 - Όριο ελαστικότητας: η μέγιστη τάση που μπορεί να υποβληθεί ένα υλικό, χωρίς να υποστεί μόνιμη παραμόρφωση, R_e
 - Σημείο διαρροής: η τάση για την οποία παρατηρείται σημαντική παραμόρφωση χωρίς μεγαλύτερη αύξηση της τάσης (σημεία: Γ το ανώτερο και Δ το κατώτερο)
 - Όριο θραύσης: η μέγιστη τάση του διαγράμματος τάσης-παραμόρφωσης R_m = μέγιστο φορτίο/αρχική διατομή. [62, 63, 65]
5. Η ψαθυρότητα στα κεραμικά υλικά οφείλεται στο γεγονός της ύπαρξης ρωγμών μικρών διαστάσεων. Έτσι, κατά το φαινόμενο της αστοχίας η μεγαλύτερη ρωγή της οποίας η διεύθυνση είναι κάθετη στη διεύθυνση του εφελκυσμού διαδίδεται ταχύτατα. Κατά τη θλίψη, όμως, οι ρωγμές που είναι κάθετες προς τη διεύθυνση της θλίψης κλείνουν, άρα η θραύση δεν προκαλείται από τη γρήγορη διάδοση της ρωγμής αλλά από την αργή συνένωση πολλών ρωγμών που οριοθετούν τη ζώνη θραύσης. [1] Το παρακάτω Σχήμα 11 παρουσιάζει τους μηχανισμούς που περιγράφηκαν.



[55]

Σχήμα 11. Σχηματική αναπαράσταση των μηχανισμών θραύσης σε κεραμικό υλικό κατά των εφελκυσμό και κατά τη θλίψη

Η ιδιότητα της ψαθυρής θραύσης που χαρακτηρίζει τα κεραμικά υλικά σε θερμοκρασία δωματίου οφείλεται σε πολλές περιπτώσεις στον ομοιοπολικό δεσμό που υπάρχει, ή εξαιτίας της έλλειψης του απαιτούμενου αριθμού ανεξαρτήτων συστημάτων ολίσθησης για την κίνηση των διαταραχών, με στόχο τη πλαστικότητα. ^[1]

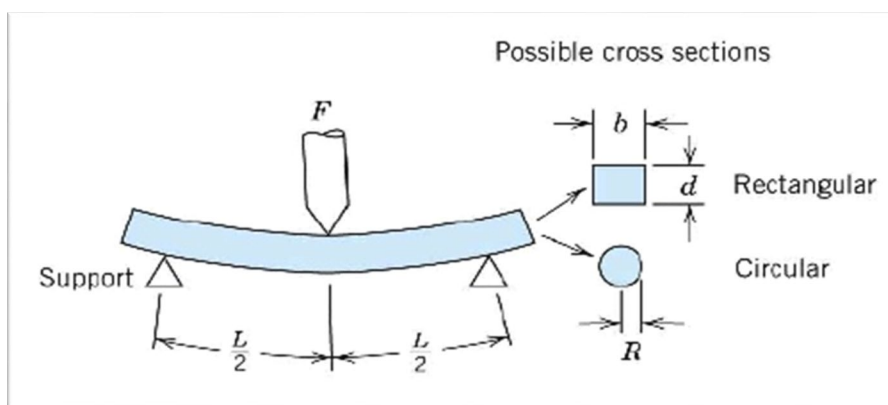
Στα κεραμικά παρατηρούνται συνήθως ιοντικοί και ομοιοπολικού δεσμοί. Στη περίπτωση των ομοιοπολικών δεσμών προσδίδεται αντίσταση στην διάδοση των διαταραχών διότι υπάρχει συγκέντρωση ηλεκτρονίων στην περιοχή μεταξύ των ατόμων. Αντιθέτως, αναφορικά με τους ιοντικούς δεσμούς δεν παρατηρείται καμία αντίσταση για τη μετακίνηση των διαταραχών, άρα αυτές κινούνται προς όλες τις διευθύνσεις.

Διάφορα ελαττώματα μπορούν να δράσουν ως ενισχυτές τάσεων, όπως οι ρωγμές (επιφανειακές ή εσωτερικές), οι εσωτερικοί πόροι και οι γωνίες κόκκων. Κατά συνέπεια, η συγκέντρωση των τάσεων σε αυτά τα σημεία μπορεί να προκαλέσει το σχηματισμό ρωγμής, η οποία οδηγεί μονοσήμαντα στην αστοχία του υλικού. ^[1]

1.4.2 Αντοχή σε κάμψη κεραμικών υλικών

Η βασικότερη δοκιμή που πραγματοποιείται στην περίπτωση των κεραμικών υλικών με σκοπό τον προσδιορισμό του ορίου θραύσης και του μέτρου ελαστικότητας είναι η δοκιμή αντοχής σε κάμψη (3 ή 4 σημείων). Στην παρακάτω σχηματική αναπαράσταση παρουσιάζεται η διάταξη που χρησιμοποιείται κατά τη δοκιμή 3 σημείων. Το κεραμικό με μορφή ράβδου στηρίζεται σε δύο σημεία κοντά στα άκρα. Ταυτόχρονα, εφαρμόζεται φορτίο στο κέντρο της ράβδου έως ότου αυτή να θραυστεί. Η θραύση θα έχει εκκίνηση από την κάτω επιφάνεια και ο μηχανισμός θα είναι εφελκυστικός, διότι η πάνω επιφάνεια της ράβδου θα υποστεί θλίψη ενώ η κατώτερη εφελκυσμό. ^[55]

Με τη βοήθεια της παραπάνω μεθόδου γίνεται απευθείας μέτρηση του βέλους κάμψης αλλά και δίνεται η δυνατότητα μελέτης πολλών ακόμη ιδιοτήτων, όπως του ερπυσμού και της κυκλικής κόπωσης. Αντιθέτως, η ανομοιομορφία τάσεως αλλά και η διαβάθμιση των τάσεων που παρατηρείται κατά τη δοκιμή (μόνο ένα τμήμα θα υποστεί τις υψηλές εφελκυστικές τάσεις), την καθιστούν πολλές φορές ανεπαρκή. ^[1,55]



Σχήμα 12. Δοκιμή αντοχής σε κάμψη κεραμικών δοκιμίων

1.4.3 Δυσθραυστότητα

Η δυσθραυστότητα αποτελεί ικανότητα ενός υλικού να απορροφά την ενέργεια κατά την παραμόρφωση μέχρι τη θραύση. Η γνώση της τιμής δυσθραυστότητας για ένα υλικό είναι πολύ σημαντική διότι σε περιπτώσεις χαμηλής τιμής δυσθραυστότητας και ολκιμότητας το υλικό κινδυνεύει από ψαθυρή θραύση. Για αυτό το λόγο, τα κεραμικά υλικά έχουν χαμηλές τιμές K_{Ic} άρα θεωρούνται εύθραυστα. [57, 60, 64]

Παρακάτω παρατίθεται ένας πίνακας με τιμές δυσθραυστότητας για διάφορα υλικά. Παρατηρείται πως τα κεραμικά έχουν γενικά πολύ χαμηλότερες τιμές K_{Ic} (περίπου το 1/15 της τιμής των μετάλλων) [58]

Πίνακας 2. Τιμές της δυσθραυστότητας για διάφορα υλικά

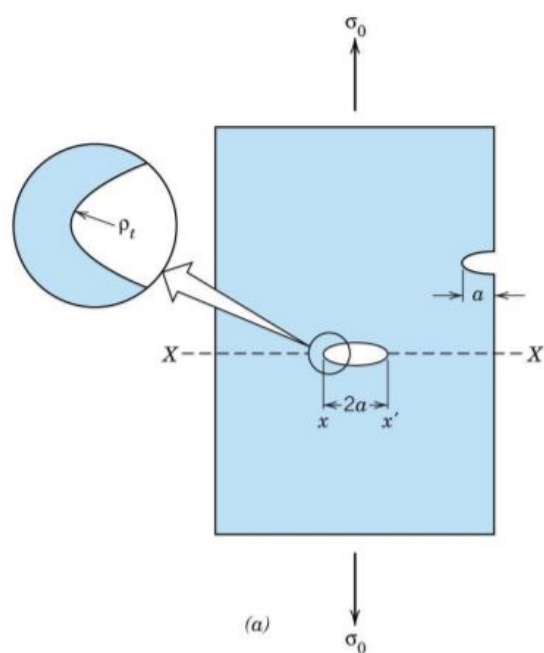
Materials	Fracture Toughness (MPa \sqrt{m})	Strength(MPa)
Zirconia(3 mol% Y_2O_3)	7.0-12.0	800-1500
Silicon carbide		
Hot-pressed	4.8-6.1	230-825
Sintered	4.8	96-520
Silicon nitride		
Hot-pressed	4.1-6.0	700-1000
Reaction bonded	3.6	250-345
Sintered	5.3	414-650
Alumina oxide		
99.9% pure	4.2-5.9	282-551
96%	3.85-3.95	358
Present works	1.0~1.9	20~140
Glass-ceramics(Pyroceram)	1.6-2.1	123-370
Fused silica	0.79	104
Borosilicate glass(Pyrex)	0.77	69
Soda-lime glass	0.75	69
Polyethleneterephthalate (PET)	5.0	59.3
Polypropylene(PP)	3.0-4.5	31.0-37.2

Source : *ASTM Handbooks, Vol. 1 and 19, Engineered Materials Handbook, Volume 2 and 4, and Advances Materials & Processes*, Vol. 137, No. 6 ASM International Materials Park, OH. [58]

Η δυσθραυστότητα εξαρτάται από την ύπαρξη σημείων συγκέντρωσης τάσεων στη δομή του υλικού, εξαιτίας του σχήματος της ατέλειας. Η ενίσχυση της τάσης μπορεί να υπερβεί τοπικά το όριο θραύσης και έτσι το υλικό να υποστεί θραύση, παρόλο που η εξωτερική επιβαλλόμενη τάση είναι μικρότερη από το όριο θραύσης του υλικού. Ο παρακάτω τύπος εκφράζει την ενίσχυση τάσης σε ένα οξύ άκρο ρωγμής: ^[1, 60]

$$\sigma_m = 2\sigma (c/\rho)^{1/2}$$

Ο όρος σ_m αναφέρεται στη μέγιστη τιμή της τάσης στο οξύ άκρο της ρωγμής, η σ αποτελεί την εξωτερικά εφαρμοζόμενη τάση, c το μήκος της ρωγμής και ρ η ακτίνα καμπυλότητας. Άρα, για πολύ αμβλύ άκρο ρωγμής η ενίσχυση της τάσης είναι μικρότερη. ^[1]



Σχήμα 13. Συγκέντρωση τάσεων στα άκρα ρωγμών

Η σημαντικότερη και συνηθέστερη τεχνική μέτρησης του K_{Ic} είναι η μέθοδος που βασίζεται στη θραύση λόγω διείδυσης (indentation fracture). Η συγκεκριμένη δοκιμή γίνεται με τη βοήθεια συσκευής σκληρομέτρησης Vickers και απαιτείται μικρή ποσότητα υλικού για το πείραμα. Η πυραμίδα Vickers διειδύει επιφανειακά στο δοκίμιο υπό την άσκηση σταθερής δύναμης και έπειτα απομακρύνεται από αυτό. Οι ρωγμές που έχουν σχηματιστεί στο σημείο που πραγματοποιήθηκε η διείδυση έχουν

μετρήσιμο μήκος, το οποίο είναι αντιστρόφως ανάλογο με τη δυσθραυστότητα. Με τη βοήθεια του παρακάτω τύπου υπολογίζεται η τιμή K_{Ic} . [1, 60, 64]

$$K_{Ic} = 0.016\sigma (P/c^{1/2}) \cdot (E/H)^{1/2}$$

Όπου E το μέτρο ελαστικότητας σε GPa, H η σκληρότητα Vickers σε GPa, P το φορτίο που ασκείται σε N και c το μήκος της ρωγμής από το κέντρο του αποτυπώματος που δημιουργήθηκε από τη διείσδυση μέχρι το άκρο της σε m.

Απαραίτητη προϋπόθεση για να ληφθούν ορθές μετρήσεις είναι η προσεκτική λείανση της επιφάνειας και προετοιμασία του δοκιμίου ώστε η επιφάνεια που θα δεχτεί την διείσδυση να είναι αντιπροσωπευτική όλου του υλικού. [1]

Εκτός από το συντελεστή δυσθραυστότητας η αντοχή ενός υλικού σε κρουστικά φορτία επηρεάζεται από την ταχύτητα της παραμόρφωσης και από τη θερμοκρασία. [64]

Τρόποι ενίσχυσης της δυσθραυστότητας

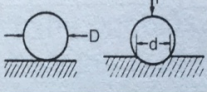

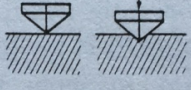

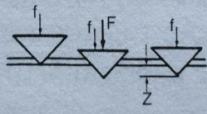
Οι κυριότεροι τρόποι ενίσχυσης της δυσθραυστότητας των κεραμικών υλικών βασίζονται στην αύξηση της ενέργειας που απαιτείται για τη διάδοση της ρωγμής. Η ενίσχυση μπορεί να επιτευχθεί μέσω εισαγωγής μικρορωγμών (microcrack toughening) που συμβαίνει κατά τη μορφοποίηση του κεραμικού, ώστε να ελαττωθεί η τάση της ρωγμής και η ρωγή να πάψει να διαδίδεται. Επιπροσθέτως, ενίσχυση μπορεί να πραγματοποιηθεί με ίνες (fiber reinforcement) ώστε οι κόκκοι που τις αποτελούν να εμποδίζουν τη διάδοση των ρωγμών αλλά και να ελαττώνουν ταυτόχρονα την τάση στο οξύ άκρο της ρωγμής. [1]

1.4.4 Σκληρότητα

Η ιδιότητα της σκληρότητας ενός υλικού αποτελεί την αντίσταση που εμφανίζει το τελευταίο στη διείσδυση ενός σώματος στη μάζα του υλικού αυτού. Το σώμα που διεισδύει μπορεί να είναι κάποιο υλικό (υψηλής σκληρότητας και μεγαλύτερης διατομής) όπως το διαμάντι, ο χάλυβας, ή το καρβίδιο του βολφραμίου. Για το προσδιορισμό της σκληρότητας ενός υλικού απαιτείται η διεξαγωγή μιας δοκιμής, κατά την οποία ένας διεισδυτής τοποθετείται στην επιφάνεια του υλικού και έπειτα με επιβολή σταθερής δύναμης πραγματοποιεί διείσδυση στο υλικό έως ότου αποσυρθεί

και με τη βοήθεια τύπων μπορεί να υπολογιστεί η αντίστοιχη σκληρότητα. Η σκληρότητα είναι μεγαλύτερη όσο μικρότερη είναι η διείσδυση του σκληρού υλικού αναφοράς. Για τη μέτρηση της σκληρότητας χρησιμοποιούνται διάφορες μέθοδοι, με διαφορετικό υλικό διεισδυτή, κλίμακα επιβαλλόμενων φορτίων και μετρούμενα μεγέθη. Οι κυριότερες μέθοδοι μέτρησης σκληρότητας είναι οι εξής: Brinell, Rockwell, Vickers. [1, 62]

Πίνακας 3. Χαρακτηριστικά των κυριότερων μεθόδων μέτρησης σκληρότητας

ΜΕΘΟΔΟΣ ΣΚΛΗΡΟΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΓΕΩΜΕΤΡΙΑ ΔΙΕΙΣΔΥΤΗ	ΦΟΡΤΙΟ (F)	ΑΡΧΗ ΔΟΚΙΜΗΣ	ΜΕΤΡΟΥΜΕΝΗ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑ
Brinell	Σφαίρα σκληρού χάλυβα ή καρβιδίου με διάμετρο 10mm	500 ή 3000kg		Διάμετρος αποτυπώματος (d)	$HB = \frac{2F}{\pi D (D - \sqrt{D^2 - d^2})}$
Vickers	Πυραμίδα διαμαντιού τετραγωνικής βάσης με γωνία κορυφής 136° 	σκληρομέτρηση 5-100kg μικροσκληρομέτρηση 5-1000g		Διαγώνιος αποτυπώματος (d)	$HV = \frac{1,854 F}{d^2}$
Rockwell C	Κώνος διαμαντιού με γωνία κορυφής 120° 	προφόρτιση (f) 10kg φόρτιση (F) 150kg		Βάθος αποτυπώματος (z)	HRC = f(z)
Rockwell B	Σφαίρα σκληρού χάλυβα με διάμετρο 1,59mm	προφόρτιση (f) 10kg φόρτιση (F) 100kg	Ιδια αρχή με την Rockwell C	Βάθος αποτυπώματος (z)	HRB = f(z)

[62]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ II: Ζιρκονία

2.1 Ζιρκόνιο

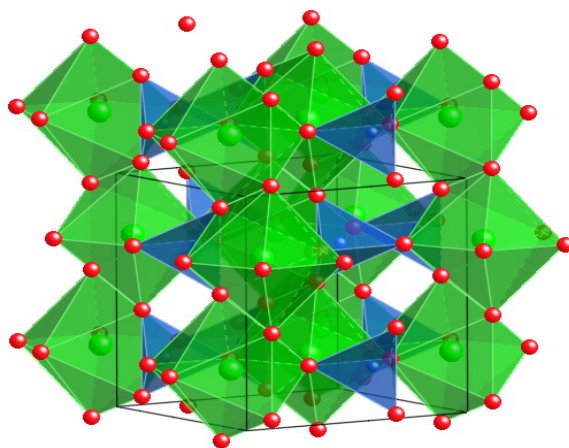
Το ζιρκόνιο αποτελεί χημικό στοιχείο του Περιοδικού Πίνακα με ατομικό αριθμό 40. Ανήκει στην ομάδα των μετάλλων, στην 2^η κύρια ομάδα των στοιχείων μετάπτωσης. Στην αρχαιότητα, οι πολύτιμοι λίθοι που περιείχαν ζιρκόνιο ήταν γνωστοί ως ζιρκόν. Το 1789, ο Γερμανός χημικός Martin Klaproth ανέλυσε ένα λίθο και απομόνωσε από αυτόν το ζιρκόνιο, με τη μορφή της ζιρκονίας (ZrO_2). Όμως, δεν κατάφερε να απομονώσει το Zr, χωρίς τη μορφή ένωσης. Το 1824 το στοιχείο απομονώθηκε από τον Σουηδό χημικό Jöns Jacob Berzelius, με τη θέρμανση K_2ZrF_6 , με κάλιο, και έλαβε μαύρη σκόνη ζιρκονίου. Στη σύγχρονη εποχή, το μέταλλο παράγεται μαζικά με τη θέρμανση $ZrCl_4$ με μαγνήσιο. [20]

Ο ζιρκονίτης ή ζιρκόνιο ($ZrSiO_4$) είναι το νησοπυριτικό ορυκτό (πυκνότητας 4.7 gr/cm^3), με μορφή ανάπτυξης πρισματικών ή κοκκωδών κρυστάλλων, μεγάλης σκληρότητας (Κλίμακα Mohs: 7.5), και χρώματος ερυθροκάστανου, κίτρινου, πράσινου ή και άχρωμου. Αποτελεί σύνηθες ορυκτό σε πυριγενή πετρώματα όπως γρανίτες, γρανοδιορίτες, συηνίτες, αλλά σε μεταμορφωμένα πετρώματα εμφανίζεται σε γνεύσιους και σχιστόλιθους. Ακόμη, μπορεί να βρεθεί και σε ποτάμια και παράκτια ιζήματα. Οι χρήσεις του, εκτός από ημιπολύτιμος λίθος, είναι σε πυρηνικούς αντιδραστήρες και σε οδοντιατρικές εφαρμογές (με μορφή οξειδίου ZrO_2). [21]



[22]

Εικόνα 8. Ζιρκόνιο ορυκτό



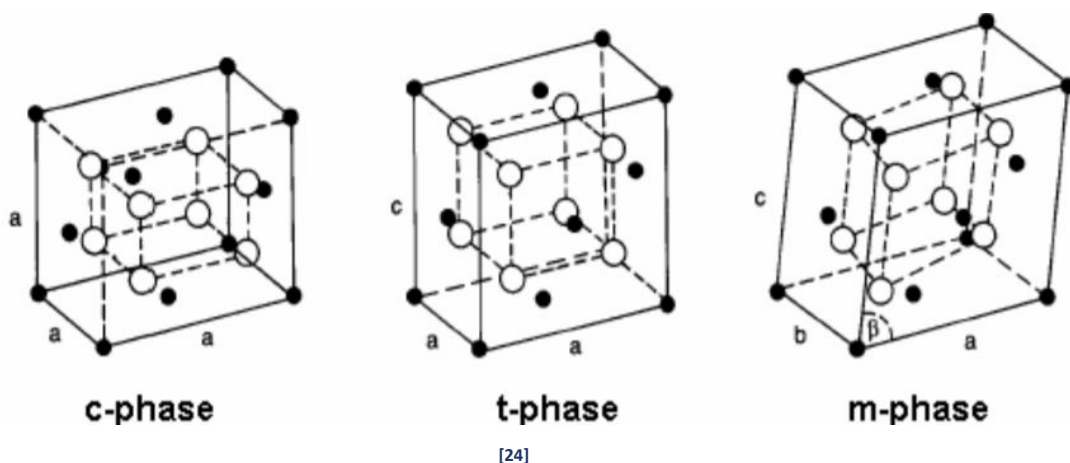
[23]

Εικόνα 9. Δομή κρυστάλλου ζιρκονίου

2.2 Ζιρκονία

Η ζιρκονία (ZrO_2) ανήκει στην κατηγορία των προηγμένων κεραμικών, και συγκεκριμένα στα κεραμικά οξείδια. Κρυσταλλώνεται σε τρία κρυσταλλογραφικά συστήματα ως εξής:

1. Ανήκει στο κυβικό σύστημα κρυστάλλωσης (c-phase) για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των $2680^\circ C$.
2. Συναντάται με τετραγωνική δομή (t-phase) σε θερμοκρασίες μεταξύ $1150^\circ - 2680^\circ C$.
3. Κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα (m-phase) για θερμοκρασίες χαμηλότερες των $1150^\circ C$.



Σχήμα 14. Κρυσταλλικές δομές ζιρκονίας

Κατά το μαρτενσιτικό μετασχηματισμό της τετραγωνικής στη μονοκλινή ζirkονία υπάρχει αύξηση όγκου κατά 3%, και μονοσήμαντα σχηματίζονται ρωγματώσεις. Για να αποδειχθεί το κεραμικό υλικό ανθεκτικό, είναι σωστό να χρησιμοποιηθεί η ζirkονία στη σταθεροποιημένη δομή. Διάφορα οξείδια όπως τα MgO, CaO, Y₂O₃ ονομάζονται σταθεροποιητικά οξείδια (stabilizing oxides) και χρησιμοποιούνται με σκοπό να σταθεροποιήσουν τη ζirkονία, δημιουργώντας μαζί της στερεό διάλυμα και κατά αυτόν το τρόπο να αποφευχθεί η ρωγμάτωση.

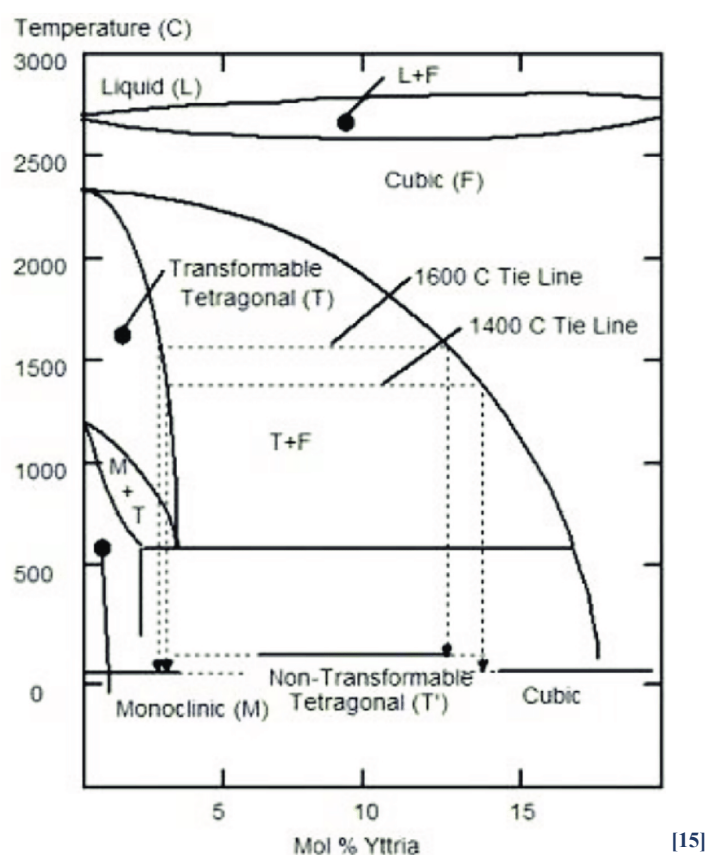
Στο Σχήμα 15 δίνεται το διάγραμμα φάσεων ζirkονίας – ύττριας. Η μέγιστη διαλυτότητα της ύττριας στο πλέγμα της ζirkονίας είναι 8% κατά mol, οπότε εξάγονται τα εξής συμπεράσματα:

- Για προσθήκη ύττριας σε ποσοστό μεγαλύτερο από αυτό της μέγιστης διαλυτότητας, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος η ζirkονία έχει κυβική δομή: πλήρως σταθεροποιημένη ζirkονία (fully stabilized zirconia, FSZ). Η FSZ χρησιμοποιείται σε ηλεκτρονικές εφαρμογές εξαιτίας της ιοντικής της αγωγιμότητας.
 - Για προσθήκη ύττριας σε ποσοστό 3-8% mol η ζirkονία είναι μερικώς σταθεροποιημένη (partially stabilized zirconia, PSZ). Η μικροδομή αυτή χαρακτηρίζεται από συνύπαρξη και των τριών κρυσταλλικών δομών. Ο πλήρης μαρτενσιτικός μετασχηματισμός (της τετραγωνικής ζirkονίας σε μονοκλινή) παρεμποδίζεται από την ύπαρξη της κυβικής δομής, και η ελαστική παραμόρφωση αντισταθμίζει την αύξηση του όγκου λόγω μετασχηματισμού. Η PSZ χαρακτηρίζεται από χαμηλή θερμική αγωγιμότητα χωρίς να μεταβάλλεται με την αυξομείωση της θερμοκρασίας. Ακόμη, ο συντελεστής θερμικής γραμμικής διαστολής της είναι υψηλός.
 - Σε περιπτώσεις χαμηλής προσθήκης ύττριας (μικρότερη από 3% mol) η ζirkονία είναι τετραγωνική πολυκρυσταλλική (tetragonal zirconia polycrystals, TZP). Η μικροδομή της είναι λεπτόκοκκη, μικρότερη του 1 μm.
- [1, 24]

2.2.1 Ιδιότητες:

Η τετραγωνική πολυκρυσταλλική αλλά και η μερικά σταθεροποιημένη ζirkονία έχουν καλή μηχανική αντοχή. Με προσθήκες αλουμίνας για ανάπτυξη σύνθετων δομών

ζirkονίας-αλουμίνας επιτυγχάνεται η παραγωγή υλικών με επίσης καλές μηχανικές ιδιότητες. [1] Στους παρακάτω πίνακες (Πίνακας 4, Πίνακας 5) παρουσιάζονται ιδιότητες της μερικώς σταθεροποιημένης και της τετραγωνικής πολυκρυσταλλικής ζirkονίας με τη προσθήκη σταθεροποιητών οξειδίων. Όπως φαίνεται, στην περίπτωση προσθήκης 2-3% κ.β. ύττριας στην TZP επιτυγχάνονται καλή αντοχή σε κάμψη (800-1300 MPa) και σκληρότητα. Αντίστοιχα, υψηλή αντοχή σε κάμψη προσφέρει και η προσθήκη Y (5-10% κ.β.) σε ζirkονία φάσης PSZ, ενώ αρκετά ικανοποιητικά αποτελέσματα αναφορικά με τις μηχανικές ιδιότητες δίνει και η προσθήκη Mg και Ca σε μικρότερες ποσότητες.



Σχήμα 15. Διάγραμμα φάσεων συστήματος ζirkονίας-ύττριας

Πίνακας 4. Ιδιότητες της PSZ

Ιδιότητα	Y - PSZ	Ca - PSZ	Mg - PSZ
Προσθήκη σταθεροποιητή (% κ.β.)	5-10	3-4.5	2.5-3.6
Σκληρότητα (GPa)	8-12	14-17	10-14
Μέτρο ελαστικότητας (GPa)	180-220	200-220	170-210
Αντοχή σε κάμψη (MPa)	650-1000	400-650	440-720
Δυσθραυστότητα (MPa ^{1/2})	6-8	6-12	6-20

[24]

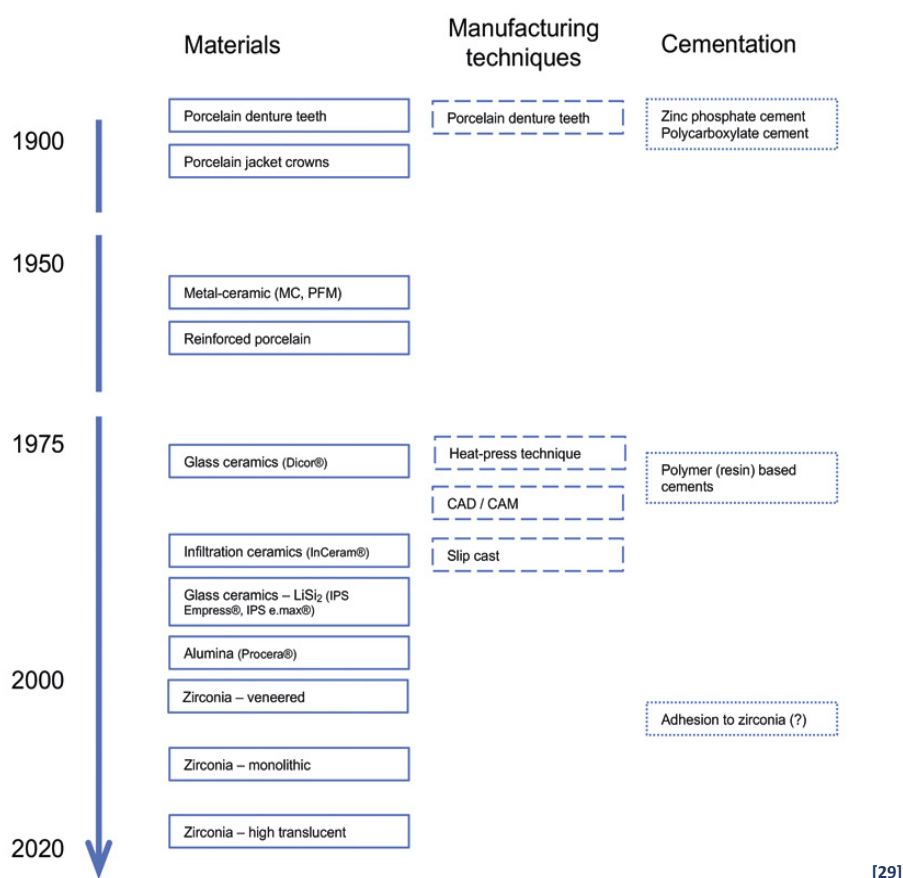
Πίνακας 5. Ιδιότητες της TZP

Ιδιότητα	Y - TZP	Ce - TZP
Προσθήκη σταθεροποιητή (% κ.β.)	2-3	12-15
Σκληρότητα (GPa)	10-12	7-10
Μέτρο ελαστικότητας (GPa)	140-200	200-220
Αντοχή σε κάμψη (MPa)	800-1300	500-800
Δυσθραυστότητα (MPa ^{1/2})	6-15	6-30

[24]

2.2.2 Οδοντιατρικές εφαρμογές

Οι ολοκεραμικές αποκαταστάσεις όπως και τα φυσικά δόντια ανακλούν το φως δημιουργώντας διαφάνειες με απόχρωση του νέου προσθετικού δοντιού. Οι κυριότερες αποκαταστάσεις που βρίσκουν εφαρμογή είναι μεταλλοκεραμικές και έχουν σημειώσει αρκετά καλές μηχανικές ιδιότητες. Οι υαλοκεραμικές αποκαταστάσεις από την άλλη έχουν βέλτιστο αισθητικό αποτέλεσμα όμως δεν επαρκούν όσον αφορά τις μηχανικές αντοχές, και για αυτό χρησιμοποιούνται σε περιπτώσεις πρόσθιων δοντιών. Για τους παραπάνω λόγους, απαιτήθηκε η ενσωμάτωση της ζirkονίας στον τομέα της προσθετικής, ώστε να παρέχει βελτιωμένες μηχανικές αντοχές, βιοσυμβατότητα αλλά και αποδεκτά αισθητικά αποτελέσματα με εφαρμογή σε όλα τα δόντια.



[29]

Σχήμα 16. Ιστορική εξέλιξη υλικών στην οδοντιατρική

Η πρώτη χρήση της ζirkονίας στην ιατρική έγινε το 1969 στον κλάδο της ορθοπεδικής. Η ζirkονία δεν είναι κυτταροτοξική, προκαλώντας μειωμένη φλεγμονώδη αντίδραση συγκρινόμενο με άλλα υλικά που χρησιμοποιούνται, όπως το τιτάνιο. Σύμφωνα με συμπεράσματα ερευνών σε οδοντικά εμφυτεύματα η φλεγμονώδης διήθηση, η μικροκυτταρική πυκνότητα και η έκφραση του παράγοντα του ενδοθηλίου των αγγείων ήταν χαμηλότερες στη ζirkονία σε σχέση με το τιτάνιο. Για τους προαναφερόμενους λόγους το οξείδιο του ζirkονίου θεωρείται περισσότερο βιοσυμβατό από ότι το οξείδιο του τιτανίου. ^[27]

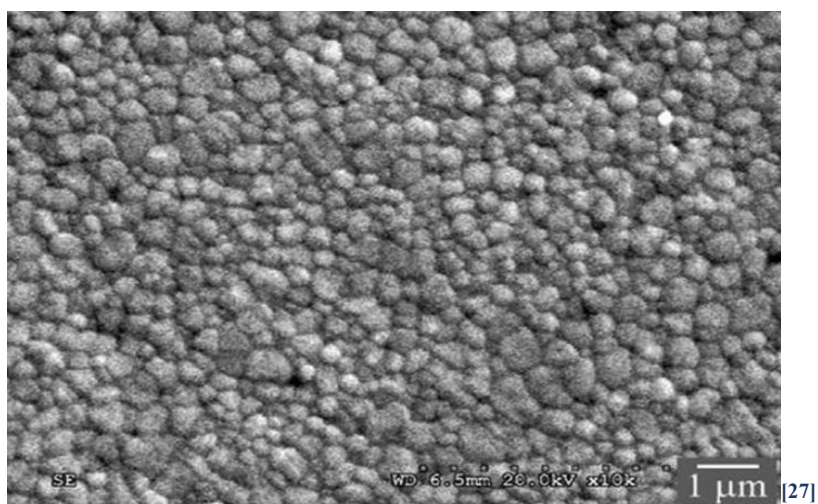
Ακόμη, η ζirkονία όπως αποδεικνύεται στον Πίνακα 6, έχει ικανοποιητικές μηχανικές ιδιότητες στον τομέα της κατασκευής ιατρικών και οδοντιατρικών βοηθημάτων. Σε σχέση με υπόλοιπα κεραμικά υλικά, φαίνεται να έχει τα καλύτερα αποτελέσματα σε τέτοιου είδους εφαρμογές σε θέμα αντοχής και εμφάνισης. Η ζirkονία Lava Plus (πολυκρυσταλλική) ^[25] έχει αντοχή που φτάνει στα 1200 MPa, ακολουθούμενη από τη Glass infiltrated zirconia, που είναι ζirkονία σε σκλήρωση με αλουμίνα και η αντοχή της φτάνει τα 700 MPa. ^[26] Αναφορικά με τη σκληρότητα, η ζirkονία ανταγωνίζεται την αλουμίνα, με τιμές ελάχιστα μικρότερες από τις αντίστοιχες της αλουμίνας. Η αντοχή της σε κάμψη είναι της τάξης 900-1200 MPa. ^[27, 28] Ακόμη, χαρακτηρίζεται από ακτινοσκιερότητα δηλαδή απεικονίζεται ακτινογραφικά και το λευκό της χρώμα παρομοιάζει αρκετά με εκείνο του φυσικού δοντιού. ^[28]

Οι οδοντιατρικές προσθετικές αποκαταστάσεις με τη χρήση ζirkονίας χρησιμοποιούνται στην κατασκευή ενδορριζικών αξόνων, και σε επιεμφυτευματικά στηρίγματα και εμφυτεύματα παρασκευασμένα καθολικά από ζirkονία. Κατά την κατασκευή της ολοκεραμικής αποκατάστασης απαιτείται η συστηματική παρακολούθηση των παραμέτρων, ώστε το αποτέλεσμα να ακολουθεί τις προδιαγραφές. Ένα από τα κυριότερα προβλήματα που έχουν παρουσιάσει οι προαναφερθείσες αποκαταστάσεις αποτελεί η διεπιφάνεια ζirkονίας-αισθητικού κεραμικού επικάλυψης, στην οποία δημιουργούνται μικρορωγμές εξαιτίας των διαφορών στη θερμική διαστολή των υλικών, σε ατέλειες της δομής του κεραμικού και στην συρρίκνωση της συντηγμένης ζirkονίας κατά την επεξεργασία της. ^[28]

Πίνακας 6. Ιδιότητες κεραμικών σε οδοντιατρικές εφαρμογές

Material	Crystalline Phase (vol%)	Modulus E (GPa)	Hardness H (GPa)	Toughness T (MPa·m ^{1/2})	Strength σ (MPa)
Porcelain					
Feldspathic ceramic (Vita Mark II)	Albite (<20)	72	6.2	1.2	122
Veneer for ceramic (Lava Ceram)	Leucite (6)	80	5.2	1.1	85
Veneer for metal (d.SIGN)	Leucite/apatite (25)	68	5.9	1.1	104
Glass-Ceramic					
Mica glass-ceramic (Dicor MGC)	Fluormica (70)	69	6.0	1.2	229
Leucite glass-ceramic (IPS Empress CAD)	Leucite (35-45)	65	6.2	1.3	140
Lithium Disilicate-Ceramic					
(IPS Empress 2)	Lithium disilicate (65)	96	5.5-6.3	2.9-3.2	306-420
(IPS e.max CAD)	Lithium disilicate (70)	95	5.8	2.3	480
(IPS e.max Press)	Lithium disilicate (70)	95	5.8	2.8	400
Ceramic-Glass Interpenetrating Network					
Glass-infiltrated spinel	Spinel (68)	185	—	2.5	350
Glass-infiltrated alumina	Alumina (68)	274	11.8	3.6	548
Glass-infiltrated zirconia	Zirconia-toughened alumina (67)	245	13.1	3.5	700
Polycrystalline Ceramic					
Alumina (dense, fine grain)	Alumina (>99)	372	19.6	3.1	572
Zirconia (Lava Plus)	3 mol% Y-TZP (>99)	210	14.0	4.0	1200
Zirconia (Zpex smile)	Cubic/tetragonal zirconia (>99)	210	13.4	2.4	485
Ceramic-Resin Interpenetrating Network					
Resin-infiltrated porcelain (Enamic)	Feldspathic ceramic (75)	30	1.7	1.3	159
Tooth					
Dentin	Hydroxyapatite (50)	18	0.6	3.1	34-98
Enamel	Hydroxyapatite (95)	94	3.2	0.8	12-42

[28]



Εικόνα 10. Μικρογραφία SEM τυπικής μικροδομής ζirkονίας μεγάλης αντοχής (Y-TZP)



[44]

Εικόνα 11. Οδοντική στεφάνη από ζirkονία

ΚΕΦΑΛΑΙΟ III: Τεχνολογίες Προσθετικής Κατασκευής

3.1 Γενικά – Εφαρμογές

Ο ψηφιακός προγραμματισμός και έλεγχος των μηχανών (Computer Numerical Control, CNC) χρησιμοποιήθηκε αρχικά σε μεθόδους κατεργασίας κοπής και γενικότερα αφαίρεσης υλικού. Έπειτα, οι εξελιγμένες τεχνολογίες των συστημάτων σχεδίασης CAD (Computer-aided Design) και των μεθόδων CNC είχαν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία λογισμικών CAD/CAM. Έτσι, οδηγηθήκαμε στην εμφάνιση μίας νέας κατηγορίας κατασκευαστικών τεχνολογιών, της προσθετικής κατασκευής (Additive Manufacturing).

Ο όρος προσθετική κατασκευή αναφέρεται στην περιγραφή της κατηγορίας των κατασκευαστικών τεχνολογιών και μεθόδων παραγωγής που έχουν ως κοινό χαρακτηριστικό την κατασκευή αντικειμένων με διεργασίες πρόσθεσης υλικού υπό ελεγχόμενο τρόπο. Τα υλικά που απαιτούνται μπορεί να είναι μέταλλα, κεραμικά, θερμοπλαστικά πολυμερή, φωτοπολυμερή, ή και χαρτί και μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διάφορες μορφές, υγρή, νήματα, φύλλο, σε κόκκους κλπ. Ουσιαστικά, το υλικό προστίθεται σταδιακά σε λεπτά στρώματα, έως ότου να χτιστεί το αντικείμενο. ^[33, 34] Σημαντικός παράγοντας επίτευξης της κατασκευής των στρωμάτων είναι να επιλεγθεί το κατάλληλο μηχάνημα, με τα σωστά χαρακτηριστικά επεξεργασίας και τρόπου δημιουργίας των στρωμάτων. Ακόμη, σημαντικό ρόλο στην επιλογή μηχανήματος παίζει και ο τρόπος σύνδεσης των στρώσεων διαδοχικά. Με αυτόν το τρόπο, καθορίζονται οι τελικές ιδιότητες του υλικού, ο χρόνος παραγωγής του τελικού προϊόντος, άρα και το κόστος του αντικειμένου. ^[35]

Οι τεχνολογίες που έχουν ευρεία εφαρμογή είναι η Στερεολιθογραφία (Stereolithography), η Κατασκευή με Εναπόθεση-Σύντηξη Υλικού (Fused Deposition Modelling), η Επιλεκτική Συσσωμάτωση με Λείζερ (Selective Laser Sintering), η Συγκόλληση Κόκκων με Ψεκασμό (Powder Bed Inkjet Printing), η Κατασκευή με Πολλαπλό Ψεκασμό (Multi jet Modelling) και η Συγκόλληση Επάλληλων Φύλλων (Laminated Object Manufacturing).

Οι μέθοδοι ΠΚ, όταν αναπτύχθηκαν είχαν βασική εφαρμογή σε αξιολόγηση και μελέτη προϊόντων που θα κατασκευάζονταν, δηλαδή ήταν ένας τρόπος *Ταχείας*

Πρωτοτυποποίησης. Έπειτα, καθώς βελτιώνονταν οι συνθήκες και τα υλικά κατασκευής με την τεχνολογική εξέλιξη, αναπτύχθηκε η μέθοδος *Ταχείας Κατασκευής Εργαλείων*, δηλαδή οι εφαρμογές της διαδικασίας επεκτάθηκαν στην κατασκευή καλουπιών και μητρών για περιορισμένη παραγωγή.

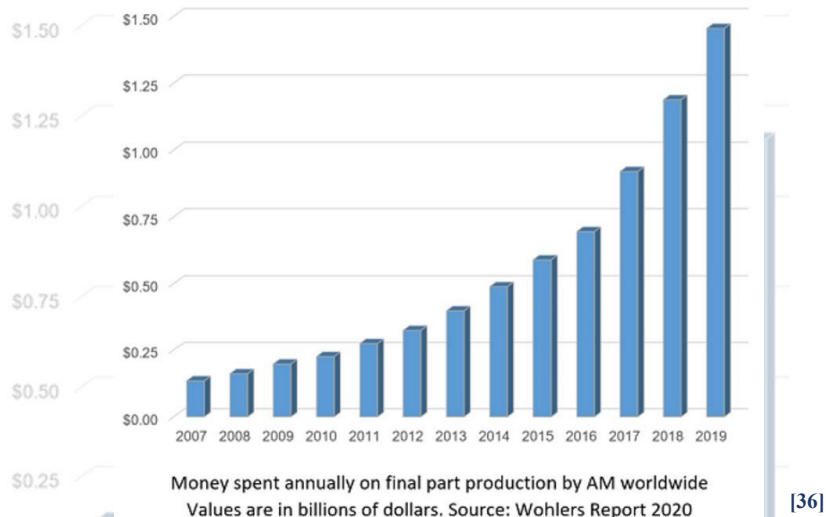
Οι πιο σύγχρονες εφαρμογές της μεθόδου, αποτελούν την παρασκευή προϊόντων που προορίζονται για τον τελικό χρήστη/καταναλωτή. Ο συγκεκριμένος κλάδος ονομάζεται *Ταχεία Παραγωγή (Rapid Manufacturing)* και χαρακτηριστικό του αποτελεί ο σύντομος χρόνος που απαιτείται για την παρασκευή κάποιου αντικειμένου, όμως παράλληλα, είναι απαραίτητη προϋπόθεση η παραγωγή μικρού αριθμού τελικών προϊόντων, ώστε να είναι οικονομικά συμφέρουσα μέθοδος. Γενικά, χαρακτηρίζονται από ευκολία υιοθέτησης καθώς απαιτείται σχετικά σύντομη διαδικασία προγραμματισμού και μεταπαρασκευαστικών εργασιών. Τέτοια προϊόντα είναι για παράδειγμα διάφορα ειδικά ιατρικά βοηθήματα (συσκευές υποβοήθησης της ακοής, ορθοδοντικά μηχανήματα και εμφυτεύματα, εργαλεία επισκευής αεροσκαφών, αισθητήρες ασφαλείας, εξαρτήματα για αεροσκάφη, κοσμήματα κλπ.) [33, 34]



[31, 32]

Εικόνα 12. Παραδείγματα εφαρμογών 3D Printing

Σύμφωνα με το διάγραμμα (Σχήμα 17), η παραγωγή προϊόντων με Τεχνικές Προσθετικής Κατασκευής, έχει εκτοξευθεί τα τελευταία χρόνια (2016 – 2019), με αποτέλεσμα τα χρήματα που έχουν δαπανηθεί για παραγωγή προϊόντων τελικής χρήσης να έχουν διπλασιαστεί από 0.7 δις. δολάρια σε 1.4 δις δολάρια.

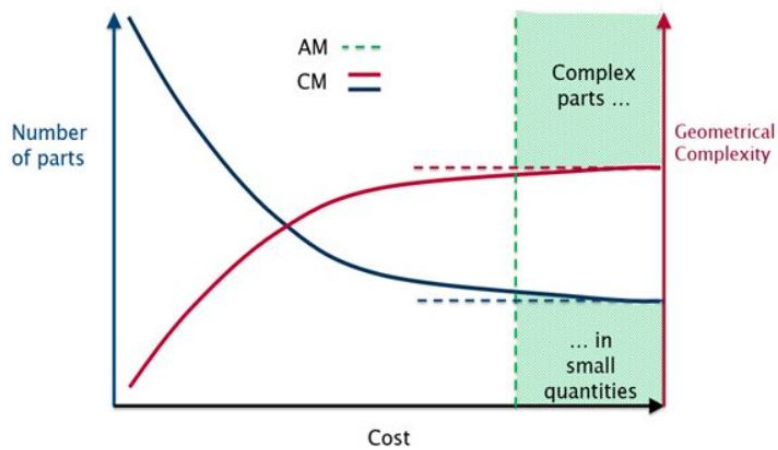


Σχήμα 17. Διάγραμμα δαπανών για παραγωγή προϊόντων τελικής χρήσης με μεθόδους προσθετικής κατασκευής [36]

3.2 Σύγκριση με τις συμβατικές μεθόδους παραγωγής

Μέθοδοι παραγωγής αντικειμένων που συγκαταλέγονται στις συμβατικές τεχνικές παραγωγής αποτελεί το Injection Moulding, το Slip Casting, και έχουν πολύ σημαντικά πλεονεκτήματα καθώς παράγουν προϊόντα ανθεκτικά και σε μεγάλες ποσότητες. Αρχικά, αναφορικά με τα στάδια παραγωγής, με κατάλληλο έλεγχο της παραγωγικής διαδικασίας, προσμέτρηση όλων των παραγόντων και επιλογή σωστών μηχανημάτων, το τελικό αντικείμενο μπορεί να χαρακτηρίζεται από πολύ καλές ιδιότητες. Στην περίπτωση του injection moulding, ο όγκος παραγωγής (των μερών που παράγονται προς τον αντίστοιχο χρόνο που απαιτείται) είναι ιδιαίτερα υψηλός, δεδομένης της σωστής προετοιμασίας και ρύθμισης των παραμέτρων κατά τη παραγωγική διαδικασία. [37]

Εξαιτίας των εξειδικευμένων απαιτήσεων που όλο και πληθαίνουν, οι συμβατικές μέθοδοι δεν έχουν επαρκή ανταπόκριση στα περίπλοκα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των αντικειμένων που απαιτούνται να παραχθούν. Το γεγονός που προαναφέρθηκε, αλλά και η δυσκολία στον υπολογισμό του κόστους του αντικειμένου εξ αρχής κατά τις παραδοσιακές μεθόδους, έχει ως αποτέλεσμα να υπάρχουν περιορισμοί στην παραγωγή αντικειμένων. [37]



[37]

Σχήμα 18. Σχέση ποσότητας αντικειμένων-κόστους σε παραδοσιακές και προσθετικές μεθόδους παραγωγής

Στο Σχήμα 18, αναδεικνύονται οι διαφορές των παραδοσιακών και των προσθετικών μεθόδων παραγωγής αντικειμένων, σε σχέση με τη ποσότητα των παραγόμενων αγαθών, και του κόστους. Στις παραδοσιακές τεχνικές η μαζική παραγωγή αντικειμένων έχει ως αποτέλεσμα το μειωμένο κόστος ανά παρτίδα. Σε περιπτώσεις που το μέγεθος της παρτίδας είναι μικρό, η χρήση των μηχανών κρίνεται μη οικονομικά συμφέρουσα. Αυτό διακρίνεται στη μπλε γραμμή, με την μπλε διακεκομμένη να είναι το όριο όπου ο αριθμός των παραγόμενων προϊόντων είναι πλέον πολύ μικρός για να θεωρείται συμφέρουσα η παραγωγή. [37]

Αναφορικά με την πολυπλοκότητα του σχήματος, η τάση φαίνεται από τη μωβ γραμμή. Μικρή πολυπλοκότητα σημαίνει χαμηλό κόστος παραγωγής, και εφόσον το αντικείμενο απαιτεί τη χρήση εξειδικευμένων τεχνολογιών για την παραγωγή του το κόστος αυξάνεται, έως ένα σημείο που πλέον δεν παράγεται διότι δεν είναι καθόλου συμφέρον. Αυτό το όριο φαίνεται από την μωβ διακεκομμένη γραμμή. [37]

Οι προσθετικές τεχνικές από την άλλη μεριά, όπως φαίνεται στο διάγραμμα οριοθετούνται από την πράσινη διακεκομμένη γραμμή, βρίσκονται στο δεξί μέρος του διαγράμματος κάτι που μαρτυρά το αυξημένο κόστος των παραγόμενων αντικειμένων ανεξάρτητα από τη γεωμετρική πολυπλοκότητα ή την ποσότητα της παρτίδας που θα παραχθεί. Για αυτό το λόγο, για να θεωρηθεί οικονομικά συμφέρουσα η χρήση μεθόδου προσθετικής κατασκευής αντικειμένου, θα πρέπει το αντικείμενο που πρόκειται να παραχθεί να είναι πολύπλοκου σχήματος και να απαιτείται η παραγωγή μικρής ποσότητας των αντικειμένων. [37]

Πλεονεκτήματα Προσθετικών Τεχνικών Παραγωγής

1. Μειωμένη παραγωγή αποβλήτων σε υλικά
2. Ευκολότερη η δημιουργία πολύπλοκων σχημάτων εξαιτίας της απόθεσης στρωμάτων κατά την παρασκευή, δίνοντας στον κατασκευαστή τη δυνατότητα να έχει πρόσβαση σε πολύπλοκα μέρη του αντικειμένου ευκολότερα
3. Χρησιμοποιεί ως πρώτες ύλες υλικά διαφόρων κατηγοριών όπως κεραμικά, πολυμερή, μέταλλα
4. Στη πραγματικότητα, δεν αυξάνεται το κόστος με την αύξηση της πολυπλοκότητας του σχήματος
5. Μπορεί να γίνει χρήση διαφόρων υλικών ταυτόχρονα για παραγωγή ενός αντικειμένου ^[37]

Μειονεκτήματα Προσθετικών Τεχνικών Παραγωγής

1. Απαιτείται πολλές φορές υποστηρικτική δομή, η οποία στη συνέχεια πρέπει να αφαιρεθεί
2. Το υλικό εισχωρεί σε διάφορα σημεία όπως σε κενά, σε κανάλια και πολλές φορές είναι δύσκολη η απομάκρυνσή του
3. Πολλές φορές παράγονται αντικείμενα με ανισότροπες μηχανικές ιδιότητες, ειδικά σε φθηνές μηχανές που παράγουν στρώσεις μεγάλου πάχους της τάξης 100 μm. Σε αυτές τις περιπτώσεις οι μηχανικές ιδιότητες δεν είναι οι επιθυμητές.
4. Το όριο μέγιστου μεγέθους που μπορεί να δημιουργηθεί μπορεί να αποτρέψει τον κατασκευαστή από την παραγωγή μεγάλων σε μέγεθος αντικειμένων. Γενικά, το μέγιστο μέγεθος που μπορεί να παραχθεί σε βιομηχανικής κλίμακας μηχανήματα είναι περίπου 800 mm. ^[37]

3.3 Τεχνολογίες Προσθετικής Κατασκευής

Το μέγεθος του τελικού αντικειμένου εξαρτάται από την τεχνολογία που θα επιλέξουμε. Οι τεχνολογίες της Επιλεκτικής Συσσωμάτωσης με Λείζερ, της Στερεολιθογραφίας και της Μοντελοποίησης με Εναπόθεση-Σύντηξη Υλικού για παράδειγμα χρησιμοποιούνται κυρίως για την κατασκευή μεσαίου μεγέθους αντικειμένων. Σε περίπτωση που χρησιμοποιήσουμε τις μεθόδους αυτές για παραγωγή πολύ μεγάλου μεγέθους αντικειμένων το κόστος θα είναι ιδιαίτερα υψηλό, η απόδοση ιδιαίτερα χαμηλή, και ο εξοπλισμός δεν είναι πάντοτε διαθέσιμος. ^[33]

Η ταξινόμηση των προσθετικών τεχνικών κατασκευής αντικειμένων γίνεται βάσει των τεχνικών τους χαρακτηριστικών (δηλαδή εάν χρησιμοποιείται λέιζερ, τεχνική ψεκασμού μελάνης, μηχανισμών εξώθησης πρώτης ύλης κλπ). Επίσης, με βάση τη μορφή της χρησιμοποιούμενης πρώτης ύλης, μπορούμε να διακρίνουμε τέσσερις βασικές κατηγορίες. [33]

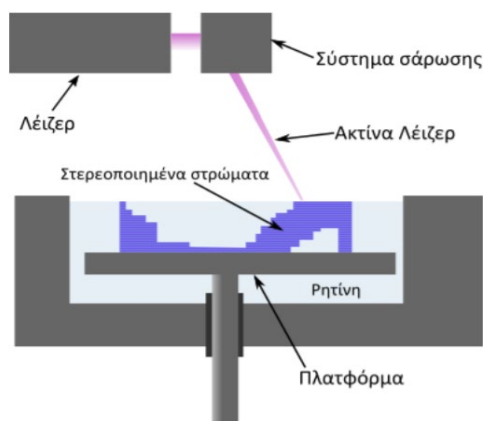
Πίνακας 7. Ταξινόμηση των Τεχνολογιών ΠΚ

Μορφή πρώτης ύλης	Από μία κινούμενη ακτίνα/κεφαλή	Τεχνική επεξεργασίας υλικού Συστοιχία ακτίνων/κεφαλών	Επεξεργασία ολόκληρης διατομής
Ρευστή/Πάστα Πούδρα/Κόκκοι	Stereolithography Selective Laser Sintering, Direct Metal Laser Sintering, Laser Powder Forming	Polyjet 3D Printing 3D Printing, Binder Jetting	DLP Printing
Στερεά/Νήμα	Fused Deposition Modeling, Fused Filament Fabrication	Multi Jet Modeling	
Φύλλα	Laminated Object Manufacturing, Paper Lamination Technology, Selective Deposition Lamination		

[33]

3.3.1 Ρευστή Πρώτη Ύλη

Όταν το υλικό που θα χρησιμοποιηθεί είναι φωτοπολυμερές, τότε απαιτείται η πρώτη ύλη να είναι σε ρευστή μορφή. Κυριότερες μέθοδοι που απαιτούν ρευστή πρώτη ύλη είναι η Στερεολιθογραφία (Stereolithography, SLA), κατά την οποία το αντικείμενο παράγεται μέσα σε ένα δοχείο υγρής ρητίνης με διαδοχική στερεοποίηση των στρωμάτων μέσω λέιζερ από κάτω προς τα πάνω, και η τεχνολογία 3D Ψεκασμού (PolyJet 3D printing), που με ψεκασμό επιτυγχάνει την εναπόθεση σταγονιδίων πολυμερούς στη πλατφόρμα κατασκευής, τα οποία στερεοποιούνται άμεσα με έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία. [33, 34]

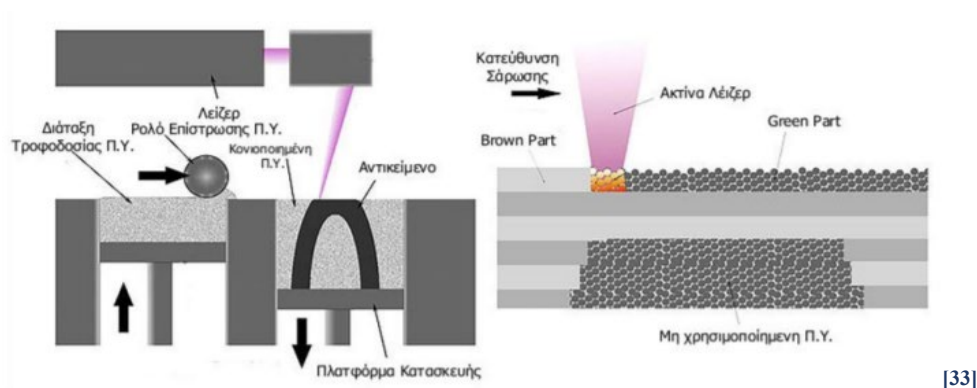


[33]

Σχήμα 19. Σχηματική αναπαράσταση Στερεολιθογραφίας

3.3.2 Πρώτη Ύλη σε Κόκκους

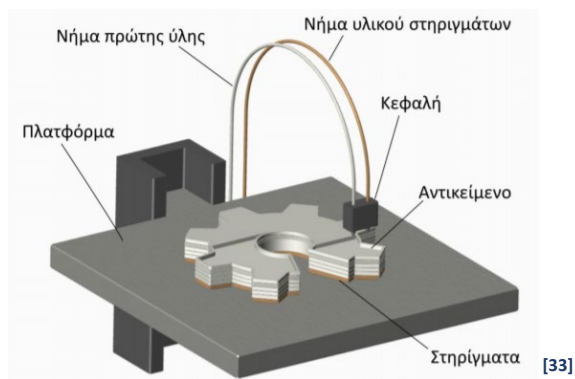
Η πρώτη ύλη μπορεί να χρησιμοποιείται σε μορφή κόκκων, διαφόρων ειδών υλικών και μεγεθών. Παραδείγματα μεθόδων αυτής της κατηγορίας είναι η Επιλεκτική Συσσωμάτωση με Λείζερ (Selective Laser Sintering, SLS) και η Τρισδιάστατη εκτύπωση (3D Printing). Η μέθοδος της Επιλεκτικής Συσσωμάτωσης με Λείζερ, βασίζεται σε μία διαδικασία έμμεσης πυροσυσσωμάτωσης δύο σταδίων, με χρήση δέσμης λέιζερ, που δίνει την απαιτούμενη ενέργεια για τη σύνδεση κόκκων του μετάλλου και έπειτα επεξεργασία σε κλίβανο. [33, 34]



Σχήμα 20. Επιλεκτική Συσσωμάτωση με Λείζερ

3.3.3 Στερεά Πρώτη Ύλη

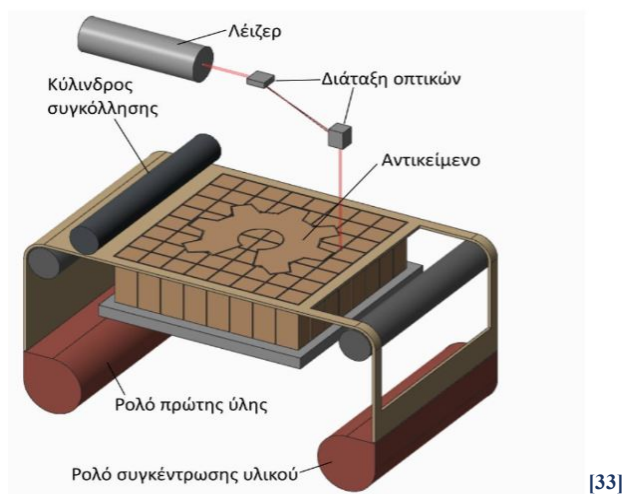
Οι τεχνικές ΠΚ που έχουν ως πρώτη ύλη στερεό υλικό, έχουν ως κοινό γνώρισμα τη θέρμανση της πρώτης ύλης μέχρι του σημείου τήξης, ώστε αυτή να ρέει μέσα από ένα σύστημα εναπόθεσης. Χαρακτηριστικό παράδειγμά της κατηγορίας αυτής είναι η Κατασκευή ή Μοντελοποίηση με Εναπόθεση-Σύντηξη Υλικού (Fused Deposition Modeling, FDM), κατά την οποία πραγματοποιείται εξώθηση της πρώτης ύλης μέσω ενός κινούμενου ακροφυσίου (κεφαλή) και επιτυγχάνεται εναπόθεση στην πλατφόρμα κατασκευής με ελεγχόμενο τρόπο. Πολλές φορές απαιτείται η χρήση 2 ακροφυσίων, ώστε να κατασκευαστεί η απαραίτητη δομή στήριξης από διαφορετικό υλικό και έτσι να υποβοηθηθεί η εργασία του καθαρισμού και της αφαίρεσης της. [33, 34]



Σχήμα 21. Σχηματική αναπαράσταση μεθόδου Μοντελοποίησης με Εναπόθεση Υλικού

3.3.4 Πρώτη Ύλη σε Φύλλα

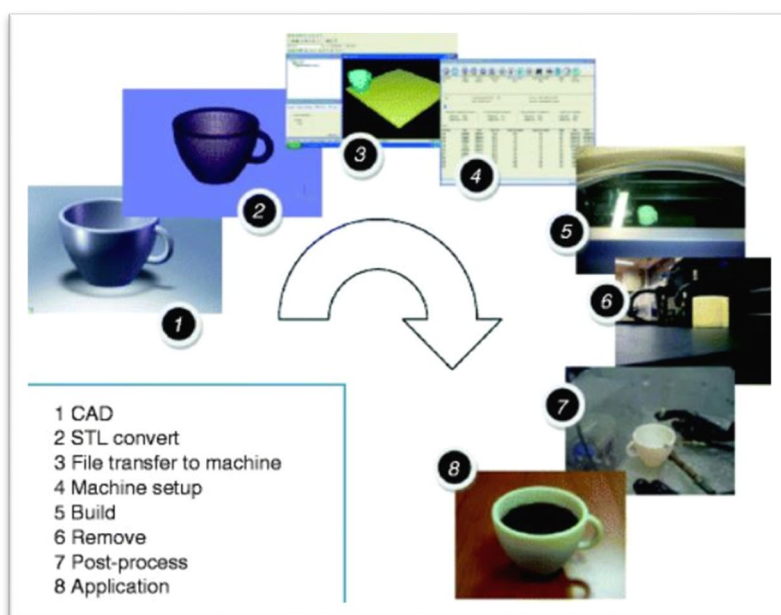
Χαρακτηριστικός αντιπρόσωπος των μεθόδων στις οποίες η πρώτη ύλη είναι φύλλα είναι η Συγκόλληση Επαλλήλων Φύλλων (Laminated Object Manufacturing, LOM) που βασίζεται στην παραγωγή ενός υλικού με τη βοήθεια περικοπής με λέιζερ και συγκόλλησης φύλλων με επικάλυψη θερμικής κόλλας. Ένα συνεχές ρολό με το φύλλο της πρώτης ύλης βρίσκεται στη μία πλευρά της μηχανής, και από την άλλη πλευρά εξέρχονται τα υπολείμματα. Η υποστήριξη του υλικού είναι απαραίτητη, και το αντικείμενο που κατασκευάζεται είναι εγκιβωτισμένο σε μπλοκ υλικού και προσφέρει σταθερότητα. Στη συνέχεια αφαιρείται το υλικό του εγκιβωτισμού με τρόπο ώστε να μην προκαλέσει κάποια βλάβη στο αντικείμενο. Απαραίτητη προϋπόθεση είναι το υλικό να μην έχει πόρους διότι έπειτα δεν είναι δυνατή η απομάκρυνση του υλικού εξαιτίας του εγκιβωτισμού. [33]



Σχήμα 22. Σχηματική αναπαράσταση μεθόδου Συγκόλλησης Επαλλήλων Φύλλων

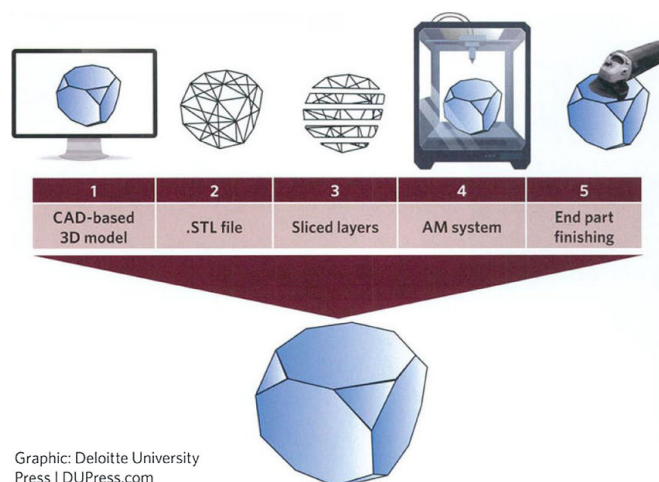
3.4. Στάδια Παραγωγής με Μεθόδους Προσθετικής Κατασκευής

Τα στάδια κατασκευής αντικειμένου με τις μεθόδους Προσθετικής Κατασκευής ορίζονται σε τέσσερα, το στάδιο κατασκευής του σχεδίου του ψηφιακού μοντέλου, το στάδιο των προ-παρασκευαστικών εργασιών που περιλαμβάνει την επιλογή μηχανής και σωστών παραμέτρων της διαδικασίας κατασκευής, τη σχεδίαση πλαισίου στήριξης και τον τεμαχισμό του αρχείου, έπειτα ακολουθεί η κατασκευή στη μηχανή, και στο τέλος οι μετα-παρασκευαστικές εργασίες για αφαίρεση στηριγμάτων, καθαρισμό, ωρίμανση και λείανση του τελικού αντικειμένου. [33]



[40]

Σχήμα 23. Στάδια παραγωγής αντικειμένου με μεθόδους Προσθετικής Κατασκευής

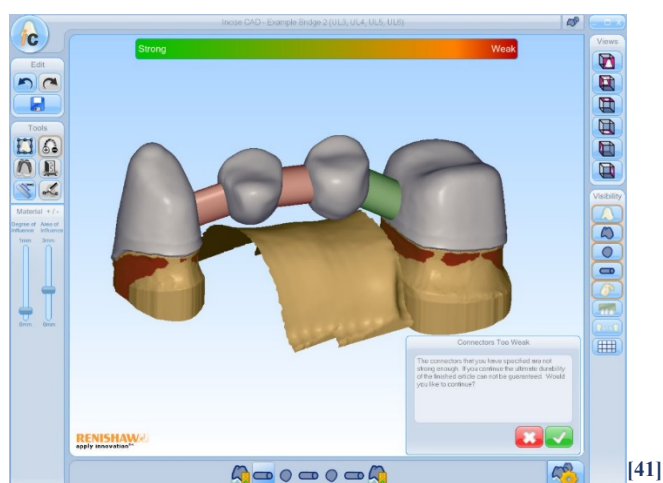


[42]

Σχήμα 24. Στάδια Ταχείας Πρωτοτυποποίησης

3.4.1 Τρισδιάστατη (3D) Σχεδίαση

Το πρώτο στάδιο της κατασκευής είναι η σχεδίαση του τρισδιάστατου ψηφιακού μοντέλου του παραγόμενου αντικειμένου με τη βοήθεια προγράμματος σχεδίασης CAD. Ωστε να είναι επιτυχής η παραγωγή ενός αντικειμένου με τις προσθετικές μεθόδους απαιτείται η σωστή προετοιμασία και σχεδίαση του τρισδιάστατου μοντέλου του αντικειμένου που πρόκειται να κατασκευαστεί με τη βοήθεια προγραμμάτων CAD όπως το Solidworks, Fusion 360 κ.α. [33]

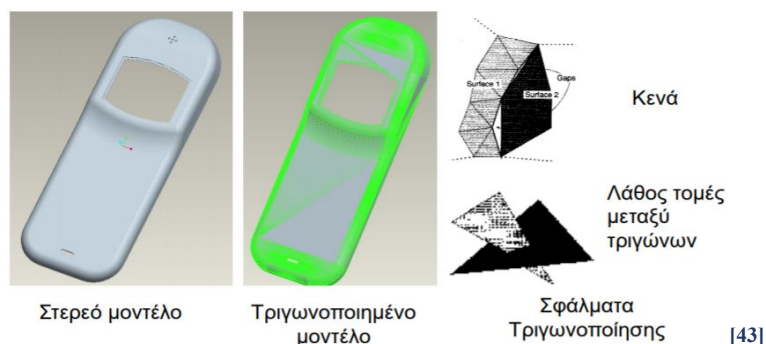


Εικόνα 13. Στιγμιότυπο από προετοιμασία γέφυρας σε λογισμικό CAD από ζirkονία για οδοντιατρικές εφαρμογές της Renishaw

3.4.2 Προπαρασκευαστικές διεργασίες

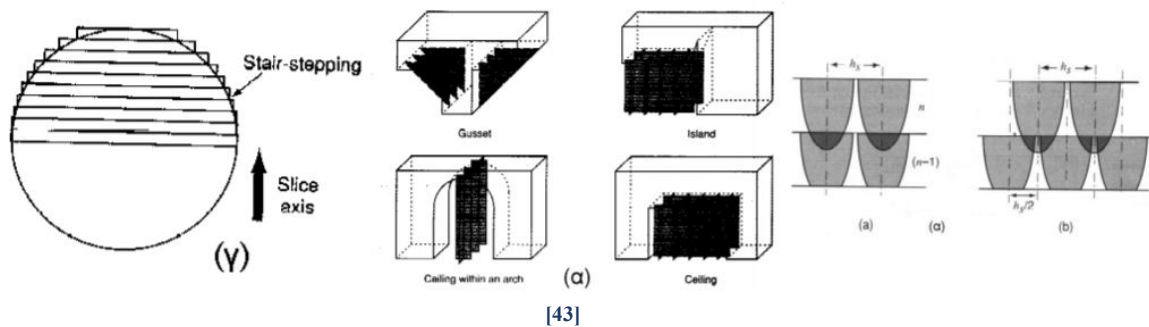
Μετά τη δημιουργία του μοντέλου CAD του αντικειμένου που θα κατασκευαστεί θα είναι ορθό να γίνει αναπαράσταση των επιφανειών του μέσω τριγώνων. Έτσι, ακολουθείται το πρότυπο STL (Standard Triangle Language) για την σωστή αναπαράσταση των επιφανειών με τρίγωνα και έτσι να ακολουθήσει η εξαγωγή του. Ο απαιτούμενος αριθμός των τριγώνων που θα δημιουργηθούν, για αυτή τη προσέγγιση, εξαρτάται από την επιλεγμένη ανοχή ψηφιοποίησης, η οποία ορίζεται ως η μέγιστη επιτρεπόμενη απόσταση μεταξύ της αρχικής επιφάνειας και των αντίστοιχων τριγωνικών επιφανειών. Όσο μικρότερη είναι η ανοχή, τόσο πιο καλή θα είναι η προσέγγιση του μοντέλου CAD. Η βασική πληροφορία που περιέχει ένα αρχείο STL είναι οι συντεταγμένες των κορυφών κάθε τριγώνου (vertices) και το αντίστοιχο κάθετο διάνυσμα (normal vector). Με την ολοκλήρωση αυτού του σταδίου λαμβάνεται

ένα αρχείο STL, το οποίο θα χρησιμοποιηθεί στη συνέχεια για το τεμαχισμό του μοντέλου. Το αρχείο STL θα πρέπει να υποστεί επεξεργασία ώστε να γίνει διόρθωση ασυνεχειών, σφαλμάτων κ.λπ. Όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα, μπορούν να διορθωθούν κενά, λάθη σε τομές μεταξύ των τριγώνων, αλλά και γενικά σφάλματα που δημιουργήθηκαν από τη τριγωνοποίηση. [33, 38, 39, 43]



Εικόνα 14. Προ-παρασκευαστικές διαδικασίες- Διόρθωση σφαλμάτων

Έπειτα, το αρχείο μορφής STL πρέπει να μετατραπεί σε αρχείο οδηγιών G-code, ώστε να οριστούν οι κατάλληλες κατευθύνσεις στη μηχανή της κατασκευής του αντικειμένου. Το G-code είναι μια γλώσσα προγραμματισμού που χρησιμοποιείται ώστε να παρέχει έλεγχο σε αυτοματοποιημένα μηχανήματα (όπως σε μηχανές CNC και σε τρισδιάστατους εκτυπωτές) Μετά την εισαγωγή στο λογισμικό της μηχανής, το μοντέλο τεμαχίζεται σε οριζόντια επίπεδα που θα μπορούν να κατασκευαστούν από τη μηχανή. Οι τομές γίνονται διαδοχικά κατά τη διεύθυνση κατασκευής. Τα επίπεδα αυτά απέχουν μεταξύ τους απόσταση όσο είναι και το πάχος του στρώματος που επιλέχτηκε. Σε αυτό το σημείο, απαιτείται να οριστούν και τα στηρίγματα. Επίσης, ορίζεται και ο τρόπος γεμίσματος του κάθε επιπέδου, αφού αποτελεί σημαντική παράμετρο για τη διαδικασία. Το ποσοστό και το πρότυπο της πλήρωσης διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στις τελικές ιδιότητες του παραγόμενου προϊόντος αλλά και στο χρόνο εκτύπωσης. Συνήθως δεν επιλέγεται πλήρωση πάνω από 50%. Τελικά, μεταφέρεται η γεωμετρία στη μηχανή και ακολουθεί η κατασκευή. [33, 38, 43]



Εικόνα 15. Τεμαχισμός γεωμετρίας, ορισμός στηριγμάτων και επιλογή γεμίσματος επιπέδων

3.4.3 Κατασκευή

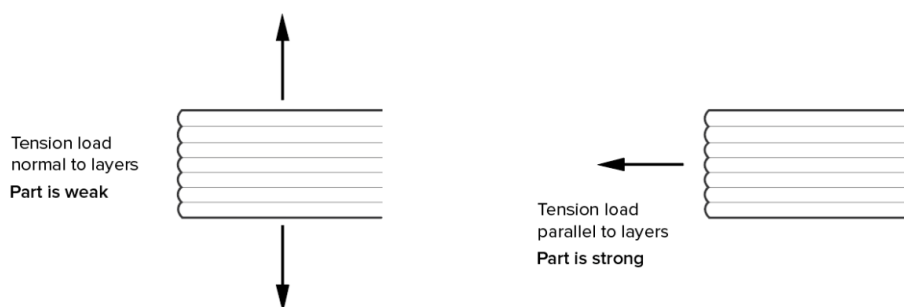
Κατά τη κατασκευή ενός αντικειμένου με τεχνικές προσθετικής κατασκευής, θα ήταν ορθό να ελεγχθούν παράμετροι ώστε τα χαρακτηριστικά του παραγόμενου αντικειμένου να είναι τα επιθυμητά.

Το όριο μεγέθους του προς παραγωγή αντικειμένου είναι προκαθορισμένο για κάθε μηχανή που παράγει προϊόντα με τεχνικές προσθετικής κατασκευής. Για αντικείμενα μικρότερου μεγέθους, το κόστος των μηχανών είναι μικρότερο. Για να αποφευχθεί το υψηλό κόστος πιθανή λύση αποτελεί η παραγωγή των ξεχωριστών μερών του αντικειμένου και έπειτα η συναρμολόγησή τους. Συνεπώς, το πάχος του τοιχώματος του τελικού αντικειμένου εξαρτάται από το ελάχιστο δυνατό πάχος που δύναται να εκτυπώσει το κάθε μηχάνημα. Εάν το πάχος που θα επιλεγθεί είναι μικρό, τότε το αντικείμενο θα έχει καλοσχηματισμένες καμπυλωμένες επιφάνειες. Εάν δεν είναι όμως η εμφάνιση το σημείο ενδιαφέροντος του προϊόντος αλλά είναι η αντοχή του σε επιβολή φορτίων, τότε το πάχος των τοιχωμάτων απαιτείται να είναι αυξημένο, για αποφυγή δημιουργίας συγκέντρωσης τάσεων. [33]

Έτσι ώστε το αρχείο μορφής CAD να αναπαρασταθεί σωστά με όλες τις καμπυλωμένες επιφάνειες στο STL αρχείο, πρέπει να επιλεγθεί η σωστή ποσότητα τριγώνων. Εάν τα τρίγωνα είναι πολύ λιγότερα από τα επιθυμητά, τότε τα τρίγωνα θα είναι εμφανή στη τυπωμένη επιφάνεια, αλλά εάν είναι πολλά τότε θα δημιουργηθεί πρόβλημα λόγω μεγάλου όγκου του αρχείου STL. [33]

Οι μηχανικές ιδιότητες που θα χαρακτηρίζουν το τελικό προϊόν διαμορφώνονται από τη διεύθυνση κατά την οποία θα έχει τοποθετηθεί το αντικείμενο κατά την εκτύπωση. Οι καμπύλες επιφάνειες είναι ορθό να βρίσκονται κάθετα με τη διεύθυνση της

εκτύπωσης, ούτως ώστε να είναι λεία η επιφάνεια του τελικού αντικειμένου, και να αποφευχθεί η έντονη κλιμακωτή δομή. Επίσης, εάν η εφαρμογή του αντικειμένου έχει σχέση με αντοχή σε επιβολή τάσεων τότε η προτιμότερη διεύθυνση εκτύπωσης των στρωμάτων της εκτύπωσης είναι παράλληλα με την εφαρμοζόμενη τάση ώστε να αποκτηθεί η μέγιστη δυνατή αντοχή. [33]

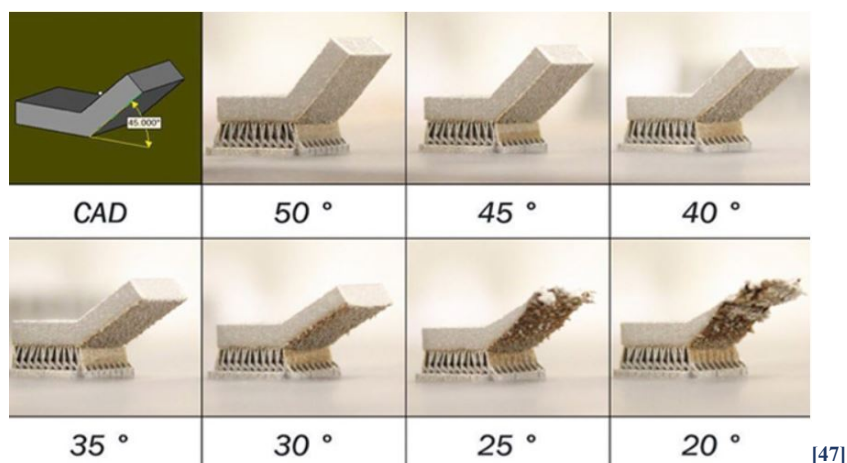


[38]

Σχήμα 25. Επιρροή μηχανικών ιδιοτήτων από τις εφαρμοζόμενες τάσεις

Σε διάφορες μεθόδους προσθετικής κατασκευής κρίνεται απαραίτητη η χρήση υποστηρικτικής δομής ώστε να κατασκευαστεί επιτυχώς το αντικείμενο. Η υποστηρικτική δομή έχει κατασκευαστεί είτε από τη πρώτη ύλη είτε από δευτερεύον υλικό, το οποίο να μπορεί να αφαιρεθεί με ευκολία μετά από τη παραγωγή του αντικειμένου. Για παράδειγμα, στην περίπτωση της Τεχνικής της Μοντελοποίησης Συντηγμένης Εναπόθεσης Υλικού (FDM) οι επιφάνειες που εξέχουν με κλίση πάνω των 45° προαπαιτούν υποστηρικτική δομή για να προσδοθεί η απαραίτητη σταθερότητα στο σημείο που θα πραγματοποιούνται οι εναποθέσεις του υλικού. Επίσης, στη μεταλλική εκτύπωση απαιτείται πάντα υποστηρικτική δομή, ώστε να διατηρεί το αντικείμενο σταθερό στη βάση της μηχανής κατά την κατασκευή. Για τις τεχνικές προσθετικής κατασκευής της Στερεολιθογραφίας και της Ψηφιακής Επεξεργασίας Φωτός (Digital Light Processing, DLP) απαιτείται σχεδόν πάντα υποστηρικτική δομή για να παραμείνει το υγρό που εναποτίθεται πάνω στη πλατφόρμα της μηχανής και έπειτα, να στερεοποιηθεί με τη δέσμη φωτός. Η προσθήκη υποστηρικτικής δομής αυξάνει τον χρόνο κατασκευής και σε ορισμένες περιπτώσεις μπορεί να έχει αρνητική επίπτωση στην τελική επιφάνεια του αντικειμένου, διότι μπορεί να προκαλέσει φθορές.

[33]



Εικόνα 16. Επίδραση κλίσης στην απαίτηση υποστηρικτικής δομής

3.4.4 Μετα-παρασκευαστικές διεργασίες

Μετά το στάδιο της κατασκευής του αντικειμένου είναι σημαντικός ο σωστός χειρισμός κάποιων διεργασιών ώστε το τελικό αντικείμενο να είναι έτοιμο για χρήση και να διακρίνεται από καλές ιδιότητες και χαρακτηριστικά με όσο δυνατή τη μείωση ελαττωμάτων.

Αρχικά, απαραίτητη είναι η αφαίρεση των υποστηρικτικών δομών, εφόσον αυτές έχουν χρησιμοποιηθεί. Η διαδικασία απαιτεί προσοχή και εξαρτάται από τη τεχνική προσθετικής κατασκευής. Όταν η μέθοδος που έχει χρησιμοποιηθεί έχει ως πρώτη ύλη στερεό υλικό, τότε η υποστηρικτική δομή μπορεί να αφαιρεθεί χειρωνακτικά ή μέσω πλύσης ή θέρμανσης. Αντίθετα, στα συστήματα συσσωμάτωσης πούδρας η αφαίρεση πραγματοποιείται μετά από φυσική ψύξη του αντικειμένου, για να αποφευχθούν παραμορφώσεις. Στη περίπτωση των τεχνολογιών συγκόλλησης φύλλων, ο χρόνος που απαιτείται για την αφαίρεση των υποστηρικτικών δομών είναι ιδιαίτερα μεγάλος και ειδικά σε αντικείμενα πολύπλοκου σχήματος και γεωμετρικών χαρακτηριστικών. Το αντικείμενο μπορεί να διαιρεθεί σε δύο τμήματα, για να επιτευχθεί η αφαίρεση υλικού από πόρους που ενδεχομένως να έχει εισχωρήσει. [33]

Συνήθως, μετά την αφαίρεση των δομών υποστήριξης τα αντικείμενα χαρακτηρίζονται από σημεία στην επιφάνεια μεγάλης τραχύτητας. Έτσι, απαιτείται η πραγματοποίηση κάποιων διαδικασιών για να εξαλειφθούν τα υπολείμματα αλλά και η κλιμακωτή υφή στις επικλινείς επιφάνειες. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με αμμοβολή ή ανατάραξη σε θάλαμο με άμμο, όμως το αποτέλεσμα αυτό μπορεί να προσδώσει λεία αλλά θαμπή επιφάνεια στο αντικείμενο. Για να επιτύχουμε το αντικείμενο να έχει λεία και γυαλιστερή επιφάνεια τότε απαιτείται λείανση με χρήση μηχανών ή εργαλείων χειρός.

Σε τεχνικές όπου χρησιμοποιούνται πολυμερή υλικά πραγματοποιείται εμβάπτιση του αντικειμένου σε διαβρωτικό διάλυμα (όπως ακετόνη), το οποίο αφαιρεί τη κλιμακωτή δομή και τυχόν άλλες ατέλειες. Επίσης με βαφή των επιφανειών μπορεί να ελαχιστοποιηθεί η κλιμάκωση. [33]

Οι ιδιότητες του τελικού προϊόντος μπορούν να βελτιωθούν από μια σειρά διεργασιών. Αρχικά, στις τεχνολογίες επεξεργασίας κόκκων ή εναπόθεσης υλικού δημιουργούνται πορώδεις δομές άρα μειώνονται σημαντικά οι μηχανικές αντοχές και η διαπερατότητα του παραγόμενου προϊόντος. Με εμποτισμό σε κάποιο διάλυμα, όπως πολυμερή ή κυανοακρυλικές κόλλες για τα κεραμικά αντικείμενα, πληρώνονται οι πόροι, τουλάχιστον επιφανειακά. Αναφορικά με τις τεχνικές προσθετικής κατασκευής με φωτοπολυμερισμό απαιτείται συνήθως μια επεξεργασία ωρίμανσης, ώστε να επιτευχθεί ο πλήρης πολυμερισμός της ρητίνης. [33]

3.5 Τρισδιάστατη εκτύπωση (3D Printing)

3.5.1 Ιστορική αναδρομή

Η τρισδιάστατη εκτύπωση αποτελεί μέθοδο προσθετικής κατασκευής αντικειμένων, που αναπτύχθηκε χάρη στην επάνοδο της τεχνολογίας, το 1982 από τον Chuck Hull, για πρώτη ύλη πολυμερή υλικά. Η εφεύρεση βασίστηκε στην ιδέα της απόθεσης στρωμάτων και στην αποτύπωση τρισδιάστατων σχημάτων. Ο πρώτος εκτυπωτής δημιουργήθηκε το 1983, και βασίστηκε στην αρχή της στερεολιθογραφίας. Το σύστημα αυτό βασίστηκε σε μία συμπυκνωμένη δέσμη υπεριώδους ακτινοβολίας, η οποία ελέγχεται από ένα σύστημα υπολογιστή και μετατρέπει μέσω της έκθεσής της ένα υγρό φωτοπολυμερές υλικό σε σταθερή μορφή. [45]



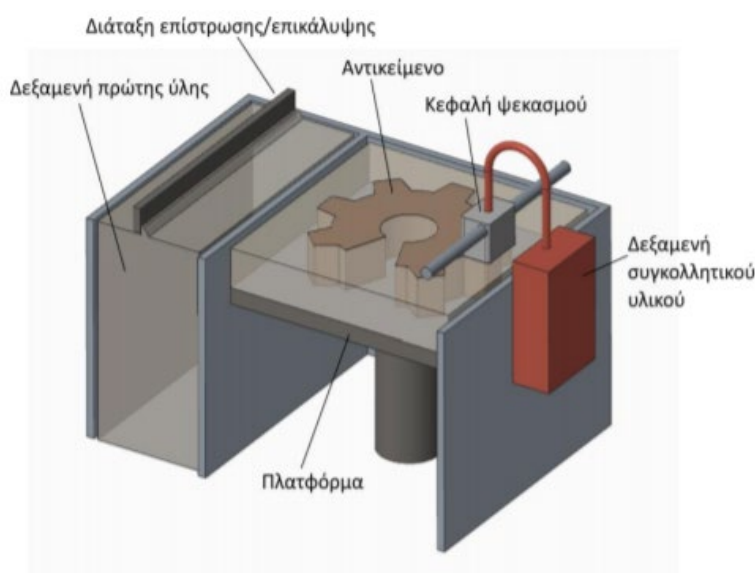
[46]

Εικόνα 17. Εφεύρεση του πρώτου τρισδιάστατου εκτυπωτή

3.5.2 Αρχές της μεθόδου

Κατά τη τρισδιάστατη εκτύπωση, έχουμε εναπόθεση μέσω ψεκασμού (jetting) κάποιας συγκολλητικής ουσίας (glue/binder). Η διαδικασία που ακολουθείται για την παραγωγή ενός αντικειμένου είναι η επαναληπτική απόθεση στρώσεων κεραμικής κόνεως, και ο επιλεκτικός ψεκασμός της συγκολλητικής ουσίας ώστε να επιτευχθεί η συγκόλληση των κόκκων της πρώτης ύλης. Ως πρώτη ύλη χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο γύψος ή πούδρα με βάση το άμυλο, και ως συγκολλητική ουσία ένα διάλυμα με διαλύτη το νερό. Το αντικείμενο που εξάγεται από τη μηχανή, έχει αρκετά υψηλό ποσοστό πορώδους, άρα είναι εύθραυστο εξαιτίας των χαλαρών δεσμών μεταξύ των κόκκων του. Με σκοπό την αύξηση της αντοχής του, το αντικείμενο εμποτίζεται συνήθως με διάλυμα ενισχυτικού υλικού, ώστε να πληρωθούν οι πόροι μεταξύ των κόκκων και για να επιτευχθεί αυτό αρκεί να υποστεί κάποια θερμική κατεργασία. [33]

Η τεχνολογία της τρισδιάστατης εκτύπωσης έχει ως πλεονέκτημα ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή πολύχρωμων αντικειμένων, καθώς η κόλλα μπορεί να χρωματιστεί με μεθόδους αντίστοιχες με αυτές που χρησιμοποιούνται σε inkjet εκτυπωτές. Επίσης, η συγκεκριμένη τεχνολογία έχει εφαρμογές όταν η πρώτη ύλη είναι κεραμικό υλικό, προς παρασκευή καλουπιών χύτευσης (κέλυφος, αλλά και πυρήνες). Τα συγκεκριμένα καλούπια χύτευσης, δεν έχουν ικανοποιητική ποιότητα επιφανειών. [33]



[33]

Σχήμα 26. Σχηματική αναπαράσταση μεθόδου 3D Printing

3.5.3 Τρισδιάστατη Εκτύπωση σε Κεραμικά Υλικά

Τα κεραμικά υλικά εξαιτίας των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών τους χρησιμοποιούνται πολύ στη χημική βιομηχανία, στα ηλεκτρονικά, στην αεροδιαστημική και σε βιοϊατρικές εφαρμογές. Όμως, οι υπάρχουσες τεχνικές μορφοποίησης δίνουν μεγάλους περιορισμούς αναφορικά με τις επιτρεπόμενες γεωμετρίες που μπορεί να έχει το τελικό παραγόμενο αντικείμενο. Για αυτό το λόγο, χρησιμοποιήθηκαν τεχνικές τρισδιάστατης εκτύπωσης για παραγωγή κεραμικών υλικών.

Το 1990 αναπτύχθηκε η τεχνολογία της τρισδιάστατης εκτύπωσης στα κεραμικά υλικά από τους Marcus και Sachs. Μέχρι τώρα, έχουν αναπτυχθεί τεχνολογίες που μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ουσιαστικά στις εξής:

1. Τεχνολογίες με βάση τα αιωρήματα
2. Τεχνολογίες με βάση κόνεις
3. Τεχνολογίες με βάση τη τροφοδοσία σύρματος ή ταινίας

Πίνακας 8. Τεχνολογίες τρισδιάστατης εκτύπωσης στα κεραμικά υλικά

Ceramic 3D printing technologies.		
Feedstock form	Ceramic 3D printing technology type	Abbreviation
Slurry-based	Stereolithography	SL
	Digital light processing	DLP
	Two-photon polymerisation	TPP
	Inkjet printing	IJP
	Direct ink writing	DIW
Powder-based	Three-dimensional printing	3DP
	Selective laser sintering	SLS
	Selective laser melting	SLM
Bulk solid-based	Laminated object manufacturing	LOM
	Fused deposition modelling	FDM

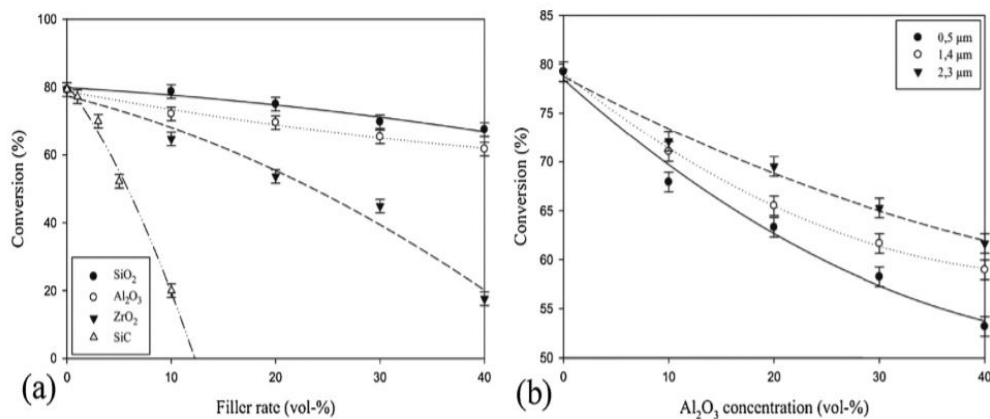
3.5.3.1 Τεχνολογίες με βάση τα αιωρήματα

Οι τεχνολογίες τρισδιάστατης εκτύπωσης που βασίζονται στην παραγωγή από πολφό, συμπεριλαμβάνουν υγρά ή ημι-υγρά συστήματα και οι κεραμικοί κόκκοι προστίθενται με μορφή μελανιών ή πάστας εξαρτώμενη από το ιξώδες του συστήματος. Ο πολφός μπορεί είτε να εκτυπωθεί τρισδιάστατα με φωτοπολυμερισμό, από εκτύπωση inkjet ή εξώθηση. Επίσης, μπορεί να επιτευχθεί φωτοπολυμερισμός προ-κεραμικών

πολυμερών (Porous Coordination Polymers, PCPs) για τη μετατροπή τους σε PDC (Polymer-derived Ceramic) με έκθεση σε θερμότητα. Οι κυριότερες μέθοδοι που ανήκουν σε αυτή τη κατηγορία είναι η Στερεολιθογραφία (SLA), η μέθοδος Ψηφιακής Επεξεργασίας Φωτός (DLP), ο Πολυμερισμός δύο φωτονίων (Two-Photon Polymerization, TPP), η Εκτύπωση βασισμένη σε Inkjet (Inkjet-based Inkjet printing, IJP) και η μέθοδος Extrusion-based Direct Ink Writing (DIW).^[48]

1. Στερεολιθογραφία (Stereolithography, SLA)

Η στερεολιθογραφία (SLA) αποτελεί πολύ σημαντική μέθοδο ευρέως εφαρμοζόμενη, και έχει ως πρώτη ύλη κεραμικές κόνεις μεγέθους μm αλλά ακόμη και nm, μέσα σε φωτοσκληρυνόμενο μέσο υδατικό ή μη.^[48] Η μέθοδος σε γενικές γραμμές βασίζεται στο φωτοπολυμερισμό κεραμικών κόνεων σε ένα διαλύτη μονομερούς με την έκθεση λέιζερ στην επιφάνεια δημιουργώντας στρώμα υλικού, αφού τα οργανικά μέρη πολυμερίζονται.^[48, 49] Από το 1994 η μέθοδος αυτή έχει μελετηθεί από τον Halloran και τους συνεργάτες του, συγκεκριμένα για αιωρήματα υψηλής πυκνότητας της τάξης του 65% κ.ο, όπως για παράδειγμα του διοξειδίου του πυριτίου, του νιτριδίου του πυριτίου και του διοξειδίου της αλουμίνας. Σύμφωνα με τους Baved et al., μελετήθηκε η κινητική του πολυμερισμού για μια σειρά από αιωρήματα αλλά για διαφορετικά είδη κεραμικών σωματιδίων (SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 και SiC). Βρέθηκε πως ο λόγος του δείκτη διάθλασης των κεραμικών σωματιδίων και των οργανικών μερών, αλλά και το ιζώδες ήταν οι κυριότερες παράμετροι που επηρεάζουν τον τελικό ρυθμό πολυμερισμού στα αιωρήματα. Για αυτό το λόγο διαπιστώθηκε πως μικρότερα κεραμικά σωματίδια έχουν καλύτερες ικανότητες να σκεδάζουν το φως, άρα και προτιμώνται στη στερεολιθογραφία. Στα παρακάτω γραφήματα διαπιστώνεται α) η επίδραση του δείκτη διάθλασης ($\text{SiO}_2 < \text{Al}_2\text{O}_3 < \text{ZrO}_2 < \text{SiC}$) β) η σχέση της συγκέντρωσης της κεραμικής σκόνης αλουμίνας και το μέγεθος κόκκων, στο πολυμερισμό με ακρυλικό (acrylate). Άρα, η στερεολιθογραφία του SiO_2 αλλά και του Al_2O_3 πραγματοποιείται ευκολότερα από ότι στην ZrO_2 και στο SiC .^[48]

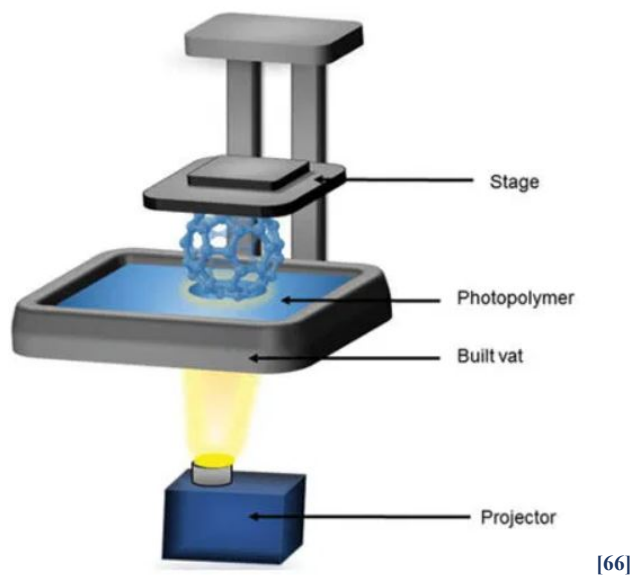


[48]

Εικόνα 18. α) Επίδραση δείκτη διάθλασης β) συγκέντρωση και μέγεθος κόκκων Al₂O₃ στο πολυμερισμό σε acrylate

2. Ψηφιακή επεξεργασία φωτός (Digital Light Processing, DLP)

Η συγκεκριμένη μέθοδος είναι βασισμένη στις αρχές της στερεολιθογραφίας αλλά με χρήση μάσκας, κατά την οποία μία εικόνα μεταφέρεται σε μία φωτοπολυμεριζόμενη υγρή επιφάνεια που αφήνει μόνο ορισμένα σημεία ελεύθερα να πολυμεριστούν εξαιτίας της μάσκας. [50] Εφαρμόστηκε αρχικά το 1996 από τους Nakamoto και Yamaguchi με χρήση φυσικών μασκών. Η αρχή της μεθόδου είναι η χρήση ενός projector που στερεοποιεί στρώμα-στρώμα ένα φωτοπολυμερές υλικό με βάση το τρισδιάστατο μοντέλο. Η κυριότερη διαφορά μεταξύ της στερεολιθογραφίας και του DLP είναι ότι κατά τη στερεολιθογραφία χρησιμοποιείται laser υπεριώδους (UV) ακτινοβολίας. Η μέθοδος DLP θεωρείται ταχύτερη μιας και το αντικείμενο μπορεί να παραχθεί με μία φορά έκθεσης του projector στην επιφάνεια. [66] Έπειτα, η μέθοδος εξελίχθηκε με τη χρήση οθόνης υγρών κρυστάλλων (Liquid-crystal Display, LCD) στη θέση της μάσκας, από τον Bertsch et al το 1997. [48] Γενικά, η κατασκευή κεραμικών με τη μέθοδο αυτή έχει χρησιμοποιηθεί για ζirkονία και αλουμίνα υψηλής πυκνότητας (97-99%) με σκληρότητα Vickers 13.1 και 17.5 GPa αντίστοιχα. [48] Σύμφωνα με έρευνα του Πανεπιστημίου της Βιέννης εφαρμόστηκε μία παραλλαγή της τρισδιάστατης εκτύπωσης σε κεραμικά υλικά και την ονόμασε Κατασκευή Κεραμικών με βάση τη Λιθογραφία (Lithography-based Ceramic Manufacturing, LCM), η οποία έχει μεγάλη χρησιμότητα σε περιπτώσεις που απαιτείται η παραγωγή κυψελοειδών κεραμικών υλικών, για παράδειγμα για εναλλάκτες θερμότητας. [51, 52]



Εικόνα 19. Σχηματική αναπαράσταση μηχανήματος DLP

3.5.3.2 Τεχνολογίες με βάση τις κόνειες

Οι τεχνολογίες τρισδιάστατης εκτύπωσης που επεξεργάζονται υλικά με μορφή κόκκων έχουν ευρεία εφαρμογή, με σημαντικό αντιπρόσωπο των τεχνολογιών την Επιλεκτική Συσσωμάτωση με Λείζερ.

Επιλεκτική Συσσωμάτωση με Λείζερ (Selective Laser Sintering, SLS)

Η τεχνολογία της Επιλεκτικής Συσσωμάτωσης με Λείζερ, αναπτύχθηκε στα τέλη της δεκαετίας του 1980, στην Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής από την DTM Corp., με αρχή την ακτινοβόληση λείζερ υψηλής ισχύος CO₂ της κόνεως. Τα υλικά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρώτη ύλη μπορεί να είναι κεραμικά, γυαλί, νάιλον, και πολλές ακόμη κατηγορίες υλικών. Η διαδικασία που ακολουθείται κατά αυτή την τεχνολογία είναι η σταδιακή εναπόθεση στρωμάτων κόκκων πρώτης ύλης και έπειτα η έκθεση τους σε ακτινοβόληση λείζερ για να συγκολληθούν τοπικά τα σωματίδια της κόνεως. Σε ορισμένες περιπτώσεις υλικών κρίνεται απαραίτητη και κάποια κατεργασία σκλήρυνσης. Ως μέθοδος, έχει το βασικό χαρακτηριστικό ότι παράγει αντικείμενα με καλές μηχανικές αντοχές, χωρίς την απαίτηση υποστηρικτικής δομής που θα δημιουργούσε ελαττώματα στο τελικό αντικείμενο. Ως υποστηρικτική δομή θεωρείται το στρώμα μη επεξεργασμένων κόκκων που έχει αποτεθεί σε προηγούμενα στάδια.

Όμως, τα προϊόντα της μεθόδου έχουν επιφάνειες με μεγάλη τραχύτητα και χαρακτηρίζονται από χαμηλή ακρίβεια.

3.5.3.3 Τεχνολογίες με βάση τη τροφοδοσία σύρματος ή ταινίας

Κατασκευή με Εναπόθεση-Σύντηξη Υλικού (Fused Deposition Modeling, FDM)

Η μέθοδος FDM αποτελεί μέθοδο που χρησιμοποιεί ένα θερμοπλαστικό υλικό το οποίο με εξώθηση υπό ελεγχόμενη θερμοκρασία δημιουργεί στρώματα, και έτσι σταδιακά «χτίζεται» το αντικείμενο. Μέσω αυτής της τεχνικής ένα νήμα (filament) θερμοπλαστικού υλικού χρησιμοποιείται, μετά από θέρμανση θερμαίνεται και φτάνει σε ημι-υγρή φάση, και στη συνέχεια εξωθείται. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται και το παραγόμενο κάθε φορά στρώμα τοποθετείται πάνω στα στρώματα που έχουν ήδη τυπωθεί. Τα υλικά εκτύπωσης μπορεί να είναι μεταλλικά ή πολυμερή, όμως τα κεραμικά δεν θα μπορούσαν να βρουν εφαρμογή σε αυτή τη μέθοδο εξαιτίας της μεγάλης ψαθυρότητας που τα χαρακτηρίζει και της ακαμψίας τους, για αυτό το λόγο δημιουργούνται σύνθετα υλικά, με ενίσχυση των κεραμικών με ίνες θερμοπλαστικών υλικών. [67]

Πίνακας 9. Λίστα τεχνολογιών προσθετικής κατασκευής βασισμένη στα βιοϋλικά για οδοντιατρικές εφαρμογές

AM Technology Type	Compatible Dental Materials	Approximate Accuracy *
Inkjet Printing (IJP)	Low viscosity cell slurries or polymer hydrogels	35 to 40 μm
Polyjet Printing (PJP)	Photopolymers	20 to 85 μm
Multi-Jet-Printing (MJP)	Ceramic, Metal or Plastic	25 to 35 μm
FDM	Acrylonitrile butadiene styrene (ABS), Polyesters, Polypropylene or Polycarbonate	35 to 40 μm
SLA	Ceramics, Acrylate photopolymers or Plastic	50 to 55 μm
SLS	Ceramic, Metal, Thermoplastics or Plastic	45 to 50 μm
Direct Metal Laser Sintering (DMLS) or Selective Laser Melting (SLM)	Cobalt, Titanium, Aluminum, Steel Bronze or Nickel	20 to 35 μm
Colour-Jet Printing (JCP)	Gypsum	23 to 30 μm
Electron Beam Melting (EBM)	Metal, such as titanium	40 to 50 μm
Laminated Object Manufacturing (LOM)	Metal or Plastic	60 to 70 μm

* Approximate accuracy indicates how accurate printed models reproduce the anatomy of a patient.

[67]

Πλεονεκτήματα – Μειονεκτήματα Μεθόδων Τρισδιάστατης Εκτύπωσης

Οι κυριότερες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την εκτύπωση μερών προσθετικής κατασκευής που έχουν εφαρμογή στην οδοντιατρική είναι οι SLA, SLS, DLP, FDM. Η Στερεολιθογραφία (SLA) έχει ως βασικό πλεονέκτημα ότι είναι προσαρμόσιμη

μέθοδος ανάλογα με την επιλογή του υλικού, και προσφέρει μεγάλη ακρίβεια και καλή απεικόνιση λεπτομερειών. Στα μειονεκτήματά της συγκαταλέγεται το υψηλό κόστος για την παραγωγή του κάθε τεμαχίου, η δυσκολία στο χειρισμό των μεταπαρασκευαστικών σταδίων, η χρήση τοξικών ουσιών και η παραγωγή προϊόντων με αδύναμες μηχανικές ιδιότητες. Η Επιλεκτική συσσωμάτωση λέιζερ (SLS) αποτελεί μέθοδο με κύρια θετικά χαρακτηριστικά το χαμηλό κόστος παραγωγής για τα κατασκευαζόμενα αντικείμενα και το μεγάλο εύρος υλικών για τα οποία εφαρμόζεται. Όμως, το πολυμερές (πρώτη ύλη) απαιτείται να χρησιμοποιείται με τη μορφή σκόνης, ενώ δεν συνιστάται για κατασκευή μεγάλου μεγέθους μερών. Η μέθοδος της Ψηφιακής επεξεργασίας φωτός (DLP) έχει βασικά πλεονεκτήματα τα απλά μέρη που απαρτίζουν το μηχάνημα της εκτύπωσης, και το λείο φινίρισμα (finish) στο τελικό προϊόν. Αντιθέτως, αναφορικά με τα μεγάλα σε μέγεθος μέρη που παράγονται με τη μέθοδο DLP η ευκρίνεια που επιτυγχάνεται είναι μειωμένη, άρα δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί στις περιπτώσεις που απαιτείται ευκρίνεια. Τέλος, η μέθοδος Μοντελοποίησης με Εναπόθεση-Σύντηξη Υλικού (FDM) χαρακτηρίζεται από το χαμηλό κόστος παραγωγής αντικειμένων, και από την καταλληλότητα για κατασκευή πολύπλοκων σχημάτων με μεγάλη ποικιλία πρώτων υλών. Όμως τα αντικείμενα που θα εκτυπωθούν χρήζουν λείανσης. ¹⁶⁷¹

Πίνακας 10. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα πιο συνηθισμένων μεθόδων τρισδιάστατης εκτύπωσης

Type of Printing Technique	Advantages	Disadvantages
SLA	<ul style="list-style-type: none"> - Adaptable to variable material selection - Highest resolution and accuracy - Suitable for fine details and functional prototyping 	<ul style="list-style-type: none"> - High cost per part - Complex post processing - Biohazardous materials are used - The final part is mechanically and vertically weak - High maintenance laser
SLS	<ul style="list-style-type: none"> - Low cost for parts - Mechanical properties maintained for functional prototyping, - Wide range of materials 	<ul style="list-style-type: none"> - Polymer must be in powder - Not suitable for large parts - Designs with thin walls (<1 mm) have difficulty for print - High maintenance due to potential hazard
DLP	<ul style="list-style-type: none"> - Simple components for the machine - One of the smoothest finishes on parts is created by DLP 	<ul style="list-style-type: none"> - Larger parts would have lower resolution - Not suitable for surgical guides requiring high accuracy - Resolution only increases if the available build area is limited, (only visible on highly detailed models) small vertical voxel lines are created
FDM	<ul style="list-style-type: none"> - Low cost - No flammable material hence no risk of explosion - Suitable for complex structures - Wide range of materials 	<ul style="list-style-type: none"> - Low accuracy and resolution - Parts would need smoothing process after the print

Παρατίθεται ο εξής πίνακας που περιέχει τις κυριότερες τεχνολογίες προσθετικής κατασκευής που χρησιμοποιούνται στα κεραμικά υλικά.

Πίνακας 11. Τεχνολογίες προσθετικής κατασκευής στα κεραμικά υλικά

[79]

Τεχνολογία Προσθετικής Κατασκευής	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα	Εφαρμογές
Τρισδιάστατη εκτύπωση	<ol style="list-style-type: none"> 1. Δεν απαιτείται υποστηρικτική δομή 2. Πιθανή εκτύπωση χωρίς να προηγηθεί πυροσυσσωμάτωση 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Χαμηλή ποιότητα επιφάνειας (μεγάλη τραχύτητα) 2. Χαμηλή μηχανική αντοχή 3. Χαμηλή ακρίβεια σε σχέση με τις μεθόδους DIW, SL 	Αεροδιαστημική, αυτοκινητοβιομηχανία, ηλεκτρονική, βιοκεραμικά ^[78]
Direct Ink Writing	<ol style="list-style-type: none"> 1. Απλή και οικονομική μέθοδος 2. Δεν υπάρχει ρίσκο παγίδευσης σωματιδίων σε πόρους 3. Υψηλή ταχύτητα παραγωγής 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Χαμηλή ακρίβεια σε σχέση με τη μέθοδο SL 2. Περιορίζεται για διαστάσεις δομές 3. Εύκολη η καταστροφή του αντικειμένου κατά την εκτύπωση 4. Απαίτηση καλού ελέγχου της ρεολογίας 	Ηλεκτρονική (αισθητήρες), βιοκεραμικές εφαρμογές, καταλύτες ^[78, 80]
Selective Laser Sintering	Δεν απαιτείται υποστηρικτική δομή	<ol style="list-style-type: none"> 1. Χαμηλή ευκρίνεια σε σχέση με τις μεθόδους DIW, SL 2. Υψηλό κόστος 3. Χαμηλή μηχανική αντοχή και ποιότητα επιφάνειας 4. Αργός ρυθμός εκτύπωσης 	Κεραμικά καλούπια, μοντέλα αεροσηράγγων ^[82]
Stereolithography	<ol style="list-style-type: none"> 1. Υψηλή ευκρίνεια 2. Ικανότητα κατασκευής σύνθετων γεωμετριών 3. Καλός έλεγχος μεγέθους και σχήματος πόρων 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Απαίτηση υποστηρικτικής δομής 2. Αργός ρυθμός εκτύπωσης 3. Τοξικότητα ρητίνης που δεν πολυμερίζεται 	Κατασκευή καλουπιών, οπτική, βοηθήματα για ιατρικές εφαρμογές ^[81]

3.5.4 Μελάνη και αιωρήματα Τρισδιάστατης Εκτύπωσης

Όπως προαναφέρθηκε, η τρισδιάστατη εκτύπωση έχει πλέον εφαρμογή σε πολλά συστήματα υλικών στον κλάδο της βιοϊατρικής μηχανικής. Γενικές παράμετροι για τον έλεγχο της ακρίβειας των διαστάσεων του εκτυπωμένου αντικειμένου είναι η κοκκομετρική κατανομή της κόνεως, η διασπορά του συνδέτη στο αιώρημα της κόνεως, αλλά και η διαστολή ή συρρίκνωση της δομής εξαιτίας της αντίδρασης μεταξύ συνδέτη και κόνεως. Γενικές απαιτήσεις για την σταθερότητα του συστήματος κόνεως-συνδέτη είναι πιθανώς η διατήρηση λείων στρωμάτων κόνεως μεταξύ του εκτυπωτή για να έχει ως αποτέλεσμα την καλή ποιότητα και την ταχεία στερεοποίηση του αιωρήματος και της κόνεως. Επίσης δεν πρέπει να λησμονηθεί πως τα φωτοπολυμεριζόμενα αιωρήματα πρέπει να αποτελούνται από ακριλικό μονομερές, διασπορέα και έναν φωτοεκκινητή ώστε να επιτρέπεται η σκλήρυνση του υλικού σύντομα για κάθε στρώση και για αποφυγή ατελειών κατά των σταδίων της ξήρανσης, της απομάκρυνσης των συνδετών και της πυροσυσσωμάτωσης.

Το πρώτο κριτήριο είναι σχετικό με την κοκκομετρική κατανομή των σωματιδίων της κόνεως. Έχει παρατηρηθεί πως το εύρος μεγέθους 15-35 μm θεωρείται ιδανικό, ενώ για μεγαλύτερη μεγέθη θα επηρεαστεί αρνητικά η ποιότητα της εκτύπωσης διότι τα σωματίδια θα έχουν μέγεθος παρόμοιο με το πάχος των εντυπωνόμενων στρωμάτων (80-150 μm). Ομοίως, τα σωματίδια μικρής διαμέτρου (<5 μm) δεν είναι επιθυμητά, αφού τείνουν να σχηματίζουν συσσωματώματα της τάξης των mm εξαιτίας των δυνάμεων Van der Waals.^[74] Στις περιπτώσεις που απαιτείται η χρήση σωματιδίων μικρών διαμέτρων για την τρισδιάστατη εκτύπωση οι κόκκοι πρέπει να περάσουν από το στάδιο της ψευδοκοκκοποίησης δηλαδή να γίνει συσσωμάτωση των κόκκων της κόνεως σε μεγαλύτερους (ψευδοκόκκους) για να βελτιωθούν οι ιδιότητές της όσον αφορά τη ρεολογία ώστε να μπορεί να χρησιμοποιηθεί βέλτιστα κατά το στάδιο της μορφοποίησης.^[1, 74]

Μια δεύτερη απαίτηση είναι η ταχύτητα αντίδρασης στερεοποίησης-σκλήρυνσης μεταξύ του συνδέτη και της κόνεως. Σε γενικές γραμμές ο υγρός συνδέτης ψεκάζεται με μορφή spray στην σκόνη με χωρική διακριτική ικανότητα περίπου 20-30 μm για 600 στίγματα ανά ίντσα κεφαλής εκτύπωσης. Η αντίδραση σκλήρυνσης πρέπει να είναι αρκετά γρήγορη για να αποτρέψει την ανεξέλεγκτη εξάπλωση του συνδέτη στους πόρους της κόνεως, αλλά και όχι τόσο αργή ώστε να επιτραπεί η σύντηξη των εκτυπωμένων στρωμάτων με τη βοήθεια της διάχυσης του συνδέτη. Για δεδομένο

χρόνο εκτύπωσης μεταξύ στρωμάτων 30-60 s (άρα και της διάχυσης του συνδέτη), η στερεοποίηση του υλικού πρέπει να λάβει χώρα σε χρόνο 1-2 min. ^[74]

Η διαδικασία σκλήρυνσης στην τρισδιάστατη εκτύπωση μπορεί να πραγματοποιηθεί και με διαφορετικούς μηχανισμούς. Για παράδειγμα, μπορεί να επιτευχθεί φυσικός σκληρυντικός μηχανισμός ο οποίος βασίζεται στην τροποποίηση των αιωρημάτων με τη βοήθεια κάποιου πολυμερικού πρόσθετου (π.χ. κυτταρίνη, ζελατίνη, άμυλο, ή σύνθετα πολυμερή) το οποίο διαλύεται μερικώς και διογκώνεται όταν προστεθεί το υγρό του συνδέτη (π.χ. νερό). Ένας δεύτερος μηχανισμός είναι η χημική αντίδραση μεταξύ της κόνεως και του διαλύτη του συνδέτη, για παράδειγμα η αντίδραση μεταξύ του φωσφορικού ασβεστίου με το φωσφορικό οξύ. Η αντίδραση αυτή οδηγεί στο σχηματισμό του διένυδρου φωσφορικού διασβεστίου. ^[74]

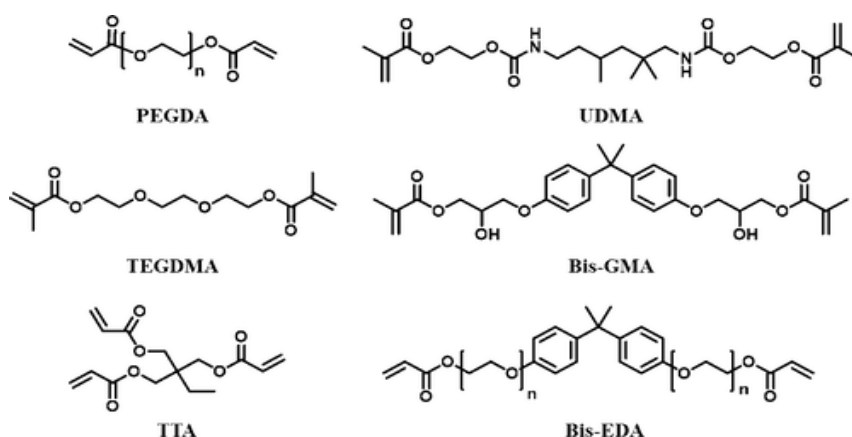
Τα κεραμικά υλικά στις σύγχρονες εφαρμογές έχουν περιορισμένη εφαρμογή στις μεθόδους τρισδιάστατης εκτύπωσης διότι τα υγρά μορφοποιημένα κεραμικά υλικά είναι συνήθως περιορισμένα σε αριθμό διότι το σημείο τήξης τους είναι αρκετά υψηλότερο από το θερμοκρασιακό εύρος των εκτυπωτών FDM. Ακόμη, η στερεολιθογραφία δεν είναι δυνατή για την άμεση εκτύπωση των κεραμικών, διότι αυτά δεν ανταποκρίνονται στην έκθεση φωτός. Είναι επίσης, αρκετά δύσκολο να παραχθούν αρκετά συμπαγείς αλλά και πορώδεις δομές μέσω της μεθόδου SLS. Όμως, η μέθοδος της Inkjet εκτύπωσης είναι υποσχόμενη για το μέλλον και φαίνεται να φέρνει καλά αποτελέσματα με ρυθμιζόμενες παραμέτρους το ιζώδες, το μέγεθος των κόκκων και τη συγκέντρωση σε στερεά. Στη συνέχεια, αναφέρονται δύο από τα κυριότερα υλικά που χρησιμοποιούνται για τη μελάνη εκτύπωσης των κεραμικών κόνεων. ^[75]

Αρχικά, ο υδροξυαπατίτης (Hydroxyapatite, HA) χρησιμοποιείται εξαιτίας της σύστασης και των ιδιοτήτων του σε βιοϊατρικές εφαρμογές. Ο HA εισάγεται με μορφή κόνεως εξαιτίας της υψηλής του συγκέντρωσης σε φωσφορικό ασβέστιο όπως και τα οστά. Η διασύνδεση των κόκκων της κόνεως υδροξυαπατίτη επιτυγχάνεται μέσω του σταδιακού ψεκασμού κάθε στρώματος με διάλυμα πολυακρυλικού οξέος (συνδέτης), και ακολουθεί η πυροσυσσωμάτωση για τη στερεοποίηση. Μετά τη πυροσυσσωμάτωση τα ικριώματα που έχουν κατασκευαστεί έχουν θλιπτικές αντοχές από 0.5-12 MPa. ^[75]

Στην περίπτωση που χρησιμοποιηθεί κόνις τριφωσφορικού ασβεστίου υπάρχουν μεταβολές μεταξύ των φάσεων α- και β- TCP. Το φωσφορικό τριασβέστιο είναι η

δεύτερη συνηθέστερη φάση φωσφορικού ασβεστίου που βρίσκεται στον ανθρώπινο σκελετό. Η φάση β-TCP έχει μεγαλύτερο ρυθμό απορρόφησης από το ανθρώπινο σώμα σε σχέση με τον HA. Ο πιο συχνός συνδέτης που χρησιμοποιείται σε αυτή την περίπτωση είναι το φωσφορικό οξύ το οποίο διασπά μερικώς το άλας του ασβεστίου επιτρέποντάς του να ανακρυσταλλωθεί και να δημιουργήσει νέες γέφυρες μεταξύ των σωματιδίων. Επιπροσθέτως, έχει μελετηθεί και η προσθήκη πολυμερών ως πρόσθετα για να βελτιωθούν οι διασυνδέσεις μεταξύ των σωματιδίων της κόνεως. Για παράδειγμα, το β-TCP έχει συνδυαστεί με πολυκαπρολακτόνη (PCL) η οποία βελτιώνει σημαντικά τη διασύνδεση μεταξύ των στρωμάτων του υλικού αλλά και τις μηχανικές ιδιότητες του υλικού. Σε περιπτώσεις φαρμακευτικών εφαρμογών χρησιμοποιούνται φαρμακευτικά αντιδραστήρια όπως αλενδρονάτη (alendronate) η οποία χρησιμοποιείται ως επικάλυψη με σκοπό την διαδικασία επούλωσης πληγών. Εναλλακτικά, μέθοδοι σύνδεσης των κόκκων του τριφωσφορικού ασβεστίου και αλγινιτών είναι η προσθήκη φωσφορικού οξέος ως συνδέτη για τη μείωση της ψαθυρότητας του παραγόμενου αντικειμένου. Η χρήση φυσικών πολυμερών όπως αλγινικών ενώσεων μειώνει τις πιθανότητες των παρενεργειών που μπορεί να επιφέρουν κάποια συνθετικά πολυμερή στα κύτταρα. [75]

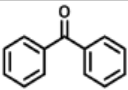
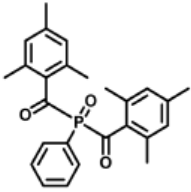
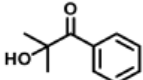
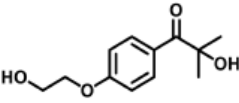
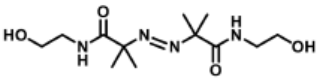
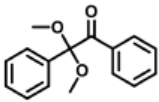
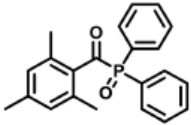
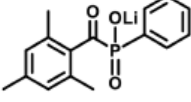
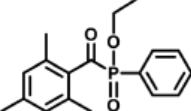
Στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 27) και πίνακα (Πίνακας 11) παρουσιάζονται οι κυριότερες ακρυλικές ρητίνες και οι φωτοεκκινητές UV που χρησιμοποιούνται για διάφορες μεθόδους τρισδιάστατης εκτύπωσης. [76]



Σχήμα 27. Χημική δομή των ακρυλικών ρητίνων για χρήση στη τρισδιάστατη εκτύπωση

[76]

Πίνακας 12. Χημική δομή UV φωτοεκκινητών για χρήση στην τρισεδιάστατη εκτύπωση

Name	Chemical Structure	Light absorption (λ_{max})	Ref.
Benzophenone		253 nm	124
Phenyl bis (2,4,6-trimethylbenzoyl) phosphine oxide (BAPO, Irgacure 819)		295 nm, 370 nm	14,20,36,50,115
2-hydroxy-2-methyl-1- phenylpropan-1-one (Irgacure 1173)		245 nm, 280 nm, 331 nm	36
2-Hydroxy-4'-(2-hydroxyethoxy)-2-methylpropiophenone (Irgacure 2959)		274 nm	9,28,50,116,125-127
2,2'-azobis[2-methyl-n-(2-hydroxyethyl) propionamide] (VA-086)		375 nm	118-121
2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone (Irgacure 651 or DMPA)		252 nm, 340 nm	50,128,129
Diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine oxide (Darocure TPO; Lucirin TPO)		295 nm, 368 nm, 380 nm, 393 nm	20,114,122
lithium phenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphinate (LAP)		375 nm	25,27,121,130-133
Ethyl (2,4,6-trimethylbenzoyl) phenylphosphinate (Lucirin TPO-L)		275 nm, 379 nm	39,134

[76]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ IV: Τρισδιάστατη Εκτύπωση Ζιρκονίας

Το κεφάλαιο αυτό αποτελείται από ερευνητικές μελέτες πάνω στην παρασκευή κεραμικών μερών ζιρκονίας με τη βοήθεια τεχνικών τρισδιάστατης εκτύπωσης.

4.1 Κεραμικά μέρη ζιρκονίας κατασκευασμένα με τρισδιάστατη εκτύπωση

Η συγκεκριμένη έρευνα βασίστηκε στην κατασκευή μερών με τη μέθοδο 3D gel-printing που είχε ως βάση το αντιδραστήριο HEMA (Μεθακρυλικός 2-υδροξυαιθυλεστέρας) για τη δημιουργία της γέλης. Για τη δημιουργία του πολφού της ζιρκονίας χρησιμοποίησαν μονομερές ακρυλαμιδίου και N,N'-μεθυλενοδισακρυλαμίδιο ως συνδετικές ουσίες που προστέθηκαν σε απιονισμένο νερό. Έπειτα, κιτρικό αμμώνιο προστέθηκε ως διασπορέας και ZrO₂ με μορφή σκόνης με μέσο μέγεθος κόκκων 0.5 μm. Το ιξώδες του αιωρήματος που δημιουργήσαν μετρήθηκε με τη βοήθεια ιξωδομέτρου. Στον παρακάτω πίνακα διακρίνονται τα συστατικά και η σύστασή τους στο αιώρημα του πειράματος. [71]

Πίνακας 13. Σύσταση των πρώτων υλών στο αιώρημα

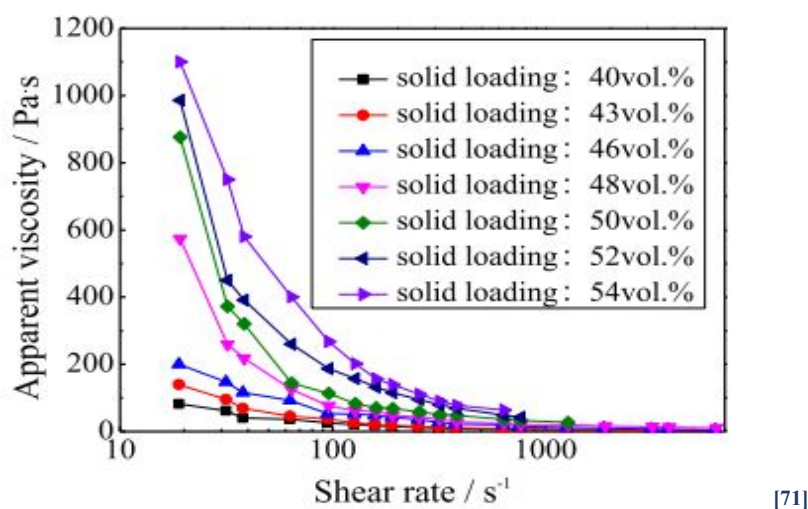
Composition of the raw materials.

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

[71]

Οι ερευνητές παρασκεύασαν τον πολφό με σκόνη ζιρκονίας και το αντιδραστήριο HEMA ώστε να δημιουργηθεί η γέλη. Χαρακτηριστικό του πολφού ώστε να αποφευχθούν παραμορφώσεις και βελτιωμένες ιδιότητες κατά τα παρακάτω στάδια είναι η υψηλή περιεκτικότητα σε στερεά. Ακόμη, οι ιδιότητες του πολφού που μελέτησαν είναι η σταθερότητα και το κατάλληλο ιξώδες. Στο παρακάτω διάγραμμα

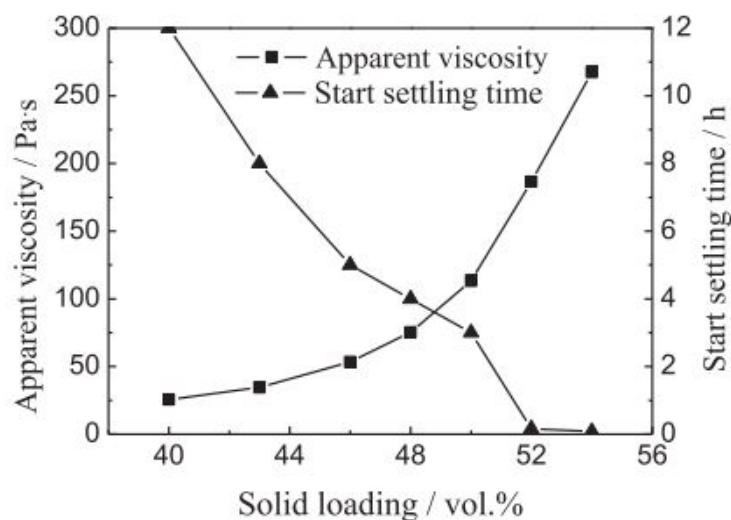
φαίνεται η σχέση του φαινομένου ιξώδους για διαφορετική σύσταση σε στερεά και διάφορους ρυθμούς διάτμησης. [71]



Εικόνα 20. Το ιξώδες του πολφού σε συνάρτηση διαφόρων περιεκτικότητων για διαφορετικές τιμές διατμητικής τάσης

Σύμφωνα με το παραπάνω διάγραμμα (Εικόνα 20) οι H. Shao et al. παρατήρησαν πως καθώς το ιξώδες μειώνεται με αυξανόμενο ρυθμό διάτμησης ο πολφός παρουσιάζει συμπεριφορά αραίωσης που έχει θετικές επιπτώσεις στην εξώθηση του πολφού από το ακροφύσιο κατά την εκτύπωση. Γενικά, το ιξώδες μειώνεται με γρήγορο ρυθμό όταν η διατμητική τάση είναι μικρότερη από 100 s⁻¹ και στη συνέχεια μειώνεται με μικρό ρυθμό. Το ιξώδες του πολφού με ποσοστό σε στερεά μεγαλύτερο από 50 vol% δεν μπορεί να ελεγχθεί όταν η διατμητική τάση είναι μεγαλύτερη από 1000 s⁻¹. Επιπλέον, στο διάγραμμα της Εικόνας 21, φαίνεται το ιξώδες συναρτήσει του χρόνου καθίζησης για διάφορα ποσοστά στερεών, με το ιξώδες να ελέγχεται στη περίπτωση της διατμητικής τάσης ίση με 100 s⁻¹. Το ιξώδες αυξάνεται με την αύξηση του ποσοστού στερεών, ενώ αυξάνεται δραματικά για ποσοστό στερεών μεγαλύτερο από 50 vol%. Συμπέραναν πως όταν το ποσοστό σε στερεά είναι μικρότερο από 46 vol% τότε το ιξώδες είναι σχετικά χαμηλό και η εξώθηση πραγματοποιείται ευκολότερα. Όμως, το σχήμα των αντικειμένων που εκτυπώθηκαν και ειδικά των πυροσυσσωματωμένων δειγμάτων είχε υποστεί μεγάλη παραμόρφωση. Ο πολφός με περιεκτικότητα σε στερεά 54 vol% ήταν δύσκολο να εξωθηθεί από το ακροφύσιο διαμέτρου 0.5 mm. Ακόμη, στο ίδιο διάγραμμα (Εικόνα 21) οι ερευνητές στοχευμένα παρατήρησαν ότι ο χρόνος καθίζησης μειώνεται σταδιακά καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα του πολφού σε

στερεά, όμως παρατηρείται ταχύτερη καθίζηση όταν η περιεκτικότητα σε στερεά ξεπερνά τη τιμή 50 vol%. Για παράδειγμα σε ποσοστό 52 vol% ο χρόνος που απαιτείται για να παρατηρηθεί καθίζηση είναι 10 min. Η ταχύτερη καθίζηση δεν είναι ένα επιθυμητό χαρακτηριστικό για τη συγκεκριμένη μέθοδο εκτύπωσης (3DGP), οπότε βασισμένοι στα παραπάνω αποτελέσματα έκριναν πως η επιθυμητή περιεκτικότητα του πολφού σε στερεά είναι 50 vol%.^[71]



[71]

Εικόνα 21. Το ιξώδες και ο χρόνος καθίζησης του πολφού για διαφορετικές περιεκτικότητες σε στερεά

Εκτύπωση

Κατά την διαδικασία της εκτύπωσης, οι κυριότερες παράμετροι ήταν το πάχος του κάθε στρώματος και το μέγεθος του ακροφυσίου κατά την εξώθηση. Για το συγκεκριμένο πείραμα επιλέχθηκε διάμετρος του ακροφυσίου ίση με 0.5 mm, πάχος στρώματος 0.4 mm και ταχύτητα εκτύπωσης 20 mm/s.^[71]

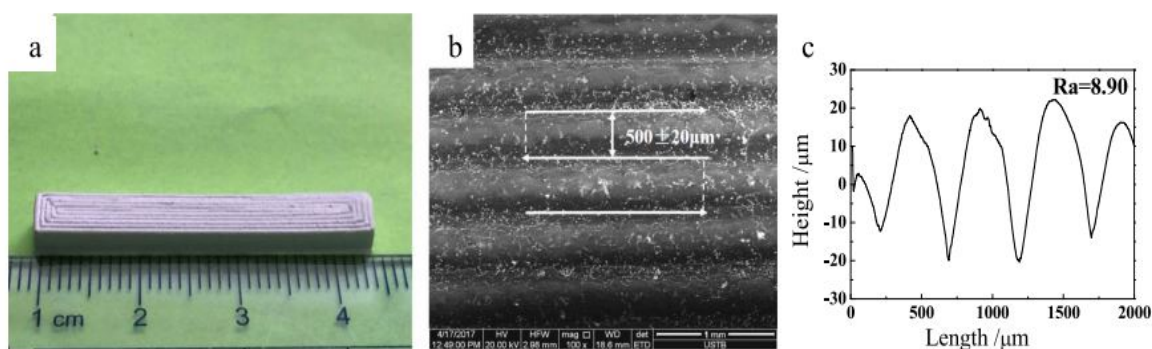
Πίνακας 14. Παράμετροι εκτύπωσης

Printing parameters of 3DGP for printing ZrO ₂ ceramic parts.	
Printing parameters	Value
Nozzle diameter	0.5 mm
Layer height	0.4 mm
Printing speed	20 mm/s

[71]

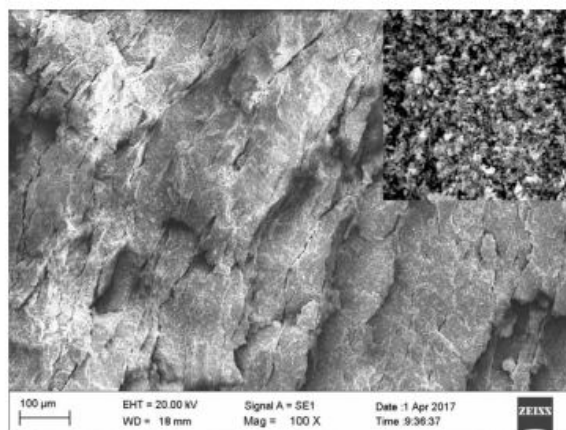
Αρχικά, η διαδικασία εκτύπωσης ξεκίνησε με την εκτύπωση ενός κυβοειδούς μοντέλου ώστε να πραγματοποιηθεί δοκιμή μηχανικών αντοχών. Έπειτα, εξετάστηκε

η μορφολογία και η καμπύλη τραχύτητας επιφάνειας. Όπως διαπίστωσαν οι ερευνητές δεν υπήρξε παραμόρφωση στην εξωτερική επιφάνεια του εκτυπωμένου δείγματος, κάτι που μαρτυρά πως ο πολφός με τα προαναφερθέντα χαρακτηριστικά ήταν κατάλληλος για εκτύπωση. Στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 22) απεικονίζεται το δείγμα που εκτυπώθηκε στο οποίο είναι παρατηρήσιμες πολλές σε αριθμό γραμμές. Στην εικόνα 22 b απεικονίζεται η μορφολογία της επιφάνειας του υλικού. Η τραχύτητα επιφάνειας μετρήθηκε ίση με $Ra = 8.90 \mu\text{m}$, και στο γράφημα 23 c, επίσης, είναι διακριτές οι γραμμώσεις που δημιουργήθηκαν κατά την εκτύπωση. Η απόσταση μεταξύ δύο διαδοχικών μεγίστων ή ελαχίστων είναι περίπου 0.5 mm , όσο η διάμετρος του ακροφυσίου. Σύμφωνα με την Εικόνα 23, η μορφολογία θραύσης του δείγματος μαρτυρά την ύπαρξη μικρών σε μήκος ρωγμών που δημιουργήθηκαν εξαιτίας της μη σωστής διασύνδεσης μεταξύ των στρωμάτων κατά τη τρισδιάστατη εκτύπωση. Τα άτομα της ζirkονίας που έχουν ομοιόμορφα κατανεμηθεί στο δείγμα απεικονίζονται στη δεξιά γωνία της Εικόνας 23. [71]



[71]

Εικόνα 22. Το εκτυπωμένο κυβοειδές δείγμα α) το ωμό δοκίμιο, b) η μορφολογία της επιφάνειας, c) η καμπύλη της τραχύτητας επιφάνειας

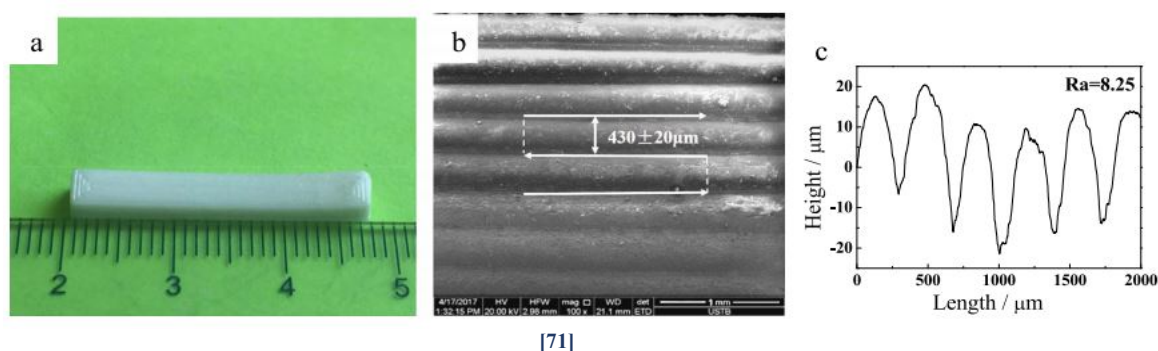


[71]

Εικόνα 23. Μορφολογία θραυσμένης επιφάνειας του εκτυπωμένου δείγματος

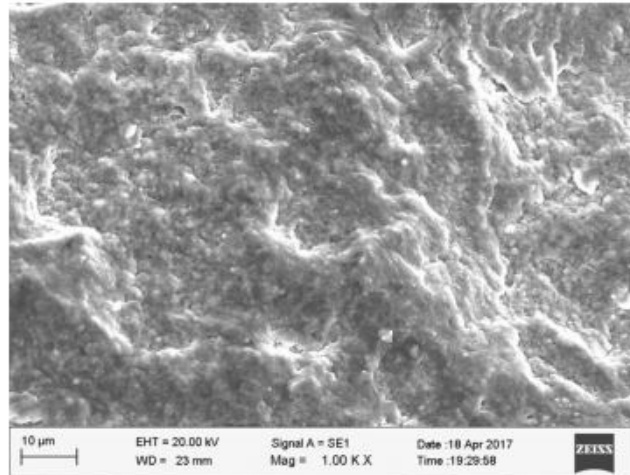
Πυροσυσσωμάτωση των εκτυπωμένων δειγμάτων

Η παρακάτω εικόνα (Εικόνα 24) παρουσιάζει την μορφολογία της επιφάνειας του κυβοειδούς δείγματος και την καμπύλη της τραχύτητας επιφάνειας αφού προηγηθεί η πυροσυσσωμάτωση. Σύμφωνα με τη συγκεκριμένη έρευνα, η εμφάνιση του πυροσυσσωματωμένου δείγματος είναι συνήθης κυβοειδής χωρίς παρουσία κάποιου ελαττώματος ή παραμόρφωσης, κάτι που συμβαίνει διότι το δείγμα κατά την πυροσυσσωμάτωση υπέστη ομοιόμορφη συρρίκνωση. Ακόμη, οι γραμμές που δημιουργήθηκαν στα δείγματα κατά την εκτύπωση δεν είναι εμφανείς, και η απόσταση μεταξύ δύο διαδοχικών μεγίστων ή ελαχίστων ήταν 0.43 mm, όπως φαίνεται στην Εικόνα 24b. Συγκρίνοντας την απόσταση αυτή με την τελευταία που μετρήθηκε πριν τη πυροσυσσωμάτωση, διαπιστώνεται ότι είναι μικρότερη, γεγονός που οφείλεται στη συρρίκνωση κατά το στάδιο της έψησης. Η τραχύτητα της επιφάνειας μειώθηκε στην τιμή των 8.25 μm σε σχέση με την τιμή των 8.90 μm που μετρήθηκε πριν τη πυροσυσσωμάτωση. Ως αποτέλεσμα, η συρρίκνωση κατά την πυροσυσσωμάτωση του εκτυπωμένου δείγματος οδηγεί στη βελτίωση της επιφάνειάς του. Όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 25, η μορφολογία θραύσης του πυροσυσσωματωμένου δοκιμίου δεν παρουσιάζει ρωγμές μεταξύ των στρωμάτων, ενώ δεν παρατηρούνται ελαττώματα ή οπές. Κατά συνέπεια, οι H. Shao et al. υποστηρίζουν ότι εσωτερικά η ποιότητα του δοκιμίου είναι ομοιόμορφη, συγχρόνως δεν παρουσιάζεται κάποιο στοιχείο που θα οδηγούσε σε πλαστική παραμόρφωση, άρα αναφέρονται πως το αντικείμενο μπορεί να υποστεί ψαθυρή θραύση. [71]



[71]

Εικόνα 24. Το πυροσυσσωματωμένο κυβοειδές δείγμα a) το εψημένο δοκίμιο, b) η μορφολογία της επιφάνειας, c) η καμπύλη της τραχύτητας επιφάνειας



[71]

Εικόνα 25. Μορφολογία θραυσμένης επιφάνειας του πυροσυσσωματωμένου δείγματος

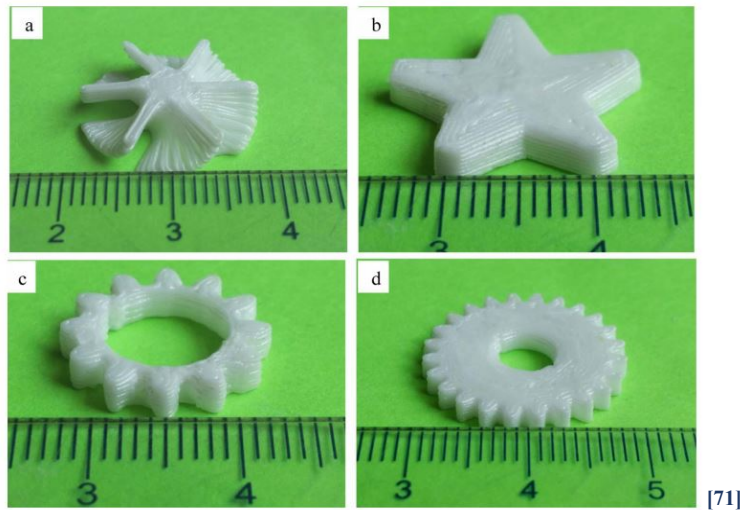
Το δοκίμιο που έχει υποβληθεί σε πυροσυσσωμάτωση έχει σχετική πυκνότητα 97.6%, στοιχείο που επιβεβαιώνει την ύπαρξη μικρών σε μέγεθος οπών στη συνολική μάζα του υλικού. Η ύπαρξη των πόρων αυτών έχει ως απόρροια την μειωμένη αντοχή του δείγματος, που πιθανό είναι και ο λόγος που η μέση τιμή αντοχής εγκάρσια ρήξης (Traverse Rupture Strength, TRS) κατά την εγκάρσια ρήξη του δείγματος είναι χαμηλότερη. [71]

Όπως αναγράφεται στον πίνακα η τραχύτητα επιφάνειας του δοκιμίου 3DGP είναι χαμηλότερη (περίπου 8 φορές) από δείγμα που παρήχθη με τη μέθοδο της τρισδιάστατης εκτύπωσης εξώθησης από σύριγγα (Syringe Extrusion process). Η πυκνότητα του 3DGP δείγματος είναι παρόμοια με αυτή ενός δείγματος που κατασκευάστηκε με χύτευση γέλης, αλλά υψηλότερη από το δοκίμιο της μεθόδου εξώθησης από σύριγγα. Η σκληρότητα Vickers του αντικειμένου 3DGP είναι σχεδόν η ίδια με αυτά που παρήχθησαν από τις μεθόδους Ceramic On-Demand Extrusion (CODE) και χύτευσης γέλης (Gel casting). Η μέση τιμή TRS φτάνει τα 450 MPa, που είναι αρκετά υψηλότερη σε σχέση με αυτές των μεθόδων CODE και χύτευσης γέλης. Στην Εικόνα 26 απεικονίζονται αντικείμενα με περίπλοκα σχήματα που δημιουργήθηκαν με τη μέθοδο 3DGP με πρώτη ύλη κεραμικά υλικά. [71]

Πίνακας 15. Ιδιότητες διαφόρων μεθόδων τρισδιάστατης εκτύπωσης προς παραγωγή μερών από ζirkονία

3D printing processes	Relative density/%	Hardness/GPa	Surface roughness Ra/ μm	TRS/MPa
3DGP (3Y-TZP)	97.6	14.4 \pm 0.1	8.25	450 \pm 20
Syringe Extrusion (95%3Y-TZP & 5%CeO ₂) [28]	78.6	10 \pm 0.1	68	–
CODE(8YSZ) [29]	99	14.5 \pm 0.2	–	278 \pm 59
Gel casting (3Y-TZP 50 vol%) [30]	–	–	–	352.1
Gel casting (3Y-TZP 34.8 vol%) [31]	96	15.2	–	–

[71]



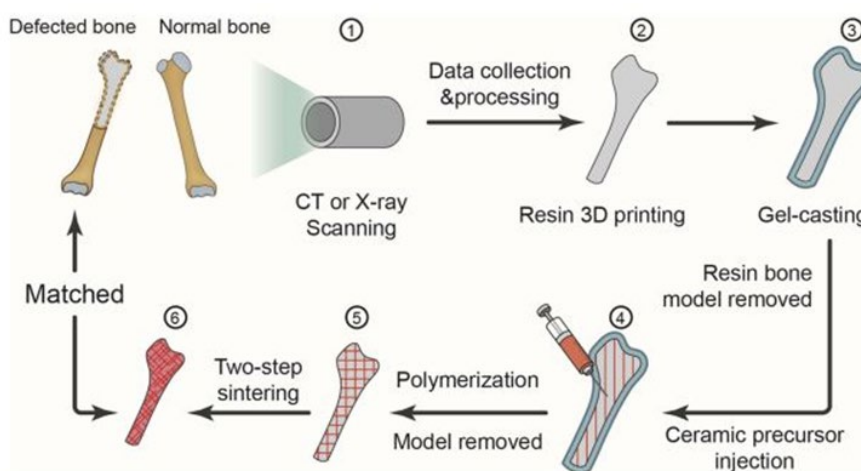
[71]

Εικόνα 26. Μέρη ζirkονίας παραγόμενα με τη μέθοδο 3DGP

4.2 Τρισδιάστατα εκτυπωμένη ζirkονία για παραγωγή οστού ισχίου

Σε σύγχρονες έρευνες έχει γίνει προσπάθεια για κατασκευή κεραμικών προσθετικών μερών για το ισχίο εξαιτίας της εξαιρετικής βιοσυμβατότητας και της αντιδιαβρωτικής τους συμπεριφοράς. Όμως, η κατασκευή της άρθρωσης ισχίου αποτελεί πρόκληση διότι η πολυπλοκότητα στη τρισδιάστατη μορφολογική του δομή και οι μεμονωμένες διαφορές μεταξύ του κάθε παρασκευασμένου μέλους οδηγούν σε μεγάλη σπατάλη της πρώτης ύλης. Στην έρευνα που αναλύεται, ακολουθήθηκε τρισδιάστατη εκτύπωση του αντικειμένου και το αντικείμενο τροποποιήθηκε για να αποκτήσει αντιβακτηριδιακές ιδιότητες. Ως πρώτη ύλη χρησιμοποιήθηκε ζirkονία υψηλής καθαρότητας σταθεροποιημένη με ύττρια 3 mol% (3Y-ZrO₂). Ένα υδατικό διάλυμα μείγματος νανοκόνεως ζirkονίας και κιτρικού αμμωνίου ως διασπορέα χρησιμοποιήθηκε για τη προετοιμασία του πολφού. Το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε στο 9 με 2% αμμωνία.

Έπειτα, προστέθηκαν σταδιακά οι ακόλουθες ουσίες: μονομερές ακρυλαμίδιο, η ένωση N,N'-μεθυλενοδισακρυλαμίδιο που χρησιμοποιήθηκε ως συνδέτης, το υπερθειικό αμμώνιο ως εκκινητής και η τετραμεθυλαιθυλενοδιαμίνη για καταλυτική δράση. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για τον καθορισμό της δομής των προσθετικών μερών ήταν η τρισδιάστατη εκτύπωση σε συνδυασμό με την χύτευση γέλης (gel casting). Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζεται η παραγωγική διαδικασία του ως προς παραγωγή κεραμικού αντικειμένου. [72]



Εικόνα 27. Σχηματική αναπαράσταση της παραγωγικής διαδικασίας του κεραμικού αντικειμένου

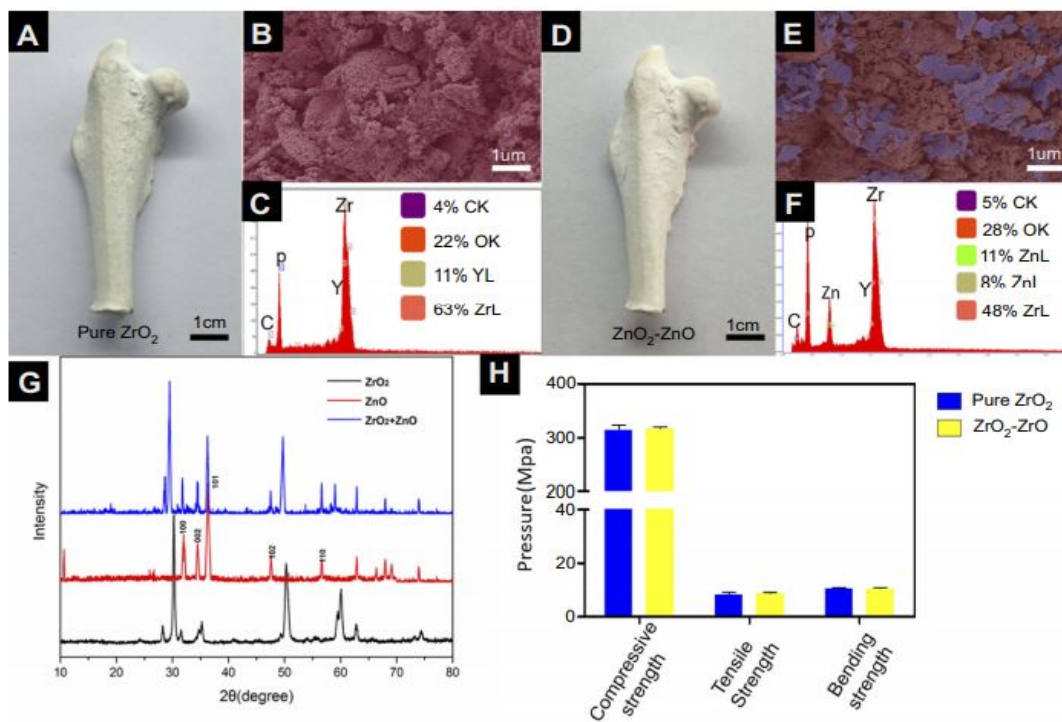
Μετά τη διαδικασία της ξήρανσης του αντικειμένου, ακολούθησε η έψηση του η οποία αποτελούνταν από δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο ο ρυθμός θέρμανσης ήταν $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ μέχρι τους 1000°C , και η θερμοκρασία αυτή διατηρήθηκε για 10 ώρες. Έπειτα, κατά το δεύτερο στάδιο ο ρυθμός θέρμανσης ήταν $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ μέχρι τους 1200°C με τη θερμοκρασία να διατηρείται σε αυτή τη τιμή για 2 ώρες. Τελικά, τα δείγματα ψύχθηκαν. Στη συνέχεια για ενίσχυση του κεραμικού ζirkονίας χρησιμοποιήθηκαν 50 mM ένυδρου νιτρικού ψευδαργύρου ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 80 mM ένυδρης αμμωνίας ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) και 25 mM εξαμίνης σε 400 mL απιονισμένου νερού στους 85°C για 24 ώρες. Έτσι, λήφθηκε οξείδιο του ψευδαργύρου το οποίο προσκόλλησε στην επιφάνεια του κεραμικού και δημιούργησε το σύνθετο κεραμικό ζirkονίας και οξειδίου του ψευδαργύρου ($\text{ZrO}_2\text{-ZnO}$). [72]

Ο πολφός τοποθετήθηκε σε δύο διαφορετικά καλούπια, σε καλούπι σχήματος ράβδου και σε καλούπι σχήματος στήλης. Τα δείγματα της πρώτης ομάδας υποβλήθηκαν σε

δοκιμές εφελκυσμού και κάμψης, ενώ της δεύτερης ομάδας σε δοκιμές σε θλίψη. Ακόμη, χρησιμοποιήθηκαν δύο είδη βακτηρίων *Escherichia coli* και *Staphylococcus*, για να πραγματοποιηθούν *in vivo* δοκιμές, ώστε να γίνει ο προσδιορισμός των αντιβακτηριδιακών ιδιοτήτων των παραγόμενων δειγμάτων. Αναφορικά με τις μηχανικές ιδιότητες, έγιναν οι δοκιμές για καθαρή ζirkονία αλλά και για το σύνθετο κεραμικό υλικό με το οξείδιο του ψευδαργύρου που δημιούργησαν (ZrO_2-ZnO).^[72]

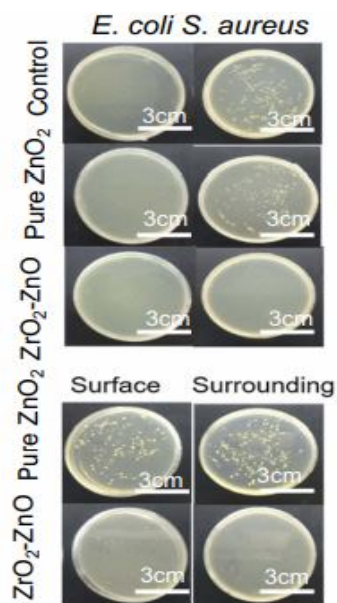
Στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 28 A) φαίνεται το προσθετικό μέρος ισχίου που παράχθηκε με τη προαναφερθείσα μέθοδο. Στην Εικόνα 28 B οι ερευνητές παρουσιάζουν την μικροδομή (από SEM) της καθαρής ζirkονίας μετά τη πυροσυσσώματωση, όπου φαίνεται η ισχυρή διασύνδεση μεταξύ των σωματιδίων. Στην Εικόνα 28 C διαφαίνονται δεδομένα του ενεργειακού φάσματος για τα άτομα Zr. Οι Εικόνες 28 D, E, F αναφέρονται στο σύνθετο κεραμικό ZrO_2-ZnO και αποτελούν το προσθετικό μέρος που δημιουργήθηκε, την μικροδομή του και το ενεργειακό φάσμα αντίστοιχα. Στην εικόνα της μικροδομής παρουσιάζεται η ζirkονία που επιφανειακά είναι επικαλυμμένη από οξείδιο του ψευδαργύρου, ενώ στο ενεργειακό φάσμα πλέον έχει προστεθεί και ο ψευδάργυρος. Στην Εικόνα 28 G δίνεται η ανάλυση από XRD της ζirkονίας, του οξειδίου του ψευδαργύρου και του κεραμικού ZrO_2-ZnO . Στο σύνθετο κεραμικό παρατηρείται η παρουσία των κορυφών απορρόφησης του οξειδίου του ψευδαργύρου. Τα αποτελέσματα αυτά σύμφωνα με τους ερευνητές δείχνουν πως η δημιουργία των επιστρώσεων οξειδίου ήταν επιτυχής. Στην Εικόνα 28 H παρουσιάζονται οι μηχανικές ιδιότητες των δύο ειδών δειγμάτων (καθαρής ζirkονίας – σύνθετου κεραμικού), με την ύπαρξη του οξειδίου του ψευδαργύρου να μην έχει σημαντική επίδραση στις μηχανικές ιδιότητες που είχε ήδη η ζirkονία.^[72]

Όσον αφορά τις αντιβακτηριακές ιδιότητες των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν, γενικά για τα κεραμικά στα οποία προστέθηκε το στρώμα του οξειδίου του ψευδαργύρου παρατηρείται μεγαλύτερη αντίσταση σε βακτήρια σε σχέση με την καθαρή ζirkονία (Εικόνα 29).



[72]

Εικόνα 28. Εικόνες των δειγμάτων Α) Καθαρή ZrO₂; Δ) ZrO₂-ZnO, μικρογραφίες SEM Β) Καθαρή ZrO₂; Ε) ZrO₂-ZnO, Φωτογραφία από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο Γ) Καθαρή ZrO₂; Φ) ZrO₂-ZnO, Φάσμα XRD για τρία διαφορετικά υλικά Γ), Μηχανικές ιδιότητες των δύο υλικών Η)



[72]

Εικόνα 29. Αντιβακτηριακές δοκιμές της καθαρής ζιρκονίας και του κεραμικού ZrO₂-ZnO για τα βακτήρια S. aureus E.coli σε in vitro μελέτη

Οι Zhu et al. στην έρευνα που πραγματοποίησαν, συνδύασαν την τρισδιάστατη εκτύπωση και την μορφοποίηση του αντικειμένου για επίτευξη αντιβακτηριακών ιδιοτήτων (με τη προσθήκη του στρώματος του οξειδίου του ψευδαργύρου στην επιφάνεια της ζirkονίας). Συμπέραναν πως οι μηχανικές ιδιότητες του παραγόμενου προσθετικού μέρους θα μπορούσαν να βελτιωθούν ώστε να αποφευχθεί η ψαθυρή θραύση που παρατηρείται στο κεραμικό υλικό. Όμως, υποστηρίζουν πως η έρευνα αυτή αποτελεί βάση για περαιτέρω μελέτη. [72]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ V: Μελέτες - Ερευνητικές εργασίες Εφαρμογών Τρισδιάστατα Εκτυπωμένης Ζιρκονίας στο κλάδο της Οδοντιατρικής

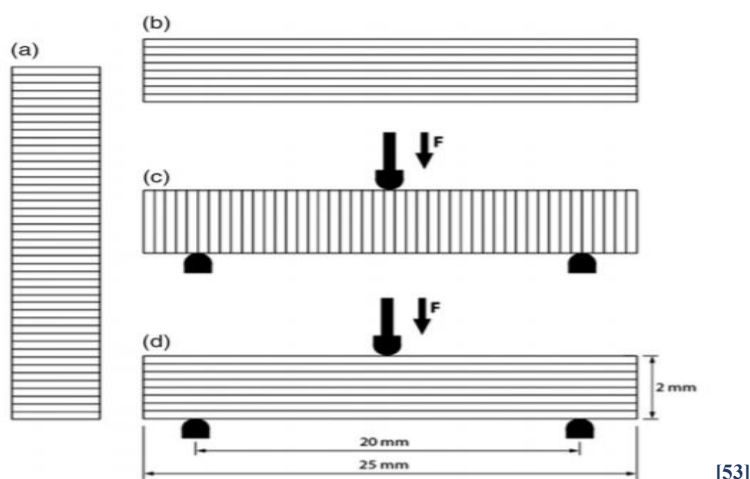
Η ζιρκονία όπως προαναφέρθηκε, λόγω των θετικών ιδιοτήτων της (καλή μηχανική αντοχή, υψηλή σκληρότητα, βιοσυμβατότητα) έχει χρησιμότητα στην οδοντιατρική.^[53] Οι νέες τεχνολογίες της τρισδιάστατης εκτύπωσης επιτρέπουν την σταδιακή αφομοίωση της τρισδιάστατα εκτυπωμένης ζιρκονίας στον κλάδο των οδοντιατρικών εφαρμογών. Παρακάτω θα σχολιαστούν μελέτες και ερευνητικές εργασίες πάνω σε αυτό το θέμα που εκπονήθηκαν τα τελευταία χρόνια.

5.1 Τρισδιάστατη εκτύπωση ζιρκονίας: Χαρακτηρισμός των ιδιοτήτων του υλικού στα αρχικά στάδια

Η πιο διαδεδομένη τεχνική που εφαρμόζεται στην οδοντιατρική για το υλικό της ζιρκονίας για παραγωγή στεφανών, εμφυτευμάτων και ακίνητων οδοντιατρικών προσθετικών μερών είναι η λειοτρίβηση (milling) μη ψημένης ζιρκονίας, ακολουθούμενο από πυροσυσσώματωση. Η συγκεκριμένη μέθοδος ελλοχεύει κινδύνους αναφορικά με τα πιθανά ελαττώματα που μπορεί να έχουν προσδώσει στο υλικό οι διαδικασίες μηχανικού φινιρίσματος. Επιπροσθέτως, αξίζει να σημειωθεί και η μεγάλη απώλεια υλικού που παρατηρείται κατά τη λειοτρίβηση. Έως ένα σημείο, αυτά τα αρνητικά αποτελέσματα μπορούν να μετριαστούν πραγματοποιώντας κατεργασία στο άψητο δοκίμιο (green machining), και πυροσυσσώματωση αμέσως μετά τη λειοτρίβηση. Κατά τη λειοτρίβηση, απαιτείται σημαντική κατανάλωση ενέργειας και παράγονται μεγάλα ποσά θερμότητας αλλά και θόρυβος.^[53]

Στη συγκεκριμένη έρευνα χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος τρισδιάστατης εκτύπωσης κεραμικών υλικών με βάση τη Λιθογραφία (Lithography-based Ceramics Manufacturing, LCM) για να κατασκευαστούν τα δείγματα διαστάσεων (2.0 x 2.0 x 25.0 mm³) με τον εκτυπωτή CeraFab 7500, Lithoz, στην Αυστρία. Η ζιρκονία εκτυπώθηκε με χρήση κεραμικού πρόδρομου πολφού (LithaCon 3Y 610 Purple (zirconia, 3% yttria, Αυστρία) ενός φωτοσκληρυνόμενου κεραμικού αιωρήματος. Τα

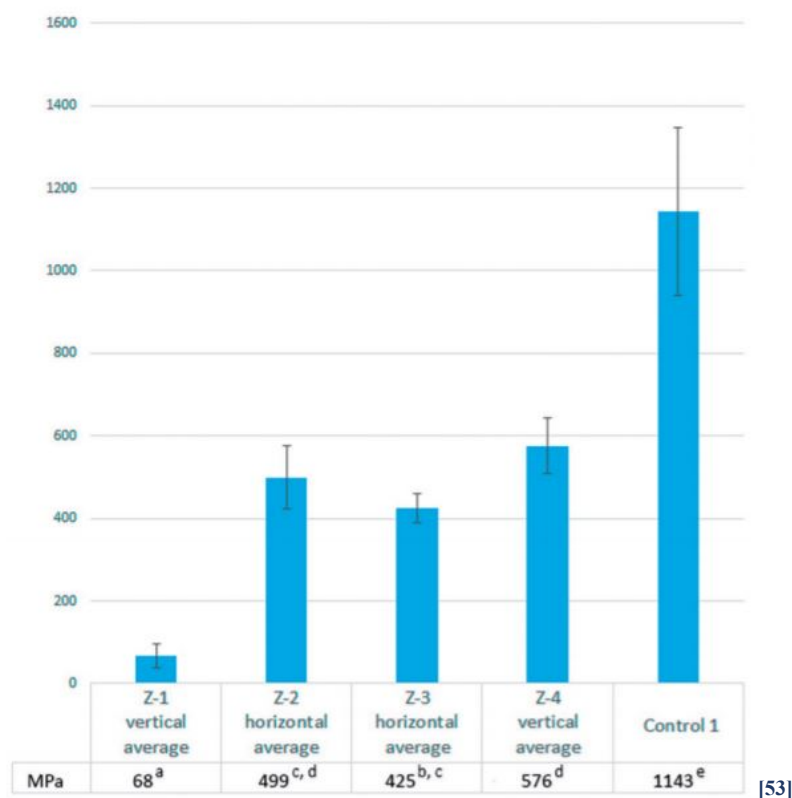
δείγματα αυτά εκτυπώθηκαν είτε οριζόντια είτε κατακόρυφα όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα. Στις ομάδες Z-1 και Z-4 τα 9 δείγματα εκτυπώθηκαν κατακόρυφα, ενώ στις ομάδες Z-2 και Z-3 τα δείγματα εκτυπώθηκαν οριζόντια. Χρησιμοποιήθηκαν υποστηρικτικές δομές οι οποίες αφαιρέθηκαν χειρωνακτικά στην ωμή κατάσταση του υλικού. Έπειτα, ακολούθησε η πυροσυσσωμάτωση και η απαλλαγή από τις συνδετικές ουσίες σε χρόνο 48.9 ώρες και μέγιστη θερμοκρασία 1450°C. [53]



Εικόνα 30. α) Δείγματα που εκτυπώθηκαν κατακόρυφα, β) Δείγματα που εκτυπώθηκαν οριζόντια γ) Δείγματα που εκτυπώθηκαν κατακόρυφα σε δοκιμή φόρτισης για προσδιορισμό της αντοχής σε κάμψη και της συμπεριφοράς τάσης-παραμόρφωσης δ) Δείγματα που εκτυπώθηκαν οριζόντια σε δοκιμή φόρτισης για προσδιορισμό της αντοχής σε κάμψη και της συμπεριφοράς τάσης-παραμόρφωσης

Με τη δοκιμή τριών σημείων οι ερευνητές έκαναν προσδιορισμό της αντοχής σε κάμψη και της συμπεριφοράς τάσης-παραμόρφωσης στα δείγματα και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται παρακάτω. Με βάση τα αποτελέσματα της δοκιμής αντοχής κάμψης 3 σημείων, για την ομάδα Z-2 η αντοχή φτάνει τα 499 MPa, ενώ για την ομάδα Z-4 αγγίζει τα 576 MPa. Σε σχέση με την αντοχή της ζirkονίας που έχει κατασκευαστεί με τη συμβατική μέθοδο της λειοτρίβησης (δείγματα της ομάδας Control Group 1), παρατηρούνται ιδιαίτερα χαμηλές αντοχές στα δείγματα που κατασκευάστηκαν με τη μέθοδο τρισδιάστατης εκτύπωσης. Τα δοκίμια της ομάδας Control Group 1 παρουσιάζουν αντοχή 1143 MPa. [53] Τα αποτελέσματα αυτά μπορούν να βελτιωθούν με κάποιες μεταβολές των παραμέτρων της πυροσυσσωμάτωσης, όμως οι υψηλές αντοχές της ομάδας Control Group 1 πιθανώς να μην επιτευχθούν με αλλαγές

στο στάδιο αυτό. Ενδεχομένως, το κεραμικό αιώρημα να επιδέχεται βελτιώσεις με σκοπό την βελτίωση της αντοχής του τελικού δείγματος. [53]



Εικόνα 31. Αποτελέσματα της δοκιμής αντοχής κάμψης 3 σημείων για τις ομάδες των δειγμάτων [53]

5.2 Προσδιορισμός της σκληρότητας και δυσθραυστότητας της Y-TZP ζirkονίας παραγόμενης με τη μέθοδο Digital Light Processing

Στην συγκεκριμένη έρευνα, προσδιορίστηκαν η σκληρότητα και η δυσθραυστότητα της πολυκρυσταλλικής τετραγωνικής ζirkονίας σταθεροποιημένης με ύττρια που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της Ψηφιακής Επεξεργασίας Φωτός (DLP) για οδοντιατρικές εφαρμογές. [54]

Η τετραγωνική πολυκρυσταλλική ζirkονία τύπου Y-TZP χρησιμοποιείται ευρέως εξαιτίας της βιοσυμβατότητας και των καλών μηχανικών ιδιοτήτων της σε κλάδους της οδοντιατρικής. Τα πειράματα έγιναν σε δισκίδια ζirkονίας διαμέτρου 20.0 mm και πάχους 2.0 mm. Η ομάδα δισκιδίων MILL group παράχθηκε από ζirkονία μέσω

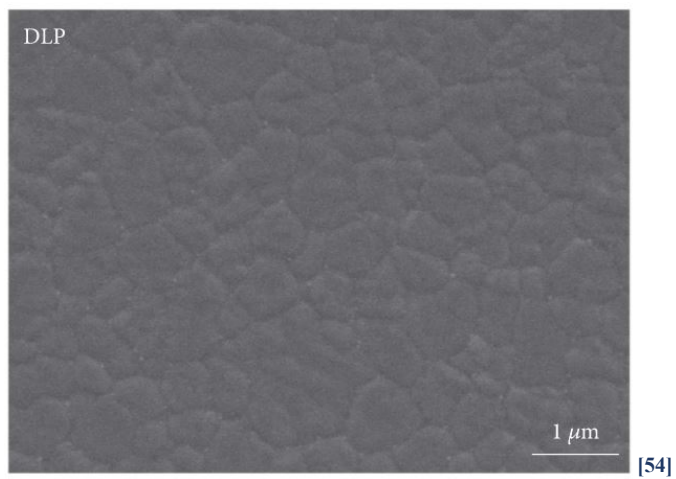
λειτουργίβησης και μηχανήματος CAD/CAM. Αντίστοιχα, η ομάδα δισκιδίων προς εξέταση παράχθηκε με τη μέθοδο της Ψηφιακής Επεξεργασίας Φωτός με μηχανή εκτύπωσης στερεολιθογραφίας (Ceramatix, QuickDemos Company, Κίνα). Ο πολφός για την εκτύπωση της ζirkονίας αποτελούνταν από 58 vol% Y-TZP κόνεως και φωτοσκληρυνόμενων μονομερών. Αρχικά, τα ωμά μέρη εκτυπώθηκαν σε στρώσεις κάτω από ένταση φωτός 90 mW/cm² και πάχος 25 μm η κάθε στρώση. Έπειτα, ακολουθήθηκε μια διεργασία αποδέσμευσης των πρόσθετων και στη συνέχεια η πυροσυσσωμάτωση για 2 h στους 1510°C με ρυθμούς θέρμανσης και ψύξης να είναι στους 300°C/h. [54]

Πίνακας 16. Η πυκνότητα, μέγεθος κόκκου κρυσταλλική δομή της ζirkονίας

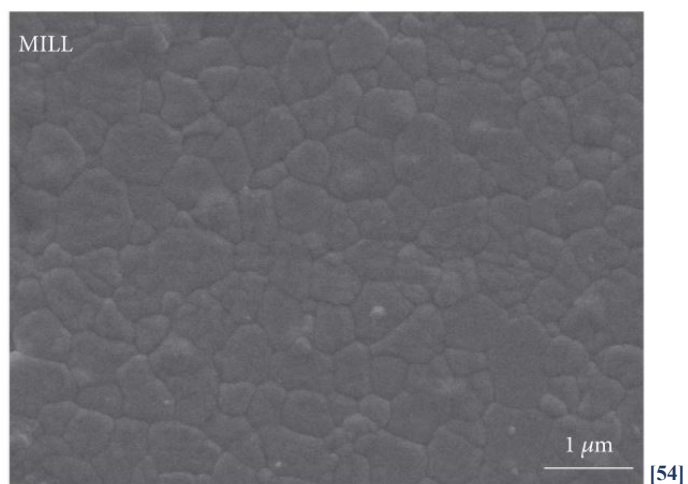
Group	Density (g/cm ³)		Relative density (%)	Grain size (μm)		Crystalline phase structure	Young's modulus (GPa)	
	Mean	SD		Mean	SD		Mean	SD
DLP	6.0198	0.0213	99.0099	0.6030	0.0326	Tetragonal	221.4	2.2
MILL	6.0382	0.0115	99.3125	0.5911	0.0330	Tetragonal	225.1	3.4

[54]

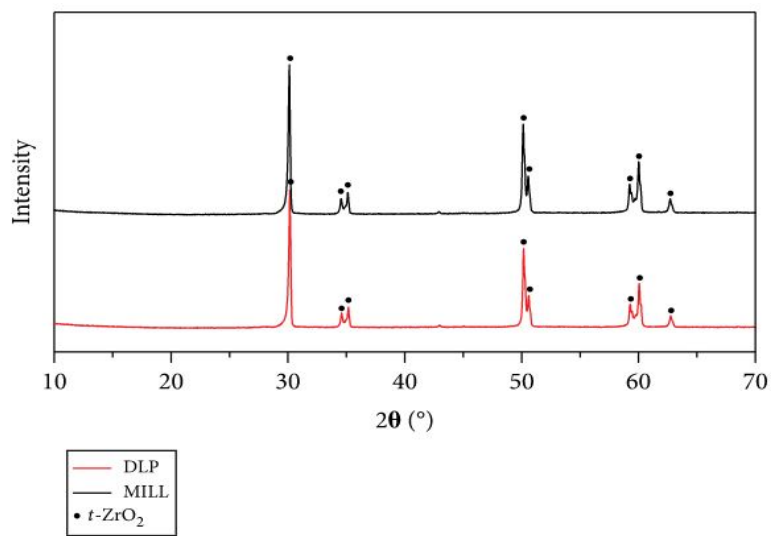
Με τη μέθοδο του Αρχιμήδη οι μελετητές υπολόγισαν την πυκνότητα όπως αναγράφεται στον παραπάνω πίνακα (Πίνακας 15) και με τη βοήθεια SEM ελήφθησαν εικόνες από τις οποίες υπολογίστηκε το μέγεθος των κόκκων και η μορφολογία της επιφάνειας. Η κρυσταλλική φάση της δομής της ζirkονίας προσδιορίστηκε με Περιθλασιομετρία ακτίνων X (XRD). Για τον υπολογισμό του μέτρου ελαστικότητας χρησιμοποιήθηκε ένα MHT³ μικροσκληρόμετρο. Το μέγιστο φορτίο ήταν 10 N, για 10 δευτερόλεπτα. Δεν υπήρξε σημαντική διαφορά μεταξύ των δύο ομάδων όσον αφορά την πυκνότητα, και το μέγεθος των κόκκων, ενώ επίσης το μέτρο ελαστικότητας ήταν παραπλήσιο και για τις δύο περιπτώσεις, για την ομάδα δοκιμίων που κατασκευάστηκε με τη μέθοδο DPL ήταν 221.4 GPa +/- 2.2 GPa και για την ομάδα που κατασκευάστηκε με τη μέθοδο Milling ήταν 225.1 GPa +/- 3.4 GPa. Το διάγραμμα της Εικόνας 34 παρουσιάζει πως βρέθηκε μόνο τετραγωνική ζirkονία στα δοκίμια. [54]



Εικόνα 32. Μικρογραφία από μικροσκόπιο SEM της επιφάνειας της ζιρκονία που παράχθηκε με μέθοδο DLP



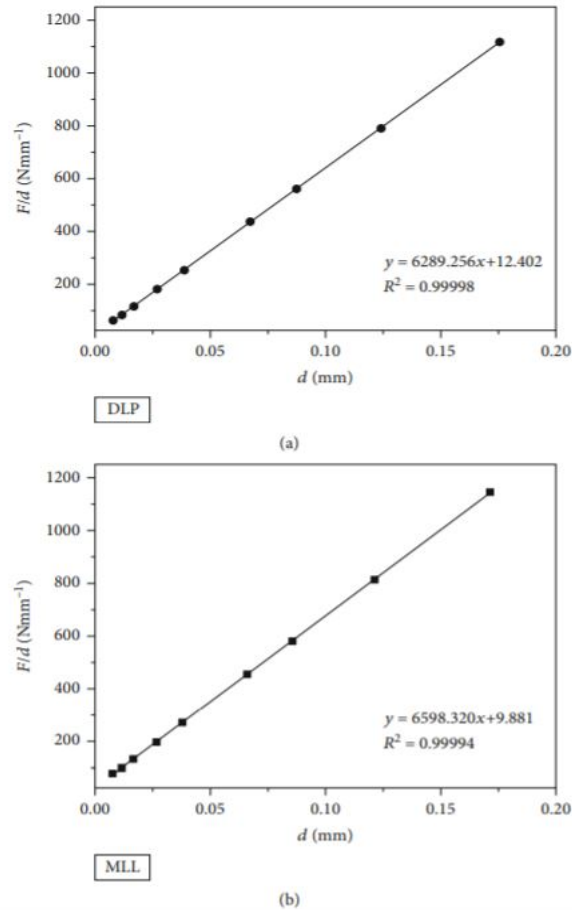
Εικόνα 33. Μικρογραφία από μικροσκόπιο SEM της επιφάνειας της ζιρκονία που παράχθηκε με μέθοδο Milling



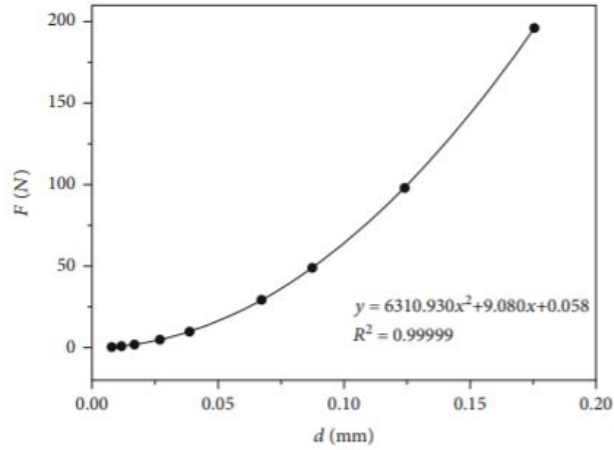
[54]

Εικόνα 34. Διαγράμματα XRD για τις δύο ομάδες δισκιδίων

Ακόμη, υπολογίστηκε η σκληρότητα, που βασίζεται στο μοντέλο PSR (Proportional Specimen Resistance), και δόθηκαν τα εξής αποτελέσματα όπως φαίνονται στον Πίνακα 8, η πραγματική σκληρότητα για την ομάδα DLP να είναι 1189 HV και 1248 HV για τη μέθοδο MILL. Σύμφωνα με το μοντέλο MPSR (Modified Proportional Specimen Resistance) η σκληρότητα υπολογίστηκε αντίστοιχα 1193 HV και 1261 HV αντίστοιχα. [54]

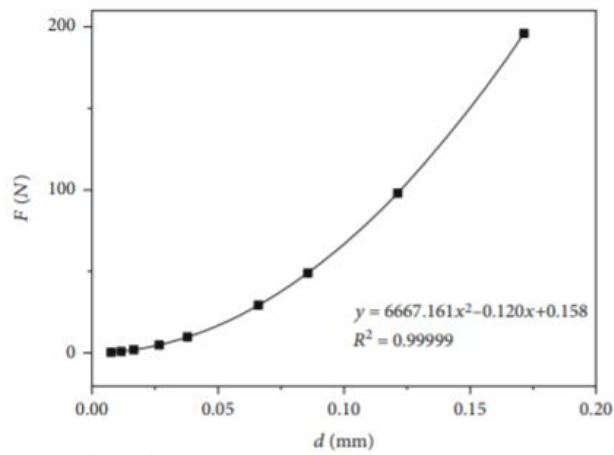


Εικόνα 35. Καμπύλες F/d συναρτήσει της d για το μοντέλο PSR (a) DLP ομάδα (b) Mill ομάδα



DLP

(a)



MILL

(b)

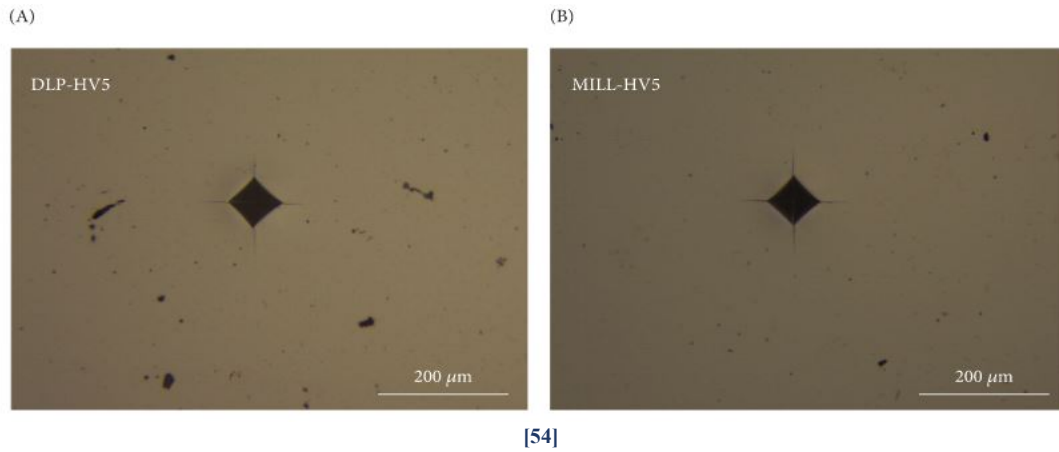
Εικόνα 36. Καμπύλες F/d συναρτήσει της d για το μοντέλο MPSR (a) DLP ομάδα (b) Mill ομάδα

Πίνακας 17. Σκληρότητα Vickers για τις δύο ομάδες

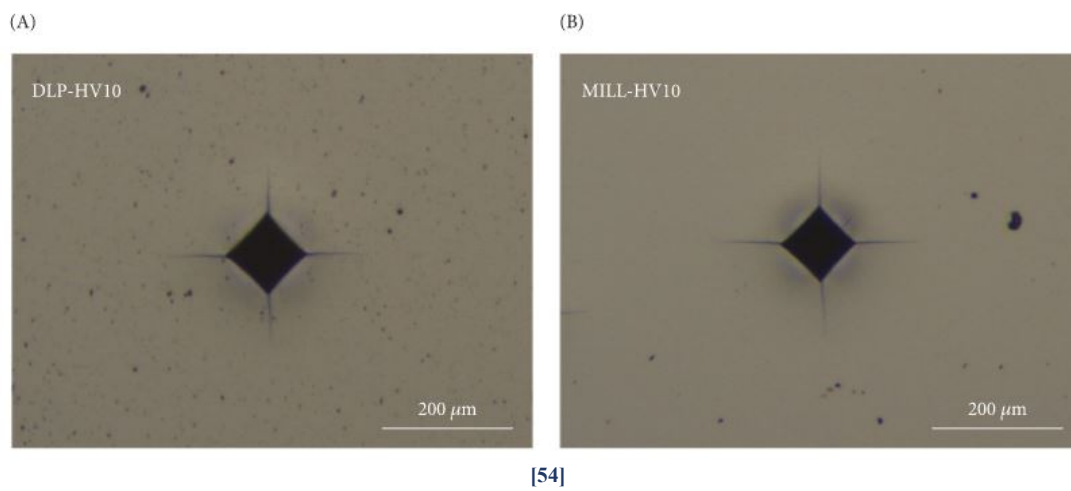
Group	PSR (HV)	MPSR (HV)
DLP	1189	1193
MILL	1248	1261

[54]

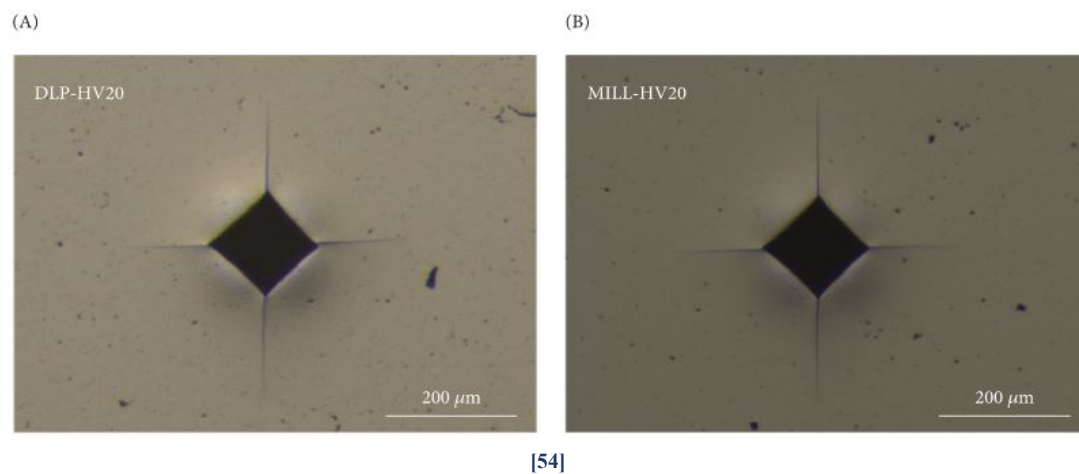
Επίσης, η δυσθραυστότητα, υπολογίστηκε έπειτα από δοκιμές υπό φορτίο 49.03 N, 98.07 N και 196.1 N. Η διαφορά στις τιμές που υπολογίστηκε μπορεί να οφείλεται στη χρήση διαφορετικών εμπειρικών τύπων. [54]



Εικόνα 37. Αποτύπωμα υπό φορτίο 49.03 N



Εικόνα 38. Αποτύπωμα υπό φορτίο 98.07 N



Εικόνα 39. Αποτύπωμα υπό φορτίο 196.1 N

Παρατηρήθηκε πως υπό φορτίο 49.03 N τα αποτυπώματα ήταν τύπου Palmqvist, ενώ κάποια από αυτά δεν μπορούσαν να παρατηρηθούν ξεκάθαρα, υπό φορτίο 98.07 N οι ρωγμές ήταν τύπου Palmqvist ή τύπου radial-median, και υπό φορτίο 196.1 N, ήταν τύπου radial-median ξεκάθαρα παρατηρήσιμες. ^[54]

Σύμφωνα με την παραπάνω έρευνα, οι ερευνητές καταλήγουν πως δεν παρατηρούνται μεγάλες διαφορές στη σκληρότητα ανάμεσα στις δύο ομάδες δισκιδίων. Όσον αφορά την σκληρότητα Vickers, εξαρτάται σημαντικά από το πορώδες και το μέγεθος των πόρων, αφού μειώνοντας το πορώδες και το μέγεθος των πόρων η σκληρότητα μειώνεται σταδιακά. Από εικόνες στο μικροσκόπιο SEM, παρατηρούν πως οι πόροι στην ομάδα DLP έχουν διαφορετικά μεγέθη και σχήματα, ενώ συσσωματώματα με όμοια μορφή παρατηρούνται στην ομάδα MILL. Οι πόροι στη μέθοδο DLP σχηματίζονται εξαιτίας του coating όταν η περιεκτικότητα σε στερεά του πολφού είναι πολύ υψηλή, κάτι που οδηγεί και σε πολύ υψηλό ιξώδες και ο σχηματισμός των συσσωματωμάτων οφείλεται κυρίως στην μη σωστή διασπορά της κόλλας. Παρόλο που και οι δύο ομάδες δειγμάτων έχουν παρόμοια πυκνότητα, το γεγονός ότι στην ομάδα DLP υπάρχουν πόροι που έχουν συγκεντρωθεί κοντά στην επιφάνεια και στην ομάδα MILL οι πόροι είναι διασκορπισμένοι σε όλο τον όγκο μαρτυρά τις ελάχιστα μειωμένες τιμές σε σκληρότητα Vickers για την ομάδα DLP (μεγάλοι σε μέγεθος πόροι στην επιφάνεια).

Συμπέρασμα

Συμπερασματικά, η κατασκευασμένη με τη μέθοδο DLP ζirkονία έχει κατά 5% μικρότερη τιμή πραγματικής σκληρότητα από την MILL, δεν υπάρχει μεγάλη διαφορά μεταξύ των τιμών της δυσθραυστότητας της ζirkονίας των δύο ομάδων, μιας και η μικροδομή που παρατηρείται είναι αρκετά παρόμοια. Άρα, η ζirkονία με τα ανωτέρω χαρακτηριστικά θα μπορούσε να αντικαταστήσει την υπάρχουσα τεχνική milling, και να φέρει αρκετά ικανοποιητικά αποτελέσματα, και ταυτόχρονα επιδέχεται σαν διαδικασία σημαντικές βελτιώσεις. ^[54]

5.3 Τρισδιάστατη εκτύπωση κεραμικού εμφυτεύματος δοντιού ζιρκονίας

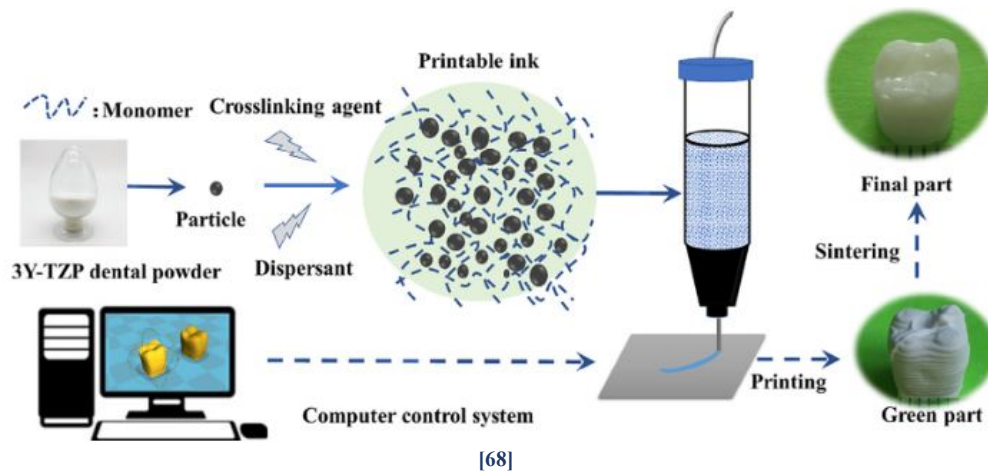
Η συγκεκριμένη έρευνα έγινε με σκοπό την παραγωγή κεραμικού δοντιού με τη βοήθεια της μεθόδου Τρισδιάστατης Εκτύπωσης Ψεκασμού Μελάνης (3D Inkjet Printing). Κατά τη μέθοδο αυτή ένα σταθερό κεραμικό αιώρημα, αντλείται και αποτίθεται με τη μορφή σταγονιδίων μέσω ενός ακροφυσίου πάνω στο υπόστρωμα του εκτυπωτή. Ο πολφός που παράχθηκε αποτελούνταν από ζιρκονία και διαλύτη με βάση το νερό με όγκο της στερεάς φάσης 55 vol%, το οποίο χρησιμοποιήθηκε ως το μελάνι για της εκτύπωσης.

Προετοιμασία αιωρήματος

Αρχικά, όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 28), χρησιμοποιήθηκε το μονομερές ακρυλαμίδιο και ως παράγοντας crosslinking για τον πολυμερισμό (διασυνδεδετικό μέσο) χρησιμοποιήθηκε η ένωση N,N'- μεθυλενοδισακρυλαμίδιο με αναλογία μάζας 17:1 και προστέθηκαν σε απιονισμένο νερό. Έπειτα, προστέθηκε 3.0 wt% κιτρικό αμμώνιο ως διασπορέας του αιωρήματος. Στη συνέχεια ακολούθησε η προσθήκη των κόκκων 3Y-TZP ζιρκονίας μεγέθους 0.5 μm. Τα οργανικά μονομερή πολυμερίστηκαν σε μία δομή τρισδιάστατη, τα οποία λειτούργησαν ως coating για την σκόνη. Σε αυτό το σημείο το κλάσμα όγκου σε στερεά του μελανιού ήταν 55 vol %, και το ιξώδες ελέγχθηκε με ένα περιστρεφόμενο ιξωδόμετρο (Brookfield LYDV-S). [68]

Εκτύπωση

Στο τέλος της εκτύπωσης, τα ωμά δείγματα υπέστησαν ξήρανση στους 80° C για 12 ώρες, στη συνέχεια διεργασία debinding ώστε να απομακρυνθεί η συνδεδετική ύλη για 1 ώρα στους 400° C, και πυροσυσσωμάτωση για 4 ώρες στους 1500° C. Έπειτα η επιφάνεια θραύσης χαρακτηρίστηκε με τη βοήθεια ενός μικροσκοπίου SEM, Zeiss EVO18. Η πυκνότητα του πυροσυσσωματωμένου υλικού χαρακτηρίστηκε από τη μέθοδο του Αρχιμήδη, και η σκληρότητα μετρήθηκε κατά Vickers με το μηχάνημα Leica VHMT-103. Η αντοχή σε κάμψη του αντικειμένου προσδιορίστηκε με τη βοήθεια δοκιμής 3 σημείων με το μηχάνημα Instron CMT 4305. [68]

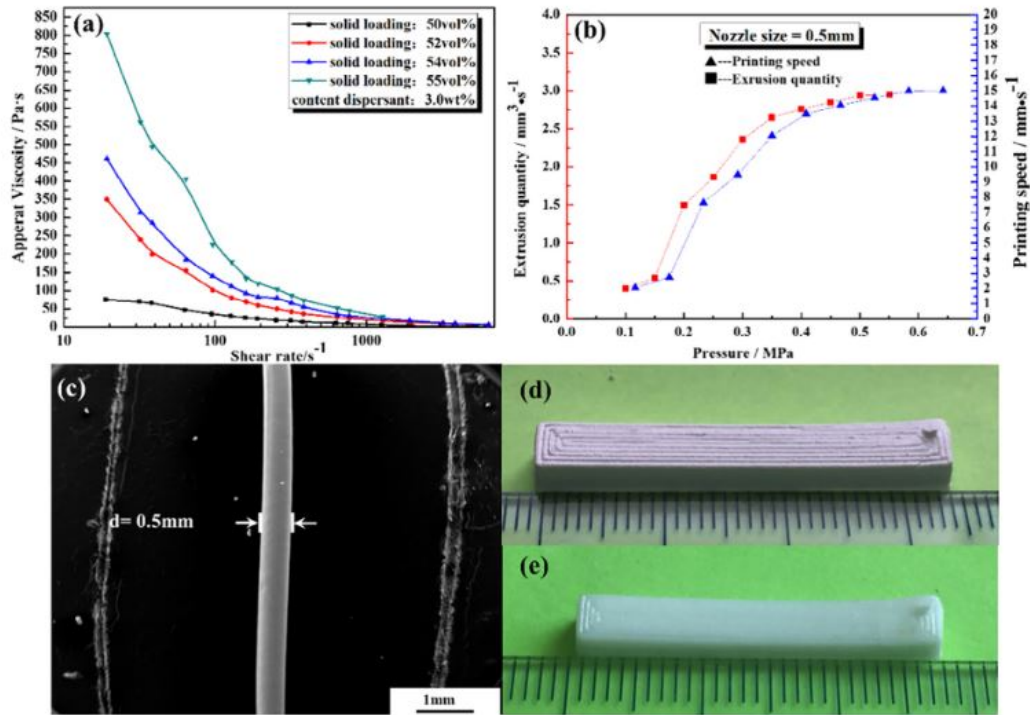


Σχήμα 28. Σχηματικό διάγραμμα της τρισδιάστατης εκτύπωσης προς παρασκευή δοντιού

Οι ερευνητές υπολόγισαν το φαινόμενο ιξώδες της μελάνης για διαφορετικά φορτία στερεού, σε συνάρτηση με τη διατμητική τάση. Το ιξώδες, σύμφωνα με τους Y. Shi et al., μειώνεται όσο αυξάνεται η διατμητική τάση διότι παρατηρείται σταδιακή αραιώση του μελανιού όσο αυξάνεται η διατμητική τάση που ασκείται, γνωστό ως συμπεριφορά shear-thinning behavior. Το μέγιστο φορτίο σε στερεό που θα ήταν κατάλληλο για να μπορεί να επιτύχει η εκτύπωση ορίστηκε ως το 55 vol%, διότι σε μεγαλύτερο ποσοστό παρατηρούνταν καθίζηση που δεν επέτρεπε την ομαλή εξέλιξη της εκτύπωσης. [68]

Στο γράφημα (Εικόνα 40.b) οι ερευνητές παρουσιάζουν τη σχέση ανάμεσα στην πίεση εξώθησης και στην ταχύτητα εκτύπωσης. Σε περίπτωση που η πίεση κατά την εξώθηση ξεπερνούσε την τιμή 0.4 MPa, η ποσότητα που εξωθούνταν δεν αυξανόταν κατά την αύξηση της πίεσης εξώθησης και η μέγιστη ταχύτητα εκτύπωσης ήταν περίπου 15 mm /s. Σε αυτή τη περίπτωση η τριβή ανάμεσα στη μελάνη και στο ακροφύσιο ήταν αρκετά μεγάλη για να αποτρέψει τον αποχωρισμό. Οπότε, ιδανική ταχύτητα θεωρήθηκε στα 15 mm /s. [68]

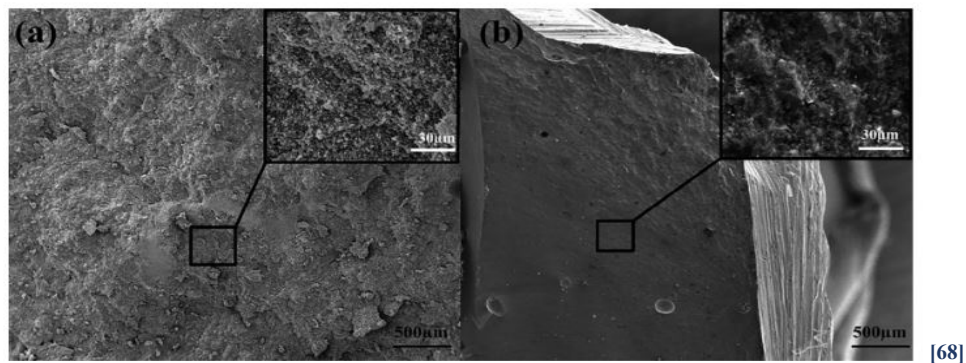
Το ακροφύσιο εκτύπωσης που χρησιμοποιήθηκε είχε διάμετρο 0.5 mm και στην Εικόνα 40 c παρουσιάζεται η εικόνα από το μικροσκόπιο SEM που δείχνει το νήμα εκτύπωσης το οποίο δεν έχει υποστεί κάποια παραμόρφωση υπό αυτές τις συνθήκες. Στην Εικόνα 40 d δεν παρατηρείται, όπως οι ερευνητές διαπίστωσαν, κάποια παραμόρφωση στο δείγμα πριν και μετά τη διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης. Η συρρίκνωση που παρατήρησαν μετά την πυροσυσσωμάτωση ήταν ομοιόμορφη και ήταν της τάξης του 14.7%. [68]



[68]

Εικόνα 40. α) Ιξώδες της μελάνης για διαφορετικά στερεά φορτία και διαφορετικές διαμητρικές τάσεις β) Σχέση πίεσης, ποσότητας εξώθησης και ταχύτητας εκτύπωσης γ) μορφολογία SEM του εκτυπώμενου νήματος δ) το ωμό κυβοειδές δείγμα ε) το πυροσυσσωματωμένο κυβοειδές δείγμα

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές για την αξιολόγηση των μηχανικών ιδιοτήτων των παραγόμενων αντικειμένων. Αρχικά, όπως φαίνεται από την Εικόνα 41, στην επιφάνεια θραύσης, παρατήρησαν πολλές λεπτές ρωγμές σε κατεύθυνση κάθετα της διατομής το οποίο μαρτυρά την πιθανή ανάγκη για βελτίωση της σύνδεσης μεταξύ των στρωμάτων του ωμού σώματος. Στην Εικόνα 42 που αναπαριστά το υλικό έπειτα από τη πυροσυσσωμάτωση, τα κενά και οι ρωγμές δεν υπάρχουν πλέον. Ακόμη, παρατήρησαν την απώλεια πλαστικής παραμόρφωσης του δοντιού αναφέροντας πως ανήκει στην κατηγορία των υλικών που θραύονται ψαθυρά. [68]



[68]

Εικόνα 41. Επιφάνεια θραύσης α) στο ωμό δείγμα β) στο δείγμα έπειτα από τη πυροσυσσωμάτωση

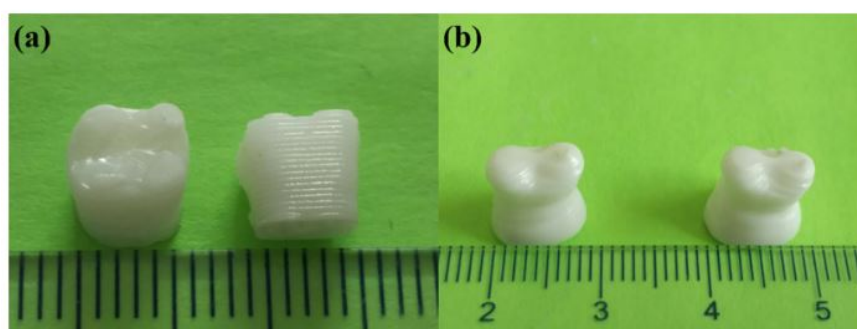
Οι μηχανικές ιδιότητες παρουσιάζονται στο παρακάτω πίνακα (Πίνακας 17). Η πυκνότητα των δειγμάτων από τρισδιάστατη εκτύπωση ανέρχεται στο 98.5%, δηλαδή χαμηλότερη από το προετοιμασμένο δείγμα που δημιουργήθηκε από ισοστατική συμπίεση εν ψυχρώ (cold isostatic pressing) και 2 φορές πυροσυσσωματωμένο, αλλά και από αυτό που δημιουργήθηκε μέσω ισοστατικής συμπίεσης εν θερμώ (hot isostatic pressing). Η σκληρότητα του τρισδιάστατα εκτυπωμένου δείγματος παρατηρείται υψηλότερη από τα υπόλοιπα, με τιμή 14.4 +/- 0.1 GPa. Η μέση τιμή TRS κατά την εγκάρσια ρήξη του δείγματος ήταν 520 MPa, η οποία είναι μικρότερη σε σχέση με άλλα δείγματα, όμως μεγαλύτερη από το standard πρότυπο ISO13356:2015(E). Η χαμηλή τιμή αυτή αποδίδεται από τους ερευνητές στο γεγονός της ύπαρξης κενών και ελαττωμάτων πριν από τη πυροσυσσωμάτωση, εξαιτίας της μη ορθής τοποθέτησης των στρωμάτων κατά την εκτύπωση, και ως αποτέλεσμα εφόσον μετά τη πυροσυσσωμάτωση τα σφάλματα αυτά έμειναν στο υλικό, οδήγησαν στη ψαθυρή θραύση και στη διάδοση ρωγμών κατά τη δοκιμή TRS. [68]

Πίνακας 18. Μηχανικές ιδιότητες κεραμικών δοντιών που κατασκευάστηκαν από διάφορες 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

[68]

Η παραπάνω έρευνα έφερε θετικά αποτελέσματα, αφού σύμφωνα με τους ερευνητές η μέθοδος 3D inkjet printing μπορεί να παράγει υλικά με τιμές μηχανικών ιδιοτήτων που βρίσκονται στα επιτρεπτά όρια των standard ISO 13356:2015 (E). [68]

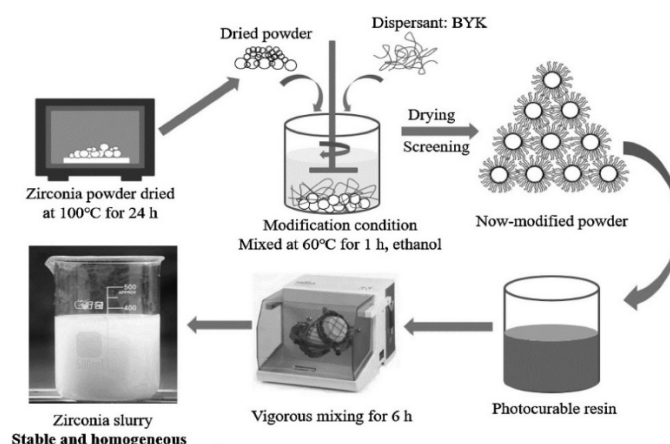


[68]

Εικόνα 42. Εικόνα τελικών παραγόμενων δοντιών ζιρκονίας

5.4 Τρισδιάστατη εκτύπωση ζirkονίας με τη μέθοδο digital light processing

Η μέθοδος της τρισδιάστατης εκτύπωσης DLP αποτελεί μέθοδο εκτύπωσης μέσω πολυμερισμού, για επίτευξη κατασκευής αντικειμένων με περίπλοκη γεωμετρία και καλό τελικό φινίρισμα. Τα απαραίτητα χαρακτηριστικά του πολφού για να εξασφαλιστούν καλές ιδιότητες στο τελικό προϊόν είναι το χαμηλό ιξώδες, η ομοιογένεια και η υψηλή περιεκτικότητα σε στερεά. Αρχικά, στη συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία οι ερευνητές χρησιμοποίησαν ζirkονία (Y-TZP) 3 mol%, $D_{50}=200$ nm, 1,6- διακρυλική εξανεδιόλη (HDDA), διακρυλική πολυαιθυλενογλυκόλη (PEGDA) και ως φωτοεκκινήτη για επίτευξη της στερεοποίησης του τελικού προϊόντος με UV διφαινολιο(2, 4, 6-τριμεθυλοβενζολ) φωσφινικό οξείδιο (TPO). Ως διασπορέας χρησιμοποιήθηκε το DISPER-BYK που αποτελεί διάλυμα άλατος πολυκαρβοξυλικού οξέος του αλκυλαμμωνίου με χαμηλό μοριακό βάρος. [69]



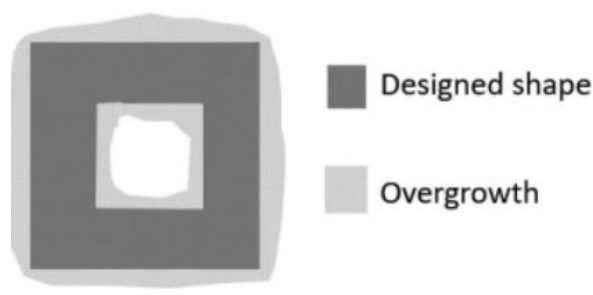
Σχήμα 29. Σχηματική αναπαράσταση της προετοιμασίας της κόλλης και του πολφού

Στο Σχήμα 29 παρουσιάζεται η προετοιμασία του πολφού της συγκεκριμένης έρευνας. Η θερμοκρασία ξήρανσης ήταν 100° C για 24 ώρες. Έπειτα, προστέθηκε ο διασπορέας DISPERBYK ο οποίος διαλύθηκε σε διάλυμα αιθανόλης στους 60° C για μία ώρα. Στη συνέχεια, ακολούθησε η παρασκευή της φωτοσκληρυνόμενης ρητίνης, με παραγωγή ενός μείγματος 70 ml HDDA, 30 ml PEGDA, 1g TPO. [69]

Κατά την τρισδιάστατη εκτύπωση με μέθοδο DLP απαιτήθηκε η χρήση UV ακτινοβολίας μήκους κύματος 405 nm και έτσι έγινε παραγωγή υλικού στρώματος ελάχιστου πάχους 10 μm. Μετά το πέρας της εκτύπωσης ακολούθησε καθαρισμός με διάλυμα 50 ml HDDA και 50 ml αιθανόλης για να αφαιρεθούν υπολείμματα του πολφού. [69]

Μελετήθηκαν 5 αιωρήματα με περιεκτικότητα σε στερεά 48–58 vol%. Η ρεολογική συμπεριφορά του πολφού μετρήθηκε ανάλογα με τη ποσότητα του διασπορέα που περιείχε (1, 2, 3, 4, 5, 8 wt.% DISPERBYK) και οι ερευνητές μέτρησαν για κάθε τιμή τις ρεολογικές ιδιότητες. Χρησιμοποίησαν ένα ψηφιακό περιστρεφόμενο ιξωδόμετρο (NDJ-1D, Brookfield) και ένα ροόμετρο (TA Instruments).

Η ζirkονία που υπάρχει στον πολφό οδηγεί σε σκέδαση του φωτός εξαιτίας της μεγάλης διαφοράς του δείκτη διάθλασής της με αυτόν της φωτοσκληρυνόμενης ρητίνης, το οποίο επηρεάζει την αποτελεσματικότητα της εκτύπωσης. Για να αποφευχθεί κάποια υπερμεγέθυνση εξαιτίας της σκέδασης του φωτός, όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα απαιτείται προσοχή στον τρόπο έκθεσης της ακτινοβολίας. Σύμφωνα με τον ορισμό του Gerald,^[77] παρουσιάζεται με την σκούρα γκρι η περιοχή που έχει σχεδιαστεί, με ανοιχτό γκρι η επιπρόσθετη περιοχή που βρίσκεται εκτεθειμένη. Στο συγκεκριμένο πείραμα οι ερευνητές έχοντας ως στόχο τον προσδιορισμό της υπερανάπτυξης αυτής πραγματοποίησαν 3 δοκιμές, όπως φαίνεται στον Πίνακα 18. Η ακρίβεια της εκτύπωσης προσδιορίστηκε με τη βοήθεια μικροσκοπίου SEM (Jeol 6060, Oxford Instruments). Μια σειρά από ωμά ενός στρώματος δοκίμια καθαρίστηκαν με αιθανόλη στο λουτρό υπερήχων (RK31 Sonorex ultrasonic bath, Bandelin Electronic GmbH & Co. KG).^[69]



[69]

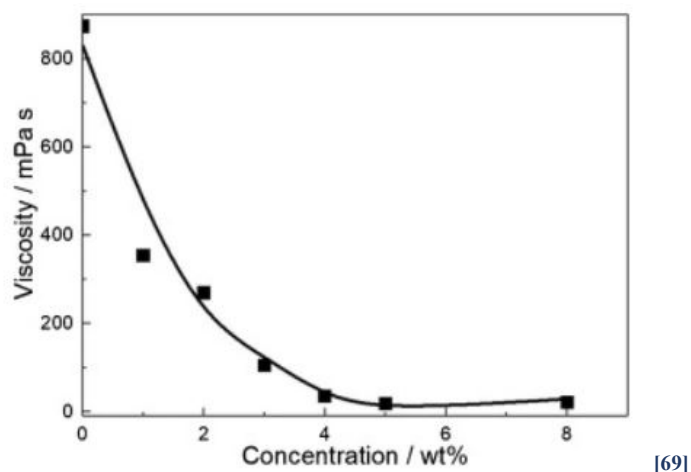
Εικόνα 43. Υπερμεγέθυνση ενός δείγματος εξαιτίας της σκέδασης του φωτός

Πίνακας 19. Πίνακας παραμέτρων έκθεσης που χρησιμοποιήθηκαν για τον έλεγχο της υπερανάπτυξης

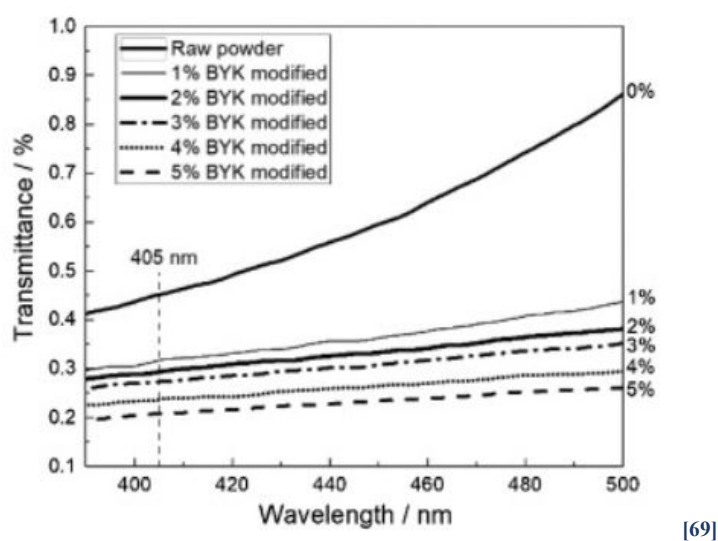
Experiment	Exposure intensity $I / \text{mW cm}^{-2}$	Exposure time t / s	Total exposure dose $E / \text{mJ cm}^{-2}$
A & A1	15	2	30
B & B1	15	1.5	22.5
C & C1	15	1	15

[69]

Οι ερευνητές με τη βοήθεια της γραφικής παράστασης που σχεδίασαν για το ιξώδες του πολφού συναρτήσε της συγκέντρωσης διασπορέα (για σταθερή διατμητική τάση 46.5 s^{-1}), συμπέραναν πως η ιδανικότερη ποσότητα διασπορέα ώστε να μείνει το ιξώδες σε χαμηλά επίπεδα είναι το 5 wt.%. Επίσης, σχεδιάστηκε και το φάσμα της UV-Vis ακτινοβολίας των πολφών της ζιρκονίας με διαφορετικές ποσότητες διασπορέα και η καμπύλη της ικανότητας διάδοσης σε μήκος κύματος 405 nm. Η ικανότητα διάδοσης χαρακτηρίζεται από πτωτική τάση για συγκεντρώσεις διασπορέα που αυξάνονται από 0-5 wt.%, κάτι που επίσης μαρτυρά την καλή διασπορά της ζιρκονίας στον πολφό. Για αύξηση της συγκέντρωσης του διασπορέα σε τιμές πάνω από το 5 wt.%, υπάρχει μικρή αύξηση στη τιμή του ιξώδους, άρα και δυσκολία στη διασπορά της κόνεως στο αιώρημα. Παρατηρήθηκαν ρωγμές στα δείγματα που παρασκευάστηκαν, οι οποίες ήταν περισσότερες σε αριθμό όσο μικρότερος ήταν ο όγκος της ζιρκονίας. [69]

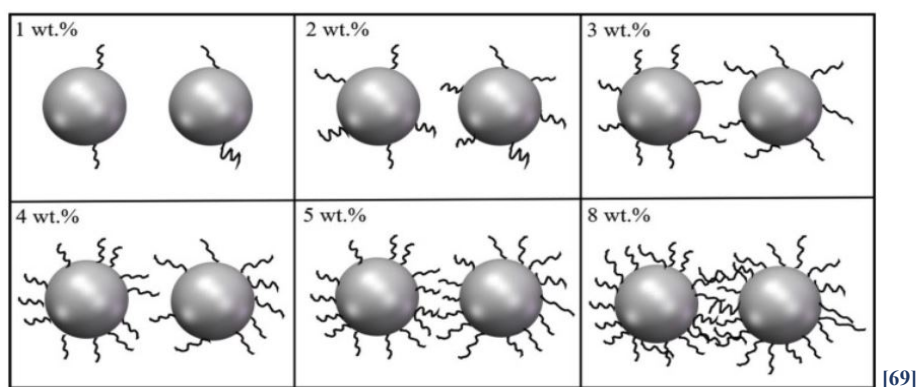


Εικόνα 44. Ιξώδες συναρτήσε της συγκέντρωσης του διασπορέα



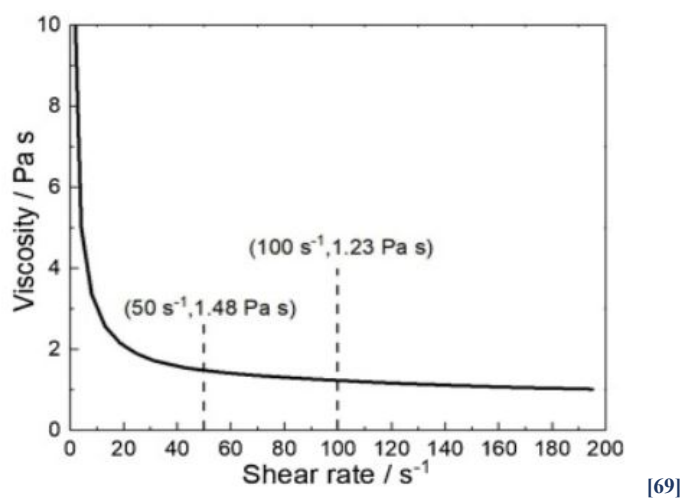
Εικόνα 45 Φάσμα UV-Vis του πολφού ζιρκονίας και η ικανότητα διάδοσης για μήκος κύματος 405 nm

Σύμφωνα με τις δυνάμεις Van der Waals, σε χαμηλά επίπεδα συγκέντρωσης τα σωματίδια τείνουν να συσσωματώνονται, έτσι στη συγκεκριμένη περίπτωση είχε ως αποτέλεσμα ο πολφός να έχει υψηλό ιξώδες. Όταν η ποσότητα του διασπορέα αυξάνεται στο 5 wt.% καλύπτει την επιφάνεια της ζirkονίας και πραγματοποιείται στερεοχημική παρεμπόδιση, προσδίδοντας ομοιογένεια και σταθερότητα στο πολφό. Αφού επιτευχθεί κορεσμός, τα πλεονάζοντα σωματίδια του διασπορέα δημιουργούν κροκίδωση δυσχεραίνοντας τη σταθερότητα του πολφού και σταδιακά αυξάνουν το ιξώδες. [69]



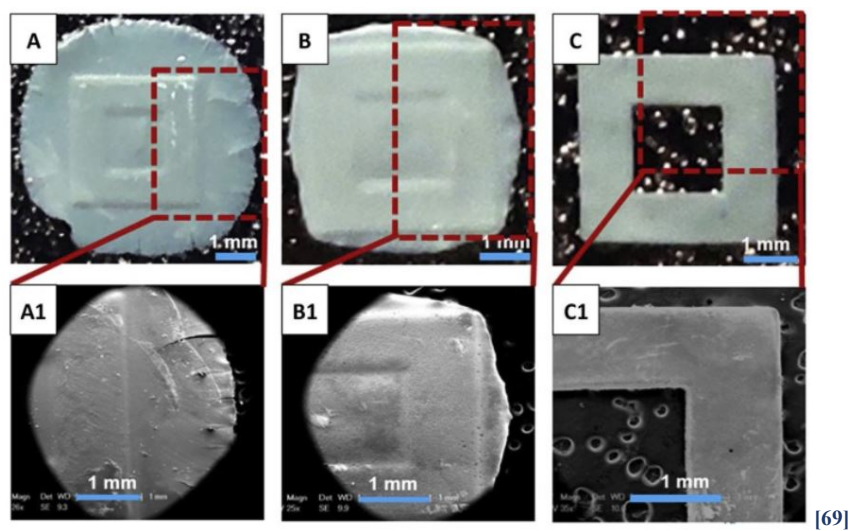
Εικόνα 46. Αναπαράσταση του μηχανισμού διασποράς για συγκεντρώσεις διασπορέα 1 wt.% - 8wt.%

Στον πολφό ζirkονίας 83 wt.% που δημιουργήθηκε με ποσότητα 5 wt.% DISPERBYK και φωτοσκληρυνόμενης ρητίνης οι ερευνητές σχεδίασαν την καμπύλη ιξώδους σε συνάρτηση του ρυθμού διάτμησης. Για ρυθμό διάτμησης με τιμές 50 και 100 s⁻¹ το ιξώδες βρέθηκε 1.48 Pa·s και 1.23 Pa·s αντίστοιχα. Ο πολφός χαρακτηρίζεται από συμπεριφορά αραιώσης όταν επιβάλλεται σε διατμητική τάση, ιδιότητα που είναι επιθυμητή για τη μέθοδο εκτύπωσης που έχει επιλεγεί. [69]



Εικόνα 47. Καμπύλη ιξώδους για πολφό ζirkονίας 83 wt.%

Τα αποτελέσματα της εκτύπωσης παρουσιάζονται στις παρακάτω εικόνες. Η μείωση της έκθεσης σε ακτινοβολία έχει ως αποτέλεσμα την μικρότερη υπερανάπτυξη διότι η ενέργεια που θα προκαλέσει τη σκέδαση είναι μικρότερη. Για αυτό το λόγο, βασιζόμενοι σε αυτά τα αποτελέσματα οι ερευνητές χρησιμοποίησαν 15 mJ cm^{-2} σε μεταγενέστερη διαδικασία εκτύπωσης, και αυτό οδήγησε σε curing depth $50 \mu\text{m}$ (5 φορές μεγαλύτερο από το πάχος του στρώματος), το οποίο αναμένεται να είναι αποδοτικό στη διασύνδεση των ενδιάμεσων στοιβάδων. [69]



Εικόνα 48. Εκτυπωμένα μοτίβα μιας στρώσης με μειούμενη έκθεση ακτινοβολίας, οι εικόνες A1, B1, C1 αποτελούν εστιασμένες περιοχές των εικόνων A, B, C αντίστοιχα

5.5 Καταλληλότητα τρισδιάστατα εκτυπωμένης ναοκρυσταλλικής ζirkονίας για οδοντιατρικές εφαρμογές

Η συγκεκριμένη έρευνα είχε ως στόχο τον προσδιορισμό της καταλληλότητας των μερών ναοκρυσταλλικής ζirkονίας για εφαρμογές στην οδοντιατρική, με σύγκριση δειγμάτων που παράχθηκαν με τη τεχνική προσθετικής κατασκευής robotcasting και δειγμάτων κατασκευασμένων μέσω παραδοσιακών αφαιρετικών μεθόδων κατασκευής. [70]

Οι σύγχρονες εφαρμογές παραγωγής οδοντιατρικών βοηθημάτων με πρώτη ύλη τη ζirkονία βασίζονται σε μεθόδους CAD/CAM. Οι αφαιρετικές μέθοδοι κατασκευής ουσιαστικά έχουν ως βάση την αφαίρεση υλικού από τη δομή ενός κεραμικού αντικειμένου. Όμως, υπάρχουν σημαντικοί περιορισμοί στο σχήμα και στη γεωμετρία

του αντικειμένου που θα παραχθεί, διότι δεν είναι δυνατή η απεικόνιση λεπτομερειών εξαιτίας των μεθόδων λειοτρίβησης που χρησιμοποιούνται. Ακόμη, οι συγκεκριμένες μέθοδοι έχουν ως συνέπεια την μεγάλη απώλεια υλικού πρώτης ύλης κατά στο τέλος της παραγωγής. Επίσης, ο χρόνος παραγωγής είναι ιδιαίτερα αυξημένος, έτσι και το κόστος κατασκευής. ¹⁷⁰¹

Οι προσθετικές μέθοδοι κατασκευής μπορούν να παράγουν αντικείμενα με μικρότερη κατανάλωση ενέργειας διότι έχουν λιγότερα στάδια παραγωγής, μειώνουν σημαντικά το κόστος κατασκευής του τελικού προϊόντος και είναι αποτελεσματικές επιτυγχάνοντας σημαντικές αισθητικές λεπτομέρειες στα αντικείμενα. Στις μεθόδους αυτές, μπορεί να γίνει παραγωγή αντικειμένου από σύνθετα υλικά, συνδυάζοντας διαφορετικά υλικά για βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες. ¹⁷⁰¹

Στην έρευνα που θα παρουσιαστεί χρησιμοποιήθηκε η κόνις της ζirkονίας Zrex (σταθεροποιημένη με ύττρια 3mol%) για την παραγωγή των δειγμάτων. Επίσης, ως πλαστικοποιητές και σταθεροποιητές χρησιμοποιήθηκαν οι εξής ενώσεις: το οργανικό σιρόπι καλαμποκιού (La Finestra SulCielo), d(-)-φρουκτόζη EPR Ph. Eur. και το Zusoplast C 92 (οργανική ένωση που δρα ως πλαστικοποιητής). Ως διασπορέας χρησιμοποιήθηκε η ένωση Dolapix CE 64 (ανιονικός πολυηλεκτρολύτης). Για τη πλύση των δοκιμίων χρησιμοποιήθηκε διάλυμα με Extran. Στην περίπτωση των δειγμάτων που παράχθηκαν με αφαιρετικές μεθόδους χρησιμοποιήθηκε Ice Zirkon Translucent από την Zirkonzahn. Με σμάλτο έγινε η επικάλυψη της ζirkονίας όπου απαιτούνταν (IPS e.max Ceram Glaze Paste 3 g). ¹⁷⁰¹

Χρησιμοποιήθηκαν φύματα μονίμων δοντιών και δημιουργήθηκε τεχνητός σιέλος με pH= 6.9-7.0 που χρησιμοποιήθηκε ως λιπαντικό για τα τεστ προσομοίωσης μάσησης. Ο σιέλος που παράχθηκε είχε την ακόλουθη σύσταση: Na₂S•9H₂O, 0.005 g/L, NaCl, 0.4 g/L, KCl, 0.4 g/L, NaH₂PO₄•2H₂O, 0.69 g/L, NH₂CONH₂, 1 g/L, Na₂HPO₄, 0.8 g/L, CaCl₂, 0.2 g/L. Χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό και κατά την κατασκευή της πάστας, αλλά και του τεχνητού σιέλου. ¹⁷⁰¹

Χρησιμοποιήθηκαν δύο μέθοδοι παρασκευής των δειγμάτων ζirkονίας, η μέθοδος προσθετικής (λειοτρίβηση) και η μέθοδος της αφαιρετικής κατασκευής (robocasting). Με λειοτρίβηση παρασκευάστηκαν δοκίμια έχοντας ως πρώτη ύλη τη ζirkονία και διαστάσεις 15×15×4mm³, ενώ για τις δοκιμές βιοσυμβατότητας παρασκευάστηκαν κύβοι 4×4×4 mm³. Έπειτα τα δείγματα καθαρίστηκαν με ξηρό συμπιεσμένο αέρα και

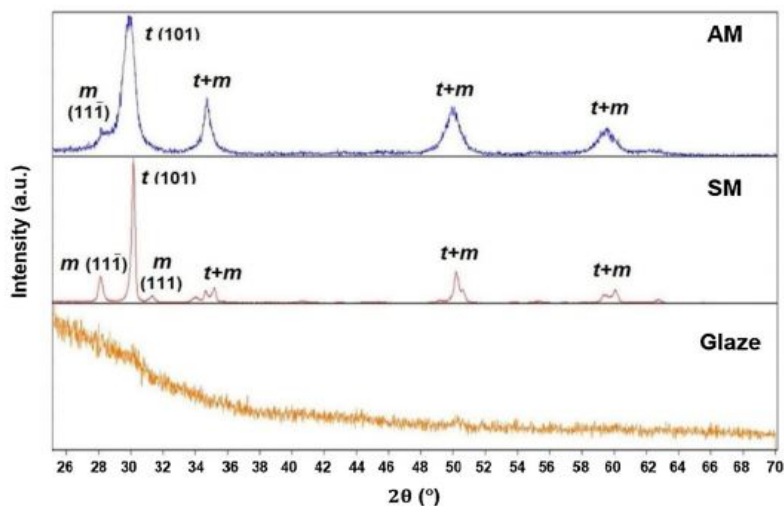
ακολούθησε η πυροσυσσωμάτωσή τους στους 1500° C για 3 ώρες και ψύξη για 3 ώρες.
[70]

Για τα δείγματα που παράχθηκαν με τη μέθοδο robocasting χρησιμοποιήθηκε μία πάστα με την εξής σύσταση: 350 g ZrO₂, 75.6 g νερού, 8.75 g σιρόπι καλαμποκιού, 10.5 g φρουκτόζης, 0.84 g Zusoplast C92 και 0.105 g Dolapix CE 64. Οι διαστάσεις των δοκιμίων που κατασκευάστηκαν ήταν 15×15×4 mm³, ενώ για τις δοκιμές βιοσυμβατότητας έγινε χρήση κύβων 4×4×4 mm³ και σχεδιάστηκαν μέσω του λογισμικού 123D Design software. Στη συνέχεια, αναπτύχθηκε ο κώδικας GCODE για να πραγματοποιηθεί η εκτύπωση στον εκτυπωτή. Οι παράμετροι εκτύπωσης ήταν η ταχύτητα 60 mm/s, πάχος στρώματος 0.2 mm.

Μετά το πέρας της εκτύπωσης ακολούθησε η ξήρανση των δοκιμίων και η λείανση με χαρτί ώστε να απομακρυνθούν τα σημεία που προεξείχαν εξαιτίας της σταδιακής απόθεσης στρωμάτων. Τέλος, τα δείγματα πυροσυσσωματώθηκαν στα παρακάτω στάδια: προθέρμανση μέχρι τους 400 °C με βήμα αύξησης της θερμοκρασίας ≈0.6 °C/min, στη συνέχεια 1 ώρα θέρμανση στους 400 °C για απομάκρυνση των ουσιών που χρησιμοποιήθηκαν για τη διασύνδεση κατά την προετοιμασία της σκόνης, έπειτα δεύτερο στάδιο έψησης μέχρι τους 1500 °C με βήμα αύξησης θερμοκρασίας ≈0.9 °C/min και στάδιο σταθεροποίησης για 2 ώρες σε θερμοκρασία 1500 °C. Τέλος τα δοκίμια ψύχθηκαν με βήμα ≈5 °C/min για 2 ώρες. Μετά τη πυροσυσσωμάτωση τα δοκίμια στιλβώθηκαν με διαμαντόπαστα 3 μm ώστε να αποκτήσουν λεία επιφάνεια και παρόμοια μέση τραχύτητα επιφάνειας (Ra) με τα δοκίμια που παράχθηκαν με την αφαιρετική μέθοδο κατασκευής. Όλα τα δοκίμια υποβλήθηκαν σε πλύσιμο σε λουτρό υπερήχων με διάλυμα σε νερό 15% Extran και στη συνέχεια με απιονισμένο νερό για 10 min και ξηράθηκαν με αέριο άζωτο. Ένα μέρος των δοκιμίων, επίσης, υποβλήθηκε σε διαδικασία δημιουργίας κεραμικής επίστρωσης.^[70]

Έπειτα από παρατήρηση στο XRD, οι ερευνητές συμπέραναν πως παρατηρείται και για τις 2 ομάδες δειγμάτων παρόμοια μορφή περίθλασης, με τις κορυφές να μαρτυρούν την ύπαρξη τετραγωνικής και μονοκλινούς φάσης της ζirkονίας. Όμως, παρόλο που στα δοκίμια που παράχθηκαν με τη προσθετική μέθοδο η ύπαρξη της μονοκλινούς φάσης είναι σχετικά μικρή, στην περίπτωση αυτών που κατασκευάστηκαν με τη λειοτρίβηση το ποσοστό θεωρείται σημαντικό. Εφαρμόζοντας την εξίσωση Debye-Scherrer στις κορυφές των τετραγωνικών και μονοκλινών φάσεων υπολόγισαν το

μέγεθος των κρυσταλλιτών των δειγμάτων. Για τα δείγματα της προσθετικής κατασκευής το μέγεθος των τετραγωνικών ναοκρυστάλλων είναι 16nm, ενώ για τα δείγματα της αφαιρετικής κατασκευής το μέγεθος είναι μεταξύ 20-29nm. Αναφορικά με τα δείγματα που έχουν υποστεί επίστρωση στο περιθλασιόγραμμα φαίνεται χαρακτηριστικά η άμορφη δομή (Εικόνα 49).^[70]



[70]

Εικόνα 49. Φάσμα GIXRD περιθλασιόγραμμα για τα δείγματα ζirkονίας

Πίνακας 20. Εφαρμογή της εξίσωσης Debye-Scherrer στις κορυφές των δύο ομάδων δοκιμίων ζirkονίας

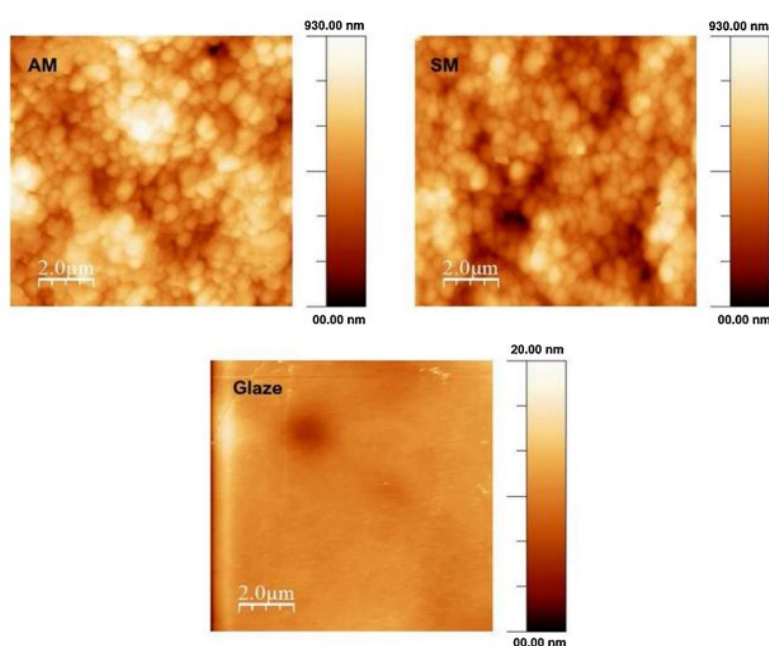
Table 1 – Application of the Debye-Scherrer equation to the zirconia peaks of AM and SM samples.					
Sample	Phase	2θ	cos (θ)	B (rad)	t (nm)
AM	Tetragonal	30	0.966	0.009	16
	Monoclinic	-	-	-	-
SM	Tetragonal	30	0.966	0.005	29
	Monoclinic	28	0.970	0.007	20

[70]

Από τις εικόνες AFM (Μικροσκοπία Ατομικών Δυνάμεων) και για τις δύο ομάδες δειγμάτων οι ερευνητές διαπίστωσαν κοκκώδη μορφολογία με μέγεθος κόκκου στο εύρος 500-700 nm. Στα δοκίμια με την επίστρωση φαίνεται να υπάρχει ομοιομορφία χωρίς να παρατηρούνται συγκεκριμένα χαρακτηριστικά.^[70]

Οι μικρογραφίες από το SEM έδειξαν την ύπαρξη πορώδους και στην επιφάνεια και στον εσωτερικού της μάζας του υλικού για τα δοκίμια της προσθετικής κατασκευής. Το μέσο μέγεθος των πόρων ήταν $31 \pm 8 \mu\text{m}$ με μέγιστο τα $50.3 \mu\text{m}$ στην επιφάνεια, ενώ για την υπόλοιπη μάζα $24 \pm 7 \mu\text{m}$ με μέγιστο τα $37.8 \mu\text{m}$. Το ποσοστό πορώδους

που παρατήρησαν για αυτά τα δείγματα ήταν 3.9% για την επιφάνεια και 1.2% για την συνολική μάζα. Αντιθέτως, στα δοκίμια της αφαιρετικής μεθόδου δεν παρατήρησαν πορώδες, όμως αυτή η διαφορά δεν είχε επίδραση στην πυκνότητα των 2 ομάδων δοκιμιών, αφού αυτή υπολογίστηκε παρόμοια και στους 2 τύπους (6 g/cm^3). Η προσθήκη της επίστρωσης πάχους $53\mu\text{m}$ είχε ως αποτέλεσμα και στις 2 ομάδες δειγμάτων την ομοιογενοποίηση της επιφάνειας.^[70] Αναφορικά με την διαβρεξιμότητα τα δείγματα της προσθετικής κατασκευής παρουσίασαν μικρότερη γωνία επαφής με το νερό από της άλλης ομάδας, με τα δοκίμια που είχαν επίστρωση να παρουσιάζουν τη χαμηλότερη γωνία από όλες τις κατηγορίες.^[70]



[70]

Εικόνα 50. Μικρογραφίες AFM για τις διάφορες ομάδες δειγμάτων ζirkονίας

Πίνακας 21. Ιδιότητες των δειγμάτων στις διαφορές ομάδες που παράχθηκαν

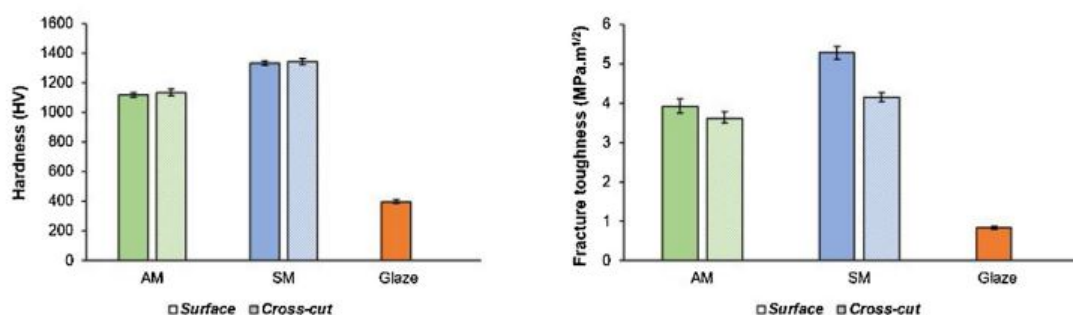
Table 2 – Resume of the properties of the zirconia samples produced by AM and SM and of the glaze.			
	AM	SM	Glaze
Average roughness - S_a (nm)	121 ± 5	126 ± 6	1.0 ± 0.1
Linear roughness - R_a (nm)	241 ± 16	243 ± 9	173 ± 17
Superficial porosity (%)	3.9 ± 1.7	0.10 ± 0.03	~ 0
Cross-cut porosity (%)	1.2 ± 0.1	~ 0	-
Density (g/cm^3)	5.9 ± 0.1	6.06 ± 0.02	2.05 ± 0.08
Water contact angle ($^\circ$)	54 ± 3	62 ± 2	33 ± 3
Phases	essentially tetragonal	tetragonal+monoclinic	amorphous
Nanocrystallites size ^a (nm)	16	20-29	-
Grain size (nm)	$\approx 500-700$	$\approx 500-700$	-

^a As presented in Table 1.

[70]

Σχετικά με τις δοκιμές σκληρότητας και δυσθραυστότητας που διεξάχθηκαν, οι τιμές σκληρότητας μεταξύ των δύο ομάδων δειγμάτων δεν διέφεραν σημαντικά, με αυτές

της προσθετικής κατασκευής να είναι ελαφρά χαμηλότερες. Αντιθέτως, στα δοκίμια με επίστρωση η σκληρότητα που υπολογίστηκε ήταν αρκετά χαμηλότερη. Όσον αφορά την δυσθραυστότητα, και στις δύο ομάδες οι τιμές είναι μικρότερες στην εγκάρσια τομή, από ότι στην επιφάνεια. Και πάλι για την ομάδα της προσθετικής κατασκευής η δυσθραυστότητα είναι μικρότερη από τα δείγματα που παράχθηκαν με λειοτρίβηση, ενώ για τα δοκίμια με επίστρωση είναι αρκετά χαμηλή. [70]



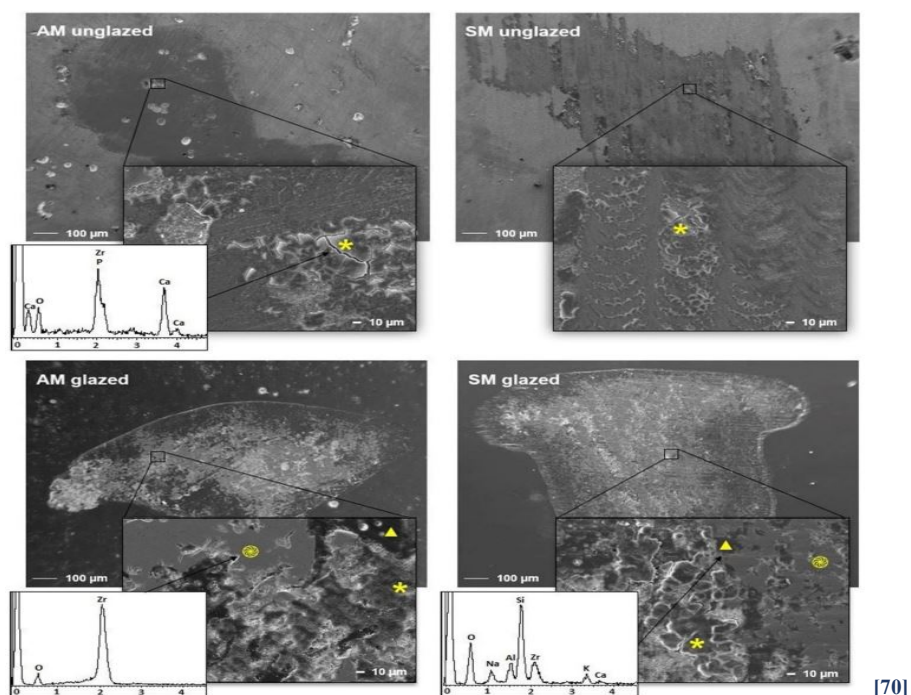
[70]

Εικόνα 51. Σκληρότητα επιφάνειας και εγκάρσια τομής, δυσθραυστότητα για τα δείγματα όλων των ομάδων

Στη συνέχεια, ερευνήθηκε και ο ρυθμός φθοράς (wear rate) των φυμάτων και των προσθετικών υλικών κατά τη προσομοίωση μάσησης. Διαπιστώθηκε πως ο ρυθμός φθοράς των φυμάτων που προκλήθηκε εξαιτίας των δοκιμίων της προσθετικής κατασκευής ήταν 3.4 φορές χαμηλότερος από αυτόν που προκλήθηκε εξαιτίας των δοκιμίων της ομάδας της αφαιρετικής κατασκευής. Αντίθετα, για τα δείγματα με επίστρωση και στις 2 ομάδες δειγμάτων παρατηρήθηκε αύξηση του ρυθμού φθοράς στα φύματα, αλλά μείωση στην μεταξύ τους διαφορά (ο ρυθμός φθοράς των φυμάτων εξαιτίας των κατασκευασμένων δοκιμίων με αφαιρετικές μεθόδους ήταν 1.6 φορές μεγαλύτερος από τα αντίστοιχα που παρήχθησαν με τεχνολογίες προσθετικής κατασκευής). [70]

Σύμφωνα με ανάλυση στο SEM, και για τις 2 ομάδες δοκιμίων, διαπιστώθηκε στα δείγματα πως για εκτεταμένες περιοχές αποκολλήθηκε και προσκολλήθηκε υλικό. Οι περιοχές αυτές ήταν πλούσιες σε Ca και P σύμφωνα με ανάλυση EDS εξαιτίας του φύματος του δοντιού. Όμως, οι ερευνητές παρατήρησαν ότι για τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν με τεχνικές προσθετικής κατασκευής το υλικό προσκολλήθηκε σε πόρους ενώ στα δοκίμια της αφαιρετικής παρασκευής το υλικό προσκολλήθηκε σε διάφορα σημεία της επιφάνειας. Όσον αφορά τα δοκίμια με επίστρωση, έπειτα από τη

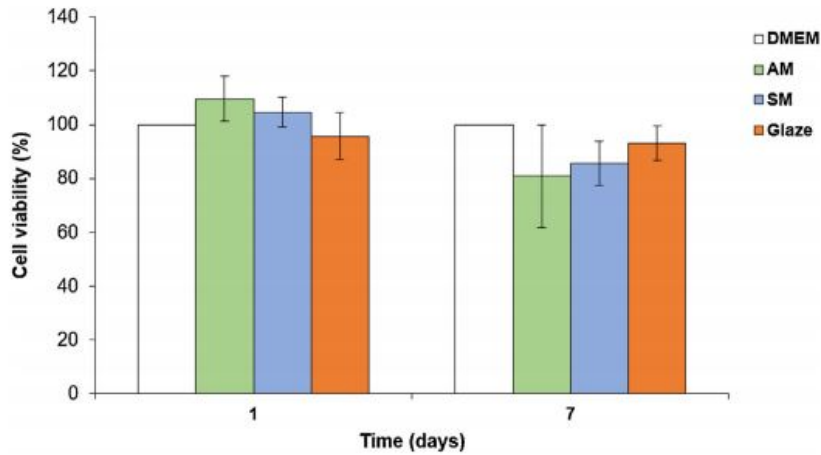
δοκιμή προσομοίωσης μάσησης ένα μέρος της επίστρωσής τους υπέστη φθορά, αφήνοντας την ζirkονία ακάλυπτη. [70]



Εικόνα 52. Μικρογραφίες SEM των δοκιμών μετά τη δοκιμή φθοράς

Η παρατήρηση μέσω ανάλυσης εικόνων SEM, οδήγησε τους ερευνητές στο συμπέρασμα ότι τα φύματα που ελέγχθηκαν κατά τη προσομοίωση μάσησης με προσθετικά υλικά παρασκευασμένα από προσθετικές τεχνολογίες υπέστησαν αποκολλήσεις και προσκολλήσεις στην επιφάνεια κυρίως Ca, P. Τα φύματα που δοκιμάστηκαν ενώπιον δοκιμών κατασκευασμένων από αφαιρετικές μεθόδους σύμφωνα με τους ερευνητές, παρουσίασαν μια ομαλή φθορά σε όλο το μέρος της επιφάνειάς τους. Στην περίπτωση της ομάδας των δειγμάτων με επίστρωση, και για τις δύο κατηγορίες παρατηρήθηκαν ρωγμές, αποκολλήση και προσκόλληση υλικού αλλά και της ίδιας της επίστρωσης.

Η τοξικότητα προς τα κύτταρα εξετάστηκε χωρίς να παρατηρηθούν σημαντικές διαφορές για τις διάφορες ομάδες. Τα δείγματα δεν έδειξαν τοξικότητα στους ινοβλάστες (σύμφωνα με το πρότυπο ISO 10993-5 guideline cytotoxic threshold), αφού στις δοκιμές η βιωσιμότητα των κυττάρων δεν έφτασε σε τιμές κάτω από το 70%. Η βιωσιμότητα των ινοβλαστών μειώθηκε ελάχιστα από το χρονικό διάστημα 1-7 ημερών αλλά η μείωση αυτή δεν είναι σημαντική. [70]



Εικόνα 53. Τοξικότητα στα κύτταρα των διαλυμάτων έκπλυσης από τα δείγματα των ομάδων

Συμπερασματικά με βάση την παραπάνω έρευνα και τα αποτελέσματα τα δείγματα ζirkονίας που παράχθηκαν με τη μέθοδο robotcasting είναι μη τοξικά και χαρακτηρίζονται από πορώδες. Η σκληρότητά τους και η δυσθραυστότητα τους είναι μικρότερη σε σχέση με αντικείμενα που παρασκευάζονται με τις συμβατικές μεθόδους αφαιρετικής κατασκευής. Τα υλικά αυτά είναι πιο υδρόφιλα αυτή η ιδιότητα μπορεί να οφείλεται στο πορώδες τους. Αναφορικά με τη φθορά προκαλούν μικρότερους ρυθμούς φθοράς στα φύματα δοντιών σε προσομοίωση μάσησης που ενδεχομένως οφείλεται σύμφωνα με τους ερευνητές στη χαμηλή τους σκληρότητα και στην υψηλή υδροφιλία. Τα δείγματα με επίστρωση (και για τις δύο ομάδες δοκιμίων) παρουσιάζουν δραματική αύξηση του ρυθμού φθοράς των φυμάτων, κάτι που μπορεί να αποβεί καταστρεπτικό σε κάποιες περιπτώσεις. Αυτό το γεγονός σύμφωνα με τους ερευνητές μπορεί να οφείλεται στην χαμηλή δυσθραυστότητα. Με περαιτέρω έρευνα θεωρείται πως θα μπορούσε να αποτελέσει εφαρμογή στον κλάδο της οδοντιατρικής. ^[70]

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

Στην εργασία αυτή μελετήθηκαν οι τεχνολογίες προσθετικής κατασκευής (κυριότερα οι μέθοδοι τρισδιάστατης εκτύπωσης) κεραμικών αντικειμένων με εφαρμογή στην οδοντιατρική. Οι προσθετικές τεχνικές κατασκευής αντικειμένων έχουν ευρεία εφαρμογή στον τομέα της ιατρικής και της οδοντιατρικής. Η ζirkονία ως κεραμικό υλικό με εξαιρετικές μηχανικές αντοχές και βιοσυμβατότητα έχει χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη για την παρασκευή οδοντιατρικών προσθετικών, και οι έρευνες δείχνουν αισιόδοξα αποτελέσματα από θέμα ιδιοτήτων (αντοχή σε φθορά/ υψηλή σκληρότητα) και από θέμα αισθητικής, διότι η ζirkονία παρουσιάζει σημαντική ομοιότητα με τα οστά, παραμένοντας αναλλοίωτη για μεγάλο χρονικό διάστημα. Οι κυριότερες μέθοδοι τρισδιάστατης εκτύπωσης που εφαρμόζονται στα κεραμικά υλικά είναι οι εξής: Digital Light Processing, Stereolithography, 3D Inkjet Printing.

Οι έρευνες/επιστημονικές μελέτες που αναλύθηκαν συνέκριναν τις παραδοσιακές τεχνικές παρασκευής οδοντιατρικών εμφυτευμάτων (όσον αφορά τις αντοχές και τη βιοσυμβατότητα) με τις τεχνολογίες τρισδιάστατης εκτύπωσης για την παραγωγή αντικειμένων για βιοϊατρικές εφαρμογές. Παρατηρήθηκαν παραπλήσιες ιδιότητες σε αρκετά από τα πειράματα, αλλά επιδέχονται βελτιώσεις ώστε τα παραγόμενα από τρισδιάστατη εκτύπωση προσθετικά μέρη να ξεπεράσουν τις μηχανικές αντοχές των τελευταίων που έχουν κατασκευαστεί με τη μέθοδο της λειοτρίβησης.

Η περαιτέρω διερεύνηση των παραμέτρων που αποτελούσαν τροχοπέδη στην βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων αυτών (όπως οι ιδιότητες του αιωρήματος, το πορώδες) μπορεί να φέρει ενθαρρυντικά αποτελέσματα στην εφαρμογή των μεθόδων τρισδιάστατης εκτύπωσης στον τομέα των βιοϊατρικών επιστημών. Η επίτευξη ενός αιωρήματος κεραμικής κόνεως με σταθερότητα, υψηλή περιεκτικότητα σε στερεά και χαμηλό ιξώδες μπορεί να φέρει ικανοποιητικά αποτελέσματα στις μηχανικές ιδιότητες και στις αντοχές του τελικού αντικειμένου. Οι παραπάνω ιδιότητες μπορούν να ρυθμιστούν με τη βοήθεια καταλλήλων αντιδραστηρίων όπως διασπορέων, συνδετών και πλαστικοποιητών. Ακόμη, η σωστή επιλογή μεθόδου αλλά και μηχανήματος τρισδιάστατης εκτύπωσης με σωστό έλεγχο των παραμέτρων εκτύπωσης πριν και κατά τη διάρκεια της εκτύπωσης (πάχος εκτυπωμένου στρώματος / διάμετρος ακροφυσίου, ρυθμός εξώθησης) μπορεί να βοηθήσει στην κατασκευή ιατρικών προσθετικών με τις επιθυμητές ιδιότητες.

Η πυροσυσσώματωση των κεραμικών αντικειμένων αντικειμένων κρίνεται μη αποτελεσματική μετά την εκτύπωση τους, και μέθοδοι όπως η Επιλεκτική Συσσώματωση με Λείζερ, δεν εφαρμόζονται ικανοποιητικά στα κεραμικά, εξαιτίας της υψηλής θερμοκρασίας πυροσυσσώματός της. Για αυτό το λόγο, περαιτέρω έρευνα πάνω στο στάδιο της πυροσυσσώματωσης θα οφελούσε στην επίλυση προβλημάτων που δημιουργούνται στην αντοχή του αντικειμένου. Τέλος, θα ήταν ορθό να μελετηθεί και η βελτίωση της επιφάνειας των τρισδιάστατα εκτυπωμένων αντικειμένων, που χαρακτηρίζεται από έντονη τραχύτητα, καθώς και να περιοριστεί η ποσότητα του υλικού που χρειάζεται να αφαιρεθεί από το αντικείμενο μετά την εκτύπωσή του.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Α. Τσετσέκου, *ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ ΜΑΘΗΜΑΤΟΣ 8^ο εξαμήνου Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών «ΚΕΡΑΜΙΚΑ»*, (Αθήνα 2006)
2. Α. Τσετσέκου *ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ ΜΑΘΗΜΑΤΟΣ 9^ο εξαμήνου Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών «ΠΥΡΙΜΑΧΑ»*, (Αθήνα 2007)
3. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/26503144/#:~:text=Ceramic%20nanoparticles%20are%20primarily%20made,heat%20resistance%20and%20chemical%20inertness> (πρόσβαση στις 21/02/21)
4. http://courseware.mech.ntua.gr/ml00001/mathimata/B1_Keramika_1.pdf
5. https://repository.kallipos.gr/bitstream/11419/4925/3/02_chapter_1.pdf
6. <https://www.history.com/topics/ancient-china/great-wall-of-china> (πρόσβαση στις 21/02/21)
7. W. David Kingery, H. K. Bowen, Donald R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd Edition
8. Agnieszka Opalinska , Iwona Malka, Wojciech Dzwolak, Tadeusz Chudoba, Adam Presz and Witold Lojkowski, *Size-dependent density of zirconia nanoparticles*, (2015)
9. <https://www.eirichusa.com/products/eirich/maxxmill-agitated-media-mill> (πρόσβαση στις 24/02/21)
10. <https://www.pharmapproach.com/vibration-mill/> (πρόσβαση στις 24/02/21)
11. ASM International Handbook Committee, *ASM Handbook, Volume 07 - Powder Metal Technologies and Applications*, (1998)
12. Dr. Alaa Aladdin, *Powder Compaction*, Ceramic Material Technology, (2013-2014)
13. William D. Callister, JR/ David G. Rethwisch, *Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών*, 9^η έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα
14. <https://kansu.tripod.com/me451/2.html> (πρόσβαση στις 25/02/21)
15. Mythili Prakasam, Sorina Valsan, Yiyang Lu, Felix Balima, *Nanostructured Pure and Doped Zirconia: Synthesis and Sintering for SOFC and Optical Applications*, (2018)
16. <https://www.mechanicatech.com/Plastics/continuousextrusion.html> (πρόσβαση στις 25/02/21)
17. <https://www.open.edu/openlearn/science-maths-technology/engineering-technology/manupedia/slip-casting> (πρόσβαση στις 25/02/21)

18. Marcela Petrica, Stan Chu Ilo, *Influence of different abrasive environments on the wear resistance of particle-reinforced coatings*, (2012)
19. http://www.rpimoulding.com/Capabilities/China_Mould_Company/China_Mold_Maker/Custom_Injection_Moulding.html (πρόσβαση στις 25/02/21)
20. <https://www.rsc.org/periodic-table/element/40/zirconium> (πρόσβαση στις 25/02/21)
21. Αναστασία Μανουσάκη- Ορφανούδη, *Ορυκτολογία, Συστηματική-Οπτική, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών Ε.Μ.Π.*, Αθήνα (2005)
22. <https://sites.google.com/site/concentrationofminerals/how-to-choose-a-method-for-the-separation-of-minerals/selection-of-methods-for-separating-of-silicates/zircon> (πρόσβαση στις 26/02/21)
23. <http://som.web.cmu.edu/structures/S088-zircon.html> (πρόσβαση στις 26/02/21)
24. http://courseware.mech.ntua.gr/ml00001/mathimata/B1_Keramika_1.pdf (πρόσβαση στις 26/02/21)
25. <https://www.dentalcompare.com/24992-CAD-CAM-Materials/33052-Lava-Plus-High-Translucency-Zirconia/> (πρόσβαση στις 27/02/21)
26. http://thinkblue.me/Pubs/PDFs/glass-infiltrated_zirconia.pdf (πρόσβαση στις 27/02/21)
27. https://www.researchgate.net/publication/319620024_Dental_Ceramics_for_Restoration_and_Metal_Veneering/figures?lo=1 (πρόσβαση στις 27/02/21)
28. <http://www.digident.gr/files/Zirkonia.pdf> (πρόσβαση στις 27/02/21)
29. <https://www.tannlegetidende.no/i/2019/1/d2e93> (πρόσβαση στις 27/02/21)
30. <https://divident.dental/en/zirconia-ceramic-crown/> (πρόσβαση στις 28/02/21)
31. <https://www.marineinsight.com/shipping-news/project-3d-printing-of-marine-spare-parts-launched/> (πρόσβαση στις 28/02/21)
32. <https://www.stratasys.com/materials/search/dental-materials> (πρόσβαση στις 28/02/21)
33. https://repository.kallipos.gr/pdfviewer/web/viewer.html?file=/bitstream/11419/4524/1/02_chapter_3.pdf (πρόσβαση στις 03/03/21)
34. Παππάς Ιορδάνης, *Τεχνολογίες Τρισδιάστατης εκτύπωσης στις κατασκευές του μηχανικού*, Σχολή Επιστημών & Τεχνολογίας- Διαχείριση Τεχνικών Έργων, Πάτρα (2018)
35. Μιχάκη Α. Ελένη, *Ερευνητική Μελέτων των Τεχνολογιών Προσθετικής Κατασκευής*, Τμήμα Μηχανικών Παραγωγής και Διοίκησης Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά (2019)
36. Wohlers Associates, Inc., *Wohlers Report* (2020)

37. <https://www.sirris.be/when-becomes-additive-manufacturing-profitable> (πρόσβαση στις 03/03/21)
38. <https://www.3dhubs.com/knowledge-base/> (πρόσβαση στις 03/03/21)
39. <http://www.ceti.gr/digitech/docs/monuments.pdf> (πρόσβαση στις 03/03/21)
40. Gibson I., Rosen D., Stucker B., *Introduction and Basic Principles. In: Additive Manufacturing Technologies*. Springer, Boston, MA., (2010)
41. <https://resour-ces.renishaw.com/en/details/screen-shot-from-renishaws-incise-dental-cad-software--21276> (πρόσβαση στις 05/03/21)
42. John Ryan Cortez Dizon, Alejandro Espera, Qiyi Chen, Rigoberto C. Advincula, *Mechanical Characterization of 3D-Printed Polymers*, (2017)
43. <https://eclass.hmu.gr/modules/document/?course=MECH123> (πρόσβαση στις 05/03/21)
44. <https://divident.dental/en/zirconia-ceramic-crown/> (πρόσβαση στις 05/03/21)
45. <https://blog.drupa.com/en/chuck-hull-3d-printing-en/> (πρόσβαση στις 05/03/21)
46. <https://3dprint.com/72171/first-3d-printer-chuck-hull/> (πρόσβαση στις 05/03/21)
47. <https://www.3dnatives.com/en/support-less-metal-additive-manufacturing-260220204/#>
48. Zhangwei Chen, Ziyong Li, Junjie Li, Chengbo Liu, Changshi Lao, Yuelong Fu, Changyong Liu, Yang Li, Pei Wang, Yi He, *3D printing of ceramics: A review*, *Additive Manufacturing Institute, College of Mechatronics and Control Engineering*, Shenzhen University, (2018)
49. John W. Halloran, *Ceramic Stereolithography: Additive Manufacturing for Ceramics by Photopolymerization*, Department of Materials Science and Engineering, University of Michigan
50. Jun Tae Huh, Sang Jin Lee, *Three-dimensional bioprinting for tissue engineering*, *Principles of Tissue Engineering*, (2020)
51. Αντωνίου Ραφαήλ-Κωνσταντίνος, *Τρισδιάστατη εκτύπωση κεραμικών με έμφαση στα κεραμικά ζirkονίας*, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών Ε.Μ.Π. (2020)
52. E. Schwarzer, M. Gotz, D. Markova, D. Stafford, U. Scheithauer, *Lithography-based ceramic manufacturing (LCM) – Viscosity and cleaning as two quality influencing steps in the process chain of printing green parts*, (2017)
53. Jussi M. Suominen, Erkka J. Frankberg, Pekka K. Vallittu, Erkki Levänen, Jorma Vihinen, Teemu Vastamäki, Risto Kari & Lippo V. J. Lassila, *Three-dimensional*

- printing of zirconia: characterization of early stage material properties*, Biomaterial Investigations in Dentistry, 6:1, 23-31, DOI: 10.1080/26415275.2019.1640608 (2019)
54. Ziyu Mei, Yuqing Lu, Yuxin Lou, Ping Yu, Manlin Sun, Xin Tan, Junjing Zhang, Li Yue, Haiyang Yu, *Determination of Hardness and Fracture Toughness of Y-TZP Manufactured by Digital Light Processing through the Indentation Technique*, BioMed Research International, vol. 2021, Article ID 6612840, 11 pages, (2021)
55. <https://slideplayer.com/slide/6638653/> (πρόσβαση στις 09/03/21)
56. <https://www.slideshare.net/luyenkimnet/lecture-04> (πρόσβαση στις 09/03/21)
57. <https://sites.google.com/site/tehnologiadomikwnylikwn/domika-ylika---genika-stoicheia/idiotetes-domikon-ylikon/mechanikes-idiotetes> (πρόσβαση στις 09/03/21)
58. Jinsam Choi, Dong Woo Shin, Won Tae Bae, *Characteristics of Thermal Oxidation on Hot-Pressed Pure Yttria Ceramics*, Journal of the Korean Ceramic Society 50(3) (May 2013)
59. Callister *Εισαγωγή στην Επιστήμη των Υλικών-Κεφάλαιο 10 / Ashby Αστοχία: Θραύση, Κόπωση και Ερπυσμός-Κεφάλαιο 8*, Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων
<http://users.uoi.gr/nbarkoul/%C5%E9%F3%E1%E3%F9%E3%DE%20%F3%F4%E7%ED%20%E5%F0%E9%F3%F4%DE%EC%E7%20%F4%F9%ED%20%F5%EB%E9%EA%FE%ED/%C1%F3%F4%EF%F7%DF%E1%20%F4%F9%ED%20%D5%EB%E9%EA%FE%ED.pdf> (πρόσβαση στις 09/03/21)
60. Άλκης Παϊπέτης, *Μηχανικές ιδιότητες συνθέτων υλικών: Θραύση, Τμήμα Επιστήμης & Τεχνολογίας Υλικών*
61. Γ.Δ. Παπαδημητρίου, *Γενική Μεταλλογνωσία Ι*, Αθήνα, (1989)
62. Γ.Χρυσουλάκης -Δ.Παντελής, *Επιστήμη και τεχνολογία των μεταλλικών υλικών*, (1996)
63. Γιάννης Γ. Αντωνόπουλος, *Μέταλλα και κράματα*, Θεσσαλονίκη (1986)
64. Δρ Γεωργαντζίνος Κ. Στ. - *ANTOXH YΛIKΩN Πείραμα Κρούσης*, (πρόσβαση στις 10/03/21)
<https://eclass.gunet.gr/modules/document/file.php/OCGU107/%CE%9A%CF%81%CE%BF%CF%8D%CF%83%CE%B7%CE%A3%CE%B7%CE%BC%CE%B5%CE%B9%CF%8E%CF%83%CE%B5%CE%B9%CF%82%20%CE%BA%CF%81%CE%BF%CF%8D%CF%83%CE%B7%CF%82%20%CE%93%CE%B5%>

[CF%89%CF%81%CE%B3%CE%B1%CF%84%CE%B6%CE%AF%CE%BD%CE%BF%CF%85.pdf](#))

65. Δρ. Μηχ. Μηχ. Α. Τσουκνίδα, *Τεχνική μηχανική II, Βασικές έννοιες, Διαγράμματα σ-ε*
(https://eclass.teiwm.gr/modules/document/file.php/BSMM213/TMII_%CE%9C%CE%AC%CE%B8%CE%B7%CE%BC%CE%B1_2.pdf)
66. <https://www.3dsourced.com/3d-printing-technologies/digital-light-processing-dlp/>
67. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4345107/>
68. Yongliang Shi, Wenqin Wang, *3D inkjet printing of zirconia ceramic implanted teeth*, Materials Letters, (2020).
69. Jinxing Sun, Jon Bunner, Jiaming Bai, *3D printing of zirconia via digital light processing: optimization of slurry and debinding process*, Journal of the European Ceramic Society, (2020).
70. A.C. Branco, R. Silva, T. Santos, H. Jorge, A.R. Rodrigues, R. Fernandes, S. Bandrarra, I. Barahona, A.P.A Matos, K. Lorenz, M. Polido, R. Colaco, A.P. Serro, C.G. Figueiredo-Pina, *Suitability of 3D printed pieces of nanocrystalline zirconia for dental applications*, (2020).
71. Huiping Shao, Dechao Zhao, Tao Lin, Jianzhuan He, Ji Wu, *3D gel-printing of zirconia ceramic parts*, Institute for Advanced Materials & Technology, University of Science and Technology Beijing, China, (2020).
72. Yanglong Zhu, Kuan Liu, Jianjian Deng, Ying Ye, Fanrong Ai, Huan Ouyang, Tianlong Wu, Jingyu Jia, Xigao Cheng, Xiaolei Wang, *3D printed zirconia ceramic hip joint with precise structure and broad-spectrum antibacterial properties*, International Journal of Nanomedicine, (2019).
73. Sangeeth Pillai, Akshaya Upadhyay, Parisa Khayambashi, Imran Farooq, Hisham Sabri, Maryam Tarar, Kyungjun T. Lee, Ingrid Harb, Stephanie Zhou, Yifei Wang, Simon D. Tran, *Dental 3D-Printing: Transferring Art from the Laboratories to the Clinics*, Polymers (2021).
74. Elke Vorndran, Claus Moseke, Uwe Gbureck, *3D printing of ceramics implants* (2015).
75. Murat Guvendiren, Joseph Molde, Rosane M.D. Soares, Joachim Kohn, *Designing Biomaterials for 3D Printing*, US National Library of Medicine National Institutes of Health (2016).

76. Ali Bagheri and Jianyong Jin, *Photopolymerization in 3D Printing*, ACS Appl. Polym. Mater. (2019), 1, 4, 593–611.
77. G. Mitteramskogler, R. Gmeiner, R. Felzmann, S. Grubber, C. Hofstetter, J. Stampfl, J. Ebert, W. Wachter, J. Laubersheimer, *Light curing strategies for lithography-based additive manufacturing of customized ceramics*, Addit. Manuf. (1-4) (2014) 110-118.
78. Ludivine Cherdo, *Ceramic 3D printing 2021: guide and ceramic 3D printer selection* (<https://www.aniwaa.com/buyers-guide/3d-printers/ceramic-3d-printer/> πρόσβαση στις 09/06/2021)
79. Kang Lin, Rakib Sheikh, Sara Romanazzo, Iman Roohani, *3D Printing of Bioceramic Scaffolds-Barriers to the Clinical Translation: From Promise to Reality, and Future Perspectives*, (2019)
80. Jennifer A. Lewis, *Direct Ink Writing of 3D Functional Materials*, Advanced Functional Materials, (2006)
81. Ferry P.W. Melchels, Jan Feijen, Dirk W. Grijpma, *A review on stereolithography and its applications in biomedical engineering*, Biomaterials Volume 31, Issue 24, (2010)
82. Saeed Daneshmand, R. Adelnia, S. Aghanajafi, *Design and Production of Wind Tunnel Testing Models with Selective Laser Sintering Technology Using Glass-Reinforced Nylon*, (2006)