



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΔΠΜΣ «ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ»

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΒΙΟΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΑΙΩΡΗΜΑΤΩΝ ΚΑΤΑΛΛΗΛΩΝ
ΓΙΑ ΤΡΙΣΔΙΑΣΤΑΤΗ ΕΚΤΥΠΩΣΗ**



ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΕΛΕΝΗ ΓΑΡΜΠΗ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΥΧΟΣ ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ-ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ, ΕΜΠ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: Α. ΤΣΕΤΣΕΚΟΥ, ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ, ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ

ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ, 2022



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΔΠΜΣ «ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ»

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΒΙΟΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΑΙΩΡΗΜΑΤΩΝ ΚΑΤΑΛΛΗΛΩΝ
ΓΙΑ ΤΡΙΣΔΙΑΣΤΑΤΗ ΕΚΤΥΠΩΣΗ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΕΛΕΝΗ ΓΑΡΜΠΗ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΥΧΟΣ ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ-ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ, ΕΜΠ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: Α. ΤΣΕΤΣΕΚΟΥ, ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ, ΕΜΠ

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις: 31/10/2022

Α. Τσετσέκου, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.(Υπογραφή)

Κ. Κόλλια, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.(Υπογραφή)

Κ. Κορδάτος, Καθηγητής Ε.Μ.Π.(Υπογραφή)

ΑΘΗΝΑ

ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ, 2022

Copyright © Ελένη Γαρμπή, 2022

Με επιφύλαξη κάθε δικαιώματος. All rights reserved

Ευχαριστίες

Ολοκληρώνοντας τη μεταπτυχιακή μου εργασία, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου σε όλους όσους συνέβαλαν με οποιοδήποτε τρόπο στην υλοποίησή της.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω την καθηγήτριά κα. Αθηνά Τσετσέκου, Καθηγήτρια ΕΜΠ για την ανάθεση και την εμπιστοσύνη του συγκεκριμένου θέματος, για τις συμβουλές και την καθοδήγηση που έλαβα κατά την εκπόνηση της μεταπτυχιακής μου εργασίας, αλλά και για τη δυνατότητα, που μου έδωσε να την πραγματοποιήσω στην εταιρεία EBETAM A.E, στα πλαίσια του ερευνητικού προγράμματος 3DENT: «Τρισδιάστατη εκτύπωση για την παραγωγή εξατομικευμένων κατασκευών στην οδοντιατρική».

Στη συνέχεια, θα ήθελα να ευχαριστήσω την κ. Κωνσταντίνα Ανδρεούλη, υπεύθυνη του τμήματος R&D στην εταιρεία EBETAM A.E για την πολύτιμη βοήθειά της στην οργάνωση των πειραμάτων, την εξαιρετική συνεργασία και τις επιστημονικές γνώσεις που μου προσέφερε όλο αυτό το χρονικό διάστημα.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ θα ήθελα να εκφράσω στην κ. Ηλία Γεωργιόπουλο, υπεύθυνο του τμήματος Θερμικών Ψεκασμών, και τον κ. Π. Ιωάννου, τεχνικό εργαστηρίου, στην εταιρεία EBETAM A.E για την καθοδήγησή της στις εργασίες του εργαστηρίου και στο χειρισμό των εργαστηριακών μηχανημάτων.

Θα ήθελα, να ευχαριστήσω ιδιαίτερα την διδάκτορα Ιωάννα Κίτσου για τη βοήθεια, τις συμβουλές και την υπομονή της, καθώς και για το χρόνο που διέθεσε στην επεξεργασία των αποτελεσμάτων. Επίσης, ευχαριστώ πολύ την διδάκτορα Ελένη Ρούσση και τις Υ.Δ. Παναγιώτα Αγγελοπούλου, Εβίτα Γκομόζα και Μιχαέλα Παπαγεωργίου για την προθυμία τους να βοηθήσουν σε ότι χρειαζόταν.

Περίληψη

Τα οδοντιατρικά υλικά χρησιμοποιούνται για την επιδιόρθωση και την αντικατάσταση των δοντιών, επιτρέποντας την αποκατάσταση μασητικών, φωνητικών και αισθητικών λειτουργιών. Μεταξύ αυτών, ιδιαίτερα σημαντικός είναι ο ρόλος των κεραμικών υλικών. Στην οδοντιατρική, η ζirkονία και κυρίως η σταθεροποιημένη ζirkονία με 3 mol% ύττριας (3YSZ) είναι από τα κεραμικά υλικά, που παρουσιάζουν πολύ μεγάλο ενδιαφέρον, λόγω της υψηλής βιοσυμβατότητας της με το περιβάλλον της στοματικής κοιλότητας, των ανώτερων μηχανικών ιδιοτήτων και των παρόμοιων οπτικών χαρακτηριστικών με εκείνα των φυσικών δοντιών.

Επί του παρόντος, οι διαθέσιμες μέθοδοι για την κατασκευή κεραμικών δοντιών είναι η χύτευση με έγχυση εν θερμώ υπό πίεση, η χύτευση γέλης κ.λπ. Με την αυξανόμενη ζήτηση κεραμικών αντικειμένων με περίπλοκη γεωμετρία, οι προαναφερθείσες μέθοδοι θεωρούνται ανεπαρκείς. Η κατασκευή οδοντιατρικών εξαρτημάτων, πλέον, βασίζεται στην τεχνολογία της τρισδιάστατης εκτύπωσης, η οποία υπερτερεί στο σχεδιασμό σύνθετων σχημάτων.

Η παρούσα μελέτη καθοδηγείται από τις ανάγκες της αγοράς για γρήγορη παραγωγή εξατομικευμένων οδοντιατρικών αποκαταστάσεων υψηλής ποιότητας και ακριβείας, εστιάζοντας στην καινοτομία της τρισδιάστατης εκτύπωσης κεραμικών υλικών με 3YSZ.

Συγκεκριμένα, αναπτύχθηκαν υλικά τροφοδοσίας για 3d printing (υδατικά αιωρήματα και πάστες), χρησιμοποιώντας 3YSZ. Διερευνήθηκε η επίδραση του στερεού φορτίου, καθώς και των προσθέτων οργανικών συστατικών (διασπορείς, συνδέτες, μονομερή και φωτοεκκινητές) στη διασπορά και τις ρεολογικές ιδιότητες των αιωρημάτων, ενώ εξετάστηκε, η ικανότητα εκτύπωσης τόσο των αιωρημάτων, όσο και των παστών. Διεξήχθη, παράλληλα, διεξοδική μελέτη της επίδρασης, των σταδίων μετά την εκτύπωση, όπως της ξήρανσης και της πυροσυσσωμάτωσης και εξετάστηκαν, παράλληλα, βασικά χαρακτηριστικά των πυροσυσσωματωμένων δειγμάτων, όπως το πορώδες, η πυκνότητα και η μικροδομή τους.

Abstract

Dental materials are used to repair/replace missing tooth tissue, allowing re-establishing masticatory, phonetic and aesthetic functions. Among them, ceramics play an important role. In dentistry zirconia and especially, 3 mol% yttria-stabilized zirconia (3YSZ) is one of the most used ceramic materials because of its high biocompatibility with oral environment, superior mechanical properties and optical characteristics similar to the natural teeth.

Currently, available methods for making ceramic teeth are hot injection molding by pressing, gel casting etc. With the increasing demand for ceramic parts with complex geometry intricate, the beforementioned methods are inadequate. The manufacturing of dental components is now based on 3D printing technology, which excels in the design of complex shapes.

The present study is driven by the market needs for fast production of custom made, high quality and precision dental elements and focuses on the novel approach of additive manufacturing using 3YSZ ceramics.

Feedstock materials (water-based zirconia slurries and pastes), using 3YSZ were developed. The effect of solids loading of zirconia suspensions and pastes and the use of additives such as dispersants, binders, monomers and photoinitiators on dispersion and rheological properties of the slurries was investigated, whereas the printing ability of both slurries and pastes was also examined. At the same time, a thorough investigation of the post printing steps, like drying and sintering, was conducted and basic characteristics of the sintered samples like porosity, density and microstructure were studied.

Δημοσιεύσεις στα πλαίσια της εργασίας

➤ 3D printing of Zirconia ceramics for dental applications

E. Garmpi, I. Kitsou, P. Angelopoulou, E. Kalithinou, O. Alexiadou, P. Gkomoza, E. Roussi, S. Koltsakidis, D. Tzetzis, E. Mavropoulis, C. Andreouli, A. Tsetsekou

Nanotechnology: International Conferences & Exhibition on Nanotechnologies, Organic Electronics & Nanomedicine, Thessaloniki, 2022

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες	i
Περίληψη	ii
Abstract	iii
1. Θεωρητικό Μέρος.....	1
1.1.Κεραμικά υλικά.....	1
1.1.1. Εισαγωγή	1
1.1.2. Στάδια παραγωγής κεραμικών προϊόντων.....	2
1.1.2.1. Επιλογή, Προετοιμασία και Χαρακτηρισμός των πρώτων υλών.....	2
1.1.2.2. Μέθοδοι μορφοποίησης.....	3
1.1.2.3. Έψηση.....	4
1.1.2.3. Πυροσυσσωμάτωση	5
1.1.2.4. Φινίρισμα.....	5
1.1.2.5. Χαρακτηρισμός πυροσυσσωματωμένων προϊόντων.....	6
1.2. Ζιρκονία	7
1.2.1. Εισαγωγή	7
1.2.2. Κρυσταλλογραφία	8
1.2.3. Μηχανισμοί ενίσχυσης ζιρκονίας.....	11
1.2.3.1. Ενίσχυση με μετασχηματισμό φάσεων της κεραμικής ζιρκονίας.....	11
1.2.3.1.1. Ενίσχυση με εισαγωγή μικρορωγμών	11
1.2.3.1.2. Ενίσχυση με επιβολή τάσεων κατά το μετασχηματισμό.....	13
1.2.3.1.3. Επιφανειακά στρώματα συμπίεσης με επιβολή θλιπτικών τάσεων	14
1.2.4. Δημιουργία ενισχυμένων κεραμικών ζιρκονίας.....	14
1.2.4.1. Μίγματα κεραμικών οξειδίων	14
1.2.4.2. Μερικώς σταθεροποιημένη ζιρκονία.....	15
1.2.4.3. Τετραγωνική πολυκρυσταλλική ζιρκονία	15
1.2.5. Γήρανση Ζιρκονίας	16

1.3. Κολλοειδή συστήματα	17
1.3.1. Χαρακτηριστικά αιωρημάτων	18
1.3.1.1. Σταθεροποίηση/Διασπορά κολλοειδών (Colloidal stability).....	18
1.3.1.1.1. Δημιουργία ιζήματος	18
1.3.1.1.1.1. Δυνάμεις μεταξύ των σωματιδίων.....	19
1.3.1.1.1.2. Μηχανισμοί σταθεροποίησης.....	19
1.3.1.1.1.2.1. Διασπορείς	22
1.3.1.1.2. Θεωρία DLVO.....	23
1.3.1.1.3. ζ- δυναμικό (zeta potential)	26
1.3.1.2.Ομοιογένεια	31
1.3.1.3.Ρεολογικές Ιδιότητες	31
1.3.1.3.1. Ρεολογική συμπεριφορά συναρτήσει του ρυθμού διάτμησης.....	31
1.3.1.3.2. Παράγοντες που επηρεάζουν το ιξώδες	32
1.3.1.4. Περιεκτικότητα σε στερεά.....	36
1.3.1.5. Βάθος και πλάτος σκλήρυνσης.....	36
1.3.2. Σταθεροποίηση αιωρημάτων-Case studies.....	37
1.4. Additive Manufacturing/3D printing	41
1.4.1. Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα του 3D printing.....	41
1.4.2. Εφαρμογές του 3D printing	42
1.4.2.1. 3D printing στην Οδοντιατρική.....	42
1.4.2.2. Βήματα για την κατασκευή ενός τρισδιάστατου οδοντιατρικού μοντέλου με AM.....	43
1.4.3. Μέθοδοι 3D printing	44
1.4.3.1.Συνήθεις μέθοδοι τρισδιάστατης εκτύπωσης κεραμικών ζirkονίας στην οδοντιατρική	46
1.4.3.1.1. Μέθοδοι φωτοπολυμερισμού	46
1.4.3.1.1.1. Stereolithography (SLA)	46
1.4.3.1.1.2. Digital Light Processing (DLP).....	47

1.4.3.1.1.3. Βασικές αρχές των φωτοπολυμερίσιμων ρητινών	48
1.4.3.1.1.3.1. Φωτοπολυμερισμός	48
1.4.3.1.1.3.2. Βασικά συστατικά των φωτοπολυμερίσιμων ρητινών	49
1.4.3.1.1.3.3. Προβλήματα και προκλήσεις κατά την 3d εκτύπωση των φωτοπολυμερίσιμων ρητινών	52
1.4.3.1.2. Inkjet printing	52
1.4.3.1.2.1. Απόδοση εκτύπωσης	53
1.4.3.1.2.1.2.1. Συνδέτες (Binders)	53
1.4.3.1.2.1.2.2.Κόνεις	54
1.4.3.1.3.Direct ink writing (DIW) / Robocasting.....	54
1.4.4. Στάδια επεξεργασίας μετά το 3d printing.....	55
1.4.5. Βιοϋλικά κατάλληλα για 3D Printing στην οδοντιατρική.....	57
1.4.5.1. Κεραμικά υλικά στην οδοντιατρική.....	57
1.4.5.1.1. Η ζirkονία στην οδοντιατρική.....	58
1.4.6. Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα του 3D printing στην Οδοντιατρική	60
1.4.6.1. Εφαρμογές του 3D printing στην Οδοντιατρική.....	61
1.4.7.Τεχνικές τρισδιάστατης εκτύπωσης και αιωρήματα ζirkονίας-Case Studies	66
2.1. Περιγραφή των υλικών	76
2.1.1. Εμπορική πούδρα ζirkονίας	76
2.1.2. Διασπορείς και Οργανικά πρόσθετα.....	77
2.2. Ανάπτυξη υλικών τροφοδοσίας για τρισδιάστατη εκτύπωση.....	80
2.2.1. Ανάπτυξη αιωρημάτων.....	80
2.2.2 Ανάπτυξη παστών	86
2.3. 3D Printing.....	89
2.3.1. 3D Printing αιωρημάτων	89
2.3.2. 3D Printing παστών	91
2.4. Ξήρανση και Πυροσυσσωμάτωση	92

2.5. Τεχνικές Χαρακτηρισμού.....	93
2.5.1 Κατανομή Μεγέθους σωματιδίων	93
2.5.2. Ιξωδομετρία.....	94
2.5.3. Μελέτη καθίζησης των αιωρημάτων.....	95
2.5.5. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)	96
2.5.6. Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD).....	100
3. Αποτελέσματα.....	103
3.1. Χαρακτηρισμός	103
3.1.1. Εμπορική πούδρα ζirkονίας TZ-3Y-E	103
3.1.1.1. Κατανομή Μεγέθους σωματιδίων	103
3.1.1.2. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)	104
3.1.1.3. Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD).....	106
3.2.1. Αιωρήματα.....	107
3.2.1.1. Αιωρήματα με διασπορέα Darvan C	107
3.2.1.1.1. Κατανομή Μεγέθους σωματιδίων	107
3.2.1.1.2. Ιξωδομετρία.....	109
3.2.1.1.3. Μελέτη καθίζησης.....	111
3.1.2.2. Αιωρήματα με διασπορέα Solsperse 40000	120
3.1.2.2.1. Κατανομή Μεγέθους σωματιδίων	120
3.1.2.2.2. Ιξωδομετρία.....	122
3.1.2.2.3. Μελέτη καθίζησης.....	124
3.1.2.3. Αιωρήματα με οργανικά πρόσθετα	133
3.1.2.3.1. Ιξωδομετρία και Μελέτη καθίζησης.....	133
3.2. 3D Printing	137
3.2.1. 3D Printing Αιωρημάτων	137
3.2.2. 3D Printing παστών	139
3.2.2.1. Χαρακτηρισμός πυροσυσσωματωμένων δοκιμίων	142

3.2.2.1.1. Συρρίκνωση	142
3.2.2.1.2. Πορώδες και Πυκνότητα	145
3.2.2.1.3. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)	147
4. Συμπεράσματα	154
5. Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα	156
6. Βιβλιογραφία	157

Περιεχόμενα Εικόνων

Εικόνα 1: Κρυσταλλογραφικές φάσεις ζirkονίας: α) κυβική, τετραγωνική, γ) μονοκλινής [10]	8
Εικόνα 2: Διάγραμμα ροής μετασχηματισμού κρυσταλλογραφικών φάσεων [8].....	8
Εικόνα 3: Σχηματική «εξιδανικευμένη» αναπαράσταση των μικροδομών των κύριων τύπων κεραμικών και σύνθετων υλικών ζirkονίας. Μόνο τα TZP, PSZ και ZTA παρουσιάζουν σκλήρυνση μετασχηματισμού φάσης. α) FSZ: (δηλαδή, με 8 mol% Y_2O_3), β) TZP: δηλαδή, με 3 mol % Y_2O_3 ή 12 mol% CeO_2), γ) ZTA [8]	10
Εικόνα 4: Ενίσχυσης δυσθραυστότητας με εισαγωγή μικρορωγμών [1].	12
Εικόνα 5: Μικρορωγμή γύρω από ένα μετασχηματιζόμενο σωματίδιο ZrO_2 : α) Η διαδιδόμενη ρωγμή παρεκκλίνει μέσα στην κύρια μάζα του σωματιδίου και διακλαδίζεται, β) αυξάνοντας έτσι την αντίσταση σε θραύση [13].....	12
Εικόνα 6: Ενίσχυση με επιβολή τάσεων κατά το μετασχηματισμό των μετασταθών σωματιδίων ZrO_2 στο ελαστικό πεδίο τάσεων μίας ρωγμής [9].....	13
Εικόνα 7: Τομές ελεύθερης επιφάνειας: α) στη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης, β) Κατά την ψύξη, οπότε τα σωματίδια ZrO_2 κοντά στην επιφάνεια μετασχηματίζονται, λόγω μειωμένων περιορισμών, αναπτύσσοντας ένα θλιπτικό επιφανειακό στρώμα στη μήτρα, γ) μετά από τριβή ή μηχανική κατεργασία, οπότε το πάχος αυτού του στρώματος υπό πίεση μπορεί να αυξηθεί [13].....	14
Εικόνα 8: α) Πυρήνωση σε ένα συγκεκριμένο κόκκο στην επιφάνεια, που οδηγεί σε μικρορωγμές και πιέσεις στους γειτονικούς κόκκους, β) Ανάπτυξη της ζώνης μετασχηματισμού, που οδηγεί σε μικρορωγμές και τραχύτητα της επιφάνειας, γ) Μετασχηματισμένοι κόκκοι (γκρι). Η κόκκινη γραμμή αντιπροσωπεύει τη διείδυση	

του νερού λόγω μικρορωγμών γύρω από τους μετασχηματισμένους κόκκους. [8], [13], [14].....	17
Εικόνα 9: Σχηματικό διάγραμμα απεικόνισης των μηχανισμών, εξαιτίας των οποίων καταστρέφεται η σταθερότητα μιας κολλοειδούς διασποράς [17].....	19
Εικόνα 10: Σχηματική απεικόνιση: α) ηλεκτροστατικού, β) στερεοχημικού και γ) ηλεκτροστερικού μηχανισμού σταθεροποίησης [21]	21
Εικόνα 11: Σχηματική απεικόνιση της σχέσης μεταξύ της συνολικής διασωματιδιακής δυναμικής ενέργειας και της προκύπτουσας δομής αιωρήματος [25].....	25
Εικόνα 12: α) Μετασταθές κολλοειδές σύστημα, β) Κροκιδωμένο κολλοειδές σύστημα, το οποίο εμφανίζει ελκτικές δυνάμεις για κάθε απόσταση [22].....	26
Εικόνα 13: Σχηματική απεικόνιση του ζ-δυναμικού [27].....	27
Εικόνα 14: Ένδειξη της σταθερότητας της διασποράς ως συνάρτηση του ζ-δυναμικού [18].....	28
Εικόνα 15: Σχηματική αναπαράσταση μικρότερων σωματιδίων ελεύθερα στα διάκενα μεγάλων σωματιδίων. Αναλογία μεγέθους σωματιδίων: 40:1 [20].....	33
Εικόνα 16: Η διατομή σκλήρυνσης μιας κεραμικής φωτοσκληρυνόμενης ρητίνης [34]	37
Εικόνα 17: Βήματα στην τεχνολογία CAD/CAM για την κατασκευή τρισδιάστατων αντικειμένων [43].	41
Εικόνα 18: Δημοσιεύσεις άρθρων σχετικά με το 3d printing στην οδοντιατρική τη δεκαετία 2010-2019 [48]	43
Εικόνα 19: Ταξινόμηση βασικών διεργασιών AM ανάλογα με την κατάσταση της πρώτης ύλης [51]	45
Εικόνα 20: Ταξινόμηση βασικών διεργασιών AM ανάλογα με την κατάσταση της πρώτης ύλης [55]	46
Εικόνα 21: α) Σχηματική απεικόνιση της τεχνικής SLA [58], β) Εμφύτευμα ζirkονίας εκτυπωμένο με SLA [33].....	47
Εικόνα 22: Σχηματική απεικόνιση της τεχνικής DLP [59].....	48
Εικόνα 23: Σχηματική απεικόνιση των βημάτων που ακολουθούνται για τη δημιουργία και τη 3d εκτύπωση κεραμικής-πολυμερούς μήτρας [35].....	49
Εικόνα 24: Σχηματική απεικόνιση της τεχνικής IJP [59].....	52
Εικόνα 25: Σχηματική απεικόνιση της ανάπτυξης πάστας και της τρισδιάστατης εκτύπωσής της μέσω DIW/Robocasting [60].....	55
Εικόνα 26: Σχηματική απεικόνιση της τεχνικής DIW [61]	55

Εικόνα 27: Ποσοστά % των υλικών που χρησιμοποιούνται για 3d printing ιατρικών εξαρτημάτων [68]	58
Εικόνα 28: α) 3d εκτυπωμένες στεφάνες ζirkονίας: «πράσινο», λευκό και πυροσυσσωματωμένο δείγμα [55], β) Οδοντικά εμφυτεύματα ζirkονίας (αριστερά πάνω), γέφυρα ζirkονίας (3Y-TZP, δεξιά επάνω), στεφάνη προχρωματισμένη (κέντρο), άχρωμη στεφάνη (αριστερά πάνω), γέφυρα ζirkονίας (3Y-TZP, δεξιά επάνω), εμφύτευμα ζirkονίας και κολόβωμα (abutment) (κέντρο κάτω) [37].....	58
Εικόνα 29: α) Υβριδική πλήρως κεραμική γέφυρα με πυρήνα ζirkονίας και ένα παχύ υαλοκεραμικό στρώμα, β) Μονολιθικές αποκαταστάσεις ζirkονίας με ένα πολύ λεπτό στρώμα σμάλτου (glaze) [12].	59
Εικόνα 30: Η χρήση της κεραμικής ζirkονίας για τρισδιάστατη εκτύπωση οδοντικών γεφυρών. (α) Απεικόνιση της διαδικασίας SLA, (β) AM γέφυρας ζirkονίας μετά από (I) εκτύπωση, (II) debinding και (III) πυροσυσσωμάτωση. (IV) Η αντίστοιχη αλλαγή στο μέγεθος των οδοντικών εμφυτευμάτων με βάση τη ζirkονία μετά από κάθε βήμα [59].....	60
Εικόνα 31: Οδοντοστοιχίες εκτυπωμένες με τρισδιάστατη εκτύπωση [74].....	62
Εικόνα 32: Στεφάνες εκτυπωμένες με τρισδιάστατη εκτύπωση [55].....	62
Εικόνα 33: Α) 3D εκτύπωση μοντέλου γνάθου ασθενούς μετά από προσομοίωση για ορθογναθοχειρουργική, Β) στερέωση των τυπωμένων οδηγών και του μασητικού νάρθηκα, C) Ένα τρισδιάστατο εκτυπωμένο μοντέλο της τελικής θέσης του τμήματος, D) Απεικόνιση της εφαρμογής του τρισδιάστατου μοντέλου [59].....	63
Εικόνα 34: α) Τρισδιάστατο σχέδιο CAD από ορθοδοντικό μασελάκι (orthodontic aligner), β) τρισδιάστατα εκτυπωμένο δείγμα με SLA [59].....	64
Εικόνα 35: Διάγραμμα ροής ανάπτυξης ιστού: (Α) Το ελάττωμα του μαλακού ιστού, (Β) Ελάττωμα σαρωμένου μαλακού ιστού, C) Σχεδιασμένο μόσχευμα μαλακού ιστού έτοιμο για τρισδιάστατη εκτύπωση, D) 3D εκτυπωμένο μόσχευμα, E) Προσομοίωση χειρουργικής επέμβασης [48], [59].....	64
Εικόνα 36: Τρισδιάστατο μοντέλο που χρησιμοποιείται για εκπαίδευση [55]	65
Εικόνα 37: Εφαρμογή της τρισδιάστατης εκτύπωσης στην κατασκευή συστημάτων χορήγησης φαρμάκων από το στόμα [59].	65
Εικόνα 38: Σχηματική απεικόνιση της προετοιμασίας αιωρήματος και της τρισδιάστατης εκτύπωσης με 3DGP [76]	66
Εικόνα 39: Εκτυπωμένο δείγμα: α) το πράσινο σώμα, β) η μορφολογία της επιφάνειας, γ) η καμπύλη τραχύτητας της επιφάνειας, Πυροσυσσωματωμένο δείγμα δ) το	

πυροσυσσωματωμένο δείγμα, ε) η μορφολογία της επιφάνειας, στ) η καμπύλη τραχύτητας της επιφάνειας [76].....	67
Εικόνα 40: Εσωτερική μορφολογία (fracture morphology) α) εκτυπωμένου (πράσινου) δείγματος, β) πυροσυσσωματωμένου δείγματος [76].....	68
Εικόνα 41: Μικρογραφίες SEM της επιφάνειας πυκνού πυροσυσσωματωμένου δείγματος ζirkονίας [77].....	69
Εικόνα 42: Σχηματική απεικόνιση της προετοιμασίας αιωρήματος και της τρισδιάστατης εκτύπωσης με 3D inkjet printing [78].....	70
Εικόνα 43: α) Σύγκριση ιξώδους της μελάνης εκτύπωσης με διαφορετικά ποσοστά στερεών, β) Μικρογραφία SEM του εκτυπωμένου νήματος [78].	70
Εικόνα 44: Η μορφολογία της επιφάνειας θραύσης των εκτυπωμένων δειγμάτων: α)πράσινο δείγμα, β)πυροσυσσωματωμένο δείγμα [78].	71
Εικόνα 45: α) Δόντια ZrO ₂ πριν από την πυροσυσσωμάτωση και β) η εσωτερική μορφολογία (fracture morphology) των πράσινων δειγμάτων ZrO ₂ , γ) Δόντια ZrO ₂ μετά από την πυροσυσσωμάτωση και δ) η εσωτερική μορφολογία (fracture morphology) των πυροσυσσωματωμένων δειγμάτων ZrO ₂ [80].....	73
Εικόνα 46: Εμπορική ζirkονία TZ-3Y-E, Tosoh.....	76
Εικόνα 47: Διασπορείς: α) Darvan C (Vanderbilt Minerals, LLC), β) Solsperse 40000, Solsperse AC 4390, Solsperse AC 7590 (Lubrizol)	78
Εικόνα 48: Οργανικά πρόσθετα: α) acrylamide, TPO, HDDA (Sigma-Aldrich), β) methlcellulose, γ) PVA	80
Εικόνα 49: Πούδρα ζirkονίας TZ-3Y-E, σφαιρίδια ζirkονίας και εργαστηριακό δοχείο (LLG-wide-neck bottle).	84
Εικόνα 50: α) Roll bar, β) Αιώρημα μετά από λειοτρίβηση.....	85
Εικόνα 51: Πάστα μετά από ανάμειξη σε vacuum mixer.....	87
Εικόνα 52: Εκτυπωτής Bioplotter της EnvisionTec [85].....	90
Εικόνα 53: Φυσίγγιο Nordsen με δείγμα προς εκτύπωση. Το κόκκινο πώμα, εξασφαλίζει την απουσία αέρα στο φυσίγγιο.	91
Εικόνα 54: Εκτυπωτής Engine HR 3d printer της Hyrel 3D [90]	91
Εικόνα 55: α) Lazer κοκκομετρικός αναλυτής Hydro 2000G της Malvern [92], β) Θάλαμος εισαγωγής δείγματος προς μέτρηση.....	94
Εικόνα 56: α) Ιξωδόμετρο LV DV-II+ της Brookfield, β) Αιώρημα προς μέτρηση, εντός του δοχείου του ιξωδόμετρου	95

Εικόνα 57: Η στήλη του μικροσκοπίου περιέχει όλα τα στοιχεία, που σχετίζονται με τη δημιουργία διαμόρφωσης της δέσμης, από την εκπομπή των ηλεκτρονίων, την επίδραση στο προς ανάλυση υλικό και τη συλλογή τους με μορφή ηλεκτρικού ρεύματος. Στον πίνακα ελέγχου, τα ηλεκτρικά σήματα υποβάλλονται σε επεξεργασία και προβολή [96].	96
Εικόνα 58: Σχηματική απεικόνιση των βασικών τμημάτων ενός μικροσκοπίου SEM [100].	98
Εικόνα 59: Απεικόνιση της παραγωγής σημάτων, που παράγονται από την αλληλεπίδραση δείγματος- δέσμης ηλεκτρονίων στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης και των περιοχών από τις οποίες μπορούν να ανιχνευθούν [102].	99
Εικόνα 60: Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης JEOL JSM-6300 της JEOL	100
Εικόνα 61: α) Απεικόνιση της περίθλασης ακτίνων X στα κρυσταλλικά επίπεδα, β) Σχέση κίνησης πηγής και μετρητή ακτίνων X [97].	101
Εικόνα 62: Siemens Powder Diffraktometer D500	102
Εικόνα 63: α) Δειγματοφορέας XRD με λειοτριβημένο δείγμα πούδρας ζirkονίας TZ-3Y-E, β) Δειγματοφορέας τοποθετημένος στην υποδοχή του XRD.	102
Εικόνα 65: Καθίζηση των υδατικών αιωρημάτων 3YSZ (S ₁ -S ₆), με 60%wt στερέα, Darvan C 1.5%, σε διάφορες τιμές pH, συναρτήσει του ρυθμού διάτμησης, μετά από α) 1 ημέρα, β) 30 ημέρες, γ) 90 ημέρες	119
Εικόνα 66: Καθίζηση των υδατικών αιωρημάτων 3YSZ, με 60%wt στερέα (S ₇ -S ₁₂), Solsperser 40000 1% σε διάφορες τιμές pH, μετά από: α) 1 ημέρα, β) 30 ημέρες, γ) 90 ημέρες	132
Εικόνα 67: Καθίζηση των υδατικών αιωρημάτων 3YSZ (S ₁₃ , S ₁₄ , S ₁₄ , S ₁₅ , S ₁₇), με 72%wt στερέα και οργανικά πρόσθετα, μετά από: α) 1 ημέρα, β) 90 ημέρες	136
Εικόνα 68: Το αποτέλεσμα της εκτύπωσης του αιωρήματος S ₁₃ .	138
Εικόνα 69: Προσπάθεια ανάμειξης του φωτοεκκινητή (TPO), 6h πριν την εκτύπωση. Παρουσιάζονται τα σωματίδια TPO, τα οποία δεν έχουν διαλυθεί στο αιώρημα S ₁₅ .	139
Εικόνα 70: Παράδειγμα αποτυχημένης εκτύπωσης (πάστα P ₁₀)	141
Εικόνα 71: Παράδειγμα επιτυχούς εκτύπωσης (πάστα P ₁₁)	141
Εικόνα 72: Τρισδιάστατα εκτυπωμένα δείγματα, μετά από ξήρανση, που έχουν παρουσιάσει ρωγμές	142
Εικόνα 73: Απεικόνιση εκτυπωμένων δοκιμίων: α) πριν την πυροσυσσωμάτωση, β) μετά την πυροσυσσωμάτωση, όπου παρουσιάζεται.	144

Εικόνα 74: Μικρογραφίες SEM (SEI) της επιφάνειας θραύσης του τρισδιάστατα εκτυπωμένου δείγματος P ₄ , μετά από πυροσυσσωμάτωση: α) x100, β) x500, γ) x1000, δ) x2000	147
Εικόνα 75: Μικρογραφίες SEM (SEI) της επιφάνειας θραύσης του τρισδιάστατα εκτυπωμένου δείγματος P ₅ , μετά από πυροσυσσωμάτωση: α) x100, β) x500, γ) x1000, δ) x2000	148
Εικόνα 76: Μικρογραφίες SEM (SEI) της επιφάνειας θραύσης του τρισδιάστατα εκτυπωμένου δείγματος P ₆ , μετά από πυροσυσσωμάτωση: α) x100, β) x500, γ) x1000, δ) x2000	149
Εικόνα 77: Μικρογραφίες SEM (SEI) της επιφάνειας θραύσης του τρισδιάστατα εκτυπωμένου δείγματος P ₇ , μετά από πυροσυσσωμάτωση: α) x100, β) x500, γ) x1000, δ) x2000	150
Εικόνα 78: Μικρογραφίες SEM (SEI) της επιφάνειας θραύσης του τρισδιάστατα εκτυπωμένου δείγματος P ₈ , μετά από πυροσυσσωμάτωση: α) x100, β) x500, γ) x1000, δ) x2000	151
Εικόνα 79: Μικρογραφίες SEM (SEI) της επιφάνειας θραύσης του τρισδιάστατα εκτυπωμένου δείγματος P ₉ , μετά από πυροσυσσωμάτωση: α) x100, β) x500, γ) x1000, δ) x2000	152
Εικόνα 80: Μικρογραφίες SEM (SEI) της επιφάνειας θραύσης του τρισδιάστατα εκτυπωμένου δείγματος P ₁₁ , μετά από πυροσυσσωμάτωση: α) x100, β) x500, γ) x1000, δ) x2000	153

Περιεχόμενα Πινάκων

Πίνακας 1: Ιδιότητες των κεραμικών υλικών [5].....	1
Πίνακας 2: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα και φυσικές ιδιότητες του καθαρού ZrO ₂ [1].....	8
Πίνακας 3: Κατηγοριοποίηση σταθεροποιητικών οξειδίων.....	9
Πίνακας 4: Μηχανικές Ιδιότητες TZP με Y ₂ O ₃ [8].....	11
Πίνακας 5: Κεραμικά ζirkονίας ενισχυμένα με μετασχηματισμό φάσης και παραδείγματα στην οδοντιατρική [11].....	16

Πίνακας 6: Παραδείγματα διασπορέων, που χρησιμοποιούνται στις μεθόδους τρισδιάστατης εκτύπωσης κεραμικών υλικών, βασιζόμενες στον φωτοπολυμερισμό [20].....	23
Πίνακας 7: Ισοηλεκτρικό σημείο διάφορων κεραμικών υλικών [25].....	29
Πίνακας 8: Διασπορείς που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη μελέτη των Greenwood και Kendall [39].....	37
Πίνακας 9: Βήματα για την κατασκευή ενός τρισδιάστατου οδοντιατρικού μοντέλου με AM.....	43
Πίνακας 10: Παραδείγματα μονομερών, που χρησιμοποιούνται στις μεθόδους τρισδιάστατης εκτύπωσης κεραμικών υλικών, βασιζόμενες στον φωτοπολυμερισμό [20].....	51
Πίνακας 11: Παραδείγματα αραιωτικών, που χρησιμοποιούνται στις μεθόδους τρισδιάστατης εκτύπωσης κεραμικών υλικών, βασιζόμενες στον φωτοπολυμερισμό [20].....	51
Πίνακας 12: Υλικά που χρησιμοποιούνται για 3d printing, τα πλεονεκτήματα και οι μέθοδοι κατασκευής τους [66].....	57
Πίνακας 13: Σύσταση αιωρήματος της μελέτης των Shao et al. [76].....	66
Πίνακας 14: Σύσταση αιωρήματος της μελέτης των Zhang et al. [77].....	68
Πίνακας 15: Σύσταση αιωρημάτων της μελέτης των Jung-Jang [79].....	71
Πίνακας 16: Σύσταση αιωρημάτων της μελέτης των Li et al [81].....	74
Πίνακας 17: Προδιαγραφές και τα τυπικά χαρακτηριστικά TZ-3Y-E σύμφωνα με την Tosoh.....	76
Πίνακας 18: Διασπορείς [82], [83], [84].....	78
Πίνακας 19: Οργανικά πρόσθετα.....	79
Πίνακας 20: Αιωρήματα με διασπορέα Darvan C.....	81
Πίνακας 21: Αιωρήματα με διασπορέα Solsperser 40000.....	82
Πίνακας 22: Αιωρήματα με οργανικά πρόσθετα προς εκτύπωση.....	83
Πίνακας 23: Πάστες προς εκτύπωση.....	88
Πίνακας 24: Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα του Bioplotter [85].....	90
Πίνακας 25: Παράμετροι εκτύπωσης, που εφαρμόστηκαν κατά την εκτύπωση των αιωρημάτων S ₁₃ -S ₁₇	90
Πίνακας 26: Παράμετροι εκτύπωσης, που εφαρμόστηκαν κατά την εκτύπωση των παστών P ₁ -P ₁₂	92
Πίνακας 27: Σύνοψη χαρακτηριστικών του Malvern Hydro 2000G [93].....	94

Πίνακας 28: Αποτελέσματα κοκκομετρικής κατανομής μεγέθους των σωματιδίων της εμπορικής πούδρας ζιρκονίας TZ-3Y-E.....	104
Πίνακας 29: Αποτελέσματα κατανομής μεγέθους των σωματιδίων του υδατικού αιωρήματος 3YSZ (S ₁ _as received), με 60%wt στερέα, Darvan C 1.5%, μετά από 24h, 4h8, 72h και 168h b.m.....	108
Πίνακας 30: Αποτελέσματα μέτρησης του ιξώδους των υδατικών αιωρημάτων 3YSZ (S ₁ -S ₆), με 60%wt στερέα, Darvan C 1.5%, σε διάφορες τιμές pH, συναρτήσει του ρυθμού διάτμησης (shear rate).....	111
Πίνακας 31: Αξιολόγηση διασποράς και σταθερότητας των υδατικών αιωρημάτων 3YSZ (S ₁ -S ₆), με 60%wt στερέα, Darvan C 1.5%, σε διάφορες τιμές pH, συναρτήσει του ρυθμού διάτμησης, μετά από 90 ημέρες.....	113
Πίνακας 32: Αποτελέσματα κατανομής μεγέθους των σωματιδίων του υδατικού αιωρήματος 3YSZ (S ₇ _as received), με 60%wt στερέα, Solsperse 40000 1%, μετά από 24h, 4h8, 72h και 168h b.m.....	121
Πίνακας 33: Αποτελέσματα μέτρησης του ιξώδους των υδατικών αιωρημάτων 3YSZ (S ₇ -S ₁₂), με 60%wt στερέα, Solsperse 40000 1% σε διάφορες τιμές pH, συναρτήσει του ρυθμού διάτμησης (shear rate).....	124
Πίνακας 34: Αξιολόγηση της διαποράς και της σταθερότητας των υδατικών αιωρημάτων 3YSZ, με 60%wt στερέα (S ₇ -S ₁₂), Solsperse 40000 1% σε διάφορες τιμές pH, μετά από 90 ημέρες.....	126
Πίνακας 35: Αποτελέσματα μέτρησης ιξώδους των υδατικών αιωρημάτων 3YSZ (S ₁₃ , S ₁₄ , S ₁₅ , S ₁₇), με 72%wt και στερέα και οργανικά πρόσθετα.....	134
Πίνακας 36: Αξιολόγηση της διαποράς και της σταθερότητας των υδατικών αιωρημάτων 3YSZ (S ₁₃ , S ₁₄ , S ₁₄ , S ₁₅ , S ₁₇), με 72%wt στερέα και οργανικά πρόσθετα, μετά από 90 ημέρες.....	135
Πίνακας 37: Αποτελέσματα εκτύπωσης των αιωρημάτων με τα οργανικά πρόσθετα συστατικά S ₁₃ -S ₁₇	138
Πίνακας 38: Αποτελέσματα εκτύπωσης των παστών P ₁ -P ₁₂	140

Περιεχόμενα Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1: Απλοποιημένο διάγραμμα ροής της παραγωγικής διαδικασίας των κεραμικών [1]	2
Διάγραμμα 2: Γενικό διάγραμμα ροής της παραγωγικής διαδικασίας των κεραμικών που παρουσιάζει και πολλά επιμέρους στάδια ανάλογα με τη μέθοδο παραγωγής που ακολουθείται. [1]	6
Διάγραμμα 3: Διάγραμμα φάσεων του συστήματος $ZrO_2-Y_2O_3$ (α) Y-TZP (πράσινη περιοχή), Y-PSZ (κίτρινη περιοχή) και Y-FSZ (πορτοκαλί περιοχή) [8]	10
Διάγραμμα 4: Διάγραμμα μεταβολής της δυναμικής ενέργειας ως συνάρτηση της απόστασης μεταξύ δύο σωματιδίων σύμφωνα με τη θεωρία Derjaguin-Landay-Verwey-Overbeek (DLVO) [16]. Πρόκειται για αποκροκειδωμένο σύστημα, το οποίο εμφανίζει θετικό V_{max} ως προς τη μέση απόσταση των σωματιδίων	24
Διάγραμμα 5: Συμπεριφορά του ζ-δυναμικού συναρτήσει του pH [17]	29
Διάγραμμα 6: Τύποι καμπυλών ρεολογικής συμπεριφοράς δειγμάτων α) ανεξάρτητων από το χρόνο (steady-state behavior), β) εξαρτώμενων από το χρόνο (time-dependent behavior) [15].....	32
Διάγραμμα 7: Καμπύλη ιξώδους συναρτήσει της ποσότητας διασπορέα [20].....	35
Διάγραμμα 8: α) Ύψος ιζήματος ως συνάρτηση του pH απουσία και παρουσία Dolapix μετά από 24 ώρες με 3 wt% ζirkονία, β) Μέτρηση ιξώδους ως συνάρτηση του ρυθμού διάτμησης σε διαφορετικές συγκεντρώσεις Dolapix σε pH=7 και 40 wt% στερεών [39].	38
Διάγραμμα 9: : α) Το ύψος του ιζήματος ως συνάρτηση του pH παρουσία και απουσία Dolapix CE64, β) Το ύψος του ιζήματος ως συνάρτηση της συγκέντρωσης Dolapix CE 64 [40].....	38
Διάγραμμα 10: α) Μελέτη της ρεολογικής συμπεριφοράς συναρτήσει του ρυθμού διάτμησης αιωρήματος ζirkονίας 40 wt% σε διαφορετικές συγκεντρώσεις Dolapix CE 64. Μελέτη της ρεολογικής συμπεριφοράς συναρτήσει του ρυθμού διάτμησης για: β) 10, 30 και 40 % wt στερεών σωματιδίων, γ) 50 και 60% wt στερεών σωματιδίων [40]	39
Διάγραμμα 11: Επίδραση του είδους και της συγκέντρωσης του διασπορέα α) στο ιξώδες (με ρυθμό διάτμησης 200 s^{-1}), β) στο pH των υδατικών αιωρημάτων (30 wt% YSZ) [41].	40

Διάγραμμα 12: Μελέτη της ρεολογικής συμπεριφοράς των αιωρημάτων (30 wt% YSZ) συναρτήσει του ρυθμού διάτμησης σε διαφορετικές τιμές pH α) χωρίς διασπορέα και β), γ), δ) με τη βέλτιστη συγκέντρωση PEI, PBTCA και -Terpineol [41].....	40
Διάγραμμα 13: Διάγραμμα ροής για της επεξεργασίας κεραμικής σκόνης, από την αρχική σκόνη έως το τελικό μέρος [62].....	56
Διάγραμμα 14: Το ιξώδες των αιωρημάτων με διαφορετική φόρτιση στερεών σε συνάρτηση με το ρυθμό διάτμησης [76].....	67
Διάγραμμα 15: Το ιξώδες των αιωρημάτων με διαφορετική φόρτιση στερεών σε συνάρτηση με το ρυθμό διάτμησης [77].....	69
Διάγραμμα 16: Το ιξώδες του αιωρήματος ζirkονίας συναρτήσει του κλάσματος όγκου [79].....	72
Διάγραμμα 17: Καμπύλες ιξώδους αιωρημάτων ZrO ₂ με (α) διαφορετικές συγκεντρώσεις διασπορέων (φόρτωση στερεού: 30 vol%) και (β) διαφορετικά φορτία στερεών (συγκέντρωση διασπορέα: 5% κ.β.). [80]	73
Διάγραμμα 18: α) Μελέτη των ρεολογικών ιδιοτήτων των αιωρημάτων ZrO ₂ με διαφορετικούς διασπορείς, β) Μελέτη των ρεολογικών ιδιοτήτων των αιωρημάτων ZrO ₂ (35% στερεά) με διαφορετικό ποσοστό διασπορέα Variquat CC-42 NS, γ) Μελέτη των ρεολογικών ιδιοτήτων των αιωρημάτων ZrO ₂ με διασπορέα Variquat CC-42 NS 3% [81].....	74
Διάγραμμα 19: Διαγράμματα ροής ανάπτυξης αιωρημάτων: α) S ₁ /S ₇ και S ₂ -S ₆ / S ₈ -S ₁₂ , β) S ₁₃ -S ₁₇	86
Διάγραμμα 20: Διάγραμμα ροής ανάπτυξης παστών	87
Διάγραμμα 21: Θερμικός κύκλος debinding και πυροσυσσωμάτωσης.....	93
Διάγραμμα 22: Κατανομή μεγέθους των σωματιδίων της εμπορικής πούδρας ζirkονίας TZ-3Y-E.....	104
Διάγραμμα 23: Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD) της εμπορικής πούδρας ζirkονίας TZ-3Y-E της Tosoh	106
Διάγραμμα 24: Κατανομή μεγέθους των σωματιδίων του υδατικού αιωρήματος 3YSZ (S ₁ _as received), με 60%wt στερεά, Darvan C 1.5%, μετά από 24h, 4h8, 72h και 168h b.m.	108
Διάγραμμα 25: Καμπύλες ρεολογικής συμπεριφοράς των υδατικών αιωρημάτων 3YSZ (S ₁ -S ₆), με 60%wt στερεά, Darvan C 1.5 %, σε διάφορες τιμές pH, συναρτήσει του ρυθμού διάτμησης.....	110

Διάγραμμα 26: Καθίζηση των υδατικών αιωρημάτων 3YSZ (S ₁ -S ₆), με 60% wt στερέα, Darvan C 1.5%, σε διάφορες τιμές pH, συναρτήσει του ρυθμού διάτμησης, σε χρονικό διάστημα 90 ημερών.	112
Διάγραμμα 27: Κατανομή μεγέθους των σωματιδίων του υδατικού αιωρήματος 3YSZ, με 60%wt στερέα, Solsperse 40000 1% (S ₇ _as received), μετά από 24h, 4h8, 72h και 168h b.m.	121
Διάγραμμα 28: Καμπύλες ρεολογικής συμπεριφοράς των υδατικών αιωρημάτων 3YSZ, με 60%wt στερέα (S ₇ -S ₁₂), Solsperse 40000 1% σε διάφορες τιμές pH, συναρτήσει του ρυθμού διάτμησης.....	123
Διάγραμμα 29: Καθίζηση των υδατικών αιωρημάτων 3YSZ, με 60%wt στερέα (S ₇ -S ₁₂), Solsperse 40000 1% σε διάφορες τιμές pH, συναρτήσει του χρόνου (ημέρες), για χρονικό διάστημα 90 ημερών.	125
Διάγραμμα 30: Καθίζηση των υδατικών αιωρημάτων 3YSZ (S ₁₃ , S ₁₄ , S ₁₄ , S ₁₅ , S ₁₇), με 72%wt και στερέα και οργανικά πρόσθετα, συναρτήσει του χρόνου (ημέρες), για χρονικό διάστημα 90 ημερών.	134
Διάγραμμα 31: Γράφημα συρρίκνωσης (%) των τρισδιάστατα εκτυπωμένων δειγμάτων (P ₄ -P ₁₂) μετά την πυροσυσσωμάτωση.	142
Διάγραμμα 32: Γράφημα πυκνότητας (g/cm ³) των τρισδιάστατα εκτυπωμένων δειγμάτων (P ₄ -P ₁₂) μετά την πυροσυσσωμάτωση.....	146
Διάγραμμα 33: Γράφημα πορώδους (%) των τρισδιάστατα εκτυπωμένων δειγμάτων (P ₄ -P ₁₂) μετά την πυροσυσσωμάτωση.	146

1. Θεωρητικό Μέρος

1.1.Κεραμικά υλικά

1.1.1. Εισαγωγή

Τα κεραμικά υλικά μπορούν να οριστούν ως ανόργανα μη μεταλλικά υλικά [1], [2], [3], που έχουν υποστεί κάποια θερμική κατεργασία σε υψηλές θερμοκρασίες [1], [4]. Αποτελούνται από συνδυασμό μεταλλικών και μη μεταλλικών στοιχείων (κυρίως O, B, C, N) [2] και οι δεσμοί τους είναι είτε πλήρως ιοντικοί, είτε ιοντικοί και ομοιοπολικοί σε διαφορετικές αναλογίες [2], [3].

Οι ιδιότητές τους καθορίζονται από το είδος των δεσμών αυτών, αλλά και από την αρχιτεκτονική του κρυστάλλου, που προκύπτει [1], [2]. Χαρακτηρίζονται από υψηλές θερμοκρασίες τήξης [3], μεγάλη αντοχή στη φθορά και τη διάβρωση [3], χαμηλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα [3], υψηλή σκληρότητα και ευθραυστότητα [3], [4], χαμηλή ολκιμότητα [3], χημική αδράνεια [2], [4], αντοχή σε θερμικά σοκ [2], χαμηλή πυκνότητα (lightness) [2] και μεγάλη ειδική επιφάνεια [2].

Πίνακας 1: Ιδιότητες των κεραμικών υλικών [5]

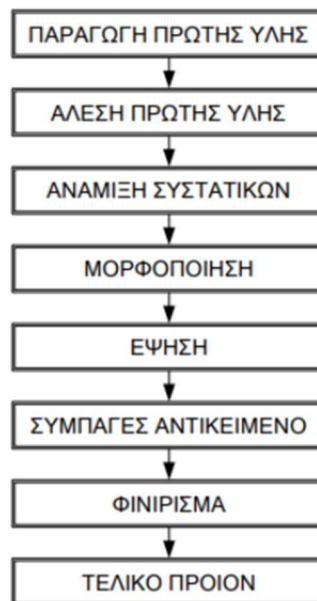
Typical properties of ceramics	
<ul style="list-style-type: none">• High hardness• High elastic modulus• Low ductility• High dimensional stability• Good wear resistance• High resistance to corrosion and chemical attack• High weather resistance• High melting point• High working temperature	<ul style="list-style-type: none">• Low thermal expansion• Low to medium thermal conductivity• Good electrical insulation• Low to medium tensile strength• High compressive strength• Medium machinability• Opacity• Brittleness• Poor impact strength• Low thermal shock resistance

Χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, τα παραδοσιακά και τα προηγμένα κεραμικά [1], [2], [3]. Τα παραδοσιακά αποτελούνται από ανόργανα μη μεταλλικά στερεά και περιλαμβάνουν το τσιμέντο [3], [1], το σκυρόδεμα [1], τα προϊόντα αργίλου [2], [3] και τα πυρίμαχα [3]. Χαρακτηριστικά παραδείγματα παραδοσιακών κεραμικών είναι τα

είδη εστίασης, υγιεινής, και τα δομικά προϊόντα αργίλου (τούβλα, κεραμίδια, γυαλιά) [2], [1]. Τα προηγμένα διακρίνονται από βελτιωμένες ιδιότητες και μεγαλύτερη καθαρότητα [1], [3]. Αποτελούνται από οξείδια (αλουμίνα, ζirkονία, πυριτία, μαγνησία κλπ), καρβίδια, νιτρίδια [2], [3], [1] ή μη πυριτικό γυαλί [2] και βρίσκουν εφαρμογή σε μηχανολογικές, ιατρικές, χημικές/περιβαλλοντικές, ηλεκτρονικές και οπτικές εφαρμογές (εξαρτήματα μηχανών, βιοεμφυτεύματα, φίλτρα, υπεραγωγοί, αισθητήρες, μαγνητικά κεραμικά, οπτικές ίνες, υαλοκεραμικά κ.λπ.) [1].

1.1.2. Στάδια παραγωγής κεραμικών προϊόντων

Τα κεραμικά εξαρτήματα είναι εφικτό να παραχθούν σε ποικίλα σχήματα, όπως κοίλες ίνες, σωλήνες, επίπεδοι δίσκοι κλπ και υφίστανται επεξεργασία σε τέσσερα βασικά στάδια, τα οποία είναι η προετοιμασία του υλικού, η μορφοποίηση, η πυροσυσσώματωση και το φινιρίσμά τους [2].



Διάγραμμα 1: Απλοποιημένο διάγραμμα ροής της παραγωγικής διαδικασίας των κεραμικών [1]

1.1.2.1. Επιλογή, Προετοιμασία και Χαρακτηρισμός των πρώτων υλών

Για την επιτυχή παρασκευή ενός κεραμικού, είναι σημαντική η σωστή επιλογή των πρώτων υλών, η οποία καθορίζεται από την επιθυμητή σύσταση, τις ιδιότητες, την ποιότητα και την καθαρότητα του τελικού προϊόντος [1], [6]. Οι αντιδράσεις στερεάς κατάστασης είναι οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες για μαζική παραγωγή οικονομικών κεραμικών κόνεων [2], [6]. Οι εξαιρετικά λεπτόκοκκες και καθαρές πούδρες συντίθενται μέσω αντιδράσεων αέριας φάσης (π.χ. CVD, κατευθυνόμενη οξείδωση

μετάλλου, σύνδεση με αντίδραση) [2], [6], ενώ για τη δημιουργία λεπτόκοκκων ομοιογενών κόνεων χρησιμοποιούνται οι αντιδράσεις υγρής φάσης (π.χ. sol-gel, πολυμερική πυρόλυση) [2], [6].

Την επιλογή των πρώτων υλών, ακολουθεί η προετοιμασία τους. Πρωταρχική διεργασία είναι η λειοτρίβηση, για τη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων, την αποφυγή συσσωματώσεων, την αύξηση της ειδικής επιφάνειάς τους και την ενεργοποίησή της. Για την παραγωγή προϊόντων υψηλής ποιότητας απαιτούνται λεπτόκοκκες πρώτες ύλες, με μέγεθος κόκκων, που μπορεί να είναι και μικρότερο του 1 μm. Η λειοτρίβηση γίνεται αρχικά με ξηρή και στη συνέχεια όσο μειώνεται το μέγεθος με υγρή λειοτρίβηση σε ειδικούς σφαιρόμυλους. [1]

Στη συνέχεια, πραγματοποιείται ο χαρακτηρισμός τους με χημική ανάλυση, με περιθλασιμετρία ακτίνων X, με παρατήρηση της μορφολογίας και της μικροδομής στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, με προσδιορισμό της κοκκομετρικής κατανομής τους, με μέτρηση του πορώδους και της κατανομής μεγέθους των πόρων με ποροσιμετρία υδραργύρου και αζώτου [1]

Πολλές φορές, πριν από κάποια διαδικασία μορφοποίησης της κεραμικής σκόνης (π.χ. ξηρή συμπίεση, εξώθηση), χρειάζεται να γίνει συσσωμάτωση των κόκκων της σε μεγαλύτερους (ψευδόκοκκους), με κάποια τεχνική ανάδευσης ή συμπίεσης ή ξήρανσης διά ψεκασμού (spray drying) για να βελτιωθούν οι ρεολογικές της ιδιότητες της [1]. Σε περιπτώσεις υγρής χύτευσης ή spray drying πρέπει να προηγηθεί η δημιουργία αιωρήματος [1].

1.1.2.2. Μέθοδοι μορφοποίησης

Η μορφοποίηση των κεραμικών πραγματοποιείται με διάφορες μεθόδους, ανάλογα με την χρήση που πρόκειται να βρει το κεραμικό, το σχήμα του αλλά και τη χημική του σύσταση [1]. Γενικά οι μέθοδοι μορφοποίησης μπορούν να χωριστούν στις ξηρές, τις υγρές και τις ημι-υγρές / πλαστικές μεθόδους [1].

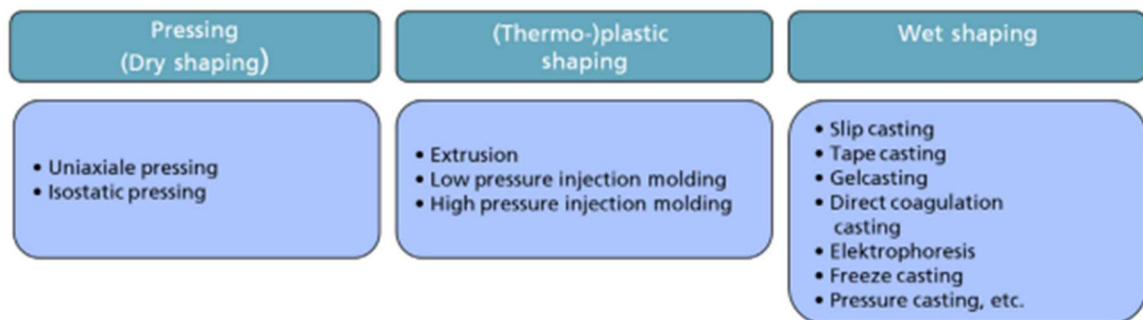
Στις ξηρές μεθόδους μορφοποίησης το υλικό βρίσκεται υπό μορφή σκόνης [1], [2], η οποία προηγουμένως έχει υποστεί ξήρανση δια ψεκασμού (spray drying) [1]. Χρησιμοποιούνται για την παραγωγή απλών και πολύπλοκων σχημάτων, για αντικείμενα μεγάλου μεγέθους [1], [2], ενώ υπάρχει η δυνατότητα κατεργασίας των μορφοποιημένων σχημάτων για να αποκτήσουν την τελική τους μορφή [1]. Στις ξηρές

μεθόδους ανήκουν η μονοαξονική και η ισοστατική συμπίεση εν ψυχρώ (uniaxial die pressing και cold isostatic pressing αντίστοιχα) [1], [2], ή εν θερμώ (hot isostatic pressing) [1].

Στις υγρές μεθόδους χρησιμοποιούνται υδατικά [1] ή μη υδατικά κεραμικά αιωρήματα [2]. Έχουν το πλεονέκτημα κατασκευής εξαρτημάτων πολύπλοκου σχήματος, όπως και οι ξηρές μέθοδοι μορφοποίησης [1], [2], ωστόσο όμως προκύπτουν προβλήματα (π.χ ρωγμές, συρρίκνωση κλπ.) κατά την ξήρανση ή την αφαίρεση συνδετικού υλικού, που ακολουθεί της μορφοποίησης [2]. Υγρή μέθοδος μορφοποίησης θεωρείται η υγρή χύτευση (slip casting) και η μέθοδος χύτευσης λεπτών ταινιών (tape casting) [1], [2]. Το slip casting εφαρμόζεται, όταν απαιτούνται αντικείμενα με λεπτά τοιχώματα και μη σταθερή διατομή, ενώ το tape casting για κεραμικά σχήματος ελάσματος [1].

Στην κατηγορία των ημι-υγρών/πλαστικών μεθόδων σαν κύρια φάση χρησιμοποιούνται πλαστικές μάζες, οι οποίες είναι μίγματα κεραμικής σκόνης, οργανικών πρόσθετων και μικρής ποσότητας νερού [1], [2]. Για την παραγωγή μικρών αντικειμένων, πολύπλοκου σχήματος χρησιμοποιείται η μέθοδος injection moulding [1], ενώ με εξώθηση (extrusion) παράγονται τούβλα και κεραμικοί σωλήνες [2].

Γενικότερα, ο αριθμός των μεθόδων μορφοποίησης είναι μεγάλος και σε αυτές συγκαταλέγονται επίσης οι τεχνικές χύτευσης γέλης, θιξοτροπικής χύτευσης, direct foaming, freeze casting και phase inversion κλπ [2], [7].



Κατηγοριοποίηση μεθόδων μορφοποίησης [7]

1.1.2.3. Έψηση

Η έψηση είναι το στάδιο στο οποίο το αρχικά αδύνατο μηχανικά υλικό, που έχει μόλις μορφοποιηθεί, μετατρέπεται σε ένα δυνατό και ανθεκτικό προϊόν. Συντελεί, δηλαδή, στη δημιουργία του τελικού προϊόντος και στη διαμόρφωση των τελικών ιδιοτήτων του

και συνοδεύεται από κάποια θεμελιώδη φαινόμενα, που είναι η ανακρυστάλλωση, η μεγέθυνση των κρυσταλλιτών και η πυροσυσσωμάτωση. [1]

1.1.2.3. Πυροσυσσωμάτωση

Η διαδικασία πυροσυσσωμάτωσης (sintering) λαμβάνει χώρα μέσω της ενδοσωματιδιακής διασύνδεσης κατά την έψηση μέσω διάφορων μηχανισμών μεταφοράς μάζας [1], [2], με ταυτόχρονη μεταβολή στο σχήμα και μέγεθος των πόρων [1]. Ο στόχος της πυροσυσσωμάτωσης είναι η εξάλειψη ή η ελαχιστοποίηση του πορώδους των κεραμικών, εκτός από περιπτώσεις εξαρτημάτων, όπως τα ικρίωματα ιστών και τα νανοπορώδη φίλτρα [2]. Έτσι, ένα πορώδες και χαλαρό συσσωμάτωμα μετατρέπεται σε ένα ισχυρό και συμπαγές σώμα [1]. Η πυκνότητα του υλικού στο αρχικό στάδιο είναι 50-60%, ενώ στο τελικό κυμαίνεται από 70-92% [1].

Η πυροσυσσωμάτωση εξαρτάται από παράγοντες, όπως η θερμοκρασία και ο θερμικός κύκλος της έψησης (χρόνος πυροσυσσωμάτωσης, ρυθμός θέρμανσης και ψύξης), η πίεση, η ατμόσφαιρα πυροσυσσωμάτωσης (ατμόσφαιρα κενού ή αζώτου, αέρα, αργού, υδρογόνου, υδρατμών), η πυκνότητα και η ποιότητα (μέγεθος κόκκων) της πρώτης ύλης, η προσθήκη διάφορων οργανικών ενώσεων [1], [2].

Οι τεχνικές πυροσυσσωμάτωσης χωρίζονται σε τεχνικές χωρίς εφαρμογή πίεσης (pressureless sintering) και σε τεχνικές με εφαρμογή πίεσης (pressure sintering) [2]. Στην πρώτη κατηγορία πραγματοποιείται θέρμανση του σχηματιζόμενου συμπαγούς αντικειμένου στα 2/3 της θερμοκρασίας τήξης του σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για κάποιο χρονικό διάστημα, ενώ στη δεύτερη κατηγορία λαμβάνει χώρα εφαρμογή θερμοκρασίας και πίεσης [2]. Η πυροσυσσωμάτωση υπό πίεση χρησιμοποιείται συνήθως στην κατασκευή κεραμικών εξαρτημάτων, που είναι δύσκολο να πυροσυσσωματωθούν χωρίς πίεση, όπως είναι τα κεραμικά χωρίς οξειδίο [2]. Σε αυτή την κατηγορία εντάσσεται η τεχνική hot pressing και η hot isostatic pressing [1], [2].

Πλέον, έχουν αναπτυχθεί και άλλες μη συμβατικές τεχνικές πυροσυσσωμάτωσης, όπως η πυροσυσσωμάτωση με μικροκύματα (microwave sintering), με υποβοήθηση πεδίου (field assisted sintering), με σπινθήρα πλάσματος (spark plasma sintering) κλπ [2].

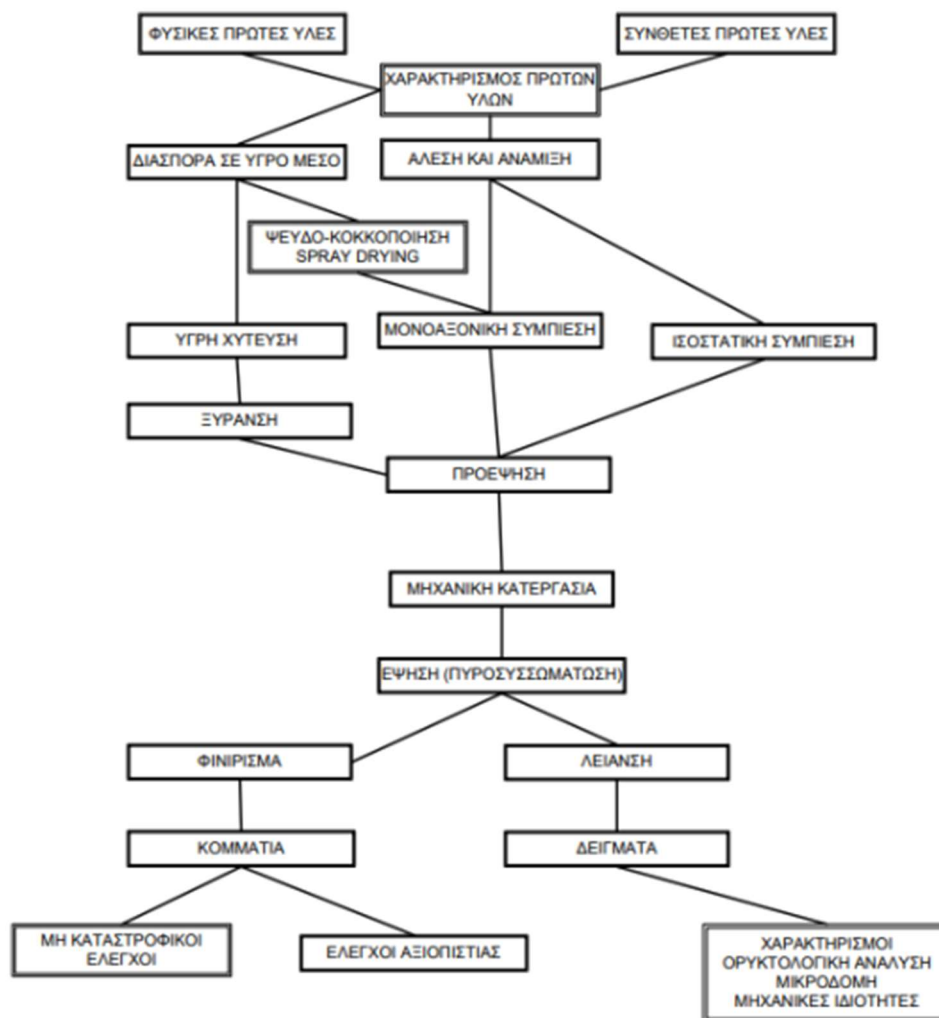
1.1.2.4. Φινίρισμα

Κατά το φινίρισμα τα κεραμικά υλικά υφίστανται μηχανική κατεργασία, μια ελεγχόμενη καταστροφή της επιφάνειάς τους, με στόχο την επίτευξη των επιθυμητών

διαστάσεων, μεγέθους, σχήματος και αντοχής [2]. Γενικά περιλαμβάνει κατασκευή τυφλού μέσω UDP (User Data Protocol), η οποία πραγματοποιείται με μηχανική κατεργασία με αριθμητικό έλεγχο ακριβείας με υπολογιστή (CNC) και στη συνέχεια πυροσυσσωμάτωση [2]. Επίσης, πραγματοποιούνται και άλλες διεργασίες όπως λείανση στίλβωση, τόνρισμα, λειοτρίβηση (milling) ή διάτρηση (drilling) [2].

1.1.2.5. Χαρακτηρισμός πυροσυσσωματωμένων προϊόντων

Ο χαρακτηρισμός των κεραμικών μετά την έψησή τους περιλαμβάνει χημικές και ορυκτολογικές αναλύσεις, έλεγχο μικροδομής (με SEM), μέτρηση των φυσικοχημικών (ποροσιμετρία Hg, N) και μηχανικών ιδιοτήτων τους (αντοχή σε κάμψη, σκληρομετρήσεις) [1].



Διάγραμμα 2: Γενικό διάγραμμα ροής της παραγωγικής διαδικασίας των κεραμικών που παρουσιάζει και πολλά επιμέρους στάδια ανάλογα με τη μέθοδο παραγωγής που ακολουθείται. [1]

1.2. Ζιρκονία

1.2.1. Εισαγωγή

Το διοξείδιο του ζιρκονίου ή αλλιώς ζιρκονία είναι ένα λευκό, κρυσταλλικό οξείδιο του ζιρκονίου [8]. Οι κύριες πηγές ZrO_2 είναι τα ορυκτά ζιρκόν (ZrO_2SiO_2), και μπαντελεΐτης (ZrO_2) [1], [8]. Η ζιρκονία περιέχει ίχνη από HfO_2 (~2%), Al_2O_3 (<0.5%), Fe_2O_3 (<0.1%) και TiO_2 (<0.1%) [1]. Επιπρόσθετα, περιέχει και ίχνη ουρανίου και θορίου με αποτέλεσμα να είναι ελαφρά ραδιενεργή [1].

Είναι αδιάλυτο στο νερό, αλλά μπορεί να διαλυθεί σε H_2SO_4 και HF [9]. Χαρακτηρίζεται από υψηλή αντοχή εφελκυσμού, μεγάλη σκληρότητα και δυσθραυστότητα, καλή συμπεριφορά στη φθορά και τη διάβρωση, χαμηλή θερμική αγωγιμότητα, υψηλή πυκνότητα και αντοχή σε λιωμένα μέταλλα και σε υψηλές θερμοκρασίες (ως και $2400^\circ C$) [1], [8].

Χάρη στην πυρίμαχη φύση της και τη σχετική χημική αδράνειά της, βρίσκει ευρεία εφαρμογή σε μεταλλουργικές και χημικές βιομηχανίες [1]. Η αντίσταση στη φθορά ευνοεί τη χρήση της σε λεπίδες ζιρκονίας, που χρησιμοποιούνται για την κοπή Kevlar, μαγνητικών ινών και φίλτρων τσιγάρων, ενώ η ιοντική αγωγιμότητα των κεραμικών ζιρκονίας τα καθιστά κατάλληλα ως στερεούς ηλεκτρολύτες σε κυψέλες καυσίμων και αισθητήρων οξυγόνου [10]. Οι παρόμοιες μηχανικές ιδιότητες με τους χάλυβες ήταν το κίνητρο για την ανάπτυξη βιοϋλικών ζιρκονίας [10].

Σύμφωνα με τους Garvie et al., η ζιρκονία θεωρείται ο χάλυβας των κεραμικών διότι παρουσιάζει διαφορετικές φάσεις ανάμεσα σε διάφορες θερμοκρασιακές περιοχές, μαρτενσιτικό μετασχηματισμό και μεταστασταθείς φάσεις (μετασταθή τετραγωνική). Η σταθεροποιημένη ζιρκονία και οι χάλυβες μοιράζονται επίσης ομοιότητες ως προς τους συντελεστές ελαστικότητας και τους συντελεστές θερμικής διαστολής [11].

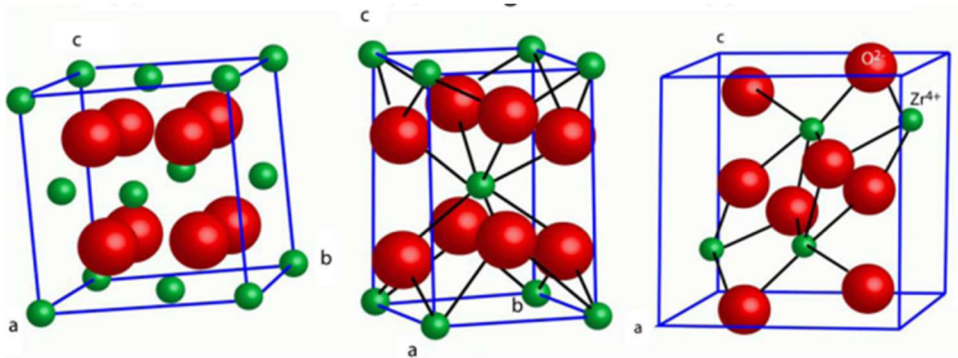
Πίνακας 2: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα και φυσικές ιδιότητες του καθαρού ZrO₂ [1]

Μονοκλινής προς τετραγωνική	1273-1473 °C	Πυκνότητα, gr/cm ³ :	
Τετραγωνική προς κυβική	2643 °C	Μονοκλ.	5.68
Κυβική προς τηγμένη ζirkονία	2953 °C	Τετραγων.	6.10
Σταθερές πλέγματος (μονοκλ.)		Συντελεστής θερμικής διαστολής, 10 ⁻⁶ /K :	
a	5.1454 Å	Μονοκλ.	7
b	5.2075 Å	Τετραγων.	12
c	5.3107 Å	Θερμότητα σχηματισμού, kJ/mol	-1096.73
β	99°14'	Σημείο βρασμού, K	4548
Σταθερές πλέγματος (τετραγων.)		Θερμική αγωγιμότητα, W/mK :	
a	3.64 Å	Στους 100°C	1.675
c	5.27 Å	Στους 1300°C	2.094
Σταθερές πλέγματος (κυβ.)		Σκληρότητα κατά Mohs	6.5
a	5.065 Å	Δείκτης διάθλασης	2.15

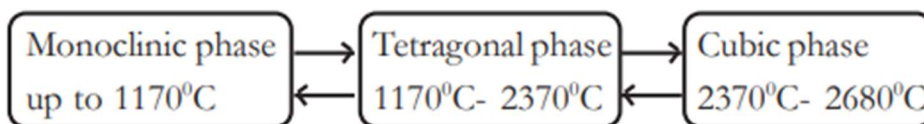
1.2.2. Κρυσταλλογραφία

Πολλές από τις ιδιότητες των κεραμικών ζirkονίας σχετίζονται με την κρυσταλλογραφία τους [12]. Η καθαρή ζirkονία κρυσταλλώνεται σε τρία κρυσταλλογραφικά συστήματα [8], [9], [10], [11]:

- ✓ μονοκλινές (m-phase) σε θερμοκρασία < 1170°C
- ✓ τετραγωνικό (t-phase) σε θερμοκρασία 1170°C-2370°C
- ✓ κυβικό (c-phase) σε θερμοκρασία >2370°C



Εικόνα 1: Κρυσταλλογραφικές φάσεις ζirkονίας: α) κυβική, τετραγωνική, γ) μονοκλινής [10]



Εικόνα 2: Διάγραμμα ροής μετασχηματισμού κρυσταλλογραφικών φάσεων [8]

Οι μετασχηματισμοί από c→t και t→m είναι μαρτενσιτικοί, καθώς πραγματοποιούνται χωρίς διάχυση, χωρίς θέρμανση (athermally) και περιλαμβάνοντας μεταβολή όγκου [9], [11].

Σημαντική είναι η μετάβαση από την τετραγωνική στη μονοκλινή φάση, καθώς κατά τη ψύξη, στη θερμοκρασία μετάβασης, της μονοκλινούς, λαμβάνει χώρα αύξηση όγκου ~3-5% [12], [1], [9], [11]. Η μεταβολή, αυτή του όγκου οδηγεί σε υπέρβαση των ελαστικών ορίων και των ορίων θραύσης ακόμα και σχετικά μικρών κόκκων ZrO_2 [12], [1], [9], [11], με αποτέλεσμα την πρόκληση ρωγμών στη μάζα του υλικού [1].

Για την αποφυγή ρωγματώσεων η τετραγωνική ή ακόμα και η κυβική δομή θα μπορούσε να διατηρηθεί σε μετασταθή κατάσταση (t^* και c^* αντίστοιχα) σε θερμοκρασία δωματίου με την προσθήκη διάφορων οξειδίων [9]. Οι μετασταθείς αυτές δομές, είναι ανάλογες με εκείνες στην καθαρή ζirkονία, περιέχοντας όμως ιόντα πρόσμιξης στις θέσεις Zr^{4+} και έχουν ένα κλάσμα κενών θέσεων οξυγόνου, για να διατηρηθεί η ουδετερότητα του φορτίου [11]. Τα σταθεροποιητικά οξείδια κατηγοριοποιούνται ανάλογα με το σθένος των κατιόντων και τη διαλυτότητά τους στο πλέγμα της ζirkονίας, όπως φαίνεται από τον πίνακα 3 [12], [8], [9], [10], [11]:

Πίνακας 3: Κατηγοριοποίηση σταθεροποιητικών οξειδίων

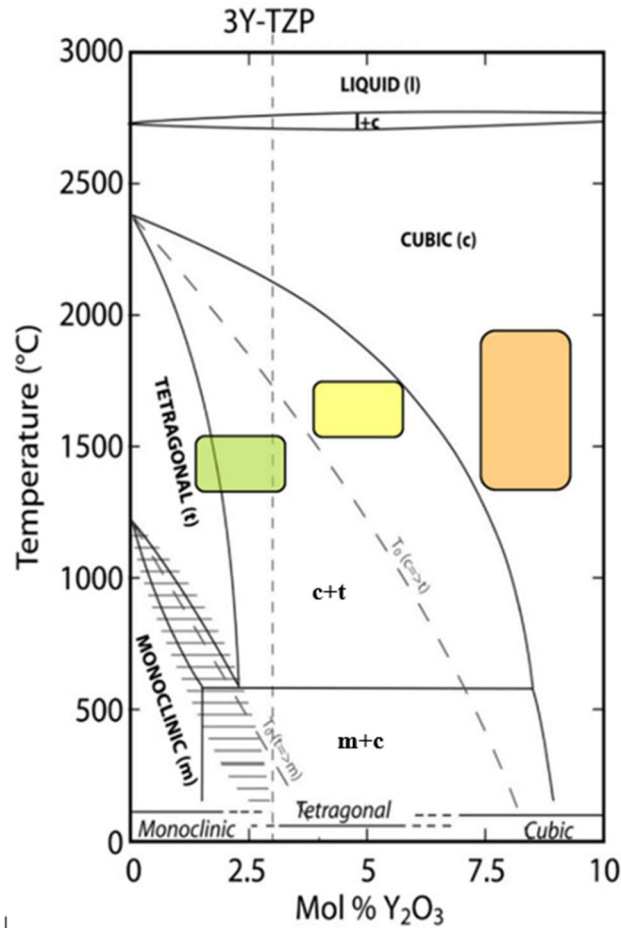
Σθένος κατιόντων	Διαλυτότητα	Είδος ζirkονίας
δισθενή (Mg^{2+} , Ca^{2+})	χαμηλή	PSZ
τρισθενή (Sc^{3+} , Y^{3+} , Ga^{3+} , Gd^{3+} , Fe^{3+} , La^{3+} , Yb^{3+})	ενδιάμεση	TZP ή PSZ
τετρασθενή (Ce^{4+} , Ti^{4+})	υψηλή	TZP

Στο παρακάτω σχήμα (διάγραμμα 3), για παράδειγμα, απεικονίζονται τα διαγράμματα φάσεων του συστήματος ZrO_2 - Y_2O_3 . Η μέγιστη διαλυτότητα του Y_2O_3 στο πλέγμα της ζirkονίας είναι 8% κατά mol. Συνεπώς προσθήκη Y_2O_3 [1]:

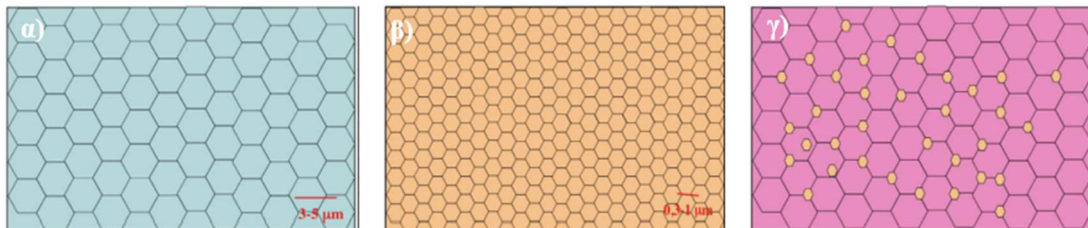
- ✓ > 8% mol σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, δίνει ζirkονία κυβικής δομής: πλήρως σταθεροποιημένη ζirkονία, η οποία χρησιμοποιείται κυρίως για την ιοντική αγωγιμότητά της σε ηλεκτρονικές εφαρμογές.
- ✓ 3-8% mol δίνει τη μερικώς σταθεροποιημένη ζirkονία. Η μικροδομή της χαρακτηρίζεται από τη συνύπαρξη και των τριών κρυσταλλικών δομών. Η PSZ έχει

χαμηλή θερμική αγωγιμότητα, αμετάβλητη με τη θερμοκρασία, και υψηλό συντελεστή θερμικής γραμμικής διαστολής.

- ✓ < 3% mol δίνει τετραγωνική πολυκρυσταλλική ζirkονία (TZP), λεπτόκοκκης δομής



Διάγραμμα 3: Διάγραμμα φάσεων του συστήματος $ZrO_2-Y_2O_3$ (α) Y-TZP (πράσινη περιοχή), Y-PSZ (κίτρινη περιοχή) και Y-FSZ (πορτοκαλί περιοχή) [8]



Εικόνα 3: Σχηματική «εξιδανικευμένη» αναπαράσταση των μικροδομών των κύριων τύπων κεραμικών και σύνθετων υλικών ζirkονίας. Μόνο τα TZP, PSZ και ZTA παρουσιάζουν σκλήρυνση μετασηματισμού φάσης. α) FSZ: (δηλαδή, με 8 mol% Y_2O_3), β) TZP: δηλαδή, με 3 mol % Y_2O_3 ή 12 mol% CeO_2), γ) ZTA [8]

Πίνακας 4: Μηχανικές Ιδιότητες TZP με Y₂O₃ [8]

Mechanical	SI/Metric
Density	6 gm/cc
Porosity	0%
Color	Ivory
Flexure strength	900 MPa
Elastic modulus	200 GPa
Hardness	1300 Kg/mm ²
Fracture toughness	13 MPa.m ^{1/2}
Maximum use temperature	1500 degree centigrade
Thermal	
Thermal conductivity	2 W/m degree kelvin
COTE	10.3 x 10 ⁻⁶ / degree centigrade

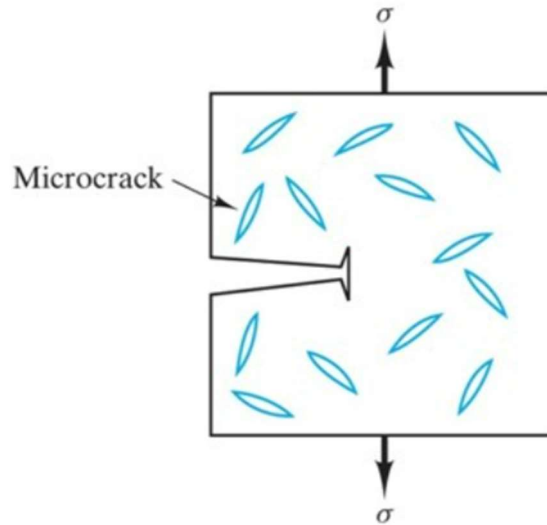
1.2.3. Μηχανισμοί ενίσχυσης ζirkονίας

1.2.3.1. Ενίσχυση με μετασχηματισμό φάσεων της κεραμικής ζirkονίας

Η σταθεροποίηση της ζirkονίας από το ύτριο έχει ως αποτέλεσμα, τη δημιουργία μετασταθών κόκκων τετραγωνικής κρυσταλλικής δομής [8]. Από τον Garvie et al., έγιναν αντιληπτές οι δυνατότητες της ζirkονίας για αύξηση της αντοχής και της δυσθραυστότητας των κεραμικών, μέσω του τετραγωνικού-μονοκλινούς μετασχηματισμού των μετασταθών κόκκων μέσω δύο διαφορετικών μηχανισμών, που περιγράφονται αναλυτικότερα παρακάτω [1], [8], [10].

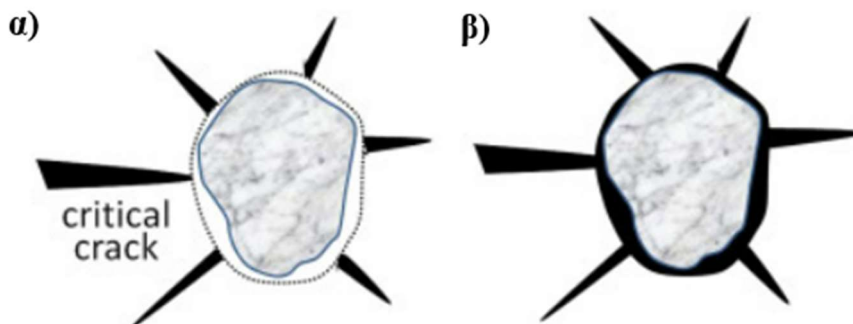
1.2.3.1.1. Ενίσχυση με εισαγωγή μικρορωγμών

Η εισαγωγή πολλών μικρορωγμών, κατά το στάδιο μορφοποίησης του κεραμικού, αποτελεί ένα τρόπο ενίσχυσης του υλικού (Microcrack Toughening) [1]. Το άκρο μίας μεγαλύτερης ρωγμής, που διαδίδεται διαμέσου του υλικού, αμβλύνεται όταν συναντήσει μία προϋπάρχουσα μικρορωγμή (Εικόνα 4). Συνεπώς, η τιμή της τάσης τοπικά ελαττώνεται και η διάδοση της ρωγμής σταματάει [1].



Εικόνα 4: Ενίσχυσης δυσθραυστότητας με εισαγωγή μικρορωγμών [1].

Το φαινόμενο αυτό ενισχύεται με την ενσωμάτωση της t^* σε μια κεραμική μήτρα κυβικής ZrO_2 ή Al_2O_3 [1], [13]. Ο αυθόρμητος μετασχηματισμός $t^* \rightarrow m$ κατά την ψύξη, περνώντας από τη θερμοκρασία μετασχηματισμού, έχει ως αποτέλεσμα μια μεγάλη αύξηση όγκου, που δεν μπορεί να αντιμετωπιστεί από ελαστικές παραμορφώσεις και κατά συνέπεια οδηγεί στην ανάπτυξη μικρορωγμών (Εικόνα 5) [1], [13]. Οι μικρορωγμές αυτές έχουν την ικανότητα να επεκτείνονται μέσα στο πεδίο των τάσεων μίας ήδη υπάρχουσας ρωγμής ή να εκτρέπουν την κύρια ρωγμή και έτσι απορροφούν ή σκεδάζουν την ενέργειά της, ενισχύοντας τη σκληρότητα ή/και την αντίσταση σε θερμικά σοκ [1], [13].

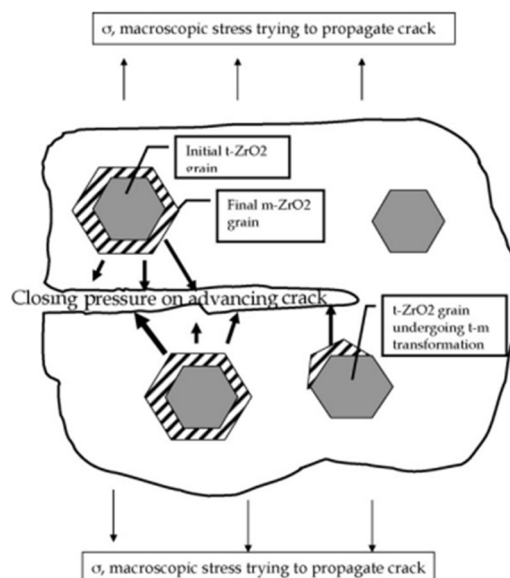


Εικόνα 5: Μικρορωγή γύρω από ένα μετασχηματιζόμενο σωματίδιο ZrO_2 : α) Η διαδιδόμενη ρωγή παρεκκλίνει μέσα στην κύρια μάζα του σωματιδίου και διακλαδίζεται, β) αυξάνοντας έτσι την αντίσταση σε θραύση [13].

Η μέγιστη σκληρότητα επιτυγχάνεται, όταν οι μικρορωγμές είναι αρκετά μικρές και μέγιστες σε αριθμό, έτσι ώστε να λαμβάνει χώρα εκτροπή της κρίσιμης ρωγμής, αλλά όχι η γειτονική σύνδεσή τους, αποτρέποντας έτσι την αύξηση του πραγματικού μήκους της ρωγμής [13].

1.2.3.1.2. Ενίσχυση με επιβολή τάσεων κατά το μετασχηματισμό

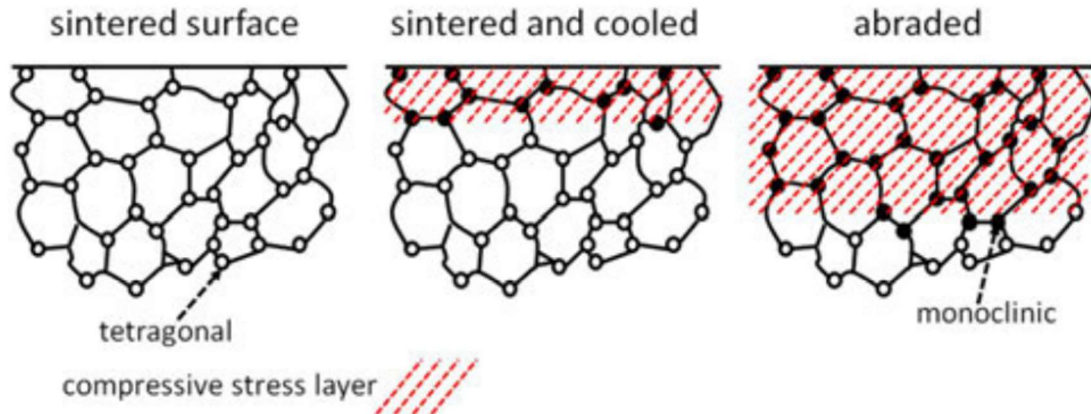
Σε μία μήτρα κυβικής ζιρκονίας, η οποία περιέχει εγκλείσματα κόκκων t^* , όταν δημιουργηθεί μία ρωγμή, το πεδίο των εφελκυστικών τάσεων κοντά σε αυτή, είναι δυνατό να προκαλέσει το μετασχηματισμό των κόκκων μετασταθούς τετραγωνικής ζιρκονίας σε κόκκους μονοκλινούς [1], [8], [10]. Αυτός ο μετασχηματισμός έχει ως αποτέλεσμα ογκομετρική διαστολή (>3%) των κόκκων, προκαλώντας έτσι θλιπτικές τάσεις στη γύρω περιοχή και ιδιαίτερα στην περιοχή μπροστά από την απόληξη της ρωγμής, με αποτέλεσμα, να λειτουργούν αντίθετα στο πεδίο τάσεων, που προάγει τη ρωγμή, κλείνοντας έτσι το άκρο της (Stress-Induced Transformation Toughening) [1], [8], [10]. Εάν τα τετραγωνικά σωματίδια είναι μικρότερα από ένα κρίσιμο μέγεθος δεν θα μετασχηματιστούν, ενώ αν είναι μεγαλύτερα από ένα άλλο δεύτερο κρίσιμο μέγεθος θα επέλθει αβίαστος μετασχηματισμός [1]. Οι τιμές των κρίσιμων αυτών μεγεθών εξαρτώνται από τους χωρικούς περιορισμούς του πλέγματος και τη σύσταση της ζιρκονίας [1].



Εικόνα 6: Ενίσχυση με επιβολή τάσεων κατά το μετασχηματισμό των μετασταθών σωματιδίων ZrO_2 στο ελαστικό πεδίο τάσεων μίας ρωγμής [9]

1.2.3.1.3. Επιφανειακά στρώματα συμπίεσης με επιβολή θλιπτικών τάσεων

Επιφανειακά στρώματα συμπίεσης (Compressive Surface Layers) αναπτύσσονται σε κεραμικά, που έχουν ως βάση τη ζirkονία διαμέσου της ενίσχυσης με μετασχηματισμό, ο οποίος μπορεί να προκύψει εύκολα από την απουσία υδροστατικών περιορισμών κοντά στην ελεύθερη επιφάνεια, όπως φαίνεται στην εικόνα 7 [1], [13].



Εικόνα 7: Τομές ελεύθερης επιφάνειας: α) στη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης, β) Κατά την ψύξη, οπότε τα σωματίδια ZrO_2 κοντά στην επιφάνεια μετασχηματίζονται, λόγω μειωμένων περιορισμών, αναπτύσσοντας ένα θλιπτικό επιφανειακό στρώμα στη μήτρα, γ) μετά από τριβή ή μηχανική κατεργασία, οπότε το πάχος αυτού του στρώματος υπό πίεση μπορεί να αυξηθεί [13].

Σημαντική αύξηση στην αντοχή θραύσης μπορεί να επιτευχθεί με τη δημιουργία θλιπτικών επιφανειακών τάσεων [1], [13]. Το μέγεθός τους, μπορεί να αυξηθεί σημαντικά με λείανση, που δημιουργεί εσωτερικές τάσεις, ευνοώντας τον τετραγωνικό-μονοκλινικό μετασχηματισμό [1], [13], σε βάθη 100 mm, κάτω από τη μηχανικά επεξεργασμένη επιφάνεια [13].

Το μέγεθος της αύξησης της αντοχής εξαρτάται από την ένταση της λείανσης, ενώ το βέλτιστο αποτέλεσμα επιτυγχάνεται, όταν το βάθος της ζώνης μετασχηματισμού είναι μεγαλύτερο από το μέγεθος της κρίσιμης ρωγμής, αλλά μικρότερο από την εγκάρσια διατομή του κεραμικού [1], [13].

1.2.4. Δημιουργία ενισχυμένων κεραμικών ζirkονίας

1.2.4.1. Μίγματα κεραμικών οξειδίων

Η αξιοποίηση της σκλήρυνσης με μετασχηματισμό φάσης είναι επίσης δυνατή σε σύνθετα υλικά που περιέχουν σωματίδια μετασταθούς τετραγωνικής φάσης ζirkονίας σε μήτρα άλλων κεραμικών που δεν μετασχηματίζονται (Zirconia dispersed ceramics)

[12], [8]. Το μέγεθος των σωματιδίων ζirkονίας πρέπει να κυμαίνεται σε ένα εύρος τιμών [12], [11], όπου η υψηλότερη είναι το μέγεθος για αυθόρμητο μετασχηματισμό προς τη μονοκλινή δομή, κατά τη διάρκεια της ψύξης και η μικρότερη είναι το μέγεθος, κάτω από το οποίο δεν είναι εφικτή η μετατροπή τους [12].

Η πιο χρησιμοποιούμενη μη μετασχηματιζόμενη μήτρα είναι η Al_2O_3 [12], [1], αλλά μπορούν να χρησιμοποιηθούν και πλέγματα όπως του μουλλίτη [1], [11], του σπινέλιου [1], του καρβιδίου του πυριτίου [1], καθώς, επίσης, και τα υλικά PSZ, όπου η μη μετασχηματιζόμενη μήτρα είναι κατασκευασμένη από κυβική ζirkονία [12], [1]. Σε τέτοια σύνθετα υλικά, τα σωματίδια ζirkονίας πρέπει να σταθεροποιηθούν στην τετραγωνική φάση στην θερμοκρασία δωματίου, με τη χρήση, ενδεχομένως, κάποιου σταθεροποιητικού οξειδίου [11]. Μια άλλη προσέγγιση είναι η μη μετασχηματιζόμενη μήτρα να σταθεροποιήσει τα καθαρά σωματίδια ζirkονίας [12].

1.2.4.2. Μερικώς σταθεροποιημένη ζirkονία

Η μερικώς σταθεροποιημένη ζirkονία (Partially stabilized zirconia) είναι «μίγμα» σταθεροποιημένης κυβικής ζirkονίας και νανομετρικών κατακρημνισμάτων μετασταθούς τετραγωνικής ή και μονοκλινούς ζirkονίας, τα οποία είναι πλήρως συνεκτικά με το κυβικό πλέγμα [12], [1], [11]. Η κυβική δομή παρεμποδίζει τον πλήρη μαρτενσιτικό μετασχηματισμό της τετραγωνικής σε μονοκλινή ζirkονία και η υφιστάμενη ελαστική παραμόρφωση αντισταθμίζει την αύξηση όγκου λόγω του μετασχηματισμού [1].

Η μερική σταθεροποίηση επιτυγχάνεται με την προσθήκη σταθεροποιητικών οξειδίων (CaO , MgO , Y_2O_3 κλπ) [12], [1], [11], σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις από αυτές, που απαιτούνται για την πλήρη σταθεροποίηση της κυβικής ζirkονίας μετά από ανόπτηση ή πυροσυσσωμάτωση της κυβικής φάσης ($>1850^\circ C$) [1], [11]. Η μεταστάθεια της τετραγωνικής φάσης και σε αυτά τα κεραμικά, διατηρείται όταν το μέγεθος των κόκκων κυμαίνεται σε ένα επιτρεπόμενο εύρος τιμών [11].

1.2.4.3. Τετραγωνική πολυκρυσταλλική ζirkονία

Η τετραγωνική πολυκρυσταλλική ζirkονία (Tetragonal zirconia polycrystals) συχνά θεωρείται ως μονόλιθος της μετασταθούς τετραγωνικής φάσης [12], [11], παρόλο που το διάγραμμα φάσης και οι συνθήκες πυροσυσσωμάτωσης για το Y-TZP, υποδεικνύουν ότι συνήθως υπάρχει και μία δευτερεύουσα κυβική φάση [12]. Τα πιο

μελετημένα κεραμικά TZP, είναι αυτά που έχουν σταθεροποιηθεί με ύττρια ή δημητρία [12].

Οι ιδιότητες των κεραμικών TZP καθορίζονται από το μέγεθος των κόκκων, το οποίο καθορίζει τη θερμοκρασία έναρξης (M_s) και την ευκολία του μαρτενσιτικού μετασχηματισμού $t^* \rightarrow m$ [11]. Πάνω από τη θερμοκρασία M_s , αποφεύγοντας, όμως, τον αυθόρμητο μετασχηματισμό, κυριαρχεί η t^* , με αποτέλεσμα την αύξηση της σκληρότητας του υλικού [11]. Η μείωση της σκληρότητας, προκαλείται με μείωση του μεγέθους των κόκκων, ίσως λόγω της υπερβολικής σταθεροποίησής τους, εξαλείφοντας τον μετασχηματισμό $t^* \rightarrow m$ [11].

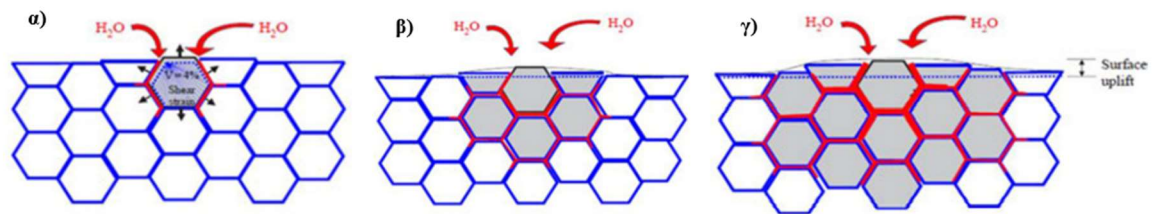
Πίνακας 5: Κεραμικά ζirkονίας ενισχυμένα με μετασχηματισμό φάσης και παραδείγματα στην οδοντιατρική [11]

1. Zirconia (dispersed phase) toughened ceramics; e.g., ZTA (alumina), ZTM (mullite)
 - Dental example:
In-Ceram zirconia (Vita Zahnfabrik)
2. Partially stabilized zirconia (PSZ; e.g. Ca-PSZ, Mg-PSZ, Y-PSZ)
 - Lenticular (lens shaped) tetragonal precipitates in a cubic matrix
 - Dental example:
Denzir-M (Dentronic AB)
3. Tetragonal zirconia polycrystals (TZP; e.g. Y-TZP, Ce-TZP)
 - Nominally 98% tetragonal, fine grain size
 - Dental examples:
DC Zirkon (DCS Precident, Schreuder & Co)
Cercon (Dentsply Prosthetics)
Lava (3M ESPE)
In-Ceram YZ (Vita Zahnfabrik)

1.2.5. Γήρανση Ζirkονίας

Οι μηχανικές ιδιότητες της ζirkονίας σχετίζονται με τη τετραγωνική λεπτόκοκκη, μετασταθή μικροδομή της (TZP) [10]. Η ικανότητα σκλήρυνσης της ζirkονίας μέσω του τετραγωνικού-μονοκλινούς μετασχηματισμού έχει θετικά αποτελέσματα στην αύξηση της αντοχής και της σκληρότητας και στη μείωση της ευθραυστότητας [11]. Έχει, ωστόσο, αρνητικό αντίκτυπο, εάν λάβει χώρα αυθόρμητα στην επιφάνεια [10], [11], [13] παρουσία νερού σε θερμοκρασία 150-400°C [13]. Το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό ως γήρανση ή υποβάθμιση χαμηλής θερμοκρασίας (low temperature degradation) [8], [10], [11], [13]. Η γήρανση της ζirkονίας ξεκινά από την επιφάνεια του υλικού και προχωρά προς το εσωτερικό της [10], [11]. Ο μετασχηματισμός ενός κόκκου, που συνοδεύεται από αύξηση όγκου, προκαλεί πιέσεις στους γειτονικούς κόκκους, δημιουργώντας εν τέλει ρωγμές [10], [11], [14]. Η διείσδυση του νερού,

επιδεινώνει τη διαδικασία της γήρανσης, επεκτείνοντας το μετασχηματισμό [10], [11], [14]. Εκτός από τη δημιουργία μικρορωγμών, η ανάπτυξη της ζώνης μετασχηματισμού έχει ως αποτέλεσμα την απομάκρυνση κόκκων του υλικού και την αύξηση της τραχύτητας της επιφάνειας [11], [13]. Η ύπαρξη μεγάλων κόκκων και κυβικής φάσης, η ποσότητα των σταθεροποιητικών οξειδίων και η παρουσία υπολειπόμενων τάσεων στα σημεία του υλικού, που εκτίθενται στο νερό είναι μερικοί παράγοντες, που ενδεχομένως, μπορούν να προκαλέσουν την υποβάθμιση χαμηλής θερμοκρασίας [12], [11]. Καθώς το φαινόμενο της γήρανσης συνδέεται άμεσα με τις κενές θέσεις οξυγόνου, που δημιουργούνται με την προσθήκη σταθεροποιητικών οξειδίων, το CeO_2 , λόγω του Ce^{4+} , προσδίδει εξαιρετική αντοχή στη γήρανση [13].



Εικόνα 8: α) Πυρήνωση σε ένα συγκεκριμένο κόκκο στην επιφάνεια, που οδηγεί σε μικρορωγμές και πιέσεις στους γειτονικούς κόκκους, β) Ανάπτυξη της ζώνης μετασχηματισμού, που οδηγεί σε μικρορωγμές και τραχύτητα της επιφάνειας, γ) Μετασχηματισμένοι κόκκοι (γκρι). Η κόκκινη γραμμή αντιπροσωπεύει τη διείσδυση του νερού λόγω μικρορωγμών γύρω από τους μετασχηματισμένους κόκκους. [8], [13], [14]

Ο μηχανισμός και η επίδρασή της στις οδοντιατρικές αποκαταστάσεις, δεν έχουν μελετηθεί εκτενώς, υπάρχουν ωστόσο ενδείξεις ότι συγκεκριμένες επεξεργασίες ή τροποποιήσεις της επιφάνειας, προάγουν τη γήρανση της οδοντιατρικής ζirkονίας [12].

1.3. Κολλοειδή συστήματα

Τα κολλοειδή συστήματα αποτελούνται από μία ή περισσότερες διεσπαρμένες φάσεις σε ένα συνεχές μέσο. Σε ένα κολλοειδές διάλυμα, τα υπό διασπορά σωματίδια έχουν μέγεθος της τάξης του 1-100 nm, ενώ οι διεσπαρμένες φάσεις μπορεί να έχουν στερεά, υγρή ή αέρια μορφή. Στην κατεργασία κεραμικών, είναι απαραίτητο να διατηρηθεί ένα υψηλό επίπεδο διασποράς σε όλα τα στάδια επεξεργασίας προκειμένου να αποφευχθούν ελαττώματα, που θα παραμείνουν στην τελική μικροδομή, μειώνοντας, εν τέλει, τις ιδιότητες του πυροσυσσωματωμένου υλικού. [15]

Ένα κεραμικό αιώρημα, πρέπει να πληροί ορισμένες απαιτήσεις για να είναι εκτυπώσιμο. Οι κυριότερες ιδιότητες που πρέπει να εξετάζονται, επομένως, είναι οι ακόλουθες:

1.3.1. Χαρακτηριστικά αιωρημάτων

1.3.1.1. Σταθεροποίηση/Διασπορά κολλοειδών (Colloidal stability)

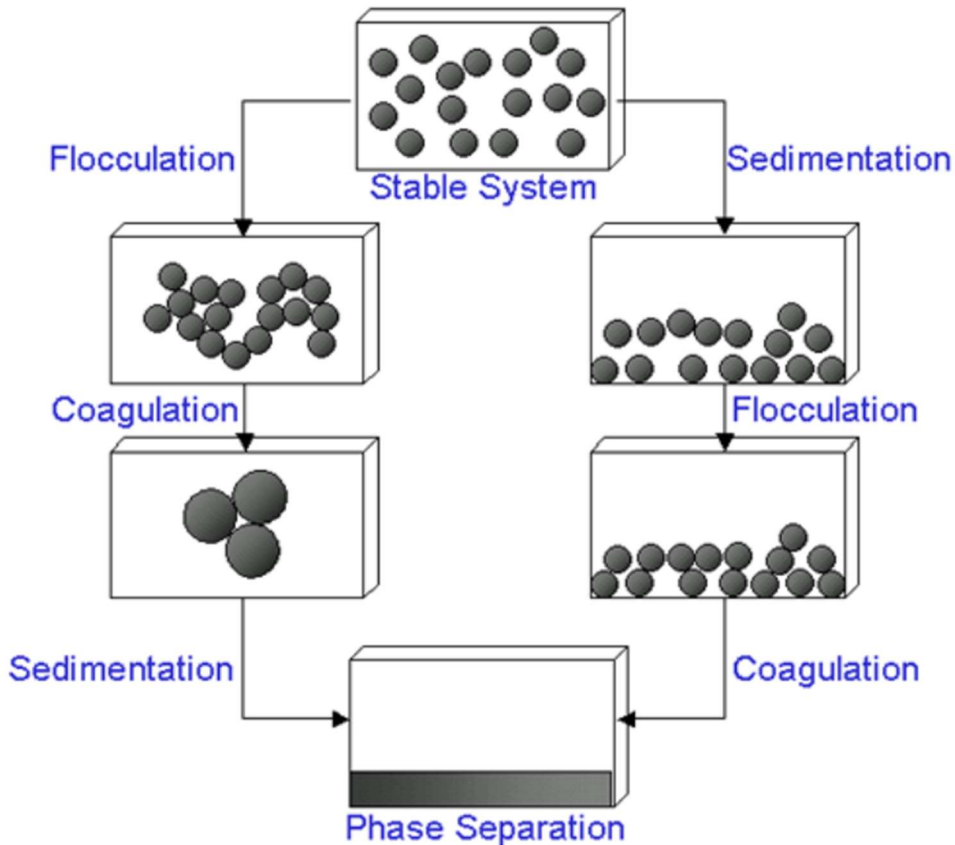
1.3.1.1.1. Δημιουργία ιζήματος

Όταν ένα αιώρημα παραμένει αδιατάρακτο για μεγάλο χρονικό διάστημα, τα αιωρούμενα σωματίδια συσσωματώνονται και καθιζάνουν [16].

Τα αποκροκιδωμένα (deflocculated) αιωρήματα χαρακτηρίζονται από ομοιόμορφα διεσπαρμένα σωματίδια, τα οποία καθιζάνουν αργά ως μικρά, μεμονωμένα σωματίδια, ενώ το υπερκείμενο στρώμα παραμένει θολό. Αυτή η καθίζηση οδηγεί σε ένα ίζημα χαμηλού όγκου και υψηλής πυκνότητας (caking), που μπορεί να είναι δύσκολο ή αδύνατο να επαναδιασπαρεί [16].

Όταν τα σωματίδια σχηματίζουν χαλαρά συσσωματώματα, το αιώρημα είναι κροκιδωμένο (flocculated) [16]. Σε αυτή την περίπτωση, τα σωματίδια καθιζάνουν γρήγορα και σχηματίζουν ένα μεγάλο όγκου και χαμηλής πυκνότητας ίζημα, που διασπείρεται εύκολα [16]. Τα συσσωματώματα, κροκιδώνονται στα αρχικά στάδια σχηματισμού τους [17]. Εάν γίνουν πιο πυκνά, τότε υφίστανται πήξη (coagulation) [16]. Συνήθως, η πήξη είναι ένα μη αναστρέψιμο φαινόμενο, σε αντίθεση με την κροκίδωση [17].

Τα συσσωματώματα διαχωρίζονται είτε με καθίζηση (εάν είναι πιο πυκνά από το μέσο (medium)), είτε με creaming (εάν είναι λιγότερο πυκνά από το μέσο) [17].



Εικόνα 9: Σχηματικό διάγραμμα απεικόνισης των μηχανισμών, εξαιτίας των οποίων καταστρέφεται η σταθερότητα μιας κolloειδούς διασποράς [17]

1.3.1.1.1. Δυνάμεις μεταξύ των σωματιδίων

Για τη διατήρηση της διασποράς των σωματιδίων, είναι βασικό να εμποδίζεται η συσσωμάτωση και η καθίζησή τους [18]. Ωστόσο, αναπτύσσονται συχνά ελκτικές δυνάμεις, που ευνοούν την αποσταθεροποίηση του συστήματος, όπως οι δυνάμεις van der Waals, οι οποίες δρουν σαν ηλεκτρικά δίπολα θετικά και αρνητικά φορτισμένα [18], [15]. Για τη διατήρηση των σωματιδίων σε αιώρηση θα πρέπει να υπερισχύσουν οι δυνάμεις απωστικής φύσεως, όπως οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις (electrostatic interactions), και οι στεरिकές δυνάμεις (steric interactions) [18], [15], [17].

1.3.1.1.2. Μηχανισμοί σταθεροποίησης

Η κolloειδής διασπορά μπορεί να επιτευχθεί μέσω τριών μηχανισμών: του ηλεκτροστατικού, του στερεοχημικού και του ηλεκτροστερικού μηχανισμού σταθεροποίησης (Εικόνα 10) [18], [19], [20].

Ηλεκτροστατικός μηχανισμός σταθεροποίησης

Κατά τον ηλεκτροστατικό μηχανισμό σταθεροποίησης προκαλείται η επίδραση των ηλεκτροστατικών δυνάμεων [18]. Η προσρόφηση διασπορέων στην επιφάνεια των σωματιδίων έχει ως αποτέλεσμα την ομώνυμη φόρτισή τους [18], [19], [21], η οποία μπορεί να είναι θετική ή αρνητική ανάλογα με το pH του αιωρήματος [19]. Γύρω από την επιφάνεια των σωματιδίων μπορεί να αναπτυχθεί μια ηλεκτρική διπλοστιβάδα (EDL) [18], [19], ενώ η ηλεκτροστατική σταθεροποίηση των κολλοειδών σωματιδίων περιγράφεται επιτυχώς από τη θεωρία DLVO [18], [19], [21].

Η σταθεροποίηση, ωστόσο, μέσω ηλεκτροστατικών δυνάμεων από μόνη της μπορεί να είναι ανεπαρκής για την επίτευξη μιας σταθερής διασποράς [20].

Ο ηλεκτροστατικός μηχανισμός τις περισσότερες φορές λαμβάνει χώρα σε υδατικά μέσα [18], [20]. Το απωστικό ηλεκτρικό δυναμικό μειώνεται εκθετικά με την απόσταση μεταξύ των σωματιδίων και είναι ανάλογο της διηλεκτρικής σταθεράς του μέσου διασποράς [20]. Το νερό έχει υψηλότερη διηλεκτρική σταθερά σε σχέση με τους μη πολικούς διαλύτες [20].

Στερεοχημικός μηχανισμός σταθεροποίησης

Ο στερεοχημικός μηχανισμός ενεργοποιείται, μέσω των στερικών απωστικών δυνάμεων [18], εξαιτίας της προσρόφησης των διασπορέων στην επιφάνεια των σωματιδίων και της δημιουργίας προστατευτικού καλύμματος, το οποίο εμποδίζει τη συσσωμάτωση των σωματιδίων [20], [16], [18], [19], [21].

Ορισμένες από τις προϋποθέσεις για μία καλή στερική διασπορά είναι η πλήρης κάλυψη των σωματιδίων από το στερικό φράγμα, το επαρκές πάχος προσροφημένου στρώματος και η υψηλή συγγένεια του πολυμερούς με τα κεραμικά σωματίδια και το μέσο διασποράς [20]. Λόγω της υδρόφιλης επιφάνειας των κεραμικών σωματιδίων, τα σταθεροποιητικά υλικά πρέπει να έχουν μια υδρόφιλη ομάδα αγκύρωσης (anchor group), που αλληλεπιδρά με την επιφάνεια των σωματιδίων και μια υδρόφοβη αλυσίδα ευδιάλυτη στο υγρό μέσο [20].

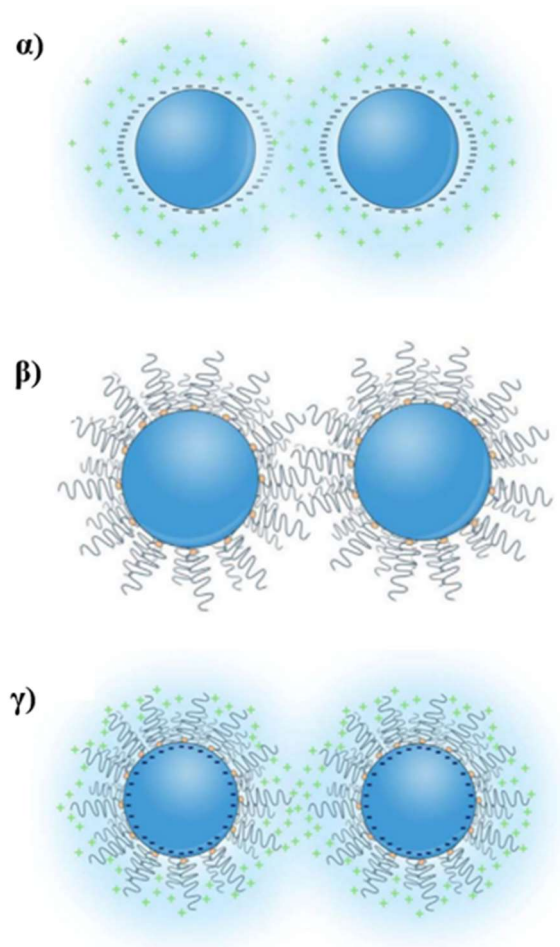
Σε αντίθεση με τον ηλεκτροστατικό μηχανισμό, ο στερεοχημικός είναι εφαρμόσιμος τόσο σε υδατικά, όσο και σε μη υδατικά αιωρήματα [20], [16], διευκολύνει τη διασπορά υψηλότερου ποσοστού στερεών σωματιδίων και έχει τη ικανότητα να

σταθεροποιεί διαφορετικά σωματίδια στο ίδιο μέσο διασποράς [21]. Δεν χαρακτηρίζεται από πρωτεύον ελάχιστο, επομένως, επιτρέπεται η εύκολη επαναδιασπορά των συσσωματωμάτων [20], [21]. Επίσης, είναι αποτελεσματικός σε ενδιάμεσες τιμές pH, ενώ ο ηλεκτροστατικός σε ακραίες [20].

Ηλεκτροστερικός μηχανισμός σταθεροποίησης

Κατά το συγκεκριμένο μηχανισμό δρουν τόσο οι ηλεκτροστατικές, όσο και οι στερικές απωστικές δυνάμεις [19]. Η χρήση φορτισμένων πολυμερών, όπως οι πολυηλεκτρολύτες, που χρησιμοποιούνται, προάγουν ένα στερικό φράγμα και ένα ηλεκτροστατικό δυναμικό [19], [20], [21].

Η απορρόφηση του πολυηλεκτρολύτη εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις χημικές ιδιότητες της επιφάνειας και το μέσο διασποράς [19].



Εικόνα 10: Σχηματική απεικόνιση: α) ηλεκτροστατικού, β) στερεοχημικού και γ) ηλεκτροστερικού μηχανισμού σταθεροποίησης [21]

1.3.1.1.1.2.1. Διασπορείς

Οι διασπορείς είναι επιφανειοδραστικές ουσίες (sufractants), που προστίθενται σε ένα αιώρημα, για να βελτιωθεί η διασπορά των σωματιδίων και να αποτραπεί η καθίζηση ή η συσσωμάτωσή τους [18]. Διαβρέχουν τις οξειδωμένες επιφάνειες των σωματιδίων, υπερνικώντας τις ελκτικές δυνάμεις και μεταβάλλουν τις επιφανειακές ιδιότητες, ώστε να υπερισχύουν οι απωστικές δυνάμεις και να μην δημιουργούνται συσσωματώματα [1].

Η κατηγοριοποίησή τους γίνεται ανάλογα με το μηχανισμό σταθεροποίησης τον οποίο χρησιμοποιούν [1]. Υπάρχουν, επομένως, διασπορείς, που δρουν με βάση το ηλεκτροστατικό μηχανισμό και είναι μόρια, που αποτελούνται από μία υδρογονανθρακική αλυσίδα (υδρόφοβη κεφαλή) και ένα πολικό ιονικό τμήμα (υδρόφιλη ουρά) [1]. Συνήθη υδρόφιλα τμήματα είναι τα $-OH$, $-COOH$, $-SO_3^-$, $-OSO_3^-$, $-NH_2$, NH_4^+ κλπ. Ειδικότερα, μπορούν να χωριστούν σε μη ιονικούς, ανιονικούς, κατιονικούς και επαμφοτερίζοντες ανάλογα με τη φύση της υδρόφιλης ουράς [18], [1]. Σχετικά με τον στερεοχημικό μηχανισμό, συναντάται συχνά σε οργανικούς διαλύτες και γι' αυτό στερεοχημικοί διασπορείς είναι όλοι οι μη υδατικοί, ενώ οι πολυηλεκτρολύτες, δρουν βάσει του ηλεκτροστερεοχημικού μηχανισμού [1].

Η αξιολόγηση ενός διασπορέα γίνεται με βάση [1]:

- ✓ Την ικανότητα διάλυσής του στο σύστημα συνδέτη-διαλύτη
- ✓ Το ποσοστό προσρόφησής του, πάνω στην επιφάνεια των σωματιδίων, το οποίο πρέπει να είναι μέγιστο και καθορίζεται ανάλογα με το είδος του διασπορέα (κατιονικός, ανιονικός και μη ιονικός).
- ✓ Την ικανότητα μείωσης του ιζώδους σε υψηλές περιεκτικότητες στερεών
- ✓ Την εξασφάλιση ελάχιστων ποσοστών καταβύθισης
- ✓ Τη συμβατότητα διασπορέα και συνδέτη

Πίνακας 6: Παραδείγματα διασπορέων, που χρησιμοποιούνται στις μεθόδους τρισδιάστατης εκτύπωσης κεραμικών υλικών, βασιζόμενες στον φωτοπολυμερισμό [20]

Διασπορείς

Ammonium polyacrylate	Polyelectrolyte	TOPO Not specified (BYK-Chemie)	Triocetylphosphine oxide Alkylamine dispersant
Polyvinylpyrrolidone K15	Steric dispersant used in aqueous suspensions	Not specified (BYK-Chemie)	High molecular copolymer
Oleic acid	Unsaturated carboxylic acid (18 carbons)	Not specified (BYK-Chemie)	A type of copolymer containing a phosphoric acid group
Sebacic acid	Short-chain dicarboxylic acid (10 carbons)	ANTI-TERRA-U 100 (BYK-Chemie)	Salt of unsaturated polyamine amides and low-molecular acidic polyesters
KH560	Silane Coupling 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane	BYK-w 969 (BYK-Chemie)	A solution of a hydroxy-functional alkylammonium salt of an acidic copolymer
MAEP	monoalcohol ethoxylate phosphate		A mixture of 2-phenoxyethanol and alcohol ammonia salt of an acidic polyester
DisperBYK (BYK-Chemie)	A solution of an alkylammonium salt of a low-molecular-weight polycarboxylic acid polymer	Hypermer KD-1 (Croda)	polyester/polyamine condensation polymer with a cationic head group
DisperBYK-103 (BYK-Chemie)	A solution of a copolymer with filler affinic groups	KOS110 (Guangzhou Kangoushuang Trade)	Copolymer dispersant containing a carboxylic acid group
DisperBYK-111 (BYK-Chemie)	Copolymer with an acid group (also used combined with reactive acrylate silane couplings)	Solsperse 41000 (Lubrizol)	100% active polymeric dispersant compatible with UV-curable systems
DisperBYK-142 (BYK-Chemie)	A solution of a phosphoric ester salt of a high molecular weight copolymer with pigment-affinic groups (Particularly suitable for stabilizing pigments in epoxy resins)	Triton X-100 (Sigma-Aldrich)	Octylphenol Ethoxylate is a non-ionic surfactant with a hydrophilic polyethylene oxide chain and an aromatic hydrocarbon hydrophobic group.
DisperBYK-180 (BYK-Chemie)	Alkylol ammonium salt of a copolymer with acidic groups	Variquac CC 42 NS (Evonik)	Polypropoxy quaternary ammonium chloride.
DisperBYK-2001 (BYK-Chemie)	A solution of a structured acrylate copolymer with pigment-affinic groups (electrosteric mechanism)		

1.3.1.1.2. Θεωρία DLVO

Η θεωρία Derjaguin Landau Verwey Overbeek (DLVO) χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη σταθερότητα των φορτισμένων σωματιδίων σε έναν πολικό διαλύτη [18]. Στη θεωρία DLVO, οι δύο καθοριστικές δυνάμεις για τη σταθερότητα ενός κolloειδούς συστήματος, που αναπτύσσονται μεταξύ των σωματιδίων, είναι οι δυνάμεις van der Waals και οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις Coulomb [18], [22].

Στην ιδανική περίπτωση σφαιρικών σωματιδίων:

- ✓ Η ηλεκτροστατική δύναμη $V_{el}(H)/V_R$, μεταξύ των σφαιρικών σωματιδίων δίνεται από την εξίσωση [22], [23]:

$$V_{el}(H) = 2\pi a \epsilon_r \epsilon_0 \psi_{eff}^2 e^{-\kappa H} = \frac{64\pi a n \kappa T \gamma^2}{\kappa^2} e^{-\kappa H} \quad (1)$$

¹ ($\gamma = \tanh(z_e \psi_0 / kT)$, κ =παράμετρος Debye-Hückel, H =απόσταση μεταξύ των επιφανειών των σφαιρικών σωματιδίων, a = ακτίνα των σφαιρικών σωματιδίων, ψ_0 = μη διαταραγμένο δυναμικό επιφάνειας)

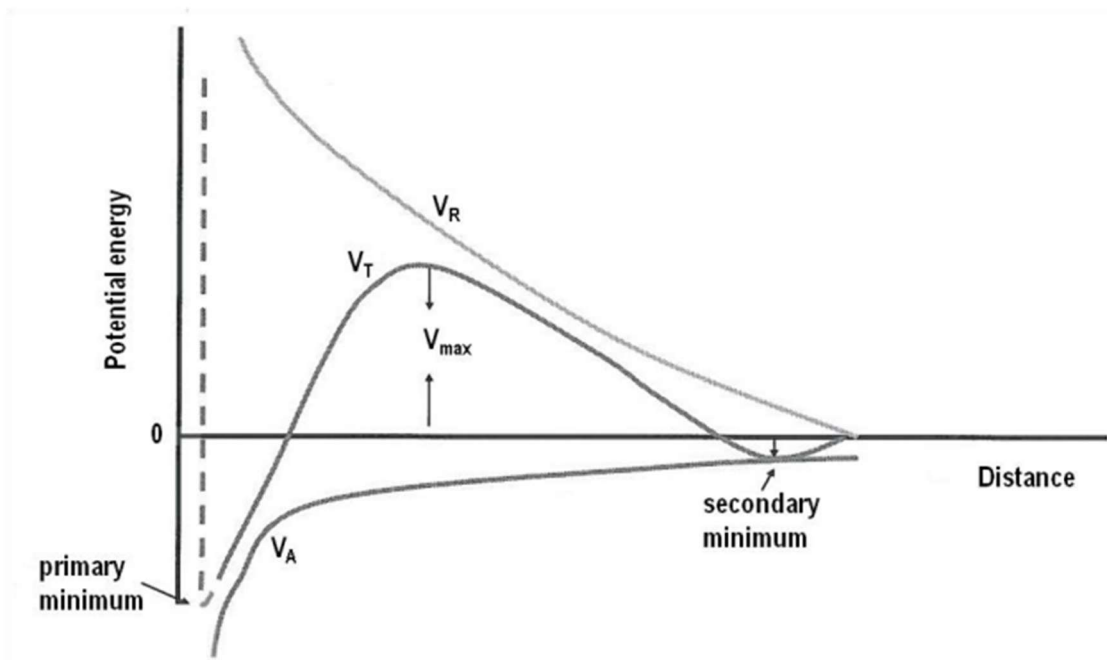
- ✓ Η δύναμη van der Waals $V_{vdW}(H)/V_A$, μεταξύ των σφαιρικών δίνεται από την εξίσωση [22], [23]:

$$V_{vdW}(H) = -\frac{Aa}{12H} \quad (2)$$

- ✓ Ένα διάλυμα έχει τη τάση να κροκιδώνεται ή όχι ανάλογα με τη συνολική δυναμική ενέργεια των αλληλεπιδράσεων $V(t)$, η οποία είναι συνάρτηση της απόστασης μεταξύ των σωματιδίων και είναι το άθροισμα της ηλεκτροστατικής ενέργειας $V_{el}(H)$ και της δύναμης van der Waals $V_{vdW}(H)$ [18], [22], [23]:

$$V(t) = V_{el}(H) + V_{vdW}(H)$$

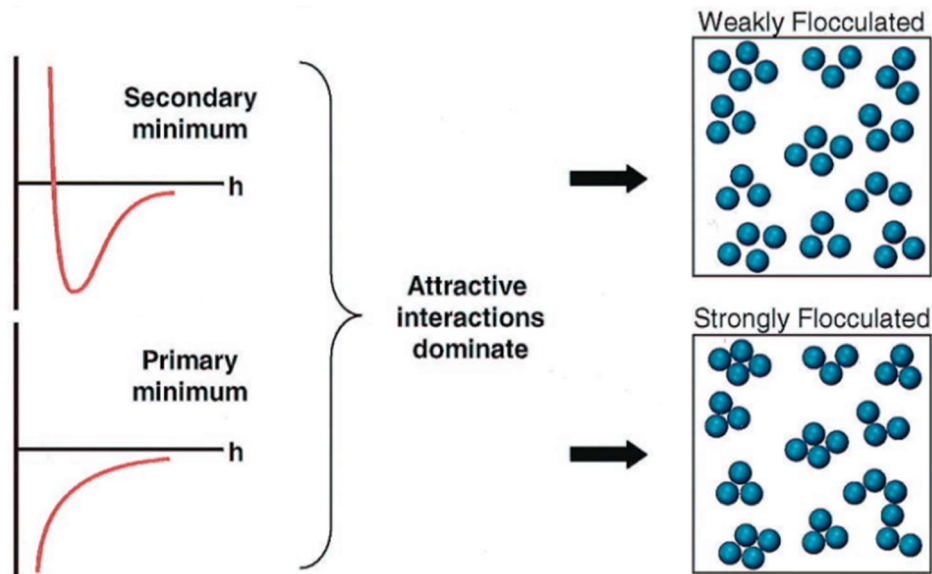
Στο διάγραμμα 4, παρουσιάζεται η συνολική δυναμική ενέργεια της αλληλεπίδρασης των σωματιδίων ως συνάρτηση της απόστασης H μεταξύ δύο σωματιδίων, όπου διακρίνονται τρία σημαντικά σημεία [18], [22], [23], [24]:



Διάγραμμα 4: Διάγραμμα μεταβολής της δυναμικής ενέργειας ως συνάρτηση της απόστασης μεταξύ δύο σωματιδίων σύμφωνα με τη θεωρία Derjaguin-Landay-Verwey-Overbeek (DLVO) [16]. Πρόκειται για αποκροκιδωμένο σύστημα, το οποίο εμφανίζει θετικό V_{max} ως προς τη μέση απόσταση των σωματιδίων

² (H =απόσταση μεταξύ των επιφανειών των σφαιρικών σωματιδίων, a = ακτίνα των σφαιρικών σωματιδίων, A = θετική σταθερά)

- Το πρωτεύον ελάχιστο (**primary minimum**), όπου τα σωματίδια βρίσκονται σε κατάσταση ισχυρής κροκίδωσης/πήξης και κυριαρχούν οι ελκτικές δυνάμεις (Διάγραμμα 4 και Εικόνα 11).
- Στην περίπτωση πολύ φορτισμένων επιφανειών με σημαντική συγκέντρωση ηλεκτρολύτη, υπάρχει ένα δευτερεύον ελάχιστο (**secondary minimum**), όπου επικρατεί μια ασθενής κροκιδωμένη κατάσταση. Η ισχυρή κροκίδωση αποφεύγεται λόγω του σχηματισμού γέλης μεταξύ των σωματιδίων. Σε αυτή την κατάσταση, μπορεί εύκολα να γίνει επαναδιασπορά τους (redispersion) με ανάδευση (Διάγραμμα 4 και Εικόνα 11)



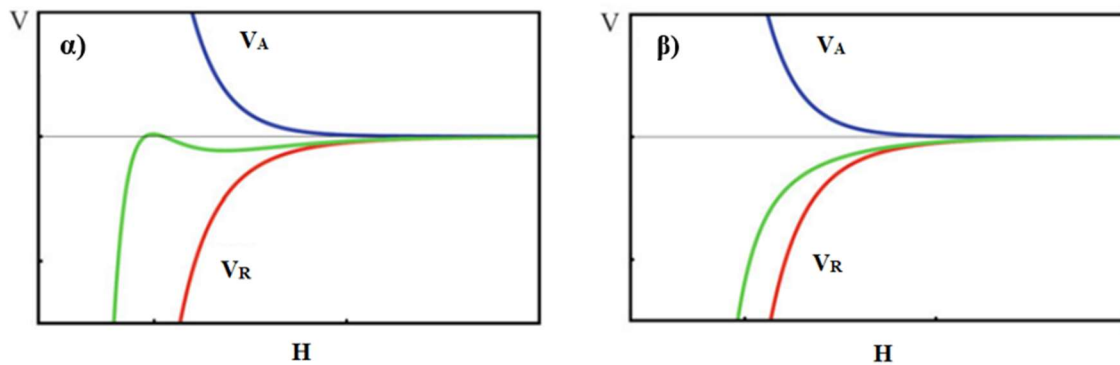
Εικόνα 11: Σχηματική απεικόνιση της σχέσης μεταξύ της συνολικής διασωματιδιακής δυναμικής ενέργειας και της προκύπτουσας δομής αιωρήματος [25].

- Ένα ενεργειακό φράγμα (V_{max}), το οποίο πρέπει να ξεπεραστεί, ώστε να αποφευχθεί η συσσωμάτωση των σωματιδίων και η διασπορά τους να είναι σταθερή. Η θεωρία DLVO προβλέπει ότι ένα αιώρημα είναι σταθερό εάν το μέγιστο δυναμικό V_{max} είναι επαρκώς υψηλότερο από τη θερμική ενέργεια kT (Διάγραμμα 4).

Για ασθενέστερα δυναμικά επιφάνειας, αυτό το φράγμα γίνεται μικρότερο και τελικά μηδενίζεται [22]. Σε αυτή την περίπτωση, το δευτερεύον ελάχιστο είναι ασθενές, και η κολλοειδής διασπορά είναι μετασταθής, επιτρέποντας την έναρξη της ταχείας πήξης του συστήματος (Εικόνα 12α) [22]. Όταν το δυναμικό επιφάνειας γίνεται ακόμη μικρότερο, το δευτερεύον ελάχιστο εξαφανίζεται εντελώς (Εικόνα 12β) [22]. Σε αυτή

την περίπτωση, τα σωματίδια έλκονται μεταξύ τους και η πήξη αυτού του ασταθούς συστήματος θα πραγματοποιηθεί αμέσως [22].

Σε ορισμένες περιπτώσεις, λόγω της μείωσης του V_{max} , δημιουργούνται στατικές καταστάσεις λόγω της ενεργειακής ισορροπίας μεταξύ συσσωμάτωσης και διασποράς [18]. Τα συσσωμάτωματα σχηματίζονται και σταθεροποιούνται σε μια κατάσταση (kinetically limited aggregation), όπου δεν κροκιδώνονται ποτέ πλήρως [18].



Εικόνα 12: α) Μετασταθές κολλοειδές σύστημα, β) Κροκιδωμένο κολλοειδές σύστημα, το οποίο εμφανίζει ελκτικές δυνάμεις για κάθε απόσταση [22]

1.3.1.1.3. ζ- δυναμικό (zeta potential)

Το ζ-δυναμικό, γνωστό και ως ηλεκτροκινητικό δυναμικό, είναι το δυναμικό στο επίπεδο ολίσθησης (slipping plane) ενός κολλοειδούς σωματιδίου, που κινείται υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου [26], [27].

Εκφράζει τη διαφορά δυναμικού μεταξύ της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας EDL (electric double layer) των ηλεκτροφορητικά κινούμενων σωματιδίων και του στρώματος του διασπορέα, στο επίπεδο ολίσθησης [26], προσδιορίζοντας τη ισχύ των ηλεκτροστατικών δυνάμεων, που είναι απαραίτητη, για τη διατήρηση των κολλοειδών σωματιδίων σε διασπορά [18], [27].

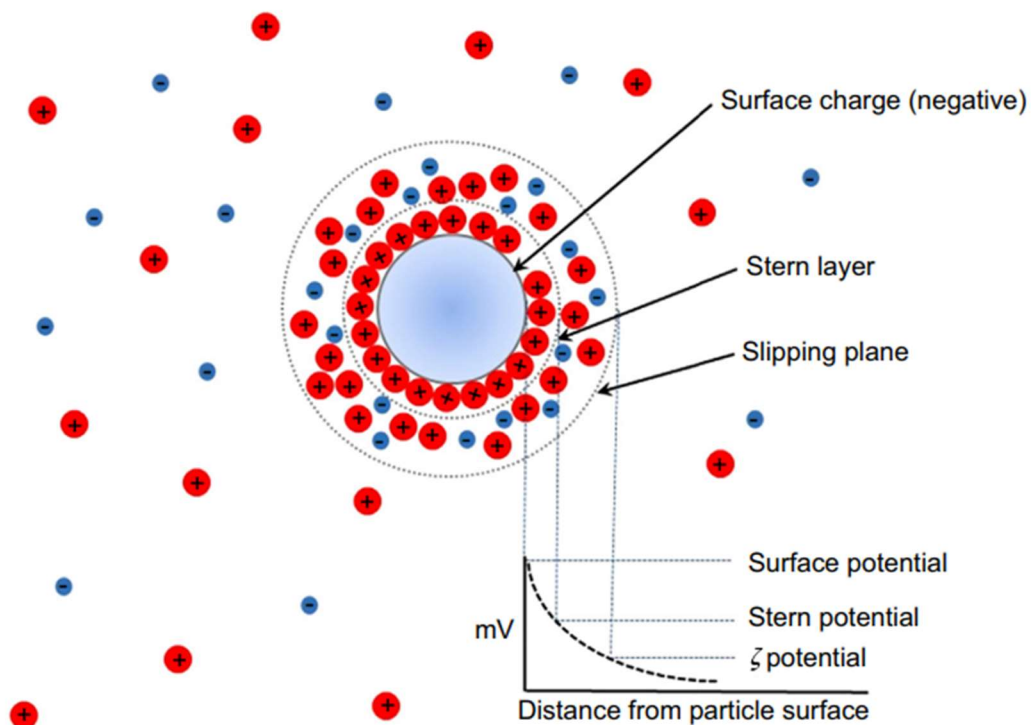
Η τιμή του δυναμικού ζ υπολογίζεται από την εξίσωση Henry [18], [26], [27]:

$$\zeta = \frac{3 \cdot \mu \cdot \eta}{2 \cdot \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot f(k_a)} \quad 3$$

³ (ζ: το δυναμικό ζ, μ: η ηλεκτροφορητική κινητικότητα, ε_r: η διηλεκτρική σταθερά, ε₀: διαπερατότητα του κενού, η: το ιξώδες, f(ka): ο συντελεστής Henry)

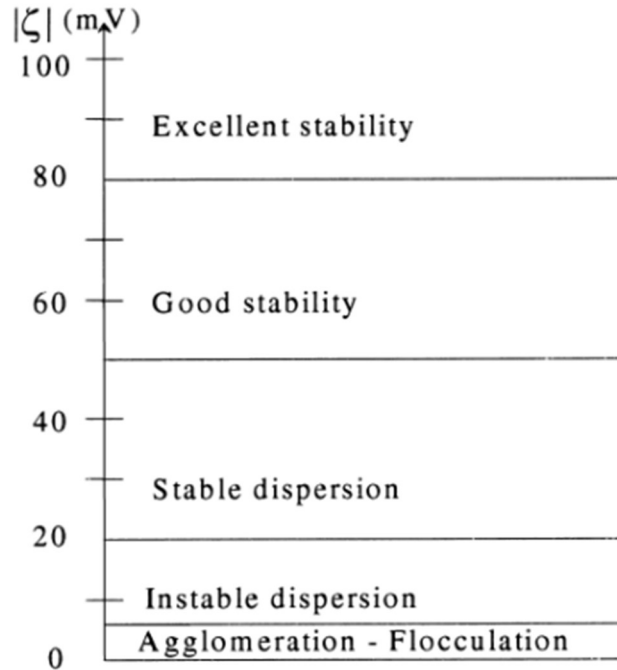
Τα κολλοειδή σωματίδια είναι ηλεκτρικά φορτισμένα στην επιφάνειά τους, επηρεάζοντας την κατανομή των ιόντων στη γύρω περιοχή [28], [29]. Τα φορτισμένα σωματίδια επάγουν κοντά στην επιφάνειά τους, τη δημιουργία ιόντων με ίσο μέγεθος, αλλά αντίθετο φορτίο από το δικό τους [28], [29]. Συνεπώς, η πλήρης δομή είναι ηλεκτρικά ουδέτερη [29]. Αυτό το φαινόμενο έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας (EDL) [18], [26], [30], [28], η οποία περιγράφει τον τρόπο με τον οποίο τα σωματίδια απωθούνται μεταξύ τους [18].

Το εσωτερικό μέρος του EDL ονομάζεται στρώμα Stern (Stern layer) και αποτελείται από ιόντα που είναι ισχυρά συνδεδεμένα με το σωματίδιο, ενώ τα ιόντα, που είναι πιο μακριά, έχουν μία πιο χαλαρή πρόσδεση, σχηματίζοντας το λεγόμενο στρώμα διάχυσης (diffuse layer) [18], [26], [27], [28]. Εντός αυτού, υπάρχει μία οριακή περιοχή, εντός της οποίας οποιοδήποτε ιόν θα κινείται μαζί με το σωματίδιο, όταν αυτό κινείται μέσα στο υγρό διάλυμα. Οποιοδήποτε ιόν, όμως, εκτός της περιοχής αυτής θα παραμείνει στην αρχική του θέση. Η περιοχή αυτή είναι το επίπεδο ολίσθησης (slipping plane) [18], [27], [28], [29].



Εικόνα 13: Σχηματική απεικόνιση του ζ-δυναμικού [27]

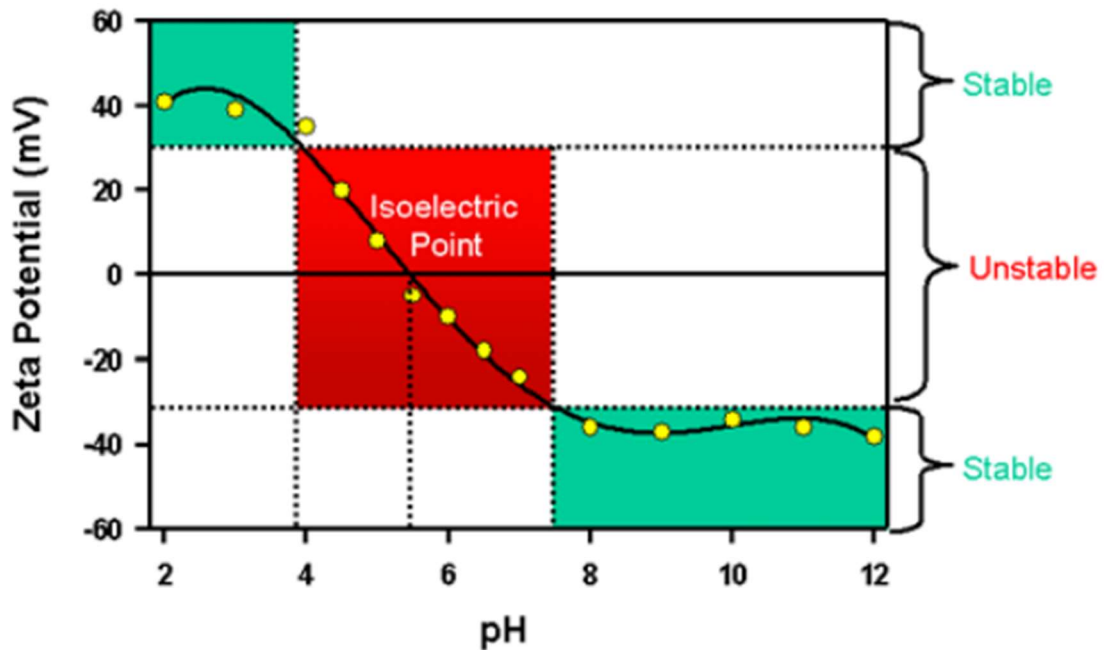
Το μέγεθος του δυναμικού ζ δίνει μια ένδειξη της δυναμικής σταθερότητας και της κροκίδωσης ενός κολλοειδούς συστήματος [18]. Μια διασπορά θεωρείται σταθερή για απόλυτες τιμές ζ-δυναμικού $|\zeta| > 30\text{mV}$ και ασταθής για $|\zeta|$ κοντά στα 10mV (Εικόνα 14) [18], [27].



Εικόνα 14: Ένδειξη της σταθερότητας της διασποράς ως συνάρτηση του ζ-δυναμικού [18]

Ένας πολύ σημαντικός παράγοντας, που καθορίζει το ζ-δυναμικό είναι το pH [17], [26]. Ένα σωματίδιο που αιωρείται μέσα σε ένα διάλυμα, για παράδειγμα μπορεί να αποκτήσει αρνητική τιμή δυναμικού ζ [17]. Με την προσθήκη βασικής ουσίας στο διάλυμα, τα σωματίδια τείνουν να αυξήσουν το αρνητικό τους φορτίο [17]. Αντιθέτως, με την προσθήκη οξέος το φορτίο στο διάλυμα θα γίνει ουδέτερο σε ένα σημείο, ενώ η προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας οξέος, θα συντελέσει σε θετική φόρτιση [17]. Συνεπώς, η καμπύλη δυναμικού ζ και pH θα είναι θετική στις χαμηλότερες τιμές pH και αρνητική στις υψηλότερες [17], [26]. Επομένως, μπορεί να δημιουργεί μια καμπύλη τιτλοδότησης με αυτές τις τιμές [26].

Καθοριστική τιμή pH θεωρείται το ισοηλεκτρικό σημείο (Iso electric point-IEP) [17], [26]. Κοντά στο IEP το ζ-δυναμικό είναι ίσο με 0, γεγονός που σημαίνει πλήρη κροκίδωση των σωματιδίων [18], [27], ενώ σε τιμές pH μακριά από αυτό, τα κολλοειδή σωματίδια χαρακτηρίζονται από καλή διασπορά (Διάγραμμα 5) [18].



Διάγραμμα 5: Συμπεριφορά του ζ-δυναμικού συναρτήσει του pH [17]

Πίνακας 7: Ισοηλεκτρικό σημείο διάφορων κεραμικών υλικών [25]

Material	IEP
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	8–9
$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	6–8
BaTiO_3	5–6
CeO_2	6.7
Cr_2O_3	7
CuO	9.5
Fe_3O_4	6.5
La_2O_3	10.4
MgO	12.4
MnO_2	4–4.5
NiO	10–11
SiO_2 (amorphous)	2–3
Si_3N_4	9
SnO_2	7.3
TiO_2	4–6
ZnO	9
ZrO_2	4–6

1.3.1.1.2. Καθίζηση (Sedimentation)

Εκτός από τη δημιουργία ιζήματος, η καθίζηση θεωρείται, επίσης, φαινόμενο αστάθειας των αιωρημάτων και λαμβάνει χώρα, μόλις υπάρξουν διαφορές στην πυκνότητα μεταξύ της στερεάς και της υγρής φάσης [16].

Ο ρυθμός καθίζησης των σωματιδίων σε ένα αιώρημα περιγράφεται από το νόμο του Stokes και είναι συνάρτηση του μεγέθους και της πυκνότητας των σωματιδίων, της πυκνότητας του μέσου και του ιξώδους του [16].

$$v = \frac{2r^2(\rho_s - \rho_L) \cdot g}{9\eta} \quad (4)$$

Σε μια δεδομένη διαφορά πυκνότητας, μπορεί να επιτευχθεί χαμηλότερος ρυθμός καθίζησης με μείωση του μεγέθους των σωματιδίων ή αύξηση του ιξώδους του μέσου [16].

1.3.1.1.3. Σταθερότητα μεγέθους σωματιδίων (Particle size stability)

Τα μικρότερα σωματίδια, που περιέχονται σε ένα αιώρημα, χαρακτηρίζονται από υψηλή ενέργεια ελεύθερης επιφάνειας και διάλυση στο μέσο διασποράς, σε αντίθεση με τα μεγαλύτερα, των οποίων η διαλυτότητα είναι σταθερή. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την απελευθέρωση ατόμων ή ιόντων από τα μικρά σωματίδια, τα οποία διαχέονται προς τα μεγαλύτερα. Το φαινόμενο της διάχυσης, επομένως, προκαλεί συρρίκνωση των μικρών σωματιδίων και αύξηση του μεγέθους των μεγάλων, διευρύνοντας εν τέλει την κατανομή μεγέθους. [16]

Η ανάπτυξη των κρυστάλλων γνωστή και ως ωρίμανση Ostwald προκαλεί, γενικότερα, την αστάθεια των αιωρημάτων και κατά συνέπεια διαχωρισμό των φάσεων. [16]

$$\rho \cdot v \cdot \frac{RT}{M} \cdot \ln \frac{S_r}{S_\infty} = \frac{2\gamma_{sl}}{r} \quad 5$$

Οι παράγοντες ενίσχυσης του ιξώδους μπορούν να εμποδίσουν την ανάπτυξη των κρυστάλλων, καθώς μειώνεται η κινητικότητα των αιωρούμενων σωματιδίων στη συνεκτική φάση. [16]

⁴ v =ταχύτητα καθίζησης σε συγκεκριμένες διαφορές πυκνότητας ($\rho_s - \rho_L$) μεταξύ υγρής και στερεάς φάσης, r =η ακτίνα των σωματιδίων, η =το ιξώδες της υγρής φάσης

⁵ S_r =η διαλυτότητα σωματιδίων ακτίνας r , S_∞ = η κανονική τιμή διαλυτότητας, γ_{sl} = η τάση στη διεπιφάνεια, M = το μοριακό βάρος, T = η απόλυτη θερμοκρασία, v = τα moles ιόντων που σχηματίζονται από ένα γραμμομόριο ηλεκτρολύτη, ρ = η πυκνότητα του στερεού

1.3.1.2. Ομοιογένεια

Στα χαρακτηριστικά ενός αιωρήματος εντάσσεται και η ομοιογένεια της διασποράς [31], [32]. Μια ομοιογενής διασπορά κεραμικών κόνεων, είναι ευεργετική για την σκλήρυνση της ρητίνης εκτύπωσης, καθώς και για τη διαμόρφωση και την προετοιμασία του πράσινου σώματος [32]. Σε μεθόδους inkjet printing, μάλιστα, επιτρέπει την ομαλή ροή της μελάνης μέσα από τα ακροφύσια των εκτυπωτών [31]. Για τη βελτίωση της ομοιογένειας του κεραμικού αιωρήματος, μπορεί να γίνει ανάδυσή του με υπερήχους (ultrasonic agitation) ή λειοτρίβηση (ball-milling) [32].

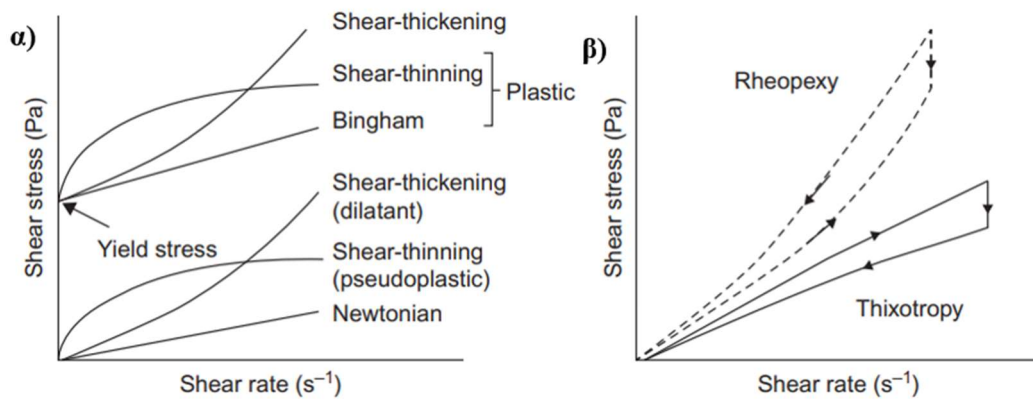
1.3.1.3. Ρεολογικές Ιδιότητες

Καθοριστικός είναι και ο ρόλος των ρεολογικών ιδιοτήτων [33]. Το ιξώδες ενός αιωρήματος, πρέπει να είναι χαμηλό [33], [32], [34] και χωρίς υψηλό όριο διαρροής (yield point) [34]. Για παράδειγμα, κατά τη μέθοδο τρισδιάστατης εκτύπωσης SLA ως το ανώτερο εύρος τιμών ιξώδους είναι από 3000-5000 mPa·s [34].

Ωστόσο, το ιξώδες αυξάνεται με την αύξηση του ποσοστού των στερεών στο κεραμικό αιώρημα [31], [35], [32]. Αυτό εμποδίζει τη σωστή ροή της μελάνης [33], προκαλώντας ενδεχομένως την έμφραξη των ακροφυσίων των εκτυπωτών 3d printing [35]. Το ιξώδες καθορίζει επίσης, τις συνθήκες εκτόξευσης υλικού σε μεθόδους της κατηγορίας material jetting [31]. Ανεπαρκής εκτόξευση ή πολύ μεγάλη ταχύτητα μπορεί να προκύψει από πολύ μεγάλο ή πολύ μικρό ιξώδες αντίστοιχα [31]. Για να διατηρηθούν οι ρεολογικές ιδιότητες γίνεται προσθήκη των διασπορέων [34].

1.3.1.3.1. Ρεολογική συμπεριφορά συναρτήσει του ρυθμού διάτμησης

Όταν αιώρημα χαρακτηρίζεται από Νευτώνια συμπεριφορά, το ιξώδες του είναι ανεξάρτητο του ρυθμού διάτμησης [15]. Τα αιωρήματα, που αποκλίνουν από αυτή τη συμπεριφορά, ορίζονται ως μη νευτώνια [15], [16]. Στο διάγραμμα 6 απεικονίζονται οι πιθανές μεταβολές της διατμητικής τάσης συναρτήσει του ρυθμού διάτμησης.



Διάγραμμα 6: Τύποι καμπυλών ρεολογικής συμπεριφοράς δειγμάτων α) ανεξάρτητων από το χρόνο (steady-state behavior), β) εξαρτώμενων από το χρόνο (time-dependent behavior) [15].

Όταν τα σωματίδια τείνουν να συσσωματώνονται, ένας αυξανόμενος ρυθμός διάτμησης σπάει τις επαφές μεταξύ των σωματιδίων και το ιξώδες μειώνεται [36]. Αυτό το φαινόμενο είναι γνωστό ως ψευδοπλαστική συμπεριφορά (shear-thinning) [15], [16], [36]. Αντιθέτως, κατά την πλαστική συμπεριφορά (συστήματα Bingham), πέρα από το όριο διαρροής το ιξώδες δεν μειώνεται σημαντικά, αλλά παραμένει σταθερό με την αύξηση του ρυθμού διάτμησης [15], [16], [36]. Επίσης, όταν το ιξώδες αυξάνεται με ρυθμό διάτμησης (shear thickening), το ρευστό λέγεται διασταλτικό [15], [16], [36].

Σχετικά με τους τύπους ρεολογικής συμπεριφοράς, που εξαρτώνται από το χρόνο, η θιξοτροπική συμπεριφορά (thixotropy) λαμβάνει χώρα, όταν ένα θιξοτροπικό αιώρημα υφίσταται διάτμηση με σταθερό ρυθμό και το ιξώδες μειώνεται, ενώ όταν η διάτμηση σταματά, το σύστημα αποκτά την αρχική του δομή, δημιουργώντας έτσι έναν θιξοτροπικό κύκλο [36]. Η εξαρτώμενη από το χρόνο αύξηση του ιξώδους, με την αύξηση της διατμητικής δύναμης, ονομάζεται ρεοπηξία (rheopexy) [36].

1.3.1.3.2. Παράγοντες που επηρεάζουν το ιξώδες

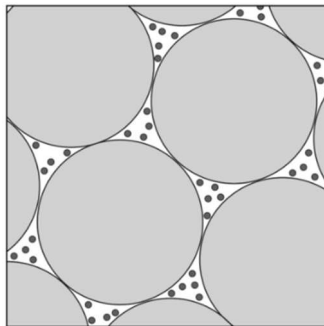
Περιεκτικότητα στερεών

Το ποσοστό των στερεών επίσης, παίζει καθοριστικό ρόλο, καθώς όταν αυξάνεται σχηματίζονται συσσωματώματα, λόγω της ανάπτυξης περισσότερων ελκτικών δυνάμεων μεταξύ των σωματιδίων, αυξάνοντας έτσι το ιξώδες [16]. Επειδή η περιεκτικότητα ενός αιωρήματος σε στερεά σχετίζεται αντιστρόφως ανάλογα με το ιξώδες, απαιτείται συμβιβασμός μεταξύ αυτών των δύο παραμέτρων [20].

Μέγεθος, κατανομή μεγέθους και σχήμα σωματιδίων

Η επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων στο ιξώδες των αιωρημάτων είναι σημαντική [16], [20]. Συγκεκριμένα, το ενεργό κλάσμα όγκου (effective volume fraction) των μικρότερων σωματιδίων αυξάνεται, λόγω του μεγαλύτερου EDL, μειώνοντας έτσι την απόσταση μεταξύ τους [16]. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την έντονη διασωματιδιακή αλληλεπίδραση [16]. Συγκεκριμένα, εάν τα σωματίδια έχουν μέγεθος $<1\mu\text{m}$ [16], [20], οι κολλοειδείς δυνάμεις, που προκαλούνται από την κίνηση Brown και τις δυνάμεις van der Waals [20], υπερτερούν στο κολλοειδές σύστημα, αυξάνοντας το ιξώδες και ειδικά σε χαμηλούς ρυθμούς διάτμησης [16], [20]. Για κεραμικά αιωρήματα, που προορίζονται για additive manufacturing, το μέσο μέγεθος σωματιδίων, συνήθως, είναι 90-500nm [20].

Ένας άλλος βασικός παράγοντας είναι η κατανομή μεγέθους των σωματιδίων (particle size distribution) [20], [16]. Η επίδραση της κατανομής στα αραιά αιωρήματα είναι αμελητέα, καθώς η απόσταση μεταξύ των σωματιδίων είναι σημαντική [20]. Όσο αυξάνεται το κλάσμα των στερεών (solid fraction) αυξάνεται και η επίδραση της κατανομής μεγέθους των σωματιδίων. Μια μεγάλη αναλογία μεγέθους σωματιδίων επιτρέπει στα μικρότερα σωματίδια να εισέρχονται στα διάκενα των μεγαλύτερων (Εικόνα 15) [20]. Επομένως, μια ευρύτερη κατανομή οδηγεί σε χαμηλότερο ιξώδες [20], [16], κυρίως σε υψηλότερους ρυθμούς διάτμησης [16].



Εικόνα 15: Σχηματική αναπαράσταση μικρότερων σωματιδίων ελεύθερα στα διάκενα μεγάλων σωματιδίων. Αναλογία μεγέθους σωματιδίων: 40:1 [20].

Ωστόσο, η ποσότητα των πολύ λεπτών σωματιδίων πρέπει να λαμβάνεται υπόψη. Τα πολύ λεπτά σωματίδια και η συνεχής φάση δημιουργούν μια ψευδοσυνεχή φάση, μειώνοντας το ενεργό κλάσμα όγκου (effective volume fraction) [16]. Περαιτέρω αύξησή τους συμβάλλει στην αύξηση του ιξώδους [16], [20] και τη μείωση του ρυθμού

καθίζησης, λόγω των περισσότερων διασωματιδιακών κολλοειδών δυνάμεων, οι οποίες ξεπερνούν την επίδραση της μείωσης του κλάσματος όγκου [16].

Όσον αφορά την επίδραση του σχήματος των σωματιδίων, τα αιωρήματα με σωματίδια ακανόνιστου σχήματος έχουν μεγαλύτερο ιξώδες και πυκνότερη υφή, σε σύγκριση με αιωρήματα, που περιέχουν σφαιρικά σωματίδια [16], [20]. Όσο το σχήμα των σωματιδίων αποκλίνει από τη σφαιρικότητα, τόσο αυξάνεται το ιξώδες [16]. Σε αυτό συμβάλλει επίσης, η αυξανόμενη διαταραχή που χαρακτηρίζει το πεδίο ροής των μη σφαιρικών σωματιδίων, τα οποία παρουσιάζουν είτε ψευδοπλαστική, είτε διασταλτική συμπεριφορά [16].

Θερμοκρασία

Μείωση του ιξώδους παρατηρείται, γενικά, με την αύξηση της θερμοκρασίας, διότι τροποποιούνται οι ιδιότητες της διεπιφάνειας [16]. Σε αιωρήματα με υψηλό ποσοστό στερεών η αύξηση της θερμοκρασίας είναι σημαντική, διότι το υγρό μέσο (μονομερή και αραιωτικά) διαστέλλεται περισσότερο από τα στερεά κεραμικά σωματίδια, προκαλώντας μείωση της περιεκτικότητας των στερεών και εν τέλει ελάττωση του ιξώδους [16], [20]. Επιπλέον, μειώνεται το ιξώδες της συνεχούς φάσης [16]. Τα κολλοειδή συστήματα με αύξηση της θερμοκρασίας παρουσιάζουν, επίσης, μεγαλύτερη κίνηση Brown [16]. Αν προκληθεί, όμως, κροκίδωση το ιξώδες αυξάνεται λόγω του αυξανόμενου κλάσματος ενεργού όγκου του κροκιδωμένου συστήματος [16]. Για αιωρήματα με χαμηλό ποσοστό στερεών, γενικότερα, η μείωση του ιξώδους σχετίζεται κυρίως με τη μείωση του ιξώδους του υγρού μέσου, η οποία είναι ανάλογη με την εκθετική συνάρτηση του αντίστροφου της θερμοκρασίας σύμφωνα με την εξίσωση Arrhenius [20]:

$$\eta = A \exp(E_a/RT) \quad (6)$$

Μονομερή, αραιωτικά, διασπορείς

Επίδραση στο ιξώδες ασκούν και τα πρόσθετα, τα οποία περιέχονται σε ένα αιώρημα. Σύμφωνα με το μοντέλο Krieger-Dougherty, το ιξώδες του αιωρήματος είναι ανάλογο

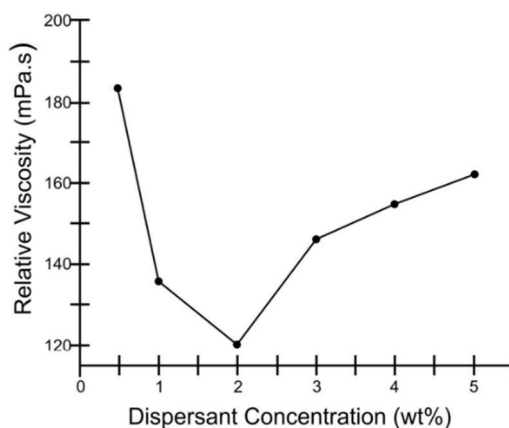
⁶ E_a η ενέργεια ενεργοποίησης ανά mol αντιδρώντων, T η θερμοκρασία και R η σταθερά των ιδανικών αερίων, A = σταθερά αναλογικότητας (proportionally constant)

με το ιξώδες του υγρού μέσου, πολλαπλασιασμένο με την επίδραση των στερεών σωματιδίων [20].

$$\eta_r = \eta_s / \eta_0 = (1 - \phi/\phi_m)^{-B\phi_m} \quad (7)$$

Όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των λειτουργικών ομάδων των μονομερών, τόσο μεγαλύτερο είναι το ιξώδες τους, ενώ τα αραιωτικά (diluent) συμβάλλουν στη μείωση του ιξώδους [20].

Σχετικά με την προστιθέμενη ποσότητα διασπορέων, εμφανίζει μία βέλτιστη τιμή, όπου το αιώρημα παρουσιάζει το χαμηλότερο δυνατό ιξώδες (Διάγραμμα 7) [20]. Γενικά, μια μικρή ποσότητα μπορεί να οδηγήσει σε μειωμένη κάλυψη της επιφάνειας των σωματιδίων με αποτέλεσμα την κροκίδωση του κολλοειδούς συστήματος, ενώ μια μεγάλη ποσότητα πάνω από το όριο πρόσφυσης οδηγεί σε αύξηση του ιξώδους [20]. Αύξηση του ιξώδους προκαλείται, επιπλέον, όταν το πάχος του στρώματος των διασπορέων (dispersive layer) είναι πολύ λεπτό, καθώς το ελκτικό δυναμικό (attractive potential) είναι υψηλό και όταν έχει μεγαλύτερο πάχος, διότι αυξάνεται η φαινομενική διάμετρος των σωματιδίων και του φαινομενικού στερεού κλάσματος (apparent solid fraction) [20]. Επίσης, η χρήση διασπορέων υψηλού μοριακού βάρους, οδηγεί σε κροκίδωση και αύξηση του ιξώδους [20].



Διάγραμμα 7: Καμπύλη ιξώδους συναρτήσει της ποσότητας διασπορέα [20].

⁷ (η_r : το σχετικό ιξώδες, η_s : το ιξώδες του αιωρήματος, η_0 : το ιξώδες του μέσου, ϕ : το κλάσμα όγκου της στερεάς φάσης, που είναι σε διασπορά, ϕ_m : μέγιστο κλάσμα πλήρωσης (maximum packing factor) των σωματιδίων, B : ο συντελεστής του Αϊνστάϊν).

1.3.1.4. Περιεκτικότητα σε στερεά

Για την κατασκευή υψηλής ποιότητας και πυκνών κεραμικών εξαρτημάτων, το ποσοστό στερεών της κεραμικής σκόνης πρέπει να είναι όσο το δυνατόν υψηλότερο [31], [33], [34]. Περιεκτικότητα στερεών 40-50% [37], [34] εκτιμάται ότι είναι επαρκής ώστε να παραχθούν πυκνά και ομοιογενή κεραμικά αντικείμενα καθώς [35], [34]:

- ✓ επιτυγχάνεται μείωση του πορώδους, το οποίο μειώνει την αντοχή των αντικειμένων [31], [35], [34]
- ✓ επιταχύνεται η διεργασία απομάκρυνσης του συνδέτη (debinding process) και μειώνεται η πιθανότητα για παραμόρφωση του αντικειμένου [34]
- ✓ μειώνεται η συρρίκνωση του κεραμικού αντικειμένου κατά την πυροσυσσωμάτωση και αποφεύγεται η παραμόρφωση και η ρωγμάτωσή του [31], [33], [35], [34], [32]

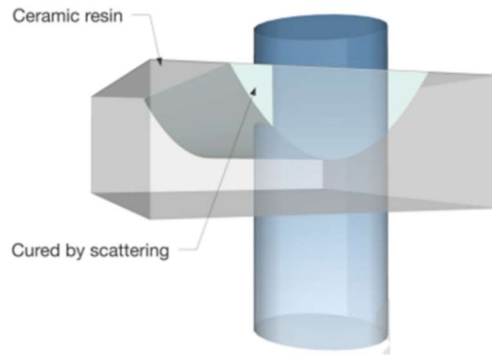
Υψηλότερο ποσοστό στερεών είναι επιθυμητό, ωστόσο συνήθως >60% προκαλεί εκθετική αύξηση του ιξώδους [31], [35], [32], ανομοιογένεια του κεραμικού [35] και πιθανότητα διαχωρισμού (segregation) του στερεού περιεχομένου [31]. Μειώνεται, παράλληλα η ικανότητα ροής (flow ability), ενώ στις μεθόδους φωτοπολυμερισμού περιορίζεται η δυνατότητα πολυμερισμού του πολτού [35].

Γενικότερα, προτείνεται αύξηση της ποσότητας των κεραμικών σωματιδίων, διατηρώντας τις ρεολογικές ιδιότητες του αιωρήματος [34], [32].

1.3.1.5. Βάθος και πλάτος σκλήρυνσης

Στις μεθόδους τρισδιάστατης εκτύπωσης, που βασίζονται στο φωτοπολυμερισμό, η επίδραση της σκέδασης φωτός, που προκύπτει απευθείας από τα κεραμικά σωματίδια, είναι ακόμα ένα ζήτημα, που πρέπει να εξεταστεί [31], [35], [34]. Προκαλείται μείωση του βάθους (curing depth) και διεύρυνση του πλάτους (curing width) σκλήρυνσης [31], [35], [34], δημιουργώντας κεραμικές δομές με κακή ανάλυση, ρωγμές, χαμηλές μηχανικές ιδιότητες, υψηλή τραχύτητα επιφάνειας [35] και μειωμένη ακρίβεια διαστάσεων [34]. Το C_d (curing depth) της κεραμικής ρητίνης πρέπει να είναι ελαφρώς μεγαλύτερο από το C_w (curing width), για να κατασκευάσει ένα κεραμικό αντικείμενο, σε εύλογο χρονικό διάστημα [34] και τα μεγέθη αυτά, εξαρτώνται από παραμέτρους, όπως το κλάσμα όγκου, το μέγεθος και η κατανομή μεγέθους των κεραμικών σωματιδίων, η προσθήκη φωτοεκκινητή και η ισχύς έκθεσης στο φως και ο δείκτης

ανάκλασης [31], [35]. Ιδιαίτερης σημασίας, ωστόσο, είναι η διαφορά στο δείκτη διάθλασης μεταξύ του φωτοπολυμερίσιμου μέσου και των κεραμικών σωματιδίων [31], [35]. Τα κεραμικά μέρη που παρουσιάζουν μεγαλύτερη απορρόφηση και διάθλαση φωτός υπό την έκθεσή τους στο μήκος κύματος του φωτοπολυμερισμού (π.χ. ZrO_2), μπορεί να είναι πολύ δύσκολο να επεξεργαστούν [31], [32].



Εικόνα 16: Η διατομή σκλήρυνσης μιας κεραμικής φωτοσκληρυνόμενης ρητίνης [34]

1.3.2. Σταθεροποίηση αιωρημάτων-Case studies

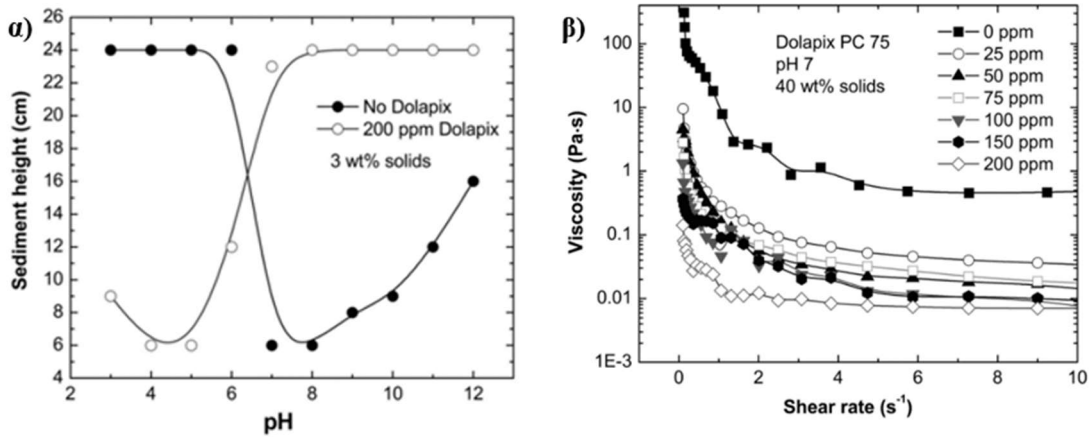
Για τη βελτίωση της διασποράς, κατά την ανάπτυξη κολλοειδών αιωρημάτων κεραμικών σωματιδίων, χρησιμοποιούνται κατάλληλοι διασπορείς, των οποίων η επίδραση έχει μελετηθεί ευρέως [38]. Οι Greenwood και Kendall έχουν πραγματοποιήσει μια εκτεταμένη μελέτη χρησιμοποιώντας 14 διαφορετικούς διασπορείς για τη διασπορά αιωρημάτων ζirkονίας [39].

Πίνακας 8: Διασπορείς που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη μελέτη των Greenwood και Kendall [39].

<i>Dispersant</i>	<i>Manufacturer</i>
Darvan 7 (sodium polymethacrylate)	R. T. Vanderbilt, USA
Darvan 821 A (ammonium polyacrylate)	R. T. Vanderbilt, USA
Polyacrylic acid (sodium salt)	Fluka, Germany
Polyacrylic acid (sodium salt)	Fluka, Germany
Triammonium citrate $(NH_4)_3 C_6H_5O_7$	Fisons, UK
Tetrasodium pyrophosphate $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$	Hopkin and Williams, UK
Tiron (disodium salt of 4,5 dihydroxy 1,3 benzenedisulphonic acid)	Aldrich, UK
Ambergum 3021 (sodium carboxymethylcellulose)	Hercules UK
Dolapix CA	Z & S, Germany
Dolapix PC21	Z & S, Germany
Dolapix PC33	Z & S, Germany
Sodium hexaphosphate $(NaPO_3)_{12-13} Na_2O$	Fluka, UK
Dispex A40 (ammonium salt of polyacrylic acid)	Allied Colloids, UK
Daxad 19 LA (ammonium naphthalene sulphonate)	Hampshire Chemicals, UK

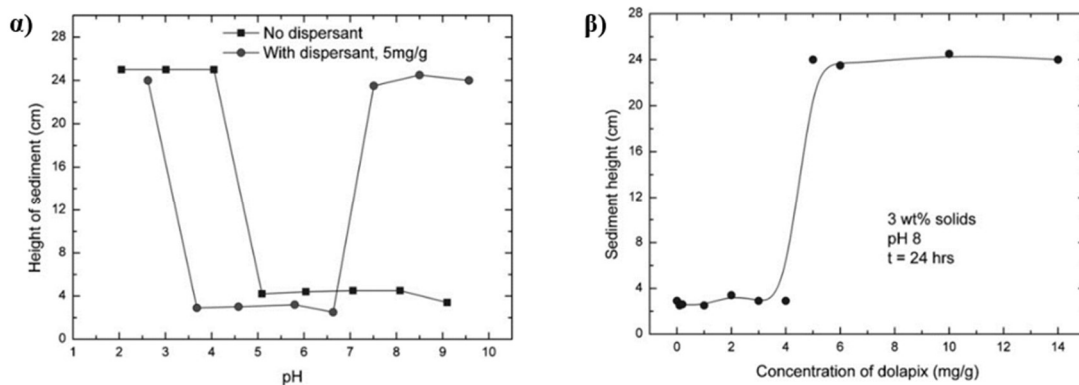
Οι Biswas and Raichur επέλεξαν να μελετήσουν την επίδραση του Dolapix PC 75 στην σταθερότητα της ζirkονίας (30-60 nm). Οι δοκιμές καθίζησης των αιωρημάτων απουσία διασπορέα, έδειξαν ότι το αιώρημα ήταν σταθερό κάτω από το pH_{IEP} της ζirkονίας και καθιζάνει γρήγορα στο IEP ($pH=8$). Πάνω από το IEP, η σταθερότητα αυξήθηκε σταδιακά με το pH. Παρουσία του Dolapix, δεν επιτεύχθηκε διασπορά μέχρι $pH=5$. Σε τιμές $pH>5$, έλαβε

χώρα επανασταθεροποίηση του αιωρήματος με την μέγιστη σταθερότητα να επιτυγχάνεται σε $pH \geq 7$. Έτσι, η περιοχή σταθερότητας του pH αντιστράφηκε παρουσία Dolapix σε σύγκριση με εκείνη που ελήφθη χωρίς το μέσο διασποράς (Διάγραμμα 8α). [39]. Οι μετρήσεις ιξώδους έδειξαν ότι παρουσία του Dolapix, το ιξώδες του αιωρήματος μειώθηκε σημαντικά ακόμη και σε υψηλό ποσοστό στερεών (Διάγραμμα 8β). [39]



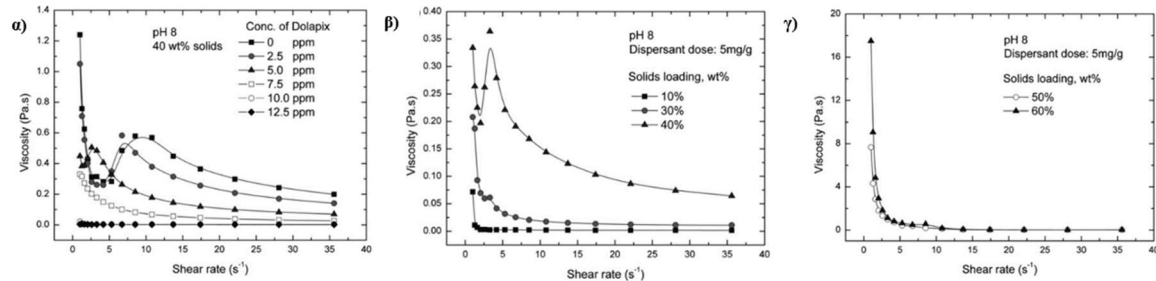
Διάγραμμα 8: α) Ύψος ιζήματος ως συνάρτηση του pH απουσία και παρουσία Dolapix μετά από 24 ώρες με 3 wt% ζirkονία, β) Μέτρηση ιξώδους ως συνάρτηση του ρυθμού διάτμησης σε διαφορετικές συγκεντρώσεις Dolapix σε $pH=7$ και 40 wt% στερεών [39].

Οι Rao et al. στη μελέτη τους, χρησιμοποίησαν το διασπορέα Dolapix CE64). Οι δοκιμές καθίζησης απουσία μέσου διασποράς έδειξαν και σε αυτή την περίπτωση ότι το αιώρημα ήταν σταθερό κάτω από το pH_{IEP} ($pH_{IEP}=5.4$) της ζirkονίας και παρουσίασε καθίζηση με γρήγορο ρυθμό πάνω από αυτό. Παρουσία διασπορέα, επιτεύχθηκε πλήρης διασπορά από $pH=3$ και πάνω από $pH=6.6$ (Διάγραμμα 9). [40]



Διάγραμμα 9: : α) Το ύψος του ιζήματος ως συνάρτηση του pH παρουσία και απουσία Dolapix CE64, β) Το ύψος του ιζήματος ως συνάρτηση της συγκέντρωσης Dolapix CE 64 [40]

Οι μετρήσεις ιξώδους έδειξαν ότι χρειάζονται περίπου 7.5 mg/g μέσου διασποράς Dolapix CE64, για την καλή ροή του αιωρήματος, ενώ μπορεί να επιτευχθεί στερεό φορτίο 60% (Εικόνα 10) [40].



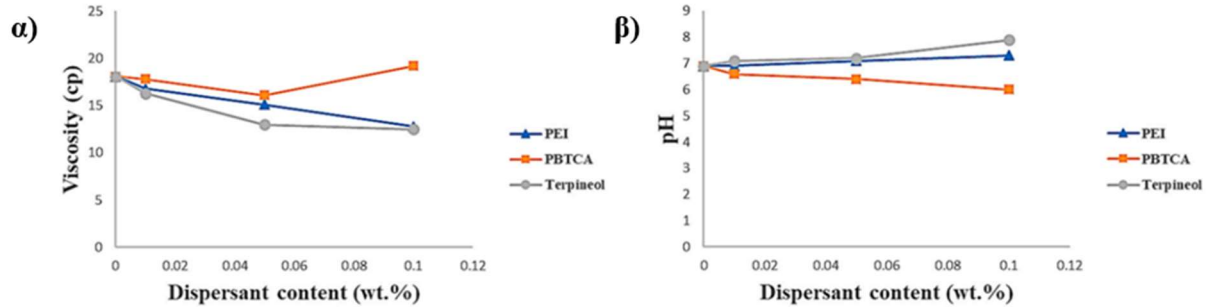
Διάγραμμα 10: α) Μελέτη της ρεολογικής συμπεριφοράς συναρτήσει του ρυθμού διάτμησης αιωρήματος ζirkονίας 40 wt% σε διαφορετικές συγκεντρώσεις Dolapix CE 64. Μελέτη της ρεολογικής συμπεριφοράς συναρτήσει του ρυθμού διάτμησης για: β) 10, 30 και 40 % wt στερεών σωματιδίων, γ) 50 και 60% wt στερεών σωματιδίων [40]

Η έρευνα των Yaghtin et al., επικεντρώθηκε στη διερεύνηση της επίδρασης του pH, του είδους και της συγκέντρωσης διαφορετικών διασπορέων, στη ρεολογική συμπεριφορά υδατικών αιωρημάτων YSZ (30%wt). Οι διασπορείς οι οποίοι χρησιμοποιήθηκαν ήταν α) Polyethyleneimine solution (PEI), β) 2-phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylic acid, γ) Alpha-Terpineol, 96% (-Terpineol) [41].

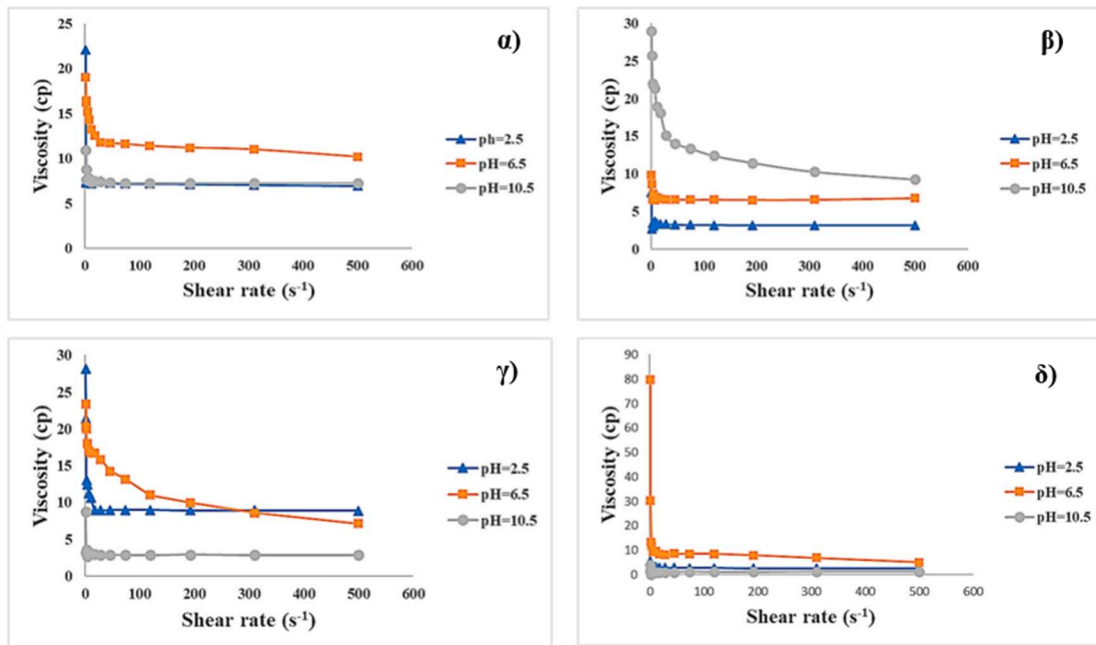
Τα αποτελέσματα αποκάλυψαν ότι το ιξώδες αυτών των υδατικών αιωρημάτων επηρεάζεται έντονα από την κατάσταση διασποράς των αιωρούμενων σωματιδίων (Διάγραμμα 11). Τα PEI και PBTCA προάγουν τον ηλεκτροστατικό μηχανισμό σταθεροποίησης των υδατικών αιωρημάτων, ενώ η -Terpineol τον στερικό. Η προσθήκη 0.1 wt% PEI, 0.05 wt% PBTCA και 0.1 wt% -Terpineol είχε ως αποτέλεσμα μικρές τιμές ιξώδους των αιωρημάτων YSZ. Η ρύθμιση του pH στα αιωρήματα με τη βέλτιστη συγκέντρωση διασπορέα οδήγησε σε ακόμα μεγαλύτερη μείωση του ιξώδους και αύξησης της σταθερότητας (Διάγραμμα 12). Το PEI (κατιονικός διασπορέας) και το PBTCA (ανιοντικός διασπορέας) βελτίωσαν αποτελεσματικά τη ρεολογία και τη σταθερότητα, όταν το pH ρυθμίστηκε σε 2.5 και 10.5 αντίστοιχα.

Μελέτες θολότητας (turbidity) έδειξαν ότι ο διασπορέας -Terpineol (στερικό μέσο διασποράς με ουδέτερο μόριο), σε pH=2.5, μπορεί να μειώσει αποτελεσματικά το ιξώδες των αιωρημάτων YSZ στα 2.72 cp και να παρέχει σημαντική (> 3000 NTU)

σταθερότητα σε σχέση με αυτή, που επιτυγχάνεται είτε από PEI, είτε από PBTCΑ στις προαναφερθείσες τιμές pH [41] (Διάγραμμα 16).



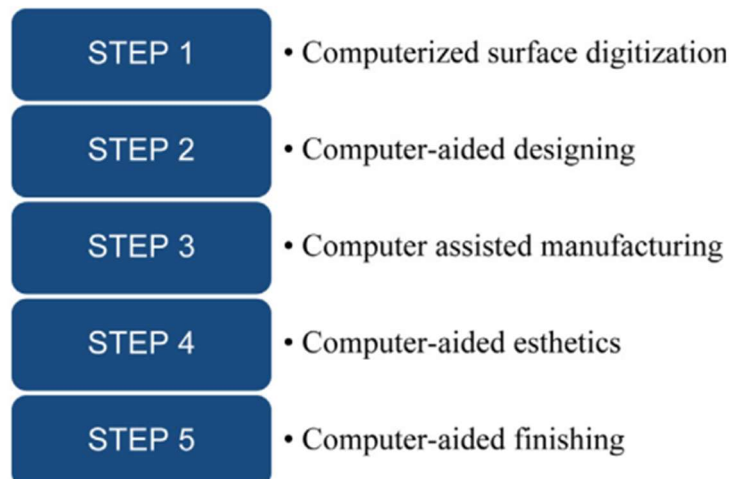
Διάγραμμα 11: Επίδραση του είδους και της συγκέντρωσης του διασπορέα α) στο ιξώδες (με ρυθμό διάτμησης 200 s^{-1}), β) στο pH των υδατικών αιωρημάτων (30 wt% YSZ) [41].



Διάγραμμα 12: Μελέτη της ρεολογικής συμπεριφοράς των αιωρημάτων (30 wt% YSZ) συναρτήσει του ρυθμού διάτμησης σε διαφορετικές τιμές pH α) χωρίς διασπορέα και β), γ), δ) με τη βέλτιστη συγκέντρωση PEI, PBTCΑ και -Terpineol [41].

1.4. Additive Manufacturing/3D printing

Η τρισδιάστατη εκτύπωση (3d printing) γνωστή και ως προσθετική κατασκευή (additive manufacturing-AM) είναι τεχνική κατασκευής τρισδιάστατων αντικειμένων, με διαδοχική εναπόθεση 2D στρώσεων υλικού [42], [31], [43], τα οποία σχεδιάζονται (CAD) και κατασκευάζονται (CAM) μέσω υπολογιστή [44], [45], [43].



Εικόνα 17: Βήματα στην τεχνολογία CAD/CAM για την κατασκευή τρισδιάστατων αντικειμένων [43].

1.4.1. Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα του 3D printing

Η τεχνολογία AM προσφέρει τη δυνατότητα δημιουργίας 3D αντικειμένων υψηλής ακρίβειας [42], [46], πολύπλοκου σχήματος [31], [45], [46], μικρού ή μεγάλου μεγέθους [42], από διαφορετικά υλικά (κεραμικά, πολυμερή, μέταλλα) [46]. Τα υλικά, που χρησιμοποιούνται στην τρισδιάστατη εκτύπωση χαρακτηρίζονται από βελτιωμένες ιδιότητες (π.χ. αυξημένες μηχανικές αντοχές) [46], ενώ η διαδικασία περιλαμβάνει λίγα στάδια [33] με αποτέλεσμα την εξοικονόμηση χρόνου κατασκευής [47], [46], [33], [48]. Σημαντικά πλεονεκτήματα, επίσης, αποτελούν η μείωση των απορριμμάτων [47], [46], [48] και της σπατάλης των πρώτων υλών [47]. Ακόμη, τα ψηφιακά αρχεία μπορούν να μεταφερθούν ηλεκτρονικά, να κοινοποιηθούν εύκολα και να αποθηκευτούν επ' αόριστον χωρίς να καταλαμβάνουν φυσικό χώρο [46], [48].

Ωστόσο, υπάρχουν περιορισμοί στην τεχνολογία των εκτυπωτών, τη διαθεσιμότητα των υλικών [49] και το μέγεθος των εκτυπωμένων εξαρτημάτων, καθώς αυτό καθορίζεται από το μέγεθος της επιφάνειας του τρισδιάστατου εκτυπωτή [50]. Το φινίρισμα των επιφανειών [33], το υψηλό κόστος της διεργασίας [49], η χαμηλή

ταχύτητα κατασκευής [51] και η έλλειψη γνώσεων σχετικά με το 3DP [49] αποτελούν, επιπλέον, σημαντικούς προβληματισμούς.

1.4.2. Εφαρμογές του 3D printing

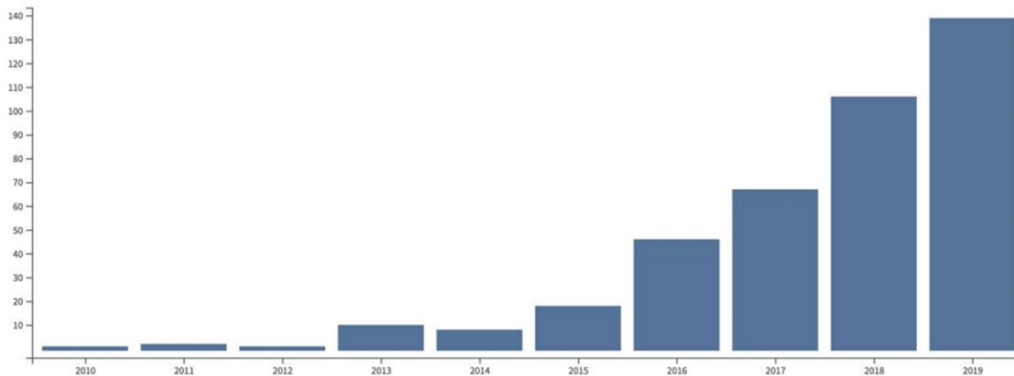
Τα πλεονεκτήματα της AM την καθιστούν συχνά ως καταλληλότερη τεχνική για την κατασκευή εξαρτημάτων σε πολλούς τομείς όπως η [33]:

- ✓ *Αεροδιαστημική*, όπου απαιτούνται εξαρτήματα με πολύπλοκες γεωμετρίες (π.χ. πυρήνας πτερυγίων τουρμπίνας) και προηγμένα υλικά (π.χ. κράματα τιτανίου, υπερκράματα νικελίου, χάλυβες, κεραμικά υψηλών θερμοκρασιών/ultrahigh-temperature ceramics).
- ✓ *Αυτοκινητοβιομηχανία*: Χρησιμοποιούνται εξαρτήματα από ελαφριά κράματα (π.χ. τιτάνιο ή αλουμίνιο) ή σύνθετα υλικά.
- ✓ *Ενέργεια*: Η τεχνολογία AM επιτρέπει την κατασκευή πρωτοτύπων που συμβάλλουν στην σπατάλη των ορυκτών πόρων. Αυξάνει τις δυνατότητες σχεδιασμού για τη βελτίωση της ενεργειακής απόδοσης ή/και της πυκνότητας ισχύος, όπου χρησιμοποιούνται ανανεώσιμες και καθαρές πηγές ενέργειας.
- ✓ *Βιοϊατρική*: Είναι δυνατόν να παραχθούν πλατφόρμες διάγνωσης, ορθοπαιδικά και οδοντιατρικά εμφυτεύματα, συστήματα χορήγησης φαρμάκων, ιατρικές συσκευές, κριώματα, τεχνητά όργανα και ιστοί.

1.4.2.1. 3D printing στην Οδοντιατρική

Στην οδοντιατρική η διάγνωση είναι εξίσου σημαντική με τη θεραπεία [52]. Σε αυτό έχει συμβάλει η ψηφιακή οδοντιατρική, η οποία βοηθά τους οδοντίατρους να καταγράφουν γρήγορα και με ακρίβεια οδοντοπροσωπικές δομές [52]. Η τρισδιάστατη εκτύπωση στον οδοντιατρικό τομέα εισήχθη πριν από περισσότερο από μια δεκαετία και η εφαρμογή της συνεχίζει να μελετάται εκτενώς (Εικόνα 18) [48].

Παράλληλη ανάπτυξη γνώρισε, επίσης, η τεχνολογία CAD/CAM, επιτρέποντας μια πλήρως ψηφιοποιημένη διάγνωση και θεραπεία [48], [52]. Οι πιο κοινές τεχνικές σάρωσης, κατά την απόκτηση δεδομένων στην τρισδιάστατη εκτύπωση στην οδοντιατρική, είναι η αξονική τομογραφία (CT) [48], η αξονική τομογραφία κωνικής δέσμης (CBCT) [48], [52], η μαγνητική τομογραφία (MRI) [48], [52] και η ψηφιοποίηση με λέιζερ (laser digitizing) με συσκευές εξωστοματικής ή ενδοστοματικής σάρωσης [48]. Η SLA και η SLS ήταν οι πρώτες τεχνολογίες AM, που εφαρμόστηκαν στην οδοντιατρική [48].



Εικόνα 18: Δημοσιεύσεις άρθρων σχετικά με το 3d printing στην οδοντιατρική τη δεκαετία 2010-2019 [48]

1.4.2.2. Βήματα για την κατασκευή ενός τρισδιάστατου οδοντιατρικού μοντέλου με AM

Τα τρισδιάστατα οδοντιατρικά μοντέλα, που δημιουργούνται με additive manufacturing, δίνουν ολοκληρωμένες πληροφορίες στον οδοντίατρο. Στον πίνακα 9 συνοψίζονται τα βήματα για την κατασκευή τους [53].

Πίνακας 9: Βήματα για την κατασκευή ενός τρισδιάστατου οδοντιατρικού μοντέλου με AM

Βήμα		Περιγραφή
1	Ψηφιακή σάρωση του στόματος του ασθενούς	✓ Τα ψηφιακά 3d μοντέλα δημιουργούνται από 3d scanners με τη μορφή δεδομένων cloud και ακριβείς διαστάσεις. Καταγράφονται πολλές εικόνες, οι οποίες ενώνονται και σχηματίζουν ένα ολοκληρωμένο 3d μοντέλο
2	Τροποποίηση στο σχεδιασμό	✓ Μετά τη σάρωση, είναι απαραίτητο να διασφαλιστεί ότι το οδοντιατρικό μοντέλο ταιριάζει τέλεια στη στοματική κοιλότητα, προσαρμόζοντας το σχήμα, το μέγεθος και τη θέση του
		✓ Η τροποποίηση στο σχεδιασμό γίνεται μέσω της χρήσης διαφορετικού λογισμικού και της σχετικής τεχνολογίας AM
3	3D printing	✓ Επιλογή διαφορετικής τεχνικής AM για την κατασκευή του οδοντιατρικού εξαρτήματος, ανάλογα με τις προδιαγραφές του εκάστοτε υλικού εκτύπωσης
		✓ Κατασκευή 3d αντικειμένου απευθείας από το 3d ψηφιακό αρχείο με την προσθήκη υλικών στρώμα προς στρώμα (layer by layer)

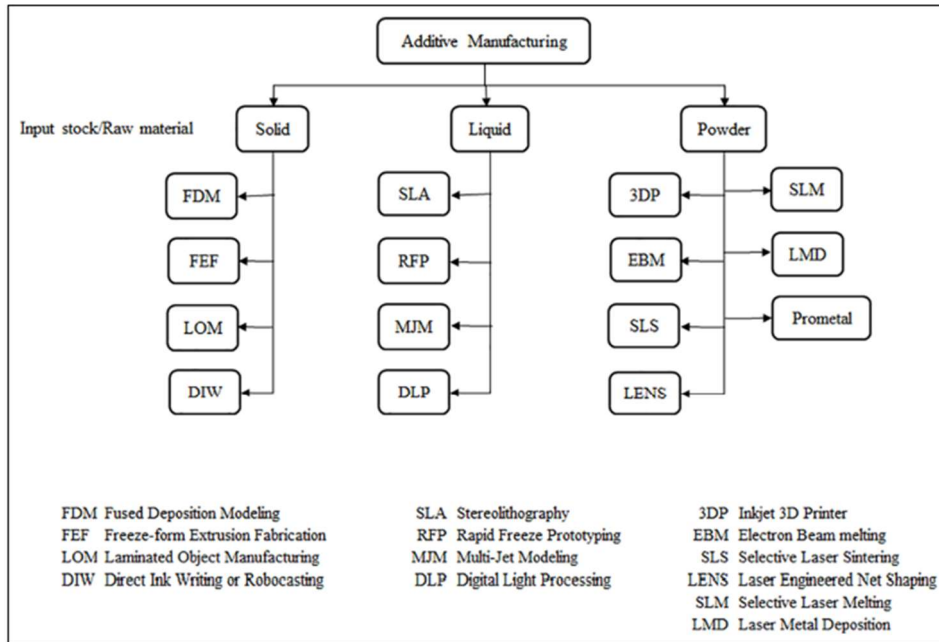
		✓ Περεταίρω επεξεργασία για την αύξηση των φυσικών χαρακτηριστικών και της αντοχής του εξαρτήματος
4	Δοκιμή και Υλοποίηση	✓ Διασφάλιση ότι το 3d μοντέλο είναι σύμφωνο με την απαιτούμενη ποιότητα και δύναμη
		✓ Πρέπει να είναι εφαρμόσιμο και αξιόπιστο κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες φορτίου
		✓ Η δοκιμή του είναι απαραίτητη πριν από την πραγματική εφαρμογή
		✓ Το οδοντιατρικό μοντέλο που εκτυπώνεται χρησιμοποιείται κατά τη χειρουργική επέμβαση του ασθενούς

1.4.3. Μέθοδοι 3D printing

Υπάρχουν πολλές τεχνικές διαθέσιμες για την εκτύπωση τρισδιάστατων αντικειμένων/συσκευών με εναπόθεση του υλικού στρώμα προς στρώμα (layer by layer), οι οποίες διαφέρουν ως προς τον τρόπο απόθεσης των στρωμάτων, την αρχή λειτουργίας και τα υλικά, που χρησιμοποιούνται [54].

Μπορούν να κατηγοριοποιηθούν, σύμφωνα με τη μορφή της πρώτης ύλης, σε τεχνικές (Εικόνα 19) [31], [51]:

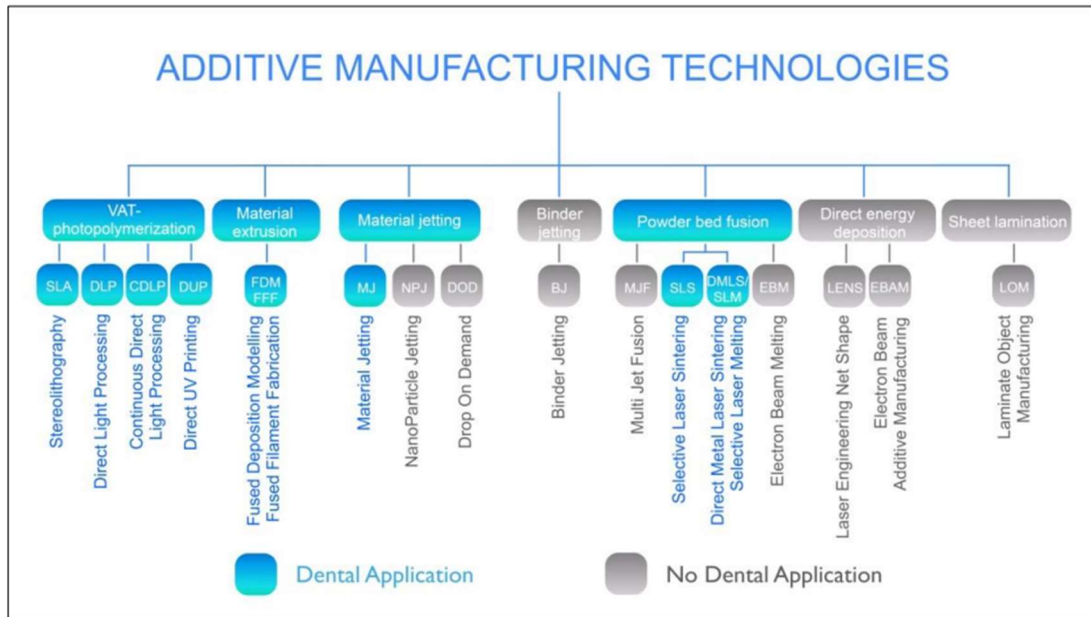
- ✓ *αιωρήματος* (slurry based technologies)
- ✓ *κόνεως* (powder based technologies)
- ✓ *μάζας στερεού* (bulk based technologies)



Εικόνα 19: Ταξινόμηση βασικών διεργασιών AM ανάλογα με την κατάσταση της πρώτης ύλης [51]

Η ASTM, ωστόσο, τις έχει ταξινομήσει σύμφωνα με τη διαδικασία παραγωγής (manufacturing process) σε τεχνικές (Εικόνα 20):

- ✓ φωτοπολυμερισμού *VAT* (Vat photopolymerization → VPP)
- ✓ εξώθησης υλικού (Material extrusion → MEX)
- ✓ εκτόξευσης υλικού (Material jetting → MJT)
- ✓ εκτόξευσης συνδετικού υλικού (Binder jetting → BJT)
- ✓ άμεσης εναπόθεσης ενέργειας (Directed energy deposition → DED)
- ✓ σύντηξης κόνεων (Powder bed fusion → PBF)
- ✓ στρωματοποίησης υλικού (Sheet lamination → SHL)



Εικόνα 20: Ταξινόμηση βασικών διεργασιών AM ανάλογα με την κατάσταση της πρώτης ύλης [55]

1.4.3.1. Συνήθεις μέθοδοι τρισδιάστατης εκτύπωσης κεραμικών ζirkονίας στην οδοντιατρική

Διάφορες τεχνικές AM έχουν χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή αντικειμένων ζirkονίας, ωστόσο στη συνέχεια εξετάζονται οι πιο χρησιμοποιούμενες για τη δημιουργία οδοντιατρικών εξαρτημάτων/συσκευών.

1.4.3.1.1. Μέθοδοι φωτοπολυμερισμού

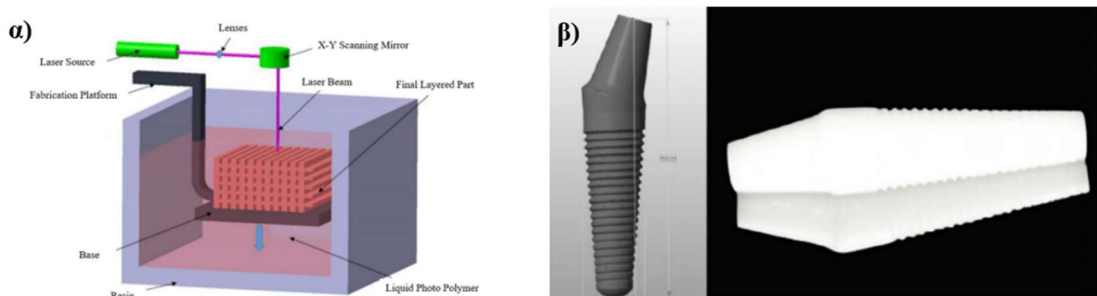
1.4.3.1.1.1. Stereolithography (SLA)

Η τεχνική SLA είναι μια διαδικασία στην οποία φως συγκεκριμένου μήκους κύματος (π.χ λέιζερ UV ή LED) χρησιμοποιείται για την σκλήρυνση μιας υγρής φωτοπολυμεριζόμενης ρητίνης, που αποτελείται από κάποιο μονομερές και φωτοεκκινητή. Η ρητίνη αυτή περιέχεται σε μια δεξαμενή (vat), μαζί με κεραμική πούδρα. Η διαδικασία πολυμερισμού, ενεργοποιείται από το φως και προχωρά στρώμα προς στρώμα. Το φως διέρχεται από κάθε στρώση υγρής ρητίνης και η διαδικασία επαναλαμβάνεται, καθώς η πλατφόρμα εκτύπωσης κατεβαίνει ή ανεβαίνει, κατά το πάχος ενός στρώματος και έτσι ένα άλλο στρώμα ρητίνης απλώνεται στην επιφάνεια. [31], [33], [37]

Το μέγεθος των κεραμικών σωματιδίων μπορεί να είναι της τάξεως μm - nm [31], [37], ενώ το φωτοπολυμεριζόμενο μέσο μπορεί να είναι υδατικό ή μη υδατικό [31].

Διακρίνεται από υψηλό βαθμό ακρίβειας, ποιότητας επιφάνειας και δυνατότητας δημιουργίας πολύπλοκων σχημάτων γι' αυτό και προτιμάται για οδοντιατρικές εφαρμογές [33], [37]. Εξακολουθεί, ωστόσο, να θεωρείται ακριβή διαδικασία, καθώς τα αντικείμενα, που εκτυπώνονται, χρειάζονται αρκετή επεξεργασία μετά την εκτύπωση, για την αφαίρεση της μη επεξεργασμένης ρητίνης και για περαιτέρω σκλήρυνση [33]. Στα κεραμικά υλικά, απαιτείται επιπλέον ένας τελικός θερμικός κύκλος, για την αφαίρεση της οργανικής ρητίνης και την πυροσυσσώματωση του υλικού του υλικού [33].

Οι Revilla Leon et al., μελέτησαν τις φυσικές και μηχανικές ιδιότητες εκτυπωμένων δειγμάτων ζirkονίας με SLA. Η έρευνα έδειξε ότι η αντοχή των δειγμάτων με SLA σε κάμψη ήταν μικρότερη συγκριτικά με των δειγμάτων λειοτριβημένης ζirkονίας [56]. Επίσης, εξέτασαν την ακρίβεια των κατασκευών και τις ογκομετρικές αλλαγές δειγμάτων 3d δειγμάτων ζirkονίας με πορώδες 0%, 20%, 40% και παρατήρησαν ότι το δείγμα με 40% πορώδες είχε τη μεγαλύτερη ακρίβεια και τη μικρότερη ογκομετρική αλλαγή [57].



Εικόνα 21: α) Σχηματική απεικόνιση της τεχνικής SLA [58], β) Εμφότευμα ζirkονίας εκτυπωμένο με SLA [33]

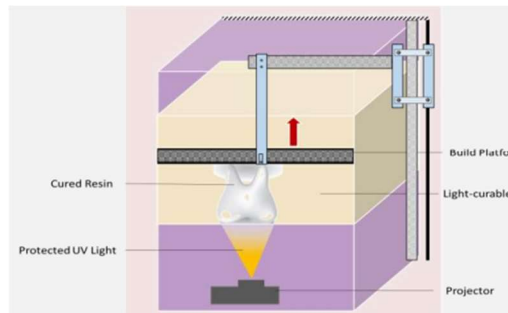
1.4.3.1.1.2. Digital Light Processing (DLP)

Η DLP, όπως η SLA, βασίζεται στην τεχνική πολυμερισμού δεξαμενής (vat polymerization), όπου χρησιμοποιούνται, φωτοευαίσθητες ρητίνες, οι οποίες υφίστανται φωτοπολυμερισμό, σχηματίζοντας 3d εκτυπωμένα δείγματα στρώμα προς στρώμα [31], [59], [35].

Διαφέρει, όμως, με την SLA ως προς την πηγή φωτός. Πιο αναλυτικά, μια ψηφιακή συσκευή μικροκατόπτρων (digital micromirror device, DMD) χρησιμοποιείται για την ανάκλασή του [31], [59], [35]. Τα κάτοπτρα, που είναι διασκορπισμένα στην DMD,

μεταφέρουν το υπεριώδες φως από τον προβολέα λέιζερ στον φακό προβολής [37], [35] και συσχετίζονται με τα pixel στην εκτιθέμενη εικόνα [59]. Κάθε κάτοπτρο δείχνει ένα ή περισσότερα pixel στην προβαλλόμενη εικόνα [59]. Όσο περισσότερα κάτοπτρα χρησιμοποιούνται, τόσο βελτιώνεται η ανάλυση της εικόνας [37].

Η πηγή του φωτός στην DLP είναι ακίνητη και προκαλεί σκλήρυνση ενός στρώματος τη φορά, σε αντίθεση με την πηγή φωτός στην SLA, όπου κινείται από σημείο σε σημείο [59]. Συνεπώς, η SLA δίνει καλύτερο φινίρισμα επιφάνειας, ενώ η DLP διακρίνεται από μεγαλύτερη ταχύτητα εκτύπωσης [59]. Η ένταση της πηγής φωτός στην DLP είναι ρυθμιζόμενη, επομένως ο χειριστής μπορεί να ελέγξει την επίδραση του φωτός στη ρητίνη [59]. Στα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου, εντάσσεται η ικανότητα παραγωγής περίπλοκων εξαρτημάτων με εξαιρετική ακρίβεια [59], [37].



Εικόνα 22: Σχηματική απεικόνιση της τεχνικής DLP [59]

1.4.3.1.1.3. Βασικές αρχές των φωτοπολυμερίσιμων ρητινών

1.4.3.1.1.3.1. Φωτοπολυμερισμός

Φωτοπολυμερισμός είναι ο σχηματισμός μακρομορίων μέσω της αλυσιδωτής αντίδρασης μικρομορίων (μονομερών/ ολιγομερών), παρουσία φωτός [35], [34]. Έτσι, τα μονομερή που είναι σε υγρή μορφή μετατρέπονται σε στερεό πολυμερές [34].

Κατά την τρισδιάστατη εκτύπωση, ο ρυθμός και η απόδοση φωτοπολυμερισμού βασίζονται στην ένταση και το μήκος κύματος του εκπεμπόμενου φωτός [34]. Η επιλογή του μήκους κύματος εξαρτάται από την εκάστοτε μέθοδο AM, που βασίζεται στον φωτοπολυμερισμό και μπορεί να περιλαμβάνεται τόσο στο υπεριώδες (200-400nm) όσο και στο ορατό (400-700nm) φάσμα [35], [34]. Συνήθως, το μήκος κύματος, που απαιτείται για τον φωτοπολυμερισμό των ρητινών είναι στην μπλε περιοχή [35]. Σε ορισμένες σπάνιες περιπτώσεις, έχει χρησιμοποιηθεί επίσης υπέρυθρο φως (700-1000nm) [35].

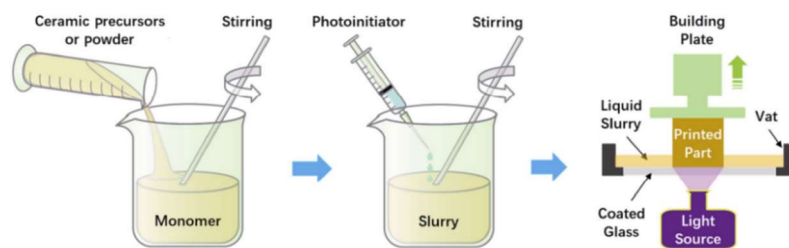
Οι ιδιότητες και η επιλογή κατάλληλων φωτοευαίσθητων οργανικών υλικών και η συσχέτιση εκτυπώσιμου υλικού-μεθόδου εκτύπωσης είναι καθοριστική για τη την παραγωγή κεραμικών αντικειμένων με τεχνικές ΑΜ φωτοπολυμερισμού [35]. Ο φωτοπολυμερισμός απαιτεί μονομερή/ολιγομερή, τα οποία πολυμερίζονται και σχηματίζουν πολυμερή με σταυροειδείς δεσμούς καθώς και φωτοεκκινητές, για την παραγωγή και τον πολλαπλασιασμό των δραστικών ουσιών (reactive species) υπό την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας [35], [34]. Πρόσθετα συστατικά, όπως διασπορείς (dispersants), αναστολείς (inhibitors), πλαστικοποιητές (plasticizers), αραιωτικά (diluent) μπορεί να προστεθούν στη φωτοπολυμερίσιμη ρητίνη σε χαμηλές συγκεντρώσεις, προκειμένου να βελτιωθούν οι ιδιότητές της [34].

1.4.3.1.1.3.2. Βασικά συστατικά των φωτοπολυμερίσιμων ρητινών

Κεραμική-πολυμερής μήτρα (Ceramic-polymer matrix)

Η κεραμική-πολυμερική μήτρα συνήθως βρίσκεται με τη μορφή αιωρήματος/πάστας, που αποτελείται από κεραμική πούδρα, μονομερές και φωτοεκκινητή [35]. Η διαδικασία παραγωγής της περιλαμβάνει αρχικά τον φωτοπολυμερισμό των οργανικών προσθέτων, τα οποία στη συνέχεια σχηματίζουν διασυνδεδεμένα δίκτυα (interconnected networks), περικλείοντας και δεσμεύοντας τα κεραμικά σωματίδια στη μήτρα του αιωρήματος [35]. Ως κεραμική πούδρα μπορεί να χρησιμοποιηθεί η ζirkονία, η αλούμινα, η πυριτία, ο υδροξυαπατίτης, ο κορδιερίτης, το καρβίδιο του πυριτίου κλπ. [35]. Τα βήματα δημιουργίας της μήτρας κεραμικού πολυμερούς και η χρήση της για 3d printing κεραμικών υλικών παρουσιάζονται στην εικόνα 23.

Η μήτρα κεραμικού-πολυμερούς είναι εύκολα εκτυπώσιμη και διαμορφώσιμη με μεθόδους εκτύπωσης φωτοπολυμερισμού, σε αντίθεση με τα κεραμικά, τα οποία είναι εύθραυστα και μη φωτοευαίσθητα [35].



Εικόνα 23: Σχηματική απεικόνιση των βημάτων που ακολουθούνται για τη δημιουργία και τη 3d εκτύπωση κεραμικής-πολυμερούς μήτρας [35].

Φωτοεκκινητές (Photoinitiators)

Οι φωτοεκκινητές προστίθενται στις υγρές ρητίνες (μήτρες κεραμικού-πολυμερούς) για να ενεργοποιήσουν τη διαδικασία φωτοπολυμερισμού [35]. Απορροφούν φωτόνια, σχηματίζοντας δραστικές ουσίες, τα οποία «επιτίθενται» στις αλκυλο-λειτουργικές ομάδες των μονομερών/ολιγομερών, οι οποίες διασπώνται και μπορούν να σχηματιστούν νέοι δεσμοί με άλλα άτομα άνθρακα, διαφορετικών μονομερών, οδηγώντας στο σχηματισμό πολυμερών [35], [34]. Όταν οι ομοιοπολικοί δεσμοί αντικαταστήσουν τις δυνάμεις van der Waals μεταξύ των γειτονικών μορίων, η υγρή ρητίνη μετατρέπεται σε μία στερεή δομή [34].

Οι φωτοεκκινητές κατηγοριοποιούνται σε φωτοεκκινητές ελευθέρων ριζών και κατιονικούς φωτοεκκινητές (cationic reactive species) [35], [34].

Μονομερή (Monomers)

Τα μονομερή είναι οργανικά μόρια που είναι υπεύθυνα για τη σύνδεση των κεραμικών σωματιδίων κατά τη διαδικασία φωτοπολυμερισμού [35]. Αποτελούν μεγάλο ποσοστό της πρόδρομης φωτοπολυμερίσιμης ρητίνης και των εκτυπωμένων ή των πράσινων δειγμάτων [35]. Τα μονομερή είναι απαραίτητο να είναι θερμικά πτητικά προκειμένου να διευκολύνεται η απομάκρυνσή τους κατά τη διεργασία απομάκρυνσης του συνδέτη από τα εκτυπωμένα δείγματα [35]. Είναι σημαντικό, επίσης, να έχουν υψηλή διαλυτότητα, ώστε να χρησιμεύουν ως δραστικά αραιωτικά (reactive diluents) για να παραχθούν υγρές φωτοευαίσθητες ρητίνες με κατάλληλες ρεολογικές ιδιότητες [35].

Ανάλογα με τον τύπο της αντίδρασης, που λαμβάνει χώρα κατά τον πολυμερισμό τους ταξινομούνται σε μονομερή, που βασίζονται σε αντιδράσεις ελευθέρων ριζών ή κατιονικές αντιδράσεις και απαιτούνται φωτοεκκινητές ελευθέρων ριζών ή κατιονικοί φωτοεκκινητές αντίστοιχα. Τα ακρυλικά και μεθακρυλικά μονομερή είναι τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα μονομερή για τον φωτοπολυμερισμό ελευθέρων ριζών, ενώ τα εποξείδια, οι βινυλαιθέρες, οι προπενυλαιθέρες, τα σιλοξάνια, οι κυκλικές ακετάλες, η φουρφουράλη πολυμερίζονται υπό τον κατιονικό μηχανισμό. [35], [34].

Πίνακας 10: Παραδείγματα μονομερών, που χρησιμοποιούνται στις μεθόδους τρισδιάστατης εκτύπωσης κεραμικών υλικών, βασισμένες στον φωτοπολυμερισμό [20]

Μονομερή

AM	Acrylamide	HDEODA ⁺	1,6-Hexanediol ethoxylate (2) diacrylate
2HEA	2-Hydroxyethyl acrylate	DEGDA	Di(ethylene glycol) diacrylate
HEMA	2-Hydroxyethyl methacrylate	TEGMA	Tri(ethylene glycol) dimethacrylate
4HBA	4-Hydroxybutyl acrylate	TTEGDA	Tetra(ethylene glycol) diacrylate
APTMS	3-(Trimethoxysilyl)propyl acrylate	PEGDA ⁺	Poly(ethylene glycol) diacrylate (200–400)
KH-570	3-(Trimethoxysilyl)propyl methacrylate	TPGDA	Tri(propylene glycol) diacrylate
ACMO	4-Acryloylmorpholine	PPGDMA ⁺	Poly(propylene glycol) dimethacrylate (400)
IBOA	Isobornyl acrylate	NPGPO2DA	Neopentyl glycol (PO) ₂ diacrylate
IDA	Isodecyl acrylate	BPAE2DMA	Bisphenol A bis(2-hydroxyethyl ether) dimethacrylate
PHEA	2-Phenoxyethyl acrylate	UDMA	Diurethane dimethacrylate
MBAM	N–N'-Methylenebisacrylamide	TMPTA	Trimethylolpropane triacrylate
BDDA	1,4-Butanediol diacrylate	TMPEA ⁺	Trimethylolpropane (9) ethoxylate triacrylate
HDDA	1,6-Hexanediol diacrylate	Di-TMPTA	Di(trimethylolpropane) tetraacrylate
		EPTA ⁺	ethoxylated pentaerythritol tetraacrylate
		DPHA	dipentaerythritol penta-/hexa-acrylate

Αραιωτικά (Diluents)

Τα αραιωτικά προστίθενται σε ρητίνες για να μειωθεί το ιξώδες του διαλύματος, που περιέχει μονομερές, χωρίς να τροποποιηθεί η αντιδραστικότητά του προς το υπεριώδες φως [34]. Μεγάλη προσθήκη αραιωτικών (> 40% κ.β. του βάρους της ρητίνης) έχει ως αποτέλεσμα την κατασκευή μαλακών μερών εξαιτίας της φύσης των αραιωτικών [34].

Πίνακας 11: Παραδείγματα αραιωτικών, που χρησιμοποιούνται στις μεθόδους τρισδιάστατης εκτύπωσης κεραμικών υλικών, βασισμένες στον φωτοπολυμερισμό [20]

Αραιωτικά

Water
Methanol
Ethanol
Isopropyl alcohol (IPA)
1-Octanol (capryl alcohol)
Benzyl alcohol
Phenoxyethanol (POE)
1,5-pentanediol
Glycerol (glycerin)
Polyethylene glycol (PEG)⁺
Polypropylene glycol (PPG)⁺
Decahydronaphthalene (decalin)
1-Methyl-2-pyrrolidone (NMP)
Butoxyethyl acetate (BEA)
Camphor

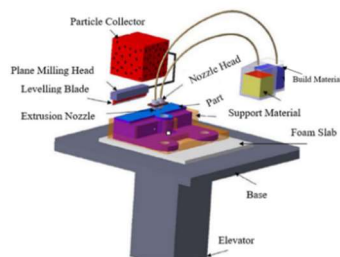
1.4.3.1.1.3.3. Προβλήματα και προκλήσεις κατά την 3d εκτύπωση των φωτοπολυμερίσιμων ρητινών

Το σημαντικότερο πρόβλημα, που υπάρχει κατά την τρισδιάστατη εκτύπωση των φωτοπολυμερίσιμων ρητινών είναι η χαμηλή απόδοση των εκτυπώσιμων κεραμικών αντικειμένων, με αποτέλεσμα να μην μπορούν να χρησιμοποιηθούν άμεσα [42]. Χαρακτηρίζονται, επίσης, από χαμηλές αντοχές, ευθραυστότητα και μειωμένη βιοσυμβατότητα [42]. Ο στόχος, επομένως, είναι η δημιουργία φωτοευαίσθητων ρητινών με χαμηλό ιξώδες και υψηλή απόδοση, η επίτευξη εκτύπωσης ρητινών υψηλού ιξώδους, η ανάπτυξη μεθόδου 3d printing χωρίς υποστηρικτικά υλικά και η παραγωγή αποικοδομήσιμων και βιοσυμβατών φωτοπολυμερίσιμων υλικών [42].

1.4.3.1.2. Inkjet printing

Η IJP είναι μια πολύ γνωστή μέθοδος για την εκτύπωση τρισδιάστατων πολυεπίπεδων μέσω της εξώθησης υλικών υγρής φάσης (δηλαδή μελάνης) σε μορφή σταγονιδίων μέσω ακροφυσίων κεφαλής εκτύπωσης σε χαρτί, πλαστικό ή άλλα υποστρώματα [31], [45]. Μπορεί να λειτουργήσει με συνεχή ροή ή drop-on-demand (DOD) [31]. Η λειτουργία DOD προτιμάται στην τρισδιάστατη εκτύπωση λόγω της υψηλότερης ακρίβειας τοποθέτησης και του μικρότερου μεγέθους σταγονιδίων και μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε μέσω θερμικών ή πιεζοηλεκτρικών εκτυπωτών [31], [45]. Το υλικό της μελάνης μπορεί να είναι κάποιο πολυμερές, μέταλλο ή κύτταρα, ενώ έχει αυξηθεί το ενδιαφέρον για τα κεραμικά, τα οποία πρέπει να έχουν καλή διασπορά σε έναν υγρό διαλύτη [31].

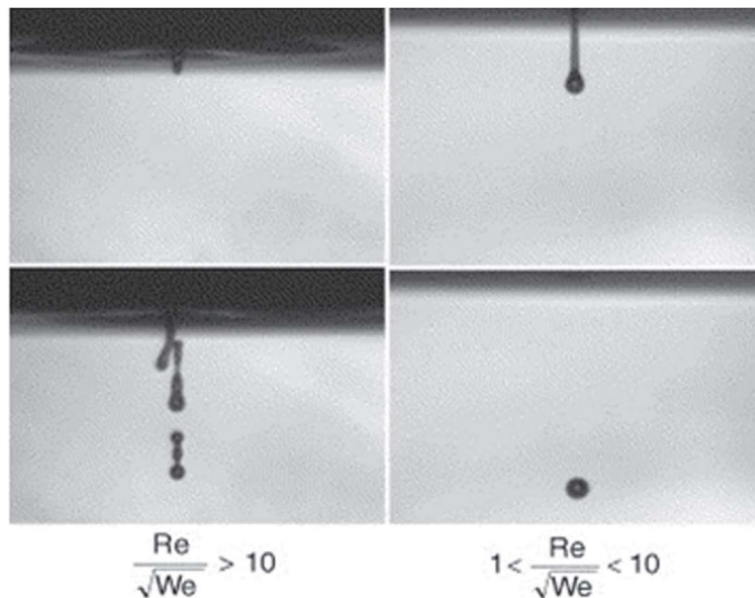
Χαρακτηρίζεται από περιορισμένη ευελιξία στο σχεδιασμό σύνθετων δομών, όπως και η αδυναμία εκτύπωσης υπερκείμενων ή κοίλων κατασκευών [31]. Ωστόσο, το χαμηλό κόστος, η απλή οδός επεξεργασίας και της ποικιλίας των υλικών είναι ορισμένα από τα πλεονεκτήματα της μεθόδου [31].



Εικόνα 24: Σχηματική απεικόνιση της τεχνικής IJP [59]

1.4.3.1.2.1. Απόδοση εκτύπωσης

Το μελάνι (ink), για να είναι συμβατό με έναν εκτυπωτή inkjet DOD και να θεωρείται εκτυπώσιμο, πρέπει να χαρακτηρίζεται από ιδιότητες, που αυξάνουν την απόδοση της εκτύπωσης [31]. Οι ιδιότητες της μελάνης, για να είναι συμβατές με τον τύπο της κεφαλής εκτύπωσης, το ιξώδες και η επιφανειακή τάση πρέπει να είναι 5-20 Pa.s και $35-40 \text{ mJ N}^{-1}$, αντίστοιχα [45]. Για να ληφθούν τα προαναφερθέντα εύρη, η αναλογία $\frac{Re}{\sqrt{We}} = \sqrt{\frac{\sigma \cdot r}{\eta}}$, πρέπει να κυμαίνεται ανάμεσα στο 1 και το 10 [31], [45]. Όταν αυτός ο λόγος είναι <1 , επικρατούν ιξώδεις δυνάμεις, γεγονός που συνεπάγεται υψηλή πίεση για εκτόξευση (ejection), ενώ όταν είναι >10 η ροή της μελάνης είναι συνεχής, οδηγώντας στο σχηματισμό των λεγόμενων «satellite drops» [45].



Μορφή εκτοξευόμενης μελάνης, όπου φαίνεται η επίδραση της αναλογίας $\frac{Re}{\sqrt{We}}$ [45].

Ένα ακόμη πρόβλημα, κατά την εκτύπωση κεραμικών εξαρτημάτων IJP είναι η εμφάνιση καφέ στιγμάτων, που μπορεί να συμβεί κατά την ξήρανση των εκτυπωμένων δειγμάτων, εξαιτίας του διαχωρισμού των στερεών σωματιδίων από το κέντρο προς την άκρη τους [31].

1.4.3.1.2.1.2.1. Συνδέτες (Binders)

Η επιλογή συνδέτη (binder) είναι ένας βασικός παράγοντας για την επιτυχή κατασκευή 3d printed εξαρτημάτων [45]. Πρέπει, συνεπώς, να έχει τις κατάλληλες ιδιότητες, ώστε να αποτρέπεται η εξάπλωση της μελάνης από τα ακροφύσια, ενώ η συγκέντρωσή του

παίζει, σημαντικό ρόλο, για την επίτευξη της επιθυμητής ακρίβειας διαστάσεων [31], [45].

Οι τρεις διαφορετικοί τύποι συνδετών, που χρησιμοποιούνται συνήθως στη μέθοδο inkjet 3DP είναι με βάση το νερό (π.χ. ZB54, Z Corporation), με βάση το φωσφορικό οξύ ή το κιτρικό οξύ ή πολυμερικά διαλύματα (π.χ. PVA, PDLLA) [45]. Αν και οι πολυμερικοί συνδέτες έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως για την κατασκευή κεραμικών εξαρτημάτων, τα τελικά προϊόντα έχουν χαμηλή ανάλυση και μηχανική αντοχή. Έχει προταθεί, επομένως, η χρήση συνδετικών διαλυμάτων οξέων, τα οποία όμως αυξάνουν την τοξικότητα των δειγμάτων [45].

1.4.3.1.2.1.2.2.Κόνεις

Ένα ευρύ φάσμα κόνεων, μπορεί να υποβληθεί σε επεξεργασία με inkjet [45]. Η ποιότητα εκτύπωσης της μεθόδου inkjet επηρεάζεται από παραμέτρους, όπως είναι η ρευστότητα των κόνεων, η διαβροχή και το μέγεθος των σωματιδίων τους [45]. Η επαρκής ροή, οδηγεί στη δημιουργία λεπτών στρωμάτων και κατ'επέκταση σε υψηλή ανάλυση [45]. Πολύ μικρή ροή μειώνει την ανάλυση, ενώ πολύ υψηλή ρευστότητα δεν παρέχει επαρκή σταθερότητα της μελάνης στην πλατφόρμα εκτύπωσης (powder bed stability) [45]. Σχετικά με τον όγκο του συνδέτη, που κατανέμεται στη σκόνη και την ποσότητά του που «απορροφάται» από αυτή, η πολύ χαμηλή διαβροχή σωματιδίων έχει ως αποτέλεσμα την αναδιάταξη της κλίνης των κόνεων, που είναι πιθανώς επιζήμια για περαιτέρω 3DP, και η πολύ υψηλή μειώνει το ελάχιστο χαρακτηριστικό μέγεθος

[45]. Επίσης, αλλαγή του μεγέθους των σωματιδίων, συνεπάγεται μεταβολή της κατανομής του μεγέθους των πόρων εντός της κλίνης των κόνεων, επηρεάζοντας τη μηχανική αντοχή των εκτυπωμένων δειγμάτων [45].

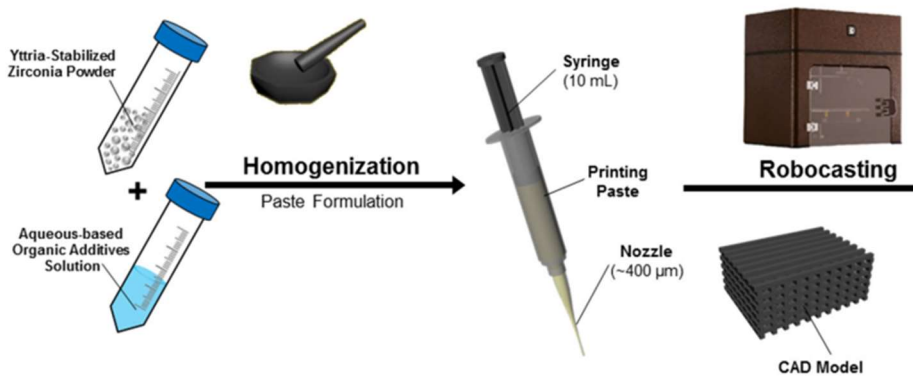
1.4.3.1.3.Direct ink writing (DIW) / Robocasting

Οι τεχνικές εξώθησης υλικού περιλαμβάνουν επίσης την τεχνική (DIW) γνωστή και ως Robocasting [33]. Πρόκειται για μία μέθοδο τρισδιάστατης εκτύπωσης, κατά την οποία εξωθείται ένα νήμα πάστας (κατ' αντιστοιχία με το συμβατικό μελάνι κατά τη μέθοδο IJP) με υψηλό ιξώδες [31], [33]. Η εξώθηση γίνεται μέσω ακροφυσίων, με άνοιγμα μεγαλύτερο από αυτό των ακροφυσίων της IJP, λόγω του υψηλότερου ιξώδους των χρησιμοποιούμενων υλικών [31]. Η πάστα εξωθείται από το ακροφύσιο με ένα δεδομένο σχήμα και η εκτύπωση γίνεται στρώμα προς στρώμα, χωρίς να χρειάζεται η

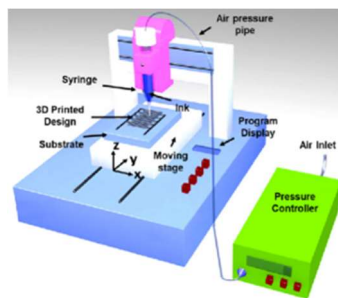
ξήρανση ή η στερεοποίηση του προηγούμενου στρώματος, προκειμένου να γίνει η εξώθηση του επόμενου [31], [33].

Το DIW επιτρέπει μια φθηνότερη και ταχύτερη διαδικασία κατασκευής σε σύγκριση με τις τεχνικές φωτοπολυμερισμού. Η χρήση ημι-υγρής πάστας επιτρέπει τη διατήρηση του σχήματος λόγω της υψηλής φόρτισης στερεών και των ιξωδοελαστικών ιδιοτήτων [31].

Με αυτή την τεχνική μπορεί να δημιουργηθεί ένα μεγάλο εύρος διαφορετικών δομών, από συμπαγή μονολιθικά μέρη έως πολύπλοκα πορώδη ικρίσματα και σύνθετα υλικά [31].



Εικόνα 25: Σχηματική απεικόνιση της ανάπτυξης πάστας και της τρισδιάστατης εκτύπωσής της μέσω DIW/Robocasting [60]



Εικόνα 26: Σχηματική απεικόνιση της τεχνικής DIW [61]

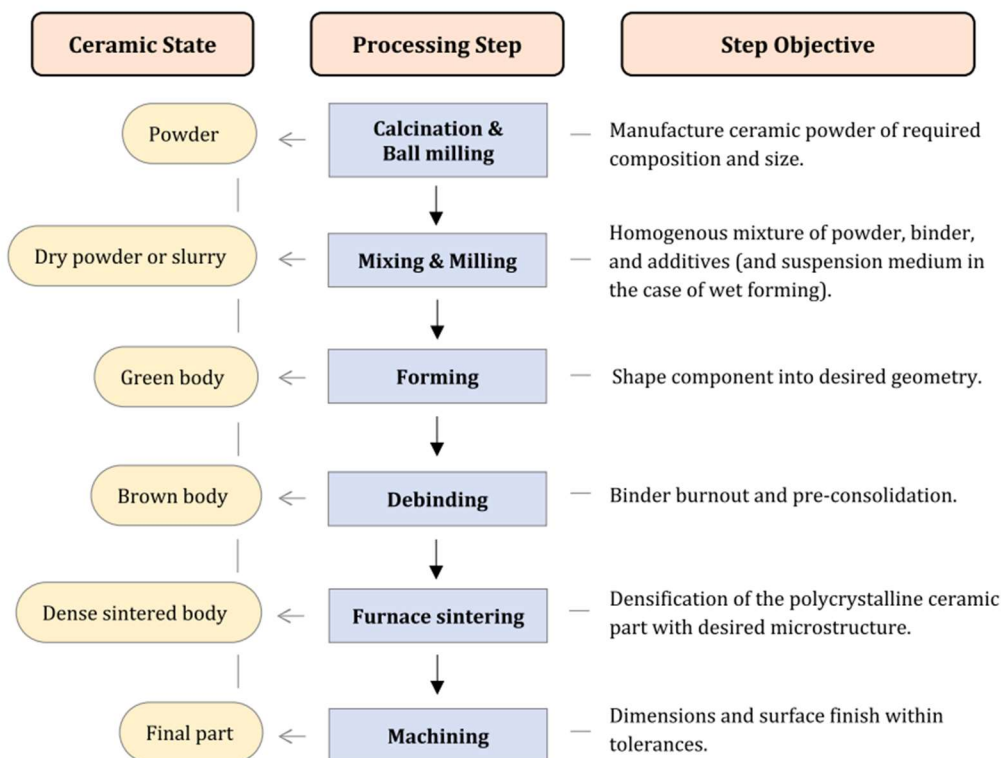
1.4.4. Στάδια επεξεργασίας μετά το 3d printing

Οι διαδικασίες AM έχουν ως αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός πράσινου σώματος (άψητου αντικειμένου), που απαιτεί επακόλουθη επεξεργασία αποσύνδεσης, προκειμένου να ληφθεί το τελικό κεραμικό μέρος. Ιδανικά, τα κεραμικά εξαρτήματα

που παράγονται από την ΑΜ θα πρέπει να είναι πλήρως πυκνά, να έχουν λεπτή μικροδομή (fine microstructure) και χαμηλή τραχύτητα επιφάνειας. [62]

Επομένως, μετά τη δημιουργία του πράσινου σώματος, ακολουθεί η διαδικασία απομάκρυνσης του συνδέτη (debinding) με ελεγχόμενο ρυθμό θέρμανσης για την απομάκρυνση των οργανικών προσθέτων, παράγοντας ένα «καφέ» σώμα, το οποίο στη συνέχεια πυροσυσσωματώνεται (sintering), σε κλίβανο με υψηλή θερμοκρασία, συνήθως μεταξύ 50 και 90% της θερμοκρασίας τήξης. Προκαλείται, έτσι, ένας φυσικοχημικός μετασχηματισμός, που προσδίδει στο κεραμικό τις τελικές ιδιότητες και διαμορφώνει τη μικροδομή του. Πρόσθετα στάδια, που λαμβάνουν χώρα, στη συνέχεια, είναι η μηχανική κατεργασία, η λείανση και η στίλβωση, προκειμένου να διασφαλιστεί το επιθυμητό φινίρισμα της επιφάνειας [62].

Συνοψίζοντας, τα στάδια δημιουργίας ενός κεραμικού αντικειμένου με ΑΜ, ξεκινώντας από την εξεργασία της κεραμικής πούδρας, παρουσιάζονται στο διάγραμμα 13.



Διάγραμμα 13: Διάγραμμα ροής για της επεξεργασίας κεραμικής σκόνης, από την αρχική σκόνη έως το τελικό μέρος [62].

1.4.5. Βιοϋλικά κατάλληλα για 3D Printing στην οδοντιατρική

Τα βιοϋλικά ορίζονται ως μη βιώσιμα τεχνητά ή φυσικά υλικά, που χρησιμοποιούνται ως σύστημα ή μέρος ενός βιολογικού συστήματος, για θεραπεία, επέκταση ή αντικατάσταση οποιουδήποτε ιστού, οργάνου ή λειτουργίας του σώματος [63], [64].

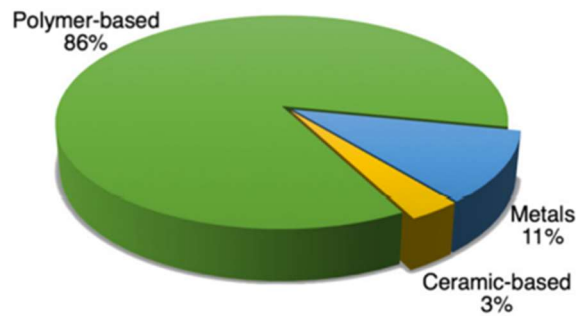
Κατά την τρισδιάστατη εκτύπωση μπορούν να χρησιμοποιηθούν υλικά στερεής ή υγρής μορφής ή πούδρας [65]. Κάθε μία από αυτές τις τρεις κατηγορίες μπορεί να περιλαμβάνει διάφορα είδη υλικών όπως πολυμερή, μεταλλικά, κεραμικά και σύνθετα υλικά [65], [48]. Τα μέταλλα και τα κεραμικά χρησιμοποιούνται, συνήθως, όταν χρειάζεται ένα αδρανές βιοϋλικό, τα πολυμερή όταν απαιτείται η αποικοδόμησή του για την ανάπτυξη των ιστών, ενώ τα σύνθετα όταν ένα υλικό δεν επαρκεί για να προσδώσει τις απαιτούμενες ιδιότητες [66].

1.4.5.1. Κεραμικά υλικά στην οδοντιατρική

Τα κεραμικά είναι εξαιρετικά διαδεδομένα στην οδοντιατρική, διότι διαθέτουν πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες, εξαιρετική αντοχή στη φθορά και τη διάβρωση και βελτιωμένο αισθητικό αποτέλεσμα σε σύγκριση με το τιτάνιο ή τα κράματα CoCr [59]. Επίσης, είναι βιοσυμβατά και οστεαγωγίμα, ενώ δεν απελευθερώνουν τοξικά ιόντα προκαλώντας αλλεργικές και καρκινογόνες αντιδράσεις [52], [59], [67]. Η ζirkονία (ZrO_2), η αλουμίνα (Al_2O_3) [52], [59], [67] αλλά και τα κεραμικά με βάση το Ca-P (π.χ. HAρ και TCP) [52], [67], είναι τα πιο χρησιμοποιούμενα κεραμικά σε οδοντιατρικές εφαρμογές. Αυτά τα κεραμικά έχουν σημαντικά χαμηλότερη μηχανική αντοχή σε σύγκριση με τη ZrO_2 και την Al_2O_3 , αλλά παρουσιάζουν καλύτερη βιολογική απόκριση, παραγωγή πρωτεϊνών και οστεοαγωγιμότητα [67].

Πίνακας 12: Υλικά που χρησιμοποιούνται για 3d printing, τα πλεονεκτήματα και οι μέθοδοι κατασκευής τους [66]

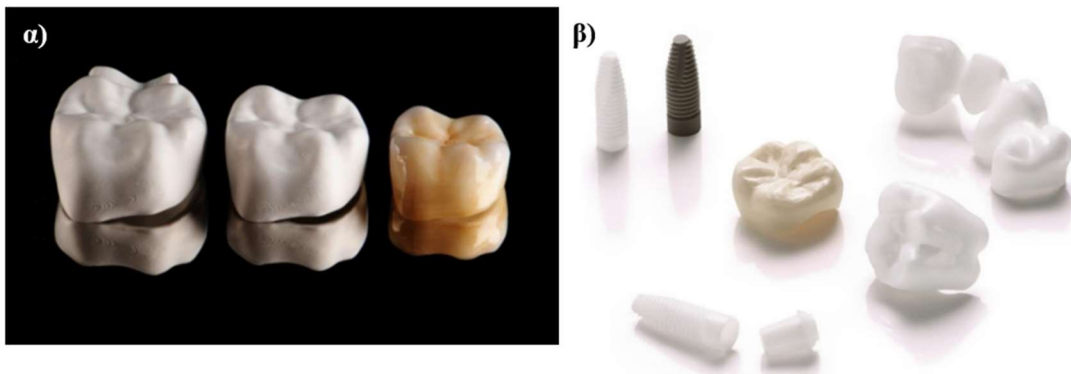
Type of Material	Material	Advantages	Fabrication Process
Metal	Titanium	Bioinert, corrosion resistant	Selective laser sintering, direct metal
	Stainless steel	Bioinert, corrosion resistance	laser sintering, selective laser
	Aluminum	High volume-to mass ratio	melting,
Ceramics	Cobalt chrome	Corrosion resistant	direct metal deposition
	Alumina	Bioinert, same color as tooth, corrosion resistant	Selective laser sintering, stereolithography, inkjet 3D printing, thermoplastic printing
Polymers	Zirconia	Bioinert, same color as tooth, corrosion resistant	
	Poly lactide	Bioresorbable, odontogenic	Stereolithography, fuse deposition
	Poly caprolactone	Bioresorbable	modelling, electro hydrodynamic
	Poly glycolide	Bioresorbable	jetting
	Acrylic	Bioresorbable	



Εικόνα 27: Ποσοστά % των υλικών που χρησιμοποιούνται για 3d printing ιατρικών εξαρτημάτων [68]

1.4.5.1.1. Η ζirkονία στην οδοντιατρική

Τα κεραμικά ζirkονίας ξεκίνησαν να χρησιμοποιούνται στην οδοντιατρική ως εμφυτεύματα [33]. Πλέον εκτός από εμφυτεύματα (implants), κατασκευάζονται ορθοδοντικά σιδεράκια (orthodontic brackets), στηρίγματα (abutments), γέφυρες (bridges), στεφάνες (crowns) (Εικόνα 30).

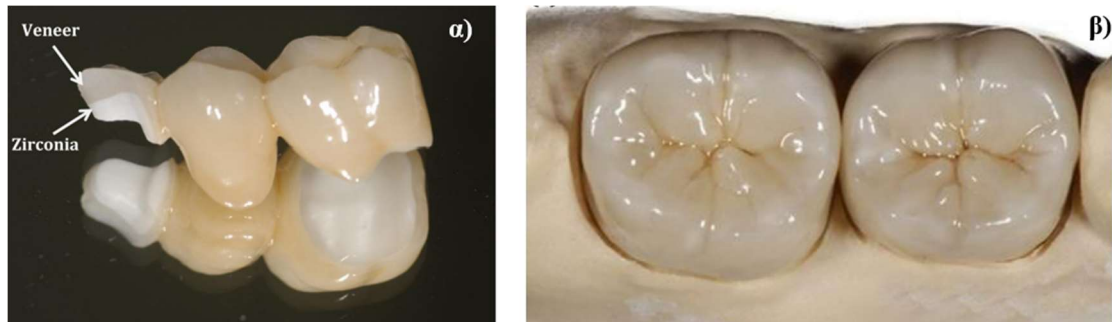


Εικόνα 28: α) 3d εκτυπωμένες στεφάνες ζirkονίας: «πράσινο», λευκό και πυροσυσσωματωμένο δείγμα [55], β) Οδοντικά εμφυτεύματα ζirkονίας (αριστερά πάνω), γέφυρα ζirkονίας (3Y-TZP, δεξιά επάνω), στεφάνη προχρωματισμένη (κέντρο), άχρωμη στεφάνη (αριστερά πάνω), γέφυρα ζirkονίας (3Y-TZP, δεξιά επάνω), εμφύτευμα ζirkονίας και κολόβωμα (abutment) (κέντρο κάτω) [37]

Η ζirkονία είναι βιοσυμβατή με τους ιστούς της στοματικής κοιλότητας και οστεοαγωγίμη (osteoconductive), που σημαίνει ότι διευκολύνει τον σχηματισμό των οστών [33]. Παρουσιάζει εξίσου καλή οστεοενσωμάτωση (osteo-integration) με το τιτάνιο, αλλά όχι εγγενώς καλύτερη [12]. Επομένως, πρέπει να βελτιωθεί με αύξηση της τραχύτητας της επιφάνειας ή του πορώδους [12]. Αρκετές μελέτες, επίσης,

αναφέρουν ότι χαρακτηρίζεται από υψηλή αντοχή στη φθορά και τη γαλβανική διάβρωση, εμποδίζοντας την πρόκληση αλλεργικών αντιδράσεων ή αλλοιώσεων της γεύσης, που προκαλούνται από τα μεταλλικά οδοντιατρικά εξαρτήματα [33], [12], [69].

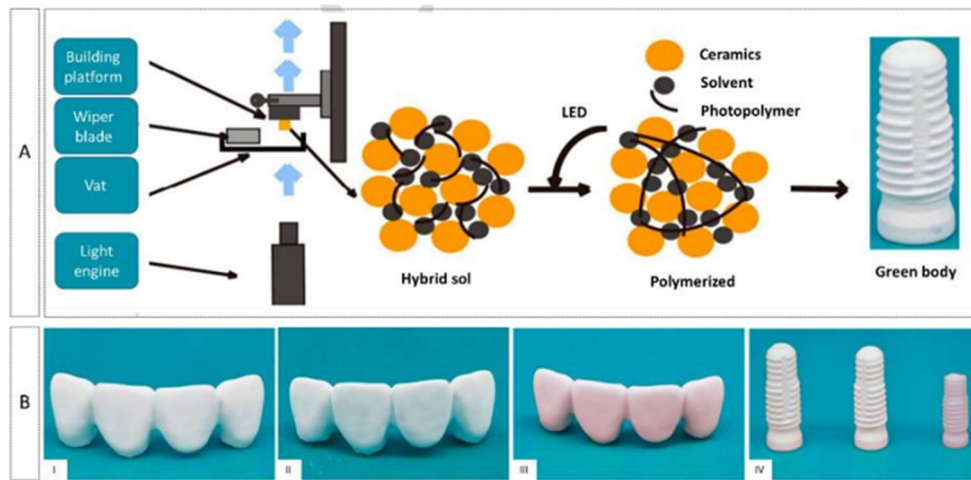
Οι περισσότερες αποκαταστάσεις ζirkονίας είναι επικαλυμμένες με υαλοκεραμικές (glass-ceramic) επιστρώσεις μεγάλου πάχους (Εικόνα 29α), ώστε το αισθητικό αποτέλεσμα να είναι όσο πιο κοντά γίνεται σε αυτό του φυσικού δοντιού [12]. Μπορεί το ενδιαφέρον για υψηλό αισθητικό αποτέλεσμα να είναι αναγκαίο για αποκαταστάσεις και στηρίγματα (abutments) ζirkονίας, όμως είναι λιγότερο απαραίτητο για τα εμφυτεύματα που εισάγονται στη γνάθο [12]. Οι υαλοκεραμικές αποκαταστάσεις επομένως, χρησιμοποιούνται ως εμπρόσθια δόντια σε αντίθεση με τις αποκαταστάσεις ζirkονίας (full zirconia restorations) [70]. Ωστόσο, πλέον η ημιδιαφάνεια και το επιθυμητό χρώμα συχνά επιτυγχάνονται χάρη σε ορισμένους τύπους ζirkονίας και επομένως δίνεται η δυνατότητα δημιουργίας οδοντιατρικών αποκαταστάσεων μονολιθικής ζirkονίας σχεδόν χωρίς επικάλυψη (un-veneered) (Εικόνα 29β) [12].



Εικόνα 29: α) Υβριδική πλήρως κεραμική γέφυρα με πυρήνα ζirkονίας και ένα παχύ υαλοκεραμικό στρώμα, β) Μονολιθικές αποκαταστάσεις ζirkονίας με ένα πολύ λεπτό στρώμα σμάλτου (glaze) [12].

Όσον αφορά τις μηχανικές ιδιότητές της, έχει υψηλή σκληρότητα, συντελεστή ελαστικότητας παρόμοιο με το χάλυβα, συντελεστή θερμικής διαστολής παρόμοιο με το σίδηρο και υψηλότερη αντοχή σε θραύση μεταξύ των χρησιμοποιούμενων κεραμικών [33]. Χάρη σε αυτά τα χαρακτηριστικά μπορεί να χρησιμοποιηθεί τόσο σε πρόσθιες, όσο και σε οπίσθιες κατασκευές [69]. Τα κεραμικά με βάση τη ζirkονία μπορούν να σταθεροποιηθούν, με Y_2O_3 , MgO ή CaO [33]. Για οδοντιατρικές εφαρμογές, η ζirkονία συνήθως σταθεροποιείται με 3mol% yttria [33].

Παρ'όλα αυτά, υπάρχουν ορισμένα μειονεκτήματα, που χαρακτηρίζουν τη ζirkονία [33]. Για παράδειγμα, η αδιαφάνειά της, η οποία επηρεάζει το αισθητικό αποτέλεσμα, η γήρανσή της, που προωθείται από την υγρασία, διευκολύνοντας την υποβάθμισή της και ενδεχομένως την αύξηση της τραχύτητας της επιφάνειας και την παρουσία ρωγμών, που μπορεί να περιορίσουν τη μακροπρόθεσμη χρήση της σε οδοντιατρικά εξαρτήματα [33]. Οι οδοντίατροι, επίσης, αντιμετωπίζουν δυσκολίες σε ρίζες δοντιών με μικρό μέγεθος και σε ενδοδοντικές θεραπείες, καθώς η ζirkονία διακρίνεται από ακαμψία και χαμηλή ολκιμότητα [69].



Εικόνα 30: Η χρήση της κεραμικής ζirkονίας για τρισδιάστατη εκτύπωση οδοντικών γεφυρών. (α) Απεικόνιση της διαδικασίας SLA, (β) AM γέφυρας ζirkονίας μετά από (I) εκτύπωση, (II) debinding και (III) πυροσυσσωμάτωση. (IV) Η αντίστοιχη αλλαγή στο μέγεθος των οδοντικών εμφυτευμάτων με βάση τη ζirkονία μετά από κάθε βήμα [59]

1.4.6. Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα του 3D printing στην Οδοντιατρική

Η εύκολη σάρωση της στοματικής κοιλότητας του ασθενούς βοηθά στη γρήγορη εκτύπωση εξατομικευμένων οδοντιατρικών εξαρτημάτων με αυξημένες αντοχές [53] και ακρίβεια στον έλεγχο του σχήματος, των διαστάσεων και της δομής τους [47], [53]. Επίσης, μειώνεται το κόστος και ο χρόνος κατασκευής [53]. Σε πολλές κατασκευές (π.χ. μερική οδοντοστοιχία) επιτυγχάνεται αυξημένη πυκνότητα και ελεγχόμενη συρρίκνωση, ενώ εξαρτήματα, όπως ορθοδοντικά μασελάκια (eruption guidance appliances), είναι πιο άνετα για τον ασθενή [53]. Πολλές μελέτες, αναφέρουν βελτίωση του αισθητικού αποτελέσματος, μετά από γναθοπροσωπική χειρουργική επέμβαση και καλύτερη μετεγχειρητική συμμετρία προσώπου [52]. Μέσω της τρισδιάστατης εκτύπωσης, επιπλέον δίνεται η δυνατότητα εξοικονόμησης χρόνου κατά

τη χειρουργική επέμβαση και προεγχειρητικού προγραμματισμού, με αποτέλεσμα τη μείωση σφαλμάτων [71].

Ορισμένες, μελέτες, όμως αναφέρουν ότι η επεξεργασία των υλικών και των εξαρτημάτων πριν και μετά την τρισδιάστατη εκτύπωση καταναλώνει αρκετό χρόνο και αυξάνει το κόστος [71]. Ένα ακόμη μειονέκτημα είναι η δυσκολία δημιουργίας εμφυτευμάτων για ασθενείς, με μεταλλικά εμφυτεύματα, καθώς ενδέχεται να μην μπορούν να υποβληθούν σε μαγνητική τομογραφία ή ιατρικό έλεγχο αντίστοιχου τύπου [43], [71]. Καθώς η τεχνολογία της AM εξακολουθεί να εξελίσσεται στον οδοντιατρικό τομέα, οι τα περισσότεροι εκτυπωτές, που είναι διαθέσιμοι επί του παρόντος δεν είναι πλήρως προσαρμοσμένοι για οδοντιατρικές εφαρμογές [72].

1.4.6.1. Εφαρμογές του 3D printing στην Οδοντιατρική

Οι εφαρμογές της AM στην οδοντιατρική, δίνουν τη δυνατότητα στον οδοντίατρο να κατασκευάσει οποιοδήποτε οδοντιατρικό εξάρτημα ή συσκευή. Στη συνέχεια, περιγράφονται, συνοπτικά, οι σημαντικότερες εφαρμογές της τρισδιάστατης εκτύπωση στον κλάδο της οδοντιατρικής.

Οδοντοστοιχίες (Dentures)

Απώλεια δοντιών συμβαίνει, λόγω τραυματισμού, κατάγματος, περιοδοντικής νόσου, τερηδόνας κλπ [59]. Οι ασθενείς σε αυτές τις περιπτώσεις μπορεί να χρειαστούν είτε μερική, είτε ολική οδοντοστοιχία [33], [66], [52], [59]. Κατά την εκτύπωσή τους χρησιμοποιούνται φωτοπολυμεριζόμενες ρητίνες με βάση μεθακρυλικούς εστέρες [59]. Η βάση της τεχνητής οδοντοστοιχίας και τα δόντια εκτυπώνονται ξεχωριστά και στη συνέχεια συνδέονται μεταξύ τους με ένα φωτοσκληρυνόμενο συνδετικό μέσο [59]. Ωστόσο, σύμφωνα με την έρευνα των Schweiger et al. μπορούν να εκτυπωθούν σε ένα βήμα [73]. Συνήθως, είναι μεταλλικές (π.χ από χρωμοκοβάλτιο) και εκτυπώνονται με την τεχνική τρισδιάστατης εκτύπωσης DMLS ή είναι πλαστικές και χρησιμοποιείται η τεχνική FDM [66]. Επίσης, διεξάγονται μελέτες για τη δημιουργία ανтимικροβιακών οδοντοστοιχιών [66].



Εικόνα 31: Οδοντοστοιχίες εκτυπωμένες με τρισδιάστατη εκτύπωση [74]

Στεφάνες και γέφυρες (Crowns and Bridges)

Η τρισδιάστατη εκτύπωση οδοντικών στεφάνων και γεφυρών είναι μια από τις πιο ελκυστικές εφαρμογές της τεχνολογίας τρισδιάστατης εκτύπωσης στην οδοντιατρική [33], [59], [52], [53]. Χρησιμοποιούνται για την κάλυψη των κατεστραμμένων δοντιών, προστατεύοντάς τα από περαιτέρω φθορά και βελτιώνοντας την εμφάνισή τους [66], [59]. Κατασκευάζονται από Au, Ag ή κεραμικά υλικά [66] και ανάλογα με τον τύπο της στεφάνης εκτυπώνονται με την τεχνική SLA ή DLP [66], [59]. Τα κεραμικά υλικά υπερτερούν στην κατασκευή στεφάνων και γεφυρών χάρη στις καλές μηχανικές τους ιδιότητες [52], ενώ η μελέτη των Osman et al., έδειξε ότι αποκαταστάσεις ζirkονίας εκτυπωμένες με DLP, είχαν επαρκή ακρίβεια διαστάσεων.

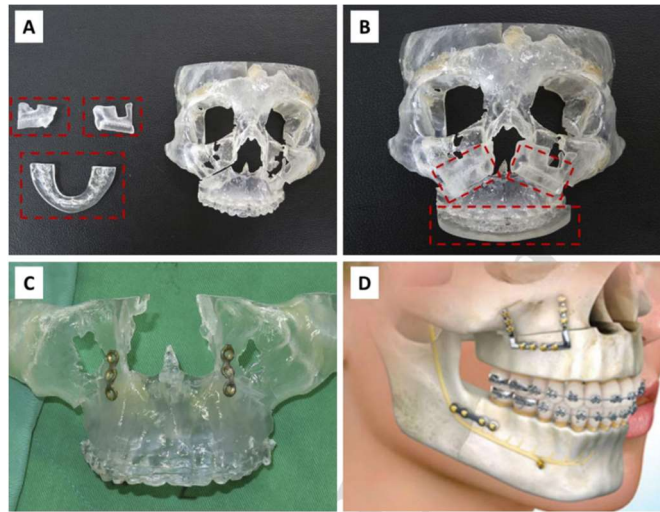


Εικόνα 32: Στεφάνες εκτυπωμένες με τρισδιάστατη εκτύπωση [55]

Στοματική και Γναθοπροσωπική Χειρουργική (Oral and maxillofacial surgery)

Σε ασθενείς με κάταγμα στο πηγούνι ή τη γνάθο, σε ασθενείς με καρκίνο [66], [59], ή σε ασθενείς, που έχουν κάποια εγγενή ανωμαλία [75] σε αυτές τις περιοχές, απαιτείται αφαίρεση μέρους ή ολόκληρης της γνάθου και των γύρω ιστών [66], [59], [75] και η αντικατάστασή τους από 3d εκτυπωμένα στοματικά ή γναθοπροσωπικά προσθετικά

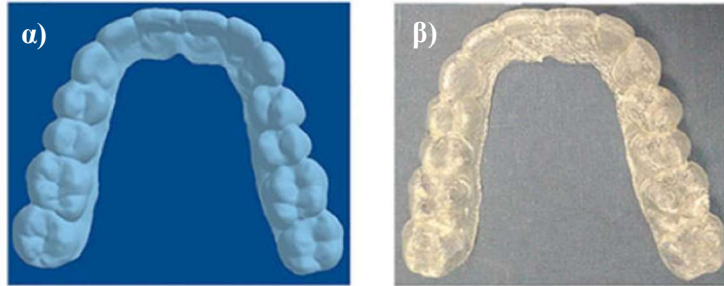
μέλη [66], [59], [52], [53]. Τα μέλη αυτά κατασκευάζονται με την SLM και συνήθως είναι είτε μεταλλικά (π.χ. τιτανίου), είτε βιοαπορροφήσιμα από CaP [66].



Εικόνα 33: A) 3D εκτύπωση μοντέλου γνάθου ασθενούς μετά από προσομοίωση για ορθογναθοχειρουργική, B) στερέωση των τυπωμένων οδηγών και του μασητικού νάρθηκα, C) Ένα τρισδιάστατο εκτυπωμένο μοντέλο της τελικής θέσης του τμήματος, D) Απεικόνιση της εφαρμογής του τρισδιάστατου μοντέλου [59].

Ορθοδοντικά εξαρτήματα (Orthodontic appliances and orthotics)

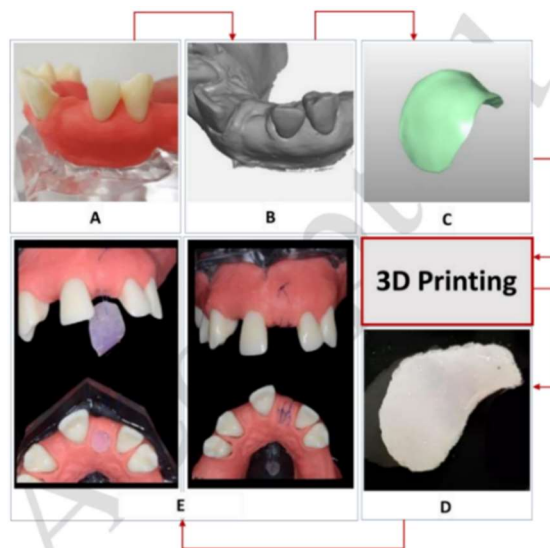
Η AM μπορεί να δημιουργήσει ορθοδοντικές συσκευές, που χρησιμοποιούνται για τη διόρθωση ανωμαλιών στα δόντια και τις γνάθους (π.χ. ορθοδοντικά σιδεράκια, μασελάκια) [49], [33], [52], [59], [53]. Επίσης, κατασκευάζονται και ορθωτικές συσκευές για άτομα που τρίζουν τα δόντια τους, έχουν ιστορικό πόνου και δυσλειτουργίας που σχετίζεται με το δάγκωμα ή τις κροταφογναθικές αρθρώσεις (TMJ) ή έχουν ολοκληρώσει μια πλήρη αποκατάσταση της στοματικής κοιλότητας [59]. Στην τρισδιάστατη εκτύπωση, ο ορθοδοντικός παίρνει ένα ψηφιακό αποτύπωμα του άνω ή κάτω τόξου του ασθενούς χρησιμοποιώντας έναν ενδοστοματικό σαρωτή και στη συνέχεια, χρησιμοποιείται SLA ή FDM [59].



Εικόνα 34: α) Τρισδιάστατο σχέδιο CAD από ορθοδοντικό μασελάκι (orthodontic aligner), β) τρισδιάστατα εκτυπωμένο δείγμα με SLA [59].

Μηχανική ιστών (Tissue engineering)

Η μηχανική ιστών είναι η διαδικασία, μέσω της οποίας δημιουργείται φυσικός ιστός, χρησιμοποιώντας έναν συνδυασμό κυττάρων και υλικών [66]. Τα κύτταρα μπορεί να εναποτεθούν σε ένα τρισδιάστατο κρίωμα (μηχανική ιστών που βασίζεται σε κρίωμα) ή μπορεί να εκτυπωθούν κατευθείαν χωρίς κρίωμα (μηχανική ιστών χωρίς κρίωμα) και να σχηματίσουν λειτουργικούς ιστούς [66]. Για παράδειγμα, τρισδιάστατα εκτυπωμένα μοσχεύματα μαλακού ιστού, εισήχθησαν για την αύξηση του κερατινοποιημένου ιστού, που περιβάλλει τα δόντια [59]. Κατά την τρισδιάστατη εκτύπωση χρησιμοποιούνται βιομελάνια, που περιέχουν κύτταρα και άλλους σταθεροποιητικούς παράγοντες [66].



Εικόνα 35: Διάγραμμα ροής ανάπτυξης ιστού: (A) Το ελάττωμα του μαλακού ιστού, (B) Ελάττωμα σαρωμένου μαλακού ιστού, (C) Σχεδιασμένο μόσχευμα μαλακού ιστού έτοιμο για τρισδιάστατη εκτύπωση, (D) 3D εκτυπωμένο μόσχευμα, (E) Προσομοίωση χειρουργικής επέμβασης [48], [59].

Εκπαιδευτικά μοντέλα (Training models)

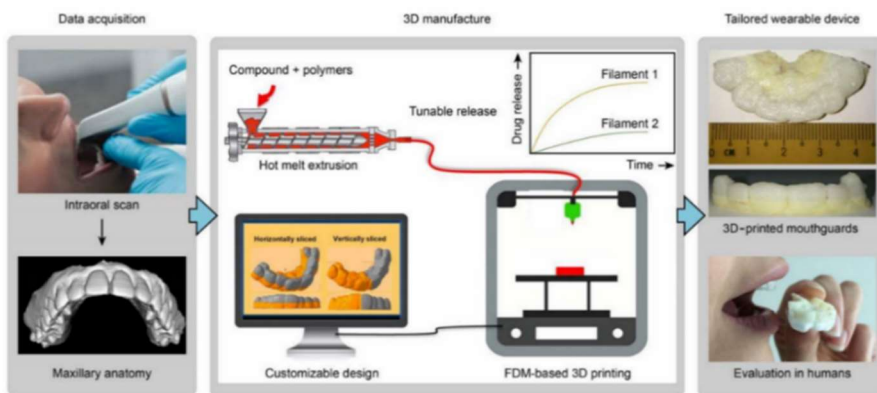
Η τρισδιάστατη εκτύπωση στην οδοντιατρική έχει επεκταθεί πέρα από την κλινική εφαρμογή και στην οδοντιατρική εκπαίδευση [66], [59], [53]. Τα 3d εκτυπωμένα δόντια χρησιμεύουν για τη διδασκαλία της οδοντικής ανατομίας και την πρακτική ενός μεγάλου φάσματος οδοντιατρικών διαδικασιών (π.χ. αφαίρεση τερηδόνας) [59]. Βρίσκουν, επίσης, εφαρμογή στον προεγχειρητικό προγραμματισμό [66], [59]. Σε περιπτώσεις κατεστραμμένου μέρους της στοματικής κοιλότητας, το τρισδιάστατο ανατομικό εξάρτημα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εκτίμηση της έκτασης της βλάβης και την αξιολόγηση των θεραπευτικών επιλογών [66].



Εικόνα 36: Τρισδιάστατο μοντέλο που χρησιμοποιείται για εκπαίδευση [55]

Συστήματα χορήγησης φαρμάκων (Mouthguards for drug delivery)

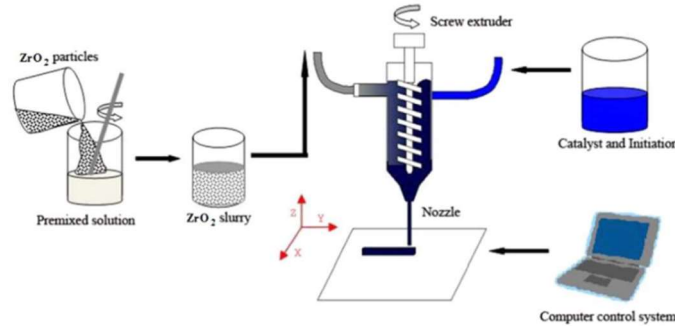
Η τρισδιάστατη εκτύπωση (π.χ. με FDM), δίνει τη δυνατότητα σχεδιασμού συστημάτων χορήγησης φαρμάκων με εξαιρετική ακρίβεια, τα οποία επιτρέπουν την εύκολη απελευθέρωση του φαρμάκου [59].



Εικόνα 37: Εφαρμογή της τρισδιάστατης εκτύπωσης στην κατασκευή συστημάτων χορήγησης φαρμάκων από το στόμα [59].

1.4.7. Τεχνικές τρισδιάστατης εκτύπωσης και αιωρήματα ζirkονίας-Case Studies

Η μέθοδος 3d gel printing (3DGP) είναι μια νέα μέθοδος εκτύπωσης, η οποία βασίζεται σε ένα σύστημα ζελατινοποίησης 2-υδροξυαιθυλομεθακρυλικού εστέρα (HEMA) για την παραγωγή εξαρτημάτων πολύπλοκου σχήματος (Εικόνα 38).



Εικόνα 38: Σχηματική απεικόνιση της προετοιμασίας αιωρήματος και της τρισδιάστατης εκτύπωσης με 3DGP [76]

Οι Shao et al. με αυτή την τεχνική μελέτησαν την εκτύπωση κεραμικών ζirkονίας. Το υδατικό αιώρημα, που χρησιμοποιήσαν αποτελούνταν από πούδρα ζirkονίας (0.5μm), ακρυλαμίδιο ως μονομερές, N, N, N', N'-tetramethylethylenediamine ως συνδέτη (cross-linking agent), και ammonium citrate ως διασπορέα. Η αναλυτική σύσταση του αιωρήματος, παρουσιάζεται στον ακόλουθο πίνακα (Πίνακας 13): [76]

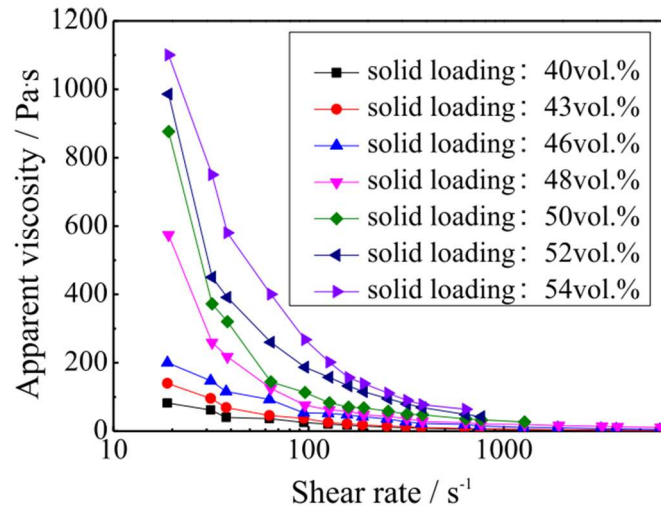
Πίνακας 13: Σύσταση αιωρήματος της μελέτης των Shao et al. [76]

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

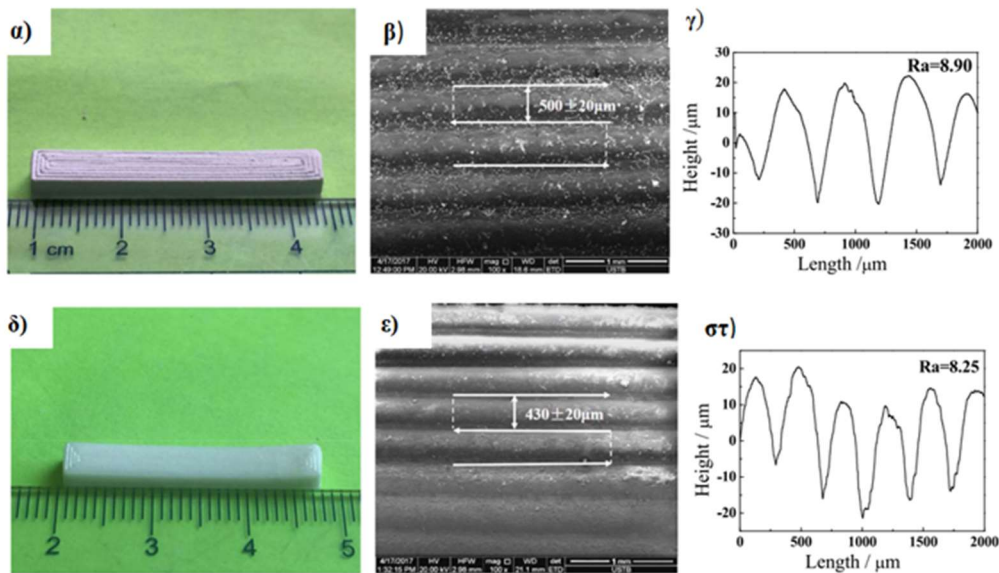
Μελετώντας, τις ρεολογικές ιδιότητες του αιωρήματος διαπιστώθηκε ότι το βέλτιστο ποσοστό στερεών ήταν 50%. Ποσοστό στερεών 54% οδήγησε σε ραγδαία αύξηση του ιξώδους, ενώ όταν το ποσοστό των στερεών μειώθηκε (>46%), τα πυροσυσσωματωμένα δείγματα παρουσίασαν σημαντική παραμόρφωση ή μειωμένη πυκνότητα (Διάγραμμα 14). [76]

Σχετικά με το εκτυπωμένο δείγμα, εξωτερικά δεν παρουσίασε ελαττώματα ή παραμόρφωση (Εικόνα 39α και β), σε αντίθεση με εσωτερικό (Εικόνα 40α), όπου

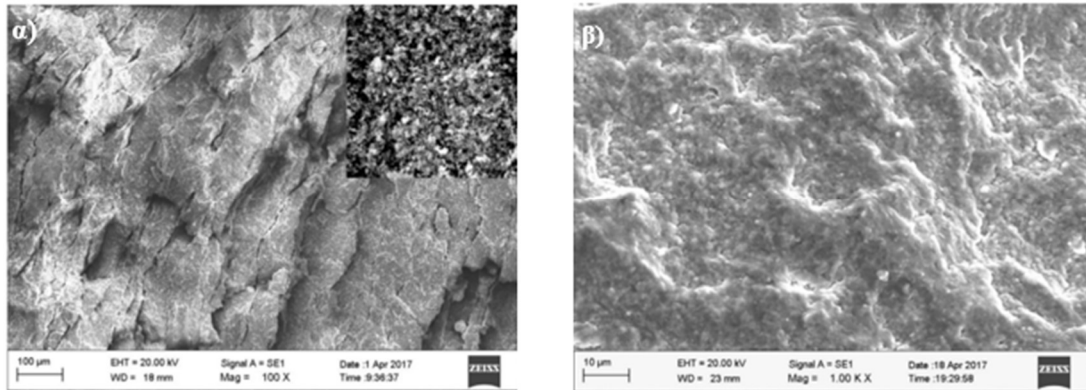
εντοπίστηκαν πολλές μικρές ρωγμές. Μετά την πυροσυσσωμάτωση, το δείγμα χαρακτηρίστηκε από ομοιόμορφη συρρίκνωση (Εικόνα 39δ και ε), μειώθηκε η τραχύτητα της επιφάνειας του, ενώ στο εσωτερικό δεν παρατηρήθηκαν ρωγμές (Εικόνα 40β). [76]



Διάγραμμα 14: Το ιξώδες των αιωρημάτων με διαφορετική φόρτιση στερεών σε συνάρτηση με το ρυθμό διάτμησης [76]



Εικόνα 39: Εκτυπωμένο δείγμα: α) το πράσινο σώμα, β) η μορφολογία της επιφάνειας, γ) η καμπύλη τραχύτητας της επιφάνειας, Πυροσυσσωματωμένο δείγμα δ) το πυροσυσσωματωμένο δείγμα, ε) η μορφολογία της επιφάνειας, στ) η καμπύλη τραχύτητας της επιφάνειας [76].



Εικόνα 40: Εσωτερική μορφολογία (fracture morphology) α) εκτυπωμένου (πράσινου) δείγματος, β) πυροσυσσωματωμένου δείγματος [76].

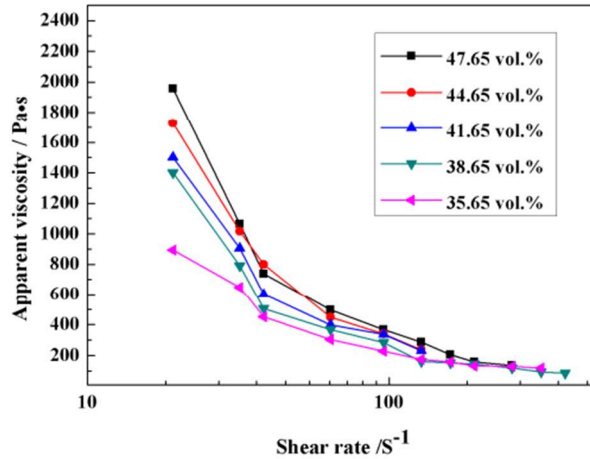
Οι Zhang et al., κατά την ανάπτυξη πυκνών κεραμικών εξαρτημάτων ζirkονίας με τη μέθοδο εκτύπωσης 3DGP, χρησιμοποίησαν ZrO_2 ($0.294\mu m$) σε διαφορετικά ποσοστά και τα ίδια πρόσθετα, με τους Shao et al. Η σύσταση του αιωρήματος παρατίθεται στον πίνακα 14 [77].

Πίνακας 14: Σύσταση αιωρήματος της μελέτης των Zhang et al. [77]

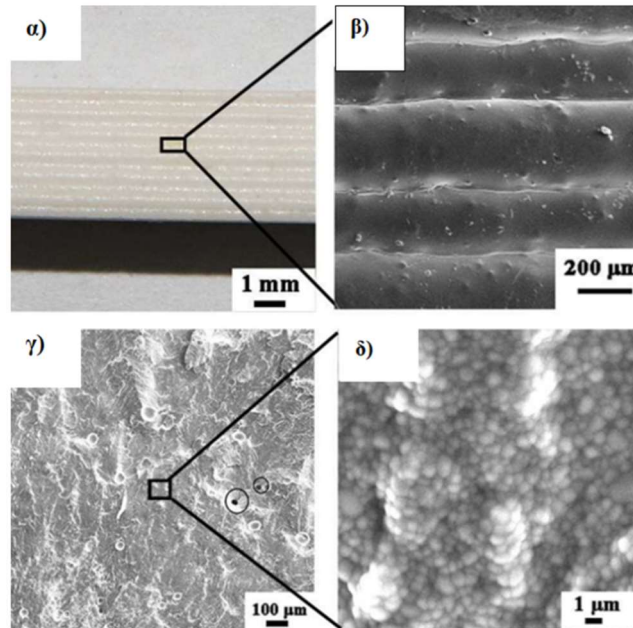
Raw material	Content/ vol.%
Acrylamide	5.69
N,N'-Methylenebisacrylamide	0.33
Ammonium citrate	2.09
ZrO_2	47.65
Deionized water	44.24

Το συγκεκριμένο αιώρημα κρίθηκε ως καταλληλότερο για την κατασκευή πυκνών εξαρτημάτων μετά από την μελέτη του ιξώδους αιωρημάτων με διαφορετικά ποσοστά στερεών. Είναι εμφανές από την διάγραμμα 15, ότι με την αύξηση του ποσοστού των στερεών αυξάνεται το ιξώδες [77]. Από προηγούμενες μελέτες εξήχθη το συμπέρασμα ότι η απομάκρυνση των προστιθέμενων οργανικών πραγματοποιείται στους $250^{\circ}C$, $420^{\circ}C$ και $660^{\circ}C$. Αναφορικά με τη μελέτη της πυροσυσσωμάτωσης στους $1150^{\circ}C$, η ζirkονία υφίσταται μετασχηματισμό φάσης από μονοκλινή σε τετραγωνική. Η εικόνα 41α-β παρουσιάζει την επιφάνεια πυκνών εκτυπωμένων δειγμάτων ζirkονίας με διαπλεκόμενη στοίβαξη. Φαίνεται πως η επιφάνεια των νημάτων μεταξύ τους είναι

πολύ καλή, ενώ δεν παρουσιάζονται κενά στην επιφάνειά τους. Όπως φαίνεται από τις μικρογραφίες cross section (εικόνα 41γ-δ), ούτε εσωτερικά υπάρχουν κενά, παρά μόνο μια πολύ μικρή ποσότητα μικροπορώδους.



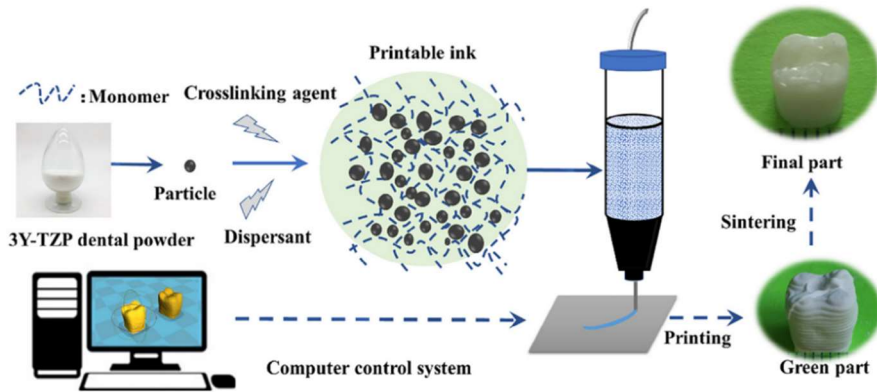
Διάγραμμα 15: Το ιξώδες των αιωρημάτων με διαφορετική φόρτιση στερεών σε συνάρτηση με το ρυθμό διάτμησης [77]



Εικόνα 41: Μικρογραφίες SEM της επιφάνειας πυκνού πυροσυσσωματωμένου δείγματος ζιρκονίας [77]

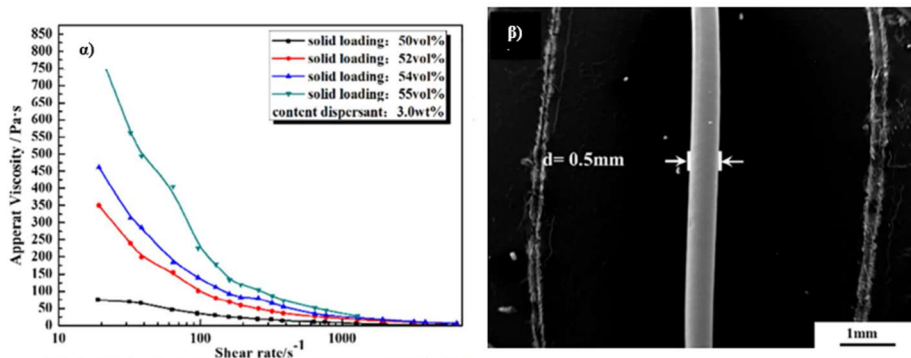
Οι Shi et al. χρησιμοποίησαν στο αιώρημα τα ίδια πρόσθετα με αυτά των ερευνητικών ομάδων των Zhang et al και των Shao et al. Συγκεκριμένα, χρησιμοποίησαν ως διασπορέα 3% wt ammonium citrate (AR, Beijing Yili Fine Chemicals), ως μονομερές

acrylamide (AR, Tianjin GuangFu Fine Chemicals) και ως συνδέτη N,N' -Met hylenebisacrylamide (AR, Sinopharm Chemical Reagent Co. Ltd) σε αναλογία μάζας 17:1 σε απιονισμένο νερό. Η κεραμική πούδρα, που προστέθηκε στο τέλος ήταν 3Y-TZP με μέσο μέγεθος 0.5μm (ZL-STZ-3.0, Zhonglong Chemical Co., Ltd) και η μέθοδος εκτύπωσης, που εφαρμόστηκε ήταν η 3D inkjet printing (Εικόνα 42).

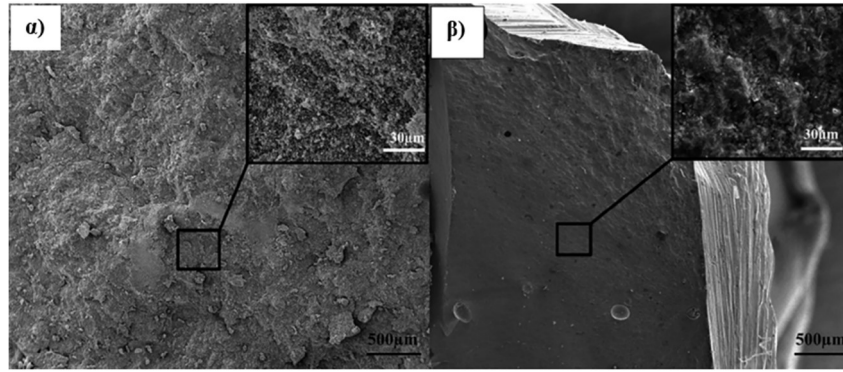


Εικόνα 42: Σχηματική απεικόνιση της προετοιμασίας αιωρήματος και της τρισδιάστατης εκτύπωσης με 3D inkjet printing [78]

Εξετάζοντας τις ρεολογικές ιδιότητες, το βέλτιστο ποσοστό στερεών προσδιορίστηκε σε ποσοστό 55%vol (Εικόνα 43). Υψηλότερο ποσοστό δημιουργούσε προβλήματα, κατά τη διαδικασία εκτύπωσης. Επίσης, το σχήμα του εξωθημένου νήματος ήταν πολύ καλά διατηρημένο, τονίζοντας την καταλληλότητα της μελάνης με στερεά 55%vol. Τόσο το πράσινο, όσο και το πυροσυσσωματωμένο κυβοειδές δείγμα δεν παρουσίασαν ελαττώματα στην επιφάνειά τους. Αναπτύχθηκαν, επίσης, δείγματα σε σχήμα δοντιού, η μικροδομή, των οποίων παρουσίασε ρωγμές κάθετες στην διατομή (Εικόνα 44), οι οποίες απαλείφθηκαν με την πυροσυσσωμάτωση. [78]



Εικόνα 43: α) Σύγκριση ιξώδους της μελάνης εκτύπωσης με διαφορετικά ποσοστά στερεών, β) Μικρογραφία SEM του εκτυπωμένου νήματος [78].



Εικόνα 44: Η μορφολογία της επιφάνειας θραύσης των εκτυπωμένων δειγμάτων: α)πράσινο δείγμα, β)πυροσυσσωματωμένο δείγμα [78].

Δείγματα ζirkονίας κατασκευάστηκαν, επίσης, από τους Jung-Jang et al. με τη μέθοδο DLP. Τα φωτοευαίσθητα αιωρήματα ζirkονίας αναμείχθηκαν με 3% mol σταθεροποιημένης με Y_2O_3 πούδρα ζirkονίας (TZ-3Y, Tosoh), ακρυλικά πολυμερή (1,6-hexanediol diacrylate -HDDA, isobornyl acrylate-IBA, propoxylated neopentyl glycol diacrylate-PNPGDA), φωτοεκκινητή (Irgacure 819) και διασπορέα BYK-180, σε διαφορετικά ποσοστά. Τα αιωρήματα χωρίστηκαν σε έξι ομάδες με βάση το κλάσμα όγκου ζirkονίας σε ένα εύρος 48-58 vol% και μελετήθηκε η επίδρασή του στις φυσικές ιδιότητες και τη μικροδομή των εκτυπωμένων δειγμάτων (Πίνακας 15). [79]

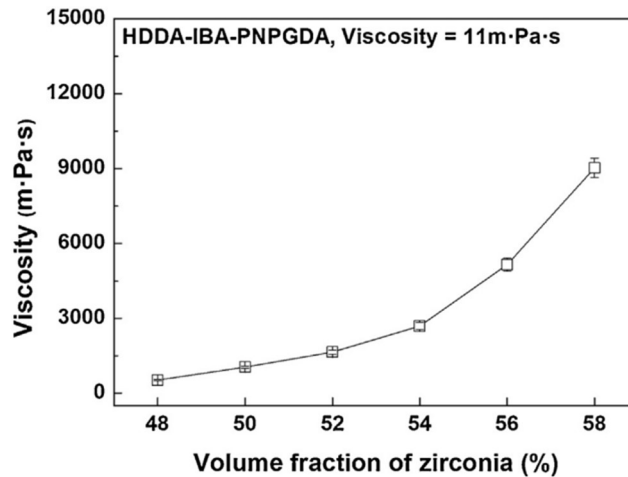
Πίνακας 15: Σύσταση αιωρημάτων της μελέτης των Jung-Jang [79]

Group	Zirconia	Acrylate	Photoinitiator	Dispersant	Total (vol%)
48	48.00	38.39	0.16	13.45	100
50	50.00	35.84	0.15	14.01	100
52	52.00	33.29	0.14	14.57	100
54	54.00	30.75	0.13	15.13	100
56	56.00	28.20	0.12	15.68	100
58	58.00	25.64	0.11	16.25	100

Σε αυτή τη μελέτη, το αιώρημα ζirkονίας έδειξε απότομη αύξηση του ιξώδους πάνω από 54 vol% (Διάγραμμα 16), ενώ 58 vol% ήταν το μέγιστο δυνατό κλάσμα όγκου για τρισδιάστατη εκτύπωση. Μετά από φωτοσκλήρυνση 15sec, εκτιμήθηκε ότι επιτεύχθηκε επαρκές βάθος σκλήρυνσης σε όλα τα δείγματα, ωστόσο παρατηρήθηκε μείωσή του με αύξηση του κλάσματος όγκου. Η αντοχή κάμψης τριών σημείων κυμαινόταν από 94 MPa (48 vol%) έως 674 MPa (58 vol%), ανάλογα με το κλάσμα όγκου της ζirkονίας. [79]

Με μείωση του ποσοστού των στερεών μειώθηκε η σχετική πυκνότητα, αυξήθηκε ο ρυθμός συρρίκνωσης, καθώς, επίσης, οι ρωγμές και τα ελαττώματα τόσο στην

επιφάνεια, όσο και το εσωτερικό των πυροσυσσωματωμένων δειγμάτων. Οι μετασχηματισμοί φάσης, λόγω της υψηλής θερμοκρασίας τήξεως, οδήγησαν στην παρουσία τετραγωνικών φάσεων σε όλα τα δείγματα. Η μονοκλινή φάση δεν ανιχνεύθηκε σε κάποιο από αυτά. [79]

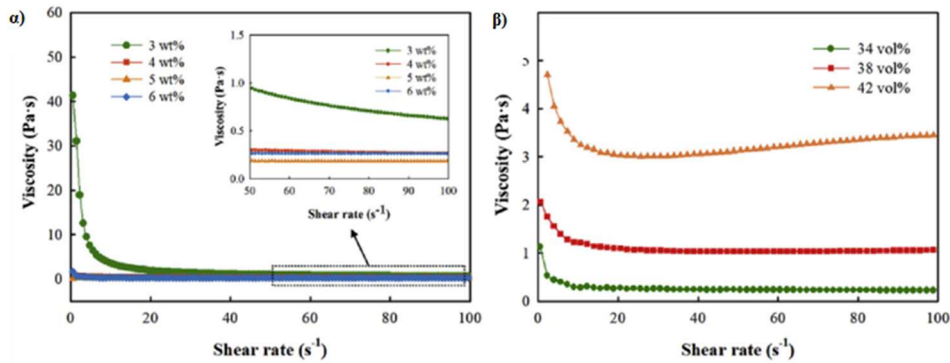


Διάγραμμα 16: Το ιξώδες του αιωρήματος ζirkονίας συναρτήσει του κλάσματος όγκου [79]

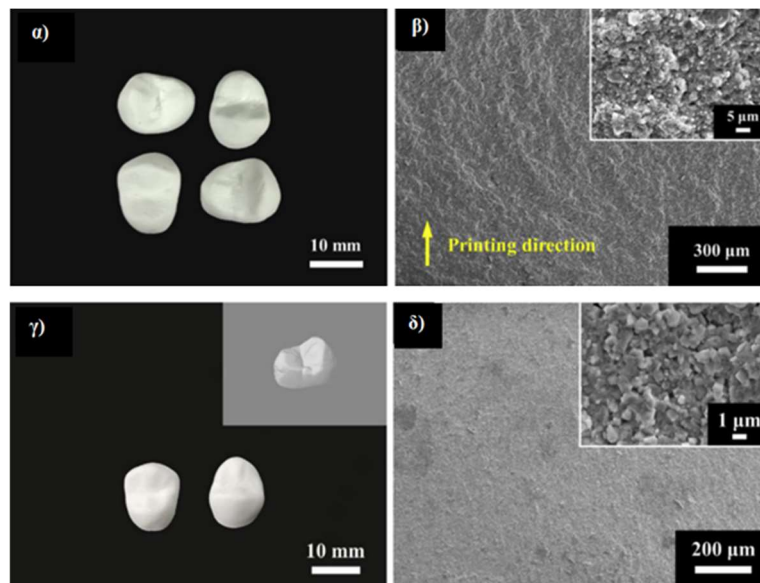
Οι Chen et al., χρησιμοποίησαν, επίσης, την τεχνική τρισδιάστατης εκτύπωσης DLP για την κατασκευή ολοκεραμικών δοντιών. Χρησιμοποίησαν πούδρα ζirkονίας σταθεροποιημένη με 3% mol ύττρια (Jiangxi Size Materials Co.), με μονομερές HDDA και φωτοεκκινητή TPO (0.7% επί του HDDA), για τη σύνθεση μιας φωτοευαίσθητης ρητίνης, προσθέτοντας παράλληλα και τον Solsperser 41000 ως διασπορέα [80]. Αρχικά σε αιωρήματα με 30% στερεά και ποσοστά διασπορέα 3-6%, μελετήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσής τους. Με βάση τη μελέτη των ρεολογικών ιδιοτήτων, διαπιστώθηκε ότι με 5% διασπορέα επιτεύχθηκε η μικρότερη τιμή ιξώδους (Διάγραμμα 17α). Επομένως, 5% διασπορέα προστέθηκε σε αιωρήματα με φορτίο στερεών 34-46%, όπου παρατηρήθηκε σε ποσοστών στερεών 42%, όπου επιτεύχθηκε ταυτόχρονα, σχετικά χαμηλό ιξώδες και ταυτόχρονα υψηλό φορτίο στερεών (Διάγραμμα 17β) [80].

Στα εκτυπωμένα πράσινα δείγματα (Εικόνα 45β) δεν υπάρχουν σημαντικές ρωγμές μεταξύ των στρωμάτων και θα μπορούσε να ειπωθεί ότι η σκληρυμένη ρητίνη και τα σωματίδια ZrO_2 ήταν ομοιόμορφα κατανεμημένα, ενώ τα δείγματα, μετά από πυροσυσσωμάτωση (Εικόνα 45δ), χαρακτηρίζονταν από υψηλή πυκνότητα ($98.02 \pm 0.32\%$) και εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες. Αποτελούνταν, ακόμη, μόνο από t- ZrO_2 και είχαν σκληρότητα Vickers 12.62 ± 0.15 GPa και αντοχή στη θραύση 6.11 ± 0.36

$\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, παρόμοια με αυτή των κεραμικών ZrO_2 που παρασκευάζονται με ξηρή συμπίεση. [80]



Διάγραμμα 17: Καμπύλες ιξώδους αιωρημάτων ZrO_2 με (α) διαφορετικές συγκεντρώσεις διασπορέων (φόρτωση στερεού: 30 vol%) και (β) διαφορετικά φορτία στερεών (συγκέντρωση διασπορέα: 5% κ.β.). [80]



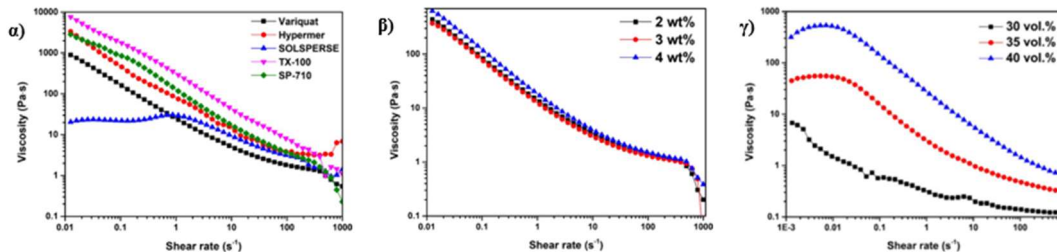
Εικόνα 45: α) Δόντια ZrO_2 πριν από την πυροσυσσώματωση και β) η εσωτερική μορφολογία (fracture morphology) των πράσινων δειγμάτων ZrO_2 , γ) Δόντια ZrO_2 μετά από την πυροσυσσώματωση και δ) η εσωτερική μορφολογία (fracture morphology) των πυροσυσσωματωμένων δειγμάτων ZrO_2 [80]

Ολοκεραμικές αποκαταστάσεις ζirkονίας αναπτύχθηκαν από τους Li et al., με τη μέθοδο SLA. Σε αυτή τη μελέτη, χρησιμοποιήθηκε η σκόνη Z3Y (G3Y-02000, Shandong Sinocera Functional Material Co., Ltd) με μέσο μέγεθος σωματιδίων 385nm. Τα πρόσθετα με τα οποία αναμείχθηκε παρουσιάζονται στον πίνακα 16 [81].

Πίνακας 16: Σύσταση αιωρημάτων της μελέτης των Li et al [81]

Z3Y (385nm)	G3Y-02000 (Shandong Sinocera Functional Material Co., Ltd)	
Commercial Photosensitive resin	SP-RC700 (SprintRay Inc)	
Diluent	25% επί της ρητίνης PEG-400 (Aladdin)	
Dispersants	Variquat CC-42 NS	polypropoxy quaternary ammonium chloride
	Solsperse 24000	100% active polymeric dispersant
	Triton X-100	Octylphenol Ethoxylate
	SP-710	block copolymer with acidic groups
	Hypermer KD-1	cationic polymeric dispersant

Μελετήθηκε αρχικά η συμπεριφορά των συγκεκριμένων διασπορέων σε ποσοστό 3% επί του βάρους της σκόνης, διαπιστώνοντας ότι ο Variquat CC-42 NS ήταν ο πιο αποτελεσματικός για τη διασπορά των στερεών σωματιδίων (Διάγραμμα 18α). Ακολούθως εξετάστηκε η επίδρασή του στο ιξώδες των αιωρημάτων, σε διαφορετικά ποσοστά (2-4% επί του βάρους της σκόνης) (Διάγραμμα 18β), καθώς επίσης και η επίδραση του φορτίου των στερεών (30%, 35%, 40%) (Διάγραμμα 18γ). Με την αύξηση του φορτίου των στερεών παρατηρήθηκε αύξηση στο ιξώδες και στο βάθος διείσδυσης [81]



Διάγραμμα 18: α) Μελέτη των ρεολογικών ιδιοτήτων των αιωρημάτων ZrO₂ με διαφορετικούς διασπορείς, β) Μελέτη των ρεολογικών ιδιοτήτων των αιωρημάτων ZrO₂ (35% στερεά) με διαφορετικό ποσοστό διασπορέα Variquat CC-42 NS, γ) Μελέτη των ρεολογικών ιδιοτήτων των αιωρημάτων ZrO₂ με διασπορέα Variquat CC-42 NS 3% [81]

Ολοκεραμικές στεφάνες ζirkονίας κατασκευάστηκαν εν τέλει με Variquat CC-42 NS 3% και 40% στερεά μέσω DLP. Στη μήτρα της σκληρυνθείσας ρητίνης, τα σωματίδια κατανεμήθηκαν χωρίς εμφανή συσσωμάτωση και η διαστρωματική δομή εξαφανίστηκε μετά την «απομάκρυνση» του συνδετικού υλικού. Το δείγμα με κύρια κρυσταλλική φάση t-ZrO₂ και πορώδες 10% ελήφθη μετά από πυροσυσσωμάτωση στους 1550°C. [81]

2. Πειραματικό Μέρος

2.1. Περιγραφή των υλικών

2.1.1. Εμπορική πούδρα ζirkονίας

Χρησιμοποιήθηκε κεραμική πούδρα ζirkονίας σταθεροποιημένη με 3%mol Y_2O_3 (Grade: TZ-3Y-E, Tosoh, Japan) με $D_{[4.3]}/D_{mean}=3.355\mu m$, χωρίς περαιτέρω επεξεργασία (Εικόνα 46). Οι προδιαγραφές και τα τυπικά χαρακτηριστικά της, σύμφωνα τον κατασκευαστή, παρουσιάζονται στον πίνακα 17.



Εικόνα 46: Εμπορική ζirkονία TZ-3Y-E, Tosoh

Πίνακας 17: Προδιαγραφές και τα τυπικά χαρακτηριστικά TZ-3Y-E σύμφωνα με την Tosoh

Standard Specification	
<i>Chemical characteristics</i>	
${}^8ZrO_2+HfO_2+Y_2O_3+Al_2O_3$ wt%	(>99.9)
Y_2O_3 wt%	5.15 ± 0.20
Al_2O_3 wt%	0.25 ± 0.10
SiO_2 wt%	≤ 0.02
Fe_2O_3 wt%	≤ 0.01
Na_2O wt%	≤ 0.04

⁸ Calculated value ----- $100 - (SiO_2 + Fe_2O_3 + Na_2O)$

Typical Hafnia content < 3.0 wt%

Loss on ignition (1000°C) wt%	≤1.2
<i>Physical characteristic</i>	
Specific surface area m ² /g	16±3
Typical Properties	
<i>Physical characteristics</i>	
Crystallite size nm	27
⁹ Particle size D ₍₅₀₎ μm	0.6
¹⁰ Granule size D ₍₅₀₎ μm	60
Bulk density g/cm ³	1.3
<i>Process characteristics¹¹</i>	
Green density g/cm ³	2.55
Sintered density g/cm ³	6.05
Bending strength MPa	1000
Fracture toughness MPam ^{0.5}	5
Hardness (HV10)	1250

2.1.2. Διασπορές και Οργανικά πρόσθετα

Οι διασπορές και τα οργανικά πρόσθετα, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν, κατά την ανάπτυξη των αιωρημάτων και των παστών παρατίθενται στους πίνακες 18 και 19 και τις εικόνες 47 και 48 αντίστοιχα.

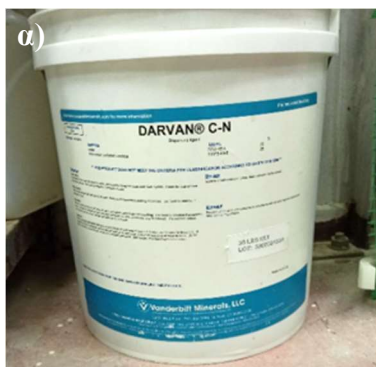
⁹ For typical particle size distribution

¹⁰ For typical particle size distribution

¹¹ Values depend on process condition

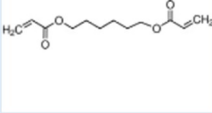
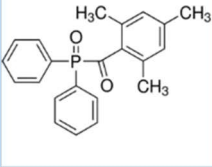
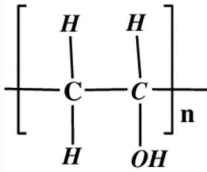
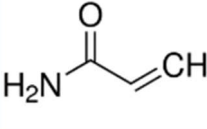
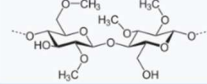
Πίνακας 18: Διασπορείς [82], [83], [84]

Διασπορείς				
Εμπορική ονομασία	Περιγραφή	Φορτίο	Φυσική κατάσταση	Προμηθευτής
Darvan C-N	ammonium polymethacrylate solution	Anionic	Liquid	Vanderbilt Minerals, LLC
Solsperse 40000	85% active APE-free polymeric dispersant in water and DEA	Anionic	Viscous Liquid	Lubrizol
Solsperse AC 4390	100% active polymeric dispersant	Anionic	Liquid	Lubrizol
Solsperse AC 7590	100% active polymeric dispersant	Cationic	Viscous Liquid	Lubrizol



Εικόνα 47: Διασπορείς: α) Darvan C (Vanderbilt Minerals, LLC), β) Solsperse 40000, Solsperse AC 4390, Solsperse AC 7590 (Lubrizol)

Πίνακας 19: Οργανικά πρόσθετα

Οργανικά πρόσθετα				
Εμπορική ονομασία	Χημική ονομασία	Είδος	Χημική δομή	Προμηθευτής
HDDA	1,6-Hexanediol diacrylate	Μονομερές		Sigma-Aldrich
TPO	Diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl) phosphine oxide	Φωτοεκκινητής		Sigma-Aldrich
PVA	Poly(vinyl alcohol)	Συνδέτης		Z&S
Acrylamide	Acrylamide	Μονομερές		Sigma-Aldrich
Methyl cellulose	Methylcellulose	Συνδέτης		Aqualon



Εικόνα 48: Οργανικά πρόσθετα: α) acrylamide, TPO, HDDA (Sigma-Aldrich), β) methcellulose, γ) PVA

2.2. Ανάπτυξη υλικών τροφοδοσίας για τρισδιάστατη εκτύπωση

2.2.1. Ανάπτυξη αιωρημάτων

Στα πλαίσια της δημιουργίας σταθερών αιωρημάτων από εμπορική πούδρα ζirkονίας TZ-3Y-E της Tosoh, αρχικά, αναπτύχθηκαν αιωρήματα με στερεά σε ποσοστό 60% wt και δύο διαφορετικούς διασπορείς (Darvan C 1.5% wt ή Solsperse 40000 1%wt), σε διαφορετικές τιμές pH, προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση του pH στη σταθερότητα και τη διασπορά των αιωρημάτων. Η μέτρηση του pH πραγματοποιούνταν με τη χρήση πεχάμετρου Microprocessor pH Meter της Hanna Instruments, με ηλεκτρόδιο καλομέλινα. Η επίδραση του ποσοστού των διασπορέων μελετήθηκε σε προγενέστερα στάδια της έρευνας και το βέλτιστο ποσοστό για τον κάθε διασπορέα επιλέχθηκε με βάση τα αποτελέσματα οπτικής παρατήρησης της σταθερότητας των αιωρημάτων, όπου είχε προστεθεί διασπορέας σε διάφορα ποσοστά. Τα αιωρήματα, τα οποία αναπτύχθηκαν παρουσιάζονται στους πίνακες 20 και 21.

Πίνακας 20: Αιωρήματα με διασπορά Darvan C

Αιώρημα	Συνταγή		pH αιωρήματος
	Συστατικό	% wt	
S ₁	TZ-3Y-E H ₂ O Darvan C	60	8.8
		40	(as-received)
S ₂		1.5	7.5
S ₃		(επί το βάρος της σκόνης)	8
S ₄			8.5
S ₅			9
S ₆			9.5

Πίνακας 21: Αιωρήματα με διασπορέα Solsperse 40000

Αιώρημα	Συνταγή		pH αιωρήματος
	Συστατικό	%wt	
S ₇	TZ-3Y-E	60	6.2 (as-received)
S ₈	H ₂ O	40	5.5
S ₉	Solsperse 40000	1 (επί το βάρος της σκόνης)	6
S ₁₀			6.5
S ₁₁			7
S ₁₂			7.5

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε ανάπτυξη αιωρημάτων με στερεά 72%wt και την προσθήκη τόσο διασπορέα (Darvan C ή Solsperse 40000), όσο και άλλων οργανικών συστατικών (μονομερούς HDDA και φωτοεκκινητή TPO). Η ποσότητα των διασπορέων και του μονομερούς υπολογίστηκε, επί του βάρους της σκόνης, ενώ του φωτοεκκινητή επί της ποσότητας του μονομερούς. Στα αιωρήματα S₁₅ και S₁₇ δεν προστέθηκε TPO εξ'αρχής, αλλά 6h πριν την εκτύπωση (0.7% wt επί του μονομερούς HDDA), ώστε να μελετηθεί πιθανή διαφορά στο εκτυπώσιμο αποτέλεσμα. Οι συνταγές των αιωρημάτων παρουσιάζονται στον πίνακα 22.

Πίνακας 22: Αιωρήματα με οργανικά πρόσθετα προς εκτύπωση

Αιώρημα	Συνταγή		pH αιωρήματος
	Συστατικό	% wt	
S13	TZ-3Y-E	72	~9
	H ₂ O	28	
	Darvan C	1.5	
	HDDA	3	
	TPO	0.7	
S14	TZ-3Y-E	72	~9
	H ₂ O	28	
	Darvan C	1.5	
	HDDA	0.5	
	TPO	0.7	
S15	TZ-3Y-E	72	~9
	H ₂ O	28	
	Darvan C	1.5	
	HDDA	3	
	TPO	x	
S16	TZ-3Y-E	72	~6
	H ₂ O	28	
	Solsperse 40000	1 wt	
	HDDA	3	

	TPO	0.7	
S ₁₇	TZ-3Y-E	72	~6
	H ₂ O	28	
	Solsperse 40000	1	
	HDDA	3	
	TPO	x	

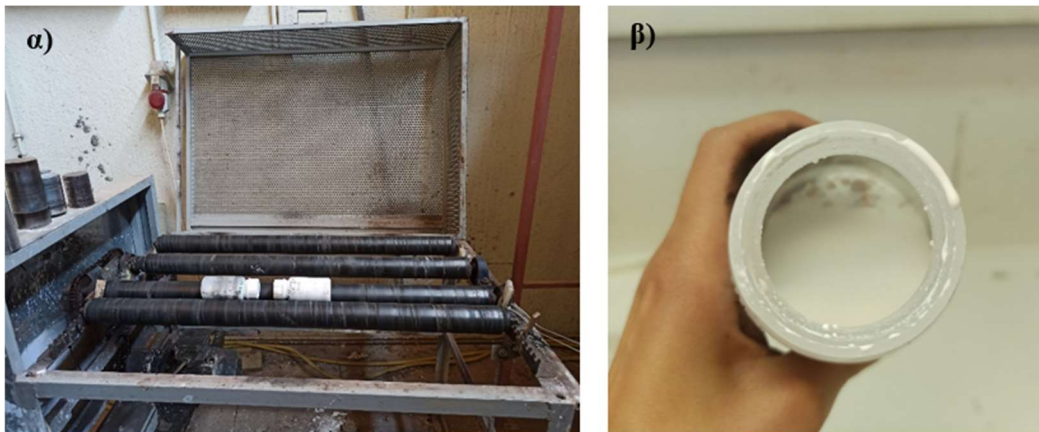
Η διαδικασία, που ακολουθήθηκε για την παρασκευή των αιωρημάτων περιλαμβάνει, σε πρώτη φάση, την προσθήκη σε εργαστηριακό δοχείο (LLG-wide-neck bottle) (Εικόνα 49), της απαραίτητης ποσότητας απιονισμένου νερού και διασπορέα με ταυτόχρονη ανάδυσή τους, σε μαγνητική πλάκα (10 min). Το νερό χρησιμοποιήθηκε σαν μέσο αραίωσης, με σκοπό τη μείωση του ιξώδους, ενώ οι διασπορείς ενισχύουν τη διασπορά των κolloειδών συστημάτων. Προστέθηκαν, στη συνέχεια, σφαιρίδια ζirkονίας (~ στο 1/2 του όγκου του δοχείου) και τέλος η πούδρα ζirkονίας (Εικόνα 49). Στην περίπτωση των αιωρημάτων S₁₃-S₁₇, τα οργανικά συστατικά (μονομερή και φωτοεκκινητής), προστέθηκαν κατά το στάδιο ανάδουσής του απιονισμένου νερού και του διασπορέα.



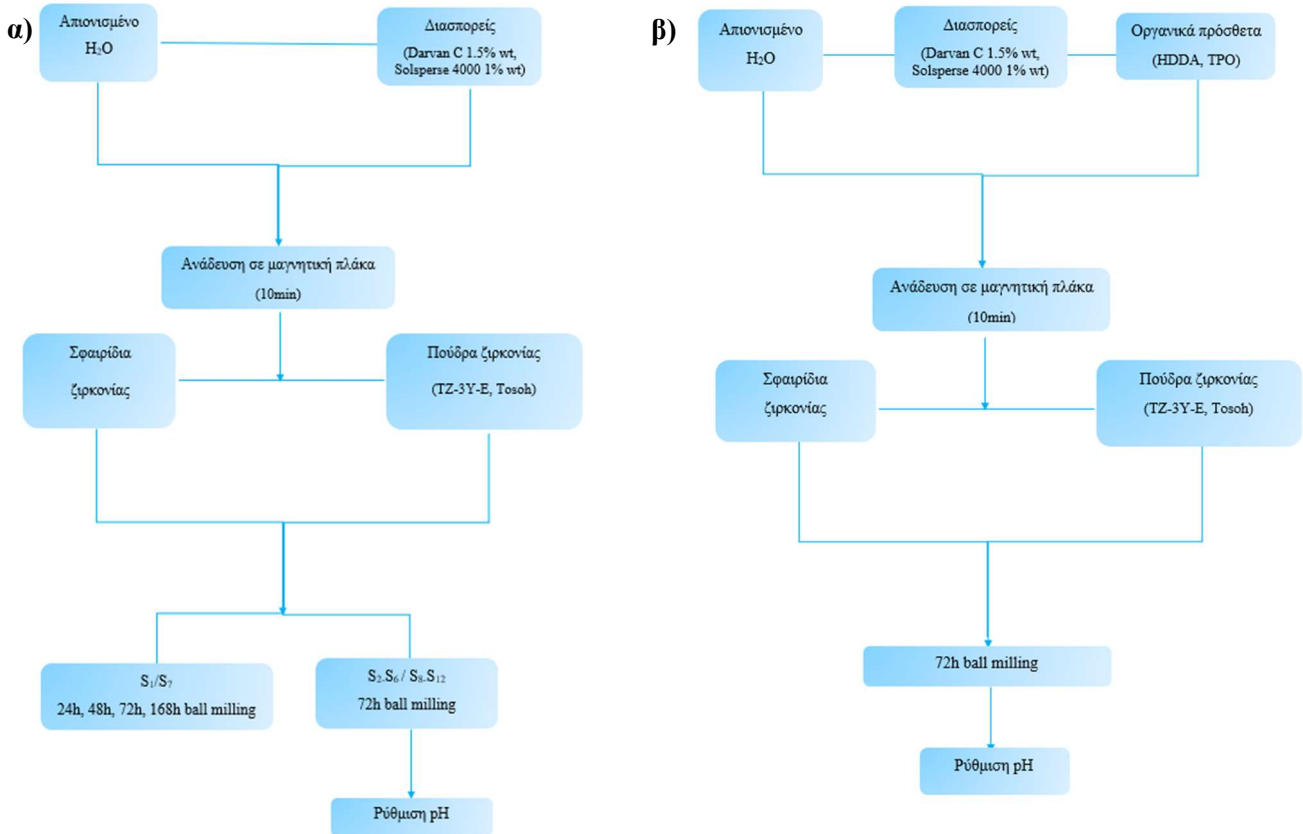
Εικόνα 49: Πούδρα ζirkονίας TZ-3Y-E, σφαιρίδια ζirkονίας και εργαστηριακό δοχείο (LLG-wide-neck bottle).

Τα αιωρήματα S₁ και S₇ οδηγήθηκαν για υγρή λειοτρίβηση για 24h, 48h, 72h και 168h, προκειμένου να γίνει μελέτη της κοκκομετρικής κατανομής. Τα αιωρήματα S₂-S₆, S₈-S₁₂ και S₁₃-S₁₇ λειοτριβήθηκαν στο βέλτιστο χρόνο λειοτρίβησης (72h) και έλαβε χώρα στη συνέχεια ρύθμιση του pH στις επιθυμητές τιμές.

Η υγρή λειοτρίβηση των αιωρημάτων πραγματοποιήθηκε σε μία τράπεζα, αποτελούμενη από περιστρεφόμενους κυλίνδρους συνδεδεμένους παράλληλα μεταξύ τους (roll bar) (Εικόνα 50α). Η αρχή λειτουργίας της λειοτρίβησης (ball milling) βασίζεται στην αντίθετη διεύθυνση κίνησης του συστήματος των κυλίνδρων και του δοχείου που βρίσκεται τοποθετημένο επάνω τους. Στην εικόνα 50β, φαίνεται ένα αιώρημα μετά από λειοτρίβηση, ενώ στα διαγράμματα 19α και 19β συνοψίζεται η διαδικασία παραγωγής των αιωρημάτων.



Εικόνα 50: α) Roll bar, β) Αιώρημα μετά από λειοτρίβηση



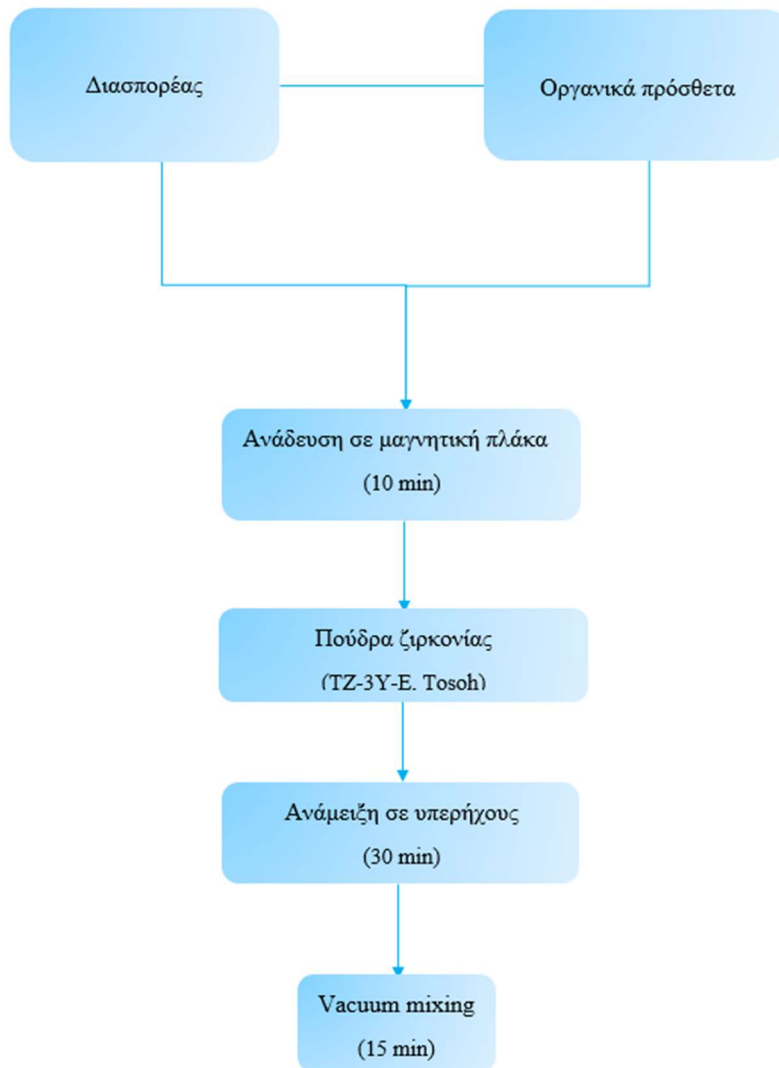
Διάγραμμα 19: Διαγράμματα ροής ανάπτυξης αιωρημάτων: α) S₁/S₇ και S₂-S₆ / S₈-S₁₂, β) S₁₃-S₁₇

2.2.2 Ανάπτυξη παστών

Κατά την ανάπτυξη παστών ως υλικό τροφοδοσίας για 3d printing, αρχικά πραγματοποιήθηκε ανάμειξη του διασπορέα με τα οργανικά πρόσθετα συστατικά, μέσω ισχυρής ανάδευσης σε μαγνητική πλάκα για 10 min. Σε κάποιες συνταγές, συμπληρώθηκε, επίσης, ορισμένη ποσότητα απιονισμένου νερού. Προστέθηκε στη συνέχεια, στην εκάστοτε πάστα το μέγιστο ποσοστό στερεών εμπορικής ζirkονίας (TZ-3Y-E, Tosoh), με σκοπό την επίτευξη της επιθυμητής υφής. Ακολούθησε, ανάμειξη των συστατικών, των παραγόμενων παστών, σε υπερήχους για 30 min, ώστε να σπάσουν τα πιθανώς δημιουργούμενα συσσωματώματα και εν τέλει ανάμειξή τους υπό κενό (Εικόνα 51). Ως διασπορείς χρησιμοποιήθηκαν οι Solsperse AC 4390, Solsperse AC 7590 ή Darvan C, ενώ χρησιμοποιήθηκαν οργανικά συστατικά όπως HDDA, TPO, acrylamide, PVA και methylcellulose. Οι παραχθείσες συνταγές παρουσιάζονται στον πίνακα 23 τα στάδια για την παραγωγή των παστών παρουσιάζονται συνοπτικά στο διάγραμμα 20.



Εικόνα 51: Πάστα μετά από ανάμειξη σε vacuum mixer



Διάγραμμα 20: Διάγραμμα ροής ανάπτυξης παστών

Πίνακας 23: Πάστες προς εκτύπωση

Πάστα	Συνταγή	
	Συστατικό	%wt (επί της ζιρκονίας)
P ₁	TZ-3Y-E	93.7
	H ₂ O	6.3
	HDDA	23.9
	TPO	0.39 (% wt επί του HDDA)
	Solsperse 7590	2.67
P ₂	TZ-3Y-E	85.9
	H ₂ O	14.1
	acrylamide	5
	TPO	0.49 (% wt επί του acrylamide)
	Solsperse 4390	0.49
P ₃	TZ-3Y-E	78.4
	H ₂ O	21.6
	acrylamide	5.12 (% wt επί του acrylamide)
	TPO	0.4
	Solsperse 4390	0.57
P ₄	TZ-3Y-E	77.7
	H ₂ O	22.3
	PVA	3.19
	Solsperse 4390	1.33
P ₅	TZ-3Y-E	77.77
	H ₂ O	22.3
	PVA	3.2
	Solsperse 4390	1.2
P ₆	TZ-3Y-E	77.7
	H ₂ O	22.3
	PVA	3.18

	Solsperse 4390	1.46
P ₇	TZ-3Y-E	77.7
	H ₂ O	22.3
	PVA	3.2
	Solsperse 7590	1.33
P ₈	TZ-3Y-E	77.57
	H ₂ O	22.43
	PVA	3.2
	Solsperse 7590	1.2
P ₉	TZ-3Y-E	77.7
	H ₂ O	22.3
	PVA	3.18
	Solsperse 7590	1.46
P ₁₀	TZ-3Y-E	41.7
	METH	5.83
	Darvan C	2.83
	H ₂ O	58.3
P ₁₁	TZ-3Y-E	50
	METH	5.83
	DC	2.83
	H ₂ O	50
P ₁₂	TZ-3Y-E	55
	METH	5.83
	Darvan C	2.83
	H ₂ O	45

2.3. 3D Printing

2.3.1. 3D Printing αιωρημάτων

Για την τρισδιάστατη εκτύπωση των αιωρημάτων S₁₃-S₁₇ χρησιμοποιήθηκε ο εκτυπωτής Bioplotter της EnvisionTec (Εικόνα 52, Πίνακας 24).

Στον Bioplotter, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένα ευρύ φάσμα υλικών (κύτταρα, πρωτεΐνες, πολυμερή, κεραμικά, μέταλλα κλπ) σε μορφή παχύρρευστης πάστας [85], [86], [87]. Το υλικό τροφοδοσίας εισάγεται σε σύριγγες, που κινούνται σε τρεις

διαστάσεις [87] και εξωθείται από αυτές, μέσω ενός συστήματος πίεσης, που διαθέτει ο εκτυπωτής [85], [86], [87]. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν, συγχρόνως μέχρι 5 υλικά, ενώ κάθε σύριγγα χωράει 60gr υλικού. Η εκτύπωση πραγματοποιείται στρώση προς στρώση (layer by layer) [86] και το πάχος κάθε στρώματος, μπορεί να ρυθμιστεί όσο χρειαστεί ανάλογα με τις ιδιότητες του υλικού, ενώ η μέγιστη ταχύτητα του εκτυπωτή είναι 150mm/s. Οι παράμετροι εκτύπωσης, που εφαρμόστηκαν, στη συγκεκριμένη έρευνα, παρουσιάζονται στον πίνακα 25.



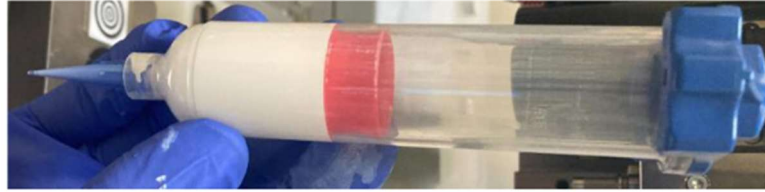
Εικόνα 52: Εκτυπωτής Bioplotter της EnvisionTec [85]

Πίνακας 24: Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα του Bioplotter [85]

Advantages	Disadvantages
✓ Highest resolution for an extrusion system	✗ Limited part geometry
✓ Use of multiple materials in a single print	✗ High cost of system
✓ Ideal for research environments and medical (bone) applications	✗ Small build volume

Πίνακας 25: Παράμετροι εκτύπωσης, που εφαρμόστηκαν κατά την εκτύπωση των αιωρημάτων S13-S17

Bioplotter	
Ταχύτητα εκτύπωσης	15 mm/s
Εσωτερική διάμετρος ακροφυσίου	0.4mm
Πίεση	0.2 bar
UV	405 nm / 365 nm



Εικόνα 53: Φυσίγγιο Nordsen με δείγμα προς εκτύπωση. Το κόκκινο πόμα, εξασφαλίζει την απουσία αέρα στο φυσίγγιο.

2.3.2. 3D Printing παστών

Για την τρισδιάστατη εκτύπωση των παστών P₁-P₁₂, ο εκτυπωτής που χρησιμοποιήθηκε ήταν ο Engine HR 3d printer της Hyrel 3D (Εικόνα 54). Η τεχνική εκτύπωσης ήταν η DIW/Robocasting.

Ο εκτυπωτής EHR επιτρέπει τη χρήση διάφορων υλικών, με υψηλό ιξώδες, ως υλικό τροφοδοσίας. Σύριγγες, οι οποίες περιέχουν το υλικό σε υφή πάστας, τοποθετούνται στις κεφαλές εκτύπωσης [31], [33], [88]. Πραγματοποιείται εξώθηση του υλικού σε μορφή νήματος [31], [33], παράγοντας, εν τέλει, δείγματα διαστάσεων 1x1x1cm [88], [89]. Ο εν λόγω εκτυπωτής είναι μεγάλης ακρίβειας, καθώς χαρακτηρίζεται από υψηλή ανάλυση σε όλους τους άξονες (1.25 micron) [88], [89]. Οι παράμετροι, που εφαρμόστηκαν κατά την εκτύπωση των παστών P₁-P₁₂, παρουσιάζονται στον πίνακα 26.



Εικόνα 54: Εκτυπωτής Engine HR 3d printer της Hyrel 3D [90]

Πίνακας 26: Παράμετροι εκτύπωσης, που εφαρμόστηκαν κατά την εκτύπωση των παστών P1-P12

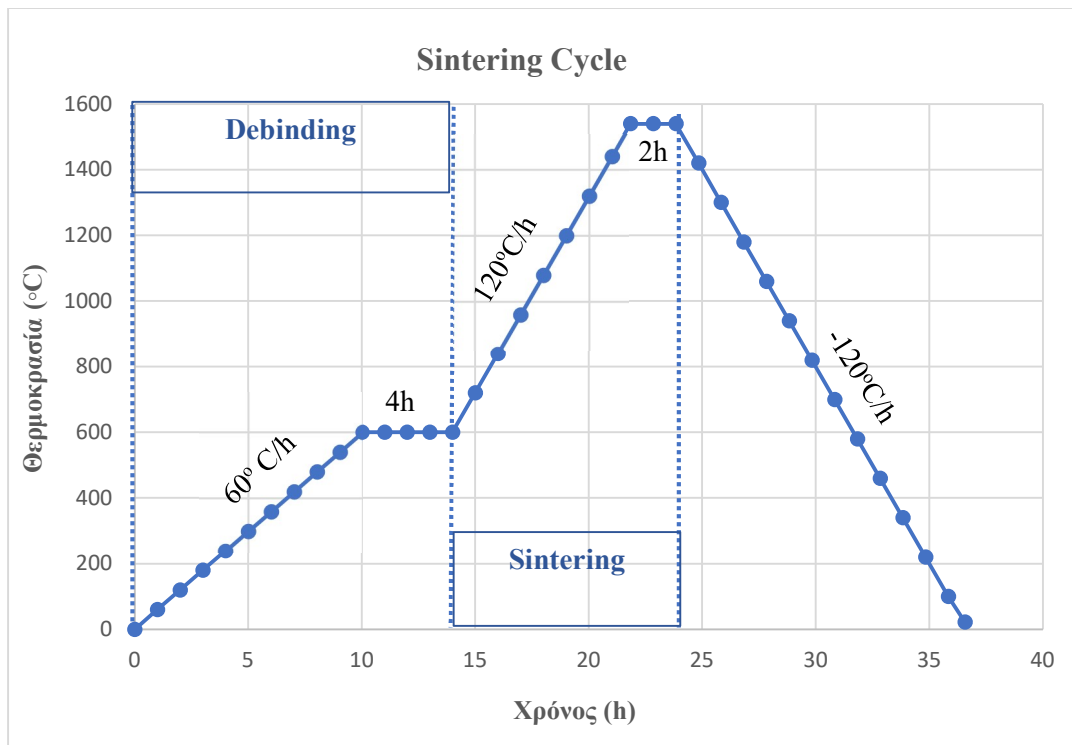
Engine HR	
Διάμετρος ακροφυσίου	0.6 mm
Ύψος στρώματος	0.5 mm
Ταχύτητα εκτύπωσης	8mm/s
Θερμοκρασία πλατφόρμας εκτύπωσης	30°C
UV (στα δείγματα με φωτοεκκινητή)	405 nm / 365 nm

2.4. Ξήρανση και Πυροσυσσωμάτωση

Τα δείγματα, αρχικά ξηράνθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια, τα εκτυπωμένα δείγματα, τα οποία είναι σε green state υπέστησαν απομάκρυνση των οργανικών συστατικών (debinding) και τελικά πυροσυσσωματώθηκαν σε κλίβανο Nambertherm.

Η απομάκρυνση των οργανικών πραγματοποιήθηκε σε ένα στάδιο, κατά το οποίο τα δείγματα θερμάνθηκαν στους 600°C με ρυθμό 60°C/h και παρέμειναν σε αυτή τη θερμοκρασία για 4h, ενώ η πυροσυσσωμάτωσή τους έλαβε χώρα με 120°C/h στους 1540°C για 2h. Τέλος, η θερμοκρασία μειώθηκε με 120°C/h, μέχρι τη θερμοκρασία δωματίου (22°C). Ο θερμικός κύκλος, που ακολουθήθηκε, παρουσιάζεται στο διάγραμμα 21.

Πριν και μετά την πυροσυσσωμάτωση, μετρήθηκαν οι διαστάσεις των εκτυπωμένων δοκιμίων και υπολογίστηκε η συρρίκνωση (%) των δειγμάτων, καθώς έγιναν μετρήσεις πορώδους και πυκνότητας με τη μέθοδο του Αρχιμήδη.



Διάγραμμα 21: Θερμικός κύκλος debinding και πυροσυσσωμάτωσης

2.5. Τεχνικές Χαρακτηρισμού

2.5.1 Κατανομή Μεγέθους σωματιδίων

Πραγματοποιήθηκε μελέτη της κατανομής του μεγέθους των σωματιδίων, των αιωρημάτων, (particle size distribution) χρησιμοποιώντας τον laser κοκκομετρικό αναλυτή Hydro 2000G της Malvern, ενός συστήματος περίθλασης με φακούς laser νέον-ηλίου. Ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό, ενώ προστέθηκε και μία σταγόνα διασπορέα Darvan C. Κατά τις μετρήσεις, επίσης, έγινε χρήση υπερήχων.

Η αρχή λειτουργίας του Hydro 2000G βασίζεται στη δημιουργία μίας μονοχρωματικής και παραλληλισμένης δέσμης φωτός (διαμέτρου περίπου 18mm) από το laser χαμηλής ισχύος [91]. Όταν τα αιωρούμενα σωματίδια διέρχονται μέσα από αυτή τη δέσμη τότε προκύπτει σκέδαση της ακτίνας laser [91]. Τα σωματίδια εισάγονται στη συσκευή μέτρησης (Εικόνα 55α) μέσα από ειδικό θάλαμο (Εικόνα 55β) μέσω συστήματος σωληνώσεων και οδηγούνται στην περιοχή της ακτίνας laser, όπου και πραγματοποιείται η μέτρηση [91]. Η σκέδαση της ακτίνας laser καταλήγει σε συστοιχία ανίχνευσης και με τη χρήση κατάλληλου αλγόριθμου πραγματοποιείται η συλλογή των αποτελεσμάτων, δηλαδή το μέγεθος των σωματιδίων και η κατανομή αυτών στο αιώρημα [91]. Τα χαρακτηριστικά του Malvern Hydro 2000G παρατίθενται συνοπτικά στον πίνακα 27.



Εικόνα 55: α) Lazer κοκκομετρικός αναλυτής Hydro 2000G της Malvern [92], β) Θάλαμος εισαγωγής δείγματος προς μέτρηση

Πίνακας 27: Σύνοψη χαρακτηριστικών του Malvern Hydro 2000G [93]

Dispersion type	Wet
Capacity	1 litre
Typical applications	Minerals, fillers, chemicals, foodstuffs, emulsions
Dispersion mechanisms	Continuously variable and independent pump, stirrer and ultrasonics.
Modes of operation	Automatic via SOPs. Manual via computer operating dialogues.
Weight	18.7kg
Dimensions	Width: 348mm Height: 333mm Depth: 365mm
Power	100-120V / 200/240 V AC, 50/60Hz, 240VA
Maximum size of particles	Up to 2000 microns, depending on particle shape and density.

Τα δείγματα, που υποβλήθηκαν σε PSD ήταν η πούδρα ζirkονίας TZ-3Y-E (as received) και τα αωρήματα S₁ και S₇ μετά από 24h, 48h, 72h, 168h bm.

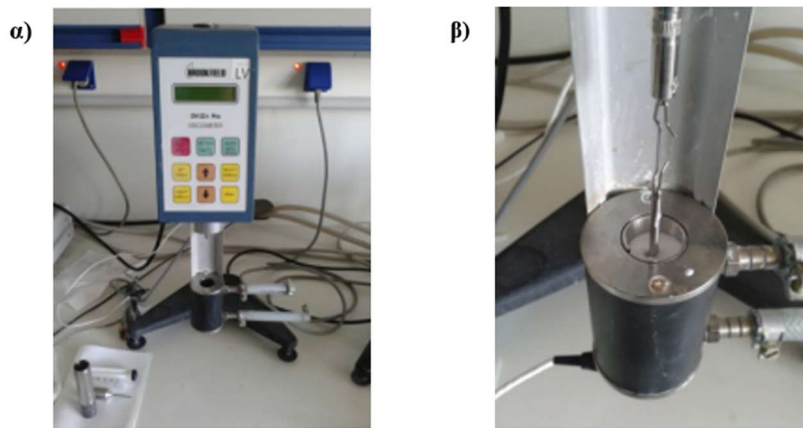
2.5.2. Ιξωδομετρία

Το ιξώδες είναι ένα μέτρο της αντίστασης ενός ρευστού στη ροή [94]. Η μέτρηση του ιξώδους των αιωρημάτων πραγματοποιήθηκε με το ιξωδόμετρο LV DV-II⁺ της Brookfield (Εικόνα 56β), το οποίο μετρά το ιξώδες του ρευστού σε δεδομένους ρυθμούς διάτμησης [94].

Η λειτουργία ενός περιστροφικού ιξωδόμετρου τύπου Brookfield DV-II⁺ βασίζεται στη μέτρηση του ιξώδους ενός υγρού υπό συνθήκες σταθερής ταχύτητας περιστροφής κατάλληλου στελέχους το οποίο βρίσκεται βυθισμένο εντός του εξεταζόμενου υγρού [91], [94]. Μία άτρακτος (Εικόνα 56β) είναι συνδεδεμένη με διακριβωμένο ελατήριο μέτρησης ροπής, το οποίο λόγω της αντίστασης που παρουσιάζει το υγρό σε αυτή κατά την περιστροφή της, υφίσταται εκτροπή ανάλογα με τη ροπή που δέχεται [91], [94]. Η διατμητική τάση, που χρειάζεται η άτρακτος για να περιστραφεί με σταθερή ταχύτητα υπολογίζεται με βάση την ταχύτητα και τη γεωμετρία της άτρακτος, το σχήμα και το μέγεθος του δοχείου του ιξωδόμετρου [91], [94]. Το ιξώδες του προς εξέταση υγρού

υπολογίζεται βάσει της μετρούμενης ροπής δεδομένων των διαστάσεων της συσκευής [91]. Τέτοιου είδους μετρήσεις ανήκουν στην κατηγορία μετρήσεων που ελέγχονται από το ρυθμό περιστροφής της ατράκτου της συσκευής [91]. Για κάθε διαφορετικού μεγέθους ιξώδες χρησιμοποιείται αντίστοιχη άτρακτος, δηλαδή διαφορετική θα χρησιμοποιηθεί αν πρόκειται να μετρήσουμε παχύρευστα υγρά και διαφορετική αν πρόκειται για λεπτόρευστα [95].

Μέτρηση ιξώδους πραγματοποιήθηκε στα αιωρήματα S₁-S₁₂ έγινε μέτρηση στις 5, 10, 20, 50 και 100 rpm και στα αιωρήματα S₁₃-S₁₇ στις 50rpm).



Εικόνα 56: α) Ιξωδόμετρο LVDV-II+ της Brookfield, β) Αιώρημα προς μέτρηση, εντός του δοχείου του ιξωδόμετρου

2.5.3. Μελέτη καθίζησης των αιωρημάτων

Για τη μελέτη της καθίζησης, έγινε μετάγγιση μικρής ποσότητα των αιωρημάτων S₁-S₁₂, σε βαθμονομημένα falcon tubes. Ανά μία εβδομάδα, για διάστημα 90 ημερών, μετρούνταν το ύψος του σχηματιζόμενου ιζήματος, του κάθε αιωρήματος. Η ίδια διαδικασία πραγματοποιήθηκε, επίσης, για τα αιωρήματα S₁₃, S₁₄, S₁₅ και S₁₇, στα οποία εμπεριέχονταν μονομερές HDDA και φωτοεκκινητής TPO, ώστε να μελετηθεί η επίδραση των οργανικών πρόσθετων συστατικών στην καθίζηση των αιωρημάτων. Το ποσοστό καθίζησης των αιωρημάτων υπολογίστηκε μέσω του τύπου:

$$\frac{|H_f - H_i|}{H_i} \cdot 100\%^{12}$$

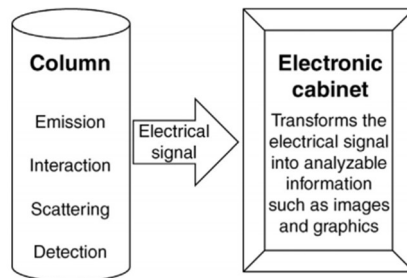
¹² H_i = αρχικό ύψος ιζήματος

H_f = τελικό ύψος ιζήματος

2.5.5. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

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 [96]. Η λειτουργία του SEM στηρίζεται στην αλληλεπίδραση του προς εξέταση δείγματος και της προσπίπτουσας δέσμης ηλεκτρονίων σε αυτό [97].

Η διάταξη του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης αποτελείται από δύο κύρια μέρη: τη στήλη και τον πίνακα ελέγχου (Εικόνα 57) [96]. Από τη στήλη διέρχονται τα ηλεκτρόνια, μετά την εκπομπή τους, φτάνοντας εν τέλει στο δείγμα, όπου οι εγκατεστημένοι ανιχνευτές λαμβάνουν τα διάσπαρτα σήματα, που προκύπτουν, τα οποία μετατρέπονται στον πίνακα ελέγχου σε αναλύσιμες πληροφορίες [96].



Εικόνα 57: Η στήλη του μικροσκοπίου περιέχει όλα τα στοιχεία, που σχετίζονται με τη δημιουργία διαμόρφωσης της δέσμης, από την εκπομπή των ηλεκτρονίων, την επίδραση στο προς ανάλυση υλικό και τη συλλογή τους με μορφή ηλεκτρικού ρεύματος. Στον πίνακα ελέγχου, τα ηλεκτρικά σήματα υποβάλλονται σε επεξεργασία και προβολή [96].

Στην κορυφή της στήλης υπάρχει ένα σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων γνωστό ως Electron "Gun" [96]. Τα ηλεκτρόνια εκπέμπονται από ένα νήμα (W, LaB₆, CeB₆, tungsten tip κλπ.), το οποίο λειτουργεί σαν κάθοδος [96], [98], [99] και επιταχύνονται προς την άνοδο, στην οποία εφαρμόζεται ένα δυναμικό 0.5-30 kV [96]. Η παραγόμενη δέσμη ηλεκτρονίων έχει τυπικά ενέργεια από μερικές εκατοντάδες eV μέχρι περίπου 50KeV [97].

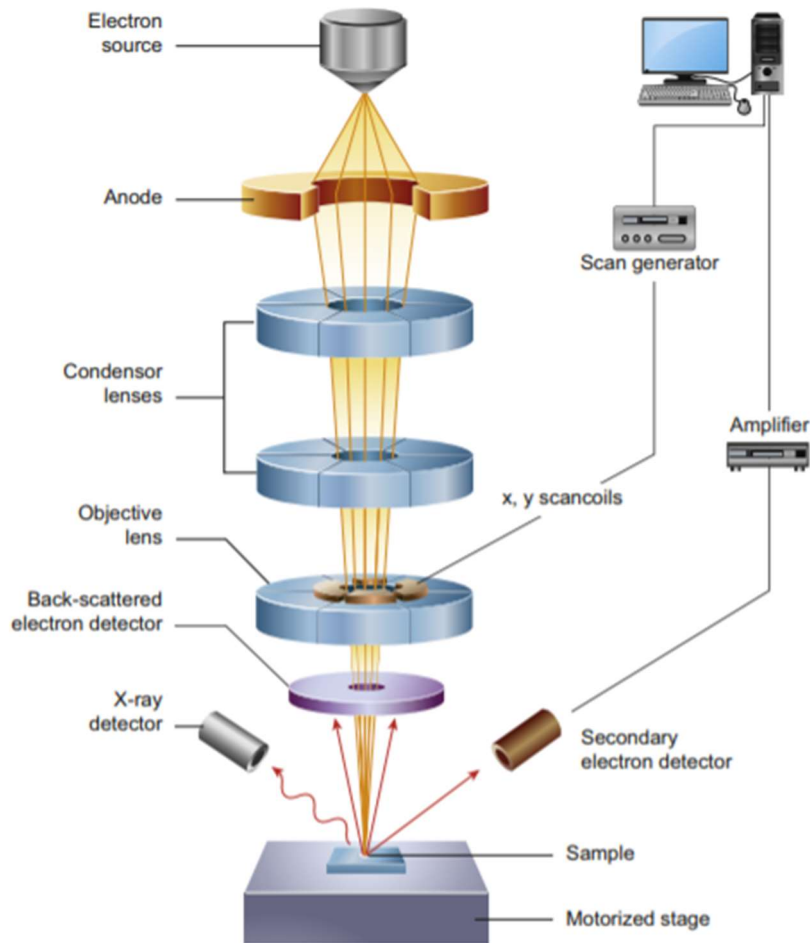
Στην στήλη, κάτω από το Electron "Gun", υπάρχουν οι συγκεντρωτικοί φακοί (condenser lenses) και ο αντικειμενικός φακός (objective lens), οι οποίοι είναι συνδεδεμένοι με κατάλληλα διαφράγματα και συμβάλλουν στην μείωση της διαμέτρου και στην εστίαση της δέσμης [96], [99].

Για να σχηματιστεί μια εικόνα, η εστιασμένη δέσμη περνά μέσα από ζεύγη πηνίων σάρωσης (x , y scan coils), τα οποία την εκτρέπουν οριζόντια και κάθετα έτσι ώστε να σαρώνουν μια τετραγωνική περιοχή της επιφάνειας του δείγματος [96], [99]. 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 στην κατεύθυνση y [96], [99]. Τα ίδια τα πηνία ελέγχονται με τη γεννήτρια σάρωσης, η οποία με τη σειρά της συνδέεται με τον έλεγχο μεγέθυνσης και την οθόνη παρατήρησης CRT [99]. Η δέσμη ηλεκτρονίων στο CRT σαρώνει ακριβώς σε συγχρονισμό με τη δέσμη στο SEM, οπότε για κάθε σημείο στο δείγμα (εντός της περιοχής σάρωσης raster) υπάρχει ένα ισοδύναμο σημείο στην οθόνη, που εμφανίζεται την ίδια στιγμή [98].

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 [97]:

- Δευτερογενή ηλεκτρόνια
- Οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια
- Ηλεκτρόνια Auger
- Ακτίνες-Χ

Τα βασικά μέρη ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης απεικονίζονται στην εικόνα 58.



Εικόνα 58: Σχηματική απεικόνιση των βασικών τμημάτων ενός μικροσκοπίου SEM [100].

Τα σήματα των δευτερογενών και των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, κυρίως, ενισχύονται και δημιουργούν ένα οπτικό σήμα. Έτσι, είναι δυνατή η μεγεθυμένη απεικόνιση, στην οθόνη, της επιφάνειας του δείγματος, που σαρώνει η δέσμη των ηλεκτρονίων [97].

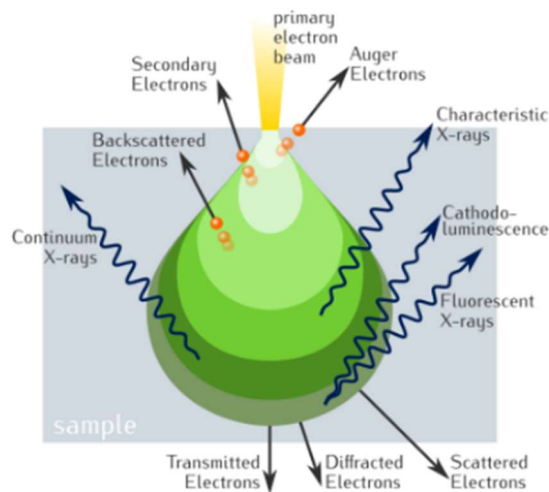
Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια (secondary electrons, SE) (Εικόνα 59) παράγονται κυρίως από ελεύθερα ηλεκτρόνια ή και ηλεκτρόνια σθένους στο δείγμα. Αυτά παράγονται κατά μήκος της τροχιάς των πρωτεύοντων ηλεκτρονίων μέσα στο δείγμα σε βάθος 1-10 nm. Έχουν ενέργεια 50 eV και η ένταση του σήματος εξαρτάται από τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό και τις ανωμαλίες της επιφάνειας. Οι πληροφορίες που συλλέγονται αφορούν την τοπογραφία της εξεταζόμενης επιφάνειας του δοκιμίου [97], [101].

Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (Backscattered Electrons, BE) (Εικόνα 59) είναι τα ηλεκτρόνια, τα οποία προέρχονται από τις ελαστικές συγκρούσεις μεταξύ των

πρωτογενών ηλεκτρονίων και των ατόμων των επιφανειακών στρωμάτων, βάθους 0,1-1μm. Η ενέργεια τους κυμαίνεται από 5-50KeV [97], [101]. 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) [97].

Τα ηλεκτρόνια Auger (Auger Electrons, AE) (Εικόνα 59) 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 [97].

Οι χαρακτηριστικές ακτίνες X (X-rays) (Εικόνα 59), 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 [97].



Εικόνα 59: Απεικόνιση της παραγωγής σημάτων, που παράγονται από την αλληλεπίδραση δείγματος- δέσμης ηλεκτρονίων στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης και των περιοχών από τις οποίες μπορούν να ανιχνευθούν [102].

Με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης υπάρχει και η δυνατότητα χημικής στοιχειακής ανάλυσης (EDS) [97]. 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, συναρτήσεως της ενέργειας της ακτινοβολίας (σε keV) [98].

Στην ιδανική περίπτωση, κάθε κορυφή στο φάσμα EDS αντιπροσωπεύει ένα συγκεκριμένο στοιχείο σε μία περιοχή του δείγματος, ωστόσο συχνά στην πράξη παρατηρούνται αλληλοεπικαλύψεις κορυφών (π.χ. η K_{β} του Mn αλληλεπικαλύπτεται με την K_{α} του Fe και η K_{β} του Ti αλληλεπικαλύπτεται με την K_{α} του V) [103]. Επίσης, το EDS μπορεί να αναγνωρίσει στοιχεία, που υπάρχουν στο δείγμα ξεκινώντας από ποσοστό 0,1% wt, με αυτήν την τιμή να είναι το όριο ανίχνευσης της τεχνικής [104].

Στο εργαστήριο, το μικροσκόπιο που χρησιμοποιήθηκε ήταν τύπου JSM-6300 της JEOL (Εικόνα 60).



Εικόνα 60: Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης JEOL JSM-6300 της JEOL

2.5.6. Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)

Η περίθλαση ακτίνων-X (X-Ray Diffraction, XRD) επιτρέπει τον προσδιορισμό της δομής και της σύστασης του δείγματος, το οποίο μπορεί να περιέχει περισσότερες από μία κρυσταλλικές ενώσεις [105].

Η μέθοδος XRD είναι η βασικότερη τεχνική ανάλυσης της κρυσταλλικής δομής και χαρακτηρισμού υλικών καθώς επιτρέπει την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση φάσεων

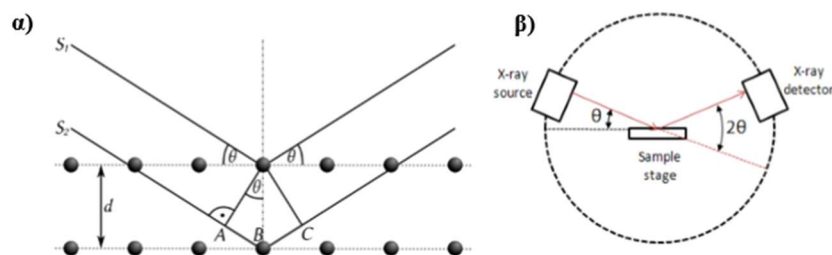
και την ανίχνευση κρυσταλλογραφικού ιστού. Βασίζεται στην περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων X, γνωστού μήκους κύματος λ , επάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων και στη συνέχεια στον προσδιορισμό μέσω της αντίστοιχης γωνίας θ , των εσωτερικών διαστημάτων d των επιπέδων σύμφωνα με το νόμο του Bragg: [105]

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta$$

όπου n : η τάξη περίθλασης (1, 2, 3, ...), λ : το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, θ : η γωνία ανάκλασης και d : η πλεγματική απόσταση των κρυσταλλογραφικών επιπέδων ανάκλασης [105].

Η πλεγματική απόσταση των κρυσταλλογραφικών επιπέδων ανάκλασης d είναι χαρακτηριστική για κάθε κρυσταλλική ένωση. Με τον προσδιορισμό της γίνεται αναγνώριση της ένωσης ή των ενώσεων που συνιστούν το εξεταζόμενο υλικό. Η ένταση της περιθλώμενης ακτινοβολίας σε κάθε γωνία θ είναι συνάρτηση της ποσότητας της κρυσταλλικής ένωσης (Εικόνα 61). Με κατάλληλη μέτρηση της έντασης της ακτινοβολίας σε επιλεγμένη γωνία θ , μπορεί να γίνει ποσοτική ανάλυση μίας ένωσης. Στο διάγραμμα περίθλασης ο οριζόντιος άξονας αντιστοιχεί σε γωνία 2θ (Εικόνα 61). Σε κάθε μέγιστο του διαγράμματος αντιστοιχεί μία γωνία Bragg, από την οποία υπολογίζεται η πλεγματική απόσταση του επιπέδου (hkl) που περιθλάται, με τη βοήθεια της σχέσης [105]:

$$d_{hkl} = n \cdot A / 2\sin\theta$$

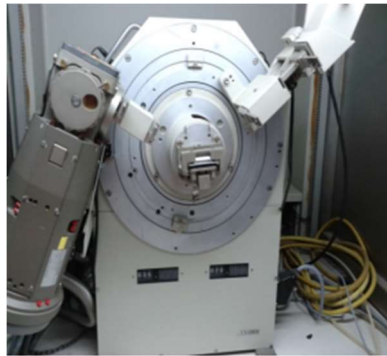


Εικόνα 61: α) Απεικόνιση της περίθλασης ακτίνων X στα κρυσταλλικά επίπεδα, β) Σχέση κίνησης πηγής και μετρητή ακτίνων X [97].

Οι κορυφές του διαγράμματος δηλώνουν την κρυσταλλική δομή και μόνο σε αυτές υπάρχει ανάκλαση της ακτινοβολίας. Όσο πιο οξεία είναι η κορυφή τόσο πιο

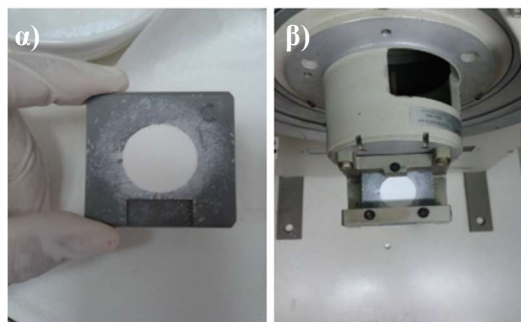
κρυσταλλική είναι η ένωση. Από το εύρος των κορυφών μπορεί να προσδιοριστεί το μέγεθος των κόκκων [105].

Η ανάλυση XRD διεξήχθη με το περιθλασίμετρο ακτίνων X, Siemens Powder Diffraktometer D500 με λογισμικό DACO_MP (Material Data Inc.) (Εικόνα 62). Η σάρωση πραγματοποιήθηκε με εφαρμοζόμενη γωνία 2θ από 5° έως 70° και ταχύτητα σάρωσης $1^\circ/\text{sec}$. Το μήκος κύματος ήταν $\lambda=1.5406\text{\AA}$ (0.15406 nm), η εφαρμοζόμενη τάση ήταν 40kV και η ένταση 30mA και έφερε λάμπα Cu με φίλτρο Ni (Cu-K α). Οι φάσεις του προς εξέταση υλικού ταυτοποιούνταν από βάσεις δεδομένων.



Εικόνα 62: Siemens Powder Diffraktometer D500

Ανάλυση με XRD, πραγματοποιήθηκε στην εμπορική πούδρα ζirkονίας TZ-3Y-E, η οποία πραγματοποιήθηκε σε λειοτριβημένο δείγμα σκόνης. Η ποσότητα του δείγματος (περίπου 0.5gr) πακτώνεται στο δειγματοφορέα (Εικόνα 63α) και στη συνέχεια η επιφάνεια λειαίνεται με τη χρήση υάλου και εν τέλει το δείγμα τοποθετείται στο περιθλασίμετρο (Εικόνα 63β), όπου πραγματοποιείται η σάρωση [91].



Εικόνα 63: α)Δειγματοφορέας XRD με λειοτριβημένο δείγμα πούδρας ζirkονίας TZ-3Y-E, β)Δειγματοφορέας τοποθετημένος στην υποδοχή του XRD.

3. Αποτελέσματα

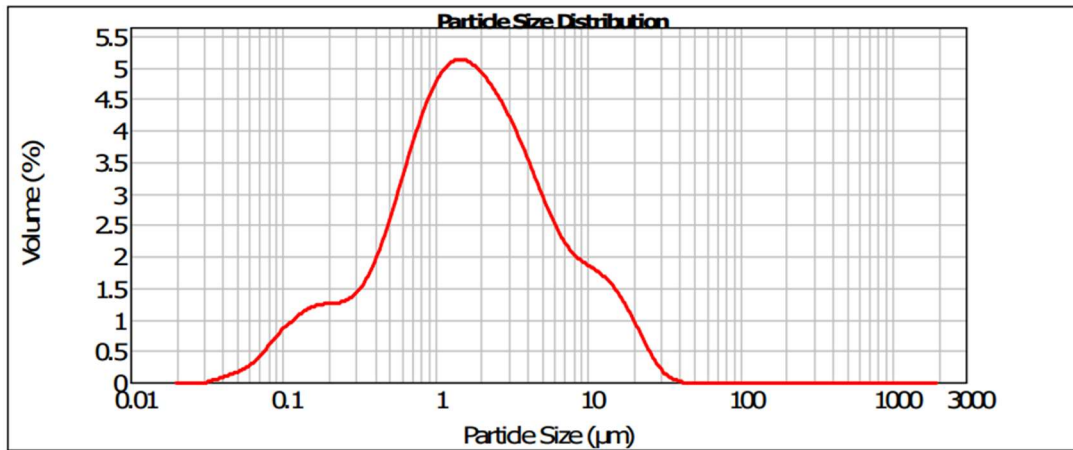
3.1. Χαρακτηρισμός

3.1.1. Εμπορική πούδρα ζirkονίας TZ-3Y-E

3.1.1.1. Κατανομή Μεγέθους σωματιδίων

Η κατανομή μεγέθους σωματιδίων (PSD) της σκόνης ζirkονίας είναι ένας από τους πιο σημαντικούς παράγοντες για τη λήψη μελανιών/παστών με καλή ικανότητα εξώθησης [106]. Η κοκκομετρική κατανομή της εμπορικής σκόνης ζirkονίας TZ-3Y-E παρουσιάζεται στο διάγραμμα 22. Πρόκειται για μία σχετικά ευρεία κατανομή, με έναν κύριο πληθυσμό σωματιδίων, με επίκεντρο στα $\sim 1.5\mu\text{m}$ και δύο μικρότερους, που παρατηρούνται στα $\sim 0.15\mu\text{m}$ και $\sim 15\mu\text{m}$ αντίστοιχα. Μία ευρεία PSD θεωρείται ότι ενισχύει την ενσωμάτωση των λεπτότερων σωματιδίων στους ενδιάμεσους χώρους μεταξύ των χονδρόκοκκων (particle packing), ενώ μία στενή PSD ευνοεί την πύκνωση (densification) κατά την πυροσυσσωμάτωση, μιας και η κινητήρια δύναμη για την πύκνωση σχετίζεται με τις ακτίνες καμπυλότητας των πόρων στην «πράσινη» μικροδομή [106]. Από την άλλη, τα χονδρόκοκκα σωματίδια σχηματίζουν «σκελετικές» δομές που τείνουν να εμποδίζουν την πύκνωση [106].

Σύμφωνα με τις τιμές ανάλυσης μεγέθους (Πίνακας 28) το $D_{(10)}=0.279\ \mu\text{m}$, το $D_{(50)}=1.623\ \mu\text{m}$, το $D_{(90)}=8.869\ \mu\text{m}$ και το μέσο μέγεθος $D_{\text{mean}}/ D_{[4.3]}=3.355\ \mu\text{m}$. Τα αποτελέσματα αυτά υποδεικνύουν ότι η σκόνη, ενδεχομένως, να μπορούσε να υποστεί περαιτέρω λειοτριβήση [106]. Θεωρήθηκε ότι η αλληλεπίδραση της ζirkονίας με το νερό είχε ως αποτέλεσμα τη δημιουργία συσσωματωμάτων και πως η συγκεκριμένη σκόνη είναι επιρρεπής στη συσσωμάτωση [107].



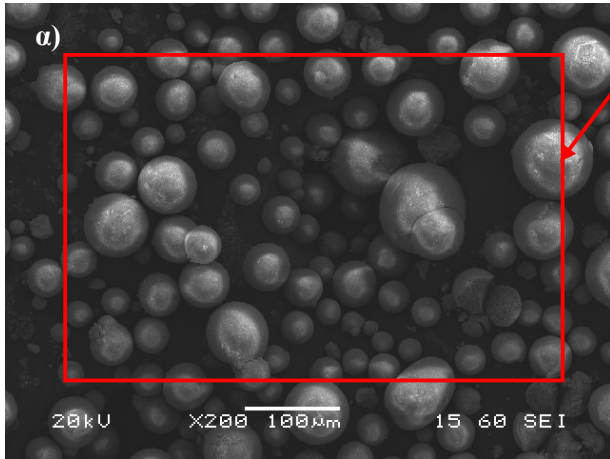
Διάγραμμα 22: Κατανομή μεγέθους των σωματιδίων της εμπορικής πούδρας ζirkονίας TZ-3Y-E

Πίνακας 28: Αποτελέσματα κοκκομετρικής κατανομής μεγέθους των σωματιδίων της εμπορικής πούδρας ζirkονίας TZ-3Y-E

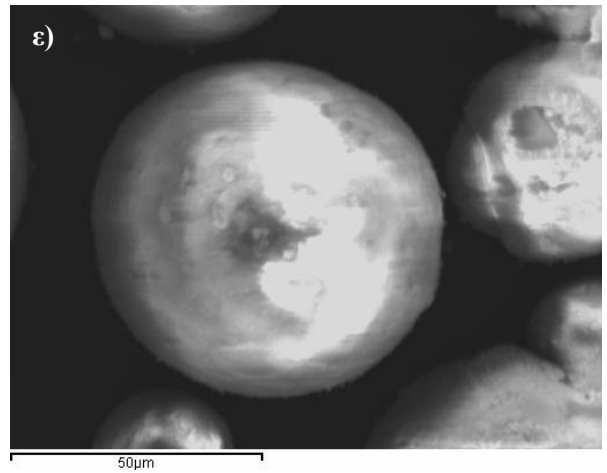
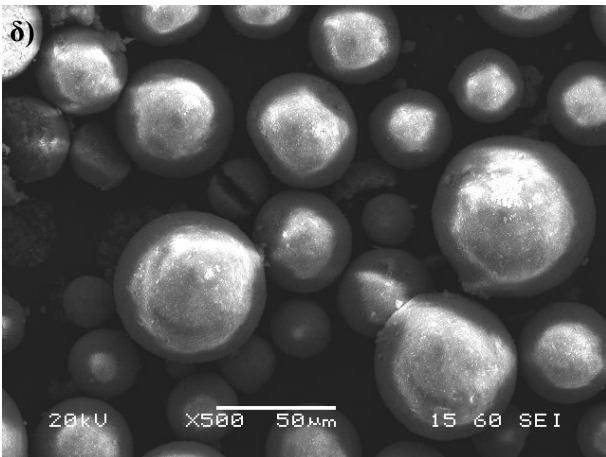
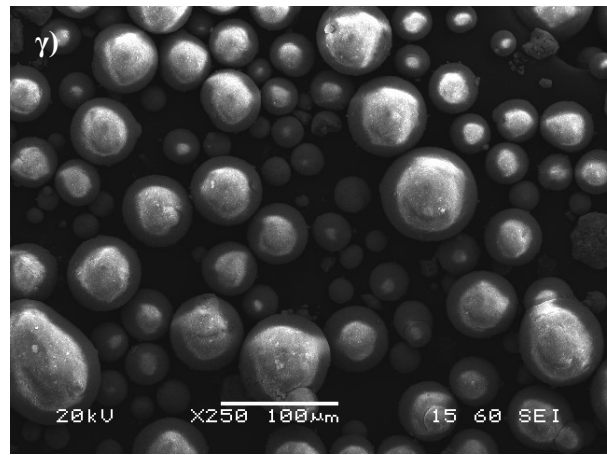
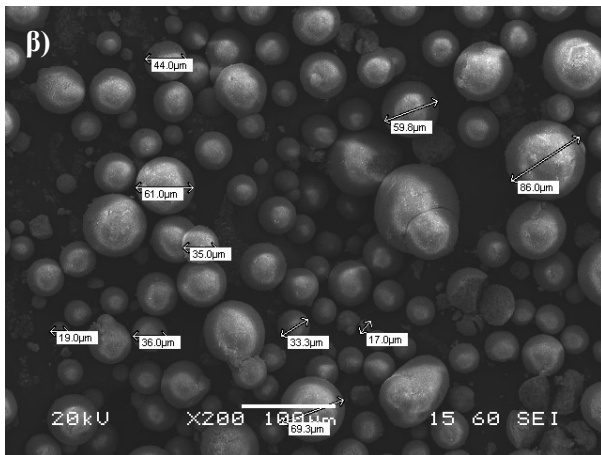
Εμπορική πούδρα ζirkονίας TZ-3Y-E	
$d_{(0.1)}$	0.279 μm
$d_{(0.5)}$	1.623 μm
$d_{(0.9)}$	8.869 μm
D_{mean}	3.355 μm

3.1.1.2. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Στις μικρογραφίες SEM (εικόνες 64α-64ε), παρουσιάζεται η μορφολογία των κόκκων της εμπορικής πούδρας ζirkονίας TZ-3Y-E. Οι κόκκοι χαρακτηρίζονται από σφαιρικό σχήμα, με σχεδόν ομοιόμορφη και ομοιογενή μορφολογία και το μέγεθός τους κατά μέσο όρο είναι $\sim 43.5 \mu\text{m}$ (Εικόνα 64β). Από την ανάλυση EDS, επιβεβαιώθηκε η παρουσία Zr, Y, και O. Τα υπόλοιπα στοιχεία (Hf, Al, Si, Na, Fe) εκτιμάται ότι δεν ανιχνεύτηκαν, εξαιτίας της ύπαρξής τους σε πολύ μικρό ποσοστό (<1% wt).



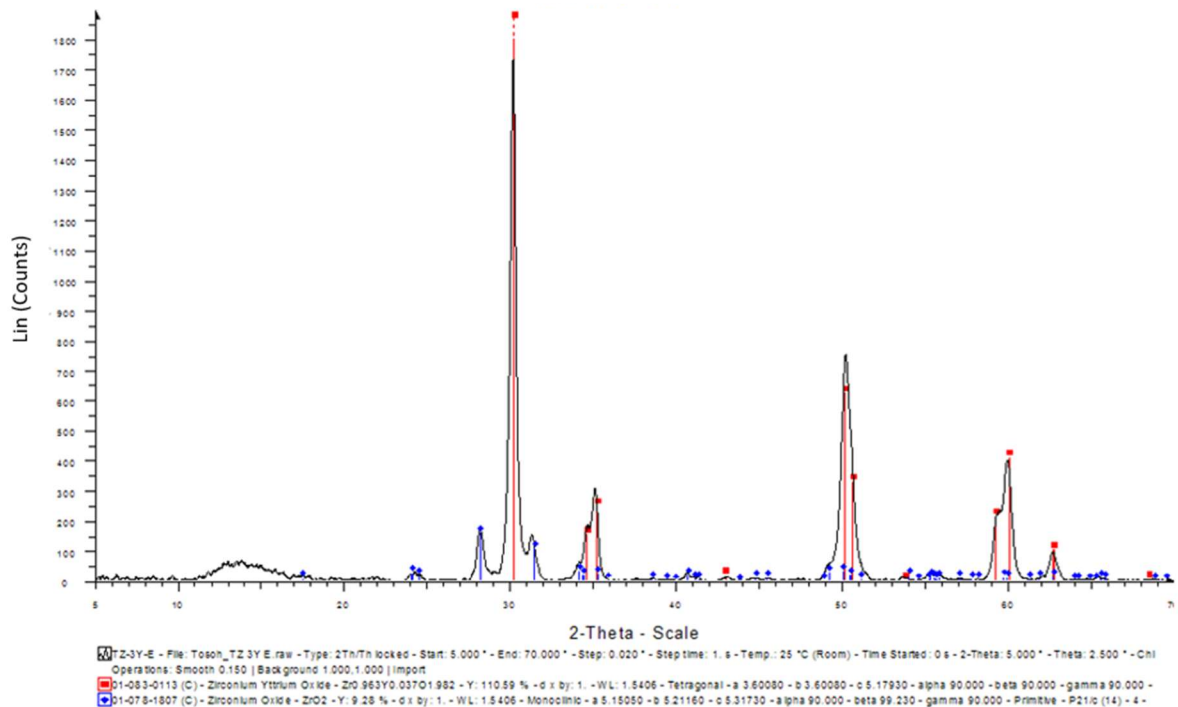
Element	Weight%
O K	24.27
Y L	2.38
Zr L	73.35
Totals	100.00



Μικρογραφίες SEM, δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEI): α) x200, β) x200, γ) x250, δ) x500, ε) x1100 της εμπορικής πούδρας ζιρκονίας TZ-3Y-E της Tosoh.

3.1.1.3. Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)

Το διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων X (Διάγραμμα 23) της ζirkονίας TZ-3Y-E, παρουσίασε συνδυασμό τετραγωνικής και μονοκλινούς φάσης [109], [110]. Η συνύπαρξη των δύο αυτών φάσεων, σύμφωνα με τους Ahmed et al., ενδεχομένως να οφείλεται σε ανομοιογενή κατανομή του Y, στις 3Y-TZP κόνεις [109]. Η κορυφή στις $\sim 30^\circ$, με τη μεγαλύτερη ένταση (κύρια κορυφή), καθώς επίσης οι κορυφές, που ταυτοποιήθηκαν στις 35.5° , 50° , 60° και 65° αντιστοιχούν στην τετραγωνική φάση (κύρια φάση), ενώ η μονοκλινής (δευτερεύουσα φάση) αντιστοιχεί στις κορυφές, που παρουσιάζονται στις $\sim 28.5^\circ$ και $\sim 31.5^\circ$ [108], [111].



Διάγραμμα 23: Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD) της εμπορικής πούδρας ζirkονίας TZ-3Y-E της Tosoh

3.2.1. Αιωρήματα

3.2.1.1. Αιωρήματα με διασπορέα Darvan C

3.2.1.1.1. Κατανομή Μεγέθους σωματιδίων

Στο διάγραμμα 24, παρουσιάζεται η κατανομή μεγέθους των σωματιδίων του υδατικού αιωρήματος S₁ (as received) 3YSZ με 60%wt στερεά, Darvan C 1.5%, μετά από 24h, 48h, 72h και 168h λειοτρίβησης (b.m).

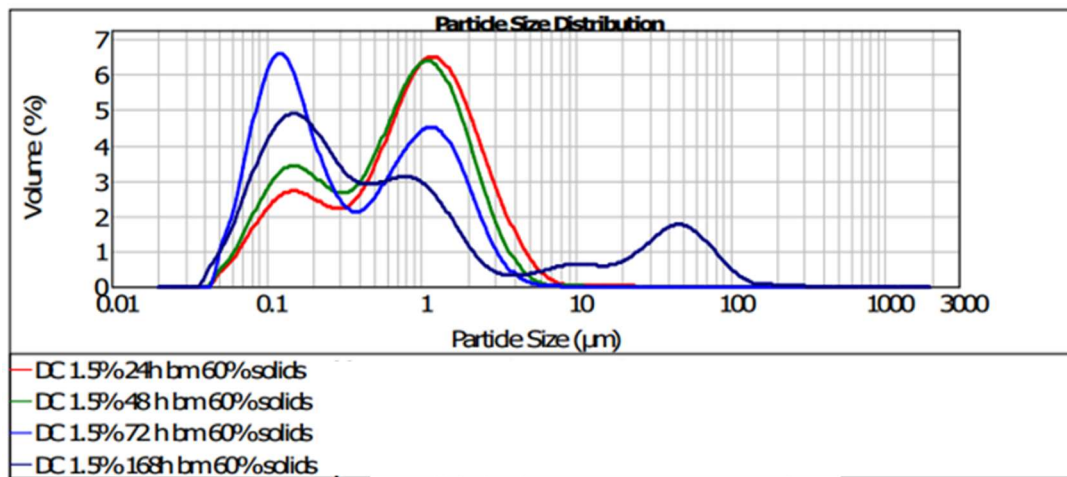
Μετά από 24h b.m, το αιώρημα παρουσίασε μία ευρεία, διτροπική κοκκομετρική κατανομή (bimodal distribution) [112], [113]. Ο πρώτος πληθυσμός συσσωματωμάτων έχει επίκεντρο τα ~0.15μm, ενώ ο δεύτερος και κύριος πληθυσμός τα ~1.4μm. Στο συγκεκριμένο αιώρημα παρουσιάστηκε το 10% (D₍₁₀₎), των συσσωματωμάτων της συνολικής κατανομής μεγέθους 0.131 μm, το 50% (D₍₅₀₎) =0.893 μm, το 90% (D₍₉₀₎)=2.631μm και το μέσο μέγεθος D_{mean/ D[4.3]}=1.206 μm (Πίνακας 29). Σε αυτή την περίπτωση το D₍₅₀₎ δεν συμπίπτει με το επίκεντρο του κύριου πληθυσμού. Με βάση, επομένως, τα παραπάνω αποτελέσματα, εκτιμήθηκε ότι το αιώρημα μπορούσε να υποστεί λειοτρίβηση για περισσότερη ώρα [106].

Η κατανομή μεγέθους μετά από 48h b.m., παραμένει ευρεία και διτροπική [112], [113] με δύο πληθυσμούς συσσωματωμάτων στα ~0.15μm και ~1.2μm (κύριος πληθυσμός). Ωστόσο, παρατηρήθηκε μείωση του μεγέθους των σωματιδίων, καθώς το D₍₁₀₎ = 0.117μm, το D₍₅₀₎ = 0.724μm, το D₍₉₀₎ = 2.115μm και το μέσο μέγεθος D_{mean/D[4.3]}= 0.950 μm (Πίνακας 29), ενώ το D₍₅₀₎ του συνολικού PSD ήταν μεγαλύτερο από την κορυφή του βασικού πληθυσμού συσσωματωμάτων. Η κοκκομετρία του αιωρήματος, λοιπόν θεωρήθηκε ότι μπορεί να υποστεί μεγαλύτερη μείωση [106].

Με την αύξηση του χρόνου λειοτρίβησης στις 72h, μειώθηκε και άλλο το μέγεθος των συσσωματωμάτων, τα οποία είχαν μέγεθος από ~0.042μm έως ~0.35μm και το μεγαλύτερο % ποσοστό όγκου [114]. Η επανασυσσωμάτωση των σωματιδίων, ωστόσο δεν αποφεύχθηκε [114], καθώς παρατηρήθηκε και δεύτερος πληθυσμός σωματιδίων, μεγαλύτερου μεγέθους, με επίκεντρο ~1.2μm, πιθανόν, εξαιτίας της ανεπαρκούς διάσπασης των συσσωματωμάτων [106]. Η κατανομή, επομένως, θεωρείται διτροπική [112], [113] και με μικρότερο εύρος, συγκριτικά με τις κατανομές μετά από 24h και 48h b.m. Με βάση τα αποτελέσματα, που παρατίθενται στον πίνακα 29, το D₍₁₀₎ = 0.085 μm, το D₍₅₀₎ = 0.279 μm, το D₍₉₀₎ = 1.734 μm και το μέσο μέγεθος D_{mean/D[4.3]}= 0.668 μm.

Πραγματοποιήθηκε λειοτριβήση του αιωρήματος για 168h, προκειμένου να εξεταστεί, πιθανή, περαιτέρω διάσπαση των συσσωματωμάτων. Παρατηρήθηκε, ωστόσο, έντονη συσσωμάτωση [107], σύνθηες φαινόμενο, κατά την εκτεταμένη λειοτριβήση κεραμικών υλικών. Σχηματίστηκαν τρεις πληθυσμοί συσσωματωμάτων με επίκεντρο τα $\sim 0.15\mu\text{m}$, τα $\sim 1.4\mu\text{m}$ και τα $\sim 50\mu\text{m}$ αντίστοιχα. Πρόκειται, συνεπώς, για αρκετά ευρεία κατανομή. Η ραγδαία αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων, φαίνεται στον πίνακα 29, όπου το $D_{(10)} = 0.092\mu\text{m}$, το $D_{(50)} = 0.403\mu\text{m}$, το $D_{(90)} = 35.787\mu\text{m}$ και το μέσο μέγεθος $D_{\text{mean}}/D_{[4.3]} = 8.545\mu\text{m}$.

Επομένως, ως βέλτιστη κοκκομετρική κατανομή θεωρείται εκείνη, που προέκυψε μετά από λειοτριβήση 72h, καθώς σημειώθηκε το μικρότερο μέσο μέγεθος ($D_{[4.3]}$) σωματιδίων.



Διάγραμμα 24: Κατανομή μεγέθους των σωματιδίων του υδατικού αιωρήματος 3YSZ (S_{1_as} received), με 60%wt στερεά, Darvan C 1.5%, μετά από 24h, 48h, 72h και 168h b.m.

Πίνακας 29: Αποτελέσματα κατανομής μεγέθους των σωματιδίων του υδατικού αιωρήματος 3YSZ (S_{1_as} received), με 60%wt στερεά, Darvan C 1.5%, μετά από 24h, 48h, 72h και 168h b.m.

	24h	48h	72h	168h
$d_{(0.1)}$	0.131 μm	0.117 μm	0.085 μm	0.092 μm
$d_{(0.5)}$	0.893 μm	0.724 μm	0.279 μm	0.403 μm
$d_{(0.9)}$	2.631 μm	2.115 μm	1.734 μm	35.787 μm
D_{mean}	1.206 μm	0.950 μm	0.668 μm	8.545 μm

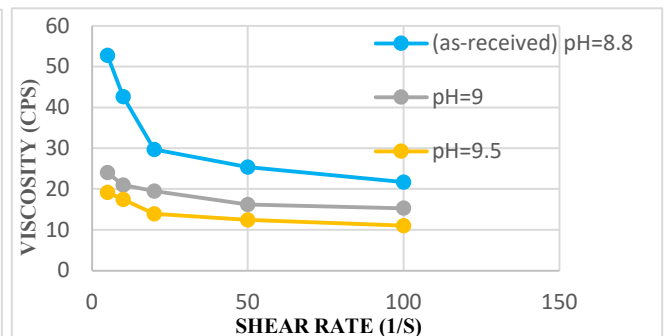
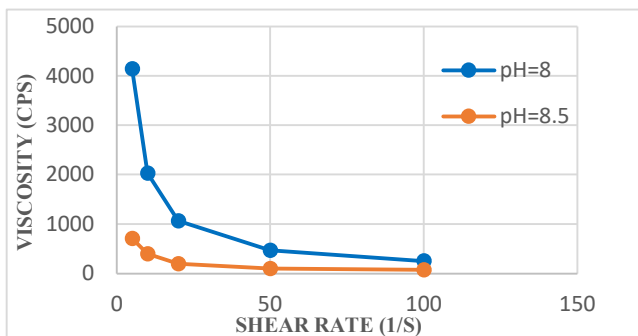
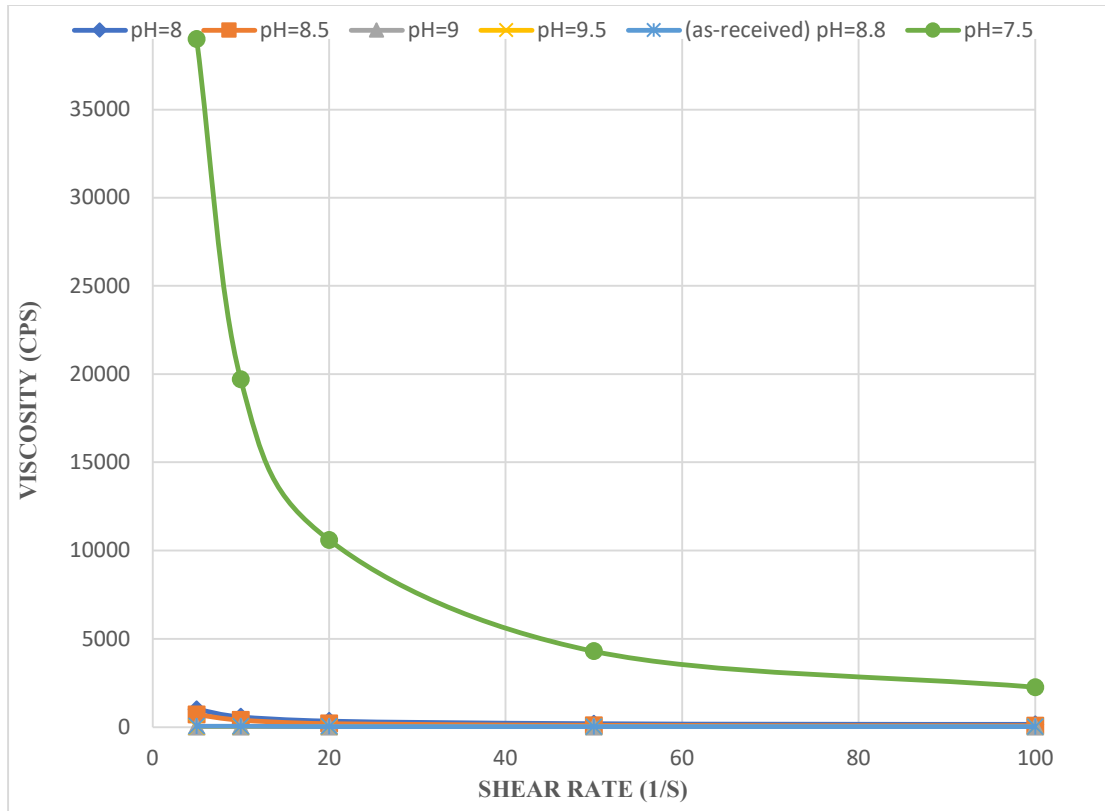
3.2.1.1.2. Ιξοδομετρία

Στο διάγραμμα 25 και τον πίνακα 30, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μελέτης της ρεολογικής συμπεριφοράς των υδατικών αιωρημάτων 3YSZ (S₁-S₆), με 60%wt στερέα, Darvan C 1.5 %, σε διάφορες τιμές pH, συναρτήσει του ρυθμού διάτμησης.

Όλα τα αιωρήματα, όπως φαίνεται από το διάγραμμα 29, παρουσίασαν μη-Νευτώνια συμπεριφορά, καθώς το ιξώδες μεταβάλλεται σε συνάρτηση με το ρυθμό διάτμησης [115], [116]. Συγκεκριμένα, χαρακτηρίζονται από ψευδοπλαστική συμπεριφορά [77], [116], κατά την οποία το ιξώδες μειώνεται με την αύξηση του ρυθμού διάτμησης [76], [77], [78], [115]. Πραγματοποιήθηκε, μάλιστα σημαντική μείωση του ιξώδους για ρυθμούς διάτμησης μικρότερους των 50 s⁻¹, ενώ στη συνέχεια η μείωση έλαβε χώρα με αργό ρυθμό [76]. Η ψευδοπλαστική συμπεριφορά είναι επιθυμητό χαρακτηριστικό για τα αιωρήματα, που προορίζονται για τρισδιάστατη εκτύπωση, καθώς υποδεικνύει καλή ρεολογία [76]. Σύμφωνα με τους Sun et al. οφείλεται στην καταστροφή της μικροδομής του δικτύου, που σχηματίστηκε από την αλληλεπίδραση μεταξύ των σωματιδίων, με αύξηση του ρυθμού διάτμησης [117], ενώ σύμφωνα με τους Lee et al. προκαλείται από την ευθυγράμμιση των κεραμικών σωματιδίων προς την κατεύθυνση της διατμητικής δύναμης [115].

Επίσης, παρατηρήθηκε αύξηση των τιμών του ιξώδους, με μείωση του pH. Όσο αυξάνεται το pH ενδεχομένως μειώνεται η προσρόφηση του διασπορέα από τα κεραμικά σωματίδια, λόγω παρόμοιας φόρτισης της ζirkονίας και του μέσου διασποράς [118]. Η αύξηση του ιξώδους ήταν μεγάλη για pH=8 και pH=8.5, ενώ για pH=7.5 ήταν ραγδαία. Πιθανόν, κοντά σε αυτές τις τιμές pH, να βρίσκεται το IEP της κεραμικής πούδρας [119] με την προσθήκη Darvan C. Αυτό σημαίνει, ότι το επιφανειακό φορτίο των σωματιδίων ζirkονίας δεν είναι επαρκές, ώστε να αναπτυχθούν απωστικές δυνάμεις μεταξύ τους με αποτέλεσμα να δημιουργείται ισχυρή κροκίδωση [119].

Επομένως, βέλτιστη ρεολογική συμπεριφορά παρουσίασαν τα αιωρήματα S₅ (pH=9) και S₆ (pH=9.5), καθώς χαρακτηρίζονταν από τις μικρότερες τιμές ιξώδους.



Διάγραμμα 25: Καμπύλες ρεολογικής συμπεριφοράς των υδατικών αιωρημάτων 3YSZ (S1-S6), με 60%wt στερεά, Darvan C 1.5 %, σε διάφορες τιμές pH, συναρτήσει του ρυθμού διάτμησης

Πίνακας 30: Αποτελέσματα μέτρησης του ιξώδους των υδατικών αιωρημάτων 3YSZ (S₁-S₆), με 60%wt στερέα, Darvan C 1.5%, σε διάφορες τιμές pH, συναρτήσει του ρυθμού διάτμησης (shear rate)

Ρυθμός διάτμησης (s ⁻¹)	Ιξώδες (cps)					
	Αιώρημα					
	S ₁ pH=8.8	S ₂ pH=7.5	S ₃ pH=8	S ₄ pH=8.5	S ₅ pH=9	S ₆ pH=9.5
5	52.8	39·10 ³	1008	707.8	24	19.2
10	42.6	19.7·10 ³	575.9	392.9	21	17.4
20	29.7	10.6·10 ³	337.4	198	19.5	13.9
50	25.4	4.3·10 ³	188	99	16.2	12.4
100	21.7	2.26·10 ³	150.3	74.4	15.3	11

3.2.1.1.3. Μελέτη καθίζησης

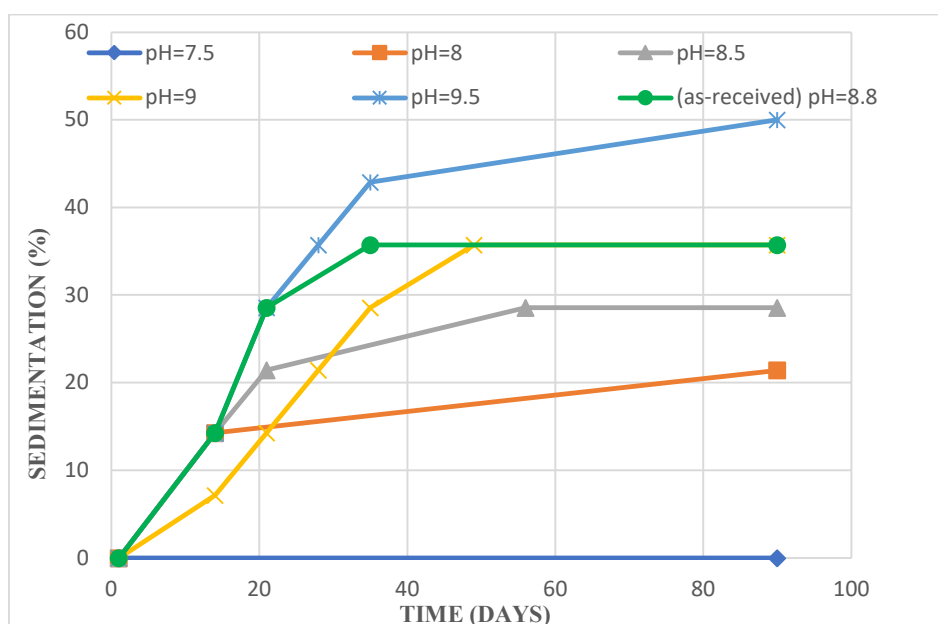
Αναφορικά με την καθίζηση των αιωρημάτων με Darvan C (S₁-S₆), από τη στιγμή μεταάγισής τους και για 24h, δεν έλαβε χώρα διαχωρισμός σε κανένα από αυτά. Στις ~48h στα αιωρήματα S₃ και S₄ παρατηρήθηκε πολύ μικρός διαχωρισμός, ενώ τα υπόλοιπα αιωρήματα (S₁, S₂, S₅, S₆) παρέμεναν σταθερά. Για τα S₁, S₅ και S₆ έναρξη καθίζησης παρατηρήθηκε ~72h. Το αιώρημα S₂, εν τέλει, ήταν σταθερό καθ' όλη τη διάρκεια της μελέτης (90 ημέρες).

Η σταθερότητα του αιωρήματος S₂ αποδεικνύεται από το διάγραμμα 30. Το αμέσως σταθερότερο αιώρημα, όπως φαίνεται είναι το S₃, καθώς η καθίζηση πραγματοποιήθηκε σε ποσοστό 21%, ενώ ακολουθούν τα S₄ (sedimentation 29%), S₁ και S₅ (sedimentation 36%) και τέλος το S₆ (sedimentation 50%). Τα αποτελέσματα αυτά συνάδουν απόλυτα με τα αποτελέσματα των μετρήσεων του ιξώδους, καθώς το αιώρημα S₂, το οποίο χαρακτηρίζεται από το μεγαλύτερο ιξώδες, παρουσίασε παράλληλα τη μεγαλύτερη σταθερότητα, ενώ με μείωση του ιξώδους των αιωρημάτων, αυξήθηκε το ποσοστό καθίζησής τους. Αυτό σημαίνει ότι οι δομές κροκιδωμένων δικτύων, εμποδίζουν την καθίζηση και οδηγούν σε σταθερότερα αιωρήματα, συγκριτικά με τα πιο λεπτόρευστα [120].

Κατά την έναρξη του διαχωρισμού σε όλα τα αιωρήματα, το υπερκείμενο στρώμα, του ιζήματος, ήταν αρκετά νεφελώδες, φαινόμενο, που υποδεικνύει την ύπαρξη αιωρούμενων κεραμικών σωματιδίων και κατά συνέπεια καλή σταθερότητα των κολλοειδών συστημάτων [41], [121]. Το νεφελώδες στρώμα στα αιωρήματα S₃ (pH=8) και S₄ (pH=8.5) σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα έγινε απόλυτα διαυγές. Το αποτέλεσμα αυτό θα μπορούσε να ερμηνευτεί σημειώνοντας ότι το ισοηλεκτρικό σημείο των σωματιδίων ζirkονίας, ενδεχομένως να βρίσκεται κοντά στις προαναφερθείσες τιμές pH. Τα σωματίδια, επομένως, έχουν πολύ μικρό ηλεκτρικό φορτίο και οι ελκτικές δυνάμεις Wan der Vals κυριαρχούν στα κολλοειδή συστήματα, δημιουργώντας συσσωματώματα [121]. Έτσι, θα μπορούσε να εξηγηθεί το γεγονός ότι η καθίζησή τους πραγματοποιήθηκε με γρηγορότερο ρυθμό [121], [122].

Μετά το πέρας των 90 ημερών, όλα τα αιωρήματα παρουσίασαν πολύ εύκολη επαναδιασπορά, καθώς επανέρχονταν με απλή ανακίνηση των falcon tubes και σε κανένα δεν παρατηρήθηκε σχηματισμός σκληρού ιζήματος στον πυθμένα. Συνεπώς, εκτιμάται ότι πρόκειται για χαλαρά συσσωματώματα, που σχηματίζουν ένα μεγάλο όγκου και χαμηλής πυκνότητας ίζημα, που διασπείρεται εύκολα [16].




Η αξιολόγηση της διασποράς και της καθίζησης των αιωρημάτων S₁-S₆ παρατίθεται στον πίνακα 31 και στην εικόνα 65 παρουσιάζεται η καθίζηση των αιωρημάτων μετά από 24h, 30 και 90 ημέρες.






Διάγραμμα 26: Καθίζηση των υδατικών αιωρημάτων 3YSZ (S₁-S₆), με 60% wt στερεά, Darvan C 1.5%, σε διάφορες τιμές pH, συναρτήσει του ρυθμού διάτμησης, σε χρονικό διάστημα 90 ημερών.



Πίνακας 31: Αξιολόγηση διασποράς και σταθερότητας των υδατικών αιωρημάτων 3YSZ (S₁-S₆), με 60%wt στερέα, Darvan C 1.5%, σε διάφορες τιμές pH, συναρτήσει του ρυθμού διάτμησης, μετά από 90 ημέρες


Darvan C 1.5%					
Αιώρημα	pH	Αξιολόγηση Διασποράς και Σταθερότητας			
		Ίζημα	Καθίζηση/ Διαχωρισμός	Επαναδιασπορά	Έναρξη καθίζησης
S₁ (as received slurry)	8.8	x	✓	Εύκολη επαναδιασπορά	~72h
S₂	7.5	x	x	''	Σταθερό για 90 ημέρες
S₃	8	x	✓	''	~48h
S₄	8.5	x	✓	''	~48h
S₅	9	x	✓	''	~72h
S₆	9.5	x	✓	''	~72h

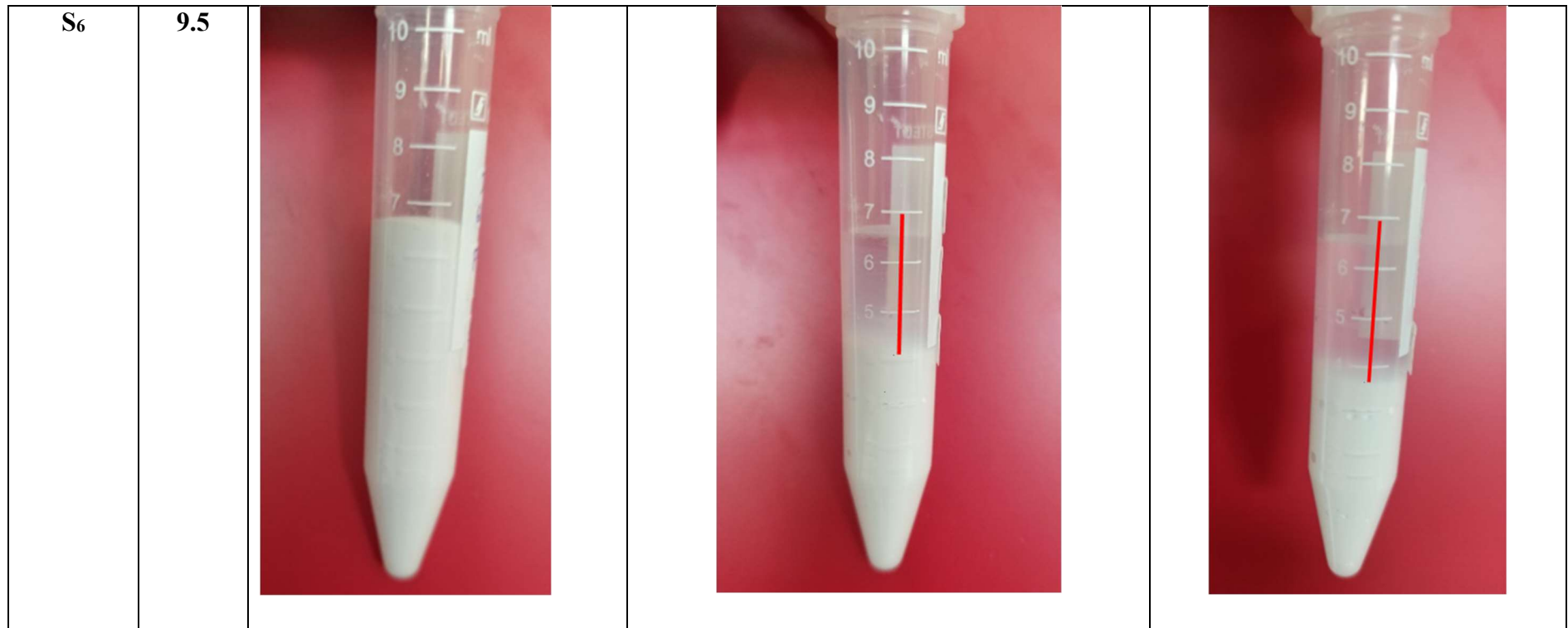
Αιώρημα	pH	Χρονικό Διάστημα (Ημέρες)		
		α) 1 ημέρα	β) 30 ημέρες	γ) 90 ημέρες
S1	8.8 (as received)			

S ₂	7.5			
----------------	-----	---	---	---

S₃	8			
----------------------	----------	---	---	---

S4	8.5			
-----------	------------	---	---	---

S ₅	9			
----------------	---	---	---	---



Εικόνα 64: Καθίζηση των υδατικών αιωρημάτων 3YSZ (S₁-S₆), με 60%wt στερεά, Darvan C 1.5%, σε διάφορες τιμές pH, συναρτήσει του ρυθμού διάτμησης, μετά από α) 1 ημέρα, β) 30 ημέρες, γ) 90 ημέρες

3.1.2.2. Αιωρήματα με διασπορέα Solsperse 40000

3.1.2.2.1. Κατανομή Μεγέθους σωματιδίων

Στο διάγραμμα 27, παρατίθεται η κατανομή μεγέθους των σωματιδίων του υδατικού αιωρήματος S₇ (as received) 3YSZ με 60%wt στερέα, Solsperse 40000%, μετά από 24h, 48h, 72h και 168h λειοτρίβησης (b.m).

Η λειοτρίβηση 24h (διάγραμμα 27) οδήγησε σε ευρεία κοκκομετρική κατανομή με έναν κύριο πληθυσμό σωματιδίων με επίκεντρο τα ~0.13μm και έναν δεύτερο με μεγαλύτερα συσσωματώματα στα ~1.3μm (διτροπική κατανομή) [112], [113]. Τα αποτελέσματα ανάλυσης του PSD (Πίνακας 32), έδειξαν ότι το 10% των συσσωματωμάτων ($D_{(10)}$), του συνολικού πληθυσμού, ήταν = 0.084 μm, το 50% ($D_{(50)}$) = 0.272 μm, το 90% ($D_{(90)}$) = 2.103μm και το μέσο μέγεθος $D_{\text{mean}}/D_{[4.3]} = 0.811\mu\text{m}$. Επίσης, το $D_{(50)}$ ήταν μικρότερο του maximum μεγέθους των συσσωματωμάτων του κύριου πληθυσμού [106]. Λαμβάνοντας, υπόψη τα παραπάνω αποτελέσματα, πραγματοποιήθηκε περαιτέρω λειοτρίβηση του αιωρήματος.

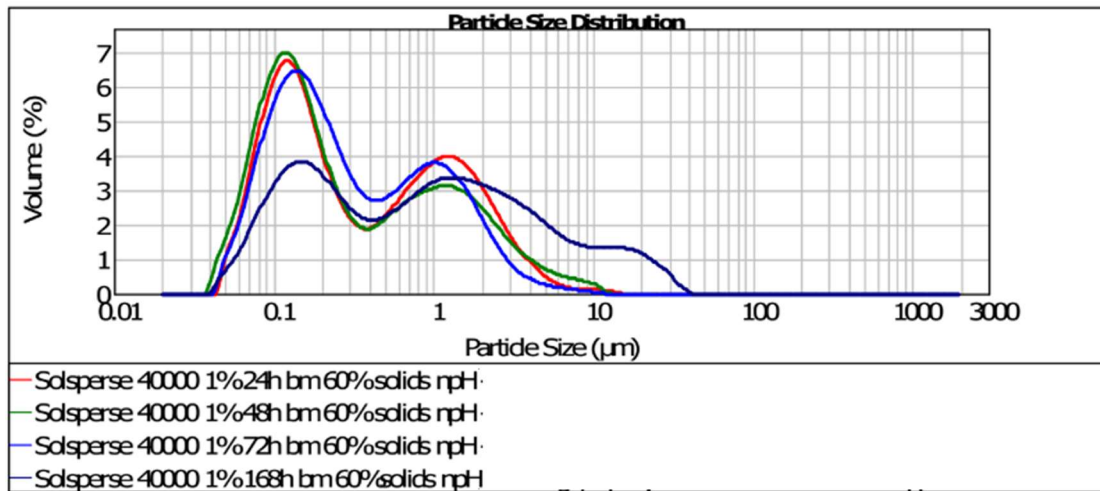
Παρατηρώντας τόσο την καμπύλη κατανομής (διάγραμμα 27), όσο και τα αποτελέσματα της ανάλυσης (Πίνακας 32), ήταν εμφανές ότι δεν παρατηρήθηκε αξιοσημείωτη μεταβολή του μεγέθους των συσσωματωμάτων. Η μορφή της καμπύλης ήταν και πάλι διτροπική [112], [113], με την κορυφή του κύριου πληθυσμού των συσσωματωμάτων να εντοπίζεται στα ~0.13μm, ενώ του δευτερεύοντος, ο οποίος αποτελείται από πιο χονδρόκοκκα σωματίδια, είχε εύρος από από ~0.4μm έως ~10μm, με επίκεντρο στα ~1.3μm. Επίσης, το $D_{(10)}$ ήταν 0.076 μm, το $D_{(50)} = 0.213\mu\text{m}$, το $D_{(90)} = 2.172\mu\text{m}$ και το μέσο μέγεθος $D_{[4.3]} = 0.817\mu\text{m}$.

Μετά από 72h b.m., έλαβε χώρα μια σχετική μείωση του μεγέθους των συσσωματωμάτων και του εύρους της καμπύλης (διάγραμμα 27) [114]. Δεν παρατηρήθηκαν συσσωματώματα μεγαλύτερα των 8μm, ενώ το επίκεντρο του κύριου πληθυσμού, ο οποίος χαρακτηρίζεται από μικρότερα σωματίδια, έχει κορυφή στα ~0.15μm και ο δεύτερος στο ~1μm (διτροπική κατανομή) [112], [113]. Όπως έχει αναφερθεί, γενικά, η ύπαρξη δευτέρου πληθυσμού, ενδεχομένως, να οφείλεται στην ανεπαρκή διάσπαση των συσσωματωμάτων [114]. Το $D_{(10)}$ ήταν 0.086 μm, το $D_{(50)} = 0.252\mu\text{m}$, το $D_{(90)} = 1.611\mu\text{m}$ και το μέσο μέγεθος $D_{\text{mean}}/D_{[4.3]} = 0.637\mu\text{m}$ (Πίνακας 32).

Κατά τη λειοτρίβηση, που πραγματοποιήθηκε για 168h, διαπιστώθηκε και πάλι ραγδαία αύξηση του μεγέθους των συσσωματωμάτων και διεύρυνση της καμπύλης

(διάγραμμα 27), καθώς με επιπλέον b.m., δεν επιτεύχθηκε μεγαλύτερη διάσπαση των σωματιδίων [107]. Το μέγεθος των συσσωματωμάτων της κατανομής κυμάνθηκε από ~0.04μm -0.40μm και συγκεκριμένα το $D_{(10)}$ ήταν 0.105 μm, το $D_{(50)}= 0.864$ μm, το $D_{(90)}= 8.767$ μm και το μέσο μέγεθος $D_{mean}/D_{[4.3]}= 2.997$ μm (Πίνακας 32). Οι πληθυσμοί των σωματιδίων, που δημιουργήθηκαν, αυτή τη φορά ήταν τρεις και είχαν κορυφή/επίκεντρο τα ~0.15μm, ~1.5μm και ~10.7μm.

Η καλύτερη κατανομή μεγέθους σωματιδίων, επιτεύχθηκε και σε αυτό το αιώρημα, μετά από 72h b.m.



Διάγραμμα 27: Κατανομή μεγέθους των σωματιδίων του υδατικού αιωρήματος 3YSZ, με 60%wt στερέα, Solsperse 40000 1% (S_{7_as} received), μετά από 24h, 4h8, 72h και 168h b.m.

Πίνακας 32: Αποτελέσματα κατανομής μεγέθους των σωματιδίων του υδατικού αιωρήματος 3YSZ (S_{7_as} received), με 60%wt στερέα, Solsperse 40000 1%, μετά από 24h, 4h8, 72h και 168h b.m.

	24h	48h	72h	168h
$d_{(0.1)}$	0.084 μm	0.076 μm	0.086μm	0.105μm
$d_{(0.5)}$	0.272 μm	0.213 μm	0.252μm	0.864 μm
$d_{(0.9)}$	2.103μm	2.172μm	1.611μm	8.767μm
D_{mean}	0.811 μm	0.817μm	0.637μm	2.997μm

3.1.2.2.2. Ιξοδομετρία

Στο διάγραμμα 28 και τον πίνακα 33, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μελέτης της ρεολογικής συμπεριφοράς των υδατικών αιωρημάτων 3YSZ (S₇-S₁₂), με 60%wt στερεά, Solsperse 40000 1%, σε διάφορες τιμές pH, συναρτήσει του ρυθμού διάτμησης.

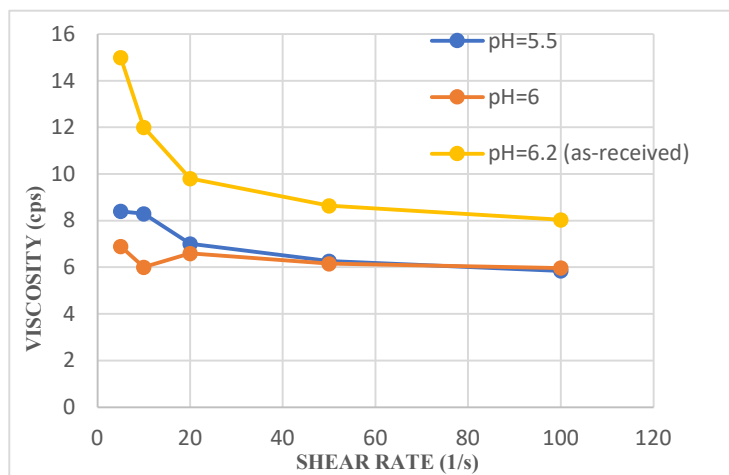
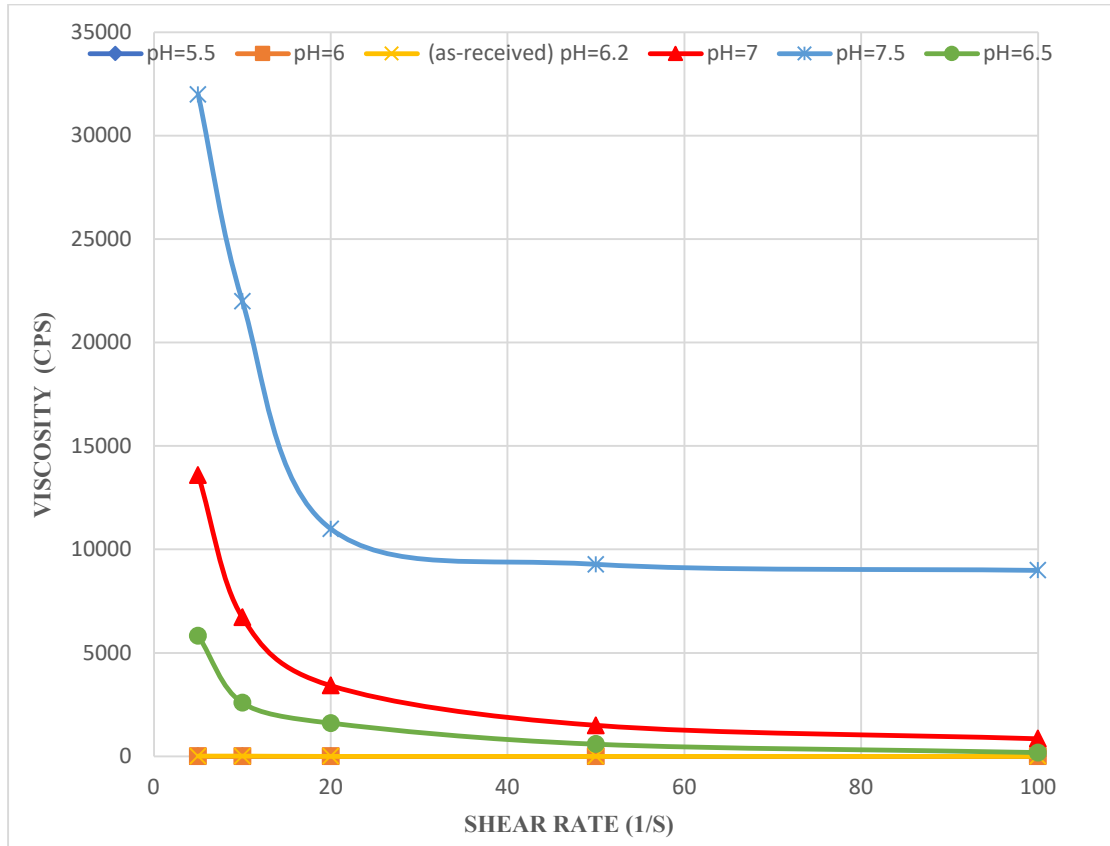
Με βάση το διάγραμμα 28 το αιώρημα S₇, το οποίο δεν έχει υποστεί αλλαγή του pH (as received pH=6.2), είναι σαφές ότι εμφάνισε μη-Νευτώνια συμπεριφορά και ειδικότερα, αραίωση διάτμησης [77], [115], [116]. Όπως έχει αναφερθεί κατά την ψευδοπλαστική συμπεριφορά, το ιξώδες μειώνεται με την αύξηση του ρυθμού διάτμησης [76], [77], [78], [115]. Όταν ο ρυθμός διάτμησης είναι μικρότερος των 50s⁻¹ το ιξώδες μειώνεται με πολύ γρήγορο ρυθμό [76].

Στο αιώρημα S₈ με pH=5.5, από 5 σε 10 s⁻¹ το ιξώδες οριακά δεν μεταβλήθηκε, ενώ με επιπλέον αύξηση του ρυθμού διάτμησης παρατηρήθηκε σταδιακή μείωση του ιξώδους, παρουσιάζοντας, εν τέλει, ψευδοπλαστική συμπεριφορά (διάγραμμα 32). Το ιξώδες του αιωρήματος S₉ (pH=6) αρχικά μειώθηκε από 6.9 σε 6 cps, για 5 και 10 s⁻¹ αντίστοιχα, ενώ στη συνέχεια, διακρίθηκε σταδιακή αύξησή του μέχρι τα 6.6 cps για ρυθμό διάτμησης 20 s⁻¹. Μεγαλύτερος ρυθμός διάτμησης, ευνόησε τη μείωση του ιξώδους. Αυτή η ρεολογική συμπεριφορά, μπορεί να αποδοθεί σε κακή διασπορά και ύπαρξη συσσωματωμάτων, τα οποία δυσκολεύουν τη ροή των αιωρημάτων και επομένως, χρειάζεται αύξηση του ρυθμού διάτμησης [123], [124]. Πρέπει να αναφερθεί, επίσης, ότι μετά τα 50 s⁻¹, εμφάνισε οριακά νευτώνια συμπεριφορά [20], [125].

Είναι εμφανής η μη-Νευτώνια (ψευδοπλαστική) συμπεριφορά των αιωρημάτων S₁₀ (pH=6.5), S₁₁ (pH=7) και S₁₂ (pH=7.5), διότι σημειώθηκε σημαντική μείωση του ιξώδους για ρυθμούς διάτμησης μικρότερους των 50 s⁻¹, ενώ για μεγαλύτερους ρυθμούς η μείωση έλαβε χώρα με αργό ρυθμό [76]. Φαίνεται, επίσης ότι οι τιμές του ιξώδους σε αυτά τα pH είναι ιδιαίτερα υψηλές. Σε αυτό το εύρος τιμών pH, εκτιμάται ότι μπορεί να βρίσκεται το IEP της ζirkονίας με προσθήκη Solsperse 40000, γι'αυτό και προκαλείται ισχυρή κροκίδωση των σωματιδίων [119].

Γενικότερα, παρατηρήθηκε αύξηση του ιξώδους με αύξηση του pH, πιθανόν λόγω της παρόμοιας φόρτισης του διασπορέα και των σωματιδίων ζirkονίας [118].

Σε αυτή την περίπτωση, βέλτιστη ρεολογική συμπεριφορά παρουσίασαν τα αιωρήματα S₇ (pH=6.2), S₈ (pH=5.5) και S₈ (pH=6), καθώς χαρακτηρίζονταν από τις μικρότερες τιμές ιξώδους.



Διάγραμμα 28: Καμπύλες ρεολογικής συμπεριφοράς των υδατικών αιωρημάτων 3YSZ, με 60%wt στερεά (S₇-S₁₂), Solsperse 40000 1% σε διάφορες τιμές pH, συναρτήσει του ρυθμού διάτμησης

Πίνακας 33: Αποτελέσματα μέτρησης του ιξώδους των υδατικών αιωρημάτων 3YSZ (S7-S12), με 60%wt στερεά, Solsperser 40000 1% σε διάφορες τιμές pH, συναρτήσει του ρυθμού διάτμησης (shear rate).

Ρυθμός διάτμησης (s ⁻¹)	Ιξώδες (cps)					
	Αιώρημα					
	S7 pH=6.2	S8 pH=5.5	S9 pH=6	S10 pH=6.5	S11 pH=7	S12 pH=7.5
5	15	8.4	6.9	5835	13.6·10 ³	32·10 ³
10	12	8.3	6	2594	6.72·10 ³	22·10 ³
20	9.8	7	6.6	1612	3.43·10 ³	11·10 ³
50	8.64	6.27	6.15	593	1.5·10 ³	9.28·10 ³
100	8.04	5.85	5.97	189	862	9·10 ³

3.1.2.2.3. Μελέτη καθίζησης

Μελετώντας την καθίζηση των αιωρημάτων με διασπορέα Solsperser 40000 (S7-S12) για τις πρώτες 24h δεν σημειώθηκε διαχωρισμός. Σε ~48h έγινε εμφανής καθίζηση μερικών mm στα αιωρήματα S8 και S9, το αιώρημα S7 άρχισε να καθιζάνει περίπου στις 72h, ενώ τα S10, S11 και S12 ήταν σταθερά για 90 ημέρες.

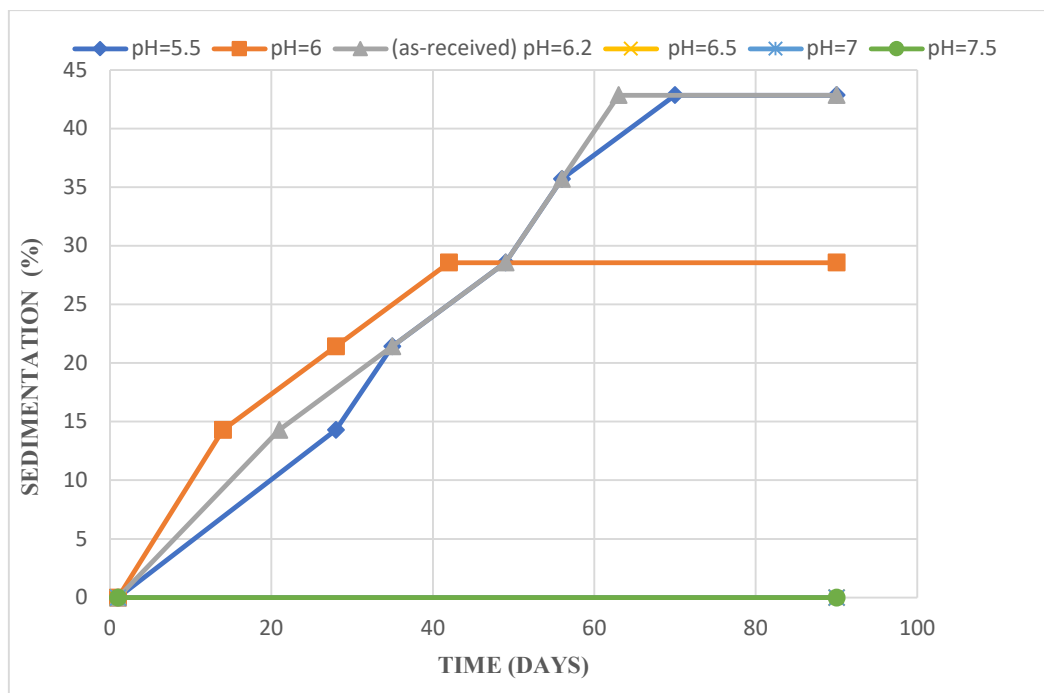
Το μεγαλύτερο ποσοστό καθίζησης (43%), σύμφωνα με το διάγραμμα 29, παρουσίασαν τα αιωρήματα S7 και S8 και στη συνέχεια το S9 (sedimentation 39%), τα οποία ήταν αρκετά λεπτόρευστα. Τα S10, S11 και S12, αντιθέτως, τα οποία είχαν πυκνότερη υφή, δεν εμφάνισαν καθόλου διαχωρισμό. Συνεπώς, όπως έχει ειπωθεί τα κροκιδωμένα αιωρήματα είναι σταθερότερα, καθώς όπως φαίνεται δεν προωθείται η καθίζησή τους [120].

Το υπερκείμενο στρώμα στα αιωρήματα, S7 και S8, που έλαβε χώρα διαχωρισμός αρχικά ήταν πολύ πυκνό νέφος, το πάχος και η πυκνότητα του σταδιακά μειωνόταν. Ωστόσο, ένα μικρό στρώμα νεφελώματος, υπήρχε ακόμη και μετά το πέρας της μελέτης καθίζησης. Πρέπει να αναφερθεί, ότι κατά την καθίζηση του αιωρήματος S9 με pH=6, το δημιουργούμενο υπερκείμενο στρώμα του ιζήματος, εξ'αρχής ήταν απόλυτα διαυγές. Το συγκεκριμένο φαινόμενο, εκτιμάται ότι μπορεί να οφείλεται στο ότι το

ισοηλεκτρικό σημείο των σωματιδίων ζirkονίας με την προσθήκη του διασπορέα Solsperser 40000, ενδεχομένως να βρίσκεται κοντά στην τιμή pH=6. Τα σωματίδια, επομένως, σε αυτό το pH, έχουν πολύ μικρό ηλεκτρικό φορτίο και οι ελκτικές δυνάμεις Wan der Vals κυριαρχούν στα κολλοειδή συστήματα, δημιουργώντας συσσωματώματα [121], αυξάνοντας κατ' αυτό τον τρόπο, το ρυθμό καθίζησής τους [121], [122].

Σχετικά με την ικανότητα επαναδιασποράς των αιωρημάτων, τα S₇ και S₉ επανέρχονταν πολύ εύκολα με απλή ανακίνηση του falcon tube, χωρίς να παραμένει σκληρό ίζημα στον πυθμένα του. Το S₈, ωστόσο, δεν επανέρχονταν πλήρως, καθώς ένα στρώμα ιζήματος συγκρατούνταν στον πυθμένα του δοχείου. Συνεπώς, θεωρείται ότι πρόκειται για ισχυρά κροκιδωμένο σύστημα, το οποίο έχει υποστεί πήξη (coagulation) [16], η οποία είναι μη αναστρέψιμο φαινόμενο [17].

Η αξιολόγηση της διασποράς και της καθίζησης των αιωρημάτων S₇-S₁₂ παρατίθεται στον πίνακα 34, ενώ στην εικόνα 66 παρουσιάζεται η καθίζησή τους μετά από 24h, 30 και 90 ημέρες.









Διάγραμμα 29: Καθίζηση των υδατικών αιωρημάτων 3YSZ, με 60%wt στερεά (S₇-S₁₂), Solsperser 40000 1% σε διάφορες τιμές pH, συναρτήσει του χρόνου (ημέρες), για χρονικό διάστημα 90 ημερών.


Πίνακας 34: Αξιολόγηση της διαφοράς και της σταθερότητας των υδατικών αιωρημάτων 3YSZ, με 60%wt στερεά (S7-S12), Solsperse 40000 1% σε διάφορες τιμές pH, μετά από 90 ημέρες.


Solsperse 40000					
Αιώρημα	pH	Αξιολόγηση Διασποράς και Σταθερότητας			
		Ίζημα	Καθίζηση/ Διαχωρισμός	Επαναδιασπορά	Έναρξη καθίζησης
S7 (as received slurry)	6.2	✓	✓	Εύκολη επαναδιασπορά	~72h
S8	5.5	✓	✓	Μέτρια επαναδιασπορά	~48h
S9	6	✓	✓	Εύκολη επαναδιασπορά	~48h
S10	6.5	x	x		Σταθερό για 90 ημέρες
S11	7	x	x		''
S12	7.5	x	x		''




ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΒΙΟΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΑΙΩΡΗΜΑΤΩΝ ΚΑΤΑΛΛΗΛΩΝ ΓΙΑ ΤΡΙΣΔΙΑΣΤΑΤΗ ΕΚΤΥΠΩΣΗ

Αιώρημα	pH	Χρονικό Διάστημα (Ημέρες)		
		α) 1 ημέρα	β) 30 ημέρες	β) 90 ημέρες
S7	6.2 (as-received)			

S ₈	5.5			
----------------	-----	---	---	---

S9	6			
----	---	---	---	---

S10	6.5			
-----	-----	---	---	---

S11	7			
-----	---	---	---	---



Εικόνα 65: Καθίζηση των υδατικών αιωρημάτων 3YSZ, με 60%wt στερέα (S₇-S₁₂), Solsperse 40000 1% σε διάφορες τιμές pH, μετά από: α) 1 ημέρα, β) 30 ημέρες, γ) 90 ημέρες

3.1.2.3. Αιωρήματα με οργανικά πρόσθετα

3.1.2.3.1. Ιξοδομετρία και Μελέτη καθίζησης

Με την αύξηση του ποσοστού των στερεών (από 60%wt σε 72%wt) και την προσθήκη οργανικών συστατικών, όπως μονομερές και φωτοεκκινητής, παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση στο ιξώδες (Πίνακας 35).

Αναφορικά με την χρονική στιγμή έναρξης της καθίζησης των αιωρημάτων με οργανικά πρόσθετα συστατικά (μονομερές HDDA και φωτοεκκινητή TPO), τα S₁₄ και S₁₅ για ~7 ημέρες και το S₁₃ για ~14 ημέρες και το S₁₇ για 90 ημέρες ήταν σταθερά. Στη συνέχεια παρατηρήθηκε στο καθένα διαχωρισμός ελάχιστων mm.

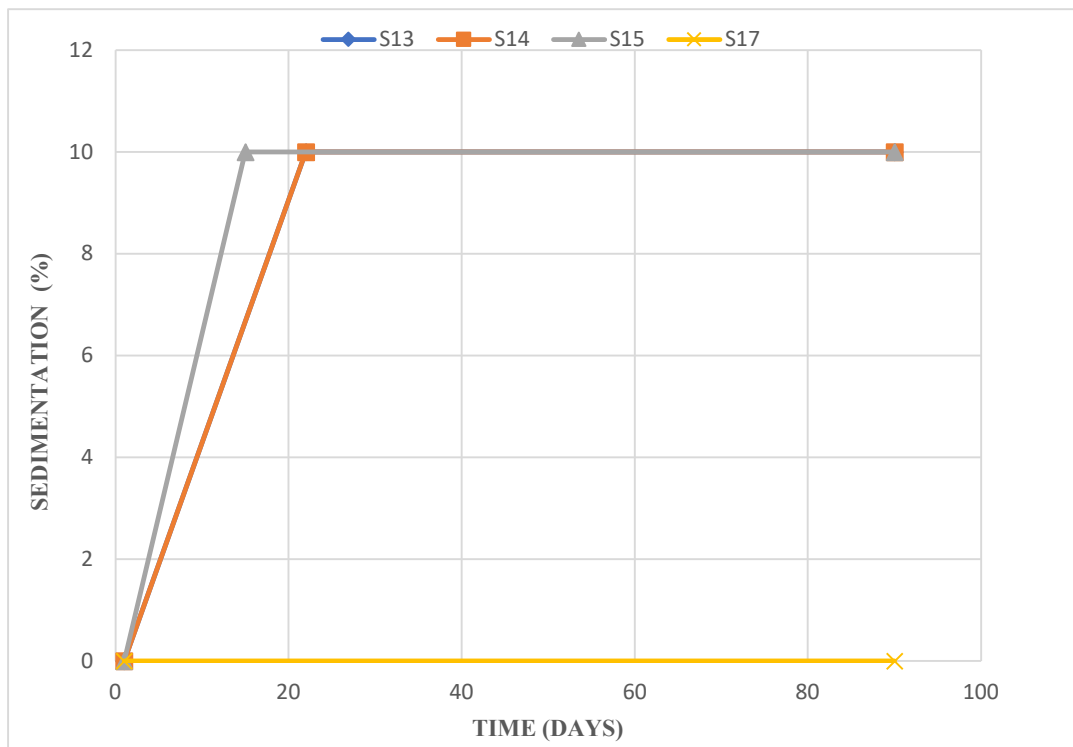
Με βάση το διάγραμμα 30, στα αιωρήματα S₁₃, S₁₄, S₁₅ ο διαχωρισμός έλαβε χώρα στο ίδιο ποσοστό (10%), ωστόσο ο ρυθμός καθίζησης του S₁₅ ήταν μεγαλύτερος. Το αιώρημα S₁₇, τελικά δεν διαχωρίστηκε καθόλου (sedimentation 0%). Το ποσοστό καθίζησης των συγκεκριμένων αιωρημάτων ήταν εμφανώς μικρότερο από αυτό των αιωρημάτων με μόνο την προσθήκη διασπορέα Darvan C 1.5% ή Solsperse 40000 1%. Το παραπάνω γεγονός, μπορεί να οφείλεται στην υψηλότερη περιεκτικότητα σε στερεά (72%wt), τα οποία συμβάλουν στη δημιουργία κροκιδωμένων δικτύων, που εμποδίζουν την καθίζηση [120] ή και στην προσθήκη των οργανικών συστατικών, όπως στη μελέτη των Mahdjoub et al. [119], η προσθήκη οργανικών συνδετών αύξησε το ύψος του ιζήματος.

Το υπερκείμενο στρώμα των αιωρημάτων, που διαχωρίστηκαν δεν παρουσίασε νεφέλωμα, το οποίο είναι ένδειξη κακής σταθερότητας [41], [121]. Σχετικά με την ικανότητα επανδιασποράς τους, όλα τα αιωρήματα, χαρακτηρίζονταν από πολύ εύκολη επανδιασπορά με απλή ανακίνηση του δοχείου, χωρίς να παραμένει σκληρό ίζημα στον πυθμένα του, που θεωρείται ότι πρόκειται για χαλαρά κροκιδωμένα συστήματα [16].

Η αξιολόγηση της διασποράς και της καθίζησης των αιωρημάτων S₇-S₁₂ παρατίθεται στον πίνακα 36 και στην εικόνα 67 παρουσιάζεται η καθίζησή τους μετά από 24h, 30 και 90 ημέρες.

Πίνακας 35: Αποτελέσματα μέτρησης ιξώδους των υδατικών αιωρημάτων 3YSZ (S₁₃, S₁₄, S₁₅, S₁₇), με 72%wt και στερεά και οργανικά πρόσθετα



Ιξώδες_ cps (50 rpm)	
S ₁₃	~900
S ₁₄	~3.300
S ₁₅	~1.950
S ₁₇	~5.259

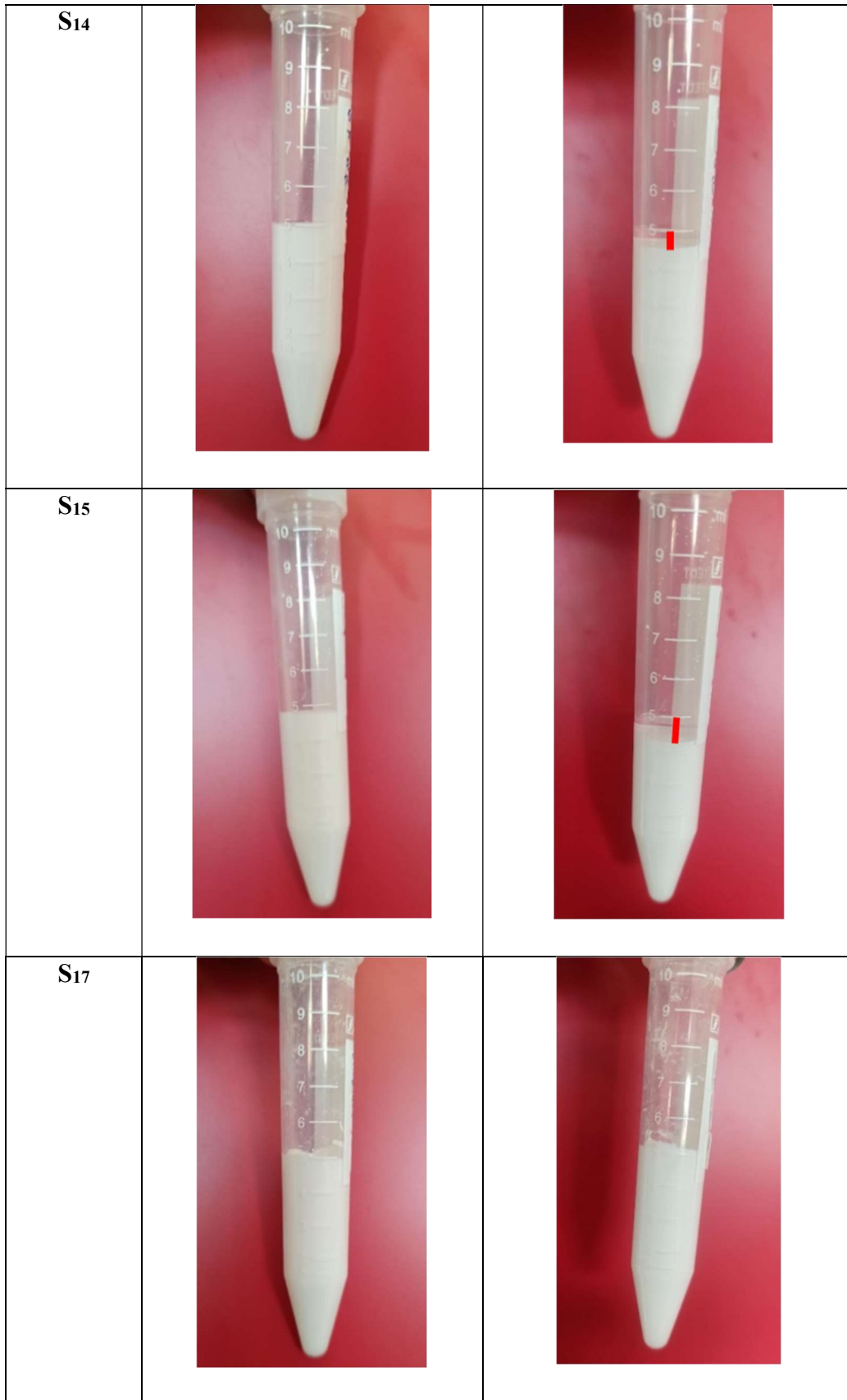


Διάγραμμα 30: Καθίζηση των υδατικών αιωρημάτων 3YSZ (S₁₃, S₁₄, S₁₄, S₁₅, S₁₇), με 72%wt και στερεά και οργανικά πρόσθετα, συναρτήσεως του χρόνου (ημέρες), για χρονικό διάστημα 90 ημερών.

Πίνακας 36: Αξιολόγηση της διαφοράς και της σταθερότητας των υδατικών αιωρημάτων 3YSZ (S13, S14, S14, S15, S17), με 72%wt στερέα και οργανικά πρόσθετα, μετά από 90 ημέρες.

Αιωρήματα με οργανικά πρόσθετα				
Αιώρημα pH	Αξιολόγηση Διασποράς και Σταθερότητας			
	Ίζημα	Καθίζηση/ Διαχωρισμός	Επαναδιασπορά	Σταθερότητα
S13	x	✓	Εύκολη	Σταθερό για ~14 ημέρες
S14	x	✓	''	Σταθερό για ~7 ημέρες
S15	x	✓	''	Σταθερό για ~7 ημέρες
S17	x	x	''	Σταθερό για 90 ημέρες

Αιώρημα	Χρονικό Διάστημα (Ημέρες)	
	α) 1 ημέρα	β) 90 ημέρες
S13		



Εικόνα 66: Καθίζηση των υδατικών αιωρημάτων 3YSZ (S13, S14, S14, S15, S17), με 72%wt στερεά και οργανικά πρόσθετα, μετά από: α) 1 ημέρα, β) 90 ημέρες

3.2. 3D Printing

3.2.1. 3D Printing Αιωρημάτων

Αρχικά, πραγματοποιήθηκε οπτικός έλεγχος του υλικού S₁₃. Παρατηρήθηκε ότι είχε λάβει χώρα διαχωρισμός του σε δύο φάσεις: ένα κάπως πιο στερεό μέρος και ένα γαλακτώδες υγρό. Προκειμένου να ομογενοποιηθεί το υλικό και έτσι να προετοιμαστεί για την εκτύπωση, έγινε ισχυρή ανακίνηση του δοχείου με το δείγμα για ένα λεπτό, χρησιμοποιώντας συσκευή ανάμιξης (vortexer), χωρίς όμως κάποιο αξιοσημείωτο αποτέλεσμα. Στη συνέχεια, το δοχείο δείγματος ανακινήθηκε δυνατά με το χέρι για να διασπαστεί η στερεοποίηση (solidification), προκύπτοντας εν τέλει ένα ομοιογενές δείγμα. Το υλικό προστέθηκε σε φυσιγγίο Nordsen με απλή έκχυση (Εικόνα 53).

Ακολούθως, εφαρμόζοντας τις παραμέτρους, που παρατίθενται στον πίνακα 25 πραγματοποιήθηκε εξώθηση του υλικού, από αυτό. Ωστόσο, το υλικό έρεε στην επιφάνεια εκτύπωσης και δεν μπορούσε να εκτυπωθεί σε συμπαγή δομή (Εικόνα 68). Ο συντελεστής ελαστικότητας (elastic modulus) των αιωρημάτων δεν ήταν αρκετά υψηλός, ώστε τα υποκείμενα στρώματα να μπορούν να υποστηρίξουν το βάρος και κατ' επέκταση την εναπόθεση των υπερκείμενων στρωμάτων υλικού [106].

Η χρήση UV δεν είχε κανένα αποτέλεσμα. Το υλικό δεν είχε υποστεί σκλήρυνση ή παραμόρφωση. Μετά από περίπου 20-30 λεπτά, έλαβε χώρα εξάτμιση του διαλύτη και στερεοποίηση του υλικού. Δεδομένου ότι οι χρησιμοποιούμενες παράμετροι πίεσης ήταν στο κατώτερο όριο της πίεσης, η βελόνα άλλαξε. Οι μικρότερες διαμέτροι και το ίδιο σχήμα, γενικά, ασκούν μεγαλύτερες δυνάμεις διάτμησης στο υλικό, αλλά δυστυχώς οι δοκιμές έδειξαν ότι βελόνες με μικρότερες διαμέτρους έφραζαν λίγο μετά την έναρξη εξώθησης του υλικού, εμποδίζοντας έτσι τη διέλευσή του από τα ακροφύσια.

Έτσι, οι δοκιμές ήταν εφικτό να γίνουν μόνο με ευθείες βελόνες, διαμέτρου 0.4 mm. Δεν πραγματοποιήθηκαν περαιτέρω δοκιμές εκτύπωσης των δειγμάτων S₁₄, S₁₆, καθώς δεν διέφεραν από το S₁₃ ως προς το ιξώδες.

Το S₁₅ αναμίχθηκε με TPO, δη πριν την εκτύπωση, ώστε να μελετηθεί πιθανή επίδραση στην ποιότητα της εκτύπωσης. Αν και έγινε ανακίνηση του φυσιγγίου για 10 λεπτά, ήταν εμφανή στερεά σωματίδια TPO στο υλικό (Εικόνα 69). Δεν πραγματοποιήθηκε, επομένως, εκτύπωση αυτού του δείγματος, καθώς ο φωτοεκκινητής TPO δεν είχε

διαλυθεί πλήρως, επομένως, δεν θα μπορούσε να προκληθεί αντίδραση πολυμερισμού. Επίσης, τα μεγάλα σωματίδια ΤΡΟ πιθανόν να προκαλούσαν επιπλέον προβλήματα απόφραξης. Γι' αυτό και δεν πραγματοποιήθηκε εκτύπωση του δείγματος S₁₇.

Πίνακας 37: Αποτελέσματα εκτύπωσης των αιωρημάτων με τα οργανικά πρόσθετα συστατικά S₁₃-S₁₇

Αιώρημα/Μελάνι	Αποτέλεσμα εκτύπωσης
S ₁₃	x
S ₁₄	x
S ₁₅	x
S ₁₆	x
S ₁₇	x



Εικόνα 67: Το αποτέλεσμα της εκτύπωσης του αιωρήματος S₁₃.



Εικόνα 68: Προσπάθεια ανάμειξης του φωτοεκκινητή (TPO), 6h πριν την εκτύπωση. Παρουσιάζονται τα σωματίδια TPO, τα οποία δεν έχουν διαλυθεί στο αιώρημα S₁₅.

3.2.2. 3D Printing παστών

Αναφορικά με την εκτύπωση των παστών, το δείγμα P₁ ήταν εμφανώς υδαρές και δεν επιχειρήθηκε απόπειρα εκτύπωσής του, καθώς μετά τη διέλευση από το ακροφύσιο δεν θα μπορούσε να στερεοποιηθεί. Αντιθέτως, το δείγμα P₂, ήταν σχεδόν solid και είχε σχηματίσει συσσωματώματα, με αποτέλεσμα να μην έχει συνοχή, ώστε να μπορεί να ρέει. Έγινε προσπάθεια εκτύπωσης της πάστας P₃, ωστόσο χωρίς επιτυχία, διότι εν τέλει το ιξώδες της ήταν μικρό για τη μέθοδο εκτύπωσης robocasting. Οι πάστες P₁ και P₃, επομένως απαιτούν αύξηση του συντελεστή ελαστικότητας [106], ενώ η πάστα P₂, χρειάζεται αύξηση του χρόνου ανάδευσής της, προκειμένου να επιτευχθεί καλύτερη ομογενοποίηση.

Οι πάστες P₄-P₉, εκτυπώθηκαν επιτυχώς. Ωστόσο τα δείγματα παρουσίασαν μικρή παραμόρφωση από το βάρος των υπερκείμενων στρωμάτων [106] και λόγω της ξήρανσης δημιουργήθηκαν ρωγμές. Όμως δεν παρατηρήθηκαν καθόλου φαινόμενα clogging, επομένως θεωρείται ότι έγινε καλή ομογενοποίηση του υλικού. Προκειμένου να αυξηθεί το ιξώδες των συγκεκριμένων παστών και τα υποκείμενα στρώματα να μην παραμορφώνονται, καθώς εναποτίθενται σε αυτά οι επόμενες στρώσεις, ενδεχομένως να χρειάζεται να αυξηθεί το %wt των κεραμικών σωματιδίων.

Η πάστα, P₁₀ (στερεά 41.7%wt), δεν είχε καθόλου συνοχή μετά την έξοδο, από το ακροφύσιο, σε αντίθεση με τις πάστες P₁₁ και P₁₂, που είχαν υψηλότερο ποσοστό στερεών (50%wt 55%wt αντίστοιχα) και εκτυπώθηκαν επιτυχώς. Παρά την επιτυχημένη εκτύπωσή τους, όμως έλαβε χώρα παραμόρφωση των δειγμάτων, εξαιτίας

του βάρους των άνω στρώσεων [106] και παρατηρήθηκαν φαινόμενα clogging. Κατά την εκτύπωση της πάστας P₁₂, μάλιστα, χρησιμοποιήθηκε ακροφύσιο μεγαλύτερης διαμέτρου (0.8mm). Πρέπει να αναφερθεί, γενικότερα, ότι η διάμετρος του ακροφυσίου είναι καθοριστικής σημασίας για την επιτυχία της εκτύπωσης και την ποιότητα των εκτυπωμένων δειγμάτων [76]. Για να μην δημιουργείται clogging, εκτιμάται ότι χρειάζεται καλύτερη ομογενοποίηση, ενώ για την επίτευξη μεγαλύτερου συντελεστή ελαστικότητας των υποκείμενων στρωμάτων, απαιτείται αύξηση του ιξώδους της πάστας, πιθανόν μέσω της αύξησης του ποσοστού (%wt) της ζιρκονίας.

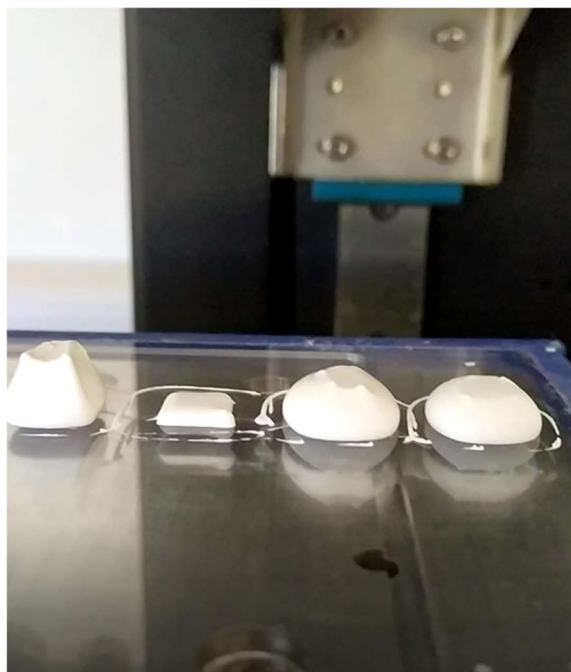
Τα αποτελέσματα της τρισδιάστατης εκτύπωσης των παστών P₁-P₁₂, παρατίθενται στον πίνακα 38. Στις εικόνες 70 και 71 φαίνεται το αποτέλεσμα αποτυχημένης και επιτυχούς εκτύπωσης αντίστοιχα.

Μετά την ξήρανση, τα περισσότερα δείγματα, μακροσκοπικά παρουσίασαν ρωγμές (Εικόνα 72), που κατά πάσα πιθανότητα ήταν συνέπεια ανομοιογενούς ξήρανσης [1]. Για να αποφευχθεί αυτό το φαινόμενο, η ξήρανση θα πρέπει να πραγματοποιείται σε τέτοιες συνθήκες, έτσι ώστε ο ρυθμός απομάκρυνσης του νερού από την επιφάνεια να μην είναι μεγαλύτερος από το ρυθμό μεταφοράς του νερού από το εσωτερικό του σώματος προς την επιφάνεια [1]. Πρέπει να σημειωθεί, πως μετά την πυροσυσσώματωση δεν δημιουργήθηκαν νέες ρωγμές και δεν διογκώθηκαν οι ήδη υπάρχουσες.

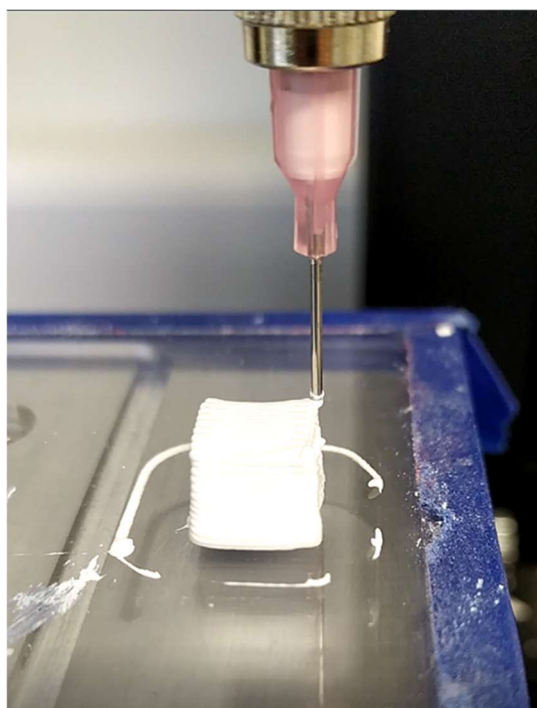
Πίνακας 38: Αποτελέσματα εκτύπωσης των παστών P₁-P₁₂

Πάστα	Αποτέλεσμα εκτύπωσης
P ₁	x
P ₂	x
P ₃	x
P ₄	✓
P ₅	✓
P ₆	✓
P ₇	✓
P ₈	✓
P ₉	✓

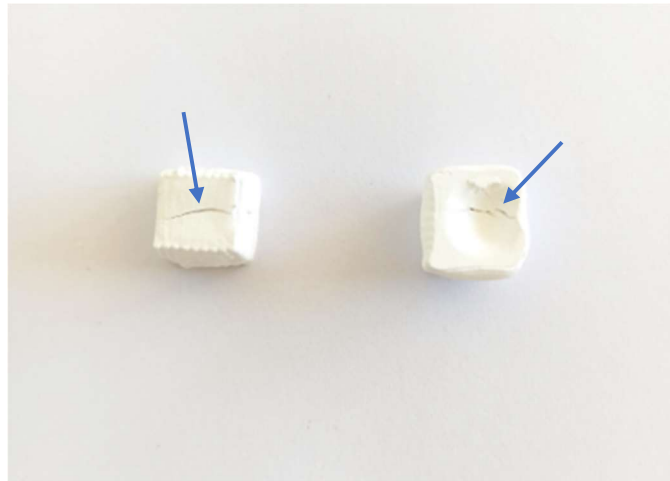
P ₁₀	x
P ₁₁	✓
P ₁₂	✓



Εικόνα 69: Παράδειγμα αποτυχημένης εκτύπωσης (πάστα P₁₀)



Εικόνα 70: Παράδειγμα επιτυχούς εκτύπωσης (πάστα P₁₁)



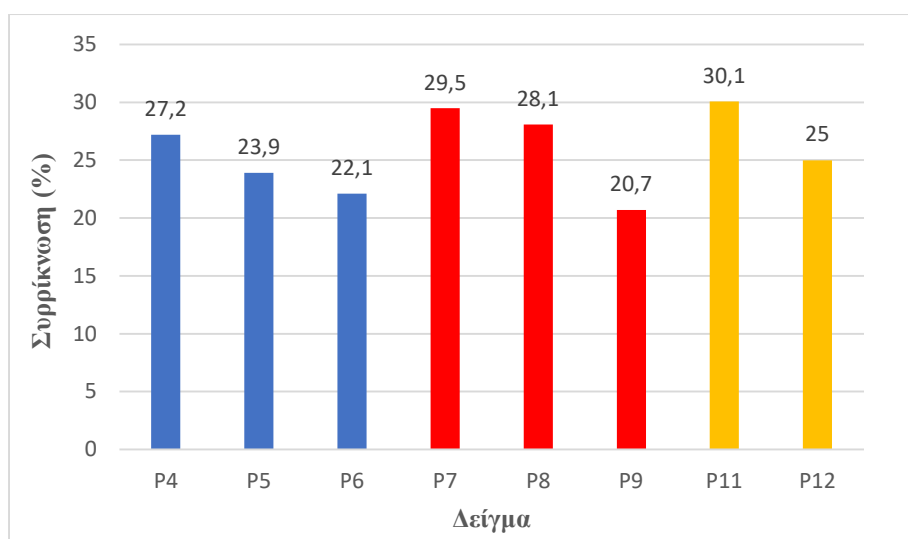
Εικόνα 71: Τρισδιάστατα εκτυπωμένα δείγματα, μετά από ξήρανση, που έχουν παρουσιάσει ρωγμές

3.2.2.1. Χαρακτηρισμός πυροσυσσωματωμένων δοκιμίων

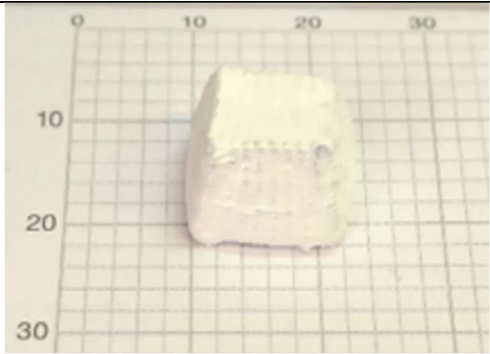

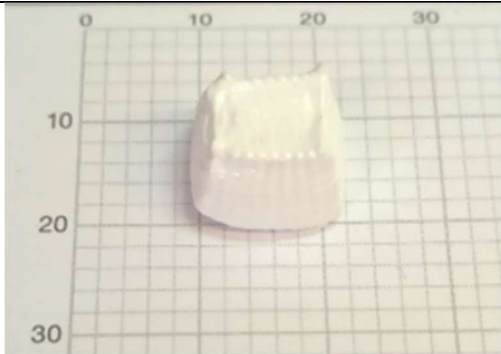

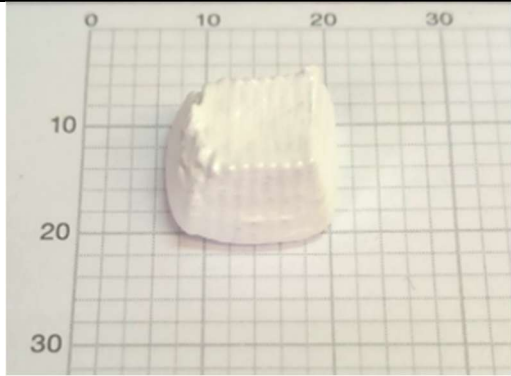



3.2.2.1.1. Συρρίκνωση

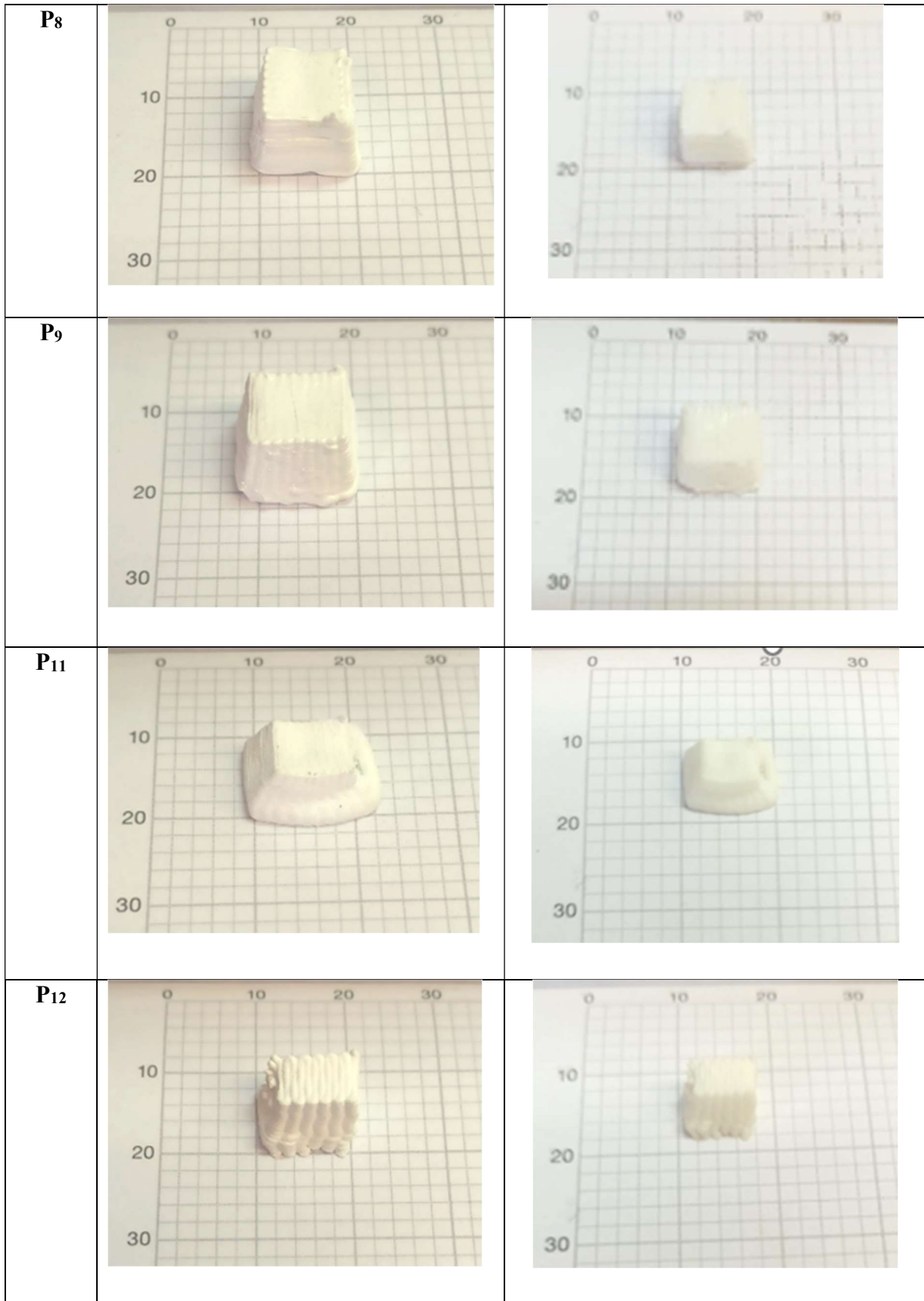
Η συρρίκνωση των δειγμάτων κυμαίνεται περίπου, ανάλογα με το εκάστοτε δείγμα, από ~20-30% (Διάγραμμα 31). Αναμενόμενο θεωρείται το γεγονός ότι το δείγμα P₁₂ παρουσίασε μικρότερη συρρίκνωση από το P₁₁, καθώς περιέχει μεγαλύτερο ποσοστό στερεών [126].

Στην εικόνα 73, παρουσιάζονται τα εκτυπωμένα δείγματα πριν και μετά την πυροσυσσωμάτωση.



Διάγραμμα 31: Γράφημα συρρίκνωσης (%) των τρισδιάστατα εκτυπωμένων δειγμάτων (P₄-P₁₂) μετά την πυροσυσσωμάτωση.

Πάστα	α) Πριν την πυροσυσσωμάτωση	β) Μετά την πυροσυσσωμάτωση
P ₄		
P ₅		
P ₆		
P ₇		

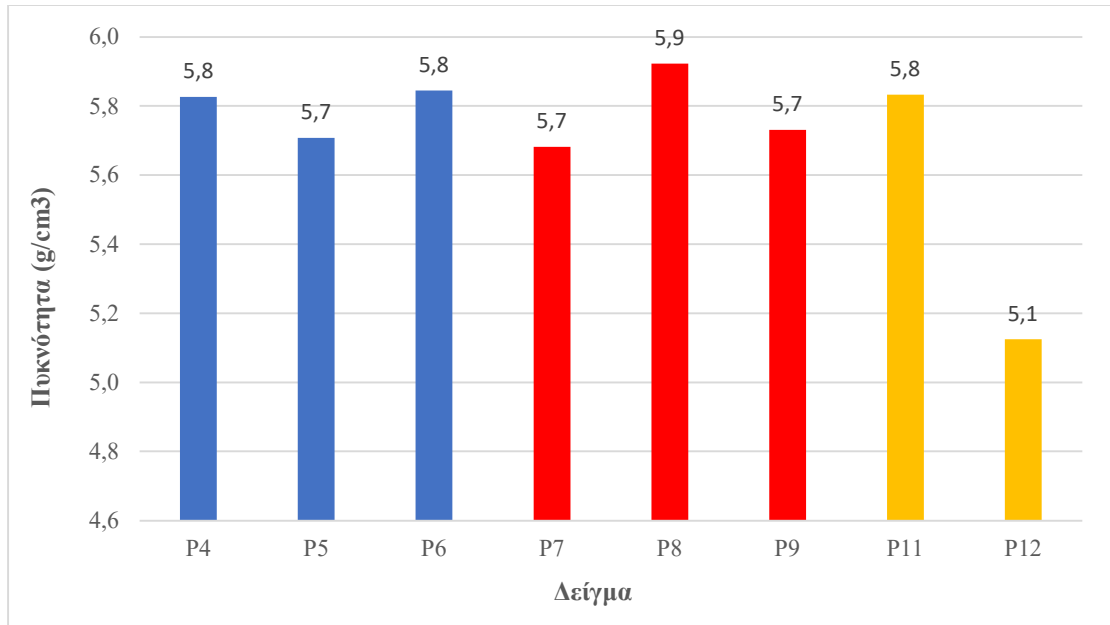


Εικόνα 72: Απεικόνιση εκτυπωμένων δοκιμών: α) πριν την πυροσυσσώματωση, β) μετά την πυροσυσσώματωση, όπου παρουσιάζεται.

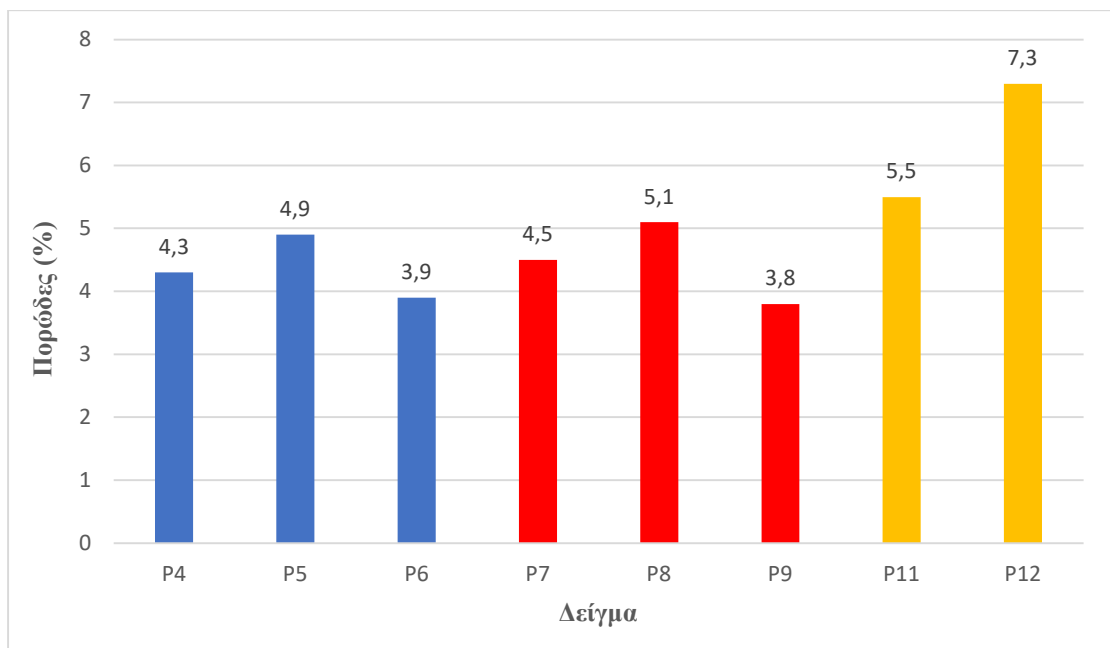
3.2.2.1.2. Πορώδες και Πυκνότητα

Από τις μετρήσεις πυκνότητας (Διάγραμμα 32) και πορώδους (Διάγραμμα 33), που πραγματοποιήθηκαν με τη μέθοδο του Αρχιμήδη οι πυκνότητες των δειγμάτων P₄, P₅, P₆ ήταν 5.82, 5.7 και 5.85 g/cm³ αντίστοιχα, ενώ τα ποσοστά πορώδους ήταν 4.3, 4.9 και 3.9%. Σχετικά με τα δείγματα P₇, P₈, P₉ οι πυκνότητές τους ήταν 5.68, 5.92 και 5.73 g/cm³ και τα ποσοστά του πορώδους για το κάθε δείγμα ήταν 4.5, 5.1, 3.8%. Από τα αποτελέσματα αυτά, τα δείγματα P₅ και P₇, με το υψηλότερο ποσοστό συνδέτη (3.2% wt επί της ζirkονίας), παρουσίασαν τη χαμηλότερη πυκνότητα και το υψηλότερο ποσοστό πορώδους, ενώ, αντιθέτως, τα δείγματα P₆ και P₉, με το μικρότερο ποσοστό συνδέτη (3.18% wt επί της ζirkονίας) τη μεγαλύτερη πυκνότητα και το μικρότερο πορώδες. Το γεγονός ότι μεταξύ των αποτελεσμάτων, των εκτυπωμένων δοκιμίων P₄-P₉ δεν υπήρξαν σημαντικές μεταβολές, ενδεχομένως να οφείλεται στις μικρές διαφοροποιήσεις μεταξύ των %wt ποσοστών των οργανικών προσθέτων (διασπορέα και συνδέτη). Επίσης, μπορεί να θεωρηθεί ότι η χρήση διαφορετικού διασπορέα (P₄, P₅, P₆ χρησιμοποιήθηκε Solsperse AC 4390, ενώ στα P₇, P₈, P₉ Solsperse AC 7590) δεν είχε κάποια επιρροή ούτε στην πυκνότητα, αλλά ούτε στο πορώδες των δοκιμίων.

Μελετώντας, τα αποτελέσματα των μετρήσεων των δειγμάτων P₁₁ (στερεά 50% wt) και P₁₂ (στερεά 55% wt), το εκτυπωμένο δοκίμιο P₁₂, αν και περιέχει υψηλότερο ποσοστό στερεών, χαρακτηρίζεται από χαμηλότερη πυκνότητα 5.12 g/cm³ και υψηλότερο πορώδες 7.3%, συγκριτικά με το P₁₁ (πυκνότητα=5.8g/cm³, πορώδες=5.5%) [79], [127], [126]. Το συγκεκριμένο αποτέλεσμα, ίσως είναι επακόλουθο της δυσκολίας εξώθησης του υλικού από το ακροφύσιο (clogging), κατά τη διαδικασία του 3d printing.



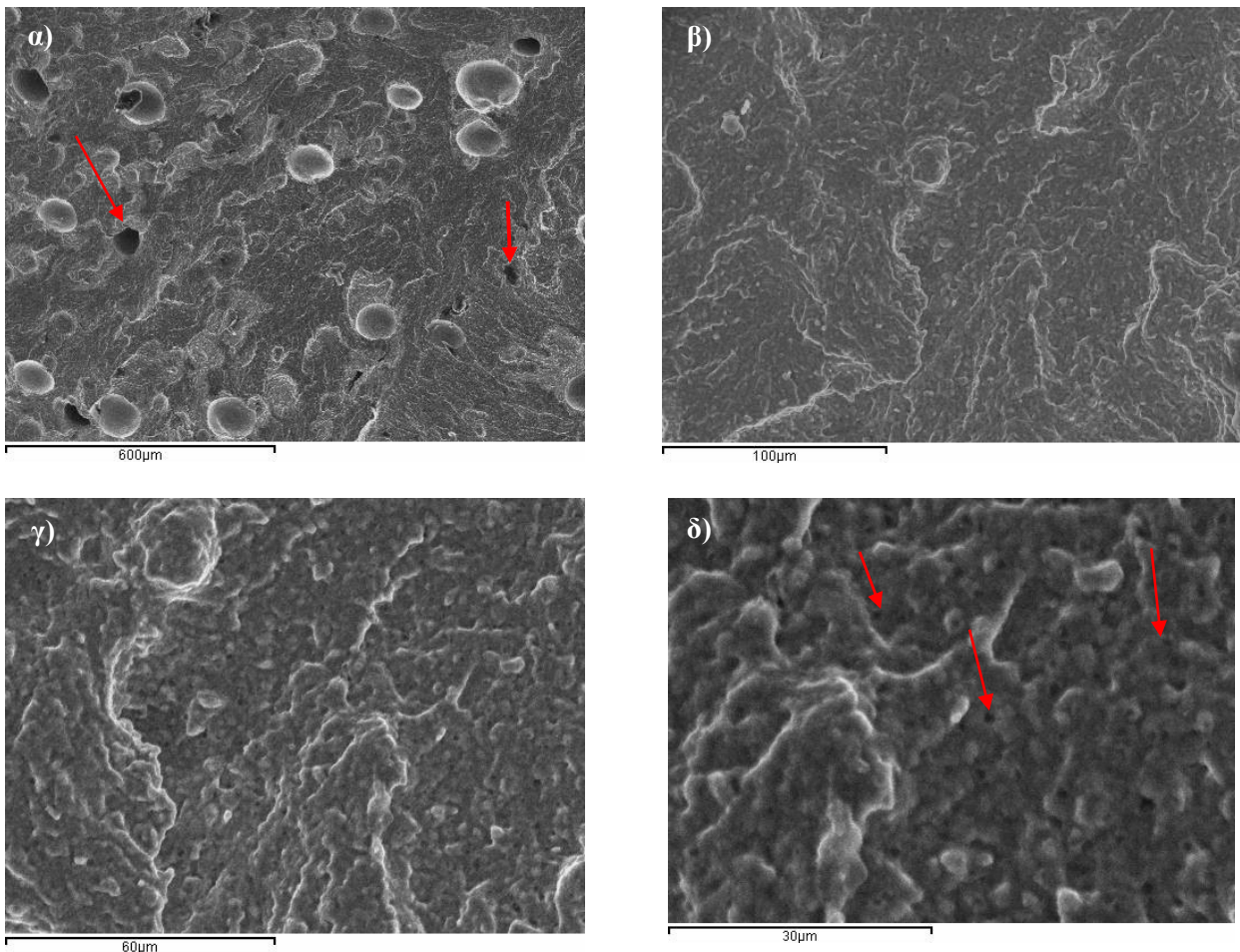
Διάγραμμα 32: Γράφημα πυκνότητας (g/cm³) των τρισδιάστατα εκτυπωμένων δειγμάτων (P₄-P₁₂) μετά την πυροσσωμάτωση.



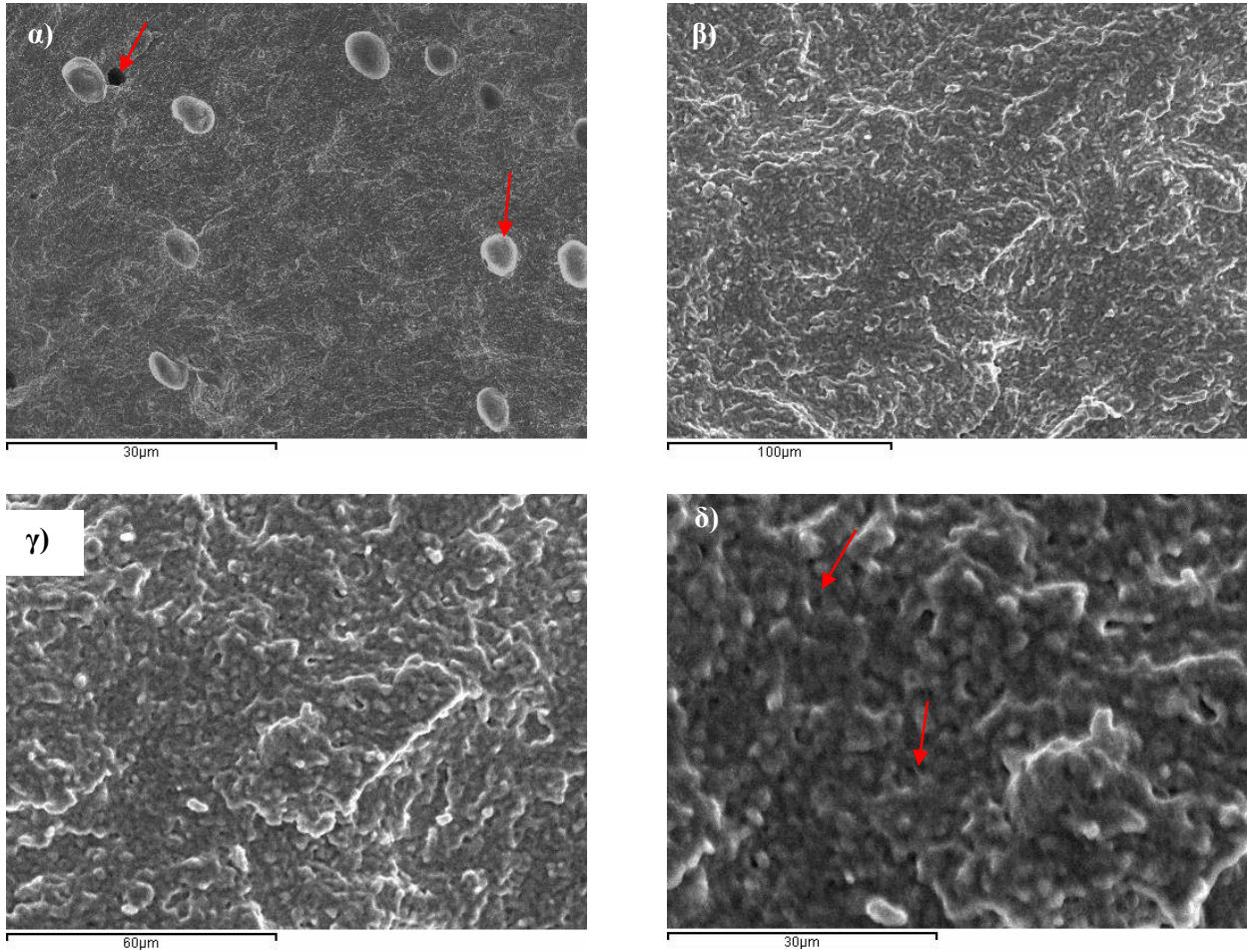
Διάγραμμα 33: Γράφημα πορώδους (%) των τρισδιάστατα εκτυπωμένων δειγμάτων (P₄-P₁₂) μετά την πυροσσωμάτωση.

3.2.2.1.3. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

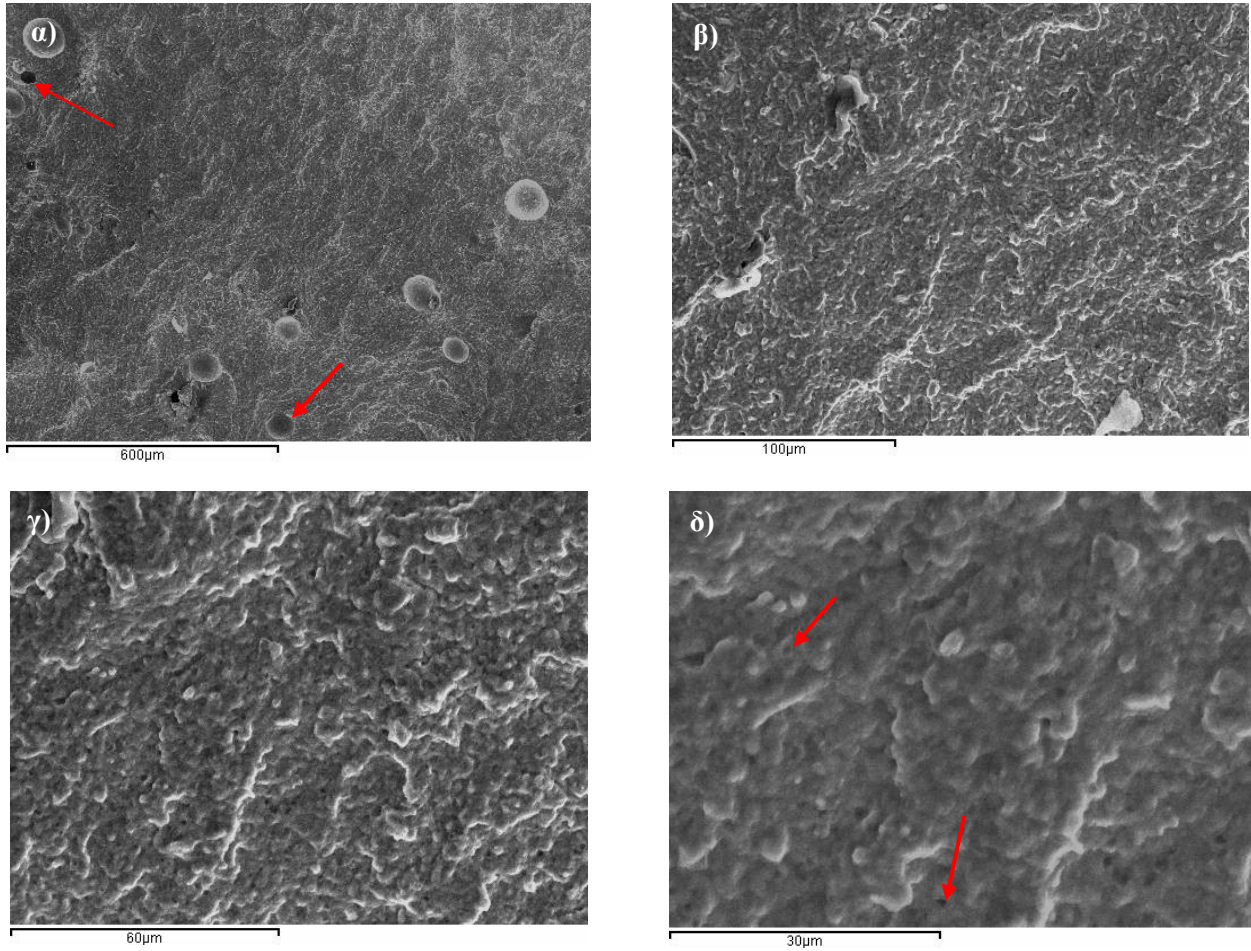
Παρατηρείται πως η μορφολογία της επιφάνειας θραύσης των τριών δοκιμίων (P₄, P₅, P₆) είναι παρόμοια (Εικόνα 74, Εικόνα 75, Εικόνα 76 αντίστοιχα). Αρχικά, δεν παρουσιάζεται έντονος βαθμός συσσωμάτωσης, ο οποίος, γενικότερα, αποτρέπει την πυκνοποίηση, οδηγώντας σε κεραμικό το οποίο παρουσιάζει ιδιαίτερα αναπτυγμένο πορώδες δίκτυο. Στις συγκεκριμένες περιπτώσεις, αν και πρόκειται για αρκετά πυκνά δείγματα, όπως φάνηκε από της μετρήσεις πυκνότητας (Διάγραμμα 32), δεν έχει επιτευχθεί η πλήρης πύκνωση των τελικών δοκιμίων. Επίσης δεν παρατηρούνται ρωγμές, που είναι ένδειξη ομοιόμορφης εσωτερικής μορφολογίας [76], [78]. Πιθανώς, εξαλείφθηκαν μετά την πυροσυσσωμάτωση, επομένως οι 1540°C εκτιμάται ότι είναι επαρκής θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης των συγκεκριμένων δοκιμίων [78]. Εντοπίζεται, ωστόσο τόσο μακροπορώδες, όσο και μικροπορώδες (Εικόνα 74α, Εικόνα 75α, Εικόνα 76α). Τα ποσοστά πορώδους, όπως αναφέρθηκε, ήταν από ~4-5% (Διάγραμμα 33). Το μέγεθος των κόκκων και στα τρία δείγματα ήταν ~3μm.



Εικόνα 73: Μικρογραφίες SEM (SEI) της επιφάνειας θραύσης του τρισδιάστατα εκτυπωμένου δείγματος P₄, μετά από πυροσυσσωμάτωση: α) x100, β) x500, γ) x1000, δ) x2000

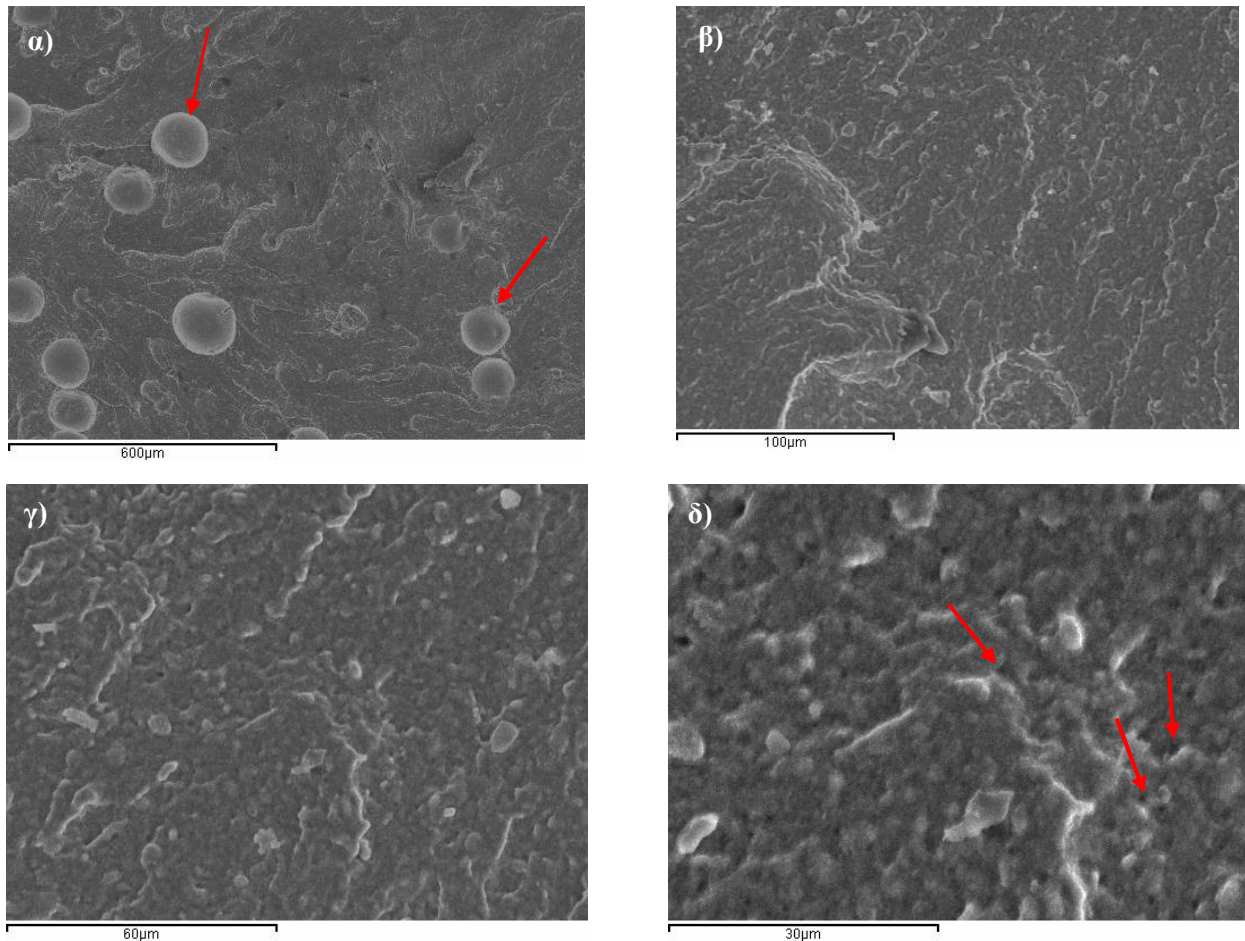


Εικόνα 74: Μικρογραφίες SEM (SEI) της επιφάνειας θράυσης του τρισδιάστατα εκτυπωμένου δείγματος P₅, μετά από πυροσυσσωμάτωση: α) x100, β) x500, γ) x1000, δ) x2000

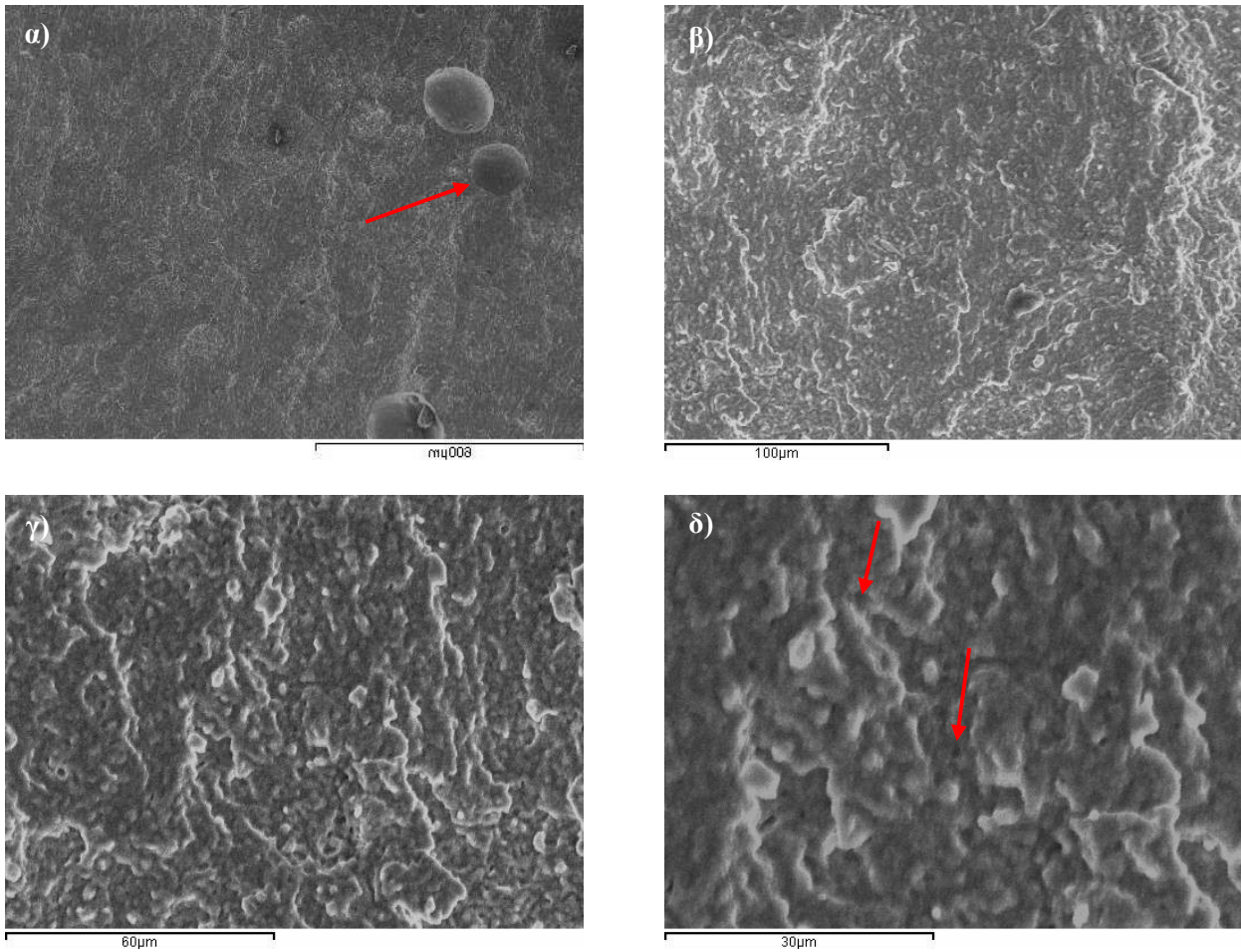


Εικόνα 75: Μικρογραφίες SEM (SEI) της επιφάνειας θραύσης του τρισδιάστατα εκτυπωμένου δείγματος P₆, μετά από πυροσυσσωμάτωση: α) x100, β) x500, γ) x1000, δ) x2000

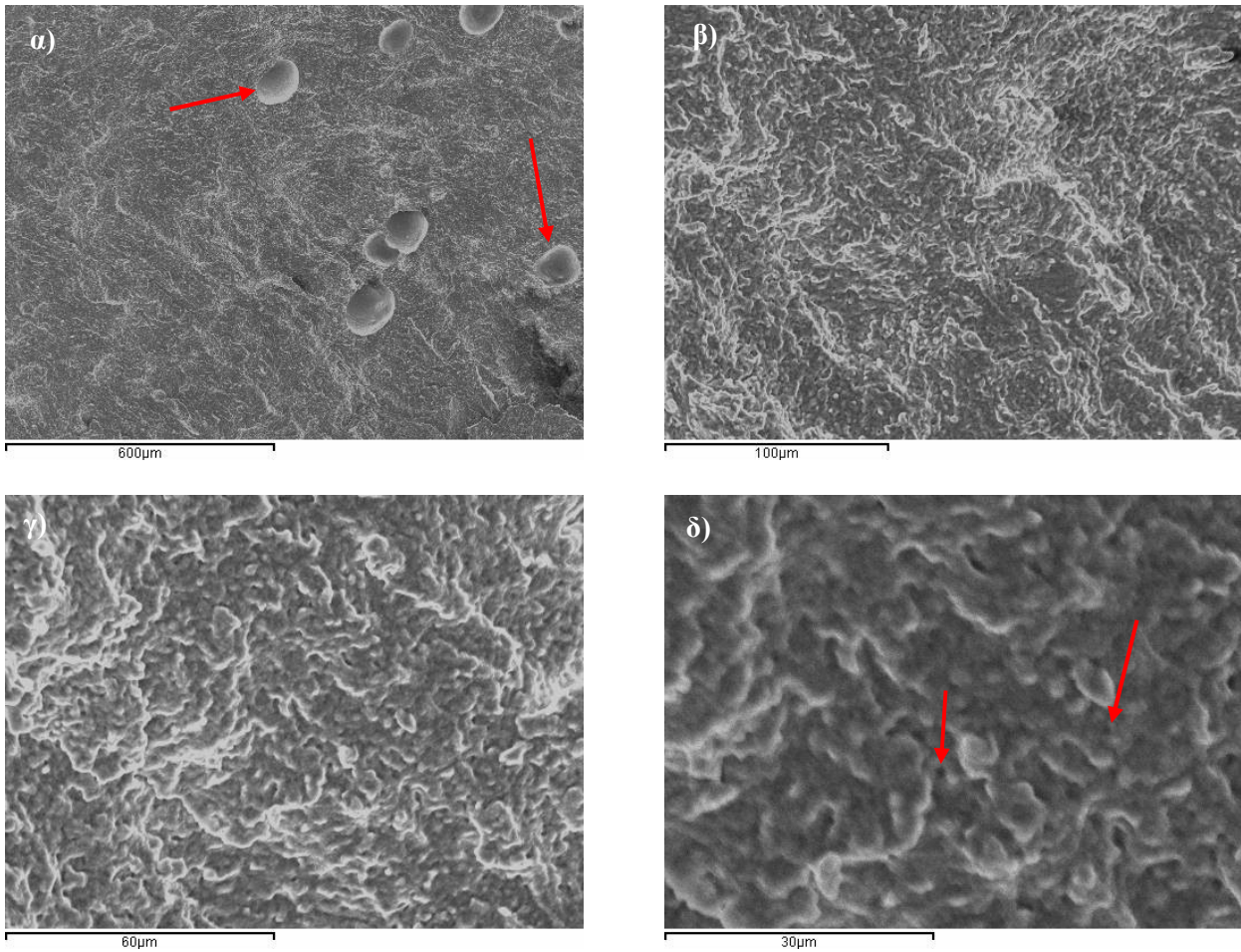
Παρόμοιες παρατηρήσεις προκύπτουν από την εξέταση των μικρογραφιών (Εικόνα 77, Εικόνα 78, Εικόνα 79, των εκτυπωμένων δειγμάτων P₇, P₈ και P₉ αντίστοιχα), παρόλο που χρησιμοποιήθηκε διαφορετικός διασπορέας. Η συσσωμάτωση έχει λάβει χώρα σε μικρό βαθμό, γεγονός που ευνοεί την πυκνοποίηση των δειγμάτων, η οποία όπως φαίνεται στο διάγραμμα 32 είναι αρκετά ικανοποιητική. Ωστόσο, η πλήρης πύκνωση των τελικών δοκιμίων δεν έχει επιτευχθεί. Επίσης, η μορφολογία τους μπορεί να θεωρηθεί ομοιογενής, καθώς δεν εντοπίζονται ρωγμές ή άλλα σοβαρά ελαττώματα [76], [78]. Πιθανώς, εξαλείφθηκαν μετά την πυροσυσσωμάτωση [78]. Και σε αυτά τα δείγματα, παρατηρήθηκε μακροπορώδες και μικροπορώδες (Εικόνα 77α, Εικόνα 78α, Εικόνα 79α). Τα ποσοστά πορώδους, όπως ήταν, επίσης, από ~4-5% (Διάγραμμα 33), ενώ το μέγεθος των κόκκων ήταν ~4μm.



Εικόνα 76: Μικρογραφίες SEM (SEI) της επιφάνειας θραύσης του τρισδιάστατα εκτυπωμένου δείγματος P₇, μετά από πυροσυσσωμάτωση: α) x100, β) x500, γ) x1000, δ) x2000



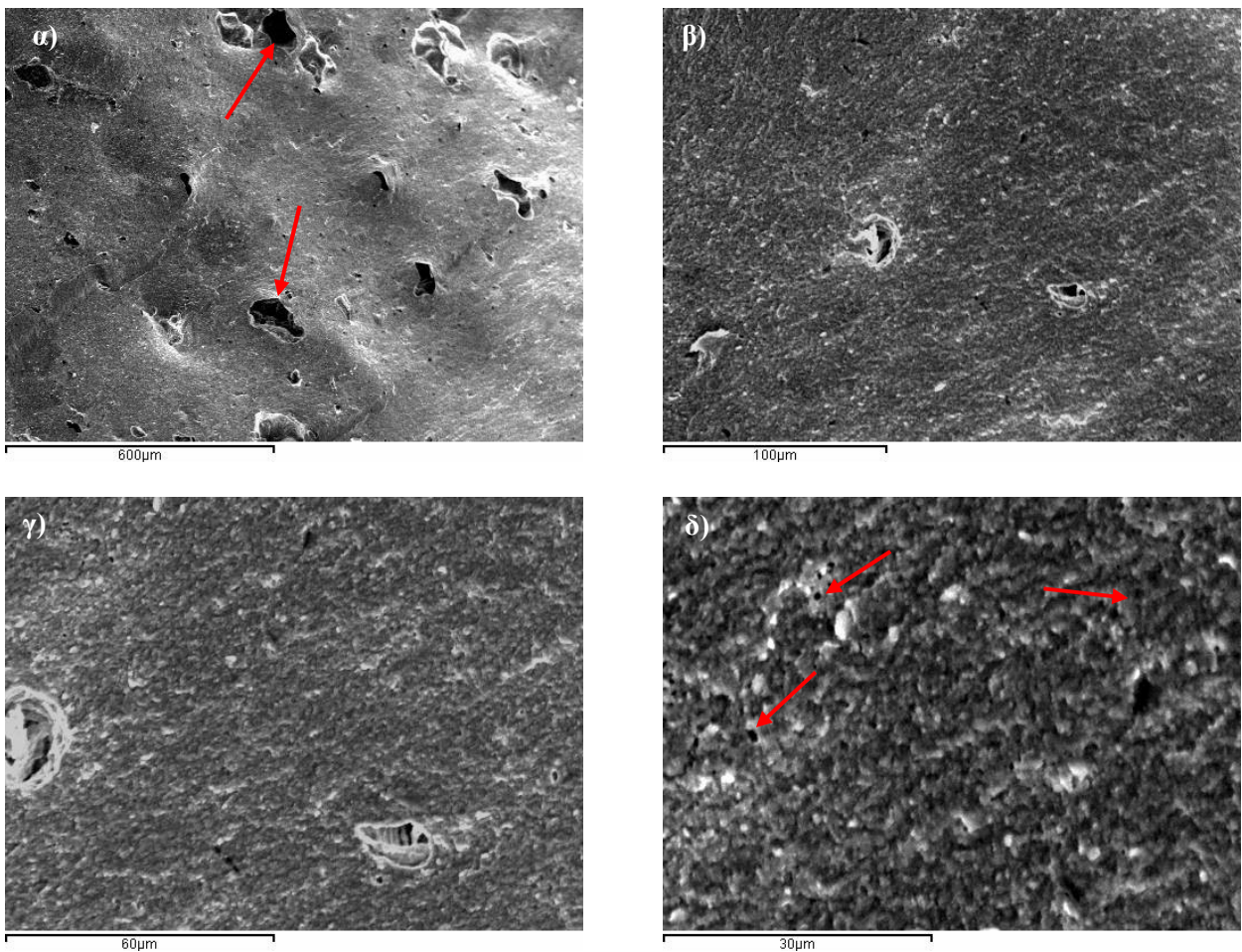
Εικόνα 77: Μικρογραφίες SEM (SEI) της επιφάνειας θραύσης του τρισδιάστατα εκτυπωμένου δείγματος P₈, μετά από πυροσυσσωμάτωση: α) x100, β) x500, γ) x1000, δ) x2000



Εικόνα 78: Μικρογραφίες SEM (SEI) της επιφάνειας θράυσης του τρισδιάστατα εκτυπωμένου δείγματος P₉, μετά από πυροσυσσωμάτωση: α) x100, β) x500, γ) x1000, δ) x2000

Στα δείγματα, όπου έχει χρησιμοποιηθεί κυτταρίνη σαν συνδέτης (Εικόνα 80), διακρίθηκε αύξηση των συσσωματωμάτων, όπως επίσης και του πορώδους (μακροπορώδες Εικόνα 80α και μικροπορώδες εικόνα 80β). Έτσι, θεωρητικά εμποδίζεται, περισσότερο η πυκνοποίηση αυτών των δειγμάτων, συγκριτικά με τα δοκίμια, στα οποία προστέθηκε PVA. Συνεπώς, μπορεί να χρειάζεται αλλαγή του ποσοστού της κυτταρίνης ή ίσως να μην είναι πολύ κατάλληλος συνδέτης για την ανάπτυξη παστών, για 3d printing.

Δεν διακρίνονται όμως ούτε σε αυτή την περίπτωση εσωτερικές ρωγμές, ευνοώντας την ομοιογένεια της μορφολογίας. [76], [78]. Το μέγεθος των κόκκων ήταν ~2.5μm.



Εικόνα 79: Μικρογραφίες SEM (SEI) της επιφάνειας θραύσης του τρισδιάστατα εκτυπωμένου δείγματος P₁₁, μετά από πυροσυσσώματωση: α) x100, β) x500, γ) x1000, δ) x2000

4. Συμπεράσματα

Σε αυτή τη μελέτη αναπτύχθηκαν, αρχικά, υδατικά αιωρήματα 3YSZ με στερεά 60%wt και δύο διαφορετικούς διασπορείς (Darvan C, Solsperse 40000), και υδατικά αιωρήματα 3YSZ με στερεά 72%wt, όπου προστέθηκαν και άλλα οργανικά συστατικά (μονομερή, φωτοεκκινητές, συνδέτες κλπ). Χαρακτηρίστηκαν, στη συνέχεια, ως προς την κατανομή μεγέθους των σωματιδίων, τη ρεολογική συμπεριφορά και τη σταθερότητά τους. Από τα αποτελέσματα της έρευνας προέκυψαν τα ακόλουθα:

- ✓ Βελτίωση της σταθερότητας των αιωρημάτων επιτεύχθηκε μετά 72h b.m.
- ✓ Το pH έχει σημαντική επίδραση στο ιξώδες και τη σταθερότητα των αιωρημάτων.
- ✓ Τα αιωρήματα με Darvan C 1.5% παρουσίασαν καλή ρεολογική συμπεριφορά και ικανοποιητική σταθερότητα σε τιμές pH~9, ενώ τα αιωρήματα με Solsperse 40000 1% σε pH~6.
- ✓ Και οι δύο διασπορείς, που μελετήθηκαν, μπορούν να θεωρηθούν κατάλληλοι για την ανάπτυξη σταθερών αιωρημάτων.
- ✓ Η αύξηση του στερεού φορτίου (%wt), καθώς και η προσθήκη οργανικών συστατικών, ενδεχομένως οδήγησε στην αύξηση του ιξώδους και της σταθερότητας των αιωρημάτων.
- ✓ Για την εκτύπωση αιωρημάτων στον εκτυπωτή Bioplotter, απαιτείται αύξηση του ιξώδους τους.

Επίσης, ερευνήθηκε η δημιουργία υλικού τροφοδοσίας 3YSZ, με την προσθήκη διασπορέων και οργανικών προσθέτων σε διαφορετικά ποσοστά και με υφή πάστας, για τρισδιάστατη εκτύπωση με τη μέθοδο Robocasting. Τα εκτυπωμένα δείγματα χαρακτηρίστηκαν ως προς την πυκνότητα, το πορώδες, τη συρρίκνωση και την εσωτερική τους μορφολογία. Σε αυτό το στάδιο της μελέτης, έγιναν οι εξής παρατηρήσεις:

- ✓ Στη συγκεκριμένη μέθοδο εκτύπωσης, το υλικό τροφοδοσίας πρέπει να χαρακτηρίζεται από αρκετά υψηλό ιξώδες, ώστε τα υποκείμενα στρώματα να αντέχουν το βάρος των υπερκείμενων και να μην παραμορφώνεται το παραγόμενο δοκίμιο.
- ✓ Αύξηση των στερεών οδηγεί σε μικρότερη συρρίκνωση.
- ✓ Η θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης (1540°C) ήταν αρκετά ικανοποιητική.
- ✓ Προέκυψαν αρκετά πυκνά δείγματα με σχετικά χαμηλό ιξώδες και χωρίς ρωγμές.

- ✓ Τα δείγματα με PVA παρουσίασαν τάση για μεγαλύτερη πυκνότητα και μικρότερο πορώδες, επομένως το PVA μπορεί να θεωρηθεί καταλληλότερος συνδέτης από την κυτταρίνη.
- ✓ Η εσωτερική μορφολογία των δοκιμίων παρουσίασε ικανοποιητική ομοιογένεια.

5. Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα

- ✓ Μελέτη σταθερότητας των αιωρημάτων με μετρήσεις ζ-δυναμικού
- ✓ Βελτιστοποίηση των συνταγών για τα υλικά τροφοδοσίας, που προορίζονται για τρισδιάστατη εκτύπωση
- ✓ Βελτιστοποίηση της πυροσυσσωμάτωσης των εκτυπωμένων δοκιμίων με μελέτη περισσότερων θερμικών κύκλων
- ✓ Αξιολόγηση μηχανικών ιδιοτήτων στα εκτυπωμένα δείγματα μετά την πυροσυσσωμάτωση

6. Βιβλιογραφία

- [1] A. Τσετσέκου, Κεραμικά, Αθήνα: ΕΜΠ, 2006.
- [2] Tunmise Ayode Ootaju, «Advanced ceramic components: Materials, fabrication, and applications,» *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, τόμ. 85, pp. 43-65, 2020.
- [3] Dolores Eliche-Quesada, «Introduction to Ceramic Materials: Synthesis, Characterization, Applications, and Recycling,» σε *Ceramic Materials - Synthesis, Characterization, Applications and Recycling*, Intech Open, 2019.
- [4] K.P.Constant, «Ceramic Materials,» *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, 2016.
- [5] «Structure and properties of ceramics,» 2022. [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://ceramics.org/about/what-are-engineered-ceramics-and-glass/structure-and-properties-of-ceramics>.
- [6] T. A. Ring, *Fundamentals of Ceramic Powder Processing and Synthesis*, Academic Press, 1996.
- [7] S. M. Tassilo Moritz, «Additive manufacturing of ceramic components,» σε *Additive Manufacturing: Materials, Processes, Quantifications and Applications*, Butterworth-Heinemann, 2018, pp. 105-161.
- [8] A. Malya, «An Overview on Zirconia,» 2015.
- [9] V. S. Vanni Lughì, «Low temperature degradation -aging- of zirconia: A critical review of the relevant aspects in dentistry,» *Dental Materials*, τόμ. 26, αρ. 8, pp. 807-820, 2010.
- [10] C. Piconi, «Zirconia as a ceramic biomaterial,» *Biomaterials*, τόμ. 20, αρ. 1, pp. 1-25, 1999.

- [11] Robert Kelly, «Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview,» *dental materials*, τόμ. 24, p. 289–298, 2008.
- [12] L. J. Chevalier, «Zirconia as a Biomaterial,» σε *Comprehensive Biomaterials II*, τόμ. 1, Elsevier, 2021, pp. 122-144.
- [13] Anne Leriche, «Zirconia Ceramics, Structure and Properties,» σε *Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses*, τόμ. 2, Elsevier, 2021, pp. 93-104.
- [14] J. Chevalier, «What future for zirconia as a biomaterial?,» *Biomaterials*, τόμ. 27, αρ. 4, pp. 535-543, 2006.
- [15] E. R. Moreno, «Feedstock suspensions and solutions,» σε *Future Development of Thermal Spray Coatings: Types, Designs, Manufacture and Applications*, WoodHead Publishing, 2015, pp. 51-80.
- [16] G. C. Birk, «Formulation development of a highly concentrated suspension of Cilengitide,» Villingen-Schwenningen, 2015.
- [17] M. Corporation, «Zeta potential - An introduction in 30 minutes,» 2015. [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://www.research.colostate.edu/wp-content/uploads/2018/11/ZetaPotential-Introduction-in-30min-Malvern.pdf>.
- [18] M. Darcheville, «Synthesis of iron oxide nanoparticles and development of magnetic coatings by fluid processing,» Orsay, 2021.
- [19] Chin Chuin Hao, «Optimization of pH and dispersant amount of Y-TZP suspension for colloidal stability,» *Ceramics International*, τόμ. 41, αρ. 8, pp. 9939-9946, 2015.
- [20] Italo Leite de Camargo, «A review on the rheological behavior and formulations of ceramic suspensions for vat photopolymerization,» *Ceramics International*, τόμ. 47, αρ. 9, pp. 11906-11921, 2021.

- [21] Fan Yu, «Dispersion stability of thermal nanofluids,» *Progress in Natural Science: Materials International*, τόμ. 27, αρ. 5, 2017.
- [22] D. Horinek, «DLVO Theory,» σε *Encyclopedia of Applied Electrochemistry*, Springer, 2014, pp. 343-346.
- [23] H. Ohshima, «The Derjaguin–Landau–Verwey–Overbeek (DLVO) Theory of Colloid Stability,» John Wiley & Sons, Inc, 2012.
- [24] Makio Naito, Επιμ., σε *Nanoparticle Technology Handbook (Third Edition)*, Elsevier, 2018, pp. 109-168.
- [25] J. A. Lewis, «Colloidal Processing of Ceramics,» *Journal of American Ceramic Society*, τόμ. 83, αρ. 10, pp. 2341-2359, 2004.
- [26] S. Bhattacharjee, «DLS and zeta potential – What they are and what they are not?,» *Journal of Controlled Release*, τόμ. 235, pp. 337-351, 2016.
- [27] P. K.Pate, «Chemical metrology methods for CMP quality,» σε *Advances in Chemical Mechanical Planarization (CMP)*, Woodhead Publishing, 2016, pp. 299-325.
- [28] Anike P.V. Ferreyra Maillard, «Zeta potential beyond materials science: Applications to bacterial systems,» *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes*, τόμ. 1863, αρ. 6, 2021.
- [29] Andrei S.Dukhin, «Zeta-potential measurements,» σε *Characterization of Nanoparticles: Measurement Processes for Nanoparticles*, Elsevier, 2020, pp. 213-224.
- [30] Syed Taqvi, «Understanding Wettability through Zeta Potential Measurements,» σε *Wettability and Interfacial Phenomena*, IntechOpen, 2019.
- [31] Zhangwei Chen, «3D printing of ceramics: A review,» *Journal of the European Ceramic Society*, τόμ. 39, αρ. 4, pp. 661-687, 2019.

- [32] Xiuping Zhang, «Additive manufacturing of zirconia ceramics: a state-of-the-art review,» *Journal of Materials Research and Technology*, τόμ. 9, αρ. 4, pp. 9029-9048, 2020.
- [33] Raquel Galante, «Additive manufacturing of ceramics for dental applications: A review,» *Dental Materials*, τόμ. 35, αρ. 6, pp. 825-846, 2019.
- [34] Setareh Zakeri, «A comprehensive review of the photopolymerization of ceramic resins used in stereolithography,» *Additive Manufacturing*, τόμ. 35, 2020.
- [35] Sefiu Abolaji RASAKI, «Photopolymerization-based additive manufacturing of ceramics: A systematic review,» *Journal of Advanced Ceramics*, τόμ. 10, αρ. 3, p. 442–471, 2021.
- [36] Juan C. Fariias, «Effect of Colloidal Stability of Ceramic Suspensions on Nebulization of Slurries for Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry,» *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, τόμ. 9, 1994.
- [37] Leila Nasiry Khanlar, «Additive Manufacturing of Zirconia Ceramic and Its Application in Clinical Dentistry: A Review,» *Dentistry journal*, τόμ. 9, αρ. 9, 2021.
- [38] M. Raichur, «Dispersion of Zirconia in the Presence of Dolapix PC75,» *Journal of Dispersion Science and Technology*, τόμ. 31, p. 1173–1177, 2010.
- [39] K. Greenwood, «Selection of Suitable Dispersants for Aqueous Suspensions of Zirconia and Titania Powders Using Acoustophoresis,» *Journal of the European Ceramic Society*, τόμ. 19, αρ. 4, pp. 479-488, 1999.
- [40] Prakash Rao, «Dispersion studies of sub-micron zirconia using Dolapix CE 64,» *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, τόμ. 302, αρ. 1-3, pp. 553-558, 2007.

- [41] Maryam Yaghtin, «Improving the rheological and stability characteristics of highly concentrated aqueous yttria stabilized zirconia slurries,» *Ceramics International*, τόμ. 46, αρ. 17, pp. 26991-26999, 2021.
- [42] Haoyuan Quan, «Photo-curing 3D printing technique and its challenges,» *Bioactive Materials*, τόμ. 5, αρ. 1, pp. 110-115, 2020.
- [43] M. Unnikrushnan B Sheela, «3D printing in dental implants,» σε *3D Printing in Medicine and Surgery*, Woodhead Publishing, 2021, pp. 83-104.
- [44] K Udayabhanu Jammalamadaka, «Recent Advances in Biomaterials for 3D Printing and Tissue Engineering,» *Journal of Functional . Biomaterials*, τόμ. 9, αρ. 1, 2018.
- [45] Seyed Farid Seyed Shirazi, «A review on powder-based additive manufacturing for tissue engineering: selective laser,» *Science and Technology of Advanced Materials* , τόμ. 16, αρ. 3, 2015.
- [46] Costin-Anton Boiangiu, «Circular convolution and discrete Fourier transform,» *JOURNAL OF INFORMATION SYSTEMS & OPERATIONS MANAGEMENT*, τόμ. 7, αρ. 2, 2014.
- [47] Chengwei FENG, «Additive manufacturing of hydroxyapatite bioceramic scaffolds: Dispersion, digital light processing, sintering, mechanical properties, and biocompatibility,» *Journal of Advanced Ceramics*, τόμ. 9, p. 360–373, 2020.
- [48] Dobrila Nesic, «3D Printing Approach in Dentistry: The Future for Personalized Oral Soft Tissue Regeneration,» *Journal of Clinical Medicine*, τόμ. 9, αρ. 7, 2020.
- [49] Evanthia Anadioti, «Current and Emerging Applications of 3D Printing in Restorative Dentistry,» *Current Oral Health Reports volume*, τόμ. 5, p. 133–139, 2018.

- [50] Abid Haleem, «3D printed medical parts with different materials using additive manufacturing,» *Clinical Epidemiology and Global Health*, pp. 215-223, 2019.
- [51] Osama Abdulhameed, «Additive manufacturing: Challenges, trends, and applications,» *Advances in Mechanical Engineering*, τόμ. 11, αρ. 2, 2019.
- [52] A Sangeeth Pillai, «Dental 3D-Printing: Transferring Art from the Laboratories to the Clinics,» *Polymers*, τόμ. 13, αρ. 1, 2021.
- [53] A. Mohd Javaid, «Current status and applications of additive manufacturing in dentistry: A literature-based review,» *Journal of Oral Biology and Craniofacial Research*, τόμ. 9, αρ. 3, pp. 179-185, 2019.
- [54] H. Bikas, «Additive manufacturing methods and modelling approaches: a critical review,» τόμ. 83, p. 389–405, 2016.
- [55] Josef Schweiger, «3D Printing in Digital Prosthetic Dentistry: An Overview of Recent Developments in Additive Manufacturing,» *Journal of Clinical Medicine*, τόμ. 10, αρ. 9, 2021.
- [56] Revilla-León, «Flexural strength and Weibull characteristics of stereolithography additive manufactured versus milled zirconia,» *Journal Prosthetic Dentistry*, τόμ. 125, αρ. 4, p. 685–690, 2020.
- [57] Marta Revilla-León, «Manufacturing accuracy and volumetric changes of stereolithography additively manufactured zirconia with different porosities,» *The Journal of prosthetic dentistry*, 2021.
- [58] M. K. J. S. C. Rakesh Kumar, «Material-specific properties and applications of additive manufacturing techniques: a comprehensive review,» *Bulletin of Materials Science*, τόμ. 44, 2021.
- [59] Danial Khorsandi, «3D and 4D printing in dentistry and maxillofacial surgery: Recent advances and future perspectives,» *Acta Biomaterials*, τόμ. 122, pp. 26-49, 2021.

- [60] Erwin Peng, «Robocasting of dense yttria-stabilized zirconia structures,» *Journal of Materials Science*, τόμ. 53, p. 247–273, 2018.
- [61] Manoj Mayaji Ovhal, «Direct ink writing fabrication of high-performance all-solid-state micro-supercapacitors,» *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, τόμ. 705, αρ. 1, pp. 105-111, 2020.
- [62] Y.Lakhdar, «Additive manufacturing of advanced ceramic materials,» *Progress in Materials Science*, τόμ. 116, 2021.
- [63] E. Noam, «Corrosion of Metallic Biomaterials: A Review,» *Materials*, τόμ. 12, αρ. 3, 2019.
- [64] Maria Cristina Tanzi, «Biomaterials and Applications,» σε *Foundations of Biomaterials Engineering*, Elsevier, 2019.
- [65] Mercedes Pérez, «Current advances in additive manufacturing,» *Procedia CIRP*, τόμ. 88, pp. 439-444, 2020.
- [66] Aishwarya Bhargav, «Applications of additive manufacturing in dentistry: A review,» *Journal of Biomedical Materials Research*, 2017.
- [67] Guo Liu, «Development of Bioimplants with 2D, 3D, and 4D Additive Manufacturing Materials,» *Engineering*, τόμ. 6, αρ. 11, pp. 1232-1243, 2020.
- [68] Costanza Culmone, «Additive manufacturing of medical instruments: A state-of-the-art review,» *Additive Manufacturing*, pp. 461-473, 2019.
- [69] Thaleia Vagkopoulou, «Zirconia in dentistry: Part 1. Discovering the nature of an upcoming bioceramic,» *European journal of esthetic dentistry : official journal of the European Academy of Esthetic Dentistry*, pp. 130-151, 2009.
- [70] Rafael Pino Vitti, «Zirconium in dentistry,» σε *Advanced Dental Biomaterials*, 2019, pp. 317-345.

- [71] Rujuta A.Katkar, «3D Volume Rendering and 3D Printing (Additive Manufacturing),» *Dental Clinics of North America*, τόμ. 62, αρ. 3, pp. 393-402, 2018.
- [72] Abdullah Barazanchi, «Additive Technology: Update on Current Materials and Applications in Dentistry,» *Journal of Prosthodontics*, pp. 156-163, 2016.
- [73] Josef Schweiger, «Systematics and concepts for the digital production of complete dentures-risks and opportunities,» *International Journal of Computerized Dentistry*, τόμ. 21, αρ. 1, pp. 41-56, 2018.
- [74] «3D Print Digital Dentures,» [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://sprintray.com/digital-dentistry/dentures/>.
- [75] Cristian Zaharia, «Digital Dentistry-3D Printing Applications,» *Journal of Interdisciplinary Medicine*, τόμ. 2, αρ. 1, pp. 50-53, 2017.
- [76] Huiping Shao, «3D gel-printing of zirconia ceramic parts,» *Ceramics International*, τόμ. 43, αρ. 16, pp. 13938-13942, 2017.
- [77] Zhinan Zhang, «Preparation of 3DGP dense zirconia parts by two-step method:staggered stacking method and printing wire deformation,» *Ceramics International*, τόμ. 46, αρ. 5, pp. 6491-6496, 2020.
- [78] Yongliang Shi, «3D inkjet printing of the zirconia ceramic implanted teeth,» *Materials Letters*, τόμ. 261, 2020.
- [79] Kyoung-Jun Jang, «Effect of the volume fraction of zirconia suspensions on the microstructure and physical properties of products produced by additive manufacturing,» *Dental Materials*, τόμ. 35, αρ. 5, pp. e97-e106, 2019.
- [80] Fen Chen, «Preparation and biological evaluation of ZrO₂ all-ceramic teeth by DLP,» *Ceramics International*, τόμ. 46, αρ. 8, pp. 11268-11274, 2020.

- [81] Xingbang Li, «Fabrication of zirconia all-ceramic crown via DLP-based stereolithography,» *International Journal of Applied Ceramic Technology*, τόμ. 17, p. 844–853, 2019.
- [82] [Ηλεκτρονικό]. Available: https://www.vanderbiltminerals.com/resources/TDS_DARVAN_C-N_C_and_R_Web.pdf.
- [83] [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://www.lubrizol.com/Coatings/Products/Solsperse-40000>.
- [84] [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://www.lubrizol.com/-/media/Lubrizol/Coatings/Coatings-Literature/Solsperse-AC--Dispersants-for-Advanced-Ceramics.pdf>.
- [85] «3D Bioplotter Technology,» [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://www.3dprintingmedia.network/additive-manufacturing/am-technologies/what-is-3d-bioplotter-technology/>.
- [86] Anh-Vu Do, «3D Printing of Scaffolds for Tissue Regeneration Applications,» *Advanced Material Healthcare*, τόμ. 4, p. 1742–1762, 2015.
- [87] «3D-Bioplotter Developer Series,» [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://www.aniwaa.com/product/3d-printers/envisiontec-3d-bioplotter-developer-series/>.
- [88] «Engine HR,» [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://www.aniwaa.com/product/3d-printers/hyrel-3d-engine-hr/>.
- [89] «ENGINE HR - HIGH RESOLUTION,» [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://www.hyrel3d.com/portfolio/engine-hr-high-resolution/>.
- [90] «The marketplace for additive manufacturing solutions,» [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://www.aniwaa.com/product/3d-printers/hyrel-3d-engine-sr/>.

- [91] Π. Μαριάννα, «Κεραμικές επικαλύψεις με τη μέθοδο θερμικού ψεκασμού,» 2015.
- [92] [Ηλεκτρονικό]. Available:
<https://kdsi.ru/oborudovanie/mastersizer/mastersizer-2000/>.
- [93] Malvern, «Hydro 2000G/s,» σε *User's Manual*.
- [94] BROOKFIELD DV-II+: PROGRAMMABLE VISCOMETER Operating Instructions.
- [95] Α. Χατζηλαζάρου, «Προσδιορισμός Ιξώδους σε διάφορα διαλύματα με ιξωδόμετρο Brookfield».
- [96] Marcelode Assumpção, «Scanning Electron Microscopy,» σε *Nanocharacterization Techniques: Micro and Nano Technologies*, William Andrew, 2017, pp. 1-35.
- [97] Π. Μανδραπύλιας, «Μετασχηματισμοί φάσεων και συσχέτιση μηχανικών ιδιοτήτων σε συγκολλημένα υπερκράματα Ni,» 2015.
- [98] «The Scanning Electron Microscope,» σε *Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM*, Springer, 2005, pp. 125-153.
- [99] Weilie Zhou, «Fundamentals of Scanning Electron Microscopy,» Springer, 2006, pp. 1-40.
- [100] B. Inkson, «Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization,» σε *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, Woodhead Publishing, 2016, pp. 17-43.
- [101] T.Kogure, «Chapter 2.9 - Electron Microscopy,» σε *Developments in Clay Science*, τόμ. 5, 2013, pp. 275-317.

- [102] «File:Electron-matter interaction volume and various types of signal generated - v2.svg,» 2020. [Ηλεκτρονικό]. Available: https://en.wikipedia.org/wiki/File:Electron-matter_interaction_volume_and_various_types_of_signal_generated_-_v2.svg.
- [103] Η. Χατζηθεοδωρίδης, *Electrone microbe techniques*, 2021.
- [104] Marcelode Assumpção, «Scanning Electron Microscopy,» σε *Nanocharacterization Techniques: Micro and Nano Technologies*, William Andrew, 2017, pp. 1-35.
- [105] Α. Καλδέλλης, «ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΚΑΤΑ ΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ, ΥΠΟ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗΣ, ΣΕ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑ ΝΙΚΕΛΙΟΥ ΤΥΠΟΥ WASPALOY,» 2018.
- [106] Daniela Brazete, «Optimization of zirconia inks to fabricate 3D porous scaffolds by robocasting,» *Clinician and Technology*, τόμ. 49, αρ. 1, pp. 5-10, 2019.
- [107] Muhammad Hasanuzzaman, «Approach for sintering nano-sized yttria-stabilised zirconia,» *International Journal of Nanomanufacturing*, τόμ. 1, αρ. 4, 2007.
- [108] A C Branco, «Tribological performance of the pair human teeth vs 3D printed zirconia: An in vitro chewing simulation study,» *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, τόμ. 110, 2020.
- [109] Shafique Ahmed, «Sintering of free-standing zirconia granules with different Y₂O₃ concentration,» *Advances in Applied Ceramics: Structural, Functional and Bioceramics*, 2020.
- [110] T. Aruna, «Phase transformation and wear studies of plasma sprayed yttria stabilized zirconia coatings containing various mol% of yttria,» *Materials Characterization*, τόμ. 62, αρ. 7, pp. 697-705, 2011.

- [111] M. Hasanuzzaman, «Approach for sintering nano-sized yttria-stabilised zirconia,» *International Journal of Nanomanufacturing*, τόμ. 1, αρ. 4, 2007.
- [112] Jessica Maye, «Learning Phonemes Without Minimal Pairs,» 2015.
- [113] M. Mohammadi, «Robocasting of dense zirconia parts using commercial yttria-stabilized zirconia granules and ultrafine particles. Paste preparation, printing, mechanical properties,» *Ceramics International*, τόμ. 48, αρ. 22, pp. 1936-1946, 2021.
- [114] Michela Della Negra, «Complementary analysis techniques applied on optimizing suspensions of yttria stabilized zirconia,» *Ceramics International*, τόμ. 42, αρ. 13, pp. 14443-14451, 2016.
- [115] Ji-Hyeon Lee, «Digital inkjet printing in three dimensions with multiple ceramic compositions,» *Journal of the European Ceramic Society*, τόμ. 41, αρ. 2, pp. 1490-1497, 2021.
- [116] Sokolov, «Suspensions on the basis of stabilised zirconium oxide for three-dimensional printing,» *IOP Conference Series Materials Science and Engineering*, τόμ. 347, αρ. 1, 2018.
- [117] Jinxing Sun, «Effect of surface treatment on the dispersion of nano zirconia particles in non-aqueous suspensions for stereolithography,» *Journal of the European Ceramic Society*, τόμ. 39, αρ. 4, 2018.
- [118] Modhura Biswas, «Dispersion of Zirconia in the Presence of Dolapix PC75,» *Journal of Dispersion Science and Technology*, τόμ. 31, αρ. 9, pp. 1173-1177, 2010.
- [119] H.Mahdjoub, «The effect of the slurry formulation upon the morphology of spray-dried yttria stabilised zirconia particles,» *Journal of the European Ceramic Society*, τόμ. 23, αρ. 10, pp. 1637-1648, 2003.
- [120] Fotini Petrakli, « α -Alumina nanospheres from nano-dispersed boehmite,» *Journal of the American Ceramic Society*, τόμ. 101, αρ. 8, 2018.

- [121] Hadi Keramati, «Stabilization of Suspension of zirconia Microparticles Using Nanoparticle Halos Mechanism: Zeta Potential Effect,» *Journal of Dispersion Science and Technology*, τόμ. 37, αρ. 1, pp. 6-13, 2016.
- [122] Noor Faeizah Amat, «Suspension stability and sintering influence on yttria-stabilized zirconia fabricated by colloidal processing,» *Ceramics International*, τόμ. 40, αρ. 4, pp. 5413-5419, 2014.
- [123] Zhipeng Xie, «Effects of dispersants and soluble counter-ions on aqueous dispersibility of nano-sized zirconia powder,» *Ceramics International*, p. 219–224, 2004.
- [124] Prakash Rao, «Dispersion studies of sub-micron zirconia using Dolapix CE 64,» τόμ. 302, αρ. 1-3, p. 553–558, 2007.
- [125] . Maryam Yaghtin, «Improving the rheological and stability characteristics of highly concentrated aqueous yttria stabilized zirconia slurries,» *Ceramics International*, τόμ. 46, αρ. 17, pp. 26991-26999, 2020.
- [126] . M.Mohammadi, «Robocasting of dense zirconia parts using commercial yttria-stabilized zirconia granules and ultrafine particles. Paste preparation, printing, mechanical properties,» *Ceramics International*, τόμ. 48, αρ. 2, pp. 1936-1946, 2022.
- [127] Kishore Kumar Kandi, «Effect of dispersant on the rheological properties of gelcast fused silica ceramics,» *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, τόμ. 149, 2016.