



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΕΤΑΛΛΟΓΝΩΣΙΑΣ

**Παραγωγή Κραμάτων Κοβαλτίου-Χρωμίου Μέσω
Τρισδιάστατης Εκτύπωσης για Οδοντιατρικές Εφαρμογές**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Ίων Λάμπρου



Επιβλέπων Καθηγητής: Πέτρος Τσακίριδης, Επίκουρος καθηγητής ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ, ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2021



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΕΤΑΛΛΟΓΝΩΣΙΑΣ

**Παραγωγή Κραμάτων Κοβαλτίου-Χρωμίου Μέσω
Τρισδιάστατης Εκτύπωσης για Οδοντιατρικές Εφαρμογές**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Ίων Λάμπρου

Επιβλέπων: Πέτρος Τσακιρίδης, Επίκουρος καθηγητής ΕΜΠ

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις 13/10/2021

Π. Τσακιρίδης, Επίκουρος καθηγητής ΕΜΠ, (Υπογραφή)

Γ. Φούρλαρης, Καθηγητής ΕΜΠ, (Υπογραφή)

Σ. Παπαευθυμίου, Αναπληρωτής καθηγητής ΕΜΠ, (Υπογραφή)

ΑΘΗΝΑ, ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2021

Copyright © Ίων Λάμπρου, 2021

Με επιφύλαξη κάθε δικαιώματος. All rights reserved.

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Μεταλλογνωσίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνίου. Σκοπός της είναι η μελέτη της επίδρασης θερμικών κατεργασιών στη μικροδομή και τη σκληρότητα κράματος κοβαλτίου-χρωμίου κατασκευασμένου μέσω τρισδιάστατης εκτύπωσης.

Με την ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας, θα ήθελα να ευχαριστήσω πρωτίστως τον επιβλέποντα καθηγητή μου Δρ. Πέτρο Τσακιρίδη για την ανάθεση και εμπιστοσύνη του συγκεκριμένου θέματος καθώς και για την καθοδήγηση και εκπαίδευση που μου παρείχε χωρίς τις οποίες δεν θα ήταν δυνατή η πραγματοποίησή της εργασίας. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Βασίλειο Στεργίου και την εταιρία Novamind για την παροχή του υλικού που διερευνήθηκε.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω το προσωπικό του Εργαστηρίου Μεταλλογνωσίας και ιδιαίτερα τους Άγγελο Καλδέλη και Νίκο Μακρή για την συνεισφορά τους στα διάφορα στάδια των πειραματικών δοκιμών και συμβουλές τους σε θέματα μεταλλουργικής φύσεως.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους φίλους μου και συμφοιτητές μου για την στήριξη και συμπαράστασή τους κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα κράματα κοβαλτίου-χρωμίου (Co-Cr alloys) είναι μεταλλικά υλικά με εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες, υψηλή αντοχή στη διάβρωση και πολύ καλή βιοσυμβατότητα. Οι ιδιότητές τους αυτές τα καθιστούν πολύ ελκυστικά για οδοντιατρικές εφαρμογές. Τα τελευταία χρόνια, η τρισδιάστατη εκτύπωση και πιο συγκεκριμένα η μέθοδος της επιλεκτικής τήξης με δέσμη laser (SLM) έχει αντικαταστήσει τις παραδοσιακές μεθόδους παραγωγής οδοντιατρικών εμφυτευμάτων χάρη στην ικανότητά της να παράγει τρισδιάστατα μεταλλικά αντικείμενα περίπλοκης γεωμετρίας. Ωστόσο, ένα γνωστό μειονέκτημα των προϊόντων την μεθόδου SLM είναι η συσσώρευση εσωτερικών τάσεων στο υλικό, που μειώνουν τις μηχανικές του ιδιότητες. Το πρόβλημα λύνεται με θερμικές κατεργασίες αποτατικής ανόπτησης. Επίσης, προκειμένου να δοθεί στο εμφύτευμα ολοκληρωμένη εμφάνιση δοντιού πραγματοποιείται επικάλυψη πορσελάνης, η οποία επηρεάζει θερμικά το υλικό.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετάται η επίδραση των θερμικών κατεργασιών αποτατικής ανόπτησης στους 750°C και 950°C καθώς και μετέπειτα προσομοίωσης επικάλυψης πορσελάνης στην μικροδομή και την σκληρότητα δοκιμίων κράματος κοβαλτίου-χρωμίου που προορίζονται για οδοντιατρικές εφαρμογές. Για τον πλήρη χαρακτηρισμό των μικροδομών πραγματοποιήθηκε μελέτη με τη βοήθεια του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (Scanning Electron Microscope – SEM), σε συνδυασμό με την στοιχειακή ανάλυση Ακτίνων X (Energy Dispersive Spectroscopy – EDS). Επιπλέον για την ταυτοποίηση των φάσεων και των μικρογραφικών συστατικών, αλλά και των προτιμητέων κρυσταλλογραφικών επιπέδων ανάπτυξης, πραγματοποιήθηκε περιθλασιμετρία Ακτίνων X (X-Ray Diffraction – XRD).

Από την παραπάνω πειραματική διαδικασία προέκυψε πως κατά τις θερμικές κατεργασίες αυξήθηκε το ποσοστό της σκληρότερης ε φάσης έναντι της γ φάσης στην μικροδομή του υλικού και κατακρημνίστηκαν καρβίδια και ενδομεταλλικές φάσεις στα όρια των κόκκων. Αυτές οι αλλαγές στην μικροδομή οδήγησαν σε μεγαλύτερη σκληρότητα των θερμικά κατεργασμένων δοκιμίων έναντι των As Received με εξαίρεση ορισμένα δοκίμια στα οποία παρατηρήθηκε μεγάλη συσσώρευση κενών και ρωγμών τα οποία είναι αποτέλεσμα της μη ιδανικής ρύθμισης των παραμέτρων της μεθόδου SLM.

ABSTRACT

Co-Cr alloys are metallic materials which exhibit excellent mechanical properties, corrosion resistant and biocompatibility. The abovementioned qualities make them very attractive materials for use in dental applications. In recent years, selective laser melting (SLM), an additive manufacturing process, has replaced conventional manufacturing methods for dental restorations due to its ability to produce complex metallic 3D structures. However, there is one well known drawback to the SLM method is the accumulation of residual stress, which is detrimental to the mechanical properties. This problem is solved by heat treatment. Additionally, porcelain firing treatment, which also thermally affects the specimen, is applied to dental restorations to give off the appearance of a tooth.

The aim of the present theses is to study the effect of stress relieving annealing heat treatments at 750°C and 950°C, and additional porcelain firing treatment on the microstructure and hardness of Co-Cr alloy specimens destined for dental restorations. The microstructures of the specimens were studied by means of Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-dispersive X-Ray spectroscopy. Furthermore, an XRay Diffractometer (XRD) was employed in order to identify the phases and the dominant crystallographic directions.

As a result of the aforementioned experimental procedures, it was found that the heat treatments increased the percentage of the harder ϵ phase over the γ phase in the microstructure of the alloy. In addition, a large number of carbides and intermetallic compounds precipitated on grain boundaries. These changes in the microstructure of the heat treated specimens resulted in higher hardness compared to the as received ones, excluding some specimens which contained a large number of manufacturing defects as a result of improper SLM parameters.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
2. ΚΡΑΜΑΤΑ ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ - ΧΡΩΜΙΟΥ	2
2.1. Ιδιότητες και εφαρμογές κραμάτων Co-Cr.....	2
2.2. Μικροδομή κραμάτων Co-Cr	2
2.3. Ιστορία κραμάτων Co-Cr ως βιοϋλικά	7
2.4. Επίδραση τρισδιάστατης εκτύπωσης στην μικροδομή κραμάτων Co-Cr.....	8
2.5. Είδη κραμάτων Co-Cr.....	9
2.5.1. Mediloy S-Co	11
3. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΡΙΣΔΙΑΣΤΑΤΗΣ ΕΚΤΥΠΩΣΗΣ ΣΤΗΝ ΟΔΟΝΤΙΑΤΡΙΚΗ ..	13
3.1. Μέθοδοι Παραγωγής Οδοντιατρικών Εμφυτευμάτων.....	13
3.2. Τρισδιάστατη Εκτύπωση (3D Printing).....	15
3.2.1. Ιστορική αναδρομή τρισδιάστατης εκτύπωσης.....	16
3.3. Διαδικασία παραγωγής οδοντιατρικών εμφυτευμάτων με την μέθοδο της επιλεκτικής τήξης με δέσμη laser (Selective Laser Melting SLM)	16
3.3.1. Παράμετροι Διεργασίας.....	18
3.4. Περαιτέρω Διεργασίες	22
3.4.1. Θερμικές Κατεργασίες.....	22
3.4.2. Προσομοίωση επικάλυψης πορσελάνης.....	25
3.4.3. Φινίρισμα Επιφάνειας και αποστείρωση	26
4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	28
4.1. Υλικό και μηχάνημα κατασκευής δειγμάτων	28
4.2. Παράμετροι Κατασκευής Δειγμάτων	30
4.3. Κοπή Δειγμάτων	30
4.4. Θερμικές Διεργασίες.....	31

4.5.	Εγκιβωτισμός.....	35
4.6.	Λείανση – Στίλβωση.....	36
4.7.	Προσβολή	37
4.8.	Σκληρότητα Vickers	38
4.9.	Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy S.E.M.) .	39
4.10.	Περιθλασιομετρία Ακτίνων Χ (XRD)	42
5.	ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	45
5.1.	Σκληρομετρήσεις	45
5.2.	Περιθλασιομετρία ακτίνων Χ (XRD)	48
5.3.	Οπτική Μικροσκοπία	50
5.4.	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)	55
5.4.1.	Δείγμα G1 (As Received).....	55
5.4.2.	Δείγμα G1 750	58
5.4.3.	Δείγμα G1 750 PF.....	60
5.4.4.	Δείγμα G1 950	61
5.4.5.	Δείγμα G1 950 PF.....	64
5.4.6.	Δείγμα G2 (As Received).....	67
5.4.7.	Δείγμα G2 750	69
5.4.8.	Δείγμα G2 750 PF.....	69
5.4.9.	Δείγμα G2 950	70
5.4.10.	Δείγμα G2 950 PF.....	73
6.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	75
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	78
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	85

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1. Διφασικό διάγραμμα ισοροπίας Co-Cr. (1).....	3
Εικόνα 2. Αποτελέσματα κραματικών προσθηκών στην θερμοκρασία μετασχηματισμού από την hcp φάση ε στην fcc φάση γ σε συνάρτηση της διαλυτότητας αυτών των στοιχείων στο fcc Co. (1).....	5
Εικόνα 3. Μικροδομή χυτών κραμάτων Co-28Cr-6Mo με διαφορετικές περιεκτικότητες σε άνθρακα και άζωτο (a) 0C-0N, (b) 0.16C-0N, (c) 0.24C-0N, (d) 0.41C-0N, (e) 0C-0.2N, (f) 0.16C-0.2N, (g) 0.27C-0.24N και (h) 0.34C-0.21N. (1).....	6
Εικόνα 4. Μορφολογίες κατακρημνισμάτων στα κράματα Co-Cr: (a) σ-φάση (χονδροειδής μορφολογία), (b) χ-φάση (χονδροειδής μορφολογία), (c) η-φάση (χονδροειδής μορφολογία), (d) π-φάση (χονδροειδής μορφολογία), (e) τύπου $M_{23}X_6$ (χονδροειδής μορφολογία), (f) τύπου $M_{23}X_6$ (αστεροειδείς μορφολογία με ραβδώσεις, (g) τύπου M_7X_3 (αστεροειδείς μορφολογία με περίπλοκες μικροδομές) , (h) τύπου M_2X (μορφολογία πλακοειδούς κυτταρικής αποικίας). (1).....	7
Εικόνα 5. Θερμοκρασιακή εξάρτηση των SFEs κραμάτων Co-Cr και σιδηρούχων κραμάτων. (1).....	10
Εικόνα 6. Διαδικασία παραγωγής οδοντιατρικών εμφυτευμάτων με τη μέθοδο της τρισδιάστατης εκτύπωσης.(12).....	14
Εικόνα 7. Σχηματική αναπαράσταση εκτυπωτή SLM/SLS. (6).....	17
Εικόνα 8. Τρισδιάστατο μοντέλο οδοντιατρικού εμφυτεύματος προς εκτύπωση με τη μέθοδο SLM.	18
Εικόνα 9. Διαδικασία εκτύπωσης αντικειμένου με τη μέθοδο SLM.(8).....	18
Εικόνα 10. Δείγματα κατασκευασμένα με τη μέθοδο SLM με τρεις διαφορετικούς προσανατολισμούς εκτύπωσης 0, 45 και 90 μοίρες αντίστοιχα. (13).....	22
Εικόνα 11. Θερμικός κύκλος κατεργασίας οδοντιατρικών εμφυτευμάτων από κράμα CoCr. (15).....	23
Εικόνα 12. Επιφάνεια αντικειμένου κατασκευασμένου με την μέθοδο SLM πριν το φινίρισμα της επιφάνειας.....	27
Εικόνα 13. Μηχάνημα SLM MYSINT100 της εταιρίας SISMA.	28

Εικόνα 14. Δείγματα CoCr κατασκευασμένα με μέθοδο SLM.	29
Εικόνα 15. Μικροτόμος Struers Accutom-2 και διαδικασία κοπής δειγμάτων.....	30
Εικόνα 16. Φούρνος θερμικών κατεργασιών.....	34
Εικόνα 17. Πυρωμένα δοκίμια μετά την προσομοίωση επικάλυψης πορσελάνης.	34
Εικόνα 18. Μηχάνημα λείανσης – στίλβωσης και δοκίμια μετά την διαδικασία λείανσης και στίλβωσης.....	36
Εικόνα 19. Διαδικασία ηλεκτροχημικής προσβολής.	37
Εικόνα 20. Αναπαράσταση εντυπώματος σκληρομέτρησης κατά Vickers. (21)	38
Εικόνα 21. Σχηματικό διάγραμμα βασικών τμημάτων μικροσκοπίου SEM. (23).	40
Εικόνα 22. Όργανο XRD τύπου Brucker D8 Focus.	42
Εικόνα 23. Ανάκλαση ακτίνων X από παράλληλα επίπεδα.	43
Εικόνα 24. Ανάκλαση ακτίνων X.....	44
Εικόνα 25. Μικρογραφίες από οπτικό μικροσκόπιο δείγματος G1.....	50
Εικόνα 26. Μικρογραφίες από οπτικό μικροσκόπιο δείγματος G1 750.....	51
Εικόνα 27. Μικρογραφίες από οπτικό μικροσκόπιο δείγματος G1 950.....	51
Εικόνα 28. Μικρογραφίες από οπτικό μικροσκόπιο δείγματος G1 750 PF.	52
Εικόνα 29. Μικρογραφίες από οπτικό μικροσκόπιο δείγματος G1 950 PF.	52
Εικόνα 30. Μικρογραφίες από οπτικό μικροσκόπιο δείγματος G2.....	53
Εικόνα 31. Μικρογραφίες από οπτικό μικροσκόπιο δείγματος G2 750.....	53
Εικόνα 32. Μικρογραφίες από οπτικό μικροσκόπιο δείγματος G2 950.....	54
Εικόνα 33. Μικρογραφίες από οπτικό μικροσκόπιο δείγματος G2 750 PF.	54
Εικόνα 34. Μικρογραφίες από οπτικό μικροσκόπιο δείγματος G2 950 PF.	55
Εικόνα 35. Μικρογραφία BES-SEM και στοιχειακή ανάλυση EDS δείγματος G1.	56
Εικόνα 36. Μικρογραφία BES-SEM (x1500) δείγματος G1.....	56
Εικόνα 37. Μικρογραφία BES-SEM x2000 και στοιχειακή ανάλυση EDS δείγματος G1, όπου φαίνεται η φάση ε.	57

Εικόνα 38. Μικρογραφία BES-SEM x1500 δείγματος G1, όπου φαίνεται η ενδομεταλλική φάση $\text{Co}_3(\text{W}, \text{Mo})$	57
Εικόνα 39. Μικρογραφία BES-SEM x2500 και στοιχειακή ανάλυση EDS δείγματος G1, όπου φαίνεται η ενδομεταλλική φάση $\text{Co}_3(\text{W}, \text{Mo})$	58
Εικόνα 40. Μικρογραφία BES-SEM x800 δείγματος G1 750.	58
Εικόνα 41. Μικρογραφία BES-SEM x1700 δείγματος G1 750 με στοιχειακές αναλύσεις EDS.....	59
Εικόνα 42. Μικρογραφία BES-SEM δείγματος G1 750 με στοιχειακή ανάλυση EDS καρβιδίου.	59
Εικόνα 43. Μικρογραφία BES-SEM x1000 δείγματος G1 750 PF και στοιχειακή ανάλυση EDS.....	60
Εικόνα 44. Μικρογραφία BES-SEM x2300 δείγματος G1 750 PF.	61
Εικόνα 45. Μικρογραφία BES-SEM δείγματος G1 950 με στοιχειακή ανάλυση EDS.	61
Εικόνα 46. Μικρογραφία BES-SEM x1200 δείγματος G1 950.	62
Εικόνα 47. Μικρογραφία BES-SEM x1700 δείγματος G1 950.	63
Εικόνα 48. Στοιχειακή ανάλυση EDS λευκού κατακρημνίσματος στο δείγμα G1 950.	63
Εικόνα 49. Μικρογραφία BES-SEM x650 δείγματος G1 950 PF με στοιχειακή ανάλυση EDS.....	64
Εικόνα 50. Μικρογραφία BES-SEM x650 δείγματος G1 950 PF, όπου φαίνονται κενά και ρήγματα.	65
Εικόνα 51. Μικρογραφία BES-SEM x2700 δείγματος G1 950 PF, όπου φαίνεται η ε φάση.	65
Εικόνα 52. Μικρογραφία BES-SEM x1800 δείγματος G1 950 PF, όπου φαίνεται η ενδομεταλλική φάση $\text{Co}_3(\text{W}, \text{Mo})$	66
Εικόνα 53. Μικρογραφία BES-SEM x2300 δείγματος G1 950 PF και στοιχειακή ανάλυση EDS λευκού κατακρημνίσματος $\text{Co}_3(\text{Mo}, \text{W})_2\text{Si}$	66
Εικόνα 54. Μικρογραφία BES-SEM x2500 δείγματος G1 950 PF και στοιχειακή ανάλυση EDS καρβιδίου.	67

Εικόνα 55. Μικρογραφία BES-SEM x900 δείγματος G2 με αναλύσεις EDS γ και ε φάσης.	68
Εικόνα 56. Μικρογραφία BES-SEM x2000 δείγματος G2, όπου φαίνονται κενά στην θέση καρβιδίων και ε φάση.	68
Εικόνα 57. Μικρογραφία BES-SEM x1200 δείγματος G2 με ανάλυση EDS.....	69
Εικόνα 58. Μικρογραφία BES-SEM x1800 δείγματος G2 750 PF με ανάλυση EDS.	70
Εικόνα 59. Μικρογραφία BES-SEM με στοιχειακή ανάλυση EDS δείγματος G2 950.	71
Εικόνα 60. Μικρογραφία BES-SEM x1500 δείγματος G2 950, όπου φαίνονται οι γ και ε φάσεις και καρβίδια στα όρια των κόκκων.	71
Εικόνα 61. Μικρογραφία BES-SEM x1900 δείγματος G2 950, όπου φαίνεται η ενδομεταλλική $\text{Co}_3(\text{W}, \text{Mo})$ φάση.....	72
Εικόνα 62. Μικρογραφία BES-SEM με στοιχειακή ανάλυση EDS καρβιδίου στο δείγμα G2 950.	72
Εικόνα 63. Μικρογραφία BES-SEM δείγματος G2 950 PF με στοιχειακή ανάλυση EDS των γ και ε φάσεων.	73
Εικόνα 64. Μικρογραφία BES-SEM δείγματος G2 950 PF με στοιχειακή ανάλυση EDS λευκών ενδομεταλλικών κατακρημνισμάτων τύπου $\text{Co}_3(\text{Mo}, \text{W})_2\text{Si}$	74

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1. Στοιχεία κόνεως Co-Cr Mediloy S-Co.....	12
Πίνακας 2. Τεχνικά χαρακτηριστικά μηχανήματος SLM MYSINT100.....	29
Πίνακας 3. Παράμετροι κατασκευής δειγμάτων μέσω μεθόδου SLM.....	30
Πίνακας 4. Παράμετροι αποτατικής ανόπτησης.	32
Πίνακας 5. Παράμετροι προσομοίωσης επικάλυψης πορσελάνης.	32
Πίνακας 6. Θερμικές κατεργασίες και ομάδα δείγματος κάθε εγκιβωτισμένου δείγματος.	35
Πίνακας 7. Αποτελέσματα σκληρομετρήσεων με τη μέθοδο Vickers.	45

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 1. Απεικόνιση θερμικών κατεργασιών αποτατικής ανόπτησης στους 750 °C και 950 °C.	32
Διάγραμμα 2. Απεικόνιση θερμικής κατεργασίας προσομοίωσης επικάλυψης πορσελάνης.	33
Διάγραμμα 3. Ρυθμός ψύξης φούρνου στον οποίον έγιναν οι θερμικές κατεργασίες.....	33
Διάγραμμα 4. Αποτελέσματα σκληρομέτρησης δειγμάτων ομάδας 1	47
Διάγραμμα 5. Αποτελέσματα σκληρομέτρησης δειγμάτων ομάδας 2.	47
Διάγραμμα 6. Σύγκριση αποτελεσμάτων σκληρομετρήσεων μεταξύ δειγμάτων και των δύο ομάδων.....	48
Διάγραμμα 7. Αποτελέσματα ανάλυσης XRD για τα δείγματα της ομάδας 1.....	49
Διάγραμμα 8. Αποτελέσματα ανάλυσης XRD για τα δείγματα της ομάδας 2.	49

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάζεται η μικροδομή και οι μηχανικές ιδιότητες κράματος κοβαλτίου – χρωμίου που έχει κατασκευαστεί με τη μέθοδο της τρισδιάστατης εκτύπωσης και προορίζεται για οδοντιατρικές εφαρμογές. Πιο συγκεκριμένα, μελετάται η επίπτωση διαφορετικών θερμικών κατεργασιών και παραμέτρων τρισδιάστατης εκτύπωσης στη σκληρότητα και τη μικροδομή του υλικού. Η εργασία αποτελείται από δύο μέρη· το θεωρητικό μέρος, όπου περιλαμβάνονται τα κεφάλαια 2-3 και αφορά την υφισταμένη γνώση πάνω στο αντικείμενο που προέκυψε μέσω βιβλιογραφικής ανασκόπησης και το πειραματικό μέρος, το οποίο αποτελείται από τα κεφάλαια 4-6 στα οποία περιγράφονται τα πειράματα που διεξάχθηκαν και παρουσιάζονται και αναλύονται τα αποτελέσματά τους. Πιο συγκεκριμένα για κάθε κεφάλαιο:

Το κεφάλαιο 2 περιλαμβάνει στοιχεία για τα κράματα Co-Cr. Γίνεται πλήρης ανάλυση της μικροδομής τους και των μετασχηματισμών που υφίστανται. Γίνεται κατηγοριοποίηση των διαφορετικών κραμάτων Co-Cr με βάση τις διαφορετικές τους κραματικές προσθήκες και αναφέρονται οι ιδιότητες και εφαρμογές του καθενός.

Το κεφάλαιο 3 πραγματεύεται τις εφαρμογές της τρισδιάστατης εκτύπωσης στην οδοντιατρική. Αρχικά, γίνεται μια ανασκόπηση των υπαρχουσών μεθόδων κατασκευής ιατρικών εμφυτευμάτων και δίνεται έμφαση στην μέθοδο της τρισδιάστατης εκτύπωσης αναλύοντας την μέθοδο, τα στάδια και τις παραμέτρους της διεργασίας.

Στο κεφάλαιο 4 περιγράφεται η πειραματική διαδικασία. Δίνονται πληροφορίες για τα υλικά και τις παραμέτρους κατασκευής των δειγμάτων, την διαδικασία προετοιμασίας τους και τα όργανα και τις μεθόδους με τις οποίες διεξάχθηκαν οι πειραματικές μετρήσεις.

Στο κεφάλαιο 5 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των σκληρομετρήσεων, της ανάλυσης XRD, όπως επίσης και της οπτικής και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας.

Τέλος, το κεφάλαιο 6 αποτελεί την ανάλυση των παραπάνω αποτελεσμάτων και αναφέρει τα ευρήματα της διπλωματικής εργασίας.

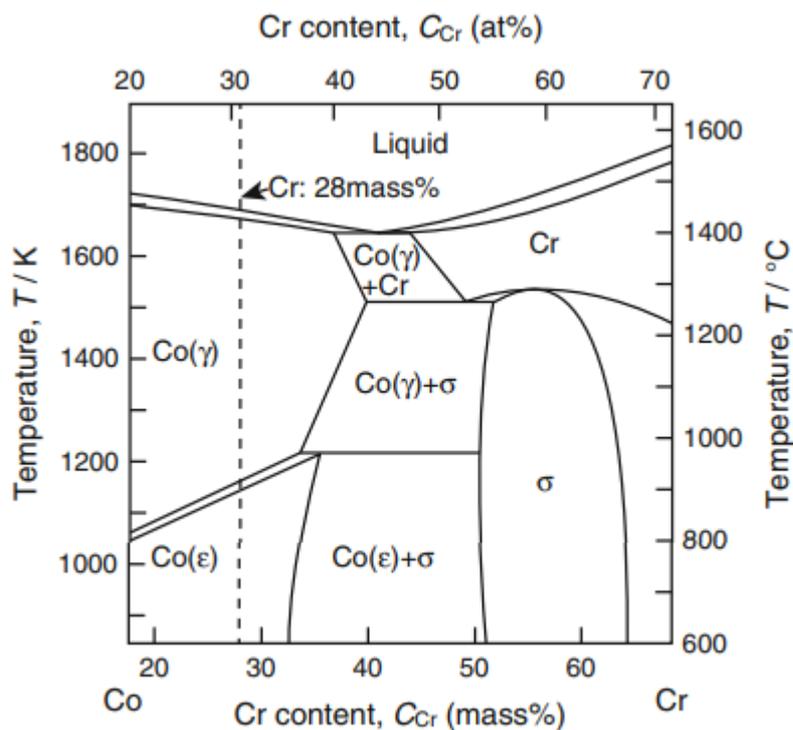
2. ΚΡΑΜΑΤΑ ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ - ΧΡΩΜΙΟΥ

2.1. Ιδιότητες και εφαρμογές κραμάτων Co-Cr

Τα κράματα κοβαλτίου χρωμίου (Co-Cr) έχουν κατοχυρωθεί ως απαραίτητα βιοϋλικά σε πληθώρα ιατρικών εφαρμογών. Χρησιμοποιούνται εκτενώς σε ορθοπεδικές, καρδιαγγειακές και οδοντιατρικές εφαρμογές χάρη στις εξαιρετικές μηχανικές τους ιδιότητες, την υψηλή αντοχή τους στη διάβρωση και την φθορά, την πολύ καλή βιοσυμβατότητά τους και το σχετικά χαμηλό τους κόστος. Μάλιστα, η αντοχή τους στη φθορά είναι ανώτερη συγκριτικά με άλλα μεταλλικά βιοϋλικά όπως είναι ορισμένα κράματα ανοξειδώτου χάλυβα και τιτανίου (1,2).

2.2. Μικροδομή κραμάτων Co-Cr

Το καθαρό Co υφίσταται έναν αλλοτροπικό μετασχηματισμό στους 690 K (417°C), όπου μετασχηματίζεται από την υψηλής θερμοκρασίας γ φάση που κρυσταλλώνεται στο εδροκεντρομένο κυβικό σύστημα (fcc), στην χαμηλής θερμοκρασίας φάση ε που κρυσταλλώνεται στο εξαγωνικό υψηλής πυκνότητας (hcp). Ο μετασχηματισμός αυτός κατηγοριοποιείται ως μαρτενσιτικός. Η θερμοκρασία του μετασχηματισμού μπορεί να μεταβληθεί με την προσθήκη κατάλληλων κραματικών στοιχείων. Τα βιοϊατρικά κράματα Co-Cr περιέχουν περισσότερο από 20 % κ. β. Cr, το οποίο βελτιώνει την αντοχή στη διάβρωση σχηματίζοντας ένα αδρανές στρώμα πάχους 1-4nm, που αποτελείται κυρίως από οξείδιο του Cr. Από το διφασικό διάγραμμα Co-Cr που φαίνεται στην **εικόνα 1**, παρατηρείται ότι η προσθήκη Cr αυξάνει την θερμοκρασία του μετασχηματισμού. Οι θερμοκρασίες μετασχηματισμού για τα κράματα που περιέχουν 20 % κ.β. Cr και 30 % κ.β. Cr είναι περίπου 1100 και 1200 K αντίστοιχα (1,29). Επομένως, σύμφωνα με το διφασικό διάγραμμα ισορροπίας φάσεων, σε κράματα με περιεκτικότητα χρωμίου 26-30 % κ.β. , σε θερμοκρασία δωματίου θα αναμένεται να είναι θερμοδυναμικά σταθερή η φάση ε-hcp, ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες (υψηλότερες από 800°C) η φάση γ-fcc αντίστοιχα. Όμως, ο μετασχηματισμός από την γ στην ε φάση είναι πολύ αργός υπό κανονικές συνθήκες ψύξης και περιορίζεται έντονα από την έλλειψη φαινομένων πυρήνωσης. Ως αποτέλεσμα, παρατηρείται η ύπαρξη μετασταθούς υπολειπόμενης γ-fcc φάση στα περισσότερα κράματα Co-Cr τα οποία έχουν ψυχθεί με συμβατικές μεθόδους σε θερμοκρασία δωματίου (28).



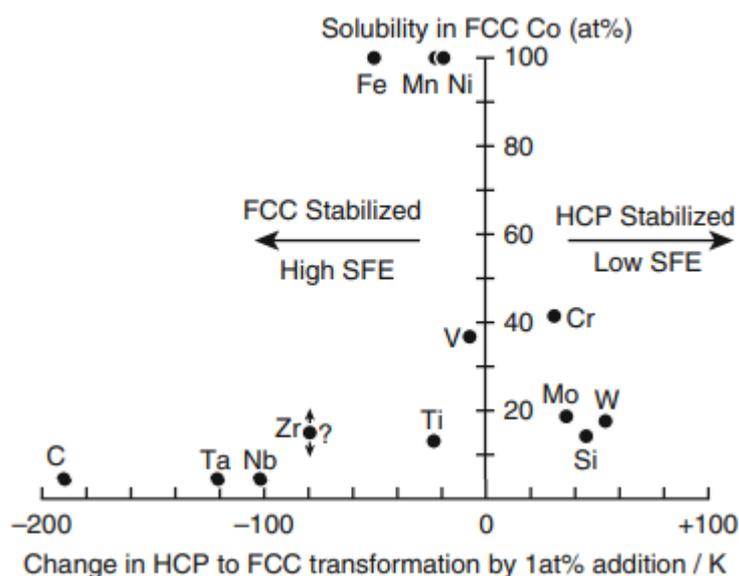
Εικόνα 1. Διφασικό διάγραμμα ισορροπίας Co-Cr. (1)

Στα κράματα Co, ο μαρτενσιτικός μετασχηματισμός επιτυγχάνεται με ισοθερμικούς (isothermal) μηχανισμούς με γήρανση σε θερμοκρασίες 650-950°C , αθερμικούς (athermal) μηχανισμούς με βαφή από θερμοκρασία σταθερότητας της fcc γ φάσης και διατμησιακούς μηχανισμούς (strain induced) (17,28,30-37). Τα κύρια χαρακτηριστικά του συγκεκριμένου μαρτενσιτικού μετασχηματισμού είναι τα ακόλουθα (28):

- Στην περίπτωση των κραμάτων Co-Cr, η γ -Co (fcc) φάση μετασχηματίζεται χωρίς διάχυση στην ϵ -Co (hcp) φάση. Η αναγκαία συνθήκη που απαιτείται για να πραγματοποιηθεί ο μετασχηματισμός φάσης είναι η ελεύθερη ενέργεια της ϵ -Co φάσης να είναι χαμηλότερη από αυτήν της γ -Co φάσης. Εκτός από αυτό, υπάρχουν και επιπλέον ενεργειακά φράγματα από την επιφανειακή ενέργεια (surface energy) και την ενέργεια τάσης (stress energy) της παραμόρφωσης. Επομένως, για να πραγματοποιηθεί ο μαρτενσιτικός μετασχηματισμός, η διαφορά ανάμεσα στις ελεύθερες ενέργειες των δύο φάσεων πρέπει να υπερβαίνει και τις παραπάνω ενεργειακές απαιτήσεις.

- Οι μαρτενσιτικοί κρύσταλλοι παρουσιάζουν αλληλουχία ανάπτυξης σε συμφωνία με την κρυσταλλική δομή της μητρικής φάσης. Για τα κράματα Co-Cr το επίπεδο συναρμογής (habit plane) αντιστοιχεί στο $\{111\}\gamma\text{-Co} // \{0001\}\varepsilon\text{-Co}$
- Οι κρυσταλλογραφικοί άξονες των κρυστάλλων $\varepsilon\text{-Co}$ που παράγονται εντός ενός κρυστάλλου $\gamma\text{-Co}$, έχουν καθορισμένη σχέση με αυτούς ενός μη μετασχηματισμένου κρυστάλλου $\gamma\text{-Co}$.
- Όταν σχηματίζονται οι μαρτενσιτικοί κρύσταλλοι, εξαιτίας της αλλαγής του όγκου, εξαλείφονται οι επιφανειακές τάσεις.
- Οι κρύσταλλοι της $\varepsilon\text{-Co}$ (hcp) φάσης παρουσιάζουν συγκεκριμένη αλληλουχία ανάπτυξης, με συγκεκριμένη σχέση προσανατολισμού με την $\gamma\text{-Co}$ (fcc) φάση. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα πως ο μετασχηματισμός είναι αποτέλεσμα συντονισμένης αναδιοργάνωσης της ατομικής δομής κατά τη διάρκεια του μετασχηματισμού.
- Η αλλαγή σχήματος εξισορροπείται από μηχανισμούς πλαστικής παραμόρφωσης όπως ολίσθηση, ασυνέχειες και διδυμίες.

Στην **εικόνα 2** συνοψίζονται τα αποτελέσματα κάθε κραματικής προσθήκης στην θερμοκρασία μετασχηματισμού από την hcp φάση ε στην fcc φάση γ στα κράματα Co. Ο οριζόντιος άξονας δείχνει την αλλαγή στην θερμοκρασία του μετασχηματισμού από αυτή του καθαρού Co ανά 1 % ατομικής προσθήκης κραματικού στοιχείου, ενώ στον κάθετο άξονα φαίνεται η διαλυτότητα του κραματικού στοιχείου στο εδροκεντρομένο (fcc) Co. Κραματικά στοιχεία όπως ο Fe, το Mn, το Ni και ο άνθρακας μειώνουν τη θερμοκρασία του μετασχηματισμού, επομένως αποκαλούνται σταθεροποιητές της γ (fcc) φάσης. Αντιθέτως, το Mo, το W και το Si είναι σταθεροποιητές της ε (hcp) φάσης και άρα αυξάνουν τη θερμοκρασία του μετασχηματισμού (1). Η γ φάση ευνοεί την πλαστική παραμόρφωση, ενώ η φάση ε ευνοεί την αντοχή στην διάβρωση και την φθορά (3). Επομένως, οι ιδιότητες των κραμάτων Co-Cr επηρεάζονται από την αναλογία των φάσεων γ/ε (2).

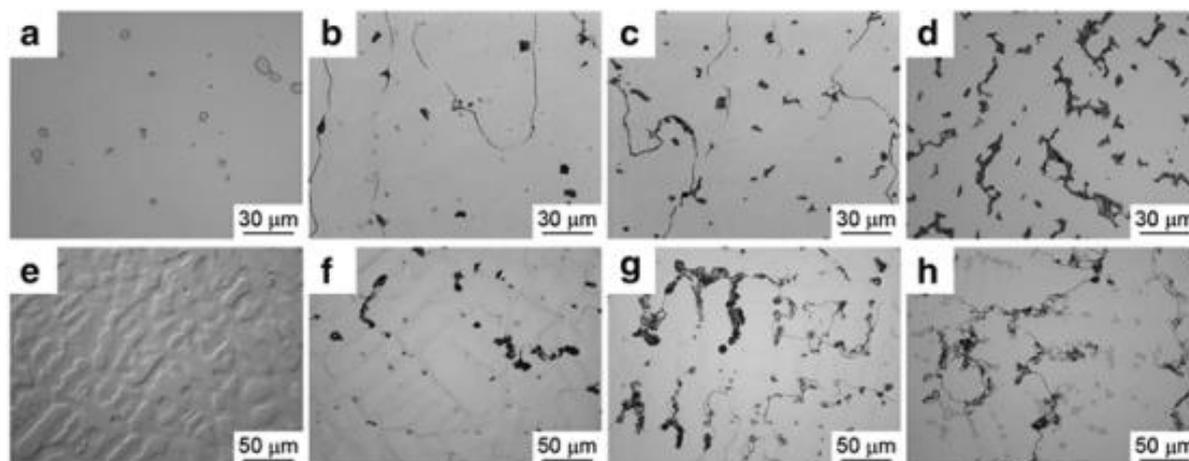


Εικόνα 2. Αποτελέσματα κραματικών προσθηκών στην θερμοκρασία μετασχηματισμού από την hcp φάση ε στην fcc φάση γ σε συνάρτηση της διαλυτότητας αυτών των στοιχείων στο fcc Co. (1)

Ένας επιπλέον παράγοντας που επηρεάζει τις ιδιότητες των κραμάτων Co-Cr, εκτός από την αναλογία φάσεων γ/ε, είναι τα κατακρημνίσματα. Πιο συγκεκριμένα, τα κατακρημνίσματα επηρεάζουν τις μηχανικές ιδιότητες την αντοχή στην φθορά και την διάβρωση τόσο των χυτών όσο και των κραμάτων διαμόρφωσης.

Τα κατακρημνίσματα στα κράματα Co-Cr κατηγοριοποιούνται στις ενδομεταλλικές ενώσεις και τα καρβονιτρίδια. Επομένως, η περιεκτικότητα σε άνθρακα και άζωτο επηρεάζουν σημαντικά την μορφολογία των κατακρημνισμάτων. Στην εικόνα 3 φαίνεται η μικροδομή χυτών κραμάτων Co-28Cr-6Mo με περιεκτικότητα σε άνθρακα από 0 έως 0,41 % κ.β. και άζωτο από 0 έως 0,24 % κ.β. (1). Παρατηρήθηκε μια δενδριτική μήτρα και κατακρημνίσματα ενδοδενδριτικά αλλά και στα όρια των κόκκων, σε όλες τις περιπτώσεις εκτός από την εικόνα 3ε. Η ποσότητα των κατακρημνισμάτων αυξήθηκε με την αύξηση της περιεκτικότητας σε άνθρακα. Στο κράμα Co-28Cr-6Mo-0.20N της **εικόνας 3ε** δεν παρατηρήθηκαν κατακρημνίσματα. Ούτε μετά από θερμική κατεργασία στους 1473-1573 K για 12 ώρες σε κράματα Co-28Cr6Mo-0.20N (όπως της **εικόνας 3ε**) και Co-28Cr-6Mo-0.25N παρατηρήθηκαν κατακρημνίσματα (4). Μάλιστα σε αυτήν την περίπτωση η μικροδομή αποτελούνταν μόνο από γ φάση. Επομένως ο σχηματισμός σ φάσης και ο

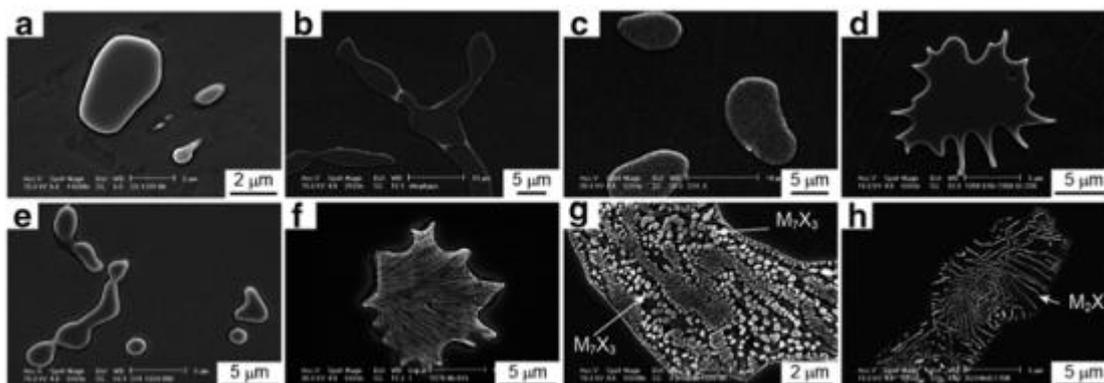
μαρτενσιτικός μετασχηματισμός από την γ φάση στην ϵ φάση μπορούν να περιοριστούν με την προσθήκη αζώτου στα κράματα Co-28Cr-6Mo χωρίς την προσθήκη άνθρακα.



Εικόνα 3. Μικροδομή χυτών κραμάτων Co-28Cr-6Mo με διαφορετικές περιεκτικότητες σε άνθρακα και άζωτο (**a**) 0C-0N, (**b**) 0.16C-0N, (**c**) 0.24C-0N, (**d**) 0.41C-0N, (**e**) 0C-0.2N, (**f**) 0.16C-0.2N, (**g**) 0.27C-0.24N και (**h**) 0.34C-0.21N. (1)

Η μορφολογία των κατακρημνισμάτων που συναντώνται στα κράματα Co-Cr συνοψίζεται στην **εικόνα 4** (1). Παρατηρούνται κατακρημνίσματα με διαφορετικές μορφολογίες όπως: χονδροειδούς μορφολογίας (σ -φάση, χ -φάση, η -φάση (τύπου M_6X - $M_{12}X$) και τύπου $M_{23}X_6$), αστεροειδούς μορφολογίας (π -φάση), αστεροειδούς μορφολογίας με ραβδώσεις (τύπου $M_{23}X_6$), αστεροειδούς μορφολογίας με περίπλοκες μικροδομές (τύπου M_7X_3) και μορφολογίας πλακοειδούς κυτταρικής αποικίας (τύπου M_2X). Στους παραπάνω τύπους το M αναφέρεται στα μεταλλικά στοιχεία όπως το Cr και το X στον άνθρακα ή το άζωτο. Το αστεροειδές σχήμα οφείλεται στην αρχική τήξη γύρω από τα όρια των καρβιδίων. Το αστεροειδές σχήμα της π -φάσης επιβεβαιώνει ότι δημιουργείται υπό συνθήκες όπου συνυπάρχει υγρή φάση. Τα κατακρημνίσματα τύπου $M_{23}X_6$ περιέχουν ελάχιστο άζωτο δηλαδή είναι σχεδόν εξολοκλήρου καρβίδια και παρουσιάζουν συνοχή με την γ -φάση επειδή η σταθερά πλέγματός τους είναι περίπου 3 φορές αυτή της γ -φάσης. Τα κατακρημνίσματα τύπου M_2X είναι καρβονιτρίδια πλούσια σε άζωτο και άρα σχηματίζονται σε κράματα Co-Cr που περιέχουν άζωτο. Οι φάσεις η και π είναι καρβονιτρίδια πλούσια σε άνθρακα, ενώ οι φάσεις σ και χ είναι ενδομεταλλικές ενώσεις. Η χημική σύσταση των κατακρημνισμάτων τύπου M_7X_3 δεν έχει προσδιοριστεί ακόμα

εξαιτίας του μικρού τους μεγέθους. Επιπλέον, τα κραματικά στοιχεία που προστίθενται επηρεάζουν τα κατακρημνίσματα που σχηματίζονται. Ο άνθρακας σταθεροποιεί τα κατακρημνίσματα τύπου $M_{23}X_6$ και M_7X_3 , το άζωτο σταθεροποιεί τα τύπου M_2X και την η-φάση και το Si σταθεροποιεί τις η και χ φάσεις (1).



Εικόνα 4. Μορφολογίες κατακρημνισμάτων στα κράματα Co-Cr: (a) σ-φάση (χονδροειδής μορφολογία), (b) χ-φάση (χονδροειδής μορφολογία), (c) η-φάση (χονδροειδής μορφολογία), (d) π-φάση (χονδροειδής μορφολογία), (e) τύπου $M_{23}X_6$ (χονδροειδής μορφολογία), (f) τύπου $M_{23}X_6$ (αστεροειδείς μορφολογία με ραβδώσεις, (g) τύπου M_7X_3 (αστεροειδείς μορφολογία με περίπλοκες μικροδομές), (h) τύπου M_2X (μορφολογία πλακοειδούς κυτταρικής αποικίας). (1)

2.3. Ιστορία κραμάτων Co-Cr ως βιοϋλικά

Τα κράματα Co-Cr έκαναν το ξεκίνημά τους στις αρχές του 1900 όταν το κράμα Stellite από την Haynes καθιερώθηκε ως βιομηχανικό υλικό για επικαλύψεις (hardfacing) για εφαρμογές που απαιτούν αντοχή στη φθορά. Τη δεκαετία του 1930, αναπτύχθηκε ένα χυτό κράμα Co-Cr-Mo, το Vitallium. Επιπλέον, αναπτύχθηκε η κατάλληλη τεχνική χύτευσης (lost-wax (investment) casting) που επέτρεψε την χρήση του για παραγωγή οδοντιατρικών εμφυτευμάτων. Οι Venable και Stuck χρησιμοποίησαν το Vitallium για την εσωτερική στερέωση καταγμάτων και έδειξαν στα τέλη της δεκαετίας του 1930 ότι το κράμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ιατρικά εμφυτεύματα. Το Vitallium χρησιμοποιήθηκε επίσης για προσθετικά κοτυλιαία κύπελλα από τον Smith-Petersen στα τέλη του 1930. Αυτά τα κύπελλα χρησιμοποιούνταν στην καθιερωμένη μέθοδο για την ανακατασκευή ισχίου έως ότου αναπτυχθούν οι επεμβάσεις ολικής αντικατάστασης ισχίου τη δεκαετία του 1960. Τη

δεκαετία του 1950 και στις αρχές της δεκαετίας του 1960, αναπτύχθηκαν τεχνητές αρθρώσεις ισχίου τύπου μέταλλο-με-μέταλλο και μέταλλο-με-πολυμερές που χρησιμοποιούσαν το Vitallium. Άλλα κράματα Co-Cr όπως τα Co-Cr-W-Ni (L-605, HS25, ASTM F 90), Co-Ni-Cr-Mo (MP35N, ASTM F 562) και Co-Cr-Fe-Ni-Mo (Elgiloy, ASTM F 1058 grade 1) που χρησιμοποιούνται ακόμα σε διάφορες εφαρμογές, αναπτύχθηκαν τη δεκαετία του 1960. Συνονίζοντας, τα κράματα Co-Cr χρησιμοποιούνται εδώ και 80 χρόνια ως οδοντιατρικά και ιατρικά υλικά. Τη σήμερα ημέρα, τόσο χυτά όσο και κράματα διαμόρφωσης Co-Cr χρησιμοποιούνται ευρέως για εμφυτεύματα όπως τεχνητά ισχία, σύρματα οδοντοστοιχίας και ενδοπροθέσεις (stents). (1)

2.4. Επίδραση τρισδιάστατης εκτύπωσης στην μικροδομή κραμάτων Co-Cr

Ένας επιπλέον παράγοντας που επηρεάζει σημαντικά την μικροδομή είναι η μέθοδος παραγωγής. Μια τυπική μικροδομή ενός χυτού κράματος CoCr αποτελείται από ευμεγέθεις κόκκους δενδριτικής μορφολογίας, με μεγάλο αριθμό καρβιδίων τύπου $M_{23}C_6$ και M_6C (όπου $M = Cr, Mo, Co$), χονδροειδούς και πλακοειδούς μορφολογίας κυρίως στα όρια των κόκκων. Οι δενδρίτες αποτελούνται από γ φάση, ενώ στις ενδοδενδριτικές περιοχές συναντώνται ενδομεταλλικές ενώσεις και καρβίδια. Αντιθέτως σε δείγματα κράματος CoCr κατασκευασμένα με τρισδιάστατη εκτύπωση (μέθοδος SLM), όπου στρώματα κόνεως μετάλλου τήκονται με τη βοήθεια laser προκειμένου να σχηματιστεί το τελικό αντικείμενο, η μικροδομή είναι λεπτόκοκκη κυτταρικής μορφολογίας εξαιτίας του ταχύτατου ρυθμού θέρμανσης και ψύξης κατά τη διαδικασία και αποτελείται από τις γ (fcc) και ϵ (hcp) με καρβίδια τύπου $M_{23}C_6$ και M_6C στα όρια των κόκκων. Στα όρια των κόκκων ανιχνεύονται επίσης οι ενδομεταλλικές ενώσεις σ και $Co_5(Cr,Mo)_3Si_2$. Καθώς η θερμότητα διαχέεται εντός του αντικειμένου, προκαλεί μετασχηματισμούς φάσεων στα κατώτερα στρώματα, πιο συγκεκριμένα σχηματίζεται αθερμική ϵ φάση από την ταχεία ψύξη. Σε ορισμένες περιπτώσεις, εάν οι παράμετροι της διεργασίας δεν είναι ρυθμισμένες κατάλληλα και προκύπτει ασυνεχής τήξη, παρατηρείται πορώδες στην δομή του αντικειμένου. Όσον αφορά την χημική σύσταση η μικροδομή δειγμάτων SLM είναι πιο ομογενής από αυτή χυτών δειγμάτων.(38,39)

Στη βιβλιογραφία, η συγκέντρωση της ϵ (hcp) φάσης σε δείγματα SLM διαφέρει σημαντικά μεταξύ δημοσιεύσεων. Σε αρκετές δημοσιεύσεις ανιχνεύεται μόνο η γ (fcc)

φάση (40,41). Αντιθέτως, σε άλλες δημοσιεύσεις το ποσοστό της ε φάσης κυμαίνεται από 20 έως 50 % (17,29,38,39). Σε μια δημοσίευση, η ε φάση ήταν η κυρίαρχη (95%) (42). Η διαφορά στις περιεκτικότητες της ε φάσης μπορεί να είναι αποτέλεσμα διαφορετικών παραμέτρων διεργασίας και δυσκολίας ακριβούς χαρακτηρισμού της ε φάσης.(39)

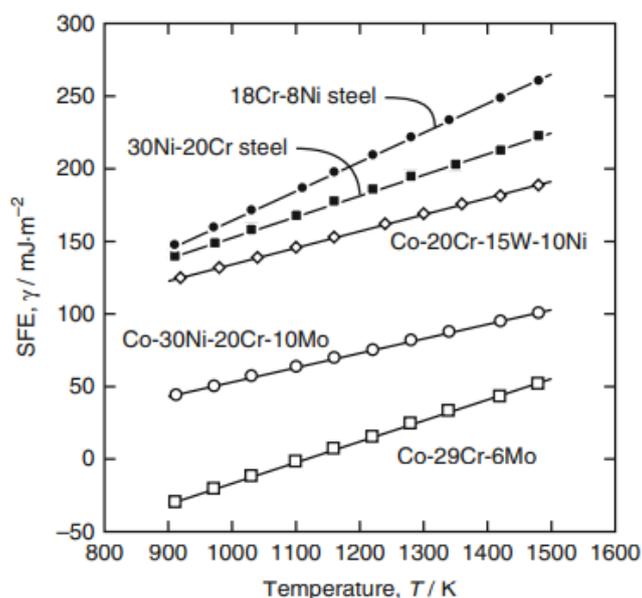
2.5. Είδη κραμάτων Co-Cr

Όλα τα κράματα Co-Cr που χρησιμοποιούνται σε χειρουργικά εμφυτεύματα έχουν προτυποποιηθεί από την ASTM (American Society for Testing and Materials). Στον πίνακα του **παραρτήματος 1** φαίνονται οι χημικές συστάσεις τους σύμφωνα με αυτήν την τυποποίηση και στον πίνακα του **παραρτήματος 2** οι εμπορικές ονομασίες και εφαρμογές τους. Στο **παράρτημα 1** συμπεριλαμβάνονται οι χημικές συστάσεις τόσο των κύριων κραματικών στοιχείων όπως το Cr, το W και το Mo, αλλά και των δευτερευόντων όπως είναι ο άνθρακας και το άζωτο. Το κράμα ASTM F75 χρησιμοποιείται στη χύτευση ενώ όλα τα υπόλοιπα για προϊόντα διαμόρφωσης. Το μέγιστο ποσοστό άνθρακα που επιτρέπεται στο κράμα ASTM F 75 (Co-28Cr-6Mo) είναι 0,35 % κ.β.. Το χαμηλό ποσοστό άνθρακα στο κράμα ASTM F 75 προκαλεί τη δημιουργία της ενδομεταλλικής Co(CrMo) σ-φάσης, η οποία ελαττώνει τις μηχανικές ιδιότητες του κράματος. Ο άνθρακας καταστέλλει τον σχηματισμό της σ-φάσης δημιουργώντας καρβίδια. Τα κράματα ASTM F 799 και F 1537, που έχουν την χημική σύσταση Co-28Cr-6Mo, έχουν τρία είδη: το κράμα 1 και το κράμα 2 έχουν χαμηλό ($C \leq 0.14$ % κ.β.) και υψηλό (0.15 % κ.β. $\leq C \leq 0.35$ % κ.β.) ποσοστό σε άνθρακα αντίστοιχα, ενώ το κράμα 3 περιέχει Al και La, τα οποία σχηματίζουν οξειδία που προκαλούν σκλήρωση διασποράς. (1)

Μια ακόμα παράμετρος ταξινόμησης των κραμάτων Co-Cr είναι η περιεκτικότητα σε Ni. Στο κράμα ASTM F 75 η περιεκτικότητα σε Ni απαιτείται να είναι χαμηλότερη του 0,5 % κ.β., ενώ στα κράματα ASTM F 799 και F 1537 πρέπει να είναι χαμηλότερη από 1 % κ.β.. Σε άλλα κράματα Co-Cr όπως είναι τα ASTM F 90 (Co-20Cr-15W-10Ni), ASTM F 562 (Co-35Ni-20Cr- 10Mo) και ASTM F 1058 (40Co-20Cr-16Fe-15Ni-7Mo) το νικέλιο είναι κύριο κραματικό στοιχείο. (1)

Στην **εικόνα 5** φαίνονται η ενέργεια σφαλμάτων συσσώρευσης (Stacking Fault Energy SFE) τριών ειδών κραμάτων Co-Cr σε σχέση με τις SFEs σιδηρούχων κραμάτων. Η SFE επηρεάζει την ευκολία με την οποία διαταραχές μπορούν να ολισθήσουν από το ένα επίπεδο στο άλλο (5). Το κράμα ASTM F 75 που παρουσιάζεται στο σχήμα ως Co-29Cr-

6Mo, έχει χαμηλή SFE, οπότε σχηματίζεται η hcp ε-φάση που έχει κακή διαμορφωσιμότητα κατά την ψύξη στην διαδικασία της χύτευσης ή μιας θερμικής κατεργασίας. Σε αντίθεση, τα κράματα Co-30Ni-20Cr-10Mo (που έχει παρόμοια σύσταση με το ASTM F 562) και το Co-20Cr15W-10Ni (ASTM F 90), που περιέχουν Ni, παρουσιάζουν μεσαίες και υψηλές SFEs αντίστοιχα. Επομένως, καταστέλλεται ο σχηματισμός της hcp ε-φάσης και αυτά τα κράματα παρουσιάζουν εξαιρετική διαμορφωσιμότητα τόσο εν θερμώ και εν ψυχρώ. Σύμφωνα με τα παραπάνω, τα κράματα Co-28Cr-6Mo είναι ακατάλληλα για εφαρμογές που απαιτούν διαμόρφωση. Ωστόσο, η διαμορφωσιμότητα τους μπορεί να βελτιωθεί με κατάλληλες μικροκραματικές προσθήκες, όπως είναι το άζωτο, και με θερμομηχανικές κατεργασίες. (1)



Εικόνα 5. Θερμοκρασιακή εξάρτηση των SFEs κραμάτων Co-Cr και σιδηρούχων κραμάτων. (1)

Ανακεφαλαιώνοντας, οι κραματικές προσθήκες επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό την μικροδομή και επομένως τις μηχανικές ιδιότητες των κραμάτων. Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση των κραμάτων Co-Cr ισχύουν τα παρακάτω. Το χρώμιο (Cr) σχηματίζει στερεό διάλυμα με το κοβάλτιο (Co) και προσφέρει προστασία από την οξείδωση σχηματίζοντας ένα αδρανές στρώμα στην επιφάνεια. Ωστόσο, όταν η περιεκτικότητα χρωμίου υπερβαίνει το 30% κ.β., προκαλούνται δυσκολίες στη χύτευση και δημιουργείται η ψαθυρή σ φάση. Το μολυβδαίνιο (Mo) και το βολφράμιο (W) προκαλούν σκλήρυνση μέσω στερεού

διαλύματος και τον σχηματισμό καρβιδίων τύπου M_6C και MC και της ενδομεταλλικής ένωσης Co_3M . Το μολυβδαίνιο επηρεάζει το μέγεθος των κόκκων και μειώνει την πιθανότητα εμφάνισης διάβρωσης. Το πυρίτιο (Si) και το μαγγάνιο (Mn) προστίθενται προκειμένου να βελτιώσουν τη ρευστότητα του κράματος, ενώ το νιόβιο (Nb) επηρεάζει την σκλήρυνση του διαλύματος και τον σχηματισμό ενδομεταλλικών φάσεων και καρβιδίων τύπου MC . Τα κράματα Co-Cr που χρησιμοποιούνται για οδοντιατρικές εφαρμογές έχουν χαμηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα (C). Η προσθήκη άνθρακα ακόμα και σε μικρές ποσότητες επηρεάζει σημαντικά τις μηχανικές ιδιότητες και ειδικά την πλαστικότητα. Υψηλή αντοχή και αντοχή στον ερπυσμό λαμβάνονται σε περιεκτικότητα άνθρακα 0,3-1% (13).

Τα κράματα Co-Cr χρησιμοποιούνται και σε εφαρμογές τρισδιάστης εκτύπωσης. Σε αυτήν την περίπτωση το υλικό βρίσκεται σε μορφή σκόνης. Στο **παράρτημα 3** φαίνονται διάφορες εμπορικές ονομασίες τέτοιων κόνεων, το σύστημα τρισδιάστατης εκτύπωσης για το οποίο προορίζονται και η χημική τους σύσταση τους, ενώ στο **παράρτημα 4** δίνονται ορισμένες φυσικές και μηχανικές ιδιότητες τελικών αντικειμένων κατασκευασμένων με διαφορετικές σκόνες Co-Cr που είναι διαθέσιμες στο εμπόριο.

2.5.1. Mediloy S-Co

Το υλικό το οποίο θα εξεταστεί στα πλαίσια της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας είναι το Mediloy S-Co. Πρόκειται για ένα κράμα Co-Cr με χημική σύσταση %κ.β.: Co 63,9 – Cr 24,7 – W 5,4 – Mo 5,0 - Si 1,0 έχει αναπτυχθεί ειδικά για την παραγωγή μέσω της μεθόδου SLM και είναι κατάλληλο για οδοντιατρικές εφαρμογές. Το Mediloy S-Co είναι κατασκευασμένο σύμφωνα με το πρότυπο ISO 22674 και άρα δεν περιέχει Ni, Cd, Be και Pb που ενδέχεται να προκαλέσουν αλλεργίες. Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται ορισμένα στοιχεία για το Mediloy S-Co.

Πίνακας 1. Στοιχεία κόνεως Co-Cr Mediloy S-Co.

Mediloy S-Co	
Θερμοκρασία liquidus, solidus	1380,1420(OC)
Πυκνότητα	8,6(g/cm ³)
Μέτρο ελαστικότητας	215/180(GPa)
Όριο διαρροής (R _{p 0,2})	1090/770 (MPa)
Μέγιστη εφελκυστική αντοχή (R _m)	1315/1220 (MPa)
Επιμήκυνση μετά από θραύση (A ₅)	4/5 (%)
Σκληρότητα Vickers (HV10)	470/430
Συντελεστής θερμικής διαστολής 25–500 °C, 10 ⁻⁶ K ⁻¹ 20–600 °C, 10 ⁻⁶ K ⁻¹	14,3 14,5

3. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΡΙΣΔΙΑΣΤΑΤΗΣ ΕΚΤΥΠΩΣΗΣ ΣΤΗΝ ΟΔΟΝΤΙΑΤΡΙΚΗ

3.1. Μέθοδοι Παραγωγής Οδοντιατρικών Εμφυτευμάτων

Τη δεδομένη χρονική στιγμή, υπάρχουν 4 διαθέσιμες μέθοδοι παραγωγής οδοντιατρικών εμφυτευμάτων από κράματα CoCr:

3.1.1. Χύτευση

Η χύτευση είναι η πιο διαδεδομένη από όλες τις μεθόδους και χρησιμοποιείται από την αρχή του 20 αιώνα. Κατά τη μέθοδο αυτή, τα μεταλλικά πλαίσια των εμφυτευμάτων κατασκευάζονται με φυγοκεντρική χύτευση (centrifugal casting) χρησιμοποιώντας χειροποίητα κέρνα καλούπια. Η διαδικασία αυτή απαιτεί πολλές ώρες χειρωνακτικής εργασίας και έχει χαμηλή ακρίβεια και ποιότητα ακόμα και όταν πραγματοποιείται από εξειδικευμένο προσωπικό. Η έλευση των σύγχρονων συστημάτων CAD/CAM (Computer Aided Design/Computer Aided Manufacturing) και των προσθετικών τεχνολογιών (additive technologies), τα τελευταία 30 χρόνια του προηγούμενου αιώνα, επέτρεψαν την τρισδιάστατη εκτύπωση των καλουπιών από κερί ή πολυμερή. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα την μείωση της χειρωνακτικής εργασίας που απαιτείται και του χρόνου παραγωγής, ρίχνοντας έτσι το κόστος παραγωγής οδοντιατρικών εμφυτευμάτων βελτιώνοντας παράλληλα την ποιότητα τους. (2)

3.1.2. Σμίλευση/Τρισδιάστατη κοπή (Milling)

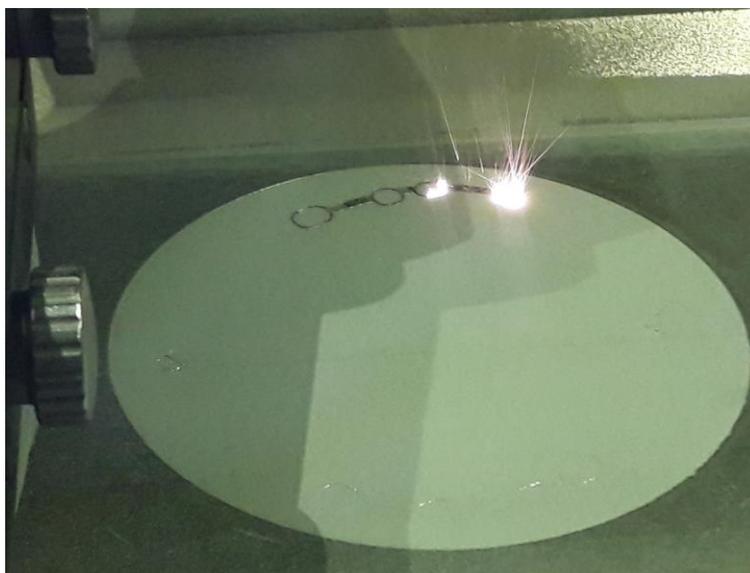
Οδοντιατρικά εμφυτεύματα μπορούν να κατασκευαστούν και με μεθόδους αφαιρετικής κατασκευής (subtractive manufacturing) όπως είναι η σμίλευση. Σε αυτή τη μέθοδο αρχικά δημιουργείται ένα τρισδιάστατο αρχείο το οποίο τροφοδοτείται στην μηχανή τρισδιάστατης κοπής, η οποία αφαιρεί υλικό από ένα κομμάτι μέταλλο έως ότου το τελικό προϊόν έχει το επιθυμητό σχήμα. Τα προϊόντα που κατασκευάζονται με αυτήν την μέθοδο δεν παρουσιάζουν ελαττώματα δομής όπως πόρους ή ρωγμές. (12,13)

3.1.3. Πυροσυσσωμάτωση υποβοηθούμενη από συστήματα CAD/CAM

Η συγκεκριμένη τεχνική αποτελεί μια καινούρια τεχνολογία που αναπτύχθηκε από την εταιρία Amann Girrbach. Κατά την τεχνική αυτή, σκόνη μετάλλου αναμειγνύεται με κάποιον συνδέτη προκειμένου να φτιαχτεί ένα μεταλλικό ακατέργαστο υλικό με κέρινη υφή. Το υλικό αυτό μπορεί εύκολα να εκγλυφεί σε στεγνό περιβάλλον από κατάλληλα μηχανήματα υποβοηθούμενα από συστήματα CAD/CAM. Αφού το υλικό έχει πάρει το επιθυμητό σχήμα, πυροσυσσωματώνεται σε ειδικό κλίβανο προκειμένου να λάβουμε το τελικό προϊόν. Σύμφωνα με την εταιρία, αυτή η μέθοδος παράγει οδοντιατρικά εμφυτεύματα με καλή δομή, ομογενή σύσταση και χωρίς κοιλότητες συστολής. (12,13)

3.1.4. Τρισδιάστατη Εκτύπωση

Η τρισδιάστατη εκτύπωση είναι η μέθοδος με την οποία κατασκευάστηκαν τα δείγματα που θα αναλυθούν στην παρούσα διπλωματική εργασία. Όσον αφορά τα οδοντιατρικά εμφυτεύματα, η μέθοδος περιλαμβάνει την θερμική συγκόλληση σκόνης μετάλλου τήκοντάς την με τη βοήθεια ενός laser προκειμένου να σχηματιστεί το τελικό προϊόν ένα στρώμα τη φορά σύμφωνα με ένα αρχείο CAD (12,13). Περισσότερες πληροφορίες θα δοθούν παρακάτω.



Εικόνα 6. Διαδικασία παραγωγής οδοντιατρικών εμφυτευμάτων με τη μέθοδο της τρισδιάστατης εκτύπωσης.(12)

3.2. Τρισδιάστατη Εκτύπωση (3D Printing)

Ο όρος τρισδιάστατη εκτύπωση περιγράφει ένα σύνολο αυτοματοποιημένων διαδικασιών προσθετικής κατασκευής, οι οποίες μετατρέπουν τρισδιάστατα ψηφιακά μοντέλα σε φυσικά αντικείμενα. Στα περισσότερα συστήματα, η προσθετική κατασκευή επιτυγχάνεται μέσω του ελεγχόμενου σχηματισμού και συνένωσης διαδοχικών στρώσεων υλικού, που αντιστοιχούν σε εγκάρσιες τομές του αντικειμένου που κατασκευάζεται. (6) Το κύριο πλεονέκτημα της τρισδιάστατης εκτύπωσης έναντι συμβατικών μεθόδων παραγωγής είναι η ικανότητα παρασκευής αντικειμένων πολύπλοκης γεωμετρίας από πληθώρα διαφορετικών υλικών, όπως μέταλλα, κεραμικά, πολυμερή κ.α.. (2) Υπάρχει πληθώρα τεχνολογιών και μεθόδων τρισδιάστατης εκτύπωσης. Μερικές από αυτές που χρησιμοποιούνται για οδοντιατρικές εφαρμογές είναι οι: στερεολιθογραφία (stereolithography SLA), μοντελοποίηση συντηγμένης εναπόθεσης (fused deposition modeling FDM), εκτύπωση με ψεκασμό (ink-jet printing IJP) και η σημαντικότερη από όλες η σύντηξη σκόνης (Powder Bed Fusion PBF), καθώς οι τεχνολογίες που περιλαμβάνονται στην κατηγορία της PBF χρησιμοποιούνται για την εκτύπωση των μεταλλικών μερών των εμφυτευμάτων.(2,13)

Η τεχνολογία Power Bed Fusion (PBF) μπορεί να διαχωριστεί σε τρεις διαφορετικές μεθόδους: την επιλεκτική τήξη με δέσμη ηλεκτρονίων (selective electron beam melting SEBM), την επιλεκτική πυροσυσσωμάτωση με δέσμη laser (selective laser sintering SLS) και την επιλεκτική τήξη με δέσμη laser (selective laser melting SLM). Αυτές οι τρεις μέθοδοι είναι παρόμοιες και διαφέρουν μόνο στην πηγή της θερμότητας που στην περίπτωση της SEBM είναι δέσμη ηλεκτρονίων ενώ στις μεθόδους SLS και SLM είναι laser (13). Η διαφορά μεταξύ των μεθόδων SLM και SLS είναι πως στην μέθοδο SLM έχουμε πλήρη τήξη του υλικού, ενώ στην SLS πυροσυσσωμάτωση. Ο όρος SLS χρησιμοποιείται περισσότερο για πολυμερή, καθώς αυτά ακόμα και μετά από πλήρη τήξη παραμένουν πορώδη, ενώ η μέθοδος SLM είναι συνώνυμη με μεταλλικά αντικείμενα χωρίς πορώδες (11).

3.2.1. Ιστορική αναδρομή τρισδιάστατης εκτύπωσης

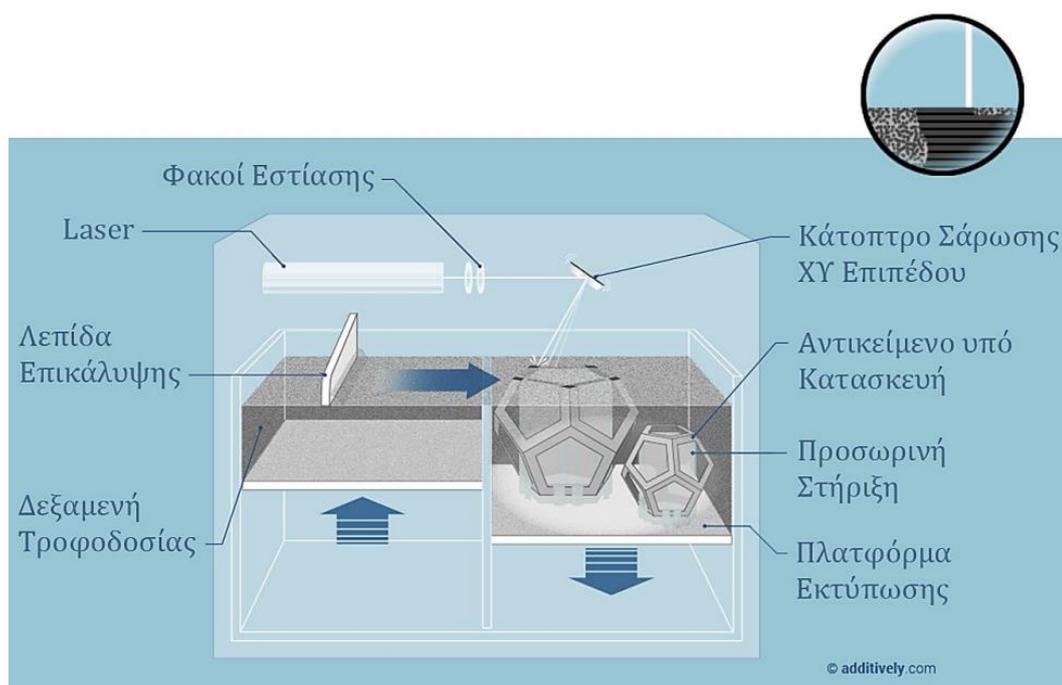
Η τεχνολογία τρισδιάστατης εκτύπωσης φυσικών αντικειμένων από ψηφιακά δεδομένα αναπτύχθηκε για πρώτη φορά από τον Charles Hull το 1984. Η τεχνική ονομάστηκε στερεολιθογραφία (stereolithography) και απέσπασε δίπλωμα ευρεσιτεχνίας το 1986. Ενώ τα συστήματα στερεολιθογραφίας είχαν γίνει δημοφιλή στα τέλη της δεκαετίας του 1980 τέθηκαν σε εφαρμογή παρόμοιες τεχνολογίες όπως το Fused Deposition Modelling (FDM) και το Selective Laser Sintering (SLS). Το 1993, το Ινστιτούτο Τεχνολογίας της Μασαχουσέτης (MIT) κατοχύρωσε μια άλλη τεχνολογία, που ονομάστηκε τεχνική τρισδιάστατης εκτύπωσης. Η τεχνική αυτή ήταν παρόμοια με την τεχνολογία inkjet που χρησιμοποιείται στους εκτυπωτές 2D. Το 1995 κατοχυρώθηκε η μέθοδος της επιλεκτικής τήξης με δέσμη laser SLM. Ο πρώτος εκτυπωτής 3D κατασκευάστηκε το 1998, ενώ ο πρώτος έγχρωμος εκτυπωτής 3D ξεκίνησε να κατασκευάζεται το 2000. Η πρώτη τρισδιάστατη εκτύπωση υψηλής ευκρίνειας δημιουργήθηκε το 2005. Από το 2005 και μετά η τεχνολογία της τρισδιάστατης εκτύπωσης εξελίσσεται συνεχώς, με αποτέλεσμα να ανακαλύπτονται διαρκώς νέα μηχανήματα, μέθοδοι και υλικά τα οποία συμβάλουν και στη διεύρυνση του φάσματος των εφαρμογών αυτής της τεχνολογίας. (7)

3.3. Διαδικασία παραγωγής οδοντιατρικών εμφυτευμάτων με την μέθοδο της επιλεκτικής τήξης με δέσμη laser (Selective Laser Melting SLM)

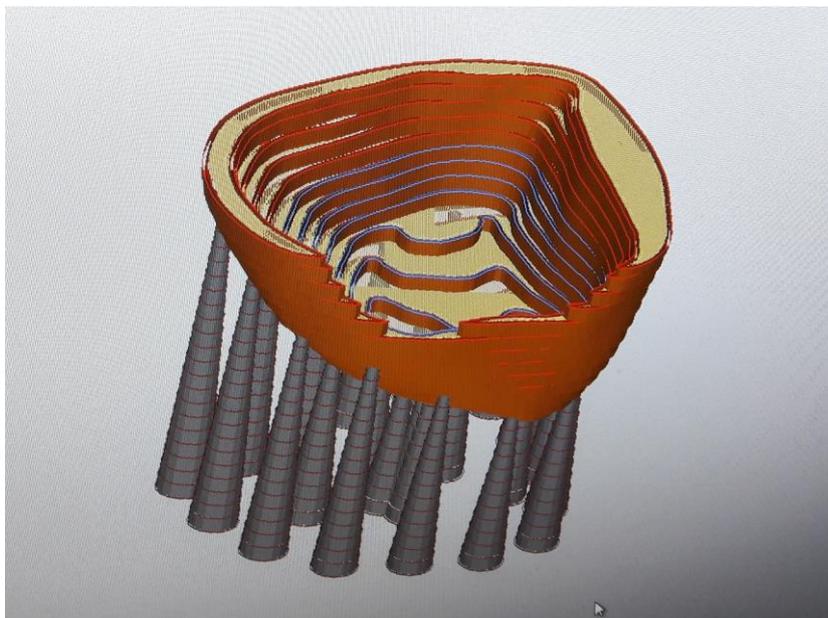
Η επιλεκτική τήξη με δέσμη laser είναι μια τεχνική τρισδιάστατης εκτύπωσης που χρησιμοποιείται για την κατασκευή αντικειμένων τελικού σχήματος με πλήρη πυκνότητα (έως 99,9%) (8), τήκοντας κυρίως μεταλλικά υλικά σε μορφή σκόνης μέσω ενός laser υψηλής έντασης (9).

Στις **εικόνες 7 και 9** δίνεται μια σχηματική αναπαράσταση ενός μηχανήματος SLM/SLS και της διαδικασίας λειτουργίας του. Αφού έχει δημιουργηθεί με το κατάλληλο λογισμικό ένα τρισδιάστατο μοντέλο (**εικόνα 8**) του αντικειμένου προς εκτύπωση, το οποίο τεμαχίζεται σε δυσδιάστατα στρώματα πάλι από το λογισμικό, εισάγεται το αρχείο στο μηχάνημα SLM/SLS. Αρχικά, η σκόνη απλώνεται πάνω στην πλατφόρμα εκτύπωσης, σχηματίζοντας ένα ομοιόμορφο, λεπτό (20-100 μm) και ισοπαχές στρώμα. Στη συνέχεια μια δέσμη laser υψηλής ισχύος σαρώνει επιλεκτικά την επιφάνεια στο XY επίπεδο,

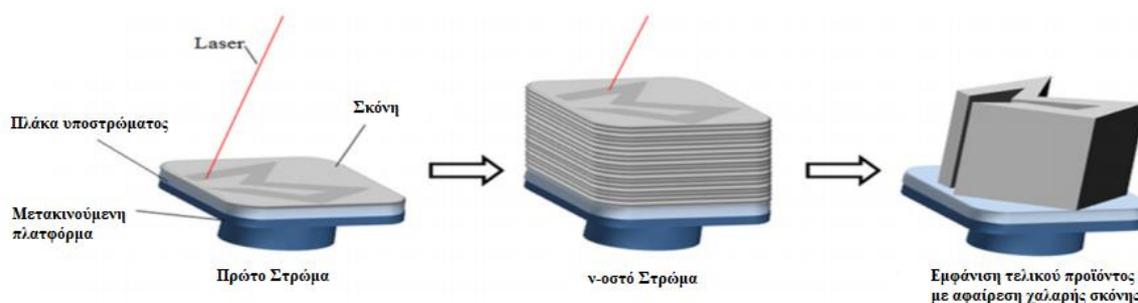
τήκοντας και συνδέοντας τους κόκκους του υλικού, για τη δημιουργία μιας εγκάρσιας τομής του αντικείμενου που κατασκευάζεται. Ύστερα, η πλατφόρμα εκτύπωσης μετακινείται προς τα κάτω, η δεξαμενή τροφοδοσίας προμηθεύει νέο υλικό σε σκόνη και μια κινούμενη λεπίδα (ή κυλιόμενος κύλινδρος) απλώνει το νέο στρώμα της σκόνης. Η δεξαμενή τροφοδοσίας ρυθμίζεται σε θερμοκρασία κάτω από το σημείο τήξης του εκάστοτε υλικού που χρησιμοποιείται υλικού που χρησιμοποιείται, απομακρύνοντας την υγρασία, διευκολύνοντας τη ροή της σκόνης και επιταχύνοντας τη διαδικασία της τοπικής τήξης και συγκόλλησης στην προηγούμενη στρώση. Η σκόνη που περιβάλλει το αντικείμενο που κατασκευάζεται βοηθάει στην αγωγή της θερμότητας και δρα υποστηρικτικά. Συνεπώς, απαιτούνται λιγότερες δομές μηχανικής υποστήριξης, οι οποίες σταθεροποιούν το αντικείμενο πάνω στην πλατφόρμα εκτύπωσης. Ο σχεδιασμός των αντικειμένων οφείλει να ευνοεί την αγωγή της θερμότητας, η τοπική συσσώρευση της οποίας μπορεί να δημιουργήσει ρωγμές και παραμορφώσεις. Όταν η κατασκευή του αντικείμενου ολοκληρωθεί, αυτό αφήνεται να κρυώσει και υπολείμματα σκόνης απομακρύνονται σε ειδικούς θαλάμους μέσω πεπιεσμένου αέρα. Η σκόνη που δεν εκτίθεται στη δέσμη laser συλλέγεται και επαναχρησιμοποιείται, αφού περάσει από κόσκινο. (6,9,10,11)



Εικόνα 7. Σχηματική αναπαράσταση εκτυπωτή SLM/SLS. (6)



Εικόνα 8. Τρισδιάστατο μοντέλο οδοντιατρικού εμφυτεύματος προς εκτύπωση με τη μέθοδο SLM.



Εικόνα 9. Διαδικασία εκτύπωσης αντικειμένου με τη μέθοδο SLM.(8)

3.3.1. Παράμετροι Διεργασίας

Οι βασικές παράμετροι της διεργασίας μπορούν να διαχωριστούν σε τρεις κατηγορίες: παράμετροι της δέσμης laser (ισχύς, διάμετρος κηλίδας, διάρκεια και συχνότητα παλμών), παράμετροι σάρωσης (ταχύτητα και μοτίβο σάρωσης), παράμετροι της σκόνης (σχήμα κόκκων, μέσο μέγεθος και κοκκομετρική κατανομή, πυκνότητα στοίβαξης, πάχος στρώσης, ιδιότητες του υλικού, θερμοκρασία δεξαμενής τροφοδοσίας κτλ.). Εξαιτίας των υψηλών θερμοκρασιών που αναπτύσσονται στο υλικό, είναι απαραίτητο η διεργασία να

γίνεται σε ελεγχόμενο περιβάλλον αδρανούς ατμόσφαιρας, για να αποφευχθεί ο σχηματισμός οξειδίων και άλλων ανεπιθύμητων προϊόντων αντιδράσεων της πρώτης ύλης, τα οποία σχηματίζονται επιφανειακά και επηρεάζουν τη διαβροχή και τη γωνία επαφής του τήγματος της επόμενης στρώσης με το οξειδωμένο υπόστρωμα. Ως αποτέλεσμα, οι δυνάμεις συνοχής των σταγόνων του τήγματος υπερτερούν, σχηματίζονται ελλειψοειδείς σταγόνες (balling effect) και η τήξη στην πορεία της δέσμης δεν είναι συνεχής. Αυτό οδηγεί σε αύξηση του ποσοστού του πορώδους και σε υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων των παραγόμενων αντικειμένων. Για τον λόγο αυτό, διοχετεύονται στις δεξαμενές χημικά αδρανή αέρια υψηλής καθαρότητας, όπως είναι το άζωτο, το αργό και το ήλιο. Τα αέρια αυτά χαρακτηρίζονται επίσης από υψηλές τιμές ενέργειας ιονισμού, ώστε να μην προκαλούν μεγάλη εξασθένιση της δέσμης laser (6).

Ανάλογα με τις θερμικές ιδιότητες της πρώτης ύλης και με την ισχύ που της διοχετεύεται από τη δέσμη laser, προκαλείται πυροσυσσωμάτωση (SLS) ή τήξη (SLM) των κόκκων, που οδηγούν σε διαφορετικές ιδιότητες των τελικών αντικειμένων ως προς το ποσοστό πορώδους, την ποιότητα της επιφάνειας και τις μηχανικές ιδιότητες. Συνήθως, στην τεχνική SLS χρησιμοποιούνται laser CO₂ χαμηλότερης ισχύος (7W) για κατασκευή αντικειμένων από πολυμερή (που εμφανίζουν απορρόφηση σε μεγαλύτερα μήκη κύματος), ενώ στην τεχνική SLM χρησιμοποιούνται laser οπτικών ιών ή Nd:YAG υψηλής ισχύος (100-500 W) για την κατασκευή συμπαγών μεταλλικών δομών και κεραμικών αντικειμένων υψηλών αντοχών.

Όπως προαναφέρθηκε, η επιτυχία της μεθόδου SLM εξαρτάται από την ισχύ του laser, την ταχύτητα σάρωσης, τη διάμετρο κηλίδας και το πάχος στρώσης, παράμετροι οι οποίες είναι υπεύθυνες για την ενέργεια τήξης και το βάθος διείσδυσης στην σκόνη, που τελικά μεταφράζονται σε πυκνότητα του υλικού. Η ταχύτητα σάρωσης της δέσμης και η προσφερόμενη ισχύς ρυθμίζονται ανάλογα με τις θερμικές ιδιότητες και τους δείκτες απορρόφησης των πρώτων υλών. Αν η προσφερόμενη ισχύς είναι κάτω από μια οριακή τιμή για κάθε υλικό, σε συνδυασμό με μεγάλη ταχύτητα σάρωσης της δέσμης, διακόπτεται η συνεχής πορεία τήξης του υλικού (επιδείνωση του balling effect), αυξάνοντας την επιφανειακή τραχύτητα και το πορώδες του τελικού αντικειμένου και μειώνοντας τις μηχανικές αντοχές του (6). Ως απόσταση γραμμών σάρωσης (βήμα σάρωσης) ορίζεται η απόσταση μεταξύ δύο γειτονικών τροχιών σάρωσης με το laser, η οποία επίσης επηρεάζει

τα χαρακτηριστικά της ζώνης τήξης. Μεγάλο βήμα σάρωσης μπορεί να οδηγήσει σε μεγάλο αριθμό κενών και μειωμένη πυκνότητα, ενώ ένα μικρό βήμα μπορεί να προκαλέσει τον σχηματισμό χονδροειδών κόκκων, η οποία επηρεάζει την απόδοση του τελικού προϊόντος. Η εισροή ενέργειας υπολογίζεται ως P/V , όπου P είναι η ισχύς του laser και V η ταχύτητα σάρωσης και είναι ένας επιπλέον καθοριστικός παράγοντας. Όταν η τιμή της ενέργειας που εισάγεται είναι κάτω από $0,36 \text{ J/s}$, η πυκνότητα των προϊόντων αυξάνεται με αύξηση της εισροής ενέργειας. Γενικότερα οι μεταλλικές σκόνες έχουν την τάση να τήκονται ολοκληρωτικά και να σχηματίζουν πλήρεις μεταλλουργικούς δεσμούς μεταξύ των σωματιδίων, με αύξηση της εισροής ενέργειας. Όμως, όταν η εισροή ενέργειας είναι από $0,36 \text{ J/s}$, η πυκνότητα αρχίζει να μειώνεται εξαιτίας της μερικής εξάτμισης του τηγμένου υλικού (13).

Οι ίδιες παράμετροι επηρεάζουν και τις μηχανικές ιδιότητες του τελικού προϊόντος. Η εφελκυστική αντοχή και το όριο διαρροής των δειγμάτων αυξάνεται με την αύξηση της ισχύς του laser και του βήματος σάρωσης. Ωστόσο, η αύξηση της ταχύτητας σάρωσης ελαττώνει την εφελκυστική αντοχή και το όριο διαρροής. Για την επίτευξη των βέλτιστων μηχανικών ιδιοτήτων σε κράματα κοβαλτίου-χρωμίου με τη μέθοδο SLM, οι ιδανικές παράμετροι όπως προκύπτουν από τη βιβλιογραφία φαίνεται να είναι: ισχύς laser 160 W , ταχύτητα σάρωσης 1100 mm/s , και απόσταση γραμμών σάρωσης $0,05 \text{ mm}$ (13).

Η πυκνότητα ενέργειας του laser (Laser Energy Density LED) ή όγκος ενέργειας (volume energy) είναι μια επιπλέον καθιερωμένο παράμετρος που συνδυάζει τέσσερις άλλες κύριες παραμέτρους της διεργασίας: την ισχύ του laser P (W), την ταχύτητα σάρωσης v (mm/s), το βήμα σάρωσης h (mm) και το πάχος στρώσης d (mm). Η LED υπολογίζεται από τον ακόλουθο τύπο:

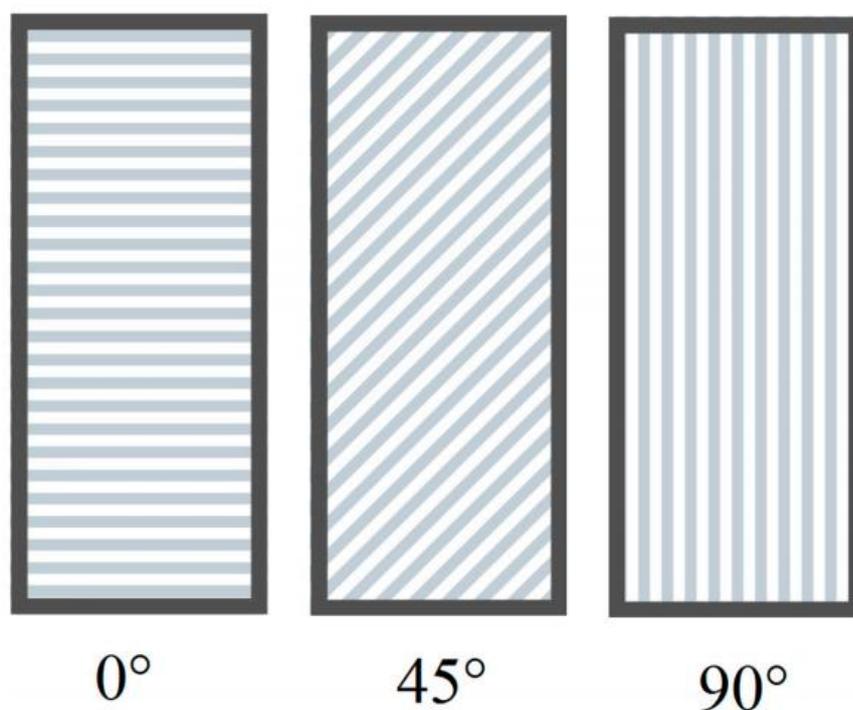
$$LED = \frac{P}{v * h * d} \left[\frac{J}{\text{mm}^3} \right]$$

Αυτή η μέτρηση συσχετίζεται καλά με τη σκληρότητα, την μικροδομή και την επιφανειακή μορφολογία. Οι ιδανικές τιμές για την LED κυμαίνονται μεταξύ $150\text{--}200 \text{ J mm}^{-3}$ για την κατασκευή υψηλής ποιότητας αντικειμένων από σκόνες Co28Cr6Mo με τη μέθοδο SLM (13).

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται στην μέθοδο SLM/SLS βρίσκονται σε μορφή σκόνης ελεύθερης ροής, συνήθως σε σφαιρικό σχήμα κόκκων, υψηλής καθαρότητας και στενής

κοκκομετρικής κατανομής. Συνήθεις μέθοδοι παρασκευής της σκόνης είναι η ένσφαιρη λειοτρίβιση και η εκνέφωση μεταλλικού τήγματος (atomization). Το μέσο μέγεθος των κόκκων καθορίζει το ελάχιστο πάχος των διαδοχικών στρωμάτων που σχηματίζουν το αντικείμενο και την τραχύτητα της επιφάνειάς του. Μειώνοντας το μέγεθος των κόκκων αυξάνει ο λόγος επιφάνειας προς όγκο του υλικού, καθώς και το ποσοστό των ατόμων που βρίσκονται σε ενεργειακά αναβαθμισμένες θέσεις στα όρια των κόκκων. Ενισχύονται έτσι οι μηχανισμοί ατομικής διάχυσης από την επιφάνεια και τη διεπιφάνεια των κόκκων για την ελάττωση της συνολικής επιφανειακής ενέργειας. Συνεπώς, η διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης μπορεί να γίνει πιο γρήγορα, σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, επιτυγχάνοντας μεγαλύτερο έλεγχο της μικροδομής του υλικού. Εντούτοις, οι νανοκρυσταλλικές σκόνες έχουν έντονη τάση συσσώρευσης, μη ικανοποιητική στοίβαξη και ροή, επομένως απαιτούν ιδιαίτερα λεπτομερή χειρισμό σε όλα τα στάδια της διεργασίας (6).

Μια ακόμα σημαντική παράμετρος της διεργασίας είναι ο προσανατολισμός της εκτύπωσης. Ως προσανατολισμός εκτύπωσης ορίζεται η οξεία γωνία μεταξύ του διαμήκους άξονα του αντικειμένου που εκτυπώνεται και του κάθετου άξονα της πλατφόρμας εκτύπωσης. Η μικροδομή, η υφή και η συσσώρευση υπολειπόμενων τάσεων επηρεάζονται από τον προσανατολισμό εκτύπωσης. Οι θερμικές διακυμάνσεις που συμβαίνουν κατά την εκτύπωση έχουν την μεγαλύτερη επίδραση στον προσανατολισμό των σχηματιζόμενων κόκκων. Σε γενικές γραμμές, οι κόκκοι μεγαλώνουν από μια ψυχρότερη (πλατφόρμα εκτύπωσης) προς μια θερμότερη περιοχή (πάνω επιφάνεια). Στην εικόνα 10 βλέπουμε 3 διαφορετικούς προσανατολισμούς εκτύπωσης σε δείγματα κατασκευασμένα με τη μέθοδο SLM. Στις 45 και 0 μοίρες υπάρχουν περισσότερα στρώματα και ως αποτέλεσμα περισσότερα όρια τηγμένων περιοχών (molten pool boundaries). Η θραύση στα προϊόντα SLM παρατηρείται συνήθως στα όρια των τηγμένων περιοχών. Στα δείγματα με προσανατολισμό εκτύπωσης 0 μοίρες, η επιφάνεια θραύσης είναι παράλληλη με τα όρια των τηγμένων περιοχών διευκολύνοντας έτσι την διάδοση ρωγμών. Γενικά, τα δείγματα με προσανατολισμό εκτύπωσης 90 μοίρες παρουσιάζουν μεγαλύτερο όριο διαρροής, χαμηλότερη επιμήκυνση και μεγαλύτερη αντοχή στην κόπωση σε σχέση με τα δείγματα με προσανατολισμό εκτύπωσης 0 μοίρες. (13,14)



Εικόνα 10. Δειγматы κατασκευασμένα με τη μέθοδο SLM με τρεις διαφορετικούς προσανατολισμούς εκτύπωσης 0, 45 και 90 μοίρες αντίστοιχα. (13)

3.4. Περαιτέρω Διεργασίες

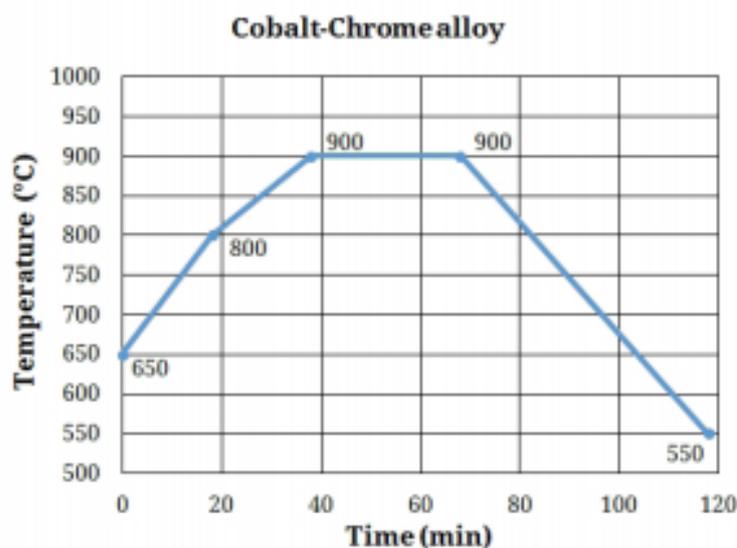
Μετά την εκτύπωση του αντικειμένου απαιτούνται μερικά επιπλέον βήματα προκειμένου να φτάσουμε στο τελικό προϊόν. Αφαιρείται η χαλαρή σκόνη και λοιπές υποστηρικτικές δομές και το αντικείμενο είναι έτοιμο για θερμικές κατεργασίες και φινίρισμα της επιφάνειας.

3.4.1. Θερμικές Κατεργασίες

Στην μέθοδο SLM, οι υψηλές διακυμάνσεις στην θερμοκρασία και ο προσανατολισμός εκτύπωσης έχουν ως αποτέλεσμα το παραγόμενο αντικείμενο να παρουσιάζει ανισοτροπικές μηχανικές ιδιότητες και να περιέχει συσσωρευμένες τάσεις. Οι θερμικές κατεργασίες απαλείφουν την ανισοτροπία των μηχανικών ιδιοτήτων και τις συσσωρευμένες τάσεις εγγυώντας πως το προϊόν θα ανταπεξέλθει στις τάσεις που θα δεχτεί το προϊόν σε μια πρακτική εφαρμογή όπως είναι η μάσηση στην περίπτωση των

οδοντιατρικών εμφυτευμάτων. Επιπλέον, η θερμική κατεργασία βελτιώνει σημαντικά της μηχανικές ιδιότητες του αντικειμένου.

Κάθε κατασκευαστής σκόνης CoCr προτείνει διαφορετικές συνθήκες για την θερμική κατεργασία του προϊόντος του με βάση την χημική του σύσταση και την κοκκομετρία της σκόνης. Παράλληλα, πληθώρα ερευνητών διεξάγουν πειράματα προκειμένου να βρουν τις κατάλληλες συνθήκες θερμικής κατεργασίας που προσφέρουν τις βέλτιστες μηχανικές ιδιότητες. Οι ερευνητές Kulcsár και Κόγια (15,16) στην προσπάθειά τους να κατασκευάσουν οδοντιατρικά εμφυτεύματα με επαρκείς μηχανικές ιδιότητες κατέληξαν στην θερμική κατεργασία που φαίνεται στο σχήμα της εικόνας 11, καθώς η θερμική κατεργασία που συνιστούσε ο κατασκευαστής της σκόνης δεν επέφερε τα επιθυμητά αποτελέσματα. Η θερμική κατεργασία που επέλεξαν περιλαμβάνει σταδιακή θέρμανση μέχρι τους 900°C παραμονή σε αυτή τη θερμοκρασία για 40 λεπτά και ύστερα ψύξη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Συγκριτικά με τις συνθήκες του κατασκευαστή, το δοκίμιο που υπέστη αυτή τη θερμική κατεργασία παρουσίασε εφελκυστική αντοχή 1003 Mpa έναντι 923 Mpa, επιμήκυνση 16,06% έναντι 7,4% και σκληρότητα 44,88 HRC έναντι 37,37 HRC.



Εικόνα 11. Θερμικός κύκλος κατεργασίας οδοντιατρικών εμφυτευμάτων από κράμα CoCr. (15)

Άλλοι ερευνητές (13,17) κατέληξαν πως απαιτείται θερμική κατεργασία μέχρι τους 1050 °C έως 6 ώρες προκειμένου να απαλειφθούν η ανισοτροπία και οι παραμένουσες τάσεις. Με την αύξηση της θερμοκρασίας κατεργασίας από τους 750 °C στους 1050 °C αυξάνεται

και η ομογενοποίηση. Θερμική κατεργασία στους 1150 °C ομογενοποιεί πλήρως την μικροδομή του δείγματος μειώνοντας έτσι τις μηχανικές ιδιότητες αλλά αυξάνοντας την επιμήκυνση.

Οι ερευνητές Zhou και συνεργάτες (29) μελέτησαν τις επιπτώσεις θερμικών κατεργασιών στην μικροδομή δειγμάτων CoCr παρασκευασμένων με τη μέθοδο SLM. Παρακάτω ακολουθεί η εξέλιξη της μικροδομής για θερμικές κατεργασίες σε 850, 950, 1050 και 1150°C αλλά και για προσομοίωση επικάλυψης πορσελάνης (PF) στους 950 °C.

Κατά τη θερμική κατεργασία στους 850 °C κυριαρχεί ο διαχυσιακός μετασχηματισμός από την γ στην ϵ φάση, όμως εξαιτίας της άνισης κατανομής των διαλυμένων στοιχείων, ειδικά στα όρια τηγμένων περιοχών (molten pool boundaries), εξαιτίας της μεθόδου SLM παρεμποδίζεται η διάχυση των ατόμων. Παράλληλα, εξαιτίας των υπερκορεσμένων διαλυμένων στοιχείων, εμφανίζεται μεγάλος αριθμός κατακρημνισμάτων, που επιπλέον εμποδίζει την διάχυση των ατόμων. Ισοθερμοκρασιακός (isothermal) μαρτενσιτικός μετασχηματισμός συμβαίνει κατά την ψύξη αλλά εξαιτίας του μικτού χρόνου απόψυξης η ποσότητα του ισοθερμοκρασιακού μαρτενσίτη ϵ είναι πολλή μικρή. Επομένως, μετά από θερμική κατεργασία στους 850 °C η μικροδομή χαρακτηρίζεται από κυρίαρχη γ φάση, μικρή ποσότητα ϵ μαρτενσίτη και μεγάλο αριθμό ενδομεταλλικών κατακρημνισμάτων.

Κατά την θερμική κατεργασία στους 950 °C, τα υπερκορεσμένα διαλυμένα στοιχεία στα όρια των τηγμένων περιοχών έχουν ομογενοποιηθεί περεταίρω και μέρος της γ φάσης μετασχηματίζεται στην ϵ φάση. Όταν η θερμοκρασία πέσει στους 900 °C ο ρυθμός της διάχυσης επιταχύνεται. Αλλά επειδή τα δείγματα παραμένουν στην περιοχή μετασχηματισμού για μικρό χρονικό διάστημα, η ποσότητα ϵ φάσης που σχηματίζεται είναι μικρότερη από αυτήν κατά την θερμική κατεργασία στους 850 °C. Παρόλο που τα διαλυμένα στοιχεία έχουν εν μέρει ομογενοποιηθεί σε πολλές περιοχές είναι ακόμα άνισα κατανεμημένα. Κατά την θέρμανση, μεγάλος αριθμός δευτερογενών φάσεων κατακρημνίζονται εμποδίζοντας την διάχυση. Το μεγαλύτερο μέρος της γ φάσης μετασχηματίζεται ισοθερμοκρασιακά σε ϵ μαρτενσίτη εξαιτίας της αργής απόψυξης στο εύρος θερμοκρασιών 600-900 °C, έτσι πλακίδια ϵ μαρτενσίτη αρχίζουν να σχηματίζονται.

Κατά τη θερμική κατεργασία στους 1050 °C, το δείγμα βρίσκεται στην περιοχή σταθερότητας της γ φάσης όπως φαίνεται από το διαφασικό διάγραμμα (εικόνα 1). Η μακρόχρονη έκθεση σε υψηλές θερμοκρασίες (πάνω από 950 °C) καθιστά πιο ομοιόμορφη

την κατανομή των διαλυμένων στοιχείων και προκαλεί την διάλυση της ϵ φάσης στην μητρική φάση γ . Επιπλέον, παρατηρείται σημαντική αύξηση του μεγέθους των κόκκων. Καθώς η θερμοκρασία πέφτει στην περιοχή του μετασχηματισμού $\gamma \rightarrow \epsilon$ προκαλείται διαχυσιακός μετασχηματισμός φάσης. Όμως η ποσότητα της νέας φάσης ϵ είναι μικρή εξαιτίας της βραχύχρονης παραμονής στην περιοχή του μετασχηματισμού. Εξαιτίας του μεγάλου χρόνου απόψυξης στον κλίβανο, ο μετασχηματισμός $\gamma \rightarrow \epsilon$ σχεδόν ολοκληρώνεται, η μικροδομή του δείγματος αποτελείται κυρίως από ισοθερμοκρασιακό (isothermal) ϵ μαρτενσίτη. Επίσης παρατηρείται πιο ομοιόμορφη κατανομή κατακρημνισμάτων.

Κατά την θερμική κατεργασία στους 1150 °C η θερμοκρασία βρίσκεται εντελώς στην περιοχή σταθερότητας της γ φάση και η μικροδομή ομογενοποιείται πλήρως. Η υψηλότερη θερμοκρασία έχει ως αποτέλεσμα μεγαλύτερο μέγεθος κόκκων και η μητρική φάση γ μετασχηματίζεται πλήρως στην μαρτενσιτική ϵ φάση, αφού ο χρόνος απόψυξης μεταξύ είναι μεγάλος μεταξύ των θερμοκρασιών 600-900 °C.

3.4.2. Προσομοίωση επικάλυψης πορσελάνης

Οι παραπάνω μικροδομές αναμένονται στα προϊόντα SLM που προορίζονται για τεχνητές οδοντοστοιχίες και γέφυρες, όπου θα γίνει φινιρίσμα της επιφάνειας και θα προστεθούν τεχνητά δόντια. Για εμφυτεύματα όμως στα οποία θα γίνει επικάλυψη με πορσελάνη η μικροδομή θα αλλοιωθεί από τις υψηλές θερμοκρασίας της επικάλυψης πορσελάνης. Για αυτό πραγματοποιείται και προσομοίωση αυτής της διαδικασίας στους 980 °C για 1,5 λεπτά και 930 °C 4,5 λεπτά με προθέρμανση του κλίβανου στους 600 °C και απόψυξη σε θερμοκρασία δωματίου.

Στα δείγματα θερμικής κατεργασίας στους 850 °C κατά την προσομοίωση επικάλυψης πορσελάνης (PF) η θερμοκρασία βρίσκεται στους 950 °C (ελαφρώς υψηλότερη από αυτήν του μετασχηματισμού $\gamma \rightarrow \epsilon$) και επομένως μέρος του ισοθερμοκρασιακού ϵ μαρτενσίτη και της διαχυσιακής ϵ φάσης μετασχηματίζονται σε γ φάση. Όμως εξαιτίας της ταχείας απόψυξης που ακολουθεί παράγεται αθερμοκρασιακός (athermal) ϵ μαρτενσίτη, η οποία θα είναι και η κυρίαρχη φάση με αποτέλεσμα η fcc γ φάση να μειωθεί.

Στα δείγματα θερμικής κατεργασίας στους 950 °C πριν την προσομοίωση PF, η κυρίαρχη φάση είναι ο ισοθερμοκρασιακός ϵ μαρτενσίτης. Η προσομοίωση PF μετασχηματίζει

μέρος ισοθερμοκρασιακού ε μαρτενσίτη και της διαχυσιακής φάσης ε σε γ φάση. Η ταχεία απόψυξη που ακολουθεί έχει ως αποτέλεσμα αθερμοκρασιακό ε μαρτενσίτη. Όμως εξαιτίας της μικρής ποσότητας γ φάσης, η ποσότητα του αθερμοκρασιακού ε μαρτενσίτη είναι μικρότερη από αυτή της γ φάσης που παράγεται από βραχύχρονες διεργασίες στερεού διαλύματος. Επομένως μετά την προσομοίωση PF μειώνεται η ποσότητα ε φάσης.

Στα δείγματα θερμικής κατεργασίας στους 1050 °C, η γ φάση έχει ολοκληρωτικά μετασχηματιστεί σε ε φάση. Η προσομοίωση PF μετασχηματίζει μέρος της ε φάσης σε γ φάση. Η ταχεία ψύξη μετά οδηγεί στο σχηματισμό μικρής ποσότητας ε μαρτενσίτη. Επομένως, η μικροδομή αποτελείται κυρίως από γ φάση.

Στα δείγματα θερμικής κατεργασίας στους 1150 °C μετά την προσομοίωση PF η μικροδομή είναι ίδια με αυτή των δειγμάτων των 1050 °C αλλά εξαιτίας του μεγαλύτερου μεγέθους κόκκων, που διευκολύνει την διάχυση των ατόμων, σχηματίζεται περισσότερη γ φάση

3.4.3. Φινίρισμα Επιφάνειας και αποστείρωση

Μια ακόμα πρόκληση που αντιμετωπίζεται κατά την κατασκευή μεταλλικών αντικειμένων μέσω τρισδιάστατης εκτύπωσης για οδοντιατρικές χρήσεις είναι το φινίρισμα της επιφάνειας, που μπορεί να υπονομεύσει τόσο την αισθητική όσο και την λειτουργικότητα και εφαρμογή του προϊόντος. Η τραχύτητα της επιφάνειας αντικειμένων κατασκευασμένων με τη μέθοδο SLM εξαρτάται από διάφορες παραμέτρους όπως είναι η ισχύς του laser, ο ρυθμός σάρωσης, η απόσταση μεταξύ των γραμμών σάρωσης, ο προσανατολισμός εκτύπωσης και η επιλογή των στηρίξεων (13,18).

Οι παραδοσιακές μέθοδοι στίλβωσης (μηχανικές, με υπέρηχους, δέσμης ιόντων και χημικές) αντιμετωπίζουν ορισμένους περιορισμούς στην επεξεργασία αντικειμένων κατασκευασμένων με μεθόδους PBF. Συνηθίζεται, να γίνεται αμμοβολή προκειμένου να λειανθεί η επιφάνεια του προϊόντος. Η ποιότητα της επιφάνειας μπορεί επίσης να βελτιωθεί σημαντικά με τη στίλβωση με laser ώστε να τηρεί τα αυστηρά όρια που απαιτούνται για ιατρικές εφαρμογές (19,20). Κάθε κατασκευαστής σκόνης Co-Cr προτείνει διαφορετική μέθοδο για το φινίρισμα της επιφάνειας, προτείνοντας συνήθως προϊόντα που παράγει ο ίδιος. Για παράδειγμα η εταιρία BEGO που κατασκευάζει τη σκόνη από την οποία κατασκευάστηκαν τα δείγματα που αναλύθηκαν στην παρούσα

διπλωματική συνιστά αμμοβολή με σκόνη Perlablast® και μετέπειτα λείανση- στίλβωση με κατάλληλες λειαντικές βούρτσες και πάστες.

Ένα τελευταίο βήμα που απαιτείται για τα προϊόντα που προορίζονται για ιατρικές εφαρμογές όπως είναι τα οδοντιατρικά εμφυτεύματα είναι η αποστείρωσή τους. Αυτό επιτυγχάνεται χρησιμοποιώντας ακτινοβολία (γάμμα και δέσμη ηλεκτρονίων), πλάσμα ή χημικές ουσίες (υπεροξικό οξύ) (13). Ανάλογα με την χρήση, μπορεί να γίνει στο εμφύτευμα και μια επικάλυψη με πορσελάνη ή άλλο κεραμικό ώστε να έχει το εμφύτευμα ολοκληρωμένη εμφάνιση και υφή δοντιού.



Εικόνα 12. Επιφάνεια αντικειμένου κατασκευασμένου με την μέθοδο SLM πριν το φινίρισμα της επιφάνειας.

4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

4.1. Υλικό και μηχανήμα κατασκευής δειγμάτων

Τα δείγματα που μελετήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία είναι προϊόντα τρισδιάστατης εκτύπωσης κράματος κοβαλτίου-χρωμίου με προορισμό τη χρήση σε οδοντιατρικές εφαρμογές. Πιο συγκεκριμένα, το υλικό είναι γνωστό με την εμπορική ονομασία Medilloy S-Co και η χημική του σύσταση είναι %κ.β.: Co 63,9 – Cr 24,7 – W 5,4 – Mo 5,0 - Si 1,0 και έχει αναπτυχθεί ειδικά για την παραγωγή μέσω της μεθόδου επιλεκτικής τήξης με δέσμη laser (SLM) και είναι κατάλληλο για οδοντιατρικές εφαρμογές. Το μηχανήμα SLM που χρησιμοποιήθηκε ήταν το MYSINT100 της εταιρίας SISMA που φαίνεται στην εικόνα 13. Το laser του μηχανήματος είναι τύπου laser ιών υπερβίου (Yb fiber laser) ισχύος 200W, με μήκος κύματος 1064 ± 10 nm και διάμετρο δέσμης 55 μ m. Ένα τυπικό πάχος στρώσης για αυτό το μηχανήμα είναι 20-40 μ m. Στον **πίνακα 2** δίνεται μια ολοκληρωμένη λίστα των τεχνικών χαρακτηριστικών του μηχανήματος. Περισσότερες πληροφορίες για το υλικό και την μέθοδο SLM υπάρχουν στο θεωρητικό μέρος της εργασίας.



Εικόνα 13. Μηχάνημα SLM MYSINT100 της εταιρίας SISMA.

Πίνακας 2. Τεχνικά χαρακτηριστικά μηχανήματος SLM MYSINT100.

Τεχνικά Χαρακτηριστικά	
Όγκος κατασκευής (διάμετρος x ύψος)	100 x 100 mm ³
Πηγή laser	Laser ιόνων Yb 200 W
Μήκος κύματος	1064 ± 10 nm
Οπτικά ακριβείας	Φακός Φ-θήτα χαλαζία
Διάμετρος δέσμης	55 μm
Πάχος στρώσης	20-40 μm
Τροφοδοτικό	220-240 V 1ph – 50/60 Hz
Αδρανές αέριο	Άζωτο, Αργό-Άζωτο, Αργό
Παροχή αδρανούς αερίου	6 mm / 2,5 ÷ 5 bar @ 35 L/min
Κατανάλωση αδρανούς αερίου	<0,3 L/min @ 0,5% O ₂
Συγκέντρωση O ₂	0,3%
Διαστάσεις μηχανήματος (μήκος x πλάτος x ύψος)	1390 mm x 777 mm x 1600 mm
Υλικά	Κράματα Κοβαλτίου Χρωμίου, Πολύτιμα Μέταλλα, Μπρούτζος, Χάλυβας, Κράματα Νικελίου, Καθαρός Χαλκός, Κράματα Χαλκού
Καθαρό βάρος	650 kg

**Εικόνα 14.** Δείγματα CoCr κατασκευασμένα με μέθοδο SLM.

4.2. Παράμετροι Κατασκευής Δειγμάτων

Στα πλαίσια των πειραμάτων κατασκευάστηκαν δείγματα με δύο διαφορετικά σύνολα παραμέτρων. Οι παράμετροι της μεθόδου SLM για το καθένα φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 3. Παράμετροι κατασκευής δειγμάτων μέσω μεθόδου SLM.

Ομάδα Δείγματος	Περιοχή Σάρωσης	Ταχύτητα Σάρωσης (mm/s)	Ισχύς Laser (W)	Βήμα Σάρωσης (Απόσταση μεταξύ γραμμών σάρωσης) (μm)	Πάχος Στρώσης (όρια μηχανήματος 20-40) (μm)
1	a. Όγκος	700	90	60	25
	b. Όριο	700	105	-	-
2	a. Όγκος	800	90	60	30
	b. Όριο	700	105	-	-

4.3. Κοπή Δειγμάτων

Πραγματοποιήθηκε κοπή των δειγμάτων προκειμένου αυτά να είναι εύχρηστα σε μεταλλογραφική προετοιμασία και περαιτέρω μικροδομική διερεύνηση τους. Από την κάθε ομάδα δείγματος απαιτήθηκαν για τις ανάγκες των πειραμάτων 5 δείγματα, με αποτέλεσμα ο συνολικός αριθμός δειγμάτων να φτάνει τα 10. Τα δείγματα κόπηκαν με τη βοήθεια μικροτόμου όπως φαίνεται στην **εικόνα 15**.



Εικόνα 15. Μικροτόμος Struers Accutom-2 και διαδικασία κοπής δειγμάτων

4.4. Θερμικές Διεργασίες

Όπως αναφέρθηκε και στο θεωρητικό μέρος της εργασίας, η θερμική κατεργασία αποτακτικής ανόπτησης είναι αναπόσπαστο κομμάτι της παραγωγής αντικειμένων μέσω τρισδιάστατης εκτύπωσης από κράματα Co-Cr. Επιπλέον, σε ορισμένες περιπτώσεις κατά την παραγωγή οδοντιατρικών εμφυτευμάτων μετά την αποτακτική ανόπτηση ακολουθεί επικάλυψη του εμφυτεύματος με πορσελάνη προκειμένου να βελτιωθεί η εμφάνισή του. Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, πραγματοποιήθηκε αποτακτική ανόπτηση στους 750 °C και 950 °C για 60 λεπτά αντίστοιχα. Έπειτα, τα δοκίμια παρέμειναν στον φούρνο έως τους 600 °C από όπου αφέθηκαν να αποψυχθούν στον αέρα σε θερμοκρασία δωματίου. Η προσομοίωση επικάλυψης πορσελάνης έγινε στους 930 °C για 1,5 λεπτό, αφού πρώτα είχε γίνει προθέρμανση στους 600 °C για 3 λεπτά. Μετά την PF έγινε απόψυξη στον αέρα σε θερμοκρασία δωματίου. Επίσης, χρησιμοποιήθηκε γραφίτης για την δημιουργία αποξειδωτικής ατμόσφαιρας εντός του φούρνου. Αναλυτικές πληροφορίες για τις θερμικές κατεργασίες δίνονται στους **πίνακες 4 και 5**.

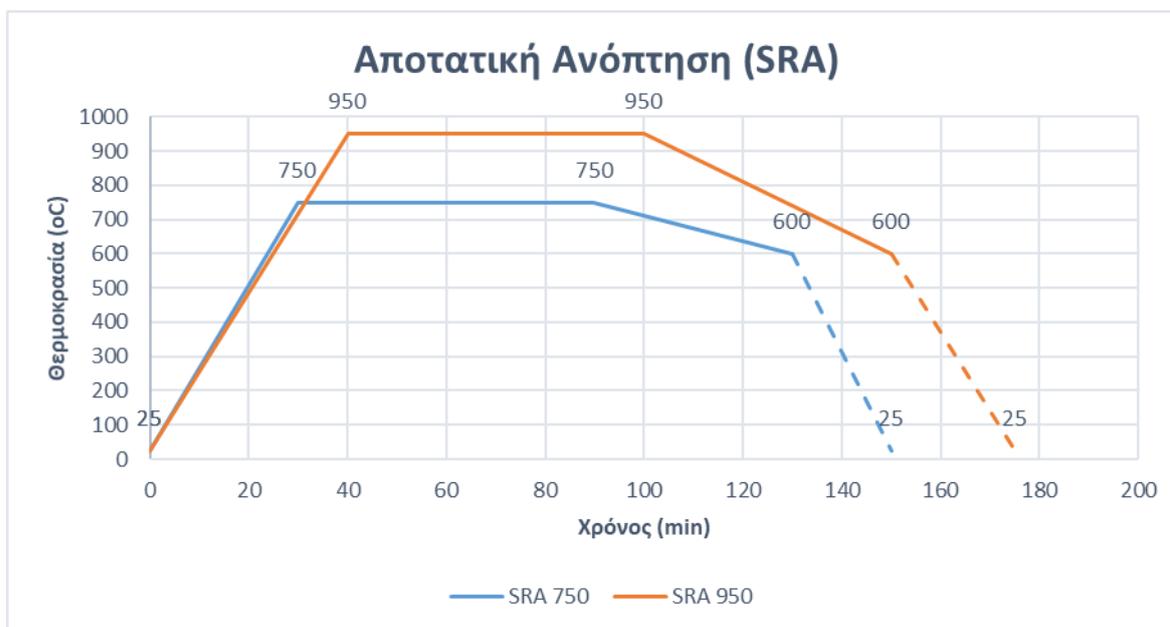
Στα διαγράμματα 1 και 2 αναπαρίστανται οι θερμικές κατεργασίες. Ο ρυθμός θέρμανσης κατά την αποτακτική ανόπτηση ήταν περίπου 25 °C/min, ενώ κατά την προσομοίωση επικάλυψης πορσελάνης ήταν 60 °C/min (25 °C/min κατά την προθέρμανση). Επιπλέον, έγιναν μετρήσεις προκειμένου να υπολογιστεί και ο ρυθμός ψύξης των δοκιμίων αφού αφήνονταν στον φούρνο να αποψυχθούν έως τους 600 °C. Ο φούρνος διαθέτει θερμοστοιχείο, αλλά πάρθηκαν μετρήσεις και με εξωτερικό θερμοστοιχείο για μεγαλύτερη ακρίβεια αποτελεσμάτων. Καταγράφονταν μετρήσεις κάθε ένα λεπτό από τους 950 °C έως τους 800 °C και ύστερα κάθε 5 λεπτά μέχρι τους 600 °C. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων φαίνονται στο **διάγραμμα 3**. Ο ρυθμός απόψυξης ήταν περίπου 7 °C/min. Να σημειωθεί πως, οι ρυθμοί θέρμανσης/απόψυξης δεν είναι γραμμικοί όπως απεικονίζεται στα **διαγράμματα 1 και 2** και οι ρυθμοί απόψυξης των δοκιμίων αφότου αυτά αφέθηκαν να αποψυχθούν σε θερμοκρασία δωματίου δεν είναι ακριβείς και σκοπό έχουν απλά την καλύτερη οπτικοποίηση της διεργασίας.

Πίνακας 4. Παράμετροι αποτατικής ανόπτησης.

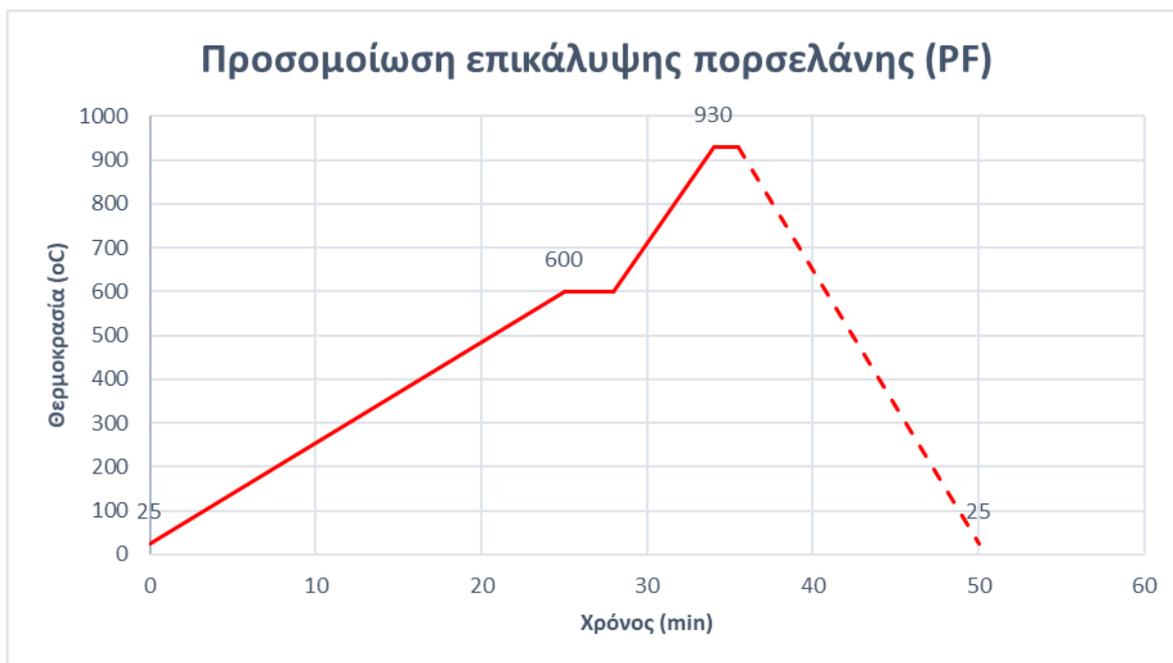
Αποτατική Ανόπτηση (Stress Relieving Annealing – SRA)		
Τελική Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος Ανόδου (≈25 °C/min)	Χρόνος Παραμονής (min)
750	30	60
950	40	60

Πίνακας 5. Παράμετροι προσομοίωσης επικάλυψης πορσελάνης.

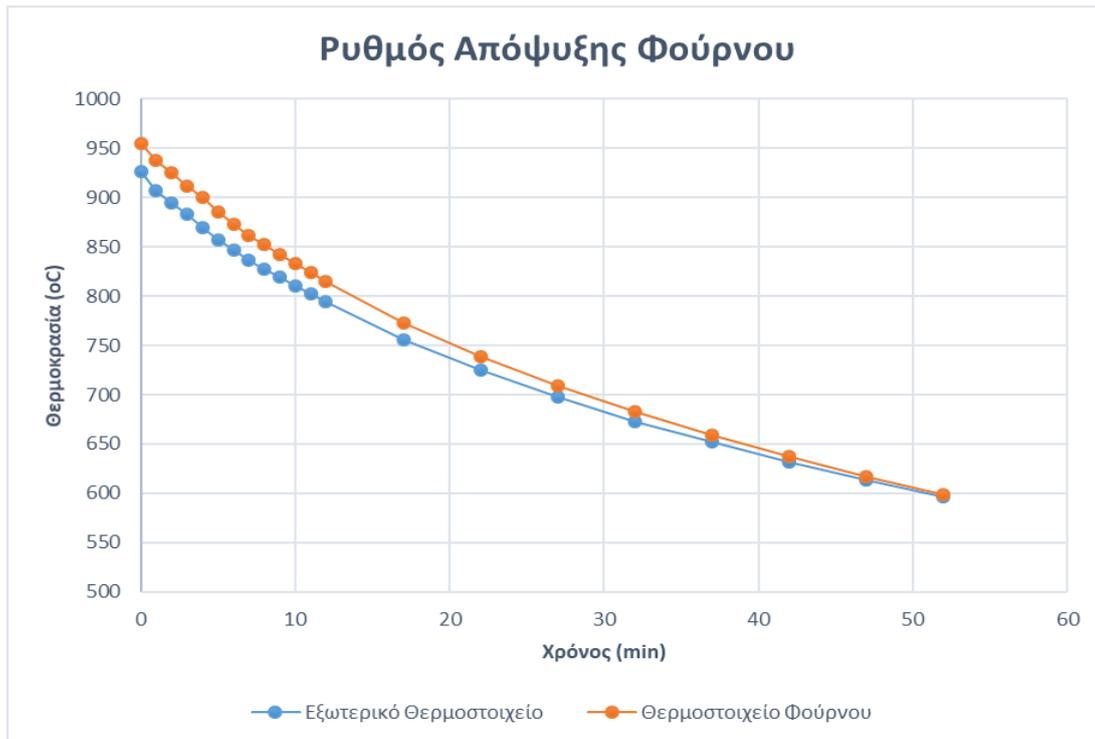
Προσομοίωση Επικάλυψης Πορσελάνης (Porcelain Firing Treatment – PF)					
Προθέρμανση (°C)	Χρόνος Ανόδου (≈25°C/min)	Χρόνος Παραμονής (min)	Θερμοκρασία PF (°C)	Χρόνος Ανόδου (≈60°C/min)	Χρόνος Παραμονής (min)
600	25	3	930	6	1,5



Διάγραμμα 1. Απεικόνιση θερμικών κατεργασιών αποτατικής ανόπτησης στους 750 °C και 950 °C.



Διάγραμμα 2. Απεικόνιση θερμικής κατεργασίας προσομοίωσης επικάλυψης πορσελάνης.



Διάγραμμα 3. Ρυθμός ψύξης φούρνου στον οποίο έγιναν οι θερμικές κατεργασίες.



Εικόνα 16. Φούρνος θερμικών κατεργασιών.



Εικόνα 17. Πυρωμένα δοκίμια μετά την προσομοίωση επικάλυψης πορσελάνης.

4.5. Εγκιβωτισμός

Το επόμενο στάδιο στην διαδικασία προετοιμασίας των δειγμάτων για μεταλλογραφική μελέτη, μετά την κοπή, είναι ο εγκιβωτισμός.

Στο στάδιο του εγκιβωτισμού, τα δοκίμια εγκιβωτίζονται μέσα σε ρητίνη ώστε να είναι πιο εύκολη η συγκράτησή τους στα επόμενα στάδια, για καλύτερη διατήρηση των άκρων των δοκιμίων και για να εμποδιστεί η αποκόλληση επιφανειακών επιστρωμάτων ή προϊόντων διάβρωσης. Τα δοκίμια τοποθετήθηκαν σε πλαστικά καλούπια όπου προστέθηκε μείγμα ρητίνης και σκληρυντή. Ο χρόνος στερεοποίησης της ρητίνης ήταν 2 ώρες. Ανακεφαλαιώνοντας, στον παρακάτω πίνακα αναγράφονται όλα τα δοκίμια που εγκιβωτίστηκαν και την θερμική κατεργασία που είχε υποστεί το καθένα.

Πίνακας 6. Θερμικές κατεργασίες και ομάδα δείγματος κάθε εγκιβωτισμένου δείγματος.

Ομάδα Δείγματος	Θερμική Κατεργασία
Ομάδα 1	-
	SRA 750 °C
	SRA 950 °C
	SRA 750 °C + PF
	SRA 950 °C + PF
Ομάδα 2	-
	SRA 750 °C
	SRA 950 °C
	SRA 750 °C + PF
	SRA 950 °C + PF

4.6. Λείανση – Στίλβωση

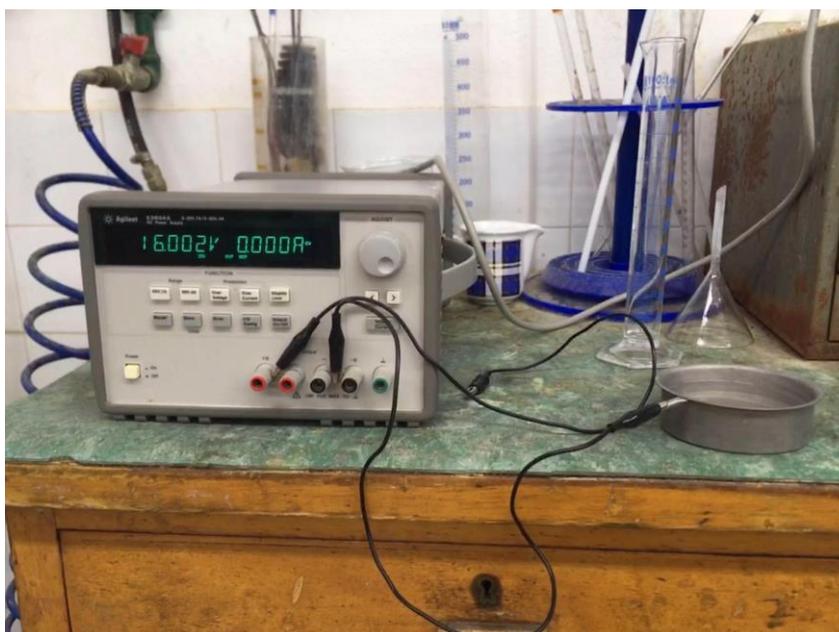
Σκοπός της λείανσης και στίλβωσης είναι η απομάκρυνση του επιφανειακού στρώματος του υλικού που μπορεί να έχει παραμορφωθεί ή να έχει υποστεί διάφορες ζημιές κατά την κοπή ή τη λειτουργία του κομματιού. Τα δοκίμια λειάνθηκαν με την ακόλουθη σειρά λειαντικών χαρτιών καρβιδίων πυριτίου (SiC) 800, 1200, 2000 Grit. Κάθε στάδιο λείανσης είχε διάρκεια 6 λεπτών και ανάμεσα στα στάδια τα δοκίμια καθαρίζονταν με νερό, αιθανόλη και στεγνώνονταν με ζεστό αέρα. Έπειτα από την λείανση τα δοκίμια πέρασαν από τρία στάδια στίλβωσης. Δύο στάδια με αδαμαντόπαστα 6μm και 1μm για 8 λεπτά το καθένα και ένα στάδιο με κολλοειδές αιώρημα πυριτίας για 12 λεπτά. Μεταξύ των σταδίων αλλά και στο μισό του προβλεπόμενου χρόνου για κάθε στάδιο τα δοκίμια καθαρίζονταν και στεγνώνονταν όπως και στο στάδιο της λείανσης.



Εικόνα 18. Μηχάνημα λείανσης – στίλβωσης και δοκίμια μετά την διαδικασία λείανσης και στίλβωσης.

4.7. Προσβολή

Σκοπός της προσβολής είναι η αποκάλυψη της μικροδομής του εξεταζόμενου υλικού. Κατά την ηλεκτροχημική «καταστρεπτική» προσβολή το δοκίμιο έρχεται σε επαφή με ένα διάλυμα προσβολής το οποίο προκαλεί με σύγχρονη επιβολή δυναμικού, αντιδράσεις οξείδωσης (ανοδικές) και αναγωγής (καθοδικές). Στην επιφάνεια του δοκιμίου δημιουργούνται πολλά μικροσκοπικά γαλβανικά στοιχεία με αποτέλεσμα την εκλεκτική διάλυση κάποιων φάσεων. Όταν η προσβολή γίνεται χωρίς επιβολή ρεύματος ονομάζεται χημική προσβολή και είναι η πλέον διαδεδομένη μέθοδος προσβολής. Πραγματοποιήθηκε ενδελεχής βιβλιογραφική έρευνα για να εντοπιστεί η βέλτιστη μέθοδος προσβολής των δοκιμίων. Αφού δοκιμάστηκαν διάφορες μέθοδοι προτάθηκε μια νέα μέθοδος προσβολής για το συγκεκριμένο υλικό. Έγινε ηλεκτροχημική προσβολή σε διάλυμα θεικού οξέος H_2SO_4 και αιθανόλης CH_3OH σε αναλογία 5:95 σε τάση 16V για 20 δευτερόλεπτα. Στη συνέχεια τα δοκίμια τοποθετούνταν σε συσκευή υπερήχων για 10 δευτερόλεπτα προκειμένου να διαλυθεί το προστατευτικό στρώμα οξειδίου που σχηματίζει το χρώμιο και τέλος η διαδικασία αυτή ακολουθούνταν ξανά από ηλεκτροχημική προσβολή για 20 δευτερόλεπτα.



Εικόνα 19. Διαδικασία ηλεκτροχημικής προσβολής.

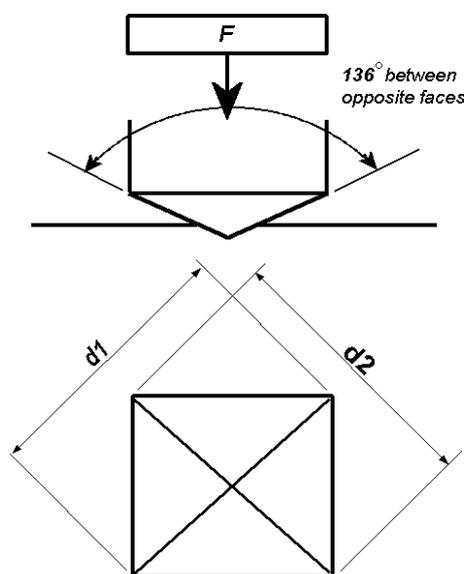
4.8. Σκληρότητα Vickers

Ως σκληρομέτρηση ορίζεται η αντίσταση που προβάλλει το υλικό στην μόνιμη πλαστική παραμόρφωση και συνδέεται άμεσα με τις υπόλοιπες μηχανικές ιδιότητες όπως την μέγιστη εφελκυστική αντοχή, το όριο διαρροής, το όριο ελαστικότητας κ.α.. Συνηθίζεται στις δοκιμές σκληρότητας να εφαρμόζεται σταθερή δύναμη σε μια αιχμή για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα, και αναλόγως τις διαστάσεις του αποτυπώματος, με την βοήθεια κατάλληλων τύπων για την μέθοδο που χρησιμοποιείται, να ερμηνεύεται η σκληρότητα.

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος σκληρομέτρησης Vickers. Η μέθοδος σκληρομέτρησης κατά Vickers χρησιμοποιεί σαν εντυπωτή – διεισδυτή μια αδαμάντινη πυραμίδα τετραγωνικής βάσης και γωνίας κορυφής μεταξύ των απέναντι εδρών της τάξης των 136° και το φορτίο εφαρμόζεται για χρονικό διάστημα 15 δευτερολέπτων. Στην κλίμακα Vickers υπάρχει η δυνατότητα να ληφθούν τιμές από 5 έως 1000 HV. Η τιμή μιας μέτρησης υπολογίζεται μετρώντας τις διαγωνίους d_1 και d_2 του αποτυπώματος και χρησιμοποιώντας τους ακόλουθους τύπους. (21)

$$HV = \frac{2F \sin \frac{136^\circ}{2}}{d^2} \quad HV = 1,854 \frac{F}{d^2}$$

Όπου d η μέση τιμή των διαγωνίων d_1 και d_2 και F η εφαρμοσμένη δύναμη.



Εικόνα 20. Αναπαράσταση εντυπώματος σκληρομέτρησης κατά Vickers. (21)

Κατά τις μετρήσεις με τη μέθοδο Vickers το πάχος του δοκιμίου πρέπει να είναι τέτοιο ώστε να μην δημιουργείται εξόγκωμα από την πίσω πλευρά της μέτρησης και οπωσδήποτε το πάχος δεν μπορεί να είναι μικρότερο από το $1 \frac{1}{2}$ του μήκους της διαγωνίου της εντύπωσης. Τέλος, η απόσταση μεταξύ των μετρήσεων πρέπει να είναι τουλάχιστον τρεις φορές μεγαλύτερη από το μήκος της διαγωνίου.

Όπως προαναφέρθηκε η σκληρότητα των δοκιμίων μετρήθηκε με τη μέθοδο Vickers. Το φορτίο που χρησιμοποιήθηκε επιλέχθηκε με βάση το μέγεθος του ίχνους που άφησε η πυραμίδα στο υλικό και ήταν 196 N για τα δείγματα από κράμα Co-Cr. Σε κάθε δοκίμιο έγιναν πέντε (5) σκληρομετρήσεις από τις οποίες υπολογίστηκε ο μέσος όρος σκληρότητας για κάθε δοκίμιο.

4.9. Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy S.E.M.)

Η εξέταση των δοκιμίων πραγματοποιήθηκε σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο τύπου JEOL JSM 6380-LV με τύπο στήλης Oxford Instruments INCA a - sight της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών. Πριν την παρατήρησή τους, τα δοκίμια είχαν προετοιμαστεί καταλλήλως όπως περιγράφεται στα προηγούμενα στάδια της πειραματικής διαδικασίας.

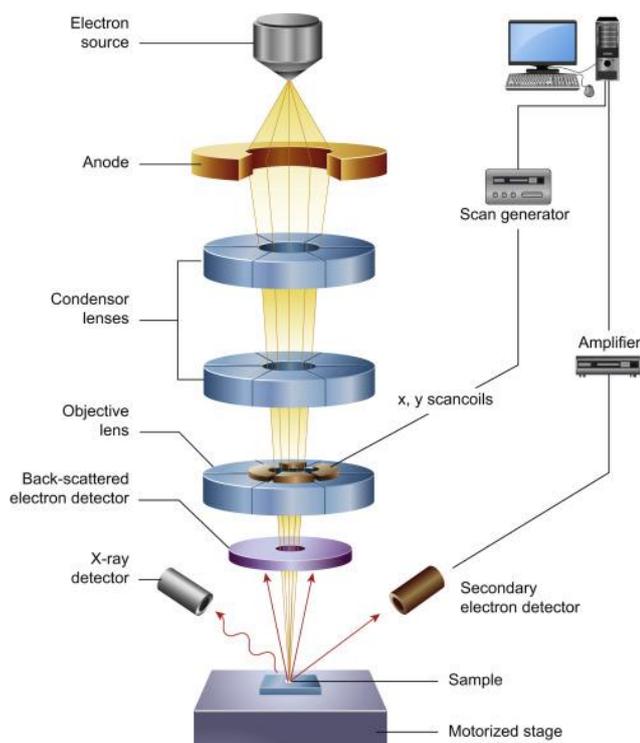
Το SEM χρησιμοποιείται για την παρατήρηση και για την καταγραφή και ερμηνεία ορισμένων σημάτων, που εκπέμπονται κατά τη διάρκεια της αλληλεπίδρασης της δέσμης ηλεκτρονίων με το δείγμα (22). Η λειτουργία του SEM στηρίζεται στην αλληλεπίδραση του προς εξέταση δείγματος και της προσπίπτουσας δέσμης ηλεκτρονίων σε αυτό (23).

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης αποτελείται κυρίως από το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων (Electron Source "Gun"), το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης (Electron Lenses), το θάλαμο, που τοποθετείται το δείγμα (Sample Stage), την αντλία κενού (Vacuum System) και το σύστημα ανιχνευτών και παρουσίασης (Detectors for all signals of interest Display /Data output devices)

Τα ηλεκτρόνια παράγονται από ένα σύρμα βολφραμίου (κάθοδος) και επιταχύνονται προς την άνοδο, στην οποία εφαρμόζεται ένα δυναμικό 1-30KV. Η άνοδος δημιουργεί ισχυρές ελκτικές δυνάμεις στα ηλεκτρόνια, με αποτέλεσμα να τα επιταχύνει και να τα κατευθύνει. Η παραγόμενη δέσμη ηλεκτρονίων έχει τυπικά ενέργεια από μερικές εκατοντάδες eV

μέχρι περίπου 50KeV και εστιάζεται από ένα σύστημα φακών εστίασης, οι οποίοι είναι συνδεδεμένοι με κατάλληλα διαφράγματα. Αμέσως μετά, αυτή η εστιασμένη δέσμη περνά μέσα από ζεύγη πηνίων σάρωσης, τα οποία την εκτρέπουν οριζόντια και κάθετα έτσι ώστε να σαρώνουν μια τετραγωνική περιοχή της επιφάνειας του δείγματος. Τα πηνία αυτά είναι τοποθετημένα σε δύο ζεύγη γύρω από τη δέσμη, με το ένα ζεύγος να ελέγχει την κίνηση της δέσμης στην κατεύθυνση X και το άλλο την κίνησή της στην κατεύθυνση Y. Ένα χρονικά μεταβαλλόμενο ρεύμα καθορίζει το μαγνητικό πεδίο και άρα την εκτροπή της δέσμης ώστε αυτή να στέλνεται στο σωστό σημείο. Τα ίδια τα πηνία ελέγχονται με την γεννήτρια σάρωσης, η οποία με τη σειρά της συνδέεται με τον έλεγχο μεγέθυνσης και την οθόνη. Η δέσμη των ηλεκτρονίων προσπίπτει στο δείγμα και το είδος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας από την επιφάνεια του δείγματος εξαρτάται από την αλληλεπίδραση των πρωτογενών ηλεκτρονίων και των ατόμων του υλικού, και μπορεί να είναι (23):

- Δευτερογενή ηλεκτρόνια
- Οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια
- Ηλεκτρόνια Auger
- Ακτίνες-X



Εικόνα 21. Σχηματικό διάγραμμα βασικών τμημάτων μικροσκοπίου SEM. (23).

Τα σήματα των δευτερογενών και των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, κυρίως, ενισχύονται και δημιουργούν ένα οπτικό σήμα. Έτσι, είναι δυνατή η μεγεθυμένη απεικόνιση, σε μια οθόνη, της επιφάνειας του δείγματος, που σαρώνει η δέσμη των ηλεκτρονίων (23).

Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια (secondary electrons, SE) παράγονται κυρίως από ελεύθερα ηλεκτρόνια ή και ηλεκτρόνια σθένους στο δείγμα. Αυτά παράγονται κατά μήκος της τροχιάς των πρωτευόντων ηλεκτρονίων μέσα στο δείγμα σε βάθος 1-10 nm. Έχουν ενέργεια 50 eV και η ένταση του σήματος εξαρτάται από τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό και τις ανωμαλίες της επιφάνειας. Οι πληροφορίες που συλλέγονται αφορούν την τοπογραφία της εξεταζόμενης επιφάνειας του δοκιμίου (24), (23).

Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (Backscattered Electrons, BE) είναι ένα μέρος των εγχυμένων πρωτογενών ηλεκτρονίων στο δείγμα από τον ανιχνευτή που αλλάζουν την κατεύθυνση τους με ελαστική ή ανελαστική σκέδαση και απελευθερώνονται από την επιφάνεια στο κενό. Η ενέργεια τους είναι ίση (ελαστική σκέδαση) σε ή λιγότερο (ανελαστική σκέδαση) από αυτή των πρωτευόντων ηλεκτρονίων και κυμαίνεται από 5 έως 50KeV (24), (23). Η ένταση του παραγόμενου σήματος εξαρτάται από τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό και από τον ατομικό αριθμό των στοιχείων. Δίνουν μια εικόνα κατανομής των στοιχείων (οι φωτεινές περιοχές αντιστοιχούν σε βαριά στοιχεία, ενώ οι πιο σκουρόχρωμες σε ελαφριά) (23).

Τα ηλεκτρόνια Auger (Auger Electrons, AE): Προέρχονται από την αλληλεπίδραση των πρωτογενών ηλεκτρονίων και των υποστοιβάδων των επιφανειακών ατόμων, σε βάθος έως και 1nm. Το φάσμα, που προκύπτει είναι κατάλληλο για στοιχειακές χημικές αναλύσεις της επιφάνειας του υλικού (23).

Οι χαρακτηριστικές ακτίνες X (X-rays), παράγονται από τις ανελαστικές συγκρούσεις των προσπιπτόντων ηλεκτρονίων με τα ηλεκτρόνια των ατόμων του δείγματος. Όταν φεύγει ένα ηλεκτρόνιο από εσωτερική στοιβάδα, τότε ένα ηλεκτρόνιο από υψηλότερη ενεργειακή στοιβάδα καλύπτει το κενό πέφτοντας στην χαμηλότερη στοιβάδα και εκπέμποντας την διαφορά ενεργείας σαν ακτίνες X. Η ενέργεια αυτών των ακτινών είναι χαρακτηριστική της μετάπτωσης και κατά συνέπεια του ατόμου (23).

Με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης υπάρχει και η δυνατότητα χημικής στοιχειακής ανάλυσης (EDS). Η ανάλυση EDS είναι μια διαδικασία, που πραγματοποιείται για να

προσδιοριστεί η χημική σύνθεση μιας μεγάλης ή μιας μικρή περιοχής του δείγματος (23). Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου βασίζεται στο φαινόμενο εκπομπής ακτινοβολίας X από τις επιφανειακές στοιβάδες των ατόμων του υλικού κατά την αλληλεπίδραση αυτού με τη δέσμη ηλεκτρονίων. Οι εκπεμπόμενες ακτίνες X εισέρχονται σε φασματογράφο διασποράς ενέργειας και συλλέγονται από έναν ηλεκτρονικό ανιχνευτή, ο οποίος διεγείρεται ανάλογα με την ενέργεια της ακτινοβολίας, παράγοντας κάποιο χαρακτηριστικό ρεύμα. Με κατάλληλη διάταξη το ρεύμα αυτό ενισχύεται και καταγράφεται. Στη συνέχεια, από ανάλογη επεξεργασία των δεδομένων λαμβάνεται το φάσμα των παλμών, συναρτήσε της ενέργειας της ακτινοβολίας (σε keV) (25).

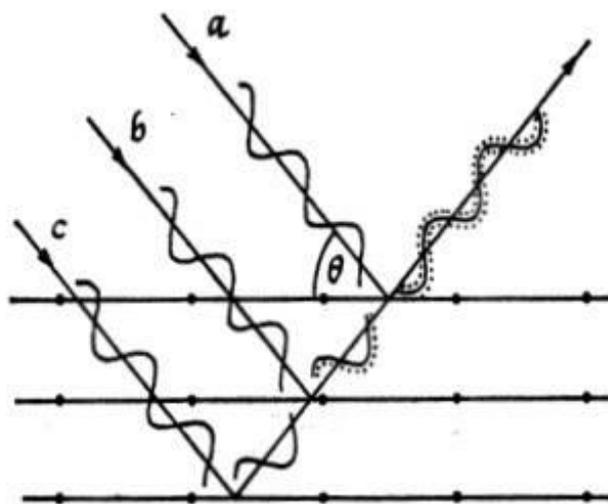
4.10. Περιθλασιομετρία Ακτίνων X (XRD)

Πραγματοποιήθηκε επίσης περιθλασιομετρία ακτίνων X (XRD) στο μηχάνημα XRD της σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών τύπου Brucker D8 Focus, προκειμένου να προσδιοριστεί η κρυσταλλική δομή των φάσεων του υλικού.



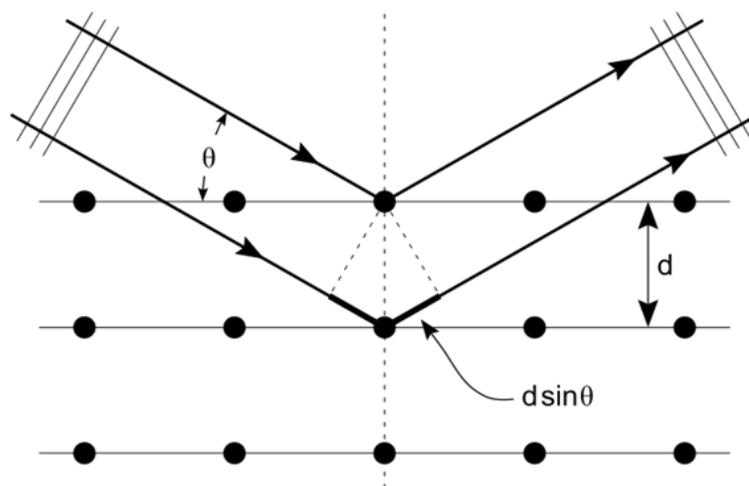
Εικόνα 22. Όργανο XRD τύπου Brucker D8 Focus.

Ο William L. Bragg έδειξε ότι οι ακτίνες X συμπεριφέρονται σαν δημιουργοί της απεικόνισης της κρυσταλλικής δομής, όταν αυτές περιθλώνται σε έναν κρύσταλλο. Η διασπορά από ένα μέσο συνεχές σε δύο διαστάσεις, όπως ένα επίπεδο ατόμων σε μια δομή κρυστάλλου, καλείται ανάκλαση. Εντούτοις, οι όροι περίθλαση και ανάκλαση μπορούν να χρησιμοποιηθούν αδιακρίτως και οι δύο. Έτσι αν ακτίνες X πέσουν σε ένα επίπεδο ατόμων με γωνία πρόσπτωσης θ , οι ακτίνες θα διαπεράσουν τα στρώματα των ατόμων και θα δώσουν την απεικόνιση τους. Αυτό φαίνεται στην παρακάτω εικόνα. (26)



Εικόνα 23. Ανάκλαση ακτίνων X από παράλληλα επίπεδα.

Από το παραπάνω σχήμα βλέπουμε ότι η *a* ακτίνα ανακλάται από το πρώτο επίπεδο, η *b* από το δεύτερο και η *c* από το τρίτο κ.τ.λ. Αυτές οι ακτίνες όμως βρίσκονται σε φάση. Οι περιθλώμενες ακτίνες που βρίσκονται σε φάση πρέπει να ικανοποιούν τον νόμο του Bragg: $n\lambda=2d\sin\theta$, όπου *n* ακέραιος αριθμός, λ το μήκος κύματος των ακτίνων X, *d* η απόσταση μεταξύ των επιπέδων των ατόμων και θ η συμπληρωματική της γωνίας πρόσπτωσης. (26)



Εικόνα 24. Ανάκλαση ακτίνων X.

Οι παράμετροι λοιπόν που βρίσκονται στην διάθεση ενός πειραματικού ερευνητή είναι το μήκος κύματος λ της ακτινοβολίας και η γωνία θ . Ζητούμενο είναι τα διαφορετικά d . Έτσι τυπικά μπορεί κανείς να μεταβάλλει είτε το μήκος κύματος της ακτινοβολίας με σταθερή γωνία είτε τη γωνία με σταθερό μήκος κύματος μέχρι να πάρει σύμφωνη σκέδαση. Έτσι είτε :

- κρατούμε σταθερό το θ και μεταβάλλουμε το λ (Μέθοδος Laue)
- κρατούμε σταθερό το λ και μεταβάλλουμε τη γωνία θ (Μέθοδοι κόνεως και περιστροφής) (26).

Τα ακτινοδιαγράμματα XRD παράγονται από ένα γωνιόμετρο, το οποίο περιστρέφεται σε συγκεκριμένες γωνίες καθώς το δείγμα «βομβαρδίζεται» με ακτίνες X. Η ένταση των κορυφών διάθλασης εξαρτάται από την κατανομή ατόμων εντός της κυψελίδας του υλικού. Το μηχάνημα XRD συγκρίνει τις κορυφές του ακρινοδιαγράμματος με μια βάση δεδομένων προκειμένου να αναγνωριστούν οι φάσεις του υλικού (27).

5. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

5.1. Σκληρομετρήσεις

Στον παρακάτω πίνακα δίνονται τα αποτελέσματα των σκληρομετρήσεων για κάθε δείγμα. Τα δεδομένα του πίνακα οπτικοποιήθηκαν με τη βοήθεια διαγραμμάτων για την καλύτερη κατανόηση και σύγκρισή τους.

Πίνακας 7. Αποτελέσματα σκληρομετρήσεων με τη μέθοδο Vickers.

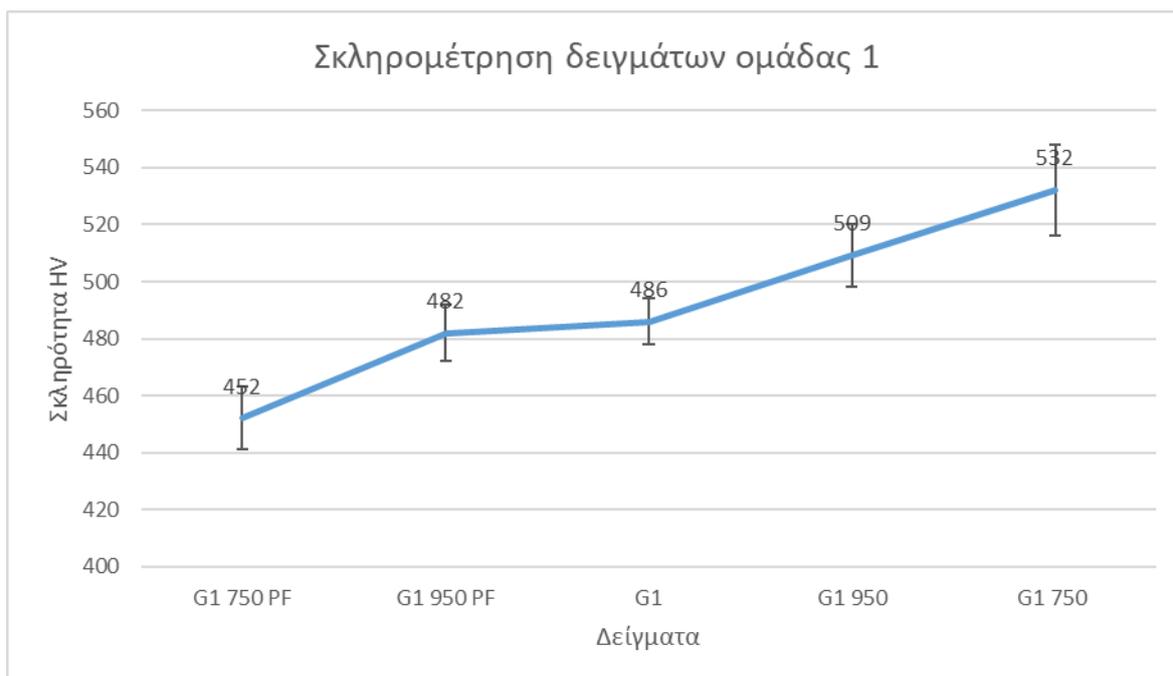
G1	G1 750	G1 950	G1 750 PF	G1 950 PF	G2	G2 750	G2 950	G2 750 PF	G2 950 PF
490	525	525	440	490	470	490	490	455	440
490	550	510	440	470	470	510	525	440	440
490	550	510	455	490	470	510	525	440	440
490	525	510	470	470	455	490	525	455	440
470	510	490	455	490	490	510	525	440	440
Μέσος Όρος									
486	532	509	452	482	471	502	518	446	440
Σφάλμα									
±8	±16	±11	±11	±10	±11	±10	±14	±7	±0

Στο **διάγραμμα 4** παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των σκληρομετρήσεων για τα δείγματα της ομάδας 1, ταξινομημένα κατά αύξουσα σειρά σκληρότητας. Παρομοίως, για τα αποτελέσματα για τα δείγματα της ομάδας 2 φαίνονται στο **διάγραμμα 5**, ενώ στο **διάγραμμα 6** έχουν συγχωνευτεί τα αποτελέσματα των σκληρομετρήσεων και των δύο ομάδων δειγμάτων.

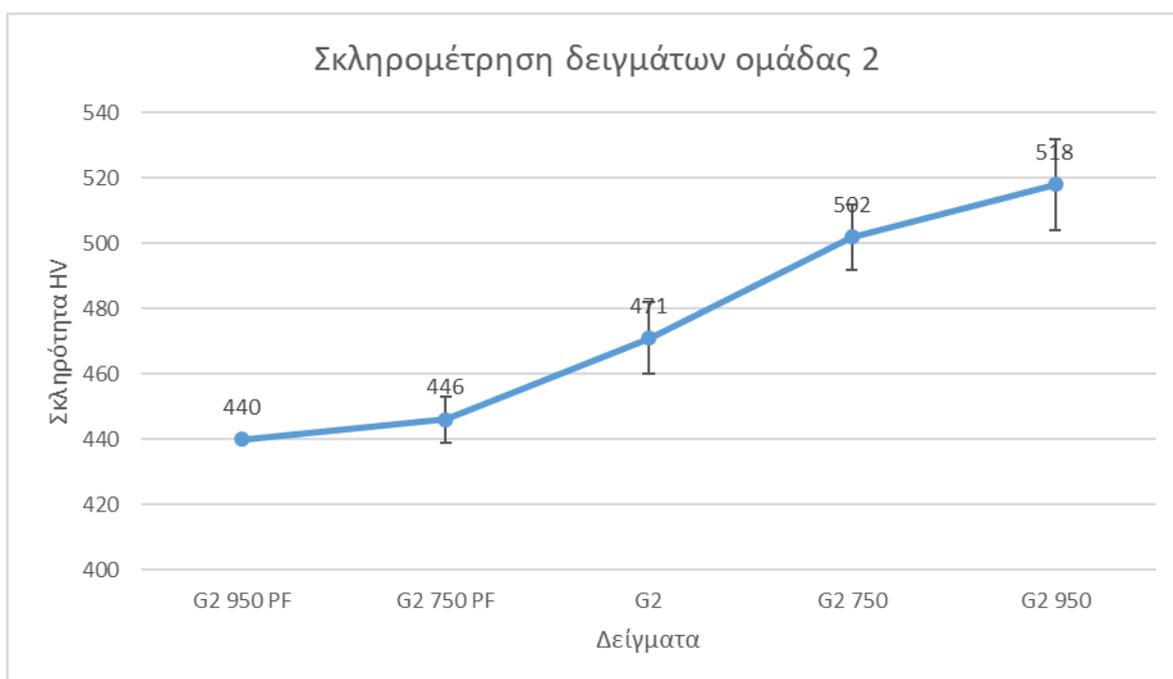
Αρχικά, παρατηρούμε και στις δύο ομάδες δειγμάτων παρόμοια αποτελέσματα. Τα δείγματα που υποβλήθηκαν σε θερμική κατεργασία με προσομοίωση επικάλυψης πορσελάνης (PF) έχουν χαμηλότερη σκληρότητα, ενώ αυτά που έχουν υποβληθεί μόνο σε αποτατική ανόπτηση (SRA) έχουν υψηλότερη. Η αποτατική ανόπτηση απαλείφει τις εσωτερικές τάσεις του υλικού αυξάνοντας την ολκιμότητά του αλλά μειώνοντας την

σκληρότητά του. Ωστόσο, στην περίπτωση των κραμάτων Co-Cr καθοριστικό ρόλο στην τιμή της σκληρότητας διαδραματίζει η αναλογία των γ/ϵ φάσεων, καθώς η ϵ (hcp) φάση έχει μεγαλύτερη σκληρότητα από την γ (fcc) φάση. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, στα as received δοκίμια συνυπάρχουν και οι δύο φάσεις με κυρίαρχη φάση τη γ . Η αποτακτική ανόπτηση έχει ως αποτέλεσμα των σχηματισμό ισοθερμικής (isothermal) φάσης ϵ κατά την παραμονή των δειγμάτων μεταξύ 650-950 °C και την κατακρήμνιση καρβιδίων στα όρια των κόκκων. Κατά την προσομοίωση επικάλυψης πορσελάνης σχηματίζεται αθερμική (athermal) φάση ϵ εξαιτίας της ταχείας απόψυξης (17,29). Επομένως, αναμενόταν η σκληρότητα των δειγμάτων που έχουν υποβληθεί σε θερμικές κατεργασίες να είναι υψηλότερη από αυτήν των As Received δειγμάτων. Η παρατήρηση της μικροδομής μέσω SEM θα βοηθήσει στην ερμηνεία των αποτελεσμάτων της σκληρομέτρησης.

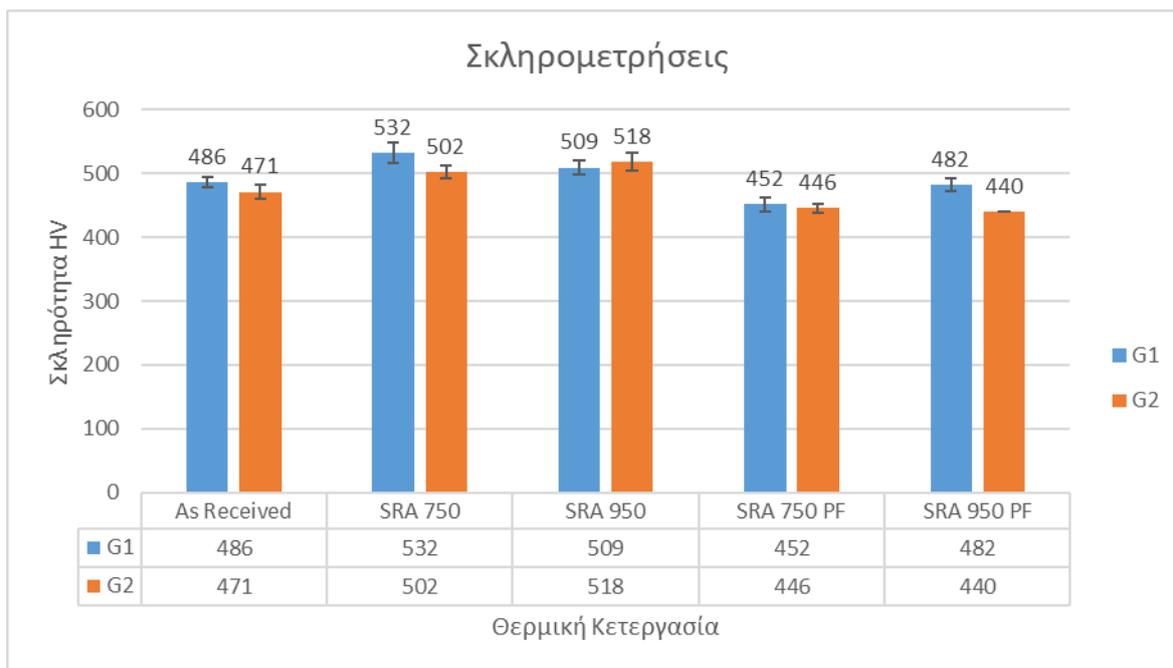
Υπάρχουν βέβαια και ορισμένες διαφορές μεταξύ των δύο ομάδων δειγμάτων, που αφορούν το αποτέλεσμα που έχει η θερμοκρασία αποτακτικής ανόπτησης στην σκληρότητα. Στα δείγματα της ομάδας 1, το δείγμα G1 750 (532 HV), που είχε υποβληθεί σε αποτακτική ανόπτηση στους 750 °C, ήταν σκληρότερο από το G1 950 (509 HV), που είχε υποβληθεί σε αποτακτική ανόπτηση στους 950 °C. Αντιθέτως, στα δείγματα της ομάδας 2 το δείγμα G2 950 (518 HV) ήταν σκληρότερο του G2 750 (502 HV). Παρόμοιες διαφορές μεταξύ των δύο ομάδων συναντιόνται και στην άλλη άκρη του διαγράμματος με τα λιγότερα σκληρά δείγματα, που είχαν υποβληθεί σε προσομοίωση επικάλυψης πορσελάνης. Στην ομάδα 1, το δείγμα G1 750 PF (452 HV) έχει χαμηλότερη σκληρότητα έναντι του G1 950 PF (482 PF). Αντιθέτως στα δείγματα της ομάδας 2, το G2 950 PF (440 HV) είχε χαμηλότερη σκληρότητα από το G2 750 PF (446 HV). Αξίζει να σημειωθεί πως οι διαφορές σκληρότητας μεταξύ δειγμάτων που υποβλήθηκαν σε αποτακτική ανόπτηση στους 750 °C και 950°C βαθμούς αντίστοιχα είναι μικρές ανεξαρτήτως ομάδας, γεγονός που σημαίνει πως μπορεί να οφείλονται και σε σφάλμα μέτρησης κατά την διαδικασία της σκληρομέτρησης ή κάποιο σφάλμα κατά την διαδικασία παραγωγής που έτυχε να βρίσκεται στο κάθε δείγμα. Συγκρίνοντας επίσης όλα τα δείγματα στο διάγραμμα 4 παρατηρούμε πως τα δείγματα της ομάδας 1 έχουν ελαφρώς μεγαλύτερη σκληρότητα από αυτά της ομάδας 2. Η διαφορά όμως είναι αμελητέα οπότε πιθανότητα να μην προέρχεται από τις διαφορετικές παραμέτρους εκτύπωσης.



Διάγραμμα 4. Αποτελέσματα σκληρομέτρησης δειγμάτων ομάδας 1



Διάγραμμα 5. Αποτελέσματα σκληρομέτρησης δειγμάτων ομάδας 2.



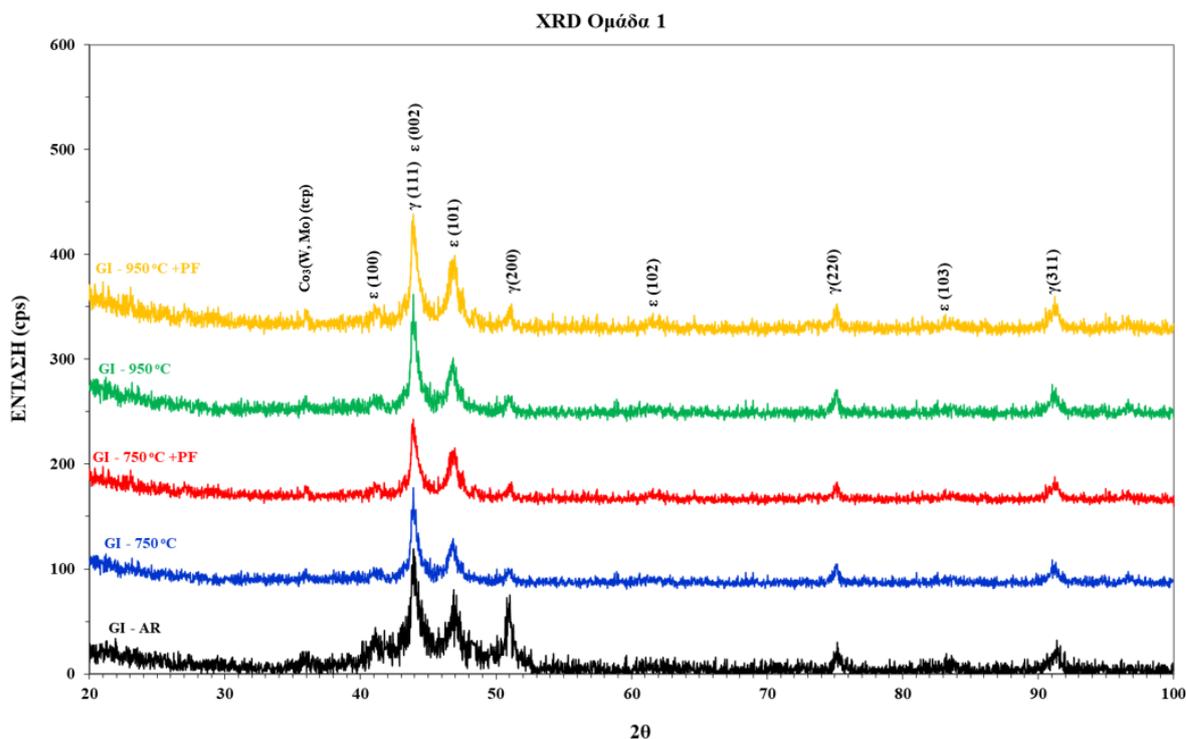
Διάγραμμα 6. Σύγκριση αποτελεσμάτων σκληρομετρήσεων μεταξύ δειγμάτων και των δύο ομάδων.

5.2. Περιθλασιομετρία ακτίνων X (XRD)

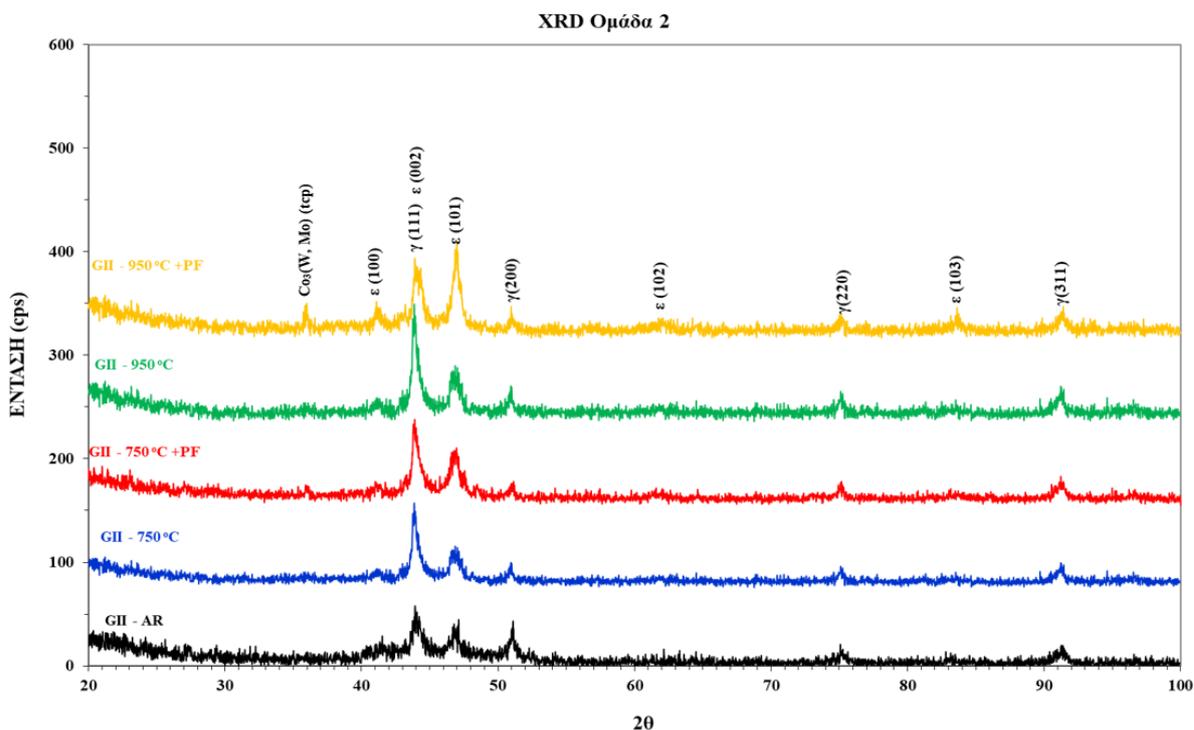
Στα **διαγράμματα 7 και 8** που ακολουθούν δίνονται ομαδοποιημένα τα αποτελέσματα της ανάλυσης XRD για κάθε μια από τις δύο ομάδες δειγμάτων. Σε κάθε διάγραμμα, τα αποτελέσματα κάθε δείγματος αναπαρίστανται με διαφορετικό χρώμα, ανάλογα με την θερμική κατεργασία που έχουν υποστεί. Το μαύρο χρώμα συμβολίζει τα δείγματα που δεν έχουν υποστεί θερμική κατεργασία, το μπλε την θερμική κατεργασία στους 750 °C, το κόκκινο την θερμική κατεργασία στους 750 °C ακολουθούμενη από προσομοίωση επικάλυψης πορσελάνης, το πράσινο την θερμική κατεργασία στους 950 °C και το κίτρινο την θερμική κατεργασία στους 950 °C ακολουθούμενη από προσομοίωση επικάλυψης πορσελάνης. Σε όλα τα δείγματα και των δύο ομάδων εντοπίζονται οι φάσεις γ (fcc), ϵ (hcp) και η ενδομεταλλική $\text{Co}_3(\text{W}, \text{Mo})$ (tcp) φάση.

Επίσης, πρέπει να σημειωθεί ότι η ταυτοποίηση των φάσεων είναι εφικτή για ελάχιστο κλάσμα όγκου 2% και ελάχιστο μέσο μέγεθος κόκκων 0,2 μm . Επιπλέον, σημαντικές παράμετροι για την ταυτοποίηση είναι η ομοιομορφία της διασποράς και η μορφολογία των φάσεων. Η διαφοροποίηση του ύψους των κορυφών οφείλεται στις διαφορετικές

θερμοκρασίες θερμικών κατεργασιών που είναι πιθανό να οδήγησαν σε μεταβολή του ποριμητέου κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού των κόκκων του κάθε δοκιμίου.



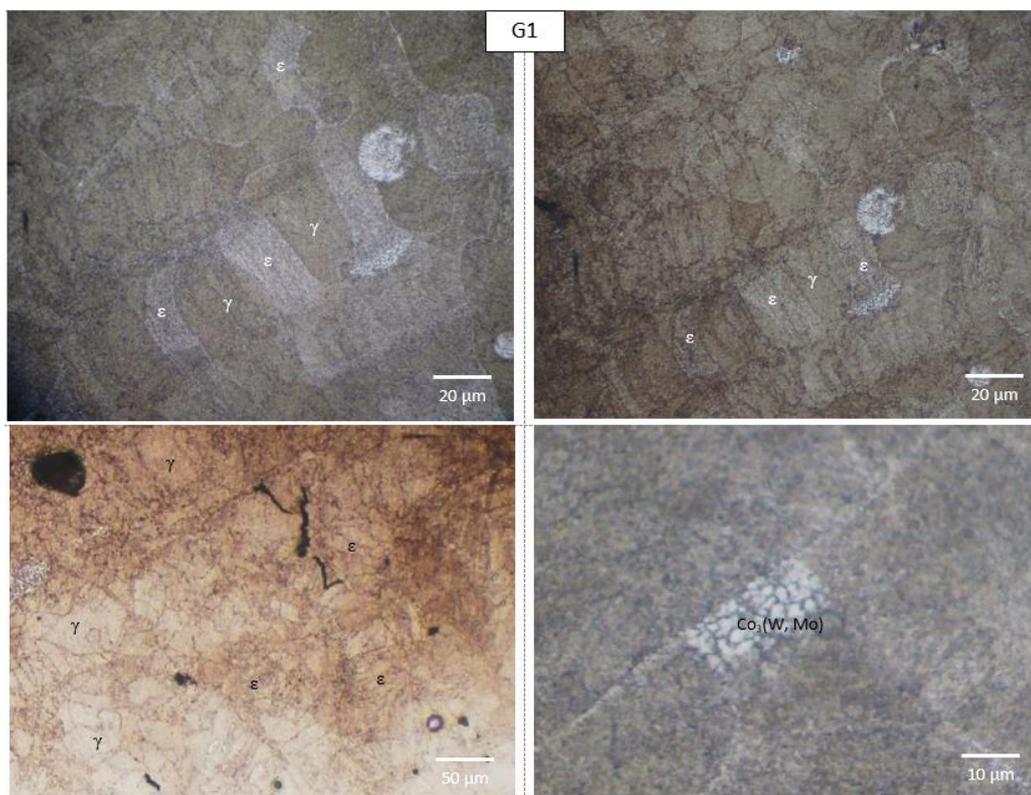
Διάγραμμα 7. Αποτελέσματα ανάλυσης XRD για τα δείγματα της ομάδας 1.



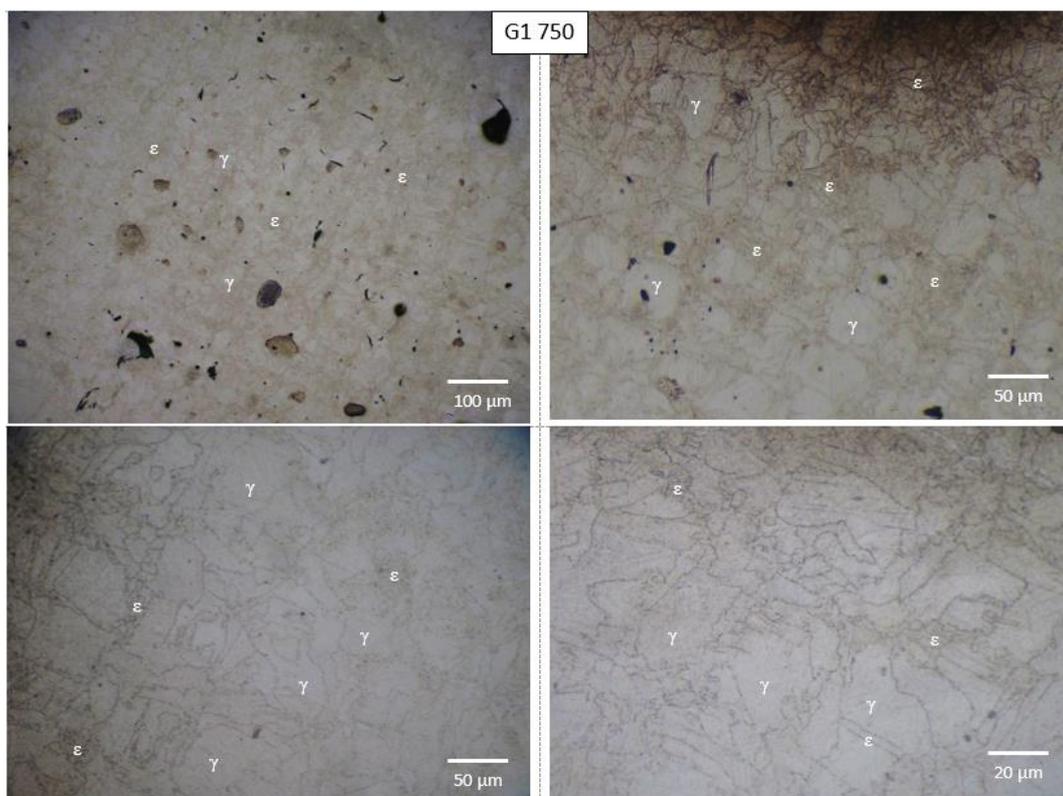
Διάγραμμα 8. Αποτελέσματα ανάλυσης XRD για τα δείγματα της ομάδας 2.

5.3. Οπτική Μικροσκοπία

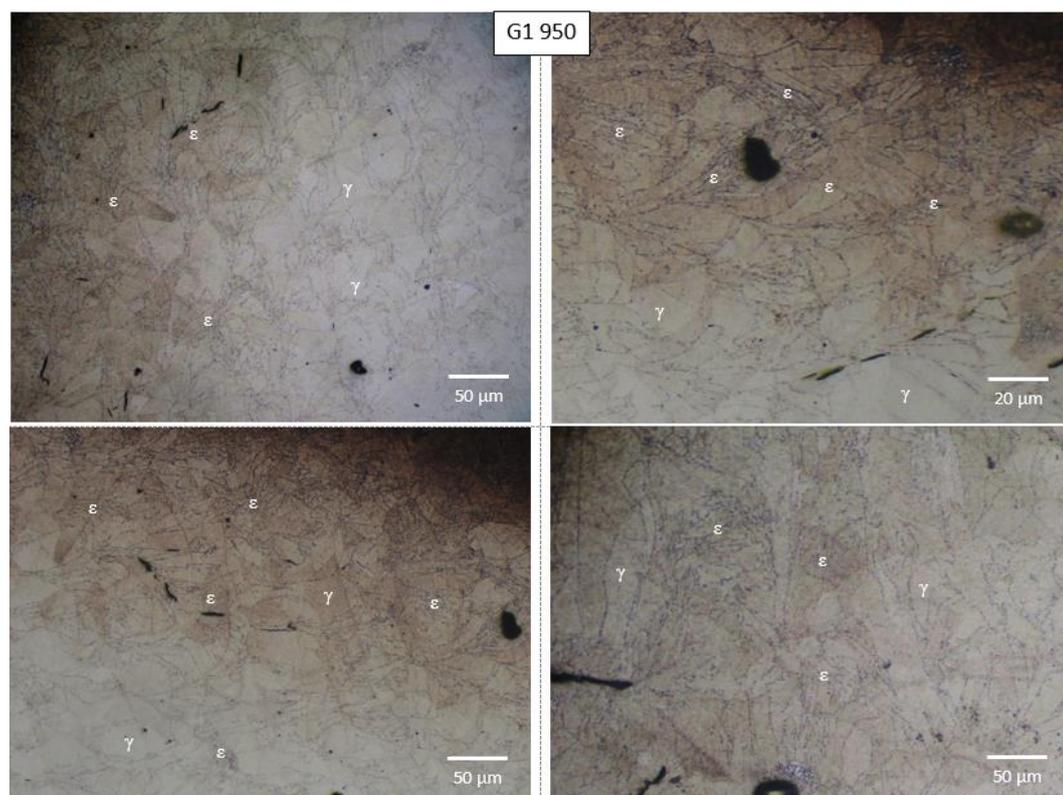
Τα δείγματα παρατηρήθηκαν στο οπτικό μικροσκόπιο, όπου και τραβήχτηκαν μικρογραφίες της μικροδομής. Στα δείγματα συναντάται η χαρακτηριστική κυτταρική μορφολογία των κόκκων και τα όρια τήξης που προκύπτουν από την μέθοδο SLM κατά την ταχεία τήξη και στερεοποίηση των περιοχών που περνάει το laser (39). Πάνω σε κάθε εικόνα έχουν σημειωθεί οι φάσεις που παρατηρούνται. Διακρίνονται εύκολα οι φάσεις γ και ϵ , καθώς η φάση ϵ έχει χαρακτηριστική πλακοειδή μορφολογία. Επίσης, συναντάται και η ενδομεταλλική φάση $\text{Co}_3(\text{W}, \text{Mo})$. Παρατηρήθηκε επιπλέον μεγάλη συγκέντρωση κενών σε διάφορα δείγματα αλλά ιδιαίτερα στα δείγματα που είχαν υποβληθεί σε διαδικασία προσομοίωσης επικάλυψης πορσελάνης (PF).



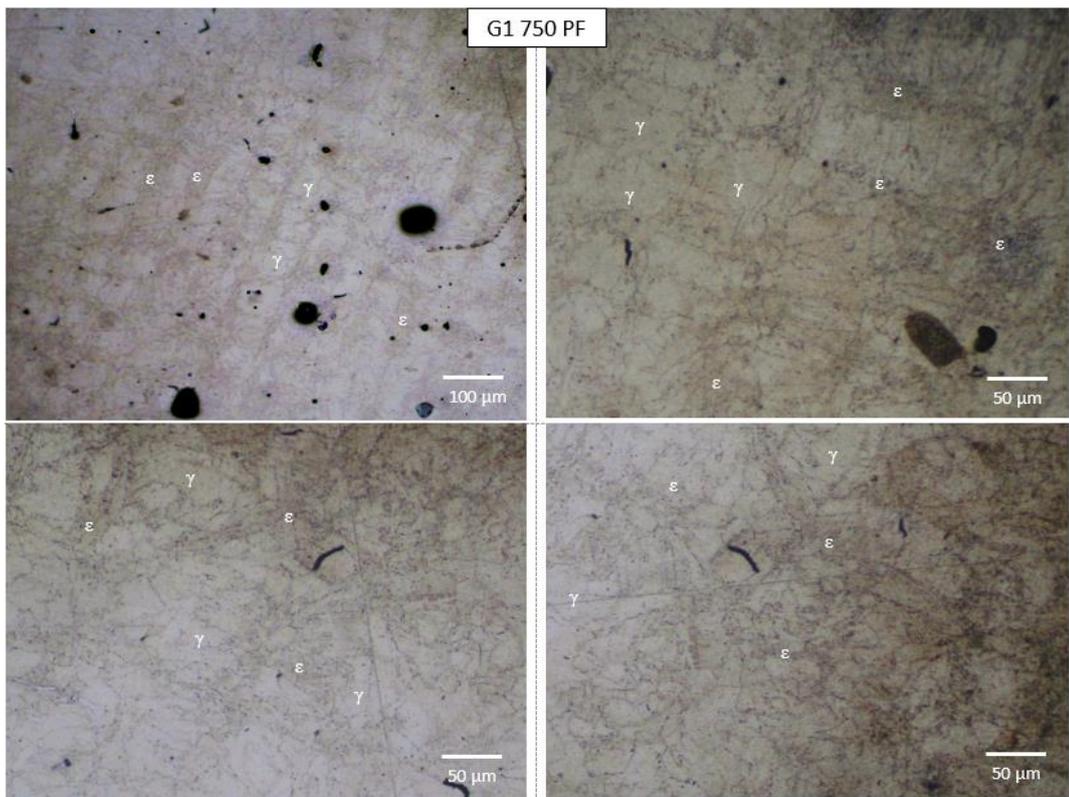
Εικόνα 25. Μικρογραφίες από οπτικό μικροσκόπιο δείγματος G1.



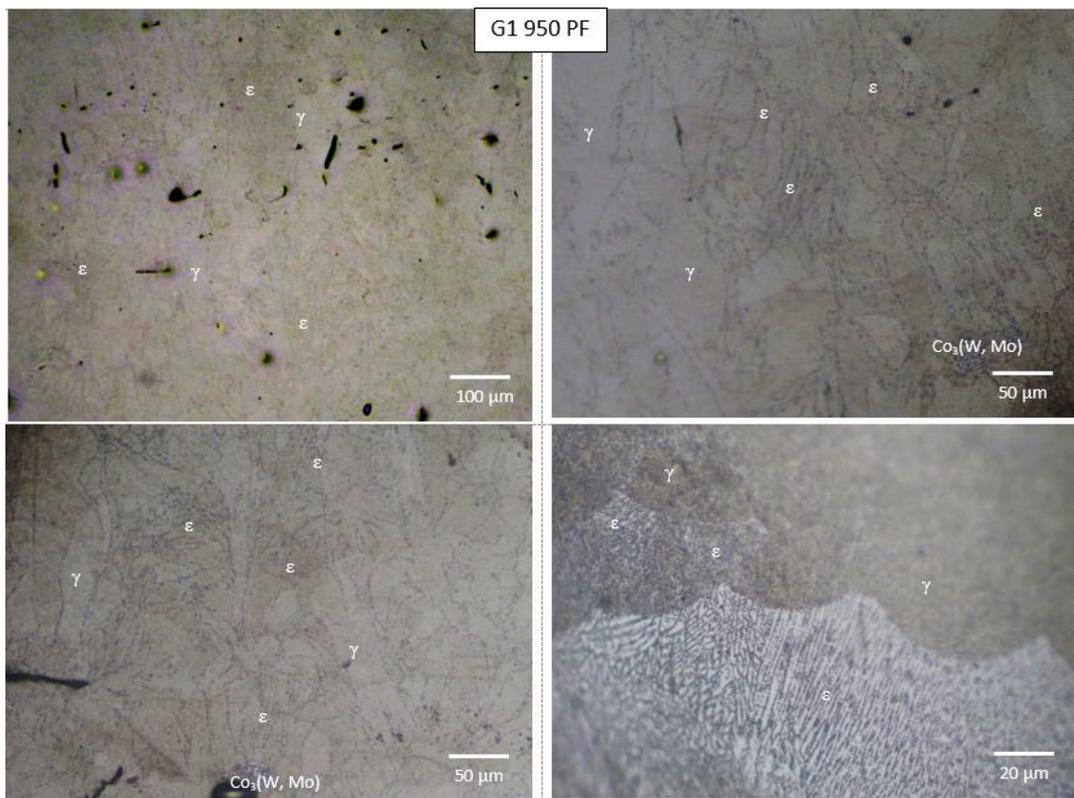
Εικόνα 26. Μικρογραφίες από οπτικό μικροσκόπιο δείγματος G1 750.



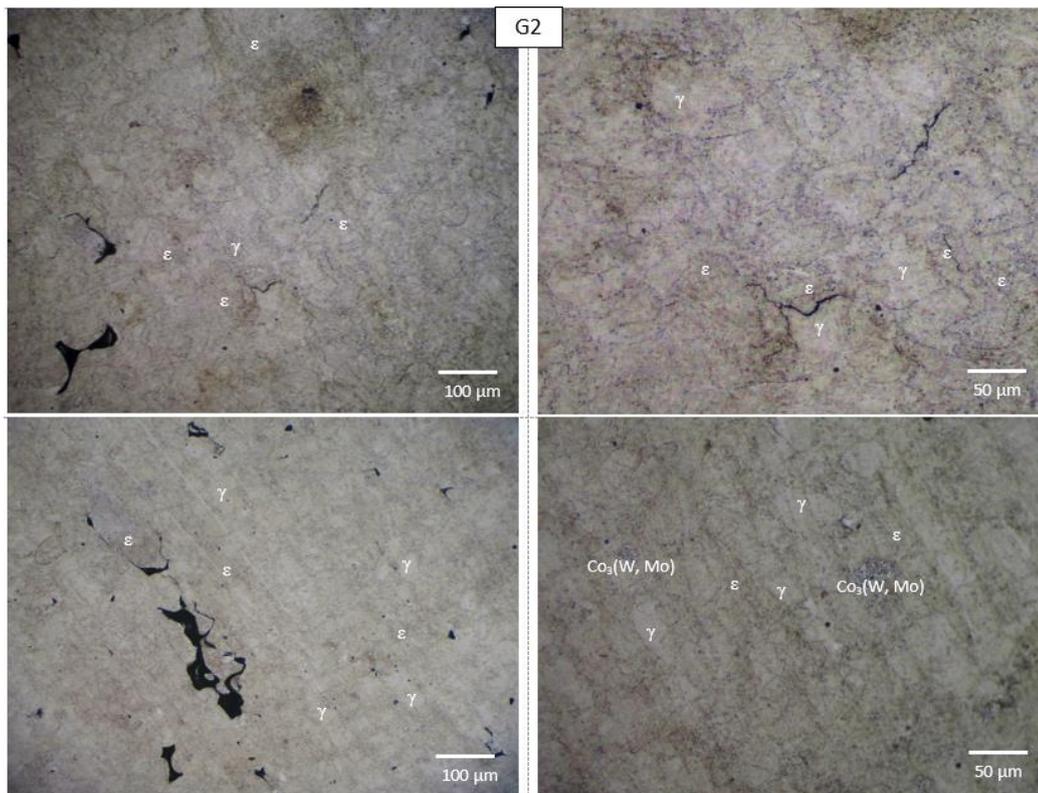
Εικόνα 27. Μικρογραφίες από οπτικό μικροσκόπιο δείγματος G1 950.



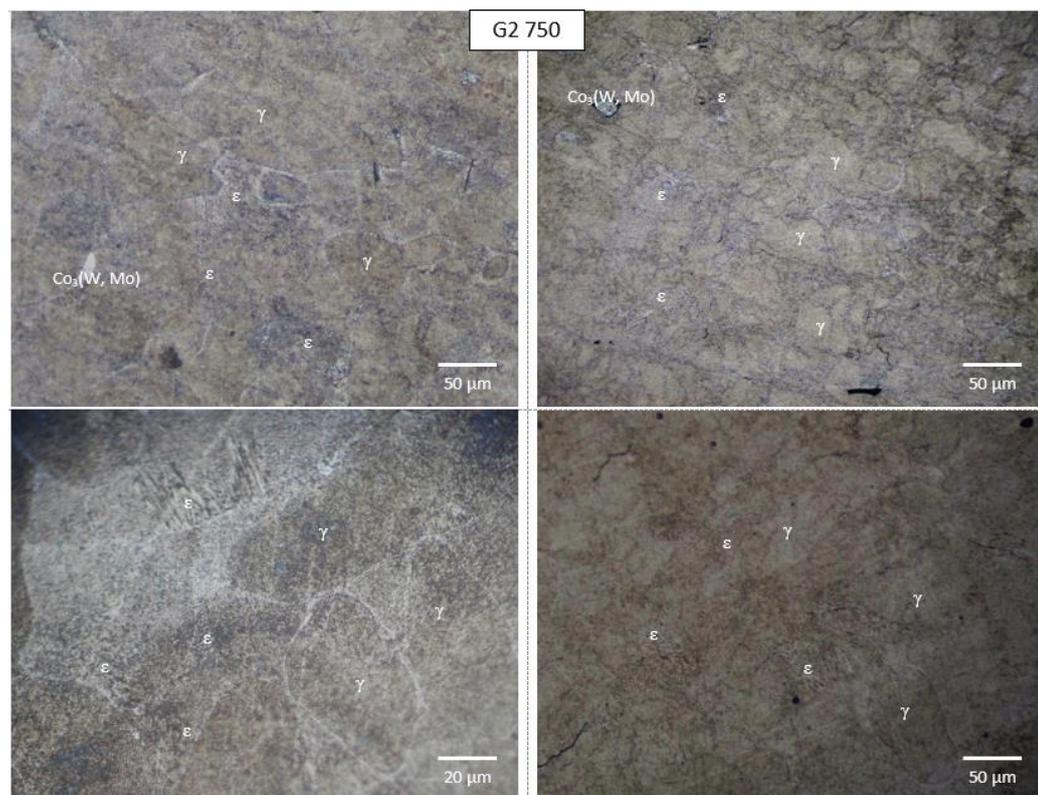
Εικόνα 28. Μικρογραφίες από οπτικό μικροσκόπιο δείγματος G1 750 PF.



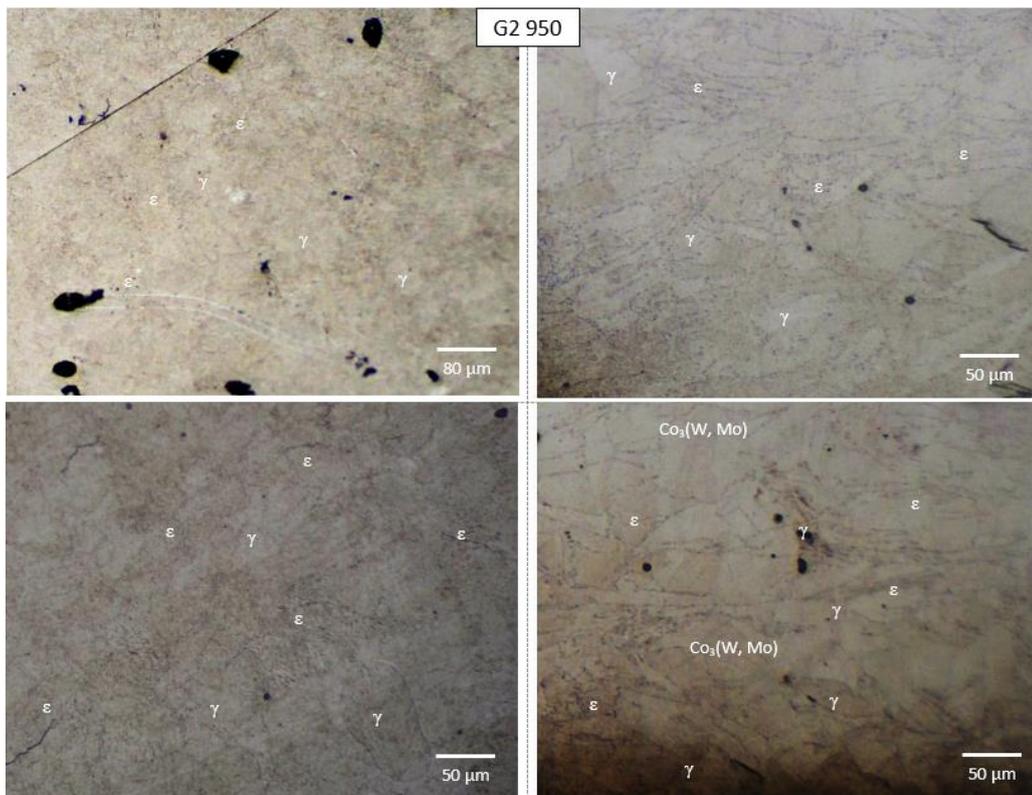
Εικόνα 29. Μικρογραφίες από οπτικό μικροσκόπιο δείγματος G1 950 PF.



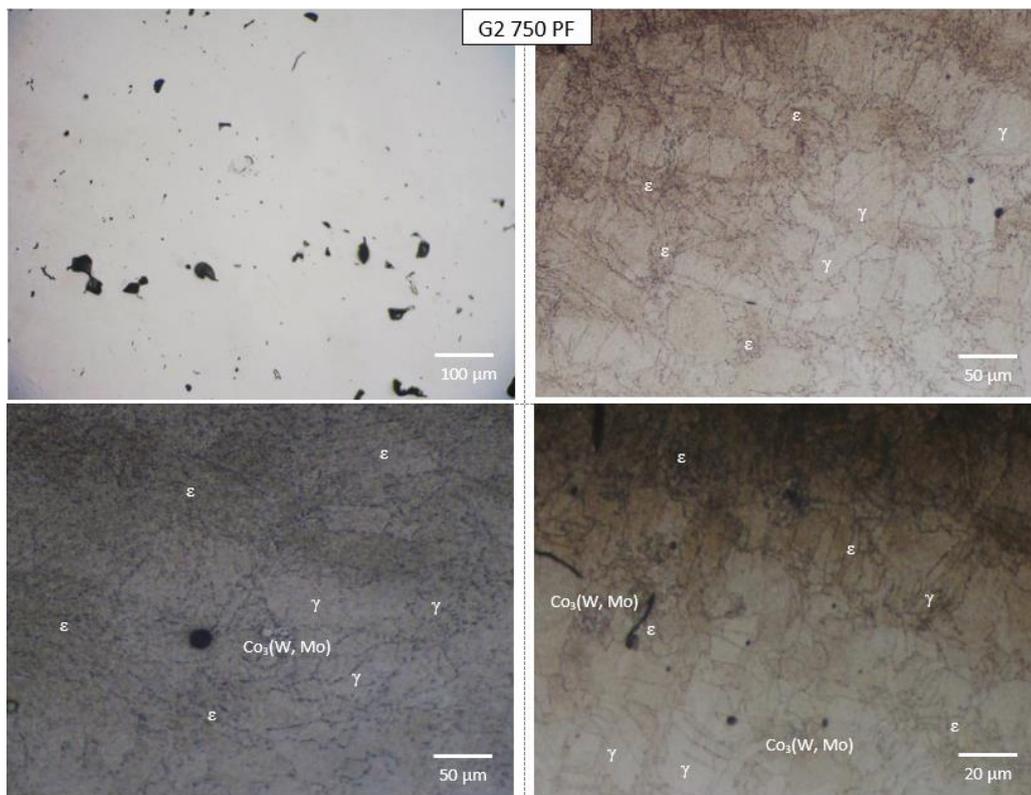
Εικόνα 30. Μικρογραφίες από οπτικό μικροσκόπιο δείγματος G2.



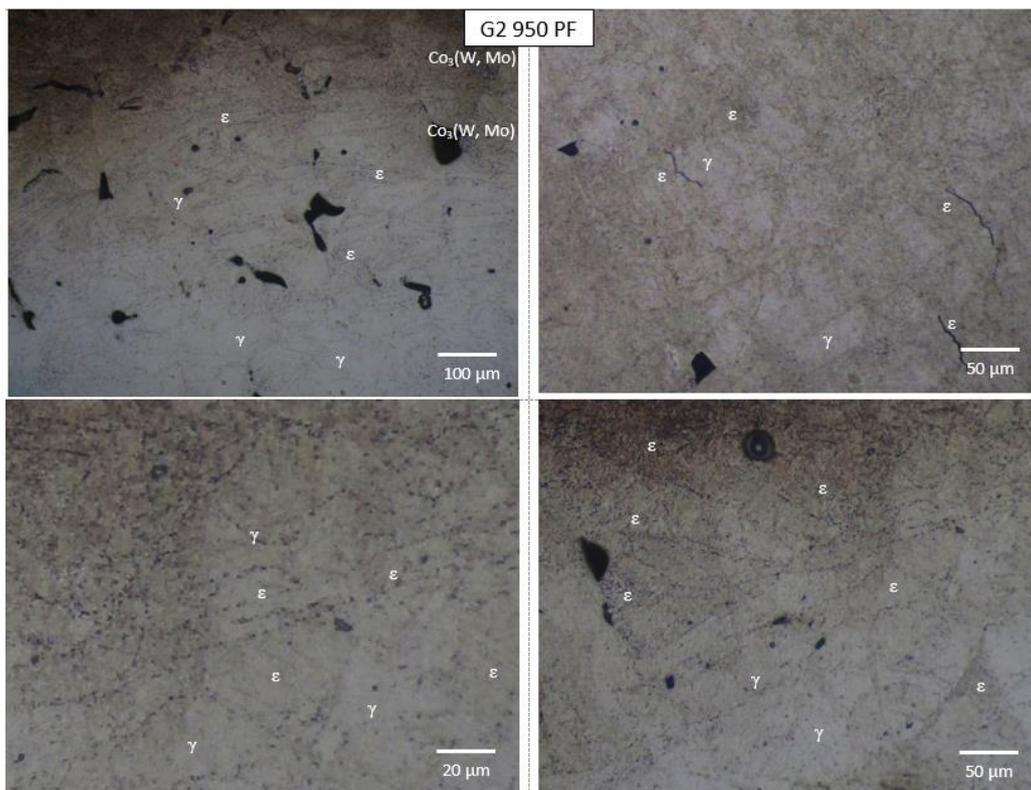
Εικόνα 31. Μικρογραφίες από οπτικό μικροσκόπιο δείγματος G2 750.



Εικόνα 32. Μικρογραφίες από οπτικό μικροσκόπιο δείγματος G2 950.



Εικόνα 33. Μικρογραφίες από οπτικό μικροσκόπιο δείγματος G2 750 PF.



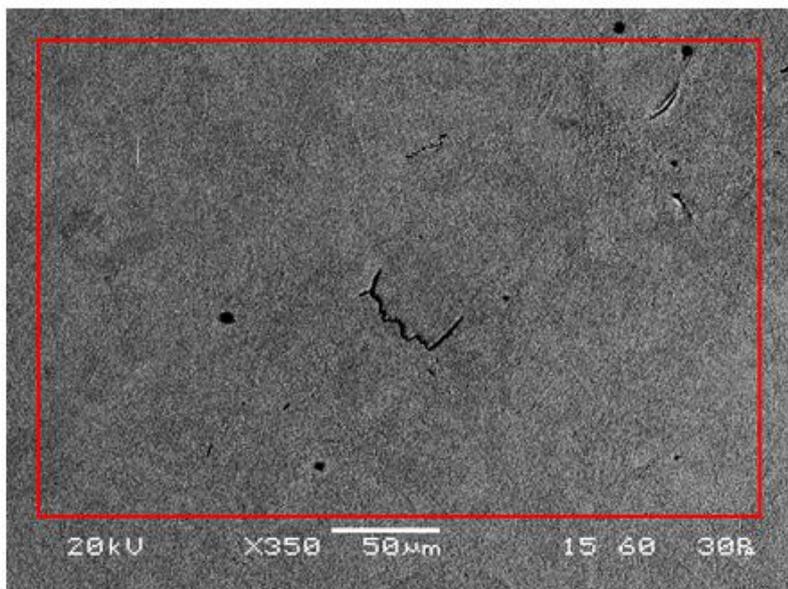
Εικόνα 34. Μικρογραφίες από οπτικό μικροσκόπιο δείγματος G2 950 PF.

5.4. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης χρησιμοποιήθηκε για να τραβηχτούν μικρογραφίες της μικροδομής με μεγαλύτερη μεγέθυνση και σε συνδυασμό με την ανάλυση EDS να μπορέσει να γίνει ακριβέστερος χαρακτηρισμός της μικροδομής.

5.4.1. Δείγμα G1 (As Received)

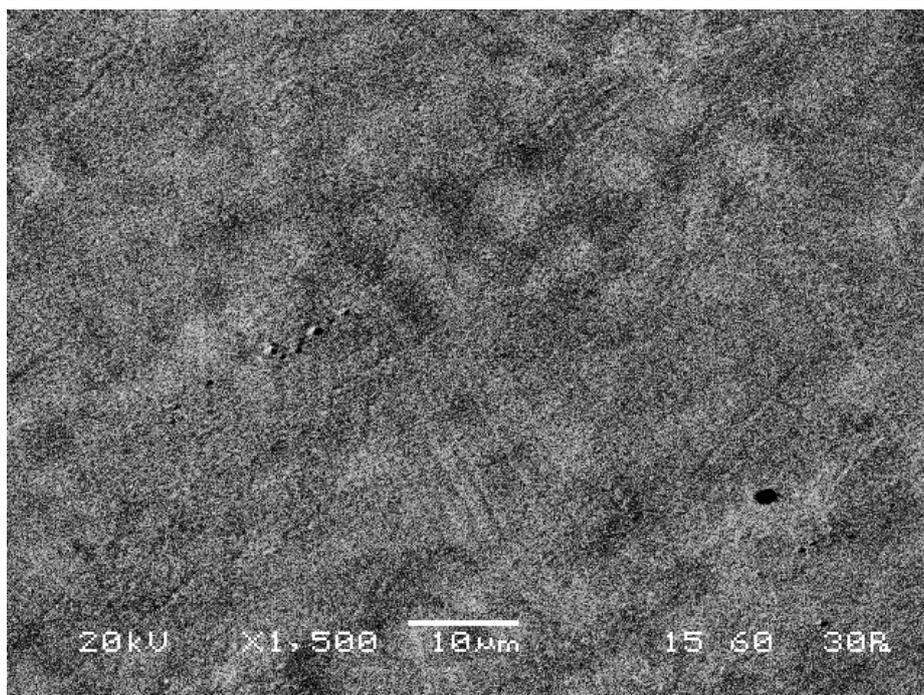
Ξεκινώντας με το δείγμα G1, στην **εικόνα 35** δίνεται μια μικρογραφία οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES) σε μεγέθυνση x350. Παρατηρούμε ότι το υλικό μας αποτελείται από την μητρική γ (fcc) φάση και ότι υπάρχουν κενά και ορισμένες ρωγμές. Η χημική του σύσταση όπως προκύπτει από την ανάλυση EDS είναι ανάλογη αυτής της σκόνης CoCr που χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή των δειγμάτων.



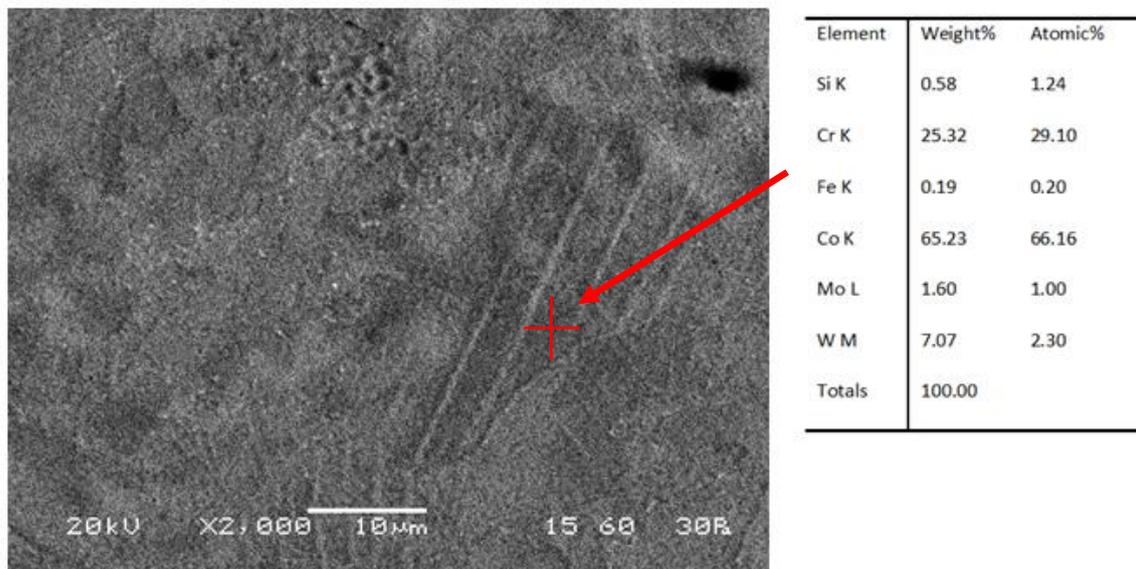
Element	Weight%	Atomic%
Cr K	25.51	29.99
Co K	63.06	65.41
Mo L	2.65	1.69
W M	8.78	2.92
Totals	100.00	

Εικόνα 35. Μικρογραφία BES-SEM και στοιχειακή ανάλυση EDS δείγματος G1.

Αυξάνοντας την μεγέθυνση, γίνεται δυνατή η διάκριση μεταξύ των διαφορετικών φάσεων. Στην **εικόνα 36** αρχίζει να φαίνεται η μαρτενσιτική φάση ϵ (hcp) με την χαρακτηριστική πλακοειδή μορφολογία της. Ξεκάθαρα φαίνεται η φάση ϵ στην **εικόνα 37** όπου δίνεται και η στοιχειακή της ανάλυση.

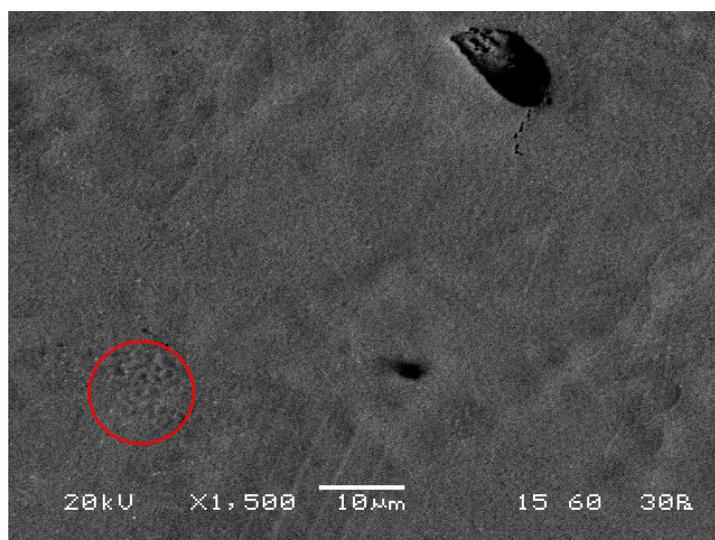


Εικόνα 36. Μικρογραφία BES-SEM (x1500) δείγματος G1.

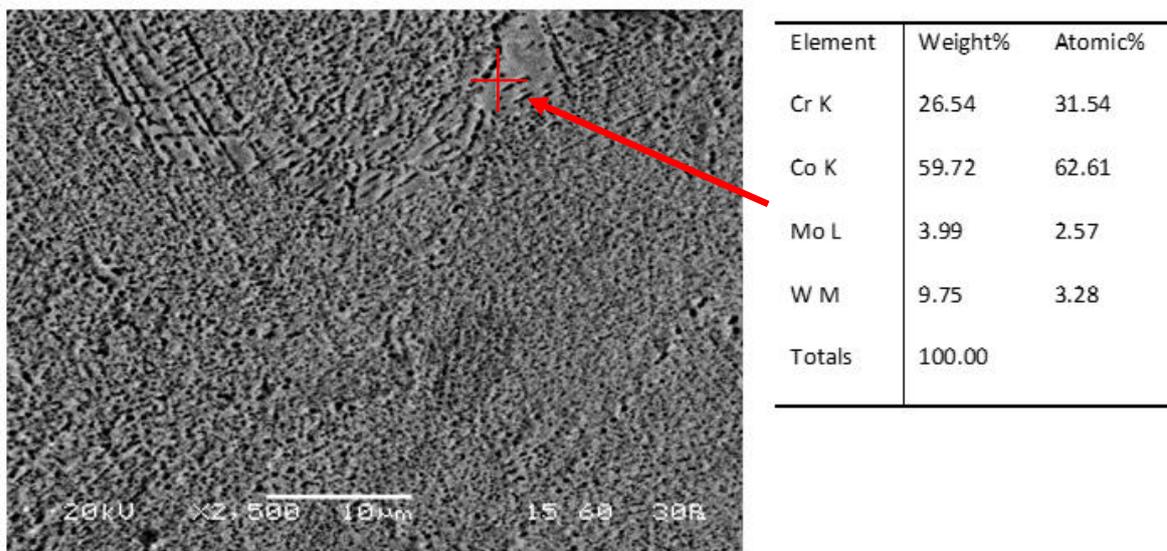


Εικόνα 37. Μικρογραφία BES-SEM x2000 και στοιχειακή ανάλυση EDS δείγματος G1, όπου φαίνεται η φάση ε.

Παρατηρήθηκε επίσης και η ενδομεταλλική φάση $\text{Co}_3(\text{W}, \text{Mo})$ (εικόνα 38) η οποία είναι πλούσια σε W (εικόνα 39). Ο σχηματισμός της φάσης αυτής οφείλεται στην ταχεία τήξη και ψύξη του υλικού κατά τη μέθοδο SLM που προκαλεί την άνιση κατανομή των κραματικών στοιχείων. Η ίδια φάση εντοπίστηκε και από τους ερευνητές Jabbari και συνεργάτες (43).



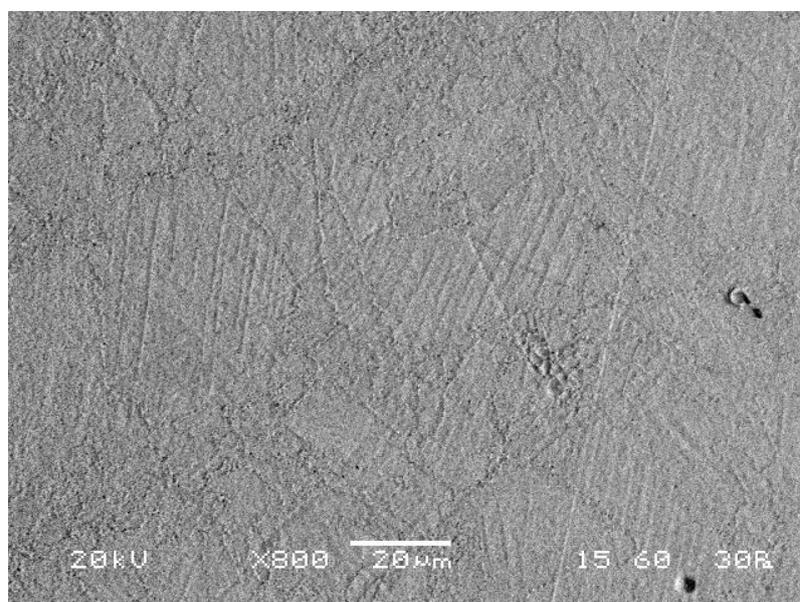
Εικόνα 38. Μικρογραφία BES-SEM x1500 δείγματος G1, όπου φαίνεται η ενδομεταλλική φάση $\text{Co}_3(\text{W}, \text{Mo})$.



Εικόνα 39. Μικρογραφία BES-SEM x2500 και στοιχειακή ανάλυση EDS δείγματος G1, όπου φαίνεται η ενδομεταλλική φάση $Co_3(W, Mo)$.

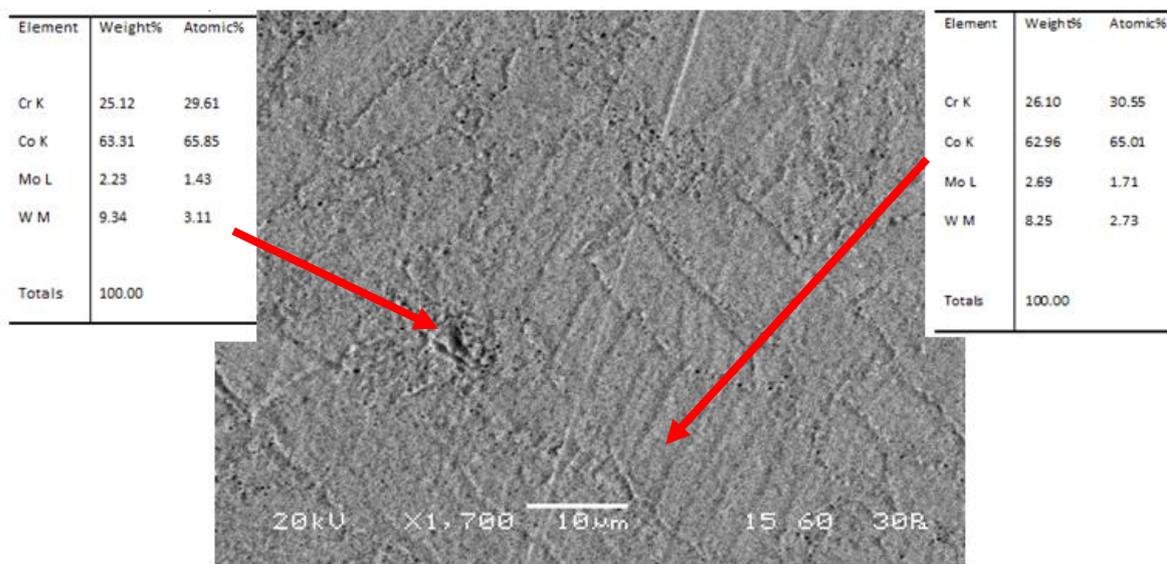
5.4.2. Δείγμα G1 750

Παρατηρώντας μια γενική εικόνα του δείγματος G1 750 στην μικρογραφία οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων της **εικόνας 40**, φαίνεται πως κυριαρχεί η ϵ (hcp) φάση αλλά υπάρχουν και κόκκοι της γ (fcc) φάσης. Ο σχηματισμός της ϵ φάσης οφείλεται στην παραμονή του δοκιμίου μεταξύ 750-600 °C και πραγματοποιήθηκε με ισοθερμικούς μηχανισμούς.

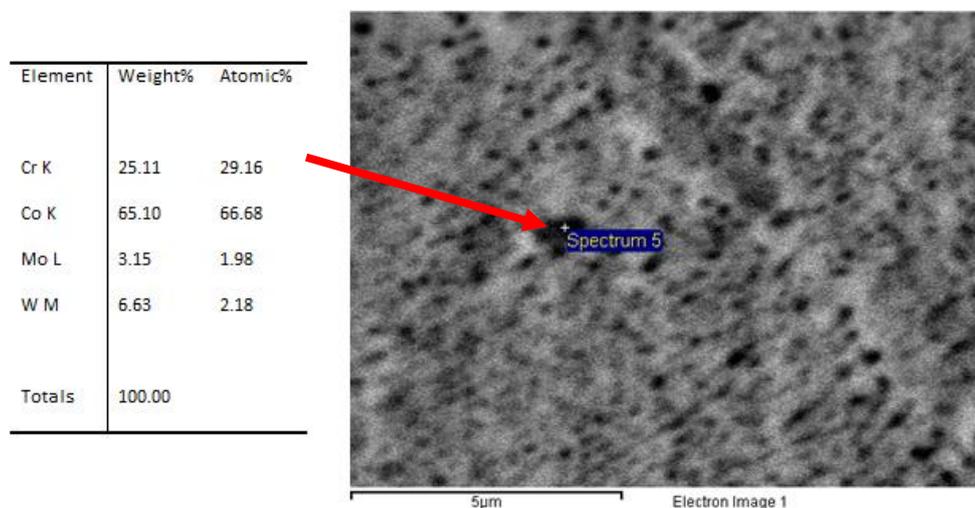


Εικόνα 40. Μικρογραφία BES-SEM x800 δείγματος G1 750.

Αυξάνοντας την μεγέθυνση σε x1700 (εικόνα 41) παρατηρούνται μικρού μεγέθους κατακρημνίσματα στα όρια των κόκκων και η ενδομεταλλική φάση $\text{Co}_3(\text{W}, \text{Mo})$. Βιβλιογραφικά προκύπτει πως τα μικρού μεγέθους κατακρημνίσματα είναι καρβίδια τύπου $(\text{Cr}, \text{W}, \text{Mo})_{23}\text{C}_6$ και $(\text{Cr}, \text{W}, \text{Mo})_6\text{C}$ (17,29,38,39). Ο σχηματισμός της φάσης ε σε συνδυασμό με την κατακρήμνιση καρβιδίων και την έλλειψη κενών από την διαδικασία παραγωγής οδήγησαν στην αυξημένη σκληρότητα του δείγματος.



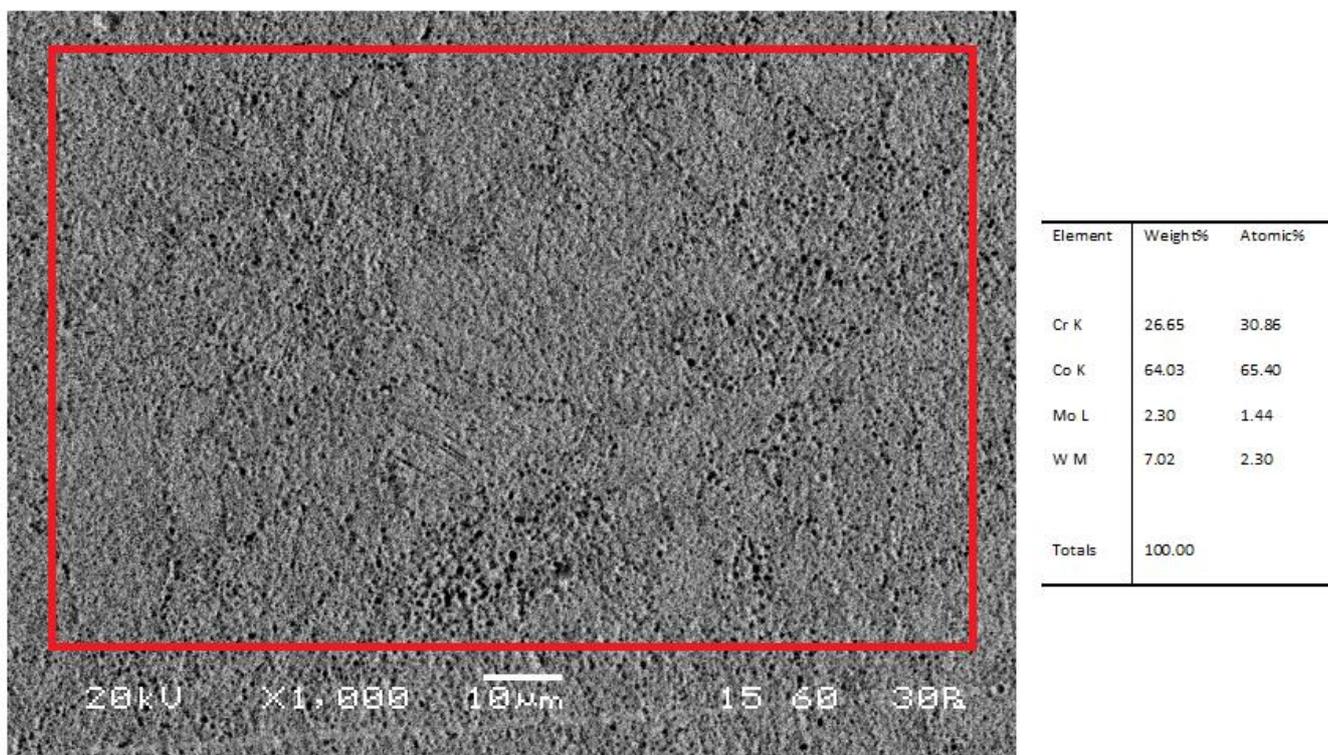
Εικόνα 41. Μικρογραφία BES-SEM x1700 δείγματος G1 750 με στοιχειακές αναλύσεις EDS.



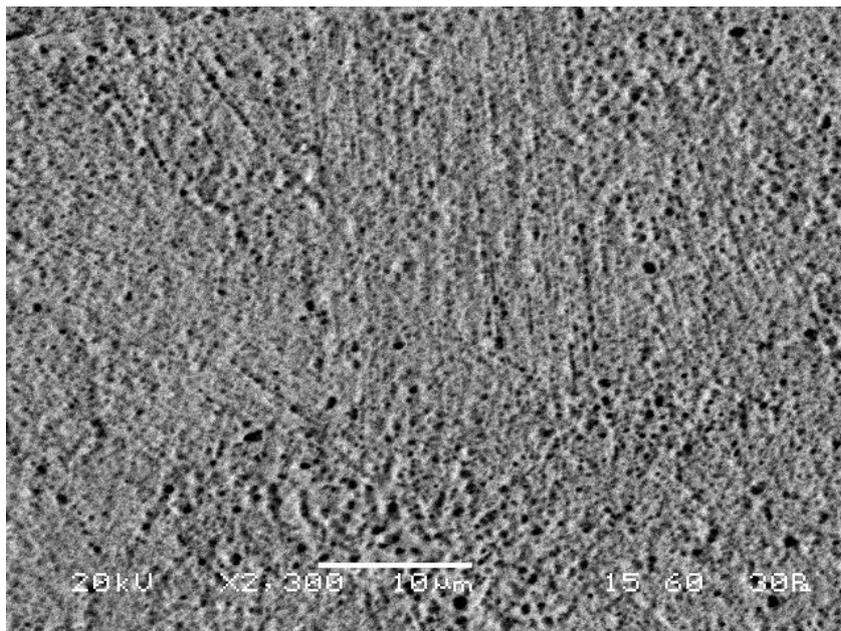
Εικόνα 42. Μικρογραφία BES-SEM δείγματος G1 750 με στοιχειακή ανάλυση EDS καρβιδίου.

5.4.3. Δείγμα G1 750 PF

Στο δείγμα G1 750 PF, που έχει υποστεί θερμική κατεργασία και προσομοίωση επικάλυψης πορσελάνης και του οποίου η μικρογραφία οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων δίνεται στην **εικόνα 43**, παρατηρείται ότι το υλικό αποτελείται κυρίως από γ φάση αλλά υπάρχουν και κόκκοι ϵ φάσης σε μικρότερο ποσοστό. Επίσης παρατηρούνται κατακρημνίσματα μαύρου χρώματος διάσπαρτα στα όρια των κόκκων. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, τα κατακρημνίσματα είναι καρβίδια τύπου $(Cr, W, Mo)_{23}C_6$ και $(Cr, W, Mo)_6C$ που κατακρημνίζονται στα όρια των κόκκων μετά τις θερμικές κατεργασίες (17,29,38,39). Αυξάνοντας τη μεγέθυνση παρατηρούνται πιο εύκολα οι κόκκοι της ϵ φάσης (**εικόνα 44**). Κατά την προσομοίωση επικάλυψης πορσελάνης μικρό μέρος της ϵ φάσης που σχηματίστηκε ισοθερμικά κατά την αποτακτική ανόπτηση μετασχηματίζεται σε γ φάση, αλλά ύστερα πραγματοποιείται αθερμικός σχηματισμός ϵ φάσης κατά την ταχεία απόψυξη από τους 930 °C. Η χημική σύσταση του δείγματος, όπως προκύπτει από την ανάλυση EDS, είναι τυπική του υλικού.



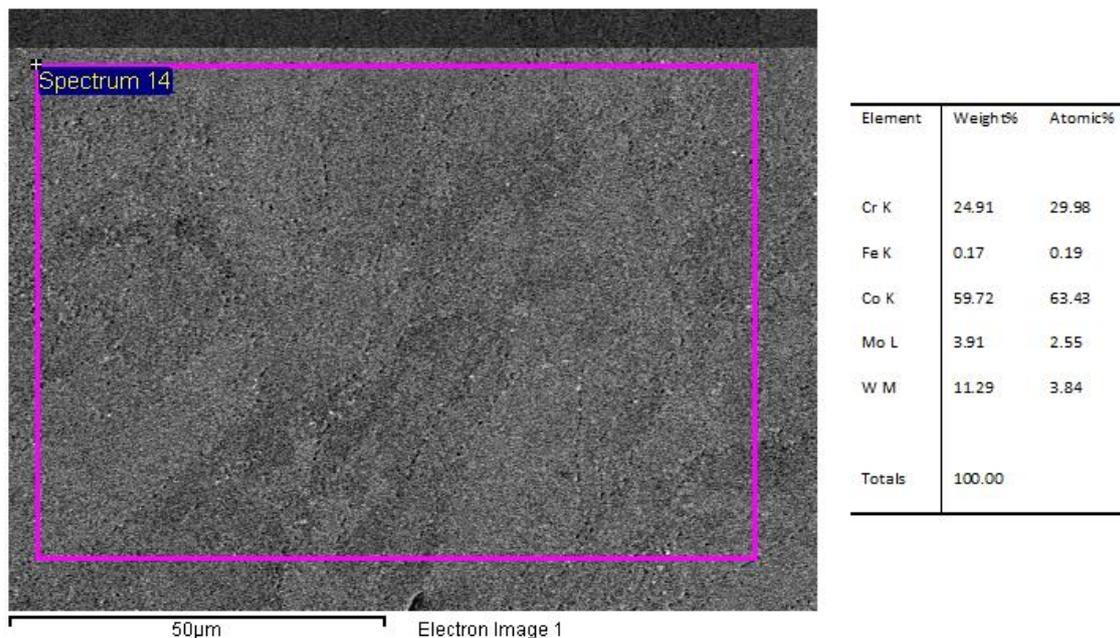
Εικόνα 43. Μικρογραφία BES-SEM x1000 δείγματος G1 750 PF και στοιχειακή ανάλυση EDS.



Εικόνα 44. Μικρογραφία BES-SEM x2300 δείγματος G1 750 PF.

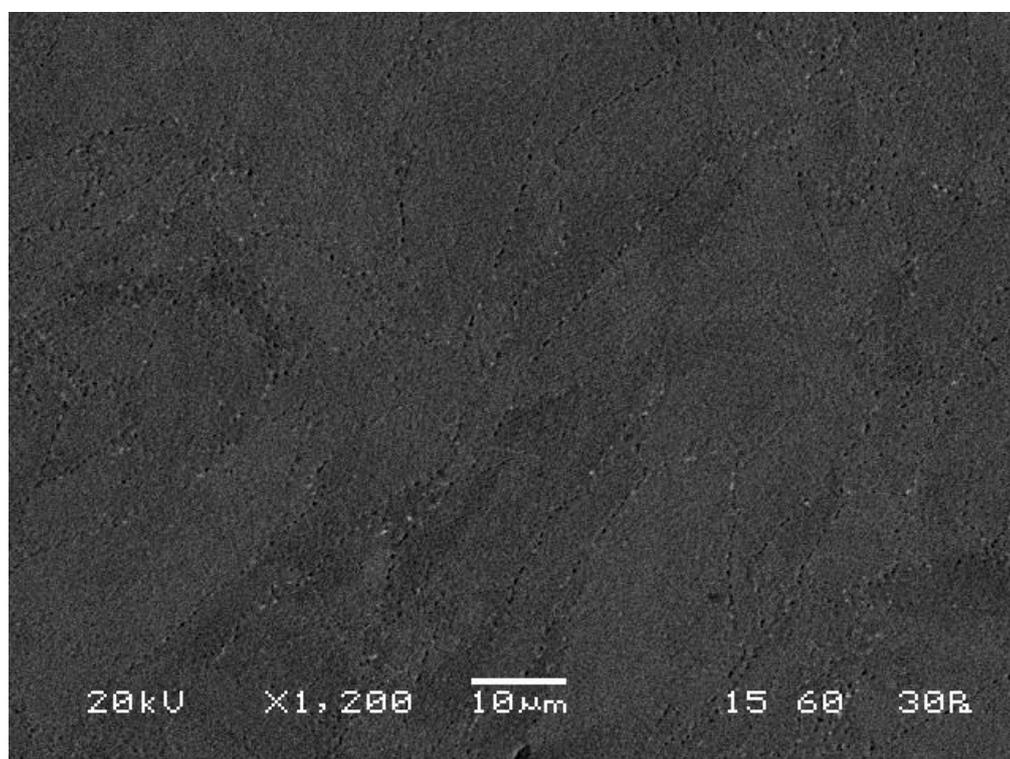
5.4.4. Δείγμα G1 950

Στην **εικόνα 45** δίνεται η στοιχειακή ανάλυση EDS μιας περιοχής του δείγματος G1 950, όπου φαίνεται πως η περιεκτικότητα σε W είναι αυξημένη.

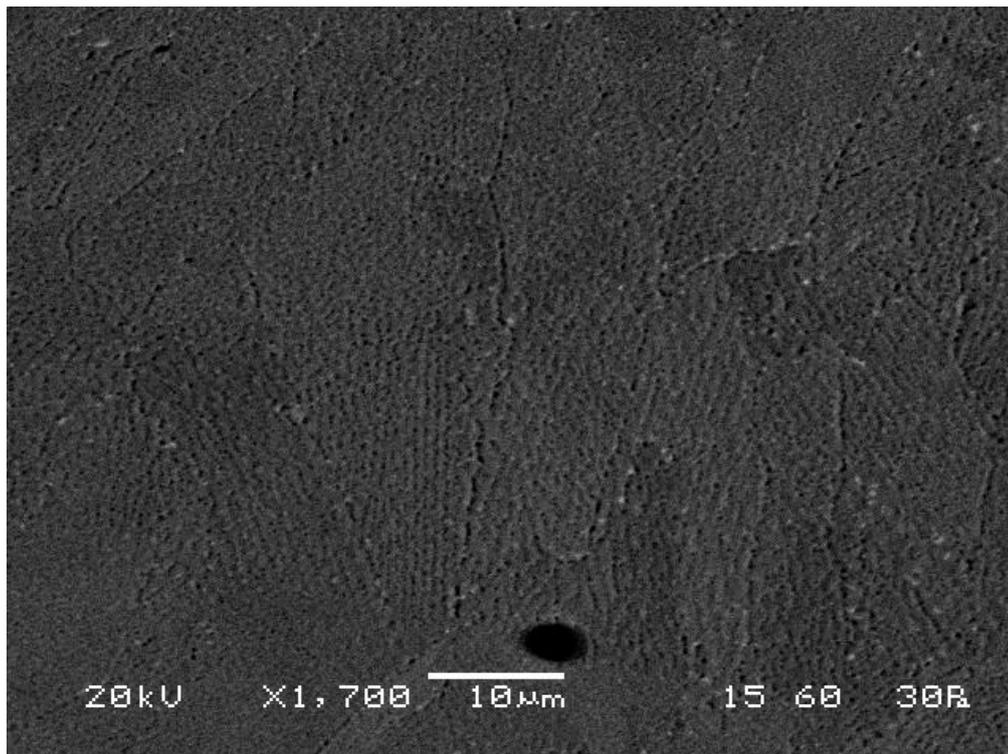


Εικόνα 45. Μικρογραφία BES-SEM δείγματος G1 950 με στοιχειακή ανάλυση EDS.

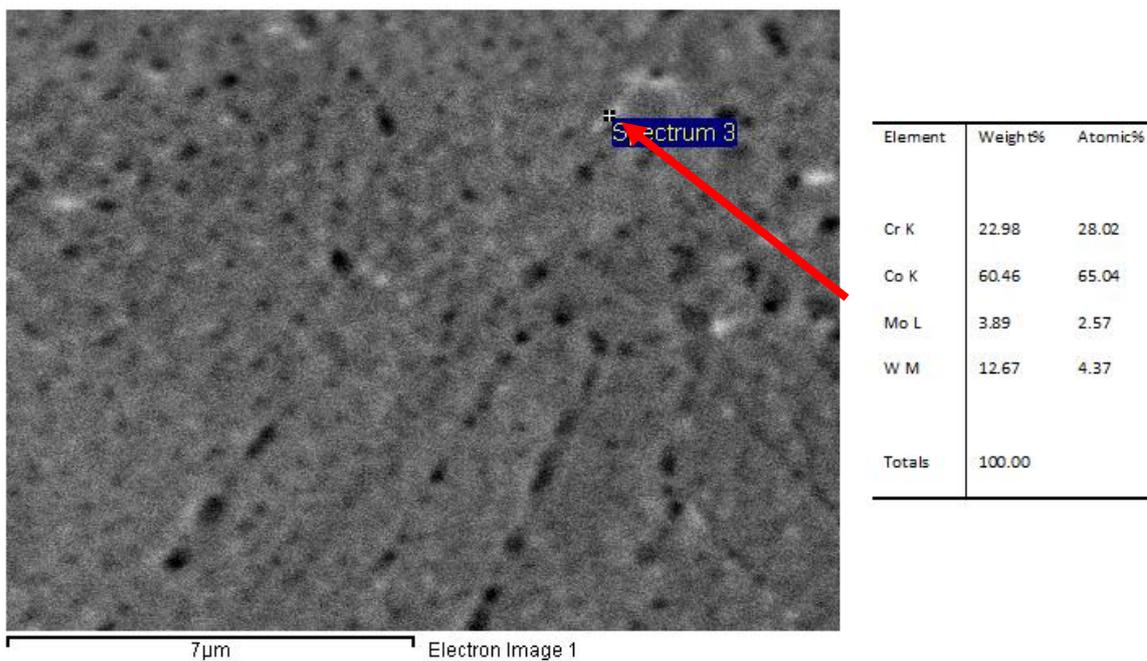
Παρατηρώντας την μικρογραφία BES της **εικόνας 46** βλέπουμε κόκκους γ και ϵ φάσεων και κατακρημνίσματα τόσο μαύρου αλλά και λευκού χρώματος στα όρια των κόκκων. Η φάση ϵ φαίνεται καλύτερα στην μικρογραφία BES της **εικόνας 47** όπου έχει αυξηθεί η μεγέθυνση. Η στοιχειακή ανάλυση των λευκών κατακρημνισμάτων (**εικόνα 48**) δείχνει πως είναι πλούσια σε W. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία πρόκειται για κατακρημνίσματα τύπου $\text{Co}_3(\text{Mo,W})_2\text{Si}$ (44,45). Τα μαύρα κατακρημνίσματα είναι καρβίδια. Η αναγνώριση των κατακρημνισμάτων διευκολύνεται από το γεγονός πως στις μικρογραφίες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων τα στοιχεία με ελαφρύ ατομικό βάρος φαίνονται μαύρα (C στα καρβίδια), ενώ τα στοιχεία με μεγαλύτερο ατομικό βάρος φαίνονται λευκά (W στις ενδομεταλλικές ενώσεις).



Εικόνα 46. Μικρογραφία BES-SEM x1200 δείγματος G1 950.



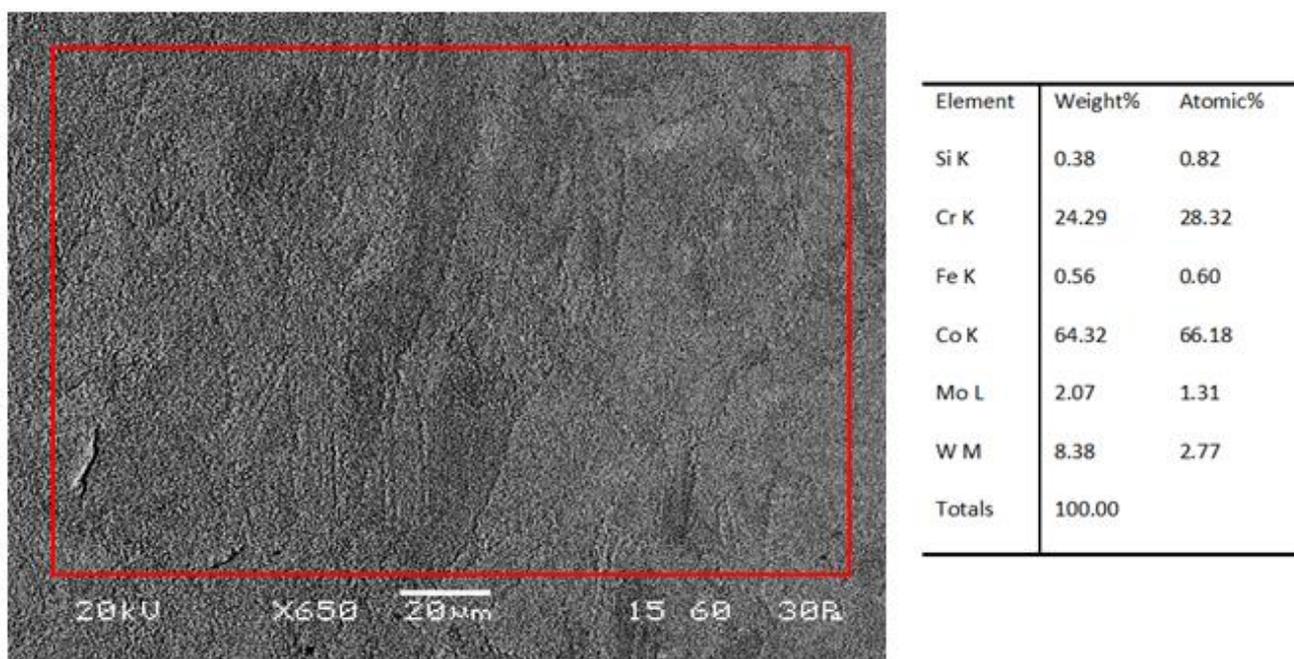
Εικόνα 47. Μικρογραφία BES-SEM x1700 δείγματος G1 950.



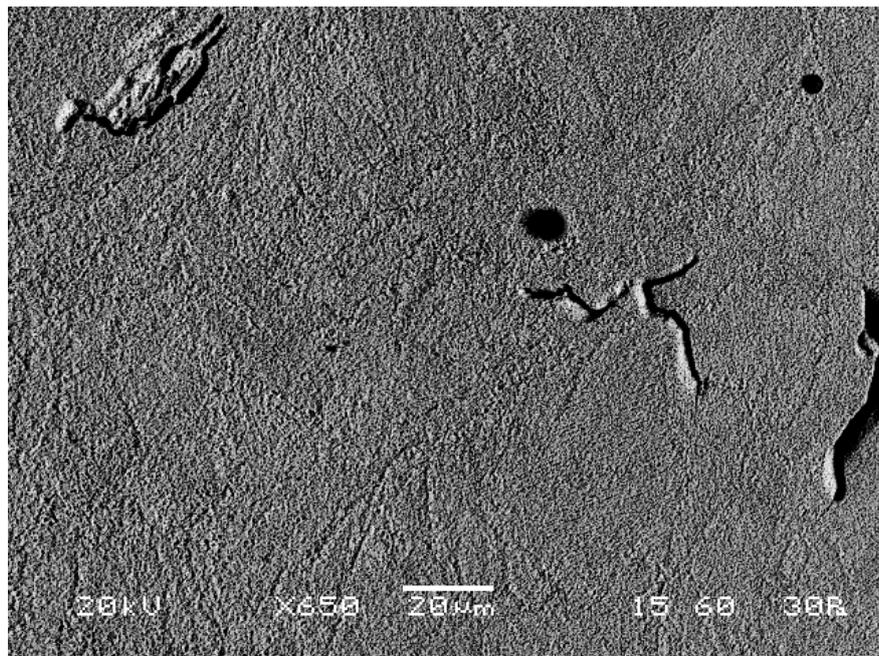
Εικόνα 48. Στοιχειακή ανάλυση EDS λευκού κατακρημνίσματος στο δείγμα G1 950.

5.4.5. Δείγμα G1 950 PF

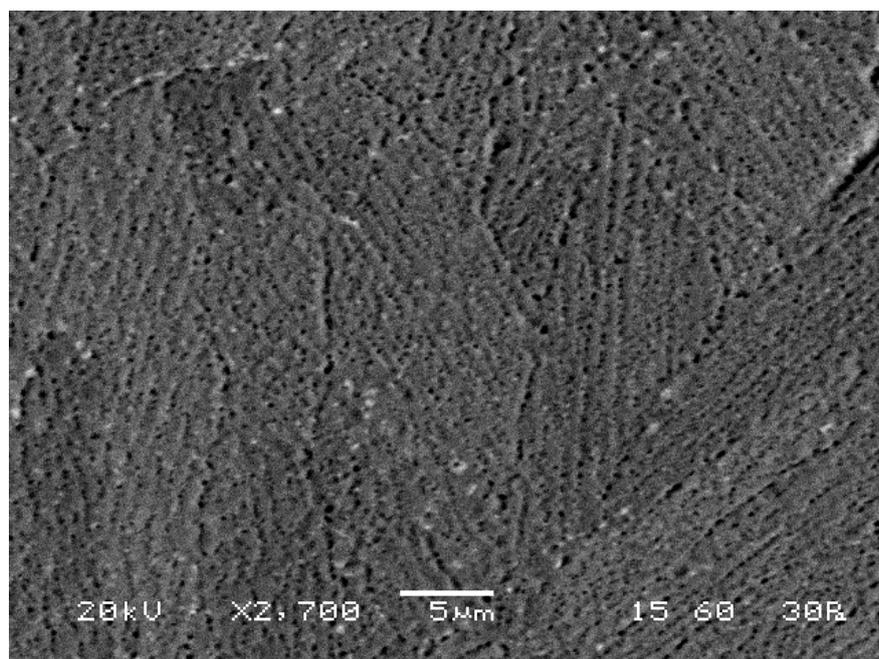
Στην **εικόνα 49** δίνεται η στοιχειακή ανάλυση μιας περιοχής του δείγματος. Η χημική σύσταση είναι τυπική με αυτήν του υλικού αλλά ανιχνεύονται και χαμηλές περιεκτικότητες Si και Fe που δεν ανιχνεύονταν στα προηγούμενα δείγματα. Αξίζει να σημειωθεί πως στο συγκεκριμένο δείγμα ανιχνεύεται πληθώρα και κενών και ρηγμάτων όπως φαίνεται στην **εικόνα 50**. Στην μικροδομή του δείγματος κυριαρχεί η ε φάση (hcp) έναντι της γ φάσης, όπως φαίνεται στην **εικόνα 51**. Μέρος της ε φάσης είναι αθερμική ε φάση από την αποτατική ανόπτηση ενώ η υπόλοιπη σχηματίστηκε αθερμικά κατά την ταχεία απόψυξη της προσομοίωσης επικάλυψης πορσελάνης. Επιπλέον, σε ορισμένα σημεία ανιχνεύθηκε η ενδομεταλλική φάση $\text{Co}_3(\text{W}, \text{Mo})$, που από την χημική ανάλυσή της προέκυψε πως είναι πλούσια σε W (**εικόνα 52**). Στα όρια των κόκκων παρατηρούνται δύο ειδών κατακρυμνήσματα που διαχωρίζονται με βάση το χρώμα τους. Τα άσπρα κατακρημνίσματα (**εικόνα 53**) είναι ενδομεταλλικά τύπου $\text{Co}_3(\text{Mo}, \text{W})_2\text{Si}$, ενώ τα μαύρα (**εικόνα 54**) είναι καρβίδια τύπου $(\text{Cr}, \text{W}, \text{Mo})_{23}\text{C}_6$ και $(\text{Cr}, \text{W}, \text{Mo})_6\text{C}$. Παρόλο που το ποσοστό της ε φάσης είναι αυξημένο και παρατηρούνται κατακρημνίσματα γεγονός που ευνοούν την σκληρότητα, αυτή υπονομεύεται από τα ελαττώματα της παραγωγικής διαδικασίας (κενά, ρήγματα).



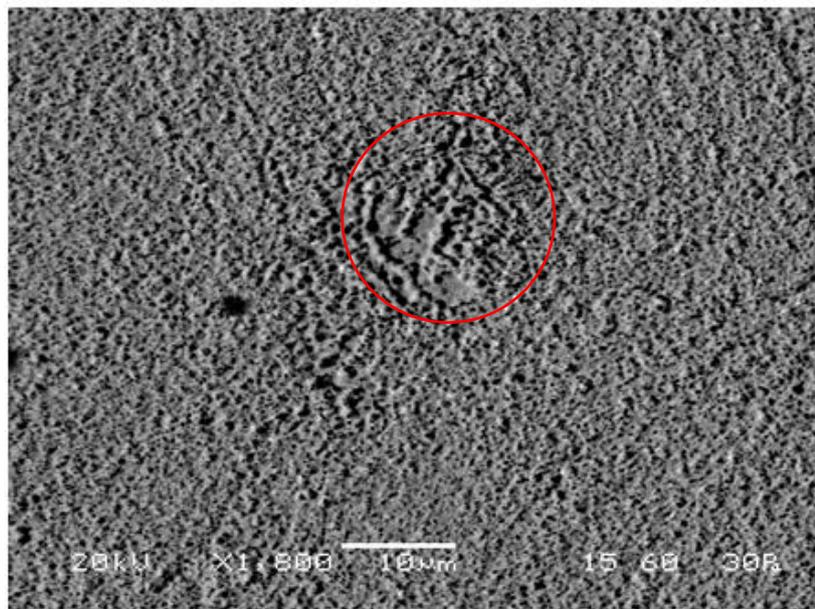
Εικόνα 49. Μικρογραφία BES-SEM x650 δείγματος G1 950 PF με στοιχειακή ανάλυση EDS.



Εικόνα 50. Μικρογραφία BES-SEM x650 δείγματος G1 950 PF, όπου φαίνονται κενά και ρήγματα.

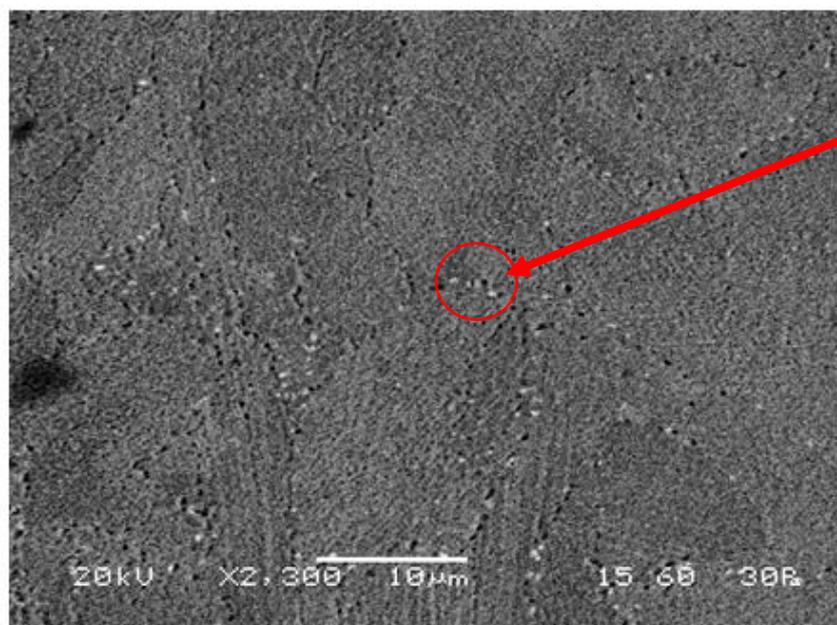


Εικόνα 51. Μικρογραφία BES-SEM x2700 δείγματος G1 950 PF, όπου φαίνεται η εφάση.



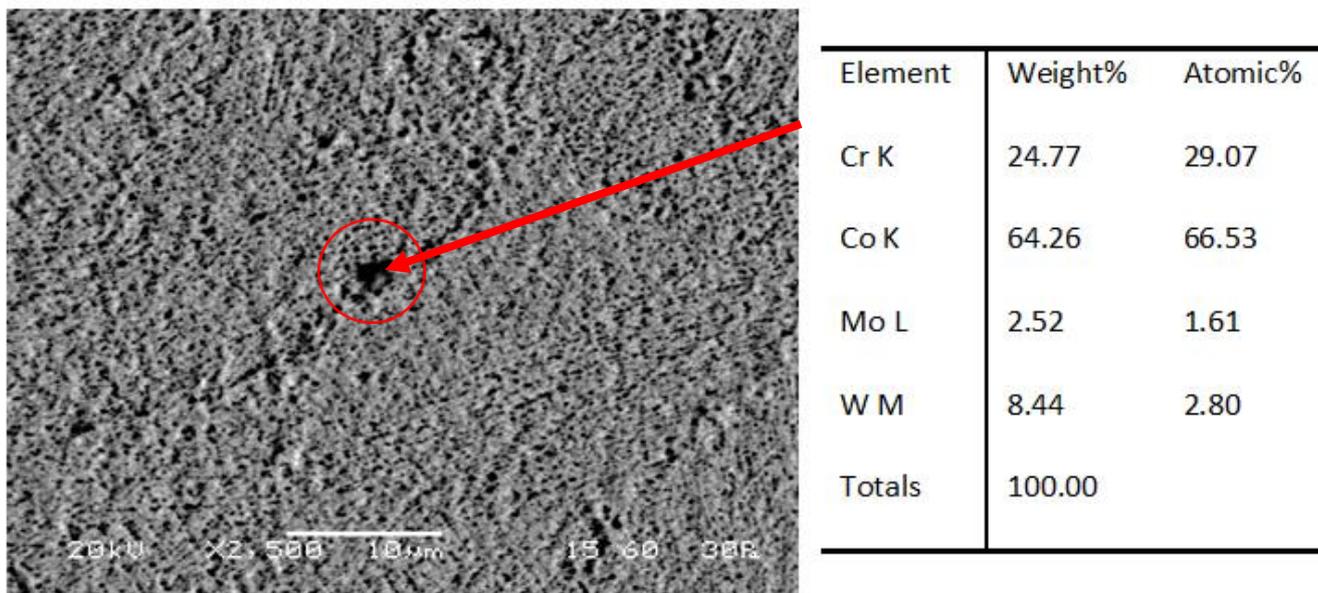
Element	Weight%	Atomic%
Cr K	24.87	29.79
Co K	60.84	64.28
Mo L	3.51	2.28
W M	10.78	3.65
Totals	100.00	

Εικόνα 52. Μικρογραφία BES-SEM x1800 δείγματος G1 950 PF, όπου φαίνεται η ενδομεταλλική φάση $Co_3(W, Mo)$.



Element	Weight%	Atomic%
Cr K	23.60	29.33
Co K	57.64	63.20
Mo L	2.71	1.82
W M	16.06	5.64

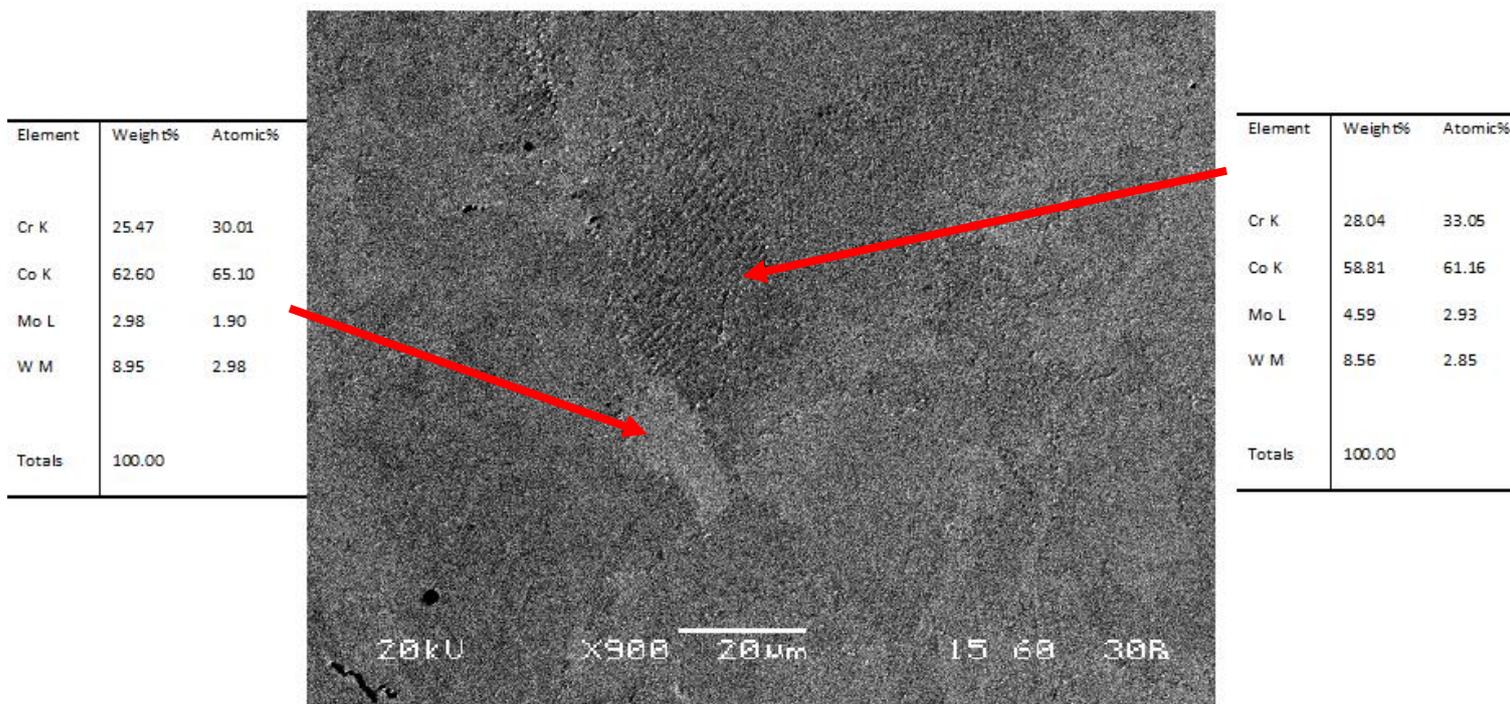
Εικόνα 53. Μικρογραφία BES-SEM x2300 δείγματος G1 950 PF και στοιχειακή ανάλυση EDS λευκού κατακρημνίσματος $Co_3(Mo, W)_2Si$.



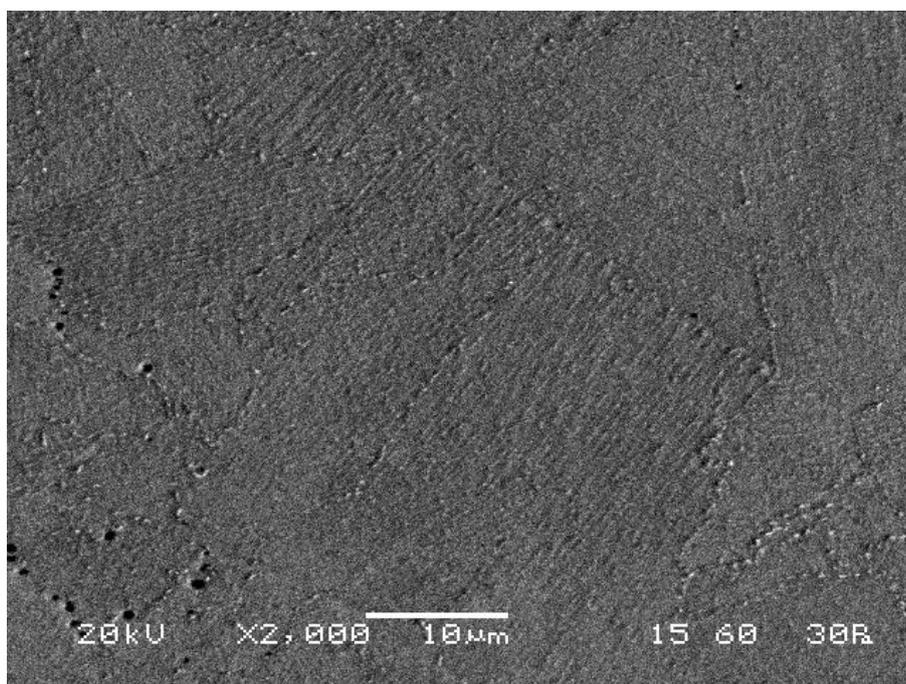
Εικόνα 54. Μικρογραφία BES-SEM x2500 δείγματος G1 950 PF και στοιχειακή ανάλυση EDS καρβιδίου.

5.4.6. Δείγμα G2 (As Received)

Στην **εικόνα 55** φαίνεται μια μικρογραφία οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων SEM με αναλύσεις EDS. Παρατηρείται ότι η μικροδομή του δοκιμίου G2 αποτελείται τόσο από ε φάση (σκούρο γκρι χρώμα με ανάγλυφο) και από γ φάση (ανοιχτό γκρι χρώμα). Η χημική σύσταση των δύο φάσεων είναι τυπική με αυτήν του υλικού. Υπάρχουν ορισμένες μικρές διαφοροποιήσεις που οφείλονται στην ταχεία ψύξη κατά τη μέθοδο SLM που δεν επιτρέπει την ίση κατανομή των κραματικών στοιχείων. Επιπλέον, υπάρχει μικρή ποσότητα κατακρημνισμάτων στα όρια των κόκκων λευκού και μαύρου χρώματος παρόμοια με αυτά των προηγούμενων δειγμάτων. Τα λευκά είναι ενδομεταλλικά τύπου $\text{Co}_3(\text{Mo},\text{W})_2\text{Si}$, ενώ τα μαύρα είναι καρβίδια τύπου $(\text{Cr}, \text{W}, \text{Mo})_{23}\text{C}_6$ και $(\text{Cr}, \text{W}, \text{Mo})_6\text{C}$. Σε ορισμένες περιπτώσεις όπως στην **εικόνα 56**, στην θέση των καρβιδίων υπάρχουν κενά εξαιτίας της διαδικασίας της προσβολής.



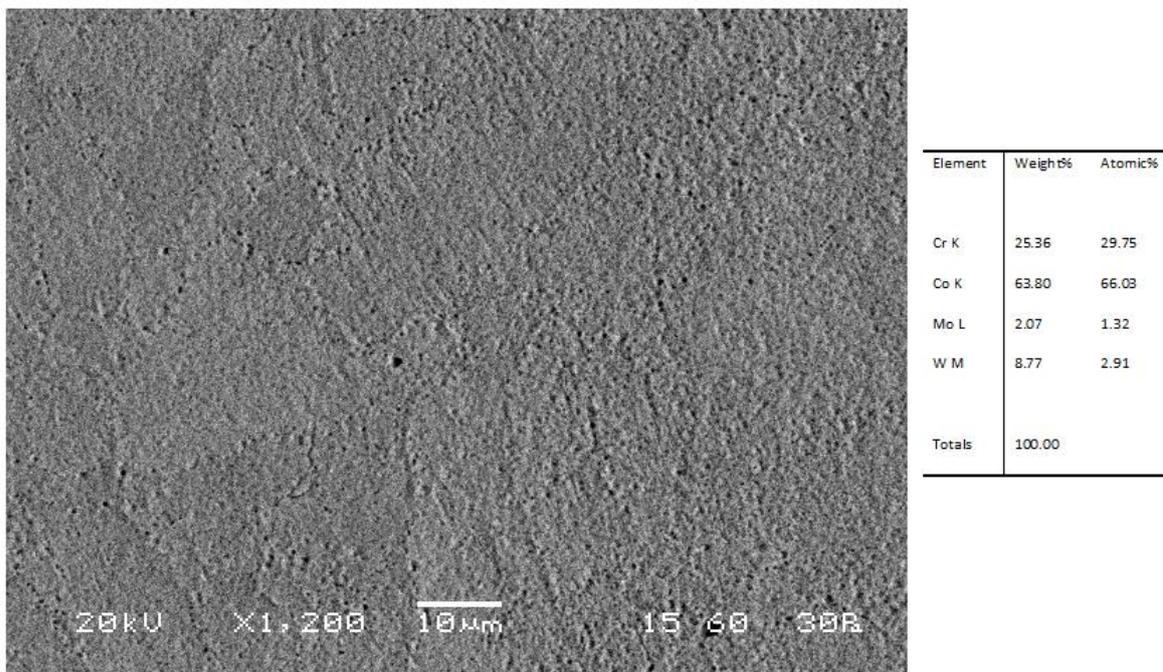
Εικόνα 55. Μικρογραφία BES-SEM x900 δείγματος G2 με αναλύσεις EDS γ και ε φάσης.



Εικόνα 56. Μικρογραφία BES-SEM x2000 δείγματος G2, όπου φαίνονται κενά στην θέση καρβιδίων και ε φάση.

5.4.7. Δείγμα G2 750

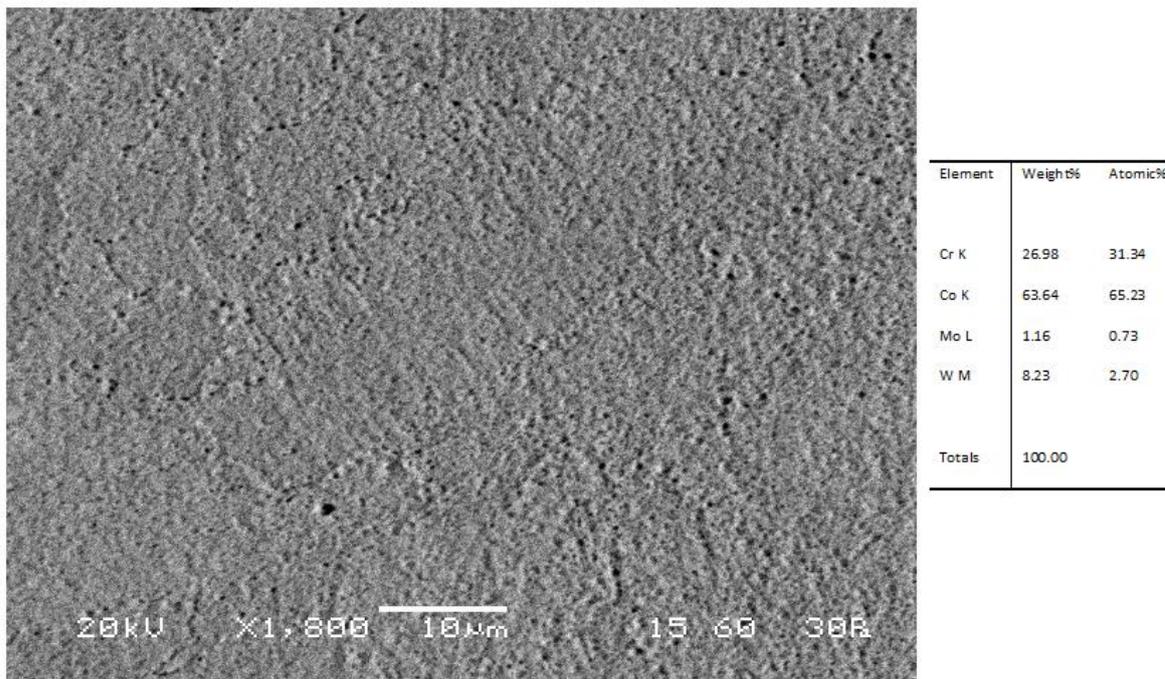
Η μικροδομή του δοκιμίου G2 750 δίνεται στην **εικόνα 57** με την στοιχειακή ανάλυση EDS. Η χημική σύσταση του δείγματος δεν διαφέρει από αυτή του υλικού. Παρατηρούνται οι φάσεις γ και ε ενώ παράλληλα στα όρια των κόκκων φαίνονται καρβίδια των οποίων ο αριθμός είναι αυξημένος σε σύγκριση με το δοκίμιο G2 που δεν έχει υποστεί θερμική κατεργασία.



Εικόνα 57. Μικρογραφία BES-SEM x1200 δείγματος G2 με ανάλυση EDS.

5.4.8. Δείγμα G2 750 PF

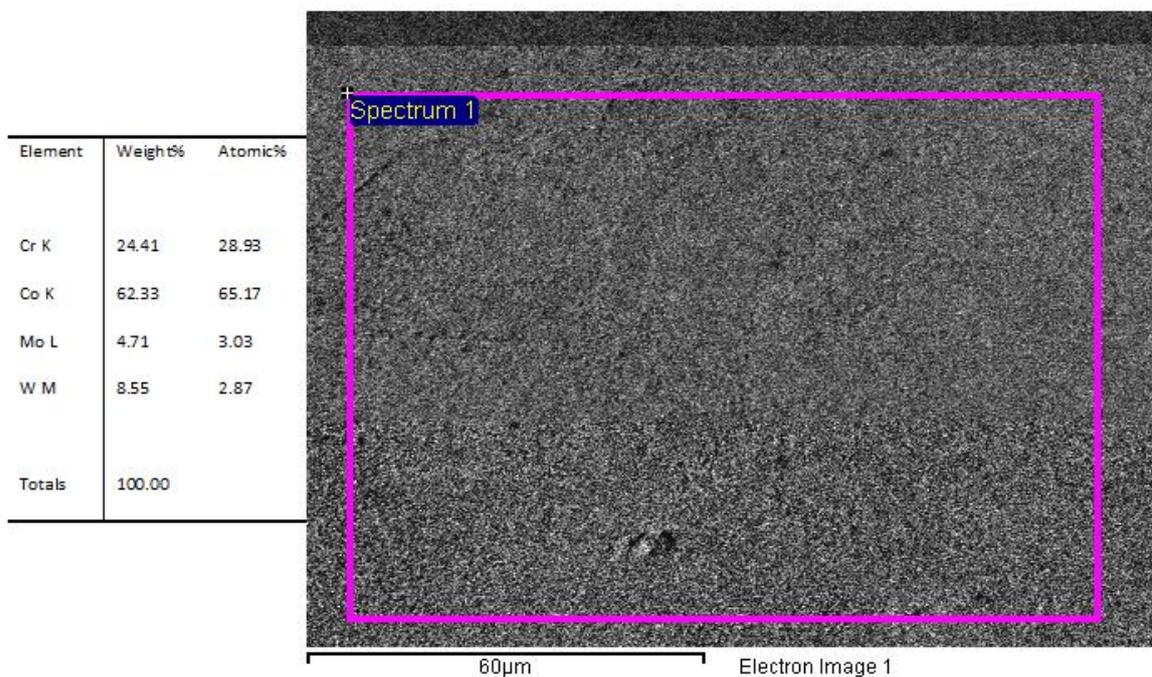
Στην **εικόνα 58**, δίνεται μια μικρογραφία SEM της μικροδομής και στοιχειακή ανάλυση EDS. Η χημική σύσταση του δείγματος ήταν πανομοιότυπη με των υπόλοιπων δειγμάτων. Η μικροδομή του δείγματος G2 750 PF ήταν τυπική και παρόμοια με αυτήν του G2 750. Συναντώνται οι φάσεις γ και ε ενώ στα όρια των κόκκων παρατηρούνται τα λευκά ενδομεταλλικά κατακρημνίσματα τύπου $\text{Co}_3(\text{Mo,W})_2\text{Si}$ και τα μαύρου χρώματος καρβίδια τύπου $(\text{Cr, W, Mo})_{23}\text{C}_6$ και $(\text{Cr, W, Mo})_6\text{C}$.



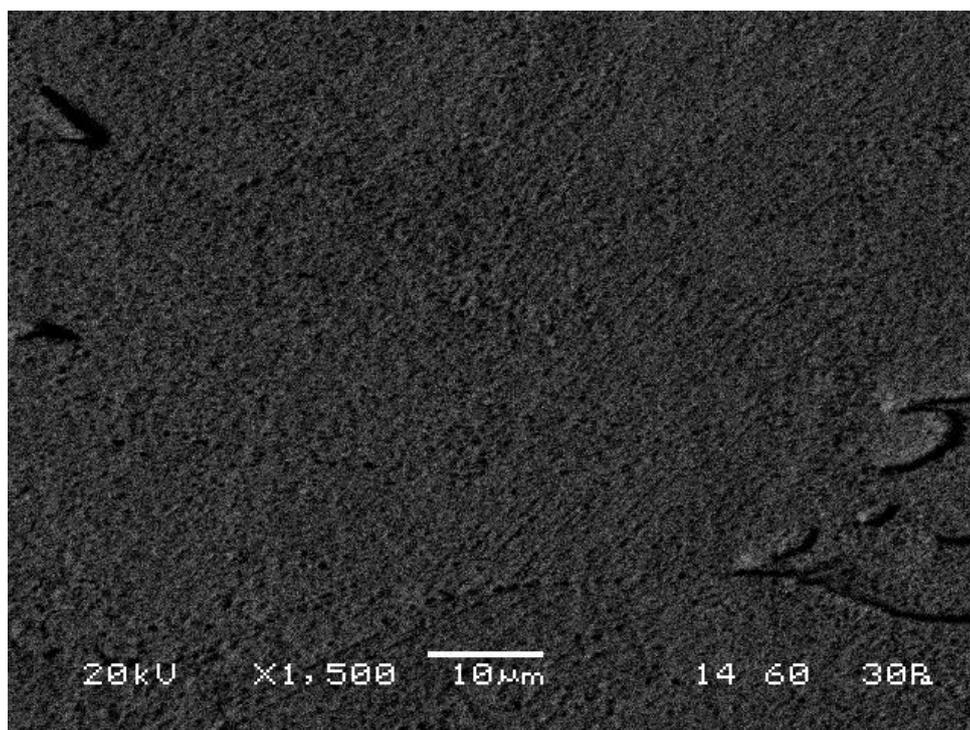
Εικόνα 58. Μικρογραφία BES-SEM x1800 δείγματος G2 750 PF με ανάλυση EDS.

5.4.9. Δείγμα G2 950

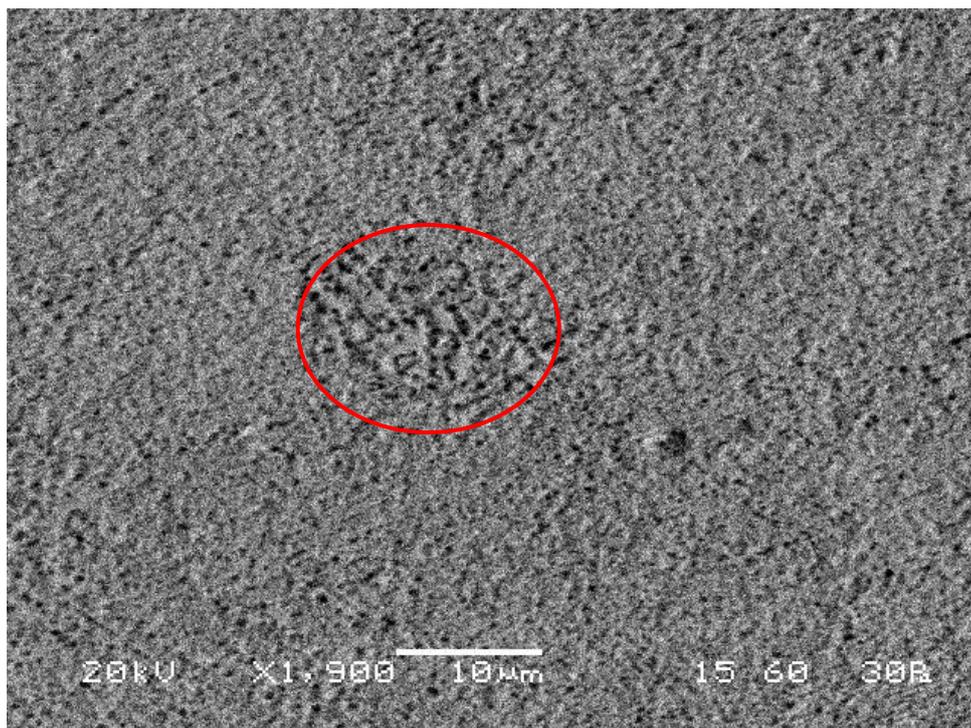
Στην **εικόνα 59** δίνεται μια μικρογραφία SEM με στοιχειακή ανάλυση EDS μιας ευρείας περιοχής. Η χημική ανάλυση του δείγματος είναι τυπική και δεν διαφέρει από αυτήν του υλικού. Όσον αφορά την μικροδομή του δείγματος, ανιχνεύθηκαν οι φάσεις γ και ϵ (**εικόνα 60**), η ενδομεταλλική φάση $\text{Co}_3(\text{W}, \text{Mo})$ (**εικόνα 61**) και πλήθος καρβιδίων κατακρημνισμένων στα όρια των κόκκων. Η χημική ανάλυση των καρβιδίων (**εικόνα 62**) έδειξε πως είναι πλούσια σε Co και Cr με μικρή προσθήκη W, επομένως πρόκειται για καρβίδια τύπου $(\text{Cr}, \text{W}, \text{Co})_{23}\text{C}_6$ και $(\text{Cr}, \text{W}, \text{Co})_6\text{C}$.



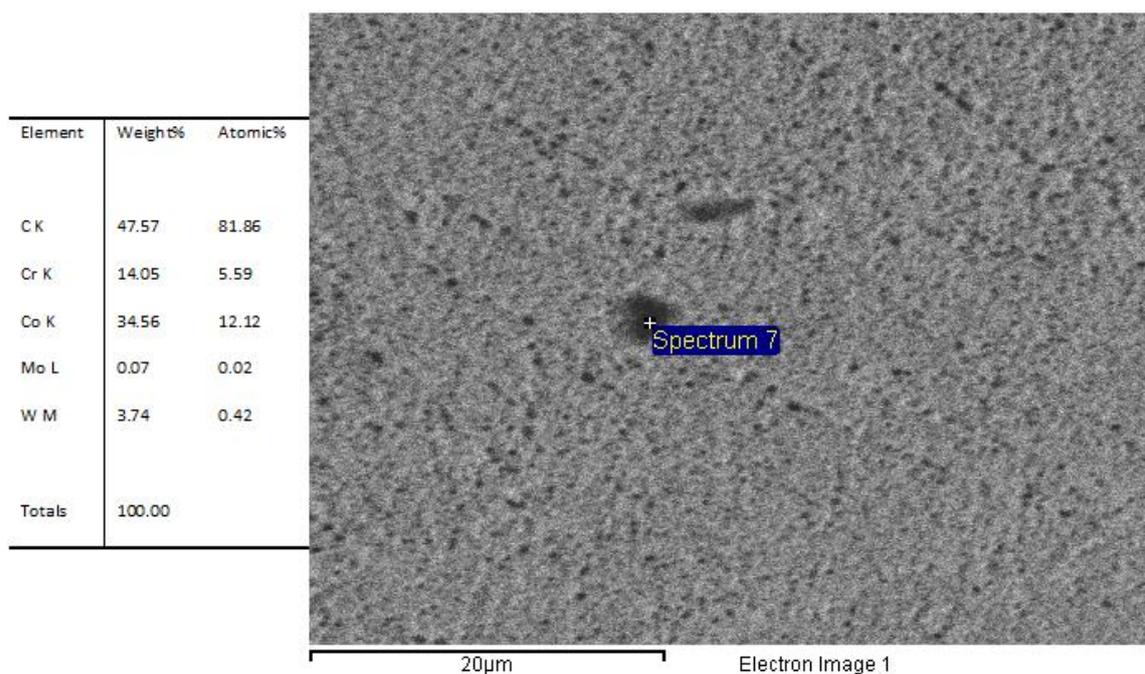
Εικόνα 59. Μικρογραφία BES-SEM με στοιχειακή ανάλυση EDS δείγματος G2 950.



Εικόνα 60. Μικρογραφία BES-SEM x1500 δείγματος G2 950, όπου φαίνονται οι γ και ε φάσεις και καρβίδια στα όρια των κόκκων.



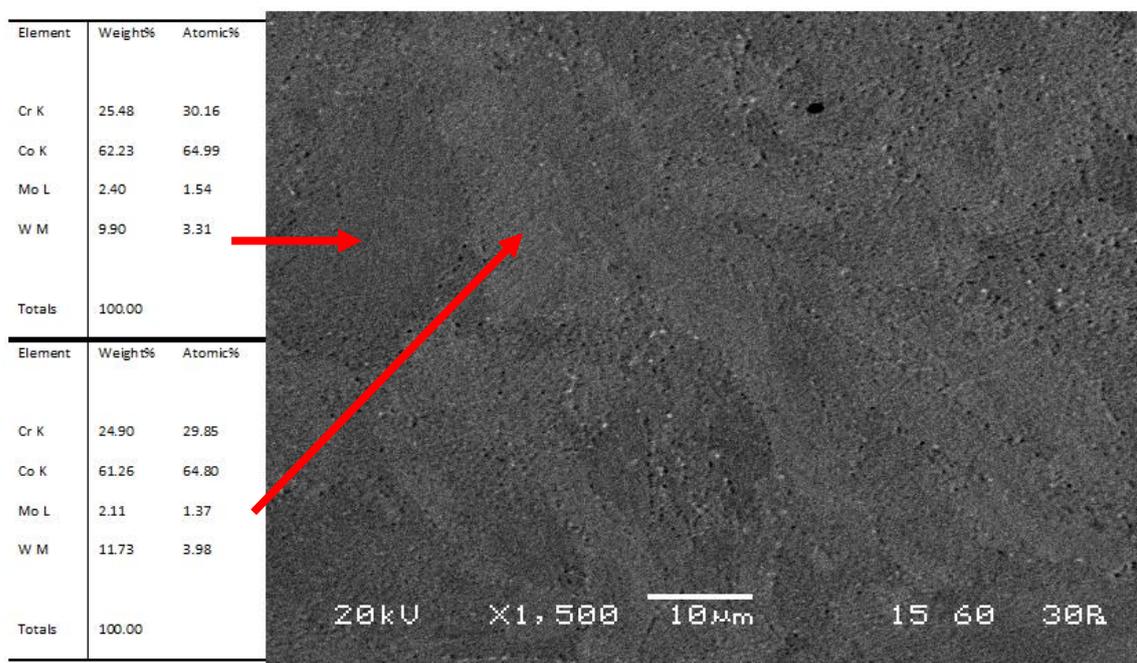
Εικόνα 61. Μικρογραφία BES-SEM x1900 δείγματος G2 950, όπου φαίνεται η ενδομεταλλική $Co_3(W, Mo)$ φάση.



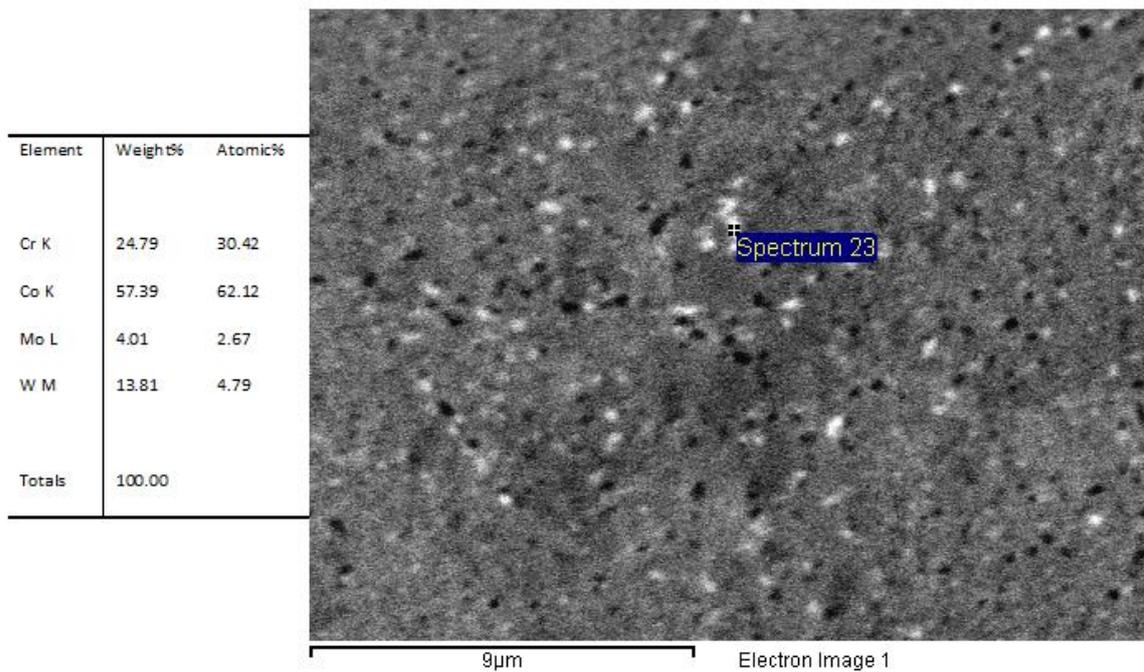
Εικόνα 62. Μικρογραφία BES-SEM με στοιχειακή ανάλυση EDS καρβιδίου στο δείγμα G2 950.

5.4.10. Δείγμα G2 950 PF

Μια μικρογραφία SEM της μικροδομής του δείγματος G2 950 PF δίνεται στην **εικόνα 63**. Παρατηρούνται η ανοιχτού γκρι χρώματος γ (fcc) φάση και η σκούρου γκρι χρώματος ϵ (hcp) φάση. Οι αναλύσεις EDS έδειξαν πως η γ φάση είναι πιο πλούσια σε W έναντι της ϵ φάσης. Επιπλέον, διακρίνονται στα όρια των κόκκων λευκά και μαύρα κατακρημνίσματα. Τα λευκά κατακρημνίσματα είναι ενδομεταλλικές ενώσεις τύπου $\text{Co}_3(\text{Mo},\text{W})_2\text{Si}$ και έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε W, ενώ τα μαύρα είναι καρβίδια τύπου $(\text{Cr}, \text{W}, \text{Mo})_{23}\text{C}_6$ και $(\text{Cr}, \text{W}, \text{Mo})_6\text{C}$. Αξίζει να σημειωθεί πως στο συγκεκριμένο δείγμα παρατηρήθηκαν πολλά κενά και ρωγμές.



Εικόνα 63. Μικρογραφία BES-SEM δείγματος G2 950 PF με στοιχειακή ανάλυση EDS των γ και ϵ φάσεων.



Εικόνα 64. Μικρογραφία BES-SEM δείγματος G2 950 PF με στοιχειακή ανάλυση EDS λευκών ενδομεταλλικών κατακρημνισμάτων τύπου $\text{Co}_3(\text{Mo}, \text{W})_2\text{Si}$.

6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε μελέτη της επίδρασης θερμικών κατεργασιών και παραμέτρων τρισδιάστατης εκτύπωσης στην σκληρότητα και την μικροδομή κράματος κοβαλτίου – χρωμίου κατασκευασμένου με την μέθοδο της τρισδιάστατης εκτύπωσης. Δύο ομάδες δοκιμίων κατασκευασμένες με διαφορετικές παραμέτρους τρισδιάστατης εκτύπωσης υποβλήθηκαν σε αποτατική ανόπτηση (SRA) στους 750°C και 950 °C και σε μετέπειτα προσομοίωση επικάλυψης πορσελάνης (PF) στους 930 °C. Ο χαρακτηρισμός της μικροδομής έγινε μέσω οπτικής μικροσκοπίας, ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) και περιθλασιομετρίας ακτίνων X (XRD). Τα συμπεράσματα των παραπάνω πειραμάτων και μεθόδων έρευνας παρατίθενται στη συνέχεια.

Όσον αφορά την μικροδομή:

- Στα As Received δοκίμια κυρίαρχη φάση ήταν η γ αλλά υπήρχε και μικρό ποσοστό της ϵ φάσης που πιθανότατα σχηματίστηκε αθερμικά από την ταχεία θέρμανση και ψύξη κατά την παραγωγή των δειγμάτων καθώς η θερμότητα από τη δέσμη laser διαχέεται στα κατώτερα στρώματα. Στα δοκίμια αυτά δεν υπήρχαν κατακρημνίσματα.
- Τα δοκίμια που είχαν υποβληθεί σε αποτατική ανόπτηση στους 750 °C και 950°C είχαν παρόμοια μικροδομή, όπου συνυπήρχαν και οι δύο φάσεις. Κατά την αποτατική ανόπτηση σχηματίστηκε στα δοκίμια αυτά ισοθερμική φάση ϵ , καθώς παρέμειναν για αρκετό χρονικό διάστημα μεταξύ 950-650 °C. Παρατηρήθηκαν επίσης στα όρια των κόκκων δύο ειδών κατακρημνίσματα. Τα καρβίδια τύπου $(Cr,W,Mo)_{23}C_6$ και $(Cr,W,Mo)_6C$ και τα ενδομεταλλικά κατακρημνίσματα τύπου $Co_3(Mo,W)_2Si$.
- Στα δοκίμια που υποβλήθηκαν σε προσομοίωση επικάλυψης πορσελάνης παρατηρήθηκαν πάλι οι γ και ϵ φάσεις. Μέρος της ϵ φάσης σε αυτά τα δείγματα ήταν παραμένουσα από την αποτατική ανόπτηση ενώ η υπόλοιπη σχηματίστηκε αθερμικά κατά την ταχεία απόψυξη από τους 930 °C που ακολουθεί την διαδικασία προσομοίωσης πορσελάνης. Κατακρημνίσματα και των δύο ειδών παρατηρήθηκαν στα όρια των κόκκων και σε αυτά τα δείγματα.

- Εντοπίστηκε επίσης σε αρκετά δείγματα και η ενδομεταλλική $\text{Co}_3(\text{W}, \text{Mo})$ φάση, ο σχηματισμός της οποίας οφείλεται στην ταχεία τήξη και ψύξη του υλικού κατά τη μέθοδο SLM που προκαλεί άνιση κατανομή των κραματικών στοιχείων.
- Παρατηρήθηκαν επίσης κενά και ρωγμές σε αρκετά δοκίμια, παραπροϊόν της διαδικασίας τρισδιάστατης εκτύπωσης με την οποία έγινε η παραγωγή των δειγμάτων, ωστόσο τα σφάλματα ήταν περισσότερα στα δείγματα που υποβλήθηκαν σε προσομοίωση επικάλυψης πορσελάνης.

Από την ανάλυση των αποτελεσμάτων των σκληρομετρήσεων προκύπτουν τα εξής:

- Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των σκληρομετρήσεων (**διαγράμματα 4-6**) φαίνεται πως τα δείγματα που υποβλήθηκαν σε θερμική κατεργασία (SRA) είναι σκληρότερα ενώ αυτά που υποβλήθηκαν σε θερμική κατεργασία και προσομοίωση επικάλυψης πορσελάνης (PF) έχουν χαμηλότερη σκληρότητα από τα As Received δείγματα.
- Βιβλιογραφικά αναφέρεται ότι η θερμική κατεργασία των δειγμάτων οδηγεί στον σχηματισμό μαρτενσιτικής ϵ (hcp) φάσης η οποία έχει μεγαλύτερη σκληρότητα από την μητρική γ (fcc) φάση. Επιπλέον, κατά τη θερμική κατεργασία ορισμένες φάσεις με υψηλό σημείο τήξης και μεγάλη σκληρότητα κατακρημνίζονται στη όρια των κόκκων του υλικού βελτιώνοντας περαιτέρω την σκληρότητα (29,17). Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνονται και από την παρατήρηση των δειγμάτων στο SEM. Επομένως, αναμενόταν τα δοκίμια που είχαν υποστεί θερμική κατεργασία να ήταν σκληρότερα από τα As Received. Το αποτέλεσμα αυτό επιβεβαιώθηκε από τα δοκίμια SRA αλλά όχι από τα δοκίμια PF εξαιτίας της υψηλής συσσώρευσης κενών και ρηγμάτων σε αυτά.
- Συγκρίνοντας γενικότερα τις δύο ομάδες δειγμάτων, φαίνεται πως η ομάδα 1 είχε ελαφρώς υψηλότερη σκληρότητα. Η ομάδα 2 είχε μεγαλύτερη ταχύτητα σάρωσης και πάχος στρώσης, που ενδέχεται να οδήγησαν σε μεγαλύτερο μέγεθος κόκκων. Οι διαφορές μεταξύ των παραμέτρων εκτύπωσης των δύο ομάδων δεν ήταν αρκετά μεγάλες ώστε να προκαλέσουν διαφορά ούτε στην δομή των δοκιμίων, ούτε και στην μικροδομή τους. Η διαφορά στην σκληρότητα των δύο ομάδων είναι της τάξης του 10HV, τιμή η οποία βρίσκεται εντός του πειραματικού σφάλματος κατά

την μέτρηση και δεν μπορεί να αποδοθεί στις διαφορετικές παραμέτρους εκτύπωσης. Παρόλα αυτά όλα τα δοκίμια είχαν σκληρότητα μεγαλύτερη του 400HV, πληρώντας έτσι τα κριτήρια για οδοντιατρικές εφαρμογές. Περαιτέρω έρευνα μπορεί να πραγματοποιηθεί για την βελτιστοποίηση των παραμέτρων εκτύπωσης προκειμένου να μειωθούν τα σφάλματα παραγωγής και να βελτιωθούν οι μηχανικές ιδιότητες των προϊόντων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Narushima T., Ueda K., Alfirano (2015) Co-Cr Alloys as Effective Metallic Biomaterials, *Advances in Metallic Biomaterials* chapter 7 pp 157-178
DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-662-46836-4_7
2. Tsanka Dikova (2017) Properties of Co-Cr Dental Alloys Fabricated Using Additive Technologies, *Biomaterials in Regenerative Medicine* chapter 5
DOI: [10.5772/intechopen.69718](https://doi.org/10.5772/intechopen.69718)
3. S.Kurosu, N.Nomura, A.Chiba (2006) Effect of Sigma Phase in Co-29Cr-6Mo Alloy on Corrosion Behavior in Saline Solution, *Materials Transactions*, Vol. 47, No. 8 (2006) pp. 1961-1964
4. Mineta, S., Alfirano, Namba, S. *et al.* (2013) Phase and Formation/Dissolution of Precipitates in Biomedical Co-Cr-Mo Alloys with Nitrogen Addition. *Metall Mater Trans A* **44**, 494–503 (2013).
DOI: <https://doi.org/10.1007/s11661-012-1399-7>
5. M.J.Mills, T.Neeraj (2001) *Dislocation in Metals and Metallic Alloys*, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* (Second Edition), pp 2278-2291
DOI: <https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/00406-X>
6. Ελένη Ε. Γκάρτζου (2016) *Νέα Υλικά για Τεχνολογία Τρισδιάστατης Εκτύπωσης (3D Printing)*, Μεταπτυχιακή Εργασία

7. Ραφαήλ-Κωνσταντίνος Αντωνίου(2020) *Τρισδιάστατη Εκτύπωση Κεραμικών με Έμφαση στα Κεραμικά Ζιρκονίας, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών ΕΜΠ, Διπλωματική εργασία*

8. Shahida Begum, Abu N.M. Karim, Mohammaed N.M. Ansari, Mohamad S.J. Hashmi (2020) *Nanomaterials*, Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials, Pages 515-539
DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.11593-0>

9. Xu Song, Wei Zhai, Rui Huang, Jin Fu, Mingwang Fu, Feng Li (2020) *Metal-Based 3D-Printed Micro Parts & Structures*, Reference Module in Materials Science and Materials Engineering
DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819726-4.00009-0>

10. Lai-Chang Zhang, Jincheng Wang, Yujing Liu, Zhe Jia, Shun-Xing Liang (2020) *Additive Manufacturing of Titanium Alloys*, Reference Module in Materials Science and Materials Engineering
DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819726-4.00002-8>

11. Kumar, S (2014) *Selective Laser Sintering/Melting*, Comprehensive Materials Processing
DOI: [10.1016/B978-0-08-096532-1.01003-7](https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096532-1.01003-7)

12. L. Reclau, L. Ardelean, (2018) *Current Alternatives for Processing CoCr Dental Alloys*, Encyclopedia of Biomedical Engineering vol. 1 pp.1-15 Elsevier
DOI: [10.1016/B978-0-12-801238-3.11100-6](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801238-3.11100-6)

13. Bartłomiej Konieczny , Agata Szczesio-Włodarczyk, Jerzy Sokolowski, Kinga Bociog (2020), *Challenges of Co–Cr Alloy Additive Manufacturing Methods in*

- Dentistry—The Current State of Knowledge (Systematic Review)*, Materials 2020, 13, 3524
DOI: <https://doi.org/10.3390/ma13163524>
14. Pavel Hanzl, Miroslav Zetek, Tomáš Bakša, Tomáš Kroupa (2015) *The Influence of Processing Parameters on the Mechanical Properties of SLM Parts*, Procedia Engineering 100 (2015) pp 1405 – 1413
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.01.510>
15. Kulcsár, K. and Kónya, J. (2019) The Influence of Heat Treatment on the Mechanical Properties of 3D-Printed Cobalt-Chrome Alloy Used in Dental Laboratory Practice. *Acta Materialia Transylvanica*, Vol.1 (Issue 2), pp. 97-100.
DOI: <https://doi.org/10.2478/amt-2018-0036>
16. János, K. and Klaudia, K. (2019) Additive and Subtractive Combined Production of Cobalt-Chrome-Based Frames in Dentistry. *Acta Materialia Transylvanica*, Vol.1 (Issue 2), pp. 89-92.
DOI: <https://doi.org/10.2478/amt-2018-0032>
17. Kajima, Yuka & Takaichi, Atsushi & Kittikundecha, Nuttaphon & Nakamoto, Takayuki & Kimura, Takahiro & Nomura, Naoyuki & Kawasaki, Akira & Hanawa, Takao & Takahashi, Hidekazu & Wakabayashi, Noriyuki. (2018). *Effect of heat-treatment temperature on microstructures and mechanical properties of Co–Cr–Mo alloys fabricated by selective laser melting*, Materials Science and Engineering: A. 726.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.04.048>
18. Hong M-H, Min B and Kwon T-Y (2016) The Influence of Process Parameters on the Surface Roughness of a 3D-Printed Co–Cr Dental Alloy Produced via Selective

Laser Melting *Applied Sciences* **6** 401

DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/app6120401>

19. Yung, K.C., Wang, W.J., Xiao, T.Y., Choy, H.S., Mo, X.Y., Cai, Z.X., Wang, W.J., Xiao, T.Y., Choy, H.S., Mo, X.Y., et al (2018) Laser polishing of additive manufactured Co-Cr components for controlling their wettability characteristics. *Surf. Coat. Technol.* 2018, 351, 89–98

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.07.030>

20. Yung, K.C., Xiao, T.Y., Choy, H.S., Wang, W.J., Cai, Z.X (2018) Laser polishing of additive manufactured Co-Cr alloy components with complex surface geometry. *J. Mater. Process. Technol.* 2018, 262, 53–64

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2018.06.019>

21. Παπαϊωάννου Δημήτρης (2021) *Ανάπτυξη Θερμικών Κατεργασιών και Μηχανικών Ιδιοτήτων σε Διαφασικό Χάλυβα Κατηγορίας 1400*, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων - Μεταλλουργών ΕΜΠ, Διπλωματική Εργασία

22. Marcelode Assumpção Pereira-da-Silva, Fabio A.Ferri. (2017) *I-Scanning Electron Microscopy. Nanocharacterization Techniques*. 2017, pp. 1-35.

DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-49778-7.00001-1>

23. Ελένη Γαρμπή (2020) *Διάβρωση Βιοσυμβατών Υποστρωμάτων Υπερωστενιτικών Ανοξείδωτων Χαλύβων*, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων - Μεταλλουργών ΕΜΠ, Διπλωματική Εργασία

24. T.Kogure (2013) *Chapter 2.9 - Electron Microscopy. Developments in Clay Science*, 2013, Vol. 5, pp. 275-317.

DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098259-5.00011-1>

25. Egerton, Ray F. (2005) *Physical Principles of Electron Microscopy*. s.l., Springer, 2005. pp. 125-151.
26. Γ. Στεργιούδης (2007-2008) «Ακτίνες X (XRD)», ΑΠΘ
27. Metallurgical Engineering Services, INC, X-RAY DIFFRACTION,
<https://www.metengr.com/testing-services/chemical-analysis/x-ray-diffraction-xrd>
28. Erfanian Nazif Toosi, Hamid Reza, (2019), "The Effect of Rapid Solidification and Heat Treatment on Microstructure and Electrochemical Properties of Advanced Biomaterial Co-Cr-Mo-C Alloy". Theses and Dissertations. 2299.
LINK: <https://dc.uwm.edu/etd/2299>
29. Yanan Zhou, Qi Sun, Xin Dong, Ning Li, Zhijian James Shen, Yuan Zhong, Mirva Eriksson, Jiazhen Yan, Sheng Xu, Chenglai Xin, (2020) *Microstructure evolution and mechanical properties improvement of selective laser melted Co-Cr biomedical alloys during subsequent heat treatments*, Journal of Alloys and Compounds, Volume 840,2020
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155664>
30. Kurosu, S., Matsumoto, H. & Chiba, A (2010) *Isothermal Phase Transformation in Biomedical Co-29Cr-6Mo Alloy without Addition of Carbon or Nitrogen*. Metall Mater Trans A **41**, 2613–2625 (2010).
DOI: <https://doi.org/10.1007/s11661-010-0273-8>
31. C. Song, H. Park, H. Seong, H.F. Lopez, (2006) *Development of athermal and isothermal epsilon-martensite in atomized Co-Cr-Mo-C implant alloy powders*, Metall. Mater. Trans. A 37 (2006) 3197–3204.
DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02586154>
32. P. Huang, H.F. Lopez, (1999) *Effects of grain size on development of athermal and strain induced epsilon martensite in Co-Cr-Mo implant alloy*, Mater. Sci. Technol. 15 (1999) 157–164
DOI: <https://doi.org/10.1179/026708399101505699>

33. Graham, A.H., Youngblood, J.L, (1970), *Work strengthening by a deformation-induced phase transformation in “MP alloys”*. *Metall Mater Trans B* **1**, 423–430 (1970).
- DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02811551>
34. H.R. Lashgari, S. Zangeneh, F. Hasanabadi, M. Saghafi, (2010), *Microstructural evolution during isothermal aging and strain-induced transformation followed by isothermal aging in Co-Cr-Mo-C alloy: a comparative study*, *Mater. Sci. Eng. A* **527** (2010) 4082–4091.
- DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.03.018>
35. M. Mori, K. Yamanaka, A. Chiba, (2014), *Phase decomposition in biomedical Co–29Cr–6Mo–0.2N alloy during isothermal heat treatment at 1073 K*, *J. Alloy. Compd.* **590** (2014) 411–416.
- DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.12.126>
36. A. Garcia, A.M. Medrano, A.S. Rodriguez, (1999), *Formation of hcp martensite during the isothermal aging of an fcc Co-27Cr-5Mo-0.05C orthopedic implant alloy*, *Metall. Mater. Trans. A* **30** (1999) 1177–1184.
- DOI: [10.1007/s11661-999-0267-6](https://doi.org/10.1007/s11661-999-0267-6)
37. Montero-Ocampo, C., Juarez, R. & Rodriguez, A.S. (2002), *Effect of fcc-hcp phase transformation produced by isothermal aging on the corrosion resistance of a Co-27Cr-5Mo-0.05C alloy*. *Metall Mater Trans A* **33**, 2229–2235 (2002).
- DOI: <https://doi.org/10.1007/s11661-002-0054-0>
38. Dikova, Tsanka & Dzhendov, Dzh & Simov, M, (2015), *Microstructure and hardness of fixed dental prostheses manufactured by additive technologies*, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. **71**. 60-69.
39. Roudnicka, Michaela, Jiri Bigas, Orsolya Molnarova, David Palousek, Dalibor Vojtech. (2021), *Different Response of Cast and 3D-Printed Co-Cr-Mo Alloy to Heat Treatment: A Thorough Microstructure Characterization*, *Metals***11**, no. 5:

687.

DOI: <https://doi.org/10.3390/met11050687>

40. Antunes, L.H.M., Hoyos, J.J., Fonseca, E.B., Béreš, M., da Silva Farina, P.F., Lopes, E.S.N., Jardini, A.L., Filho, R.M, (2019), *Effect of phase transformation on ductility of additively manufactured Co–28Cr–6Mo alloy: An in situ synchrotron X-ray diffraction study during mechanical testing*, Mater. Sci. Eng. A 2019, 764, 138262
41. Sing, S.L., Huang, S., Yeong, W.Y., (2020) *Effect of solution heat treatment on microstructure and mechanical properties of laser powder bed fusion produced cobalt-28chromium-6molybdenum*, Mater. Sci. Eng. A 2020, 769, 138511.
42. Wang, Z, Tang, SY, Scudino, S, Ivanov, YP, Qu, RT, Wang, D, Yang, C, Zhang, WW, Greer, AL, Eckert, J & Prashanth, KG 2020, 'Additive manufacturing of a martensitic Co–Cr–Mo alloy: Towards circumventing the strength–ductility trade-off', *Additive Manufacturing*, Jg. 37.2021, Nr. January, 101725. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101725>
43. Al Jabbari, Y. S., Koutsoukis, T., Barmpagadaki, X., & Zinelis, S. (2014). *Metallurgical and interfacial characterization of PFM Co-Cr dental alloys fabricated via casting, milling or selective laser melting*. Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials, 30(4), e79–e88. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.dental.2014.01.008>
44. Podrez-Radziszewska, M., Haimann, K., Dudziński, W., & Morawska-Sołtysik, M. (2010). Characteristic of intermetallic phases in cast dental CoCrMo alloy. *Archives of Foundry Engineering*.
45. Dikova, Tsanka, Dzhendov, Dzh, Simov, M. (2015). *Microstructure and hardness of fixed dental prostheses manufactured by additive technologies*. Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. 71. 60-69.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Παράρτημα 1. Πίνακας χημικών συστάσεων (%κ.β.) κραμάτων Co-Cr κατά ASTM. (1)

ASTM	Conditions	Chemical composition (mass%)																
		Cr	Mo	Ni	Fe	C	Si	Mn	W	P	S	N	Al	Ti	B	La	Be	Co
F 75-12	Casting	27.00 -30.00	5.00 -7.00	<0.50	<0.75	<0.35	<1.00	<1.00	<0.20	<0.020	<0.010	<0.25	<0.10	<0.10	<0.010	-	-	Bal.
F 799-11	Forgings	26.0	5.0	<1.0	<0.75	<0.14	<1.0	<1.0	-	-	-	<0.25	-	-	-	-	-	Bal.
F 1537-11	Wrought	-30.0	-7.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Bal.
		26.0	5.0	<1.0	<0.75	0.15	<1.0	<1.0	-	-	-	<0.25	-	-	-	-	-	Bal.
		-30.0	-7.0	-	-	-0.35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Bal.
		26.0	5.0	<1.0	<0.75	<0.14	<1.0	<1.0	-	-	-	<0.25	0.30	-	0.03	-	-	Bal.
		-30.0	-7.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-1.00	-	-0.20	-	-	Bal.
F 90-09	Wrought	19.00	-	9.00	<3.00	0.05	<0.40	1.00	14.00	<0.040	<0.030	-	-	-	-	-	-	Bal.
F 1091-12	Wrought (wire)	-21.00	-	-11.00	-	-0.15	-	-2.00	-16.00	-	-	-	-	-	-	-	-	Bal.
F 56-13	Wrought	19.0	9.0	33.0	<1.0	<0.025	<0.15	<0.15	-	<0.015	<0.010	-	-	<1.0	<0.015	-	-	Bal.
F 68-10	Wrought (plate, sheet, and foil)	-21.0	-10.5	-37.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Bal.
F 96-08	Forgings	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Bal.
F 1058-08	Wrought (wire and strip)	19.0	6.0	14.0	Bal.	<0.15	<1.20	1.5-2.5	-	<0.015	<0.015	-	-	-	-	<0.10	39.0	
		-21.0	-8.0	-16.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-41.0	
		18.5	6.5	15.0	Bal.	<0.15	<1.20	1.0-2.0	-	<0.015	<0.015	-	-	-	-	<0.001	39.0	
		-21.5	-7.5	-18.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-42.0	

Παράρτημα 2. Πίνακας εμπορικών ονομασιών και εφαρμογών κραμάτων Co-Cr. (1)

ASTM	Alloys (mass%)	Trade name	Application
F 75-12	Co-28Cr-6Mo	Vitallium (Howmedica, Inc)	Stem, ball, and cup of artificial joints
		Haynes-Stellite 21(HS21) (Cabot Corp.)	Fixation screws
		Protasul-2 (Sulzer AG)	Bone plates
		Zimaloy (Zimmer Inc.)	
F 799-11		BioDur CCM Plus Alloy (Carpenter Technology Corp.)	Joint replacements (hip, knee, shoulder)
F 1537-11			Fixation devices
F 90-09	Co-20Cr-15W-10Ni	Haynes-Stellite 25 (HS25) (Cabot Corp.)	Fixation wires
F 1091-12		L-605 (Carpenter Technology Corp.)	Vascular stents Heart valves
F 562-13	Co-35Ni-20Cr-10Mo	MP35N (SPS Technologies, Inc.)	Lead conductor wires
F 688-10		Biophase (Richards Medical Co.)	Springs
F 961-08		Protasul-10 (Sulzer AG)	Stylets Catheters Orthopedic cables Cardiovascular stents
F 1058-08	40Co-20Cr-16Fe-15Ni-7Mo	Elgiloy (Elgiloy Ltd.)	Arch wires
		Phynox (ArcelorMittal Stainless & Nickel Alloys)	Springs
		Conichrome (Carpenter Technology Corp.)	Lead conductor wires Surgical clips Balloon-expandable stents (annealed) Self-expanding stents (aged)

Παράρτημα 3. Εμπορικές ονομασίες, σύστημα τρισδιάστατης εκτύπωσης και χημική σύσταση κόνεων Co-Cr που προορίζονται για τρισδιάστατη εκτύπωση. (13)

Brand	PBF System	Chemical Composition (wt.%)
EOS CoCr SP2 (DA)	DMLS (direct metal laser solidification) = SLM	Co: 63.8; Cr: 24.7; Mo: 5.1; W: 5.4; Si: 1.0; Fe: ≤0.50; Mn: ≤0.10 Free of Ni, Be, Cd and Pb
EOS CoCr MP1(MA)	DMLS (direct metal laser solidification) = SLM	Co: 60–65; Cr: 26–30; Mo: 5–7; Si: ≤1.0; Mn: ≤1.0; Fe: ≤0.75; C: ≤0.16; Ni: ≤0.10
Renishaw CoCr DG1(DA)	SLM	Co: 63.9; Cr: 24.7; Mo: 5.0; W: 5.4; Si: 1.0 Free of Ni, Be, Cd and Pb
SLM Solutions MediDent (DA)	SLM	Co: Balance; Cr: 22.7–26.7; Mo: 4–6; W: 4.4–6.4; Si: 2; Fe: 0.5; Mn: 0.10; C: 0.02; Ni: 0.10; B, S: 0.10
SLM Solutions CoCr28Mo6 (MA)	SLM	Co: Balance; Cr: 27–30; Mo: 5–7; W: 0.20; Si: 1; Al: 0.10; Fe: 0.75; Mn: 1; C: 0.35; N: 0.25; Ni: 0.5 Ti: 0.1; B, S: 0.01
3D systems LaserForm CoCr(A,B,C) ASTM F75(DA and MA)	SLM	Co Bal., Cr 28.00–30.00, Mo 5.00–6.00, Ni 0.00–0.10, Fe 0.00–0.50, C 0.00–0.02, Si 0.00–1.00, Mn 0.00–1.00, Cd 0.00–0.02, Be 0.00–0.02, Pb 0.00–0.02
Concept Laser Remanium star CL	DMLM (direct metal laser melting)	Co: 60.5; Cr: 28; W: 9; Si: 1.5; Other elements <1: Mn, N, Nb, Fe. free from nickel, beryllium and gallium
BEGO Wirobond C+	SLM	Co: 63.9; Cr: 24.7; W: 5.4; Mo: 5.0; Si: <1
Scheftner Starbond COS	SLM	Co: 59; Cr: 25; W: 9.5; Mo: 3.5; Si: 1; C,Fe,Mn,N: <1%
Scheftner Starbond Easy 30	SLM	Co: 61; Cr: 27.5; W: 8.5; Si: 1.6; C,Fe,Mn: <1

Παράρτημα 4. Πίνακας φυσικών και χημικών ιδιοτήτων αντικειμένων κατασκευασμένων από διαφορετικές σκόνες Co-Cr μετά από θερμικές κατεργασίες

Property	OS SP2	EOS MPI	Renisaw DG1	SLM MediDent	SLM CoCr28Mo6	LaserForm CoCr (B)	Concept Laser Remanium StarCL	BEGO Wirobond C+	Scheffner Starbond COS	Scheffner Starbond Easy 30
Density (g/cm ³)	8.5	8.3	8.3	NA	NA	8.3	8.6	8.6	8.8	8.5
Tensile strength (MPa)	1350	1100	1076	1415	1215	1445 +/- 50	1030	1315	990-1250	1090
Elongation at break (%)	3	Min. 20	2.7	4	21	34 +/- 6	10	2-10	2-10	15
Young's Modulus (GPa)	approx. 200	200	224	245	205	230 +/- 40	230	215	195-200	225
Hardness	420 HV	approx. 35-45 HRC	430 HV	NA/375 HV as built	385 HV	26 +/- 5 Rockwell C	NA	NA	345-490 HV 10	425 HV 10
Coefficient of thermal expansion	14.3 x 10 ⁻⁶ m/m °C	13.6 x 10 ⁻⁶ m/m °C- 15.1 x 10 ⁻⁶ m/m °C	14.1	NA	NA	14	14.1 (500 °C)	14.3 (RT-500 °C) 14.5 (RT-600 °C)	14.4 (600 °C)	14.5 (500 °C) 14.7 (600 °C)
Melting interval (°C)	1410-1450	1350-1430	1375-1405	NA	NA	1350-1430	1320-1420	1380-1420	1305-1400	1310-1410