



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ –  
ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ  
ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ**

**Ανάπτυξη Κατάλληλων Αιωρημάτων Νανοζirkονίας ως  
Τροφοδοσία στην Τρισδιάστατη Εκτύπωση**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**Αλεξιάδου Όλγα**

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

**ΑΘΗΝΑ, 2023**





**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ –  
ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ  
ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ**

**Ανάπτυξη Κατάλληλων Αιωρημάτων Νανοζirkονίας ως  
Τροφοδοσία στην Τρισδιάστατη Εκτύπωση**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**Αλεξιάδου Όλγα**

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

**Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή στις 07/03/2023:**

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

**Πάνιας Δ., Καθηγητής Ε.Μ.Π. ....(Υπογραφή)**

**Παπαευθυμίου Σ., Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π. ....(Υπογραφή)**

**ΑΘΗΝΑ, 2023**





## Πρόλογος

Η εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας με θέμα «Ανάπτυξη Κατάλληλων Αιωρημάτων Νανοζιρκονίας ως τροφοδοσία στην Τρισδιάστατη Εκτύπωση» έλαβε χώρα στο εργαστήριο Μεταλλουργίας στο διάστημα μεταξύ Μαρτίου 2022 και Οκτωβρίου 2022, ως το τελικό στάδιο του Προπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, υπό την επίβλεψη της Καθηγήτριας Τσετσέκου Αθηνάς.

Με την ολοκλήρωση των προπτυχιακών σπουδών μου, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους ανθρώπους που με στήριξαν και συνέβαλαν στη διεκπεραίωση του πειραματικού μέρους και τη συγγραφή της εργασίας αυτής.

Αρχικά, θέλω να ευχαριστήσω την κα Τσετσέκου, για την ανάθεση ενός τόσο ενδιαφέροντος θέματος, καθώς και για την υποστήριξη και καθοδήγηση καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας αυτής.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στην υποψήφια διδάκτορα Παναγιώτα Αγγελοπούλου και τη διδάκτορα Ιωάννα Κίτσου, για την πρακτική βοήθεια, τη στήριξη και την καθοδήγηση που μου προσέφεραν κατά τη διάρκεια των εργαστηριακών πειραμάτων αλλά και τις πολύτιμες συμβουλές και το χρόνο που αφιέρωσαν κατά τη συγγραφή της εργασίας.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω την υπόλοιπη επιστημονική ομάδα του εργαστηρίου για το ευχάριστο κλίμα που επικράτησε κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων και κυρίως την διδάκτορα Ελένη Ρούσση, για την υποστήριξη καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας.

Σε αυτό το σημείο, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους Καθηγητές, κ. Πάνια και κ. Παπαευθυμίου που πλαισίωσαν την τριμελή εξεταστική επιτροπή της εργασίας αυτής, για τον πολύτιμο χρόνο που αφιέρωσαν για την εξέταση της.

Τέλος, ευχαριστώ την οικογένεια μου και τους φίλους μου, που στάθηκαν δίπλα μου και με στήριξαν όλα αυτά τα χρόνια, και συνέβαλαν ουσιαστικά ώστε να καταφέρω να φτάσω σε αυτό το στάδιο της ζωής μου.

## Περίληψη

Η πρόοδος της τεχνολογίας των Προσθετικών Κατασκευών, τα τελευταία χρόνια, έχει συμβάλει στην επιτάχυνση της παραγωγικής διαδικασίας πληθώρας βιομηχανικών προϊόντων. Εξαιτίας της ανάπτυξης του κλάδου αυτού, είναι πλέον δυνατή η κατασκευή εξατομικευμένων προϊόντων με ταχύτατους ρυθμούς. Σημαντικό πλεονέκτημα της τρισδιάστατης εκτύπωσης αποτελεί η ποικιλία των υλικών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως τροφοδοσία, στις διαφορετικές μεθόδους που έχουν αναπτυχθεί. Σε συνδυασμό με την αυξανόμενη χρήση κεραμικών υλικών και ειδικότερα ζirkονίας σε οδοντιατρικές εφαρμογές, όπως εμφυτεύματα, εξαιτίας των καλών μηχανικών ιδιοτήτων και της βιοσυμβατότητας που παρουσιάζουν, η ανάπτυξη κατάλληλων υλικών ως τροφοδοσία στην τρισδιάστατη εκτύπωση για την κατασκευή εξατομικευμένων οδοντιατρικών εμφυτευμάτων θεωρείται μονόδρομος.

Κατά την εργασία αυτή, πραγματοποιήθηκε σύνθεση νανοκόνεων ζirkονίας με κλασσικές, αλλά και υβριδικές μεθόδους, οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για την ανάπτυξη υδατικών παστών, με διαφορετικά ποσοστά πρόσθετων (διασπορείς, συνδέτες και μονομερή). Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές εκτύπωσης των παστών αυτών με τη μέθοδο Robocasting και χαρακτηρισμός των εκτυπωμένων δοκιμίων με τη μέθοδο του Αρχιμήδη, για τον υπολογισμό του πορώδους και της πυκνότητας, αναλύσεις SEM, και μέτρηση της αντοχής σε θλίψη.

Στα κεφάλαια 1-3, δίνεται το θεωρητικό υπόβαθρο που αφορά στην παραγωγική διαδικασία και τις μηχανικές ιδιότητες των κεραμικών υλικών, τη σύνθεση και τις εφαρμογές της ζirkονίας και την τρισδιάστατη εκτύπωση.

Στο κεφάλαιο 4, αναλύονται οι μέθοδοι χαρακτηρισμού που εφαρμόστηκαν για τον χαρακτηρισμό των νανοκόνεων και των εκτυπωμένων δοκιμίων.

Στα κεφάλαια 5-6, παρατίθενται οι μέθοδοι σύνθεσης νανοκόνεων ζirkονίας που χρησιμοποιήθηκαν στο εργαστήριο και οι χαρακτηρισμοί των νανοκόνεων αυτών, μέσω TEM και XRD.

Στο κεφάλαιο 7, αναλύεται η παραγωγική διαδικασία με την οποία παρασκευάστηκαν οι πάστες, και στο κεφάλαιο 8 δίνονται τα αποτελέσματα των εκτυπώσεων. Ακολουθεί χαρακτηρισμός των εκτυπωμένων δοκιμίων στο κεφάλαιο 9.

Στα κεφάλαια 10-11 παρατίθενται τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την πειραματική διαδικασία και προτάσεις για μελλοντική έρευνα.

## Abstract

In recent years, Additive Manufacturing technologies have managed to speed up production of various products. Due to the development of multiple 3D-printing methods that can be applied to a great selection of materials, in different forms, it is possible to rapidly manufacture personalized items for a number of applications.

Considering the constant increase of the use of zirconia ceramics in dental applications, especially implanted teeth, due to their good mechanical properties and biocompatibility, it is necessary to develop faster routes of production. 3D-printing offers great advantages in this area, including complex structures. This fact has raised the interest in both industry and academia.

In this particular study, various nano-zirconia powders were synthesized in the lab via wet-chemical routes. The as-developed nano-powders were used to develop water-based slurries and pastes with different amounts of additives, such as dispersants, binders and monomers. After 3D-printing attempts, the 3D-printed samples went through drying, debinding and sintering processes. The sintered samples' microstructures were studied using SEM, cold crushing tests and the Archimedes principle to measure density and porosity.

Chapters 1-3, include the theoretical background regarding production of ceramics and their mechanical properties, synthesis and applications of zirconia and Additive Manufacturing technologies.

In chapter 4, the characterization techniques, namely TEM, XRD, SEM and Archimedes principle are described in detail.

In chapters 5-6, the synthesis methods of nano-zirconia powders that were developed in the lab are analyzed, along with the presentation of TEM images and XRD graphs of each nanopowder.

In chapter 7, the process of developing water-based pastes is described and in chapters 8-9, the results of 3D-printing attempts, using the Robocasting method, and the characterization of 3D-printed samples are presented.

In the final chapters 10-11, there is a quick overview of the entire process, including results and suggestions for future research.



## Πίνακας περιεχομένων

<b>Πρόλογος .....</b>	<b>I</b>
<b>Περίληψη .....</b>	<b>II</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>IV</b>
<b>Κατάλογος Πινάκων.....</b>	<b>4</b>
<b>Κατάλογος Γραφημάτων .....</b>	<b>5</b>
<b>Κατάλογος Εικόνων .....</b>	<b>6</b>
<b>1. Κεραμικά Υλικά .....</b>	<b>10</b>
1.1 Γενικά-Ιστορική Αναδρομή .....	10
1.2 Παραγωγική Διαδικασία.....	13
1.2.1 Πρώτες Ύλες .....	13
1.2.2 Λειοτρίβηση .....	14
1.2.3 Μορφοποίηση.....	14
1.2.4 Ξήρανση .....	15
1.2.5 Έψηση – Πυροσυσσωμάτωση .....	16
1.3 Μηχανικές Ιδιότητες.....	19
1.3.1 Τάση - Παραμόρφωση .....	19
1.3.2 Αντοχή σε κάμψη.....	20
1.3.3 Δυσθραυστότητα.....	21
1.3.4 Σκληρότητα .....	24
<b>2. Ζιρκονία .....</b>	<b>26</b>
2.1 Μετασχηματισμοί Φάσεων.....	27
2.1.1 Σταθεροποίηση με Ύττρια.....	28
2.1.2 Επίδραση Προσθήκης Βιοπολυμερών.....	29
2.2 Σύνθεση Νανοζιρκονίας.....	30
2.2.1 Μέθοδος της Συγκатаβύθισης.....	30
2.2.2 Sol-Gel.....	31
2.3 Εφαρμογές.....	33

<b>3. Τεχνολογία Προσθετικής Κατασκευής – Τρισδιάστατη Εκτύπωση .....</b>	<b>36</b>
3.1 <i>Τρισδιάστατη Εκτύπωση Κεραμικών Υλικών .....</i>	<i>41</i>
3.1.1 Μέθοδοι με Τροφοδοσία σε Μορφή Αιωρήματος ή Πάστας .....	42
3.1.2 Οργανικά Πρόσθετα .....	45
<b>4. Όργανα - Μέθοδοι Χαρακτηρισμού .....</b>	<b>48</b>
4.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διερχόμενης Δέσμης Ηλεκτρονίων – TEM .....	48
4.2 Περιθλασιμετρία Ακτίνων Χ (X-Ray Diffraction) .....	49
4.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) .....	51
4.4 Υπολογισμός Πυκνότητας και Πορώδους με τη μέθοδο του Αρχιμήδη .....	53
<b>5. Σύνθεση νανοκόνων ζirkονίας.....</b>	<b>56</b>
5.1 Σύνθεση νανοζirkονίας με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης $3Y-ZrO_2-N$ .....	56
5.2 Σύνθεση νανοζirkονίας με τη μέθοδο sol-gel $3Y-ZrO_2-O$ .....	58
5.3 Σύνθεση νανοζirkονίας με χημική καταβύθιση παρουσία κυτταρίνης $3Y-ZrO_2-Cell$ .....	60
5.4 Σύνθεση νανοζirkονίας με τη μέθοδο sol-gel, παρουσία φρουκτόζης και γλυκόζης $3Y-ZrO_2-Fr/Gl$ .....	63
<b>6. Χαρακτηρισμοί Νανοκόνων Ζirkονίας .....</b>	<b>64</b>
6.1 Χαρακτηρισμός νανοκόνης $3Y-ZrO_2-N$ .....	64
6.2 Χαρακτηρισμός νανοκόνης $3Y-ZrO_2-O$ .....	65
6.3 Χαρακτηρισμός νανοκόνης $3Y-ZrO_2-Cell$ .....	68
6.4 Χαρακτηρισμός νανοκόνης $3Y-ZrO_2-Fr/Gl$ .....	70
<b>7. Παραγωγή Αιωρημάτων – Παστών.....</b>	<b>73</b>
<b>8. Αποτελέσματα Εκτυπώσεων .....</b>	<b>77</b>
8.1 Σειρά 1 .....	77
8.2 Σειρά 2 .....	80
<b>9. Χαρακτηρισμός Εκτυπωμένων Δοκιμίων .....</b>	<b>83</b>
9.1 1 <sup>ος</sup> Κύκλος Πυροσυσσωμάτωσης.....	84
9.2 2 <sup>ος</sup> Κύκλος Πυροσυσσωμάτωσης.....	86
9.3 3 <sup>ος</sup> Κύκλος Πυροσυσσωμάτωσης.....	89
9.4 4 <sup>ος</sup> Κύκλος πυροσυσσωμάτωσης.....	91

9.5 Αντοχή σε Θλίψη.....	93
<b>10. Συμπεράσματα.....</b>	<b>96</b>
<b>11. Προτάσεις για Μελλοντική Έρευνα .....</b>	<b>97</b>
<b>Βιβλιογραφία .....</b>	<b>98</b>



## Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1. Μέθοδοι μορφοποίησης [1].....	14
Πίνακας 2. Δοκιμές σκληρότητας [1] .....	24
Πίνακας 3. Κατηγοριοποίηση Μεθόδων 3D Εκτύπωσης με βάση την τροφοδοσία τους .....	41
Πίνακας 4. Πίνακας Νανοκόνεων που παρασκευάστηκαν.....	56
Πίνακας 5. Σειρά Παστών 1.....	75
Πίνακας 6. Σειρά Παστών 2.....	75
Πίνακας 7. Αποτελέσματα Εκτύπωσης Σειρά 1 .....	79
Πίνακας 8. Αποτελέσματα Εκτύπωσης Σειρά 2 .....	81
Πίνακας 9. Κύκλοι Πυροσυσσωμάτωσης.....	83
Πίνακας 10. Χαρακτηριστικά Δοκιμίων μετά την πυροσυσσωμάτωση .....	86
Πίνακας 11. Χαρακτηριστικά Δοκιμίων μετά την πυροσυσσωμάτωση .....	88
Πίνακας 12.Χαρακτηριστικά Δοκιμίων μετά την πυροσυσσωμάτωση .....	91
Πίνακας 13.Χαρακτηριστικά Δοκιμίων μετά την πυροσυσσωμάτωση .....	92
Πίνακας 14. Αντοχή σε Θλίψη .....	94

## Κατάλογος Γραφημάτων

Γράφημα 1. Απλοποιημένο Διάγραμμα Ροής Παραγωγικής Διαδικασίας Κεραμικών [5]	13
Γράφημα 2. Τυπικό διάγραμμα δοκιμής εφελκυσμού ενός κεραμικού υλικού (α) μόνο ελαστική παραμόρφωση (β) τυπικό κεραμικό όπως $Al_2O_3$ και γυαλί [10]	19
Γράφημα 3. Δοκιμή αντοχής σε κάμψη (α) τριών σημείων (β) τεσσάρων σημείων [10]	21
Γράφημα 4. Διάγραμμα Φάσεων $ZrO_2-Y_2O_3$	28
Γράφημα 5. Διάγραμμα αντοχής σε συνάρτηση με το ποσοστό της μονοκλινούς και της τετραγωνικής φάσης [17]	29
Γράφημα 6. Απλοποιημένο γράφημα για το σχηματισμό στερεών σωματιδίων από διάλυμα	31
Γράφημα 7. Φάσμα Περίθλασης Ακτινών X (XRD) $3Y-ZrO_2-N$ μετά από έψηση στους $500^\circ C$	65
Γράφημα 8. Φάσμα Περίθλασης Ακτινών X (XRD) $3Y-ZrO_2-O$ μετά από έψηση στους $500^\circ C$	66
Γράφημα 9. Φάσμα Περίθλασης Ακτινών X (XRD) $3Y-ZrO_2-O$ μετά από έψηση στους $600^\circ C$	68
Γράφημα 10. Φάσμα Περίθλασης Ακτινών X (XRD) $3Y-ZrO_2-Cell$ μετά από έψηση στους $500^\circ C$	69
Γράφημα 11. Φάσμα Περίθλασης Ακτινών X (XRD) $3Y-ZrO_2-Fr/Gl$ μετά από έψηση στους $600^\circ C$	71
Γράφημα 12. Κύκλοι Πυροσυσσωμάτωσης	83
Γράφημα 13. Αντοχή σε θλίψη μετά από πυροσυσσωμάτωση στους $1300^\circ C$	93
Γράφημα 14. Αντοχή σε θλίψη μετά από πυροσυσσωμάτωση στους $1500^\circ C$	94
Γράφημα 15. Αντοχή σε Θλίψη	95

## Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1. Στάδια Πυροσυσσωμάτωσης.....	17
Εικόνα 2. Πυροσυσσωμάτωση Δύο Σταδίων [9].....	18
Εικόνα 3. Τύποι Μετατόπισης των Επιφανειών μιας Ρωγμής.....	22
Εικόνα 4. Τρόποι ενίσχυσης δυσθραυστότητας: α) εισαγωγή μικρορωγμών, β) μέσω μετασχηματισμού και γ) με ίνες [1].....	24
Εικόνα 5. Κρυσταλλογραφικές Φάσεις Ζιρκονίας .....	26
Εικόνα 6. Στεφάνη Ζιρκονίας (Αριστερά) και Μεταλλοκεραμική Στεφάνη (Δεξιά) ..	34
Εικόνα 7. Εμφύτευμα Τιτανίου και Εμφύτευμα Ζιρκονίας.....	35
Εικόνα 8. Εμφύτευμα Μονολιθικής Ζιρκονίας.....	35
Εικόνα 9. Διατάξεις Μεθόδων Vat Photopolymerisation [38] .....	37
Εικόνα 10. Διάταξη Powder Bed Fusion [38].....	38
Εικόνα 11. Διάταξη Material Extrusion [38] .....	39
Εικόνα 12. Διάταξη Sheet Lamination [38].....	40
Εικόνα 13. Διάταξη Direct Energy Deposition [38] .....	40
Εικόνα 14. Διάταξη Binder Jetting [40].....	41
Εικόνα 15. Διάταξη Μεθόδου a. SLA b. DLP [39] .....	43
Εικόνα 16. Διάταξη Μεθόδου IJP [38].....	44
Εικόνα 17. Διάταξη Μεθόδου DIW [38] .....	45
Εικόνα 18. Μηχανισμοί Λειτουργίας Διασπορέα (α) Στερεοχημικός (β) Ηλεκτροστατικός (γ) Ηλεκτροστερεοχημικός.....	46
Εικόνα 19. Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διερχόμενης Δέσμης Ηλεκτρονίων .....	48
Εικόνα 20. Απεικόνιση Επιλεγμένης Περιοχής SAED (a) Άμορφο Υλικό (b) Πολυκρυσταλλικό Υλικό (c) Μονοκρυσταλλικό Υλικό [12].....	49
Εικόνα 21. Διάταξη XRD .....	51
Εικόνα 22. Διάταξη Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης.....	52

Εικόνα 23. Δημιουργία Δέσμης Ηλεκτρονίων.....	52
Εικόνα 24. Διάταξη Μεθόδου για τη μέτρηση α. Κορεσμένου Βάρους b. Βάρους υπό Άνωση.....	54
Εικόνα 25. Πρόδρομα Αντιδραστήρια a. Ζirkονίου b. Υτρίου .....	56
Εικόνα 26. Στάδια Συγκαταβύθισης a. Διαλυτοποίηση Αντιδραστηρίων b. Στάγδην Προσθήκη Αμμωνίας c. Ανάδευση Αιωρήματος.....	57
Εικόνα 27. Διήθηση .....	57
Εικόνα 28. a. Μετά από ξήρανση b. Μετά από έψηση και λειοτρίβηση.....	58
Εικόνα 29. Πρόδρομα Αντιδραστήρια a. Ζirkονίου b. Υτρίου .....	59
Εικόνα 30. Γέλη μετά την προσθήκη Αμμωνίας .....	59
Εικόνα 31. a-b. Ξήρανση c. Έψηση 500°C d. Λειοτρίβηση .....	60
Εικόνα 32. Αντιδραστήρια a. Zirconium Nitrate b. Yttrium Nitrate c. HPC d. TRIS. ....	61
Εικόνα 33. Ανάδευση Διαλυμάτων.....	62
Εικόνα 34. a. Ξήρανση b. Έψηση.....	62
Εικόνα 35. a. Ξήρανση b. Έψηση.....	63
Εικόνα 36. a-d. Εικόνες Φωτεινού Πεδίου TEM για τη νανοκόνη 3Y-ZrO <sub>2</sub> -N e. Περιοχή Περίθλασης Ηλεκτρονίων SAED.....	65
Εικόνα 37. a-d. Εικόνες Φωτεινού Πεδίου TEM για τη νανοκόνη 3Y-ZrO <sub>2</sub> -O μετά από έψηση στους 500°C e. Περιοχή Περίθλασης Ηλεκτρονίων SAED .....	66
Εικόνα 38a-d. Εικόνες Φωτεινού Πεδίου TEM για τη νανοκόνη 3Y-ZrO <sub>2</sub> -O μετά από έψηση στους 600°C e. Περιοχή Περίθλασης Ηλεκτρονίων SAED .....	67
Εικόνα 39. a-d. Εικόνες Φωτεινού Πεδίου TEM για τη νανοκόνη 3Y-ZrO <sub>2</sub> -Cell μετά από έψηση στους 500°C e. Περιοχή Περίθλασης Ηλεκτρονίων SAED .....	70
Εικόνα 40. a-d. Εικόνες Φωτεινού Πεδίου TEM για τη νανοκόνη 3Y-ZrO <sub>2</sub> -Fr/Gl μετά από έψηση στους 600°C e. Περιοχή Περίθλασης Ηλεκτρονίων SAED .....	72
Εικόνα 41. Χημικός Τύπος Συνδέτη.....	73
Εικόνα 42. Χημικός Τύπος Μονομερούς.....	74
Εικόνα 43. a. Μονομερές b. Συνδέτης.....	74

Εικόνα 44. α. Παραγωγή πάστας σε συσκευή υπερήχων β. Παραγόμενη πάστα .....	75
Εικόνα 45. Εκτύπωσης Πάστας 3Y-ZrO <sub>2</sub> -O1 α. με 1,2mm nozzle β. με 0,83mm nozzle .....	77
Εικόνα 46. Εκτύπωση Πάστας 3Y-ZrO <sub>2</sub> -O2 .....	78
Εικόνα 47. Εκτύπωση Πάστας 3Y-ZrO <sub>2</sub> -O3 α. με 1,2mm nozzle β. με 0,83mm nozzle .....	78
Εικόνα 48. Εκτύπωση Πάστας 3Y-ZrO <sub>2</sub> -N1 .....	79
Εικόνα 49. Εκτυπωμένο Δοκίμιο .....	80
Εικόνα 50. Εκτύπωση Παστών α. 3Y-ZrO <sub>2</sub> -N3 β. 3Y-ZrO <sub>2</sub> -Cell γ. 3Y-ZrO <sub>2</sub> -O4 δ. 3Y-ZrO <sub>2</sub> -O5 .....	82
Εικόνα 51. Εικόνες από SEM του δοκιμίου 3Y-ZrO <sub>2</sub> -O1 μετά τον 1ο Κύκλο Πυροσυσσωμάτωσης .....	84
Εικόνα 52. Εικόνες από SEM του δοκιμίου 3Y-ZrO <sub>2</sub> -O2 μετά τον 1ο Κύκλο Πυροσυσσωμάτωσης .....	85
Εικόνα 53. Εικόνες από SEM του δοκιμίου 3Y-ZrO <sub>2</sub> -O3 μετά τον 1ο Κύκλο Πυροσυσσωμάτωσης .....	85
Εικόνα 54. Εικόνες από SEM του δοκιμίου 3Y-ZrO <sub>2</sub> -O1 μετά τον 2ο Κύκλο Πυροσυσσωμάτωσης .....	87
Εικόνα 55. Εικόνες από SEM του δοκιμίου 3Y-ZrO <sub>2</sub> -O2 μετά τον 2ο Κύκλο Πυροσυσσωμάτωσης .....	87
Εικόνα 56. Εικόνες από SEM του δοκιμίου 3Y-ZrO <sub>2</sub> -O3 μετά τον 2ο Κύκλο Πυροσυσσωμάτωσης .....	88
Εικόνα 57. Εικόνες από SEM του δοκιμίου 3Y-ZrO <sub>2</sub> -O1 μετά τον 3ο Κύκλο Πυροσυσσωμάτωσης .....	89
Εικόνα 58. Εικόνες από SEM του δοκιμίου 3Y-ZrO <sub>2</sub> -O2 μετά τον 3ο Κύκλο Πυροσυσσωμάτωσης .....	90
Εικόνα 59. Εικόνες από SEM του δοκιμίου 3Y-ZrO <sub>2</sub> -O3 μετά τον 3ο Κύκλο Πυροσυσσωμάτωσης .....	90

Εικόνα 60. Εικόνες από SEM του δοκιμίου 3Y-ZrO <sub>2</sub> -O1 μετά τον 4ο Κύκλο Πυροσυσσωμάτωσης .....	92
---	----

# 1. Κεραμικά Υλικά

## 1.1 Γενικά-Ιστορική Αναδρομή

Τα υλικά βρίσκονται παντού γύρω μας, καθώς χρησιμοποιούνται για την κάλυψη των αναγκών μας. Με τη διαρκή εξέλιξη της κοινωνίας και την πρόοδο της τεχνολογίας, η ανάγκη για την ανάπτυξη νέων υλικών με ιδιαίτερες ιδιότητες είναι επιτακτική [1].

Τα υλικά ταξινομούνται σε δύο βασικές κατηγορίες, τα ανόργανα και τα οργανικά υλικά. Στα οργανικά υλικά υπάγονται τα πολυμερή. Τα ανόργανα υλικά διαχωρίζονται σε μεταλλικά και κεραμικά υλικά [1].

Ως κεραμικά υλικά ορίζονται τα ανόργανα, μη μεταλλικά υλικά που έχουν υποστεί κάποια θερμική κατεργασία. Είναι κρυσταλλικά υλικά προερχόμενα από ενώσεις που έχουν σχηματιστεί σε υψηλές θερμοκρασίες από μέταλλα και αμέταλλα [2]. Χαρακτηρίζονται από τη μεγάλη αντοχή τους σε υψηλές θερμοκρασίες, στη φθορά και τη διάβρωση, την ψαθυρότητά τους και τη σκληρότητά τους [1, 2].

Τα κεραμικά υλικά είναι συνυφασμένα με την αγγειοπλαστική, όμως με τον όρο κεραμικό στη σημερινή εποχή, αναφερόμαστε σε πολύ μεγαλύτερο πλήθος υλικών. Το γεγονός αυτό, καθιστά αναγκαία την κατηγοριοποίηση τους σε παραδοσιακά και προηγμένα κεραμικά υλικά. Τα παραδοσιακά κεραμικά βρίσκουν εφαρμογές σε κατασκευαστικούς τομείς και αντικείμενα οικιακής χρήσης. Σε αυτά περιλαμβάνονται τα γυαλιά, τα οξείδια, τα καρβίδια, τα νιτρίδια, τα βορίδια, τα προϊόντα από αργιλική πρώτη ύλη, καθώς και το τσιμέντο. Τα πυρίμαχα υλικά μπορούν να συμπεριληφθούν στα παραδοσιακά κεραμικά, συνηθίζεται όμως να θεωρούνται ξεχωριστή κατηγορία [1].

Τα πρώτα κεραμικά, που έχουν ανακαλυφθεί, χρονολογούνται περίπου στα 27.000 π.Χ στην Τσεχία, όπου βρέθηκαν ο πρώτος υποτυπώδης κλίβανος και διάφορα θρησκευτικά αγαλματίδια, που είχαν ως πρώτη ύλη ένα μίγμα θραυσμάτων οστών, ζωικού λίπους, στάχτης οστών και λεπτή άργιλο. Το 9.000 π.Χ χρονολογείται η πρώτη παραγωγή χρηστικών κεραμικών αντικειμένων, δηλαδή δοχείων που χρησιμοποιήθηκαν για αποθήκευση τροφίμων [2].

Κατά την εποχή του Χαλκού, έγινε εφικτή η έψηση σε υψηλότερες θερμοκρασίες, συνεπώς τα κεραμικά της εποχής αυτής έγιναν πιο ανθεκτικά και πιο

σκληρά, και χρησιμοποιήθηκαν ως μήτρα για τη χύτευση του χαλκού. Παράλληλα, αναπτύχθηκαν και οι πρώτοι κλίβανοι με δύο συγκοινωνούντες θαλάμους, στους οποίους τα κεραμικά δεν έρχονται σε άμεση επαφή με τη φλόγα. Το γεγονός αυτό οδήγησε σε αντικείμενα με πιο ομοιόμορφο ψήσιμο, υψηλότερες αντοχές και διακοσμητικά σχέδια που δεν καταστρέφονται από τις φλόγες [2].

Στην Ελλάδα, τα κεραμικά εμφανίζονται από την παλαιολιθική εποχή. Κατά τη Μινωική και Μυκηναϊκή περίοδο, υπήρξαν βασική μορφή τέχνης, η οποία αναπτύχθηκε στους κλασσικούς χρόνους με τη δημιουργία των πρώτων εργαστηρίων στην περιοχή του Κεραμικού της Αρχαίας Αθήνας. Στη Ρώμη την περίοδο 100-300 μ.Χ εμφανίστηκαν βιομηχανίες που παρήγαγαν μαγειρικά σκεύη και κεραμικά δομικά υλικά [2].

Στην Κίνα, η εξέλιξη των κεραμικών ξεκίνησε την περίοδο της δυναστείας των Shang, το 1500 π.Χ, με την κατασκευή κεραμικών από διαφόρους τύπους πηλών, σε σχέση με το Δυτικό κόσμο που χρησιμοποιούσε μόνο κόκκινο πηλό. Επιπλέον, αναπτύχθηκε τεχνολογία υψηλών θερμοκρασιών με κλιβάνους που έφταναν τους 1200°C, με αποτέλεσμα τα κεραμικά αυτά να έχουν μεγάλη σκληρότητα και κλειστό πορώδες, ώστε να μπορούν να αποθηκεύσουν νερό. Για την κατασκευή των κεραμικών χρησιμοποιούσαν λευκή άργιλο, καθαρή από μεταλλικά οξείδια, την οποία ονόμαζαν Kao-Ling, δηλαδή ο σημερινός καολίνης. Το 600 μ.Χ άρχισαν να χρησιμοποιούν ένα αστριούχο πέτρωμα, (petuntse ή Chinese Stone) τριμμένο σε μορφή πούδρας, το οποίο αναμίγνυαν με τον καολίνη. Με τους κλιβάνους να φτάνουν στους 1300°C, ο καολίνης και το petuntse αντιδρούν πλήρως, παράγοντας μια ομοιόμορφη υαλώδη μάζα, την οποία πλέον γνωρίζουμε ως πορσελάνη [2].

Όσον αφορά στα προηγμένα κεραμικά, διακρίνονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες με βάση τις εφαρμογές τους, τα προηγμένα κεραμικά για μηχανικές, θερμικές, βιολογικές και χημικές εφαρμογές και τα προηγμένα κεραμικά για ηλεκτρονικές εφαρμογές. Τα κεραμικά για ηλεκτρονικές εφαρμογές είναι πιο αναπτυγμένος κλάδος με πολλαπλές εφαρμογές και μεγάλο όγκο παραγωγής, σε αντίθεση με τα υπόλοιπα προηγμένα κεραμικά που διαρκώς εξελίσσονται και καθιερώνονται σε νέες αγορές [1].

Τα προηγμένα κεραμικά είναι υλικά υψηλής καθαρότητας, μονοφασικά ή πολυφασικά. Τα συνηθέστερα οξείδια που χρησιμοποιούνται είναι η αλούμινα ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), η ζirkονία ( $\text{ZrO}_2$ ), η μαγνησία ( $\text{MgO}$ ), η τιτανία ( $\text{TiO}_2$ ), η βηρυλλία ( $\text{BeO}$ ) και ο



σπινέλιος ( $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) μεταξύ άλλων. Επιπλέον, είναι συχνή η παρασκευή μονοφασικών κεραμικών από καρβίδια, νιτρίδια ή βορίδια, λόγω των καλών μηχανικών ιδιοτήτων και αντοχών τους, με πιο διαδεδομένη τη χρήση του καρβιδίου του πυριτίου, του νιτρίδιου του πυριτίου, του καρβιδίου του βολφραμίου, του νιτρίδιου του αλουμινίου και άλλων [1].

Η ανάπτυξη των προηγμένων κεραμικών, ξεκίνησε με εργαστηριακές έρευνες για την παραγωγή συνθετικών πολύτιμων λίθων για χρήση στη βιομηχανία των ρολογιών. Πιο συγκεκριμένα, το 1902 στη Γαλλία, ο Verneuil κατάφερε να παράγει συνθετικό ρουμπίνι από αλούμινα. Λόγω της ανάγκης των βιομηχανιών παραγωγής υλικών για κλιβάνους με πυρίμαχη επένδυση με κατάλληλες ιδιότητες, αναπτύχθηκε ο κλάδος των πυρίμαχων κεραμικών με βασικές πρώτες ύλες την αλούμινα ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), τον πυρίμαχο βωξίτη, τη δίπυρη μαγνησία ( $\text{MgO}$ ) και το οξείδιο του πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ). Στα τέλη του 19<sup>ου</sup> αιώνα αναπτύχθηκε η μέθοδος Bayer για την παραγωγή λεπτόκοκκης αλούμινας, η οποία ήταν κατάλληλη για παραγωγή ηλεκτρολογικής πορσελάνης αλλά ακατάλληλη για την παραγωγή εξειδικευμένων κεραμικών, λόγω του αυξημένου ποσοστού νατρίου που περιείχε. Όμως το 1936, το πρόβλημα αυτό λύθηκε, αφού έγινε εφικτή η παραγωγή λεπτόκοκκης αλούμινας, υψηλής καθαρότητας με σχετικά χαμηλό κόστος η οποία ήταν κατάλληλη για βιομηχανική χρήση. Το γεγονός αυτό ουσιαστικά άνοιξε το δρόμο για την ανάπτυξη κεραμικών υψηλής τεχνολογίας, με την παραγωγή καθαρής αλούμινας να φτάνει τους 5.000.000 τόνους ετησίως το 1995, ενώ το 2021 η παγκόσμια παραγωγή έχει φτάσει τους 138.275.000 τόνους, εκ των οποίων στην Ελλάδα, παράχθηκαν περίπου 860.000 τόνοι [2, 3, 4]. Τα κεραμικά αλούμινας είναι η βάση για τη δημιουργία τεράστιου αριθμού προηγμένων κεραμικών με εξαιρετικές ιδιότητες [2].

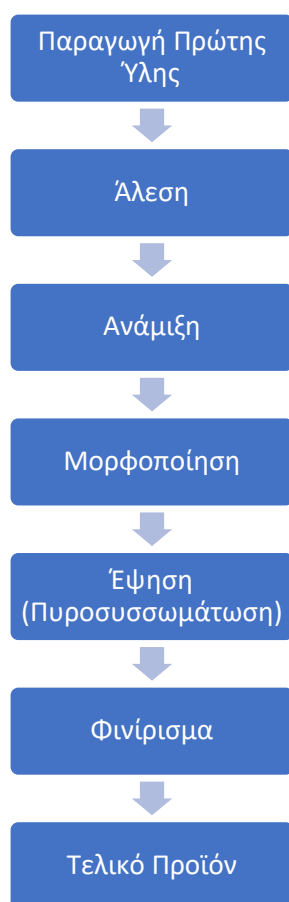
Στην ανάπτυξη των προηγμένων κεραμικών, ιδιαίτερη συμβολή είχε η τεχνολογία τριβής των πρώτων υλών σε υπέρλεπτες σκόνες χωρίς μόλυνση από τα υλικά του τριβείου, η κατασκευή πρεσών με πολύ υψηλές και ομοιόμορφες πιέσεις (ισοστατικές πρέσες), όπως και η κατασκευή λειαντικών μεγάλης ακρίβειας [2].

Υπάρχει πληθώρα εφαρμογών των προηγμένων κεραμικών, όπως οι οπτικές ίνες, εξαρτήματα ηλεκτρονικών μικροσκοπίων, φωτοηλεκτρικά κεραμικά, εξαρτήματα στα ρολόγια και τα κινητά τηλέφωνα, εξαρτήματα αυτοκινήτων κ.α.. Χάρη στη βιοσυμβατότητά τους, τα κεραμικά υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως οδοντιατρικά εμφυτεύματα, για την αποκατάσταση ή αντικατάσταση οστών, την

αντικατάσταση καρδιακών βαλβίδων ή βαλβίδων χοληδόχων πόρων, ως εξαρτήματα για βηματοδότες, ως φίλτρα αιμοκάθαρσης και ως φακοί επαφής. Άλλες εφαρμογές των προηγμένων κεραμικών περιλαμβάνουν εξαρτήματα διαστημόπλοιων, θερμομονωτικά υλικά, θερμοσυσσωρευτές και ως καταλύτες [2].

## 1.2 Παραγωγική Διαδικασία

Στο παρακάτω διάγραμμα ροής φαίνεται η παραγωγική διαδικασία των κεραμικών αντικειμένων.



Γράφημα 1. Απλοποιημένο Διάγραμμα Ροής Παραγωγικής Διαδικασίας Κεραμικών [5]

### 1.2.1 Πρώτες Ύλες

Η επιλογή των πρώτων υλών στην παρασκευή κεραμικών αντικειμένων είναι ύψιστης σημασίας και εξαρτάται από τις επιθυμητές ιδιότητες του τελικού προϊόντος σε συνδυασμό με το χαμηλότερο δυνατό κόστος. Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται στην κεραμική βιομηχανία ποικίλουν και περιλαμβάνουν από ορυκτά και πετρώματα μέχρι χημικά πολύ υψηλής καθαρότητας [1].

Τα προηγμένα κεραμικά συνήθως απαιτούν εξευγενισμένες πρώτες ύλες, υψηλής καθαρότητας και εξαιρετικά λεπτόκοκκες, οι οποίες παράγονται με χημικές μεθόδους. Οι επικρατέστερες μέθοδοι για την παραγωγή κεραμικών νανοκόνεων είναι η μέθοδος sol-gel και η μέθοδος της συγκαταβύθισης, λόγω της υψηλής καθαρότητας και ομοιογένειας που προσδίδουν στο τελικό προϊόν [1].

### 1.2.2 Λειοτρίβηση

Η λειοτρίβηση συνιστά αναπόσπαστο κομμάτι σχεδόν σε όλες τις διεργασίες προετοιμασίας μιας κεραμικής κόνεως, καθώς επιτυγχάνει τη διάσπαση των συσσωματωμάτων, τη μείωση του μεγέθους των κόκκων και την αύξηση της ειδικής επιφάνειας, λόγω της παραγωγής μεγαλύτερης ποσότητας μικρότερων σωματιδίων [5].

Η λειοτρίβηση μπορεί να πραγματοποιηθεί με υγρές και ξηρές μεθόδους. Η ξηρή λειοτρίβηση, χρησιμοποιείται πρωτίστως για τη διάσπαση συσσωματωμάτων, λόγω της τάσης των λεπτόκοκκων κόνεων να συσσωματώνονται εξαιτίας των δυνάμεων Van der Waals [5]. Η υγρή λειοτρίβηση, πραγματοποιείται με τη δημιουργία ενός αιωρήματος, με προσθήκη διαλύτη, συνήθως υδατικού, και κατάλληλου διασπορέα. Με τον τρόπο αυτό η τάση των σωματιδίων να συσσωματώνονται γίνεται ελεγχόμενη και η υγρή λειοτρίβηση καθίσταται ικανή να μειώσει το μέγεθος των σωματιδίων σε νανοκλίμακα [1, 5].

Ως αλεστικά μέσα χρησιμοποιούνται σφαίρες από αλούμινα ή ζirkονία προκειμένου να αποφευχθεί η μόλυνση του υλικού από τα αλεστικά μέσα και τα τοιχώματα του σφαιρόμυλου [1].

### 1.2.3 Μορφοποίηση

Οι μέθοδοι μορφοποίησης των κεραμικών μπορούν να χωριστούν σε τρεις κατηγορίες: ξηρές, υγρές και ημι-υγρές/πλαστικές μεθόδους. Η επιλογή μεθόδου εξαρτάται από την εφαρμογή για την οποία προορίζεται το κεραμικό, το σχήμα και τη χημική του σύσταση.

Πίνακας 1. Μέθοδοι μορφοποίησης [1]

<b>Ξηρές:</b>  <b>Η σκόνη είναι η κύρια φάση</b>	<b>Μονοαξονική συμπίεση</b>
	Ισοστατική συμπίεση
	Συμπίεση εν θερμώ
<b>Υγρές:</b>  <b>Η σκόνη είναι διεσπαρμένη σε μια υγρή φάση</b>	Υγρή Χύτευση (slip casting)
	Χύτευση σε λεπτά φύλλα (tape casting)
<b>Ημι-υγρές/Πλαστικές:</b>  <b>Η σκόνη έχει δημιουργήσει μια εύπλαστη μάζα</b>	Εξώθηση
	Χύτευση (Injection Moulding)
	Τρισδιάστατη Εκτύπωση

Στις ξηρές μεθόδους μορφοποίησης, κύρια φάση είναι η σκόνη, η οποία πρέπει να έχει συγκεκριμένες ιδιότητες, όπως καλή ρεολογία και καλές μηχανικές ιδιότητες. Στις υγρές μεθόδους μορφοποίησης, η σκόνη είναι διεσπαρμένη σε υγρή φάση, συνήθως σε νερό, και κατά συνέπεια δημιουργείται κεραμικό αιώρημα. Στις πλαστικές μεθόδους, κύρια φάση είναι η πλαστική μάζα που δημιουργείται από τη σκόνη και προσθήκη μικρής ποσότητας νερού ώστε να δημιουργηθεί μια πάστα. Στις υγρές και ημι-υγρές μεθόδους συνήθως είναι απαραίτητη η προσθήκη συνδέτη ή και διασπορέα για τη ρύθμιση των ιδιοτήτων του αιωρήματος ή της πλαστικής μάζας [1].

#### 1.2.4 Ξήρανση

Τα κεραμικά μετά τη μορφοποίησή τους περιέχουν διάφορα ποσοστά υγρασίας, τα οποία είναι σημαντικό να απομακρυνθούν πριν την έψηση. Η απομάκρυνση της υγρασίας πραγματοποιείται μέσω μιας διαδικασίας ξήρανσης. Στην περίπτωση που η ξήρανση δε διεξαχθεί σωστά μπορεί να προκαλέσει την ανάπτυξη τάσεων στη μάζα του αντικειμένου, την παραμόρφωση του σχήματος και τη δημιουργία μικρορωγμών, που θα ενισχυθούν κατά την έψηση. Η ξήρανση γίνεται σωστά όταν ο ρυθμός απομάκρυνσης νερού από την επιφάνεια είναι μικρότερος από τον ρυθμό μεταφοράς

νερού από το εσωτερικό του σώματος προς την επιφάνεια. Για τον έλεγχο του ρυθμού ξήρανσης, επιλέγονται χαμηλές θερμοκρασίες ή περιβάλλον ελεγχόμενης υγρασίας. Λόγω της απομάκρυνσης του νερού από την κεραμική μάζα, το αντικείμενο συρρικνώνεται ελαφρώς [1].

#### 1.2.5 Έψηση – Πυροσυσσωμάτωση

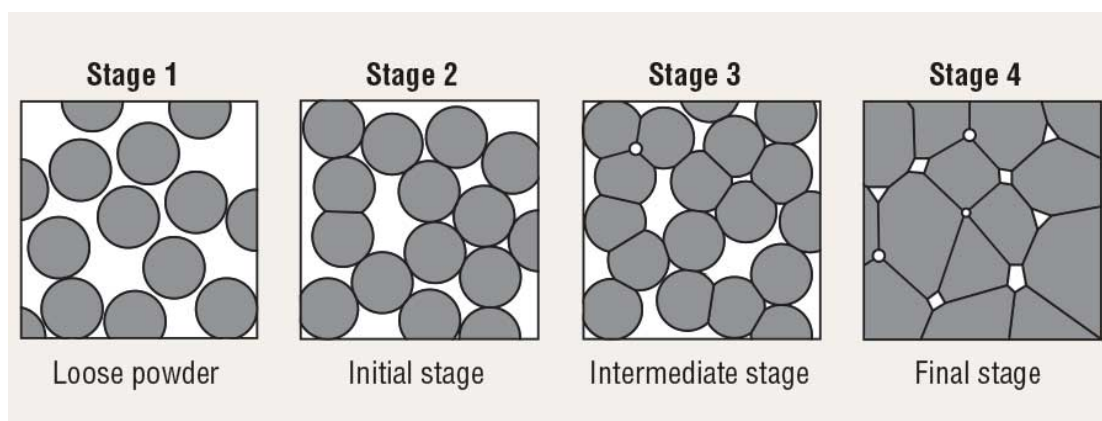
Η έψηση είναι συνήθως το τελευταίο στάδιο της παραγωγικής διαδικασίας των κεραμικών και είναι ίσως η πιο σημαντική διεργασία της, καθώς κατά τη διάρκεια της το αντικείμενο αποκτά τις μηχανικές του ιδιότητες. Υπάρχει πιθανότητα, με την έψηση του αντικειμένου να γίνουν ορατά ελαττώματα όπως μικρορωγμές ή ατέλειες στη δομή του υλικού, που δημιουργήθηκαν κατά τη μορφοποίηση ή την ξήρανση και μεγεθύνθηκαν [1].

Η έψηση συνοδεύεται από διάφορες φυσικοχημικές διεργασίες, όπως θερμικές διασπάσεις και αλλοτροπικούς μετασχηματισμούς. Τα κυριότερα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα κατά την έψηση είναι η ανακρυστάλλωση, η μεγέθυνση των κρυσταλλιτών και η πυροσυσσωμάτωση. Για τη βελτιστοποίηση της διαδικασίας της έψησης, πρέπει να λαμβάνονται υπόψη ορισμένες κρίσιμες θερμοκρασιακές περιοχές, που εξαρτώνται από τη χημική και ορυκτολογική σύνθεση του κεραμικού [1].

Εξίσου σημαντικός παράγοντας για την ανάπτυξη των φυσικοχημικών φαινομένων κατά την έψηση είναι ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας. Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν το αποτέλεσμα της έψησης είναι η γεωμετρία του υποδοχέα του δείγματος, ο τύπος του κλιβάνου, η αρχική πυκνότητα του δείγματος, η κοκκομετρική κατανομή του δείγματος και οι περιβαλλοντικές συνθήκες κατά τη διάρκεια της έψησης [1].

Η πυροσυσσωμάτωση εξελίσσεται περνώντας από τρία στάδια. Στο αρχικό στάδιο, λαμβάνει χώρα η δημιουργία «λαιμών» στα σημεία που εφάπτονται τα τεμαχίδια και συνήθως εφάπτονται τα κέντρα τους μεταξύ τους. Στο στάδιο αυτό, η πυκνότητα μπορεί να κυμαίνεται από 50 έως 60%, και ο βαθμός πυροσυσσωμάτωσης παρουσιάζει αυξομειώσεις από σημείο σε σημείο. Το επόμενο, ενδιάμεσο στάδιο, περιλαμβάνει τη μεγέθυνση των λαιμών και την ανάπτυξη δομής με διασυνδεδεμένους πόρους και συνεχές στερεό. Συγκριτικά με το προηγούμενο στάδιο, ο ρυθμός πυροσυσσωμάτωσης είναι μειωμένος και γίνεται συγκέντρωση των πόρων στα όρια

των κόκκων. Στο τελικό στάδιο πραγματοποιείται πλήρης απομόνωση των πόρων και καταστρέφονται οι δίοδοι μεταξύ τους. Η πυκνότητα πλησιάζει το 70 έως 92% της θεωρητικής. Κατά το στάδιο αυτό παρουσιάζεται αύξηση στο μέγεθος των κρυσταλλιτών και οι πόροι αποκτούν σφαιρικό σχήμα και περιορίζονται σε απομονωμένες φυσαλίδες εντός της μάζας του στερεού. Σε όλα τα στάδια της πυροσυσσωμάτωσης παρατηρείται συρρίκνωση του αντικειμένου [1].



Εικόνα 1. Στάδια Πυροσυσσωμάτωσης

Η πυροσυσσωμάτωση καθίσταται δυνατή λόγω της ταπείνωσης της ελεύθερης ενθαλπίας, η οποία οφείλεται στην ελάττωση της επιφάνειας των τεμαχιδίων και της επιφανειακής ενέργειας. Τα σωματίδια του υλικού που δεν έχουν πυροσυσσωματωθεί παρουσιάζουν υψηλή επιφανειακή ενέργεια και κατά συνέπεια υπάρχει τάση για την ταπείνωσή της, η οποία επιτυγχάνεται με την κίνηση των ατόμων που καταλήγει στη συμπύκνωση των τεμαχιδίων μεταξύ τους. Συμπεραίνουμε, λοιπόν πως η μείωση της επιφανειακής ενέργειας επιτυγχάνεται με τη μείωση της συνολικής ελεύθερης επιφάνειας. Κατά συνέπεια, τα σωματίδια μικρότερου μεγέθους πυροσυσσωματώνονται ταχύτερα και έχουν περισσότερη ενέργεια [1].

Το φαινόμενο της πυροσυσσωμάτωσης είναι αρκετά περίπλοκο και για το λόγο αυτό εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως:

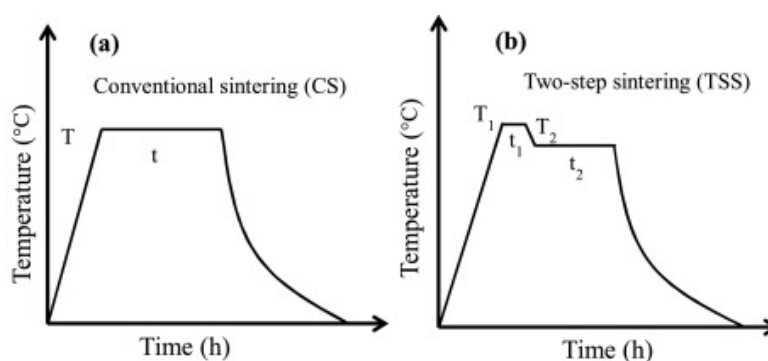
- Τις ενώσεις που προστέθηκαν κατά την προετοιμασία
- Την ποιότητα της πρώτης ύλης
- Την πυκνότητα και τη μέθοδο μορφοποίησης του κεραμικού αντικειμένου
- Τη θερμοκρασία και τον κύκλο έψησης
- Την πίεση
- Το περιβάλλον έψησης

Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι με τις οποίες μπορεί να πραγματοποιηθεί η πυροσυσσωμάτωση. Η επιλογή μεθόδου εξαρτάται από τον απαιτούμενο εξοπλισμό, το παραγόμενο προϊόν και το κόστος. Οι τεχνικές που μπορούν να εφαρμοστούν είναι οι εξής:

- Απλή πυροσυσσωμάτωση
- Πυροσυσσωμάτωση υπό πίεση (Hot Pressing)
- Πυροσυσσωμάτωση υπό ισοστατική πίεση (Hot Isostatic Pressing/HIP)
- Χημική Σύνδεση (Reaction Bonding)

#### *Πυροσυσσωμάτωση Δύο Σταδίων (Two Step Sintering)*

Σκοπός της πυροσυσσωμάτωσης, είναι ο περιορισμός ή η εξάλειψη του πορώδους. Κατά την παραγωγή ενός κεραμικού αντικειμένου με συγκεκριμένες ιδιότητες, είναι απαραίτητη η ταυτοποίηση της κατάλληλης μικροδομής και στη συνέχεια ο σχεδιασμός κατάλληλων διεργασιών για την επίτευξή της. Στην παραγωγή υλικών που απαιτούν υψηλή πυκνότητα και μικρό μέγεθος κόκκων, εφαρμόζεται η Πυροσυσσωμάτωση Δύο Σταδίων. Κατά τη διεργασία αυτή, αρχικά γίνεται θέρμανση του υλικού σε μία υψηλότερη θερμοκρασία, με σκοπό την αύξηση της πυκνότητας και τον περιορισμό του πορώδους σε ποσοστό 70%. Στη συνέχεια ακολουθεί, απότομη μείωση της θερμοκρασίας πυροσυσσωμάτωσης, ώστε να περιοριστεί η ανάπτυξη του μεγέθους των κόκκων [6, 7, 8].



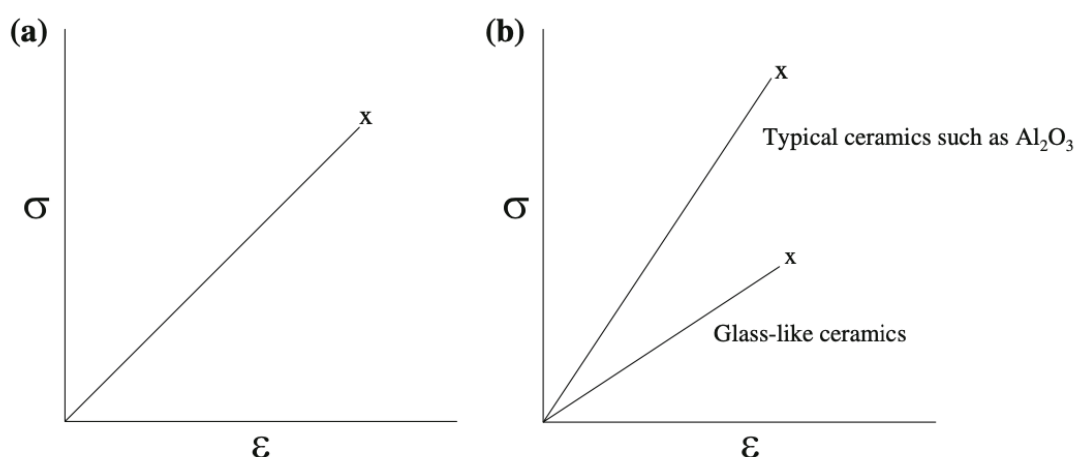
Εικόνα 2. Πυροσυσσωμάτωση Δύο Σταδίων [9]

## 1.3 Μηχανικές Ιδιότητες

### 1.3.1 Τάση - Παραμόρφωση

Τα κεραμικά υλικά είναι ψαθυρά και διαθέτουν μεγάλο μέτρο ελαστικότητας. Είναι, δηλαδή, δύσκαμπτα υλικά που διατηρούν το μέγεθος και το σχήμα τους ακόμα και υπό την επιβολή ισχυρού φορτίου. Κατά συνέπεια, δεν παρουσιάζουν περιοχή πλαστικής παραμόρφωσης στο διάγραμμα τάσης – παραμόρφωσης που προκύπτει από τη δοκιμή εφελκυσμού. Επειδή η εφελκυστική αντοχή των κεραμικών υλικών είναι μικρή, δεν χρησιμοποιούνται συχνά δοκιμές εφελκυσμού για τον χαρακτηρισμό τους [1, 10].

Ένας ακόμα λόγος για τον οποίο τα κεραμικά παρουσιάζουν ψαθυρότητα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι οι ισχυροί ομοιοπολικό δεσμοί που υπάρχουν σε αυτά, καθώς και η έλλειψη ενός ικανοποιητικού αριθμού ανεξάρτητων συστημάτων ολίσθησης για την κίνηση διαταραχών, όπως στα μέταλλα, ώστε να υπάρχει πλαστικότητα στο υλικό. Με την αύξηση της θερμοκρασίας, μερικά οξείδια μπορεί να παρουσιάσουν ολκιμότητα. Η ευκολία κίνησης των διαταραχών στο κρυσταλλικό πλέγμα είναι καθοριστική για τις μηχανικές ιδιότητες καθώς επηρεάζει την αντοχή σε εφελκυσμό και τη σκληρότητα. Οι ισχυροί ομοιοπολικό και ιοντικοί δεσμοί των κεραμικών υλικών εμποδίζουν την κίνηση των διαταραχών στο πλέγμα [1, 10].



Γράφημα 2. Τυπικό διάγραμμα δοκιμής εφελκυσμού ενός κεραμικού υλικού (α) μόνο ελαστική παραμόρφωση (β) τυπικό κεραμικό όπως  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και γυαλί [10]

Στο παραπάνω σχήμα φαίνεται ένα τυπικό διάγραμμα δοκιμής εφελκυσμού ψαθυρών κεραμικών και ένα διάγραμμα τάσης παραμόρφωσης στο οποίο



παρουσιάζεται η δοκιμή εφελκυσμού ενός κεραμικού αντίστοιχου της αλούμινας σε σύγκριση με ένα υαλώδες κεραμικό. Η θραύση των κεραμικών οφείλεται σε αναπόφευκτες μικροσκοπικές μικρορωγμές στη δομή του υλικού. Κατά συνέπεια, όταν ασκείται δύναμη κάθετη στη διεύθυνση των μικρορωγμών, η θραύση προκαλείται από τη διάδοση και τη συνένωσή τους [10].

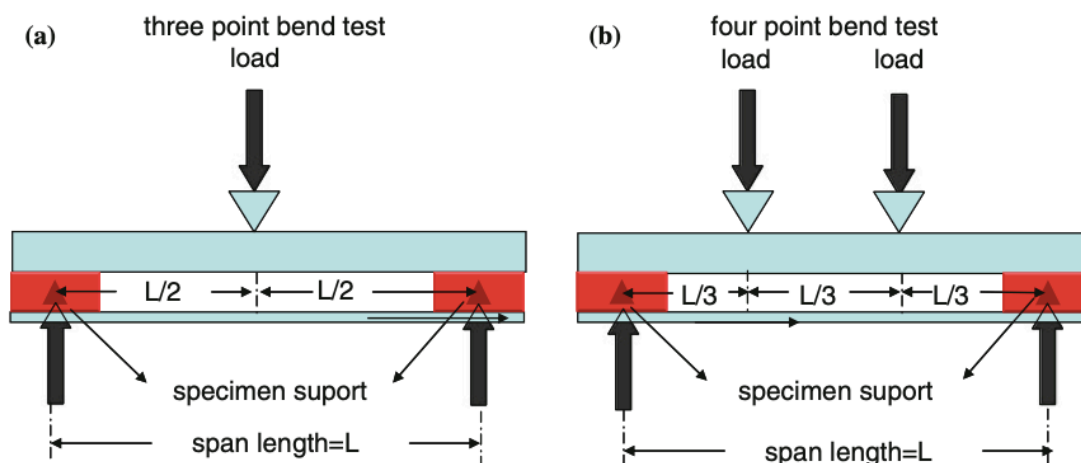
### 1.3.2 Αντοχή σε κάμψη

Στα κεραμικά υλικά η δοκιμή εφελκυσμού δεν ενδείκνυται για τον υπολογισμό του ορίου αντοχής σε θραύση και του μέτρου ελαστικότητας. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι τοπικές συγκεντρώσεις τάσεων δεν μπορούν να εκτονωθούν με τοπική πλαστική παραμόρφωση, καθώς τα κεραμικά υλικά είναι ψαθυρά. Συνεπώς καθίσταται εύκολη η παραμόρφωση κάμψης με το παραμικρό έκκεντρο φορτίο, που οδηγεί το δοκίμιο σε αστοχία η οποία δεν οφείλεται μόνο στη φόρτιση εφελκυσμού [1].

Η ανάγκη για τον υπολογισμό του ορίου αντοχής σε θραύση και του μέτρου ελαστικότητας παραμένει, και για τον λόγο αυτό χρησιμοποιούμε τη δοκιμή αντοχής σε κάμψη (3 ή 4 σημείων) [1, 10].

Για τη δοκιμή της αντοχής σε κάμψη 3 σημείων, μια ράβδος του κεραμικού υλικού στηρίζεται σε δύο σημεία κοντά στα άκρα της, και παράλληλα εφαρμόζεται ένα φορτίο στο κέντρο της, μέχρι να γίνει θραύση, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.3. Με τη διάταξη αυτή, η επάνω επιφάνεια του δοκιμίου υφίσταται θλίψη ενώ η κάτω υφίσταται εφελκυσμό. Επειδή η αντοχή των κεραμικών σε εφελκυσμό είναι πολύ μικρότερη από την αντοχή σε θλίψη, ο μηχανισμός αστοχίας είναι εφελκυστικός και η θραύση θα ξεκινήσει από την κάτω επιφάνεια. Συνεπώς, το μέτρο αντοχής σε κάμψη είναι ανάλογο του μέτρου ελαστικότητας σε εφελκυσμό [1, 10].

Επειδή η μία πλευρά του δοκιμίου υπόκειται σε εφελκυστικές τάσεις και η άλλη σε θλιπτικές, το σημαντικότερο μειονέκτημα της δοκιμής σε κάμψη είναι η ανομοιομορφία των τάσεων. Επιπλέον, λόγω της διάταξης που εφαρμόζεται για τη δοκιμή, ένα μικρό τμήμα του δοκιμίου εκτίθεται σε υψηλές εφελκυστικές τάσεις, με αποτέλεσμα τη διαβάθμιση των τάσεων [1].



Γράφημα 3. Δοκιμή αντοχής σε κάμψη (α) τριών σημείων (β) τεσσάρων σημείων [10]

Σημαντικό πλεονέκτημα της δοκιμής αντοχής σε κάμψη αποτελεί η απλή γεωμετρία και το μικρό μέγεθος των δοκιμίων που χρησιμοποιούνται, όπως και ο απλός σχεδιασμός των απαραίτητων εξαρτημάτων, αλλά και τη δυνατότητα εκτέλεσής της σε πληθώρα μηχανών. Υπάρχει, επίσης, ευκολία στην προσαρμογή της μεθόδου για δοκιμές σε υψηλές θερμοκρασίες. Η δοκιμή της αντοχής σε κάμψη, παρέχει τη δυνατότητα απευθείας μέτρησης του βέλους κάμψης και πληροφορίες για τις ιδιότητες ερπυσμού και κυκλικής κόπωσης [1].

Μια βελτιωμένη εκδοχή της δοκιμής αντοχής σε κάμψη 3 σημείων, είναι η δοκιμή 4 σημείων, που παρέχει μια αρκετά μεγάλη περιοχή ανάμεσα στα σημεία που εφαρμόζεται φορτίο, γεγονός που βοηθά την ομοιόμορφη κατανομή των τάσεων [1].

### 1.3.3 Δυσθραυστότητα

Ως δυσθραυστότητα ορίζεται η ικανότητα του υλικού να αντιστέκεται στη βίαιη διάδοση των ρωγμών διαμέσου της μάζας του, δηλαδή η αντοχή στη θραύση παρουσία ρωγμής. Συνεπώς μπορεί να αποτελέσει μέτρο της ενέργειας που μπορεί να απορροφήσει το υλικό πριν τη θραύση. Για τα υλικά που υπόκεινται σε μηχανικές και θερμικές καταπονήσεις, η δυσθραυστότητα έχει κρίσιμη σημασία [1].

Σύμφωνα με τη θεωρία του Griffith, η θραύση του υλικού οφείλεται σε συγκέντρωση τάσεων στα άκρα μικροσκοπικών ρωγμών με αποτέλεσμα την επέκταση των ρωγμών η οποία οδηγεί στην αστοχία του υλικού. Κατά συνέπεια, το υλικό

αστοχεί, αν η μέγιστη εφελκυστική τάση μίας ρωγμής με επικίνδυνο προσανατολισμό υπερβεί μια κρίσιμη τιμή, χαρακτηριστική για κάθε υλικό [1].

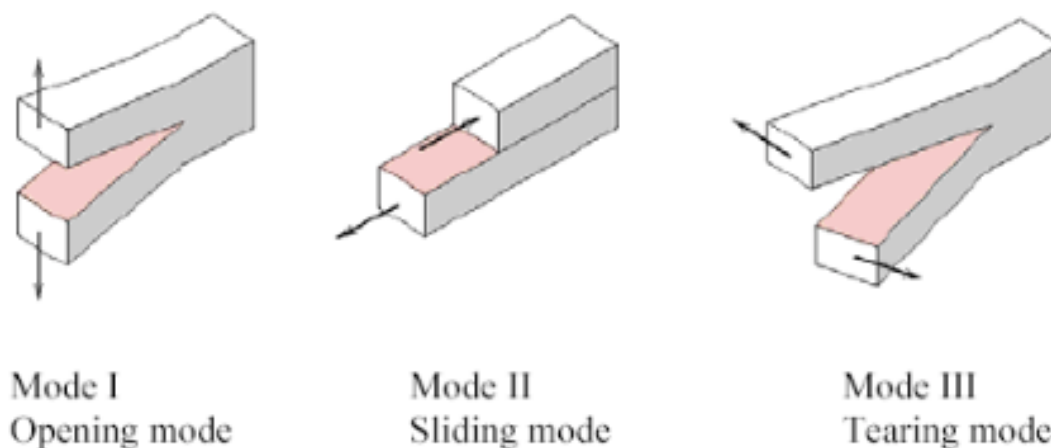
Από τις αρχές της θραυστομηχανικής, προκύπτει μια σχέση που συνδέει την κρίσιμη τάση για τη διάδοση της ρωγμής ( $\sigma_c$ ) με το μήκος της ρωγμής ( $a$ ) [11]:

$$K_c = Y\sigma_c\sqrt{\pi a} \quad (1.1)$$

Το  $Y$  είναι μία αδιάστατη παράμετρος που εξαρτάται από τις διασπάσεις και τη γεωμετρία της ρωγμής και του δοκιμίου αλλά και τον τρόπο με τον οποίο ασκείται το φορτίο. Οι τιμές του  $Y$  κυμαίνονται κοντά στη μονάδα [1, 11].

Η τιμή του  $K_c$  εξαρτάται από το πάχος του δοκιμίου, όταν αυτό είναι σχετικά λεπτό. Σε αντίθετη περίπτωση, το  $K_c$  είναι ανεξάρτητο του πάχους του δοκιμίου επειδή είναι πολύ μεγαλύτερο συγκριτικά με το μέγεθος της ρωγμής. Όταν συμβαίνει αυτό, ισχύει η συνθήκη επίπεδης παραμόρφωσης, δηλαδή δεν υφίσταται συνιστώσα της παραμόρφωσης σε διεύθυνση κάθετη στις δύο επιφάνειες της διαμπερούς ρωγμής [11].

Υπάρχουν τρεις τύποι μετατόπισης των επιφανειών της ρωγμής, και φαίνονται στο παρακάτω σχήμα:



Εικόνα 3. Τύποι Μετατόπισης των Επιφανειών μιας Ρωγμής

- Τύπος I: Ο ανοιχτός τύπος ή τύπος διάνοιξης ή εφελκυστικός τύπος, που είναι συμμετρικός ως προς τα επίπεδα  $xOy$  και  $xOz$ .
- Τύπος II: Ο τύπος ολίσθησης των χειλέων της ρωγμής που είναι συμμετρικός ως προς το επίπεδο  $xOy$  και αντισυμμετρικός ως προς το  $xOz$ .
- Τύπος III: Ο αποσχιστικός τύπος ή τύπος «ψαλιδισμός» ή αντεπίπεδης ολίσθησης των χειλέων της ρωγμής που είναι αντισυμμετρικός ως προς το  $xOz$ .

Για τα κεραμικά υλικά χρησιμοποιείτε ο τύπος I [1, 11]. Η δυσθραυστότητα σε κατάσταση επίπεδης παραμόρφωσης  $K_{IC}$  που αντιστοιχεί σε μετατόπιση ρωγμής τύπου I, ορίζεται ως [11]:

$$K_{IC} = Y\sigma_c\sqrt{\pi a} \quad (1.2)$$

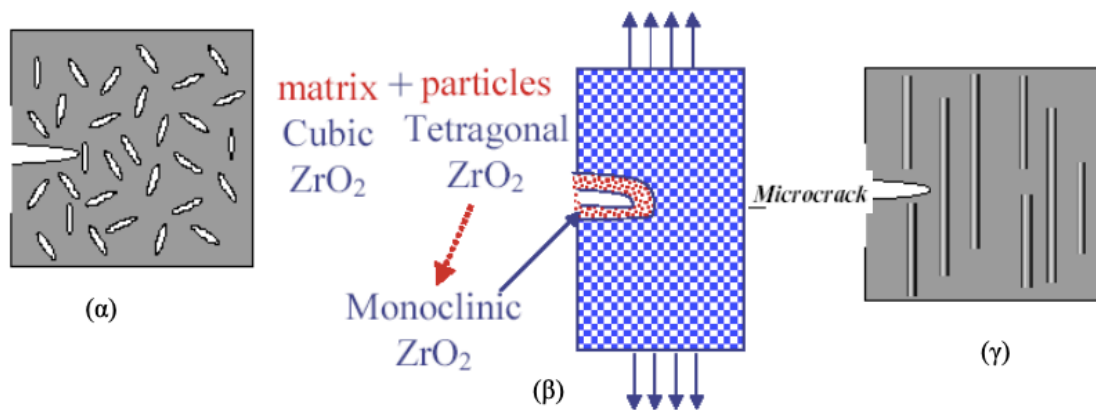
Η δυσθραυστότητα  $K_{IC}$  αποτελεί χαρακτηριστική και θεμελιώδη ιδιότητα του υλικού και εξαρτάται από παράγοντες όπως η θερμοκρασία, ο ρυθμός παραμόρφωσης και η μικροδομή. Η τιμή της  $K_{IC}$  μειώνεται με την αύξηση του ρυθμού παραμόρφωσης και τη μείωση της θερμοκρασίας [11].

Για τη μέτρηση της δυσθραυστότητας έχουν διαμορφωθεί διάφορες μέθοδοι (πχ. Charpy, Itzy). Η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου εξαρτάται από τις πληροφορίες που επιθυμούμε να λάβουμε [1, 11]. Κατά τις δοκιμές δυσθραυστότητας συνήθως ακολουθούνται τα παρακάτω βήματα:

1. Δημιουργία επιφανειακής ρωγμής και μέτρηση του μήκους ( $a$ ) της
2. Φόρτιση μέχρι τη θραύση και υπολογισμός της τάσης θραύσης ( $\epsilon$ )
3. Υπολογισμός της  $K_{IC}$  με τη σχέση (1.2), όπου  $Y=1,13$

Για την ενίσχυση της δυσθραυστότητας των κεραμικών υλικών χρησιμοποιούνται διάφοροι τρόποι, που βασίζονται στην αύξηση της ενέργειας που απαιτείται για τη διάδοση μίας ρωγμής. Επειδή τα κεραμικά δεν εμφανίζουν πλαστική παραμόρφωση, η διάδοση των ρωγμών στη μάζα του αντικειμένου καθίσταται εύκολη και η παραμικρή ατέλεια μπορεί να προκαλέσει θραύση. Για το λόγο αυτό, καθίσταται απαραίτητη η ύπαρξη μηχανισμών αντίστασης στη διάδοση της ρωγμής. Οι μηχανισμοί αυτοί βασίζονται στην εισαγωγή εμποδίων στην κατεύθυνση της διάδοσης προκειμένου να την αποτρέψουν. Οι τρεις μηχανισμοί που εφαρμόζονται με επιτυχία είναι οι παρακάτω [1]:

- Ενίσχυση με εισαγωγή μικρορωγμών (microcrack toughening)
- Ενίσχυση με μετασχηματισμό (transformation toughening)
- Ενίσχυση με ίνες (fiber toughening)



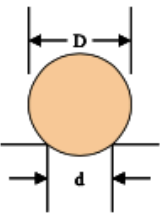
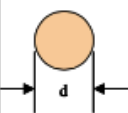
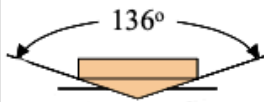
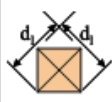
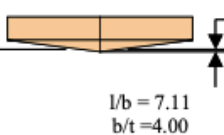
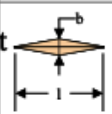
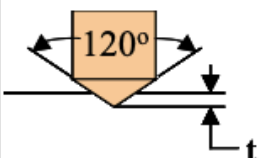
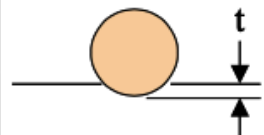


Εικόνα 4. Τρόποι ενίσχυσης δυσθραυστότητας: α) εισαγωγή μικρορωγμών, β) μέσω μετασχηματισμού και γ) με ίνες [1]

#### 1.3.4 Σκληρότητα

Η αντίσταση του υλικού σε τοπική πλαστική παραμόρφωση από άλλο σώμα ονομάζεται σκληρότητα. Ένα σκληρό υλικό παρουσιάζει μεγάλη αντίσταση στη χάραξη, την τριβή, τη διείσδυση και τη φθορά [1].

Για τον προσδιορισμό της σκληρότητας ενός υλικού έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι, που βασίζονται στη διείσδυση ενός σώματος (διεισδυτής) από καθορισμένο υλικό (χάλυβα, διαμάντι, καρβίδιο του βολφραμίου) και με καθορισμένο σχήμα, στη μάζα του υλικού, υπό την επίδραση σταθερού φορτίου. Μετά την αφαίρεση του φορτίου, η σκληρότητα του υλικού υπολογίζεται από το εμβαδό ή το βάθος του ίχνους που άφησε ο διεισδυτής στην επιφάνεια του σώματος. Οι τιμές της σκληρότητας αναφέρονται με το όνομα της μεθόδου που χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρησή της, το φορτίο και το χρόνο επιβολής. Οι τέσσερις επικρατέστερες μέθοδοι για τη μέτρηση της σκληρότητας είναι οι Brinell, Vickers, Knoop και Rockwell και παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα [1].

Πίνακας 2. Δοκιμές σκληρότητας [1]

Δοκιμή	Τύπος διεισδυτή	Σχήμα του ίχνους μετά τη διείσδυση			Σχέση για την τιμή της σκληρότητας
		Πλάγια όψη	Κάτοψη	Φορτίο	
Brinell	Σφαίρα 10 mm από χάλυβα ή WC			P	$BHN = \frac{2P}{\pi D[(D - \sqrt{D^2 - d^2})]}$
Vickers	Πυραμίδα από διαμάντι			P	$VHN = \frac{1.72P}{d_i^2}$
Knoop	Πυραμίδα από διαμάντι			P	$KHN = \frac{14.2P}{l^2}$
Rokwell	A, C, D: Κώνος από διαμάντι B, F, G: Χαλύβδινη σφαίρα 1/16 in E: Χαλύβδινη σφαίρα 1/16 in	 	 	60 kg 150 kg 100 kg  100 kg 60 kg 150 kg 100 kg	$R_A =$ $R_C =$ 100-500 $R_D =$  $R_B =$ $R_F =$ 130-500 $R_G =$ $R_E =$

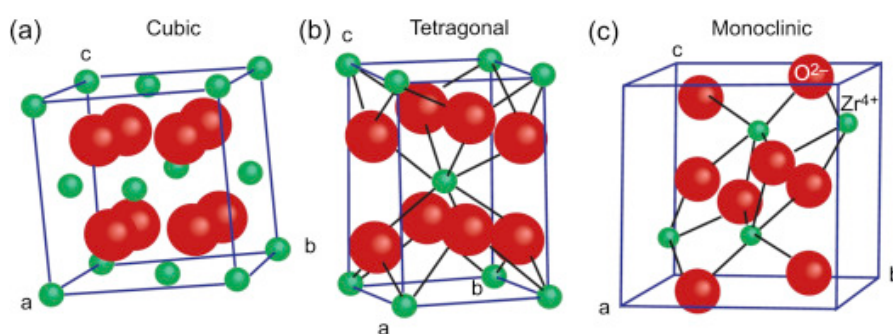
Υπάρχει συσχέτιση του μεγέθους των κόκκων του υλικού με την τελική σκληρότητα του αντικειμένου. Σε έρευνα που μελετήθηκε η επίδραση της κοκκομετρίας τετραγωνικής ζirkονίας σταθεροποιημένης με υτρία (TZ-3YB) και νανοζirkονίας (B261) αποδείχτηκε ότι η σκληρότητα μειώνεται γραμμικά με την αύξηση του μεγέθους των κόκκων σύμφωνα με τη σχέση 1.3. Στο πείραμα που διενεργήθηκε η σκληρότητα της ζirkονίας TZ-3YB μειώθηκε με την αύξηση του μεγέθους των κόκκων από 12,6 GPa όταν το μέγεθος των κόκκων ήταν 0,19 μm στα 10,9 GPa όταν το μέγεθος των κόκκων ήταν 1,79 μm [12].

$$H_V = H_0 + kd^{-1} \quad (1.3)$$

## 2. Ζirkονία

Η ζirkονία ή οξείδιο του ζirkονίου ανακαλύφθηκε το 1789 από τον Γερμανό χημικό Martin Heinrich Klaproth [13]. Το ζirkόνιο, το οποίο είναι σκληρό μέταλλο, ανήκει στα στοιχεία μετάπτωσης του περιοδικού πίνακα και έχει ατομικό αριθμό 40. Το ζirkόνιο απαντάται στη φύση με τη μορφή των ορυκτών ζirkόν και μπαντελεΐτη [1, 13]. Το ζirkόν ( $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ ) υπάρχει σε μεγάλες ποσότητες στην Αυστραλία, τη Νότια Αφρική και τις ΗΠΑ. Στο ορυκτό ζirkόν περιέχονται ίχνη  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  και μικροποσότητες ουρανίου και θορίου στα οποία οφείλεται η ύπαρξη ραδιενέργειας, εντός των επιτρεπτών από τη νομοθεσία ορίων. Όσον αφορά στον μπαντελεΐτη ( $\text{ZrO}_2$ ), τον οποίο συναντάμε στη Νότια Αφρική, η χρήση του δεν είναι ασφαλής λόγω της ύπαρξης ραδιενέργειας που υπερβαίνει τα επιτρεπτά όρια [1].

Η ζirkονία είναι πολυκρυσταλλικό κεραμικό και ανάλογα με τις συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, παρουσιάζει τρεις κρυσταλλογραφικές φάσεις, τη μονοκλινή, την τετραγωνική και την κυβική. Η καθαρή ζirkονία με μονοκλινή δομή είναι σταθερή σε θερμοκρασία δωματίου έως τους  $1170^\circ\text{C}$ . Στους  $1170^\circ\text{C}$  πραγματοποιείται μετασχηματισμός από μονοκλινή σε τετραγωνική, ο οποίος συνοδεύεται από μείωση του όγκου περίπου 4 με 5%. Ο όγκος υφίσταται περαιτέρω ελάττωση όταν η θερμοκρασία ξεπεράσει τον  $2370^\circ\text{C}$  και λαμβάνει χώρα ο μετασχηματισμός από τετραγωνική σε κυβική φάση. Το σημείο τήξης της ζirkονίας βρίσκεται στους  $2680^\circ\text{C}$  [13, 14, 15].



Εικόνα 5. Κρυσταλλογραφικές Φάσεις Ζirkονίας

Ανάλογα με την εφαρμογή και τις επιθυμητές ιδιότητες του κεραμικού, κρίνεται απαραίτητη η διαφοροποίηση της κρυσταλλικής δομής της ζirkονίας από μονοκλινή και η προσθήκη μετασταθών φάσεων, όπως η τετραγωνική. Για το λόγο αυτό, γίνεται σταθεροποίηση της ζirkονίας με την προσθήκη μικρού ποσοστού μεταλλικών οξειδίων

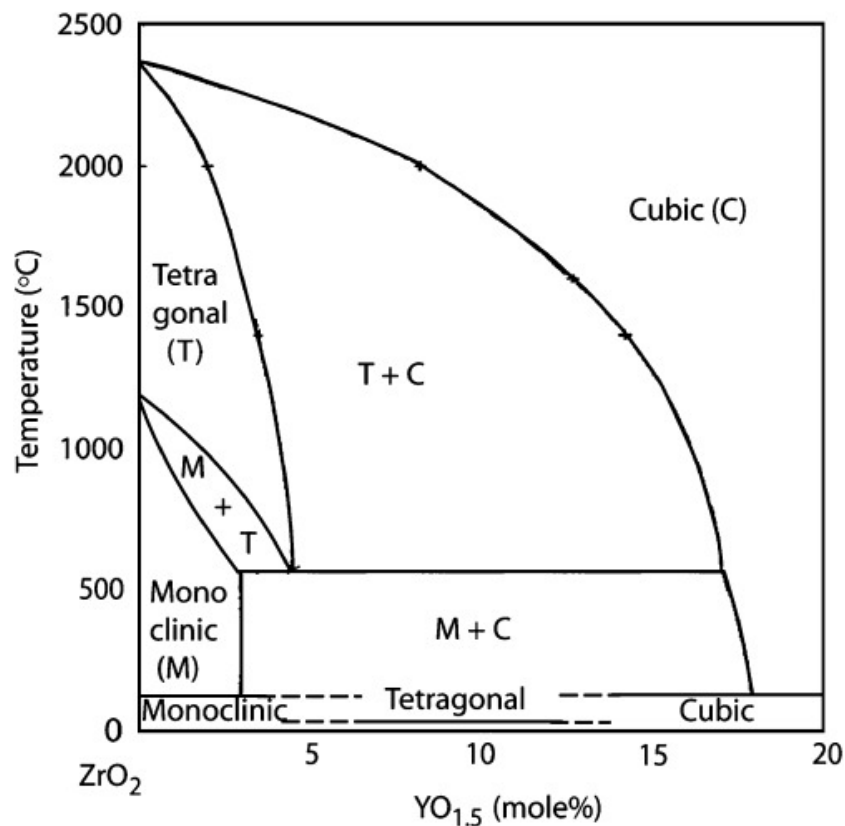
όπως ύττρια ( $Y_2O_3$ ), μαγνησία ( $MgO$ ), οξείδιο του ασβεστίου ( $CaO$ ), και οξείδιο του δημητρίου ( $CeO_2$ ). Στον τομέα της βιοϊατρικής και της οδοντιατρικής οι επικρατέστεροι τύποι ζirkονίας που χρησιμοποιούνται είναι οι παρακάτω [13]:

- Τετραγωνική πολυκρυσταλλική ζirkονία σταθεροποιημένη με ύττρια (Yttria Stabilized Tetragonal Zirconia)
- Μερικώς σταθεροποιημένη ζirkονία με πρόσμιξη μαγνησίου (Magnesium Doped Zirconia)
- Αλούμινα σκληρυμένη με ζirkονία (Zirconia Toughened Alumina)

## 2.1 Μετασχηματισμοί Φάσεων

Όπως αναφέρθηκε νωρίτερα, οι μετασχηματισμοί των κρυσταλλογραφικών φάσεων της ζirkονίας συνοδεύονται από μεταβολή του όγκου και έχουν ύψιστη σημασία για τις κατεργασίες που θα υποστεί το κεραμικό, καθώς καθορίζουν τις ιδιότητές του. Ο μετασχηματισμός από τετραγωνική σε μονοκλινή ( $t \rightarrow m$ ) στην καθαρή ζirkονία μετά την ψύξη είναι αναστρέψιμος, θερμικός μαρτενσιτικός μετασχηματισμός και μεταβάλλει σημαντικά τον όγκο του κεραμικού. Το γεγονός αυτό μπορεί να οδηγήσει στη θραύση του κεραμικού κατά την απόψυξή του λόγω της δημιουργίας τάσεων. Για τον λόγο αυτό είναι σημαντική η διατήρηση της τετραγωνικής φάσης μετά τη θερμική κατεργασία η οποία θα βρίσκεται σε μετασταθή κατάσταση. Αυτό καθίσταται δυνατό επειδή ο μαρτενσιτικός μετασχηματισμός πραγματοποιείται σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες, χωρίς διάχυση, με οργανωμένες μεταβολές στο πλέγμα, προκαλώντας την παραμόρφωση του σχήματος και αλλαγές στον όγκο. Συνεπώς, με την προσθήκη υλικών όπως  $Y_2O_3$ ,  $MgO$  κ.α. η διατήρηση μετασταθούς τετραγωνικής δομής στη θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι εφικτή υπό την προϋπόθεση ότι το μέγεθος των κρυστάλλων του υλικού είναι κάτω από μια κρίσιμη τιμή [14, 15, 16].

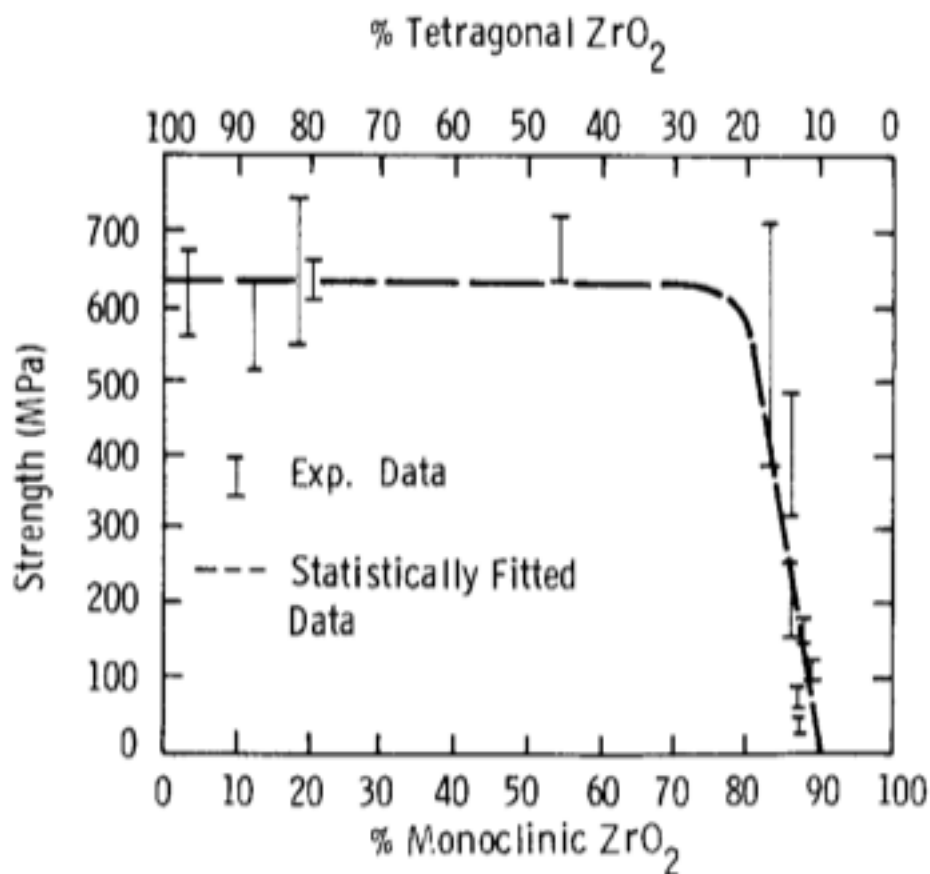




Γράφημα 4. Διάγραμμα Φάσεων ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### 2.1.1 Σταθεροποίηση με Ύττρια

Η σταθεροποίηση της ζirkονίας με ύττρια (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) αποτελεί συχνό φαινόμενο. Για την πλήρη σταθεροποίηση της τετραγωνικής φάσης απαιτείται μοριακή αναλογία ζirkονίας-ύττριας 0,92:0,08, ενώ για τη μερική σταθεροποίηση της, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένα ποσοστό της τάξης του 2-5%, το οποίο εξαρτάται από την κοκκομετρία [16]. Ακόμα και με την προσθήκη μικρού ποσοστού σταθεροποιητή, μπορεί να επιτευχθεί έως και 98% διατήρηση της μετασταθούς τετραγωνικής φάσης στη ζirkονία μετά την πυροσυσσωμάτωση. Η σταθεροποίηση της τετραγωνικής φάσης καθίσταται δυνατή για μεγέθη κόκκων μικρότερα από περίπου 1 μm [16, 17, 18]. Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνεται η αντοχή του υλικού σε συνάρτηση με το ποσοστό της μονοκλινούς φάσης [17].



Γράφημα 5. Διάγραμμα αντοχής σε συνάρτηση με το ποσοστό της μονοκλινούς και της τετραγωνικής φάσης [17]

Από το παραπάνω διάγραμμα συμπεραίνουμε ότι η παρουσία της τετραγωνικής φάσης συμβάλλει στην υψηλή μηχανική αντοχή του υλικού [17].

### 2.1.2 Επίδραση Προσθήκης Βιοπολυμερών

Όπως αναφέρθηκε νωρίτερα, για την επίτευξη της τετραγωνικής δομής στη ζirkονία μετά την έψηση, είναι πολύ σημαντική η διατήρηση του μεγέθους των κόκκων σε τιμές μικρότερες από ένα κρίσιμο μέγεθος. Για τον λόγο αυτό γίνεται προσθήκη βιοπολυμερών, όπως η υδροξυπροπυλική κυτταρίνη (HPC), η φρουκτόζη και η γλυκόζη κατά τη σύνθεση της κεραμικής κόνεως. Η παρουσία των βιοπολυμερών, προσδίδει στα σωματίδια ομοιόμορφο σφαιρικό σχήμα και μέγεθος, καθώς επίσης συνεισφέρει στη μείωση του μεγέθους των κρυσταλλιτών σε μεγέθη μικρότερα από 30nm κατά την παρασκευή τους με τεχνικές όπως η sol-gel. Επιπλέον, τα βιοπολυμερή αποτρέπουν τη δημιουργία συσσωματωμάτων και μειώνουν τα κενά οξυγόνου (oxygen

vacancies) στο κρυσταλλικό πλέγμα. Εξαιτίας του νανομεγέθους που επιτυγχάνεται με την προσθήκη βιοπολυμερών, αποτρέπεται ο μετασχηματισμός της τετραγωνικής φάσης σε μονοκλινή (t->m) σε υψηλές θερμοκρασίες [17, 18, 19, 20, 21].

## 2.2 Σύνθεση Νανοζirkονίας

Για τη σύνθεση ζirkονίας υψηλής καθαρότητας και με μέγεθος κόκκων στη νανοκλίμακα, χρησιμοποιούνται υγρές χημικές μέθοδοι. Οι κυριότερες μέθοδοι που εφαρμόζονται είναι η μέθοδος sol-gel (Υδρόλυση-Ζελατινοποίηση) και η μέθοδος της συγκαταβύθισης [1].

### 2.2.1 Μέθοδος της Συγκαταβύθισης

Η μέθοδος αυτή βασίζεται στη συγκαταβύθιση (coprecipitation) του παραγόμενου προϊόντος από ένα διάλυμα, που περιέχει διαλυμένα μεταλλικά άλατα ή σύμπλοκα. Η συγκαταβύθιση, προκύπτει από κάποια χημική αλλαγή που υφίσταται το διάλυμα, όπως η σταδιακή αλλαγή του pH ή η υδρόλυση αλκοξειδίων για την καταβύθιση ένυδρων οξειδίων [22]. Η μέθοδος αυτή επιλέγεται επειδή είναι οικονομική, αποτελεσματική, αποτελείται από μικρό αριθμό σταδίων και δεν απαιτεί ιδιαίτερα εξειδικευμένο εξοπλισμό. Ιδιαίτερα σημαντική είναι η επίδραση του pH, αφού επηρεάζει το μέγεθος των σωματιδίων, την τάση τους για συσσωμάτωση και τη διασπορά τους. Η συγκαταβύθιση, προτιμάται για τη σύνθεση μεταλλικών οξειδίων, κυρίως μετάλλων των οποίων το υδροξείδιο καταβυθίζεται σε αλκαλικό pH [23, 24].

Κατά τη διεργασία αυτή, υδατοδιαλυτά άλατα αντιδρούν ώστε να προκύψει τουλάχιστον ένα αδιάλυτο άλας, το οποίο θα καταβυθιστεί. Η σημαντικότερη παράμετρος για να πραγματοποιηθεί η συγκαταβύθιση, είναι η διαλυτότητα της καταβυθιζόμενης ένωσης, αφού για την απομάκρυνσή της από την υγρή φάση, το διάλυμα πρέπει να είναι υπέρκορο [24]. Για τη μεταβολή της διαλυτότητας είναι απαραίτητη κάποια χημική αλλαγή στο διάλυμα, όπως η σταδιακή αλλαγή του pH [22].

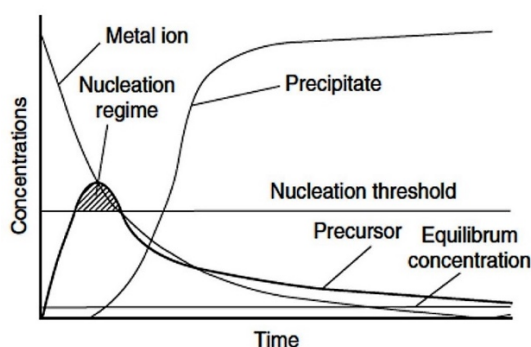
Ο μηχανισμός σύνθεσης των νανοςωματιδίων αποτελείται από τρία στάδια:

1. Πυρήνωση (Nucleation)
2. Ανάπτυξη (Growth)
3. Συσσωμάτωση (Agglomeration)

Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα στην υγρή φάση, μπορεί να είναι οξειδοαναγωγική ή αντίδραση οξέος-βάσης και εξαιτίας της κρυστάλλωσης, τα σωματίδια που σχηματίζονται βρίσκονται σε στερεά φάση. Το πρώτο στάδιο έχει άμεση συσχέτιση με την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης, καθώς όσο χαμηλότερη είναι η ενέργεια ενεργοποίησης, τόσο μεγαλύτερη είναι η ταχύτητα της αντίδρασης [24].

Μετά το πέρας της αντίδρασης, τα σωματίδια σχηματίζονται στην υγρή φάση. Όταν ξεπεράσουν μία κρίσιμη ακτίνα, δημιουργούν πυρήνες και η υγρή φάση μετατρέπεται σε στερεή. Με το σχηματισμό των στερεών σωματιδίων, δημιουργείται μια νέα διεπιφάνεια στερεού-υγρού, όπου η ενέργεια της ειδικής επιφάνειας είναι ανάλογη με το τετράγωνο της ακτίνας. Όταν η διαλυτότητα του προϊόντος είναι μικρή, η πυρήνωση είναι το ταχύτερο στάδιο και στην περίπτωση αυτή ο ρυθμός ανάπτυξης εξαρτάται από το ρυθμό της αντίδρασης. Κατά το στάδιο της ανάπτυξης, τα σωματίδια δημιουργούνται αφού η αντίδραση εξαπλωθεί από την κύρια φάση στην επιφάνεια των πυρήνων. Συνεπώς, ο ρυθμός της ανάπτυξης εξαρτάται είτε από το ρυθμό της αντίδρασης, είτε από τη διάχυση των ατόμων από την κύρια φάση, στην επιφάνεια των πυρήνων [24].

Το τελικό στάδιο της διεργασίας, είναι η συσσωμάτωση, όπου τα μικρά σωματίδια μετατρέπονται σε μεγαλύτερα, λόγω της ωρίμανσης Oswald και της μείωσης της διεπιφάνειας στερεού-υγρού, που μειώνει την ενέργεια του συστήματος [24].



Γράφημα 6. Απλοποιημένο γράφημα για το σχηματισμό στερεών σωματιδίων από διάλυμα

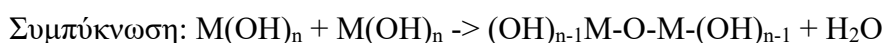
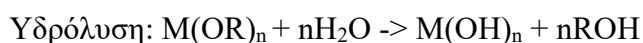
### 2.2.2 Sol-Gel

Η μέθοδος της Υδρόλυσης-Ζελατινοποίησης (SOLution-GElation) είναι μία υγρή χημική μέθοδος που χρησιμοποιείται ευρέως στην έρευνα των υλικών που

σχετίζεται με επιστημονικές και τεχνολογικές εφαρμογές, κυρίως για τη σύνθεση νανοκόνεων μεταλλικών οξειδίων [24]. Προτιμάται για την παραγωγή νανοκόνεων, καθώς με τη μέθοδο αυτή, καθίσταται δυνατή η σύνθεση νανοκόνεων με συγκεκριμένη μικροδομή και ιδιότητες. Σημαντικά πλεονεκτήματα της μεθόδου, είναι η δυνατότητα ελέγχου του μεγέθους και του σχήματος των σωματιδίων, η δυνατότητα διαμόρφωσης των ιδιοτήτων μέσω της προσαρμογής των αναλογιών των αντιδραστηρίων, καθώς επίσης και η χαμηλή θερμοκρασία στην οποία λαμβάνει χώρα η διεργασία [20, 21, 25].

Τα δύο κυριότερα στάδια της μεθόδου sol-gel είναι η υδρόλυση και η συμπύκνωση κατάλληλων πρόδρομων ουσιών, συνήθως μεταλλικών αλκοξειδίων ή χλωριδίων, που οδηγούν στη σταδιακή ανάπτυξη μίας στερεής φάσης. Κατά την εφαρμογή της μεθόδου για την παραγωγή μεταλλικών οξειδίων, διακρίνονται τα παρακάτω βήματα της μεθόδου [24]:

1. Ανάμιξη (Mixing): Μεταλλικά αλκοξείδια, χλωρίδια ή άλατα χρησιμοποιούνται ως πρόδρομες ενώσεις, που υδρολύονται για το σχηματισμό ενός ενδιάμεσου προϊόντος της μορφής -M-O-M-. Στη συνέχεια, δημιουργούνται κολλοειδή σωματίδια, των οποίων το μέγεθος εξαρτάται από το pH του αιωρήματος και την αναλογία των πρόδρομων αντιδραστηρίων με το διαλύτη. Η διαδικασία αυτή περιγράφεται με τις παρακάτω αντιδράσεις:



2. Ζελατινοποίηση (Gelation): Τα κολλοειδή σωματίδια συνενώνονται προς το σχηματισμό ενός τρισδιάστατου δικτύου. Με τη δημιουργία της γέλης αυξάνεται το ιξώδες του αιωρήματος.
3. Γήρανση (Aging): Η γέλη που έχει δημιουργηθεί αφήνεται για συγκεκριμένη χρονική περίοδο, προκειμένου να ενισχυθεί η κρυσταλλική δομή και να πραγματοποιηθούν οι μετασχηματισμοί φάσεων.
4. Ξήρανση (Drying): Στο στάδιο αυτό, απομακρύνεται η υγρή φάση από τη γέλη, με σκοπό την ανάκτηση των στερεών.
5. Αφυδάτωση ή Χημική Σταθεροποίηση (Dehydration or Chemical Stabilization): Στο στάδιο αυτό, απομακρύνεται η υπολειπόμενη υγρασία από το κρυσταλλικό πλέγμα και το υλικό αποκτά πορώδες δίκτυο και τις μηχανικές του ιδιότητες.

6. Πύκνωση (Densification): Το στερεό υλικό θερμαίνεται σε υψηλές θερμοκρασίες για να αυξηθεί η πυκνότητα του και να μειωθεί το πορώδες [24].

### 2.3 Εφαρμογές

Η ζirkονία αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα κεραμικά υλικά λόγω των εξαιρετικών ηλεκτρολογικών, μηχανικών και θερμικών ιδιοτήτων της. Οι ιδιότητες της, την καθιστούν ιδανική επιλογή για εφαρμογές ως δομικό υλικό, σε θερμομονωτικές επικαλύψεις, σε κυψέλες καυσίμου στερεού οξειδίου και ως ημιαγωγός. Η ζirkονία μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί ως καταλύτης σε αντιδράσεις όπως ο ισομερισμός των αλκανίων, η αφυδάτωση των αλκοολών και η αποσύνθεση του υποξειδίου του αζώτου και ως φωτοκαταλύτης σε αντιδράσεις όπως η υδρογόνωση των αλκενίων και η σύνθεση Fisher Tropsh [20].

Η έρευνα για τη χρήση της ζirkονίας ως βιοϋλικό ξεκίνησε στα τέλη της δεκαετίας του 1960, με το πρώτο άρθρο που αφορούσε τη χρήση ζirkονίας για την κατασκευή εμφυτευμάτων για το μηριαίο οστό να δημοσιεύεται το 1969. Τα τελευταία χρόνια, οι έρευνες που αφορούν στις βιοϊατρικές εφαρμογές της ζirkονίας προσανατολίζονται προς τη χρήση τετραγωνικής ζirkονίας σταθεροποιημένης με ύττρια [26].

#### *Η Ζirkονία στην Οδοντιατρική*

Η προβληματική βιοσυμβατότητα των μεταλλικών κραμάτων καθώς και η εξέλιξη του συστήματος CAD CAM, έχουν στρέψει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας στην αντικατάσταση των απολεσθέντων φυσικών δοντιών με ολοκεραμικές αποκαταστάσεις χωρίς μεταλλικό σκελετό. Έτσι, η ζirkονία σαν υλικό άρχισε να χρησιμοποιείται στην επανορθωτική οδοντιατρική για την κατασκευή σκελετού σε ακίνητες προσθετικές, αποκαταστάσεις, είτε σε μεμονωμένες στεφάνες είτε σε πιο εκτεταμένες κατασκευές. Οι φυσικές ιδιότητες της ζirkονίας εξασφαλίζουν άριστα αισθητικά αποτελέσματα, καθώς η αδιαφάνεια και το χρώμα της προσομοιάζουν το φυσικό δόντι [27].

Οι ολοκεραμικές αποκαταστάσεις ζirkονίας είναι δυνατόν να κατασκευαστούν με δύο τρόπους. Ο πρώτος περιλαμβάνει, την κατασκευή ενός κεραμικού πυρήνα

ζirkονίας (Y-TZP) πάνω στο οποίο επικάθεται ένα στρώμα πορσελάνης αστρίου, προκειμένου να εξασφαλιστεί υψηλός βαθμός αισθητικής απόδοσης. Ο δεύτερος τρόπος αφορά την κατασκευή μονολιθικών αποκαταστάσεων ζirkονίας (full contour monolithic restorations) μέσω της τεχνικής CAD CAM ο οποίος αποδεικνύεται και ο πιο δημοφιλής [27]. Η υψηλή αντοχή σε κάμψη, ο μικρός χρόνος που απαιτείται για την κατασκευή τους εργαστηριακά και κλινικά, η ικανοποιητική αισθητική που παρουσιάζουν και το γεγονός ότι δεν εμφανίζουν το φαινόμενο της αποφλοίωσης του αισθητικού υλικού επικάλυψης, είναι μερικά από τα σημαντικά πλεονεκτήματα των ολοκεραμικών αποκαταστάσεων μονολιθικής ζirkονίας [28, 29, 30]. Το κύριο μειονέκτημά τους είναι η αδυναμία επίτευξης ικανοποιητικής διαφάνειας, που μειώνει το αισθητικό αποτέλεσμα [30, 31].



Εικόνα 6. Στεφάνη Ζirkονίας (Αριστερά) και Μεταλλοκεραμική Στεφάνη (Δεξιά)

Το τιτάνιο αποτελεί το υλικό εκλογής τα τελευταία 30 χρόνια στο πεδίο των οστεοενσωματούμενων οδοντιατρικών εμφυτευμάτων. Η ανάγκη για αντικατάσταση των μεταλλικών εμφυτευμάτων προέκυψε λόγω των αισθητικών συμβιβασμών, καθώς το μεταλλικό εμφύτευμα έχει γκρι χρώμα, αλλά και με τη σύνδεση του σε πιθανά ανοσολογικά προβλήματα που παρατηρήθηκαν, όπως αλλεργίες και υπερευαισθησία. Επιπλέον, η υποχώρηση των μαλακών ιστών (ούλων), η οποία μπορεί να συνδέεται με τη μερική αποκάλυψη του μεταλλικού εμφυτεύματος, προκαλεί μπλε χρωματισμούς στο υπερκείμενο ούλο. Είναι αξιοσημείωτο τέλος, η παρατήρηση συσσώρευσης σωματιδίων τιτανίου σε όργανα και οστά [32, 33, 34].



Εικόνα 7. Εμφύτευμα Τιτανίου και Εμφύτευμα Ζirkονίας

Έτσι, η χρήση των κεραμικών υλικών στα οδοντιατρικά εμφυτεύματα ξεκίνησε με επικάλυψη της μεταλλικής τους επιφάνειας με σκοπό τη βελτίωση της βιοσυμβατότητας και του αισθητικού αποτελέσματος. Για τις επικαλύψεις των μεταλλοκεραμικών εμφυτευμάτων, χρησιμοποιήθηκαν βιοενεργά κεραμικά υλικά όπως το φωσφορικό ασβέστιο και ο υδροξυαπατίτης, αλλά και αδρανή κεραμικά υλικά όπως η αλούμινα και η ζirkονία [35]. Ωστόσο, τα εμφυτεύματα αλούμινας, παρά την καλή οστεοενσωμάτωσή τους, αποσύρθηκαν στις αρχές της δεκαετίας του 1990 εξαιτίας των μηχανικών ιδιοτήτων τους. Όσον αφορά τα οστεοενσωματούμενα εμφυτεύματα ζirkονίας, τα αποτελέσματα είναι εξαιρετικά ενθαρρυντικά, ωστόσο απαιτούνται περισσότερες μελέτες βασισμένες στην καθημερινή οδοντιατρική πράξη [33].



Εικόνα 8. Εμφύτευμα Μονολιθικής Ζirkονίας



### 3. Τεχνολογία Προσθετικής Κατασκευής – Τρισδιάστατη Εκτύπωση

Οι Προσθετικές Κατασκευές (Additive Manufacturing) είναι ένας ταχεία αναπτυσσόμενος κλάδος, που σταδιακά εντάσσεται στη βιομηχανική παραγωγή. Ο όρος Προσθετική Κατασκευή, περιλαμβάνει όλες τις διεργασίες που περιγράφονται με τους όρους:

- Rapid Manufacturing
- Layered Manufacturing
- 3D Printing
- Solid Free-Form Fabrication

Ουσιαστικά, η προσθετική κατασκευή εστιάζει στην παραγωγή αντικειμένων, απευθείας από ένα τρισδιάστατο ηλεκτρονικό σχέδιο CAD (Computer Aided Design). Κατά τη διαδικασία αυτή, η ανάπτυξη του αντικειμένου γίνεται σε μικρού πάχους στρώματα, που χτίζονται διαδοχικά το ένα πάνω στο άλλο, με αποτέλεσμα το αντικείμενο να αποκτά τρεις διαστάσεις. Με την ανάπτυξη της τεχνολογίας των προσθετικών κατασκευών, καθίσταται δυνατή η επιτάχυνση της παραγωγικής διαδικασίας, και διευκολύνεται η μαζική παραγωγή, προσφέροντας οικονομικότερους τρόπους σχεδίασης και ανάπτυξης νέων προϊόντων [36].

Η προσθετική κατασκευή ξεκίνησε να αναπτύσσεται κατά τη δεκαετία του 1980 από τον Charles “Chuck” Hull, ο οποίος ανακάλυψε την πρώτη μορφή τρισδιάστατης εκτύπωσης, τη στερεολιθογραφία [36, 37, 38]. Η στερεολιθογραφία (SLA) αποτελεί μία μέθοδο παραγωγής αντικειμένων κατά την οποία, μια πηγή ακτινοβολίας, συνήθως υπεριώδης, χρησιμοποιείται για τη στερεοποίηση μιας υγρής επιφάνειας σε μια δεξαμενή που περιέχει πρωτίστως υγρά φωτοευαίσθητα πολυμερή, και άλλες πρόσθετες ενώσεις, όπως φωτοεκκινητές, σε πολύ μικρό ποσοστό. Ο φωτοπολυμερισμός γίνεται σε στρώματα, με την κατεύθυνση της ακτινοβολίας σε συγκεκριμένα σημεία, ώστε να γίνει σκλήρυνση του υλικού, ενώ το υπόλοιπο υλικό παραμένει σε υγρή φάση. Με την ολοκλήρωση ενός στρώματος, η δεξαμενή ανασηκώνεται ή η πλατφόρμα, στην οποία παρασκευάζεται το αντικείμενο, χαμηλώνει, προκειμένου να έρθει στην επιφάνεια το επόμενο υγρό στρώμα. Η διαδικασία

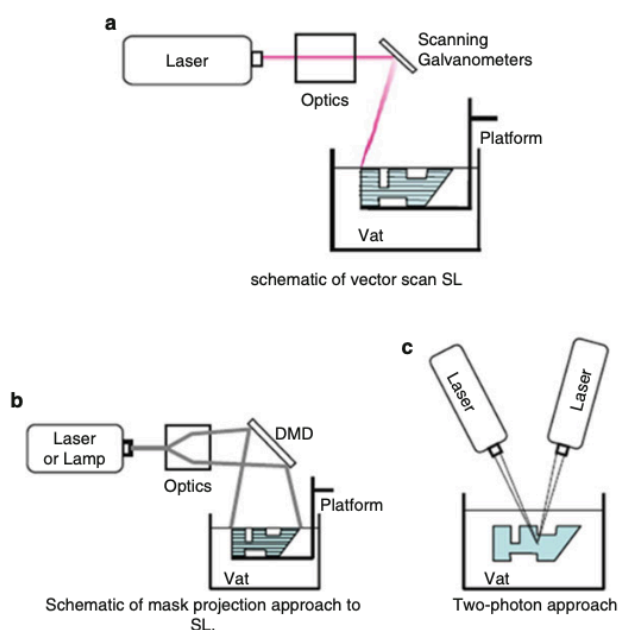
επαναλαμβάνεται μέχρι την ολοκλήρωση της παρασκευής του αντικειμένου [36, 37, 38].

Στην εποχή που διανύουμε, η τρισδιάστατη εκτύπωση είναι παγκοσμίως διαδεδομένη, και η χρήση της αυξάνεται για τη μαζική προσαρμογή και παραγωγή οποιουδήποτε σχεδίου CAD. Τα αντικείμενα που παράγονται μέσω τρισδιάστατης εκτύπωσης, μπορούν να βρουν εφαρμογή σε τομείς όπως η ιατρική, οι αυτοκινητοβιομηχανίες και η αεροναυπηγική [39].

Με την πάροδο του χρόνου από την ανακάλυψη της στερεολιθογραφίας, έχει αναπτυχθεί πληθώρα μεθόδων τρισδιάστατης εκτύπωσης, που βασίζονται σε διαφορετικές αρχές και λειτουργούν με διαφορετικούς τρόπους. Σύμφωνα με το ASTM Standard F2792, οι τεχνολογίες τρισδιάστατης εκτύπωσης διακρίνονται σε 7 κατηγορίες [39]:

#### 1. Vat Photopolymerization Processes

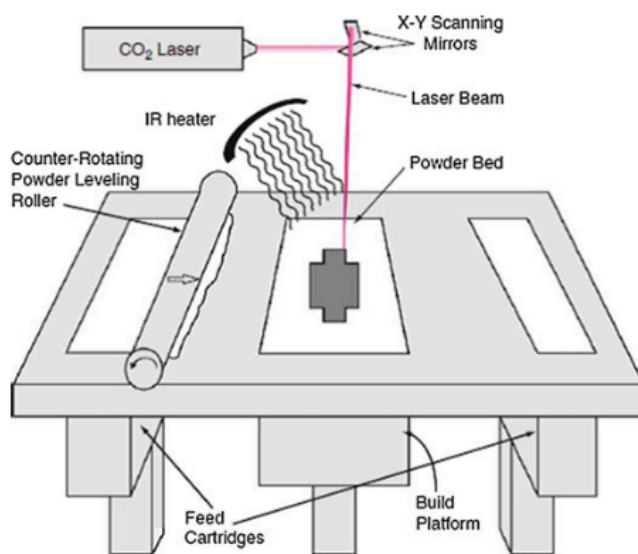
Οι διεργασίες αυτές χρησιμοποιούν υγρές ρητίνες ή φωτοπολυμερή ως κύρια υλικά, που στερεοποιούνται με την επίδραση κατάλληλης ακτινοβολίας. Η αντίδραση αυτή, ονομάζεται φωτοπολυμερισμός. Για την επίτευξη του φωτοπολυμερισμού μπορούν να χρησιμοποιηθούν ακτινοβολία UV, ακτίνες X, ακτίνες γ, δέσμη ηλεκτρονίων ή σε κάποιες περιπτώσεις ηλιακό φως [38].



Εικόνα 9. Διατάξεις Μεθόδων Vat Photopolymerisation [38]

## 2. Powder Bed Fusion Processes

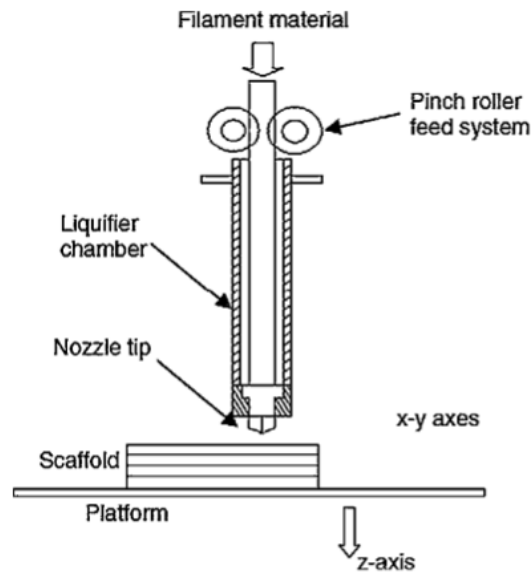
Στην κατηγορία αυτή, χρησιμοποιούνται laser ή δέσμες ηλεκτρονίων για την επιλεκτική τήξη ή συνένωση υλικού που βρίσκεται σε μορφή κόνεως εντός κατάλληλης κλίνης (powder bed). Η διεργασία της επιλεκτικής τήξης του υλικού, ονομάζεται Selective Laser Sintering (SLS). Σε αυτή την κατηγορία, είναι δυνατή η εκτύπωση μετάλλων, κεραμικών, πολυμερών και σύνθετων υλικών [38, 39].



Εικόνα 10. Διάταξη Powder Bed Fusion [38]

## 3. Material Extrusion – Extrusion Based Systems

Η εκτύπωση πραγματοποιείται με την εξώθηση του υλικού σε ημιστερεή μορφή μέσα από ακροφύσιο, με άσκηση κατάλληλης πίεσης. Με την άσκηση σταθερής πίεσης, επιτυγχάνεται συνεχής ροή και σταθερή διάμετρος στο νήμα που δημιουργείται από το εξωθούμενο υλικό. Η κατηγορία αυτή επιλέγεται λόγω του χαμηλού της κόστους και χρησιμοποιείται ευρέως, κυρίως για την εκτύπωση πολυμερών υλικών [38, 39].



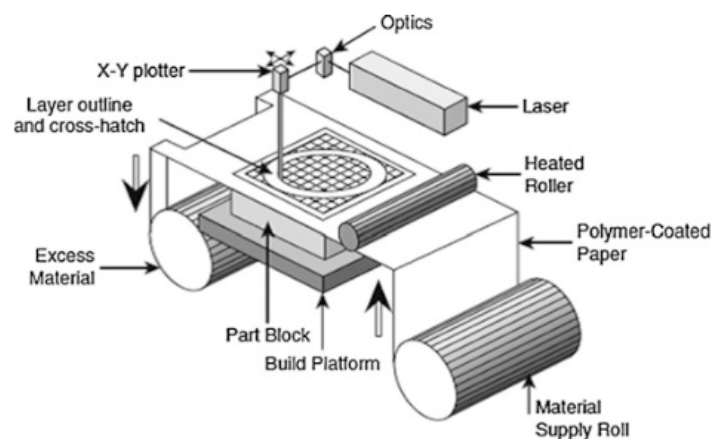
Εικόνα 11. Διάταξη Material Extrusion [38]

#### 4. Material Jetting

Η μέθοδος αυτή έχει προέλθει από την εκτύπωση δύο διαστάσεων, και στην πορεία διαμορφώθηκε σε μία ολοκληρωμένη διεργασία τρισδιάστατης εκτύπωσης, που βασίζεται στην απόθεση υλικού σε μορφή σταγόνων, μέσα από πολύ λεπτά ακροφύσια σε λεπτά στρώματα. Τα υλικά που μπορούν να εκτυπωθούν με τη μέθοδο αυτή είναι πολυμερή, κεραμικά και σύνθετα υλικά [37, 38, 39].

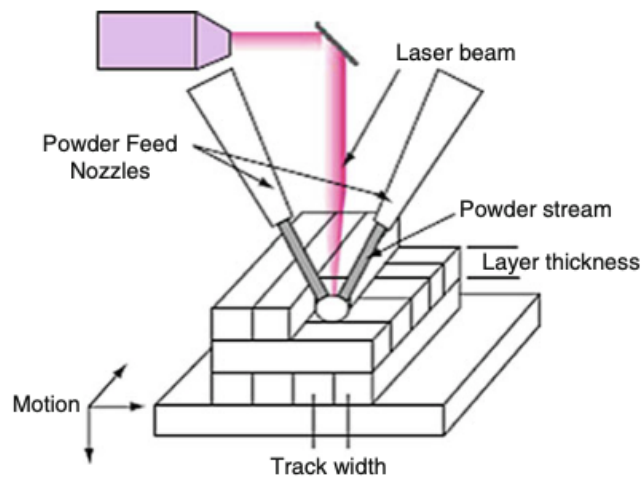
#### 5. Sheet Lamination Processes

Τα στρώματα, στις διεργασίες αυτές, αποτελούνται από λεπτά φύλλα του υλικού, που το καθένα αναπαριστά ένα στρώμα του σχεδίου CAD. Τα φύλλα κόβονται σε κατάλληλα σχήματα και συνενώνονται μέσω συγκόλλησης, θερμότητας ή με τη χρήση συνδέτη για το σχηματισμό του τελικού αντικειμένου [38].



## 6. Direct Energy Deposition

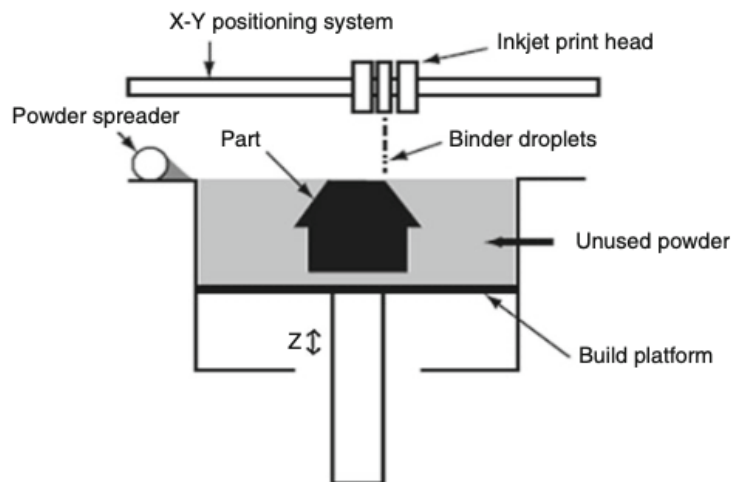
Η παραγωγή των αντικειμένων πραγματοποιείται με την τήξη του υλικού κατά την εναπόθεσή του. Για την τήξη του υλικού μπορεί να χρησιμοποιηθεί laser ή δέσμη ηλεκτρονίων. Ως τροφοδοσία, χρησιμοποιούνται κεραμικά, πολυμερή και συνηθέστερα μεταλλικά υλικά σε μορφή σύρματος ή κόνεως [38, 39].



Εικόνα 13. Διάταξη Direct Energy Deposition [38]

## 7. Binder Jetting

Το Binder Jetting είναι μία διεργασία τρισδιάστατης εκτύπωσης, κατά την οποία, υγρός συνδέτης εναποτίθεται επιλεκτικά για να ενώσει σωματίδια κόνεως, που βρίσκονται σε κλίνη (powder bed). Η μέθοδος αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εκτύπωση μετάλλων, πολυμερών, κεραμικών και σύνθετων υλικών [39].



### 3.1 Τρισδιάστατη Εκτύπωση Κεραμικών Υλικών

Οι μέθοδοι τρισδιάστατης εκτύπωσης που μπορούν να εφαρμοστούν για την παραγωγή κεραμικών αντικειμένων, μπορούν να χωριστούν σε τρεις κατηγορίες, με βάση την τροφοδοσία που χρησιμοποιούν [38]:

- Slurry Based: Η τροφοδοσία βρίσκεται σε μορφή αιωρήματος ή πάστας
- Powder Based: Ως τροφοδοσία χρησιμοποιούνται κεραμικές κόνεις
- Bulk Solid-Based: Χρησιμοποιούν στερεή τροφοδοσία σε μορφή φύλλου ή σύρματος

Πίνακας 3. Κατηγοριοποίηση Μεθόδων 3D Εκτύπωσης με βάση την τροφοδοσία τους

Μορφή Τροφοδοσίας	Μέθοδος Εκτύπωσης	Συντομογραφία
<b>Slurry Based</b>	Stereolithography	SL/SLA
	Digital Light Processing	DLP
	Two-Photon Polymerisation	TPP
	Inkjet Printing	IJP
	Direct Ink Writing	DIW
<b>Powder Based</b>	Three Dimensional Printing	3DP
	Selective Laser Sintering	SLS
	Selective Laser Melting	SLM
<b>Bulk Solid-Based</b>	Laminated Object Manufacturing	LOM
	Fused Deposition Modelling	FDM

### 3.1.1 Μέθοδοι με Τροφοδοσία σε Μορφή Αιωρήματος ή Πάστας

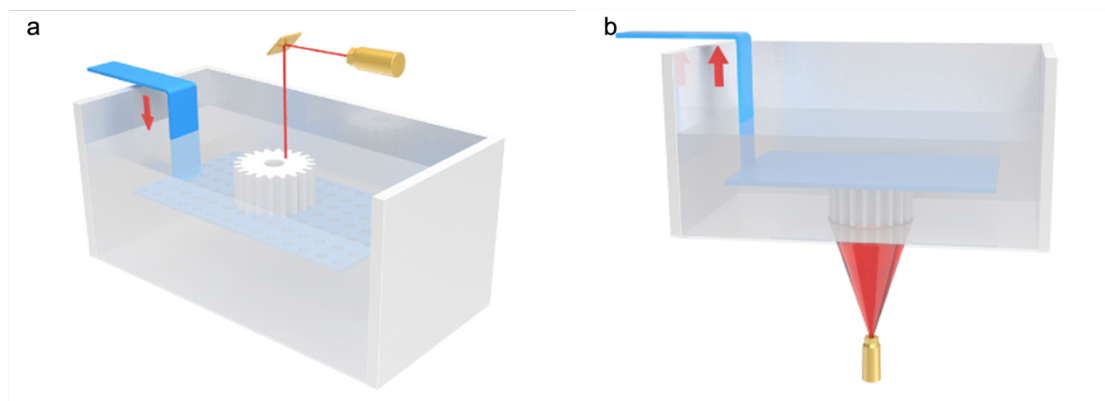
#### *Στερεολιθογραφία (SLA)*

Για την παραγωγή κεραμικών αντικειμένων με τη μέθοδο της στερεολιθογραφίας απαιτείται η προσθήκη κεραμικής κόνεως, με μέγεθος κόκκων στη νανοκλίμακα ή τη μικροκλίμακα, στο φωτοπολυμεριζόμενο μέσο, το οποίο μπορεί να είναι υδατικό ή μη. Για τη δημιουργία του κεραμικού αιωρήματος, είναι απαραίτητη η προσθήκη κατάλληλων πρόσθετων. Η αντίδραση του φωτοπολυμερισμού, στερεοποιεί μόνο τη φάση του οργανικού μονομερούς. Τα κεραμικά σωματίδια περικλείονται από το οργανικό δίκτυο που πολυμερίζεται για να σχηματιστεί το αντικείμενο, από στρώμα σε στρώμα. Το αντικείμενο που παρασκευάζεται μέσω της διαδικασίας αυτής, πρέπει να υποστεί περαιτέρω θερμική κατεργασία, για την απομάκρυνση των οργανικών πρόσθετων και πυροσυσσώματωση για την απόκτηση της επιθυμητής πυκνότητας [38].

Για να εξασφαλιστεί η επιτυχία της μεθόδου, ύψιστη σημασία έχουν οι ιδιότητες του κεραμικού αιωρήματος που σχηματίζεται, καθώς πρέπει να πληροί συγκεκριμένες προϋποθέσεις, όσον αφορά στις ρεολογικές ιδιότητές του, τη σταθερότητά του και το ιξώδες του. Πιο συγκεκριμένα, είναι ιδιαίτερα σημαντική η ομοιογένεια και η διασπορά των σωματιδίων εντός του φωτοπολυμεριζόμενου μέσου. Επιπλέον, καθοριστικό ρόλο παίζει η σταθερότητα του αιωρήματος για ικανό χρονικό διάστημα, προκειμένου να αποφευχθεί ο ανεπιθύμητος διαχωρισμός της στερεής φάσης από την υγρή φάση, που μπορεί να προκαλέσει ανομοιογένεια στο τελικό προϊόν [38].

#### *Digital Light Processing (DLP)*

Η διαφορά μεταξύ της μεθόδου Digital Light Processing και της στερεολιθογραφίας, αφορά την πηγή της ακτινοβολίας με την οποία πραγματοποιείται ο φωτοπολυμερισμός. Στη μέθοδο DLP, η ακτινοβολία εκπέμπεται απευθείας στο επιθυμητό σχήμα, ώστε να γίνει ο φωτοπολυμερισμός, σε αντίθεση με τη στερεολιθογραφία, όπου η πηγή ακτινοβολίας κινείται και δημιουργεί το σχήμα κατά την κίνησή της [38].



Εικόνα 15. Διάταξη Μεθόδου a. SLA b. DLP [39]

Η μέθοδος DLP για την εκτύπωση κεραμικών έχει ερευνηθεί ευρέως. Κατά τις έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί, έχει επιτευχθεί παραγωγή αντικειμένων με πυκνότητα 97-99% από ζirkονία και αλούμινα, των οποίων η σκληρότητα είναι συγκρίσιμη με αντίστοιχα αντικείμενα που έχουν παρασκευαστεί με παραδοσιακές μεθόδους [38].

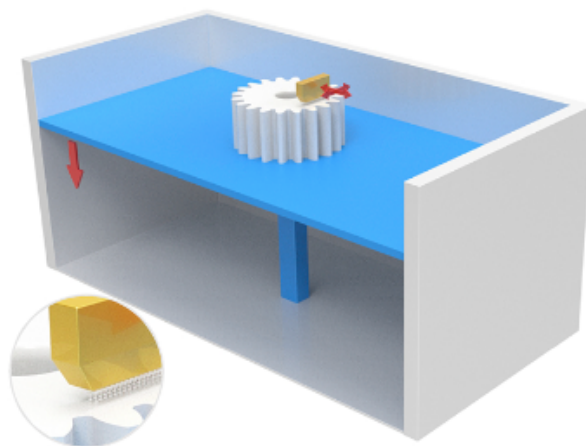
#### *Inkjet Printing (IJP)*

Η μέθοδος Inkjet Printing είναι ευρέως διαδεδομένη στη δισδιάστατη εκτύπωση κειμένων ή εικόνων σε χαρτί, πλαστικό ή άλλα κατάλληλα υποστρώματα, μέσω απόθεσης υλικού σε μορφή σταγόνων. Στην πορεία, έγινε διαμόρφωση της μεθόδου σε μία τεχνική απόθεσης υλικού, σε λεπτά στρώματα πάνω σε υποστρώματα. Με την πρόοδο των τελευταίων ετών, η μέθοδος IJP είναι πλέον μια ολοκληρωμένη κατασκευαστική διεργασία για την παραγωγή τρισδιάστατων αντικειμένων, με το ενδιαφέρον για την εκτύπωση κεραμικών υλικών να αυξάνεται διαρκώς [38].

Για την εκτύπωση κεραμικών υλικών με τη μέθοδο IJP, απαιτείται η παρασκευή αιωρημάτων με καλή διασπορά. Οι ιδιότητες της κεραμικής κόνεως, αλλά και του παραγόμενου αιωρήματος έχουν άμεση επιρροή στην ποιότητα της εκτύπωσης, καθώς πρέπει να ικανοποιούν συγκεκριμένα κριτήρια, όσον αφορά στις ρεολογικές ιδιότητες, τη σταθερότητα και το ιξώδες. Επίσης, σημαντικό είναι το pH του αιωρήματος, το οποίο πρέπει να είναι ουδέτερο, με σκοπό την αποφυγή της διάβρωσης του συστήματος εκτύπωσης. Όσον αφορά στην κεραμική κόνη, το μέγεθος των σωματιδίων της πρέπει να είναι ομοιόμορφο και μικρότερο από το 1/10 της διαμέτρου του ακροφύσιου του εκτυπωτή, ώστε να αποφεύγεται η φράξη του ακροφύσιου (clogging). Για το λόγο αυτό, είναι προτιμότερη η χρήση νανοκόνεων. Περαιτέρω θερμικές κατεργασίες, όπως



ξήρανση και πυροσυσσωμάτωση είναι απαραίτητες για την ανάκτηση ενός ολοκληρωμένου αντικειμένου [38].

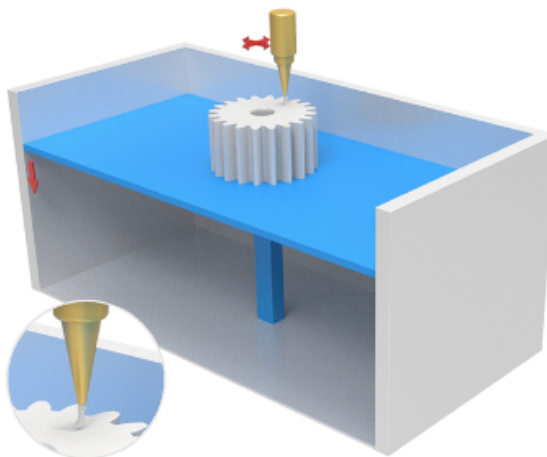


Εικόνα 16. Διάταξη Μεθόδου IJP [38]

#### *Direct Ink Writing-Robocasting (DIW)*

Η μέθοδος αυτή, αναπτύχθηκε για την επεξεργασία υλικών όπως κεραμικά αιωρήματα, με μικρό ποσοστό οργανικών πρόσθετων. Η μέθοδος λειτουργεί με την εξώθηση ενός νήματος από μία πάστα υψηλού ιξώδους σε θερμοκρασία δωματίου. Τα ακροφύσια που χρησιμοποιούνται στη μέθοδο αυτή, είναι αρκετά μεγαλύτερης διαμέτρου συγκριτικά με αυτά που χρησιμοποιούνται στη μέθοδο IJP. Ο σχηματισμός των αντικειμένων πραγματοποιείται με την κίνηση του ακροφύσιου, που σχεδιάζει το επιθυμητό σχήμα από στρώμα σε στρώμα. Στη συνέχεια, ακολουθούν θερμικές κατεργασίες για την απομάκρυνση των οργανικών πρόσθετων, και πυροσυσσωμάτωση [38].

Συγκριτικά με τις μεθόδους που βασίζονται στον φωτοπολυμερισμό, η μέθοδος αυτή είναι οικονομικότερη και ταχύτερη, καθώς δίνει τη δυνατότητα παράλληλης εκτύπωσης πολλαπλών αντικειμένων. Επιπλέον, επιτρέπει τη δημιουργία περίπλοκων δομών πορώδους, αλλά και μονολιθικών αντικειμένων [38].



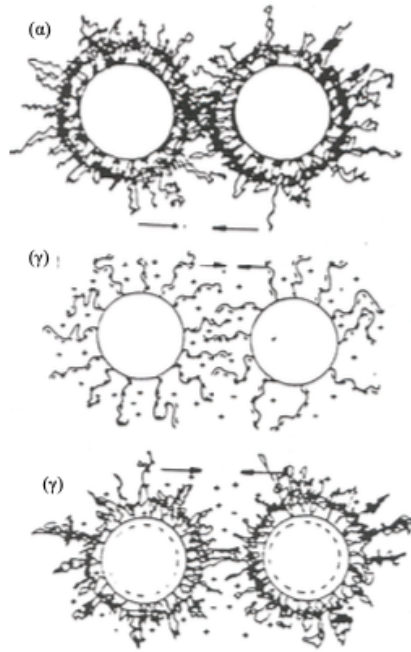
Εικόνα 17. Διάταξη Μεθόδου DIW [38]

### 3.1.2 Οργανικά Πρόσθετα

#### Διασπορείς

Κατά την παρασκευή των κεραμικών αιωρημάτων, οι κόνεις παρουσιάζουν τάσεις συσσωμάτωσης, που οφείλονται στην επιφανειακή προσρόφηση υγρασίας και τις ελκτικές δυνάμεις Van der Waals μεταξύ των σωματιδίων. Για την αποφυγή της συσσωμάτωσης, αλλά και για την ενίσχυση της διασποράς και της αιώρησης των σωματιδίων εντός του αιωρήματος, γίνεται προσθήκη μικρής ποσότητας διασπορέα. Οι διασπορείς, είναι οργανικά μακρομόρια που προστίθενται στα αιωρήματα με σκοπό τη διαβροχή των οξειδωμένων επιφανειών ώστε να υπερνικηθούν οι ελκτικές δυνάμεις, και τη μεταβολή των επιφανειακών ιδιοτήτων ώστε να ενισχυθούν οι απωστικές δυνάμεις μεταξύ των σωματιδίων [1].

Διακρίνονται τρεις μηχανισμοί με τους οποίους δρουν οι διασπορείς για τη σταθεροποίηση των αιωρημάτων, ο ηλεκτροστατικός, ο στερεοχημικός και ο ηλεκτροστερεοχημικός. Ο τρόπος λειτουργίας του ηλεκτροστατικού μηχανισμού βασίζεται στην προσρόφηση του διασπορέα στην επιφάνεια των σωματιδίων με σκοπό να αποκτήσουν ομόνυμα φορτία μεταξύ τους, και κατά συνέπεια να ασκούνται απωστικές δυνάμεις και να παραμένουν εν αιωρήσει. Ο στερεοχημικός μηχανισμός, δημιουργεί ένα προστατευτικό κάλυμμα στην επιφάνεια των σωματιδίων, εμποδίζοντας τη συσσωμάτωση. Ο ηλεκτροστερεοχημικός μηχανισμός αποτελεί συνδυασμό των δύο προηγούμενων [1].



Εικόνα 18. Μηχανισμοί Λειτουργίας Διασπορέα (α) Στερεοχημικός (β) Ηλεκτροστατικός (γ) Ηλεκτροστερεοχημικός

Η κατάταξη των διασπορέων, γίνεται ανάλογα με το μηχανισμό λειτουργίας τους. Οι διασπορείς που λειτουργούν μέσω του ηλεκτροστατικού μηχανισμού, αποτελούνται από μία υδρογονανθρακική αλυσίδα, η οποία είναι υδρόφοβη, και ένα πολικό ή ιονικό κομμάτι, το οποίο είναι υδατοδιαλυτό. Τα συνηθέστερα υδρόφιλα μέρη είναι τα  $\text{OH}^-$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{SO}_3^-$ ,  $\text{OSO}_3^-$ ,  $\text{NH}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ . Οι διασπορείς, διαχωρίζονται με βάση το φορτίο τους σε μη ιονικούς, ανιονικούς, κατιονικούς και επαμφοτερίζοντες. Όσον αφορά τους διασπορείς που δρουν μέσω του στερεοχημικού μηχανισμού, η χρήση τους περιορίζεται σε αιωρήματα με οργανικούς διαλύτες. Οι διασπορείς που λειτουργούν με τον ηλεκτροστερεοχημικό μηχανισμό, είναι πολυηλεκτρολύτες και η βασικότερη εφαρμογή τους είναι η σταθεροποίηση υδατικών αιωρημάτων που προορίζονται για υγρή χύτευση (slip casting) [1].

Η αξιολόγηση ενός διασπορέα, βασίζεται σε συγκεκριμένα κριτήρια, όπως η διαλυτότητά του στο σύστημα συνδέτη-διαλύτη, η μέγιστη προσρόφηση στην επιφάνεια των σωματιδίων, η οποία εξαρτάται από τον τύπο του διασπορέα και την επιφάνεια, η επιρροή του στο ιξώδες του αιωρήματος και η ελαχιστοποίηση του ποσοστού καταβύθισης. Επιπλέον, όταν ικανοποιούνται όλα τα παραπάνω κριτήρια, σημαντικός είναι ο έλεγχος συμβατότητας μεταξύ του διασπορέα και του συνδέτη [1].

## Συνδέτες

Οι συνδέτες, συνήθως είναι πολυμερή μόρια που δημιουργούν ένα πλέγμα μεταξύ των σωματιδίων της σκόνης σε ένα κεραμικό αιώρημα. Το πλέγμα που δημιουργείται, επιτυγχάνει τη συγκράτηση των σωματιδίων, διατηρώντας ταυτόχρονα μία απόσταση μεταξύ τους. Οι συνδέτες, μπορεί να είναι φυσικοί ή συνθετικοί, όπως δεξτρίνες, αλκοόλες και κυτταρίνες. Συνήθως είναι μη ιονικοί ή ελαφρώς ανιονικοί [1].

Η προσθήκη συνδέτη κατά τη μορφοποίηση των κεραμικών πολφών είναι απαραίτητη, καθώς προσδίδει τις απαραίτητες ελαστικές ιδιότητες και την απαιτούμενη αντοχή προκειμένου να διευκολυνθεί η μορφοποίησή του. Επιπλέον, αυξάνει την ικανότητα διαβροχής των σωματιδίων, επιβραδύνει την καταβύθισή τους και αυξάνει το ιξώδες του πολφού [1].

Για την επιλογή κατάλληλου συνδέτη, σημαντικό ρόλο παίζει το κόστος, ώστε η προσθήκη του κατά την παραγωγή ενός προϊόντος να μην είναι επιβαρυντική. Επίσης, ανάλογα με την εφαρμογή του πολφού, είναι απαραίτητο να γνωρίζουμε τις ιξωδοελαστικές ιδιότητες που προσδίδει ο συνδέτης, και το εύρος των θερμοκρασιών στο οποίο μπορεί να λειτουργήσει. Τέλος, για την επίτευξη του βέλτιστου αποτελέσματος στο τελικό προϊόν, καθίσταται αναγκαία η διερεύνηση της συμβατότητας του συνδέτη με την κεραμική σκόνη [1].

## Μονομερή

Τα μονομερή, είναι οργανικές ενώσεις οι οποίες έχουν τη δυνατότητα να πολυμεριστούν είτε μέσω φωτοπολυμερισμού παρουσία κατάλληλου φωτοεκκινητή, είτε όταν αναμιγνύονται με κατάλληλο συνδέτη. Με τον πολυμερισμό του μονομερούς, δημιουργείται μία τρισδιάστατη δομή η οποία ενώνει τα σωματίδια της κεραμικής σκόνης, και προσδίδει στο αιώρημα την απαραίτητη πλαστική συμπεριφορά [40, 41, 42, 43].

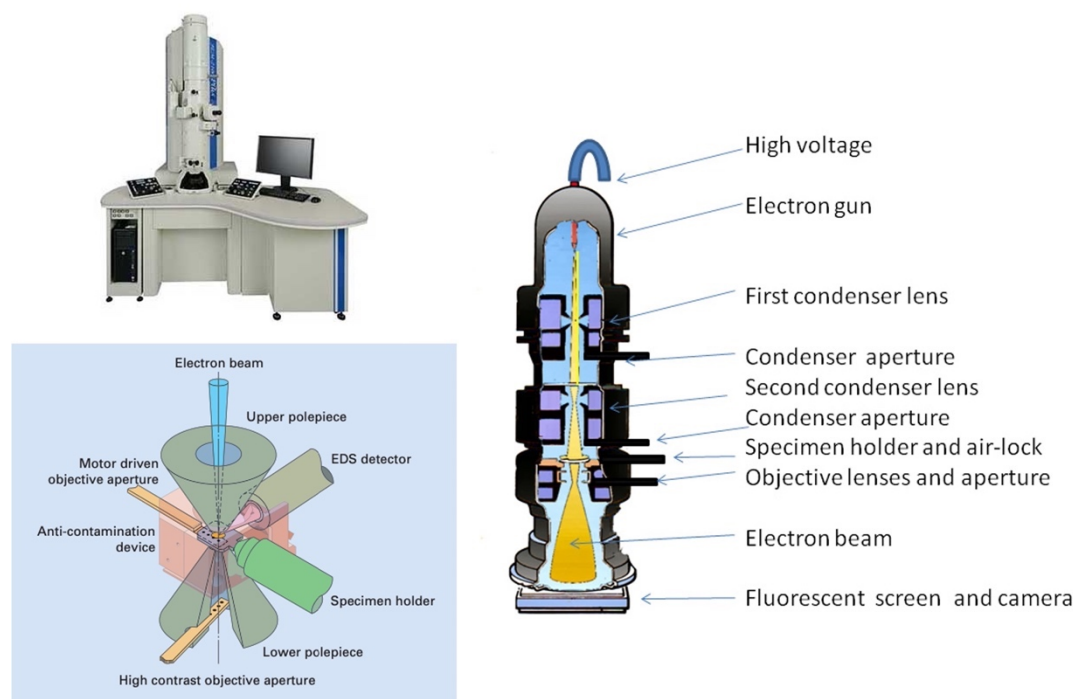
Στις μεθόδους εκτύπωσης που βασίζονται στον φωτοπολυμερισμό, η συρρίκνωση που προκαλείται από τον απότομο πολυμερισμό του μονομερούς, δημιουργεί τάσεις στη μάζα του αντικειμένου, οι οποίες ενισχύουν τη σκληρότητα του υλικού. Το γεγονός αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό για τη βελτίωση των ιδιοτήτων κατά την εκτύπωση βιοϋλικών [38].

## 4. Όργανα - Μέθοδοι Χαρακτηρισμού

### 4.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διερχόμενης Δέσμης Ηλεκτρονίων – TEM

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διερχόμενης Δέσμης Ηλεκτρονίων (Transmission Electron Microscopy) είναι μια μέθοδος απεικόνισης υψηλής ευκρίνειας, που χρησιμοποιείται ευρέως για το χαρακτηρισμό υλικών, δίνοντας ένα μεγάλο εύρος πληροφοριών, οι οποίες διακρίνονται σε τέσσερις κατηγορίες:

- Συμβατικές εφαρμογές: Υπολογισμός κοκκομετρικής κατανομής, χαρακτηρισμός μικροδομής
- Επί-τόπου μελέτη (in-situ studies): Πειράματα ακτινοβολίας και παραμόρφωσης, μετασχηματισμοί φάσεων σε διαφορετικές θερμοκρασίες
- Αναλυτικές εφαρμογές: Χημική ανάλυση μέσω EDS (Energy Dispersive Spectrometry), EELS (Electron Energy Loss Spectrometry) κ.α.
- Λεπτομερής ανάλυση κρυστάλλου: Απεικόνιση σε ατομικό επίπεδο κρυστάλλων, διεπιφανειών και κρυσταλλικών ατελειών.

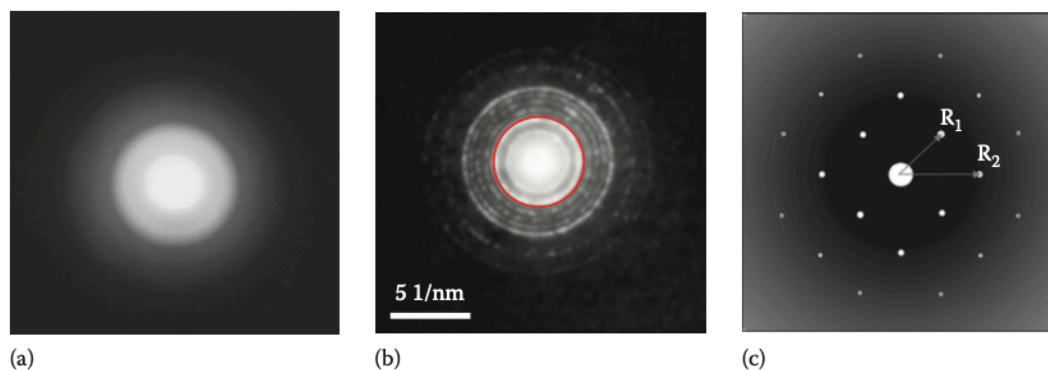


Εικόνα 19. Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διερχόμενης Δέσμης Ηλεκτρονίων

Το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διερχόμενης Δέσμης, διαθέτει δύο τρόπους λειτουργίας για την απόκτηση εικόνων, τη λειτουργία εικόνας στατικής δέσμης (static

beam image mode) και τη λειτουργία περίθλασης (diffraction mode). Για την απεικόνιση χρησιμοποιείται δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ταχύτητας, που επιταχύνονται υπό κενό και κατευθύνονται προς το δείγμα μέσω συμπυκνωτικών φακών. Κατά τη λειτουργία στατικής δέσμης, ο ενδιάμεσος φακός προσαρμόζεται στο επίπεδο ειδώλου του αντικειμενικού φακού με αποτέλεσμα τη λήψη μεγεθυμένης εικόνας του αντικειμένου, η οποία προβάλλεται στη φθορίζουσα οθόνη [12].

Κατά τη λειτουργία περίθλασης, ο προβολικός φακός προσαρμόζεται ώστε το πίσω εστιακό επίπεδο του αντικειμενικού φακού να λειτουργήσει ως το αντικειμενικό επίπεδο του ενδιάμεσου φακού. Οι πληροφορίες που λαμβάνουμε από την εικόνα που σχηματίζεται κατά τη λειτουργία περίθλασης, αφορούν την κρυσταλλικότητα του υλικού. Κατά την περίθλαση των ηλεκτρονίων, σχηματίζονται συγκεκριμένα μοτίβα, που αντιστοιχούν σε διαφορετικές πληροφορίες για το υλικό. Παραδείγματος χάρη, ο σχηματισμός ομόκεντρων κύκλων αντιστοιχεί σε πολυκρυσταλλικά ή άμορφα υλικά, ενώ τα μοτίβα που αποτελούνται από σημεία αντιστοιχούν σε μονοκρυσταλλικές περιοχές. Από την επιλεγμένη περιοχή περίθλασης ηλεκτρονίων (SAED) είναι επίσης εφικτός ο υπολογισμός της πλεγματικής απόστασης  $d$  [12].



Εικόνα 20. Απεικόνιση Επιλεγμένης Περιοχής SAED (a) Άμορφο Υλικό (b) Πολυκρυσταλλικό Υλικό (c) Μονοκρυσταλλικό Υλικό [12]

## 4.2 Περιθλασιμετρία Ακτινών Χ (X-Ray Diffraction)

Η Περιθλασιμετρία Ακτινών Χ είναι μια μη καταστρεπτική αναλυτική τεχνική που χρησιμοποιείται για την ανάλυση των φυσικών ιδιοτήτων, όπως η κρυσταλλογραφική ανάλυση και η κρυσταλλική δομή ενός υλικού [44].

Οι ακτίνες Χ αποτελούνται από πολύ μικρά μήκη κύματος και παράγουν πολύ υψηλή ενέργεια. Το εύρος του μήκους κύματος των ακτινών Χ, κυμαίνεται από 0,01nm

(100 eV) μέχρι 10nm (100KeV) και με βάση αυτό, διακρίνονται σε μαλακές ακτίνες X (soft X-rays <10KeV) και σε σκληρές ακτίνες X (hard X-rays >10KeV). Επειδή το μήκος κύματος των σκληρών ακτίνων X ανήκει στην ίδια κλίμακα με το μέγεθος των ατόμων, οι σκληρές ακτίνες X μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ταυτοποίηση της κρυσταλλικής δομής ενός υλικού [12].

Η μέθοδος, βασίζεται στην περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων X, γνωστού μήκους κύματος, η οποία προσπίπτει στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος του εξεταζόμενου δείγματος. Με την εφαρμογή του νόμου του Bragg γίνεται προσδιορισμός της γωνίας  $\theta$  και των πλεγματικών αποστάσεων  $d$  [12, 45].

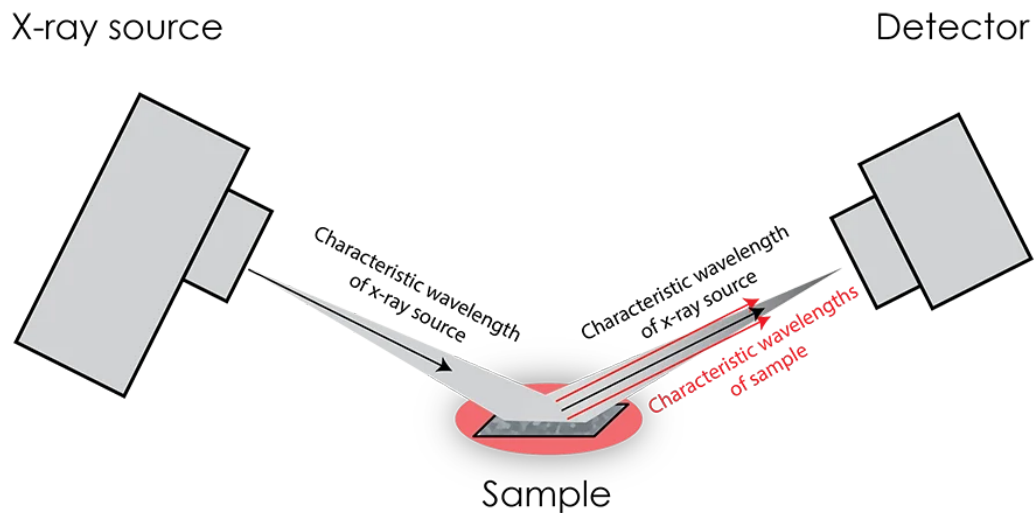
$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta$$

Το αποτέλεσμα της περίθλασης ακτίνων X είναι ένα γράφημα που παρουσιάζει την ένταση της ακτινοβολίας συναρτήσει της γωνίας  $\theta$ . Από το γράφημα αυτό, μπορούν να ταυτοποιηθούν οι κρυσταλλογραφικές φάσεις του υλικού και να υπολογιστούν το μέγεθος της μοναδιαίας κυψελίδας, οι δείκτες Miller και η πραγματική πυκνότητα του υλικού [12, 45].

Το εξεταζόμενο δείγμα, βρίσκεται σε μορφή σκόνης, και πρέπει να είναι λειοτριβημένο σε κατάλληλη κοκκομετρία [45].

Η ακτινοβολία που χρησιμοποιείται συνήθως προέρχεται από καθοδική λυχνία κενού, η κάθοδος της οποίας αποτελείται από κάποιο μέταλλο, όπως χαλκό, κοβάλτιο, σίδηρο, χρώμιο, άργυρο ή μολυβδένιο. Η άνοδος συνήθως αποτελείται από νήμα βολφραμίου. Η ακτινοβολία διέρχεται από κατάλληλο φίλτρο που επιτρέπει τη διέλευση καθορισμένου μήκους κύματος [45].

Μετά την περίθλαση της ακτινοβολίας από το δείγμα, η ακτινοβολία καταλήγει σε ανιχνευτή, ο οποίος αποτελείται από ένα κρύσταλλο ιωδιούχου νατρίου ενεργοποιημένο με θάλιο. Το δείγμα και ο ανιχνευτής κινούνται σε μία περιοχή 0-90° με σχέση γωνιακών ταχυτήτων 1:2 [45].



Εικόνα 21. Διάταξη XRD

#### 4.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

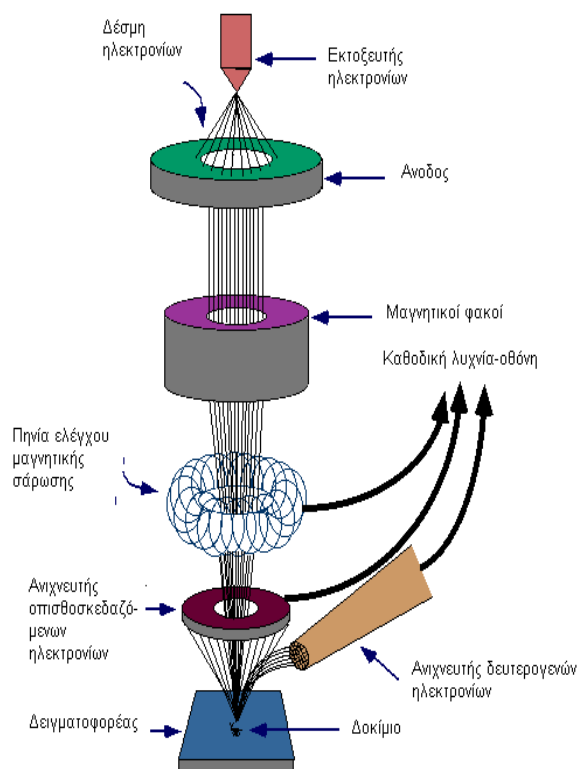
Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy) είναι μία σύγχρονη αναλυτική μέθοδος που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανάλυση της μικροδομής πληθώρας υλικών.

Το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας, με την οποία μπορεί να δώσει τη δυνατότητα εξέτασης αντικειμένων σε λεπτομερή κλίμακα, με τα ηλεκτρόνια να επιτρέπουν την εστίαση σε πολύ μικρή επιφάνεια, όπως ο κόκκος ενός υλικού. Κατά την αλληλεπίδραση της δέσμης ηλεκτρονίων με το εξεταζόμενο υλικό, η επιφάνεια του υλικού σαρώνεται και τα άτομα των στοιχείων, από τα οποία αποτελείται το υλικό, εκπέμπουν δευτερογενή και οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια και ακτίνες X. Με την εφαρμογή συστήματος ανίχνευσης της διασποράς των ακτίνων X, μπορεί να γίνει ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση του δείγματος [46].

Η διάταξη με την οποία λειτουργεί το SEM αποτελείται από:

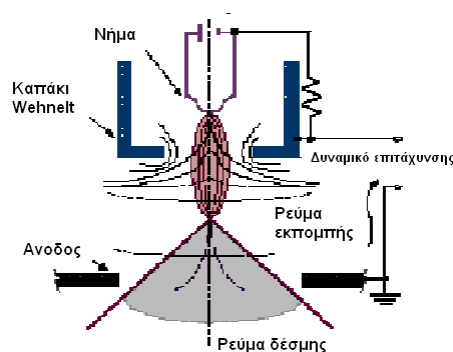
- Σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων
- Σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης
- Σύστημα πληροφοριών
- Σύστημα κενού





Εικόνα 22. Διάταξη Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης

Τα ηλεκτρόνια συνήθως παράγονται από νήμα βολφραμίου, το οποίο λειτουργεί σαν κάθοδος. Μέσα από το νήμα διέρχεται ρεύμα (filament current), με την αύξηση του οποίου εκπέμπονται ηλεκτρόνια και κατευθύνονται προς την άνοδο, όπου εφαρμόζεται δυναμικό 1-30kV (accelerating voltage). Η θετική άνοδος δημιουργεί ελκτικές δυνάμεις με αποτέλεσμα την κατεύθυνση και την επιτάχυνση των ηλεκτρονίων [46].



Εικόνα 23. Δημιουργία Δέσμης Ηλεκτρονίων

Με την αύξηση του ρεύματος, το νήμα έρχεται σε κατάσταση κορεσμού, κατά την οποία η εκπομπή ηλεκτρονίων σταματάει. Σε περίπτωση περαιτέρω αύξησης του ρεύματος, το νήμα οδηγείται σε υπερθέρμανση και το βολφράμιο εξαχνώνεται, δηλαδή

το νήμα καίγεται. Στο σημείο κορεσμού, παρατηρείται μερική εξάχνωση του βολφραμίου, με αποτέλεσμα τη σταδιακή απώλεια του νήματος, καθώς γίνεται πιο λεπτό με την πάροδο του χρόνου [46].

Ο αριθμός των ηλεκτρονίων σε κάθε δέσμη ονομάζεται ρεύμα εκπομπής (emission current) και εξαρτάται από την απόσταση που μεσολαβεί από την άκρη του νήματος (filament tip) και το άνοιγμα στο καπάκι Wehnelt. Το ρεύμα εκπομπής είναι μεγαλύτερο όταν η απόσταση αυτή είναι μικρότερη [46].

Τα ηλεκτρόνια που επιταχύνονται από την άνοδο, διέρχονται μέσα από συμπικνωτικό φακό και μετατρέπονται σε δέσμη, η οποία στη συνέχεια περνά από ηλεκτρομαγνητικούς φακούς που ελέγχουν την εστίαση της στην επιφάνεια του δείγματος. Μετά την πρόσκρουση της δέσμης ηλεκτρονίων στο υλικό, τα ηλεκτρόνια που αναδύονται συλλέγονται από κατάλληλο ανιχνευτή, ο οποίος ρυθμίζει την εικόνα στην οθόνη παρατήρησης [46, 47].

Το SEM διαθέτει ένα σύστημα πληροφοριών, που περιλαμβάνει διάφορους ανιχνευτές, ικανούς να δεχτούν τα σήματα που προκύπτουν από την αλληλεπίδραση της δέσμης ηλεκτρονίων με το εξεταζόμενο υλικό. Ο ανιχνευτής διόδου λιθίου-πυριτίου SiLi, ανιχνεύει την ενεργειακή διασπορά ακτινών X, μέσω της οποίας γίνεται η στοιχειακή ανάλυση του δείγματος (Energy Dispersive Spectrometry - EDS) [47].

#### 4.4 Υπολογισμός Πυκνότητας και Πορώδους με τη μέθοδο του Αρχιμήδη

Η μέθοδος βασίζεται στην ανακάλυψη της άνωσης από τον μαθηματικό Αρχιμήδη. Η αρχή του Αρχιμήδη μπορεί να περιγραφεί συνοπτικά ως εξής: «Κάθε σώμα που βυθίζεται σε ένα υγρό, χάνει τόσο βάρος, όσο το βάρος του υγρού που εκτοπίζει». Συνεπώς, για τον υπολογισμό της πυκνότητας ενός σώματος με τη μέθοδο αυτή, ο προσδιορισμός του όγκου μετατρέπεται σε προσδιορισμό του βάρους, η μέτρηση του οποίου μπορεί να πραγματοποιηθεί εύκολα με χρήση ζυγού ακριβείας [48].

Η μέθοδος του Αρχιμήδη, δίνει τη δυνατότητα υπολογισμού της πυκνότητας (bulk density), του ποσοστού ανοιχτού πορώδους (apparent porosity), της απορρόφησης νερού (water absorption) και του φαινόμενου ειδικού βάρους (apparent specific weight), και για τους υπολογισμούς αυτούς απαιτείται μέτρηση του ξηρού

βάρους (dry weight), του κορεσμένου βάρους (saturated or soaked weight) και του βάρους υπό άνωση (suspended weight) [49].

Για τον κορεσμό του δείγματος συνήθως επιλέγεται απιονισμένο νερό, όμως σε περιπτώσεις όπου το δοκίμιο παρουσιάζει ευαισθησία στο νερό, μπορούν να χρησιμοποιηθούν υγρά όπως ο υδράργυρος, το ξυλένιο και το φωτιστικό οινόπνευμα [50].

Ο κορεσμός των δοκιμίων μπορεί να επιτευχθεί είτε μέσω βύθισης των δοκιμίων σε απιονισμένο νερό και παραμονή υπό κενό για μεγάλο χρονικό διάστημα είτε μέσω βύθισης των δοκιμίων σε απιονισμένο νερό και παραμονή σε θερμοκρασία βρασμού για μικρότερο χρονικό διάστημα.

Κατά την πειραματική διαδικασία στο εργαστήριο, επιλέχθηκε το πρότυπο ASTM: C20-00, κατά το οποίο ο κορεσμός των δοκιμίων πραγματοποιείται με την παραμονή τους σε θερμοκρασία βρασμού για 2 ώρες. Πιο συγκεκριμένα, τα δοκίμια τοποθετήθηκαν σε φιαλίδια με απιονισμένο νερό. Στη συνέχεια τα φιαλίδια τοποθετήθηκαν σε μεγαλύτερο δοχείο με νερό στο οποίο επέπλεαν, ώστε να μην έρθουν σε απευθείας επαφή με τη θερμή πλάκα και ο βρασμός να πραγματοποιηθεί ομοιόμορφα. Μετά το βρασμό, τα δοκίμια παρέμειναν εντός των φιαλιδίων για 12 ώρες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στη συνέχεια, μετρήθηκε το κορεσμένο βάρος και το βάρος υπό άνωση. Στις παρακάτω εικόνες φαίνεται η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε.



Εικόνα 24. Διάταξη Μεθόδου για τη μέτρηση α. Κορεσμένου Βάρους b. Βάρους υπό Άνωση

Έχοντας συλλέξει τα απαραίτητα δεδομένα, δηλαδή το ξηρό βάρος (D), το κορεμένο βάρος (W) και το βάρος υπό άνωση (S), είναι εφικτός ο υπολογισμός των ιδιοτήτων των δοκιμίων, σύμφωνα με τους παρακάτω τύπους:

- Όγκος Δοκιμίου (V):  $V(cm^3) = W - S$
- Πυκνότητα (BD):  $BD \left( \frac{g}{cm^3} \right) = \frac{D}{W}$
- Όγκος Ανοιχτού και Κλειστού Πορώδους:  $V_{open}(cm^3) = W - D$ ,  
 $V_{impervious}(cm^3) = D - S$
- Ποσοστό Ανοιχτού Πορώδους:  $AP\% = \left( \frac{W-D}{V} \right) \cdot 100$
- Ποσοστό Απορρόφησης Νερού:  $A\% = \left( \frac{W-D}{D} \right) \cdot 100$
- Φαινόμενο Ειδικό Βάρος:  $ASG = \frac{D}{D-S}$

## 5. Σύνθεση νανοκόνεων ζirkονίας

Για την παραγωγή των νανοκόνεων ζirkονίας χρησιμοποιήθηκαν υγρές χημικές μέθοδοι, πιο συγκεκριμένα η μέθοδος της συγκαταβύθισης και η μέθοδος sol-gel. Για τη διατήρηση της τετραγωνικής κρυσταλλικής δομής μετά την έψηση των νανοκόνεων, επιχειρήθηκε η σύνθεσή τους με υβριδικές μεθόδους παρουσία βιοπολυμερών. Οι νανοκόνεις που παρασκευάστηκαν φαίνονται στον Πίνακα 4:

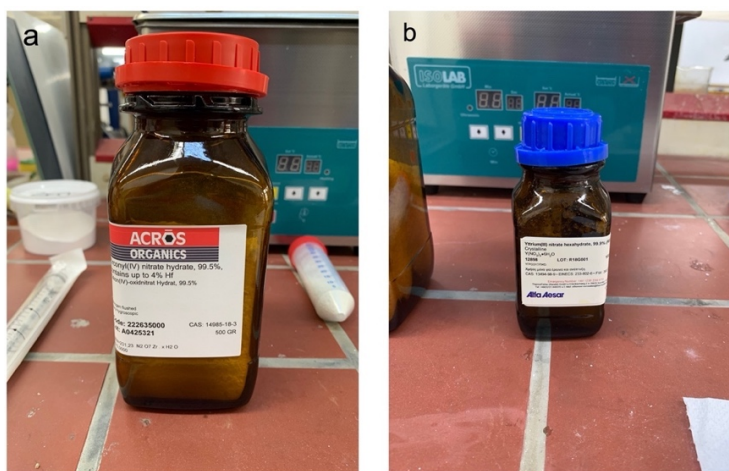
Πίνακας 4. Πίνακας Νανοκόνεων που παρασκευάστηκαν

Ονομασία Νανοκόνης	Μέθοδος Σύνθεσης	Βιοπολυμερές
<b>3Y-ZrO<sub>2</sub>-N</b>	Συγκαταβύθιση	-
<b>3Y-ZrO<sub>2</sub>-O</b>	Sol-Gel	-
<b>3Y-ZrO<sub>2</sub>-Cell</b>	Συγκαταβύθιση	Κυτταρίνη
<b>3Y-ZrO<sub>2</sub>-Fr/Gl</b>	Sol-Gel	Φρουκτόζη/Γλυκόζη

### 5.1 Σύνθεση νανοζirkονίας με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης 3Y-ZrO<sub>2</sub>-N

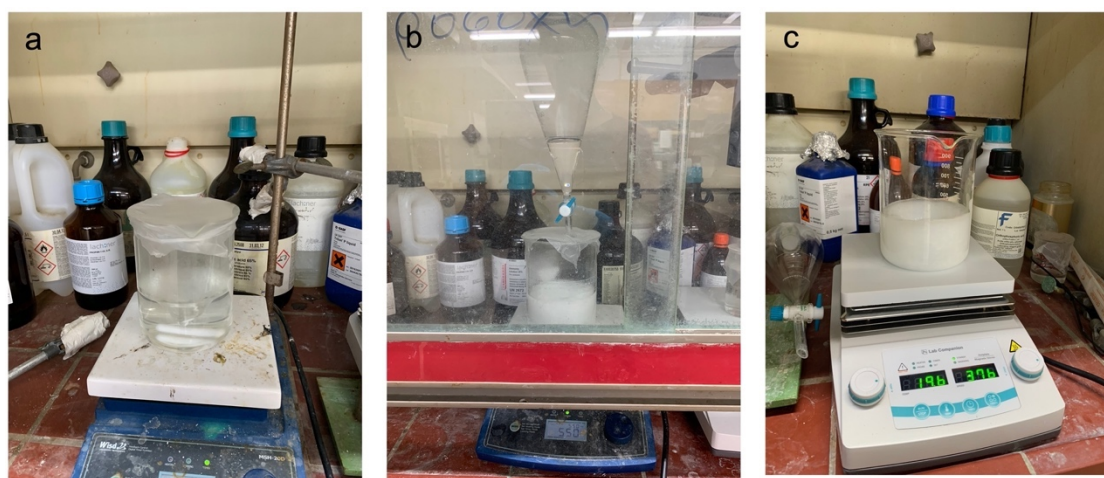
Τα πρόδρομα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση της ζirkονίας με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης είναι τα παρακάτω:

- Zirconium (IV) Nitrate Hydrate (ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.xH<sub>2</sub>O)
- Yttrium (III) Nitrate Hexahydrate (Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O)



Εικόνα 25. Πρόδρομα Αντιδραστήρια a. Ζirkονίου b. Υτtrίου

Τα παραπάνω, διαλύονται σε απιονισμένο νερό σε μοριακή αναλογία (0,97:0,03) υπό ανάδευση για 1 ώρα, μέχρι να διαλυθούν πλήρως τα αντιδραστήρια και το διάλυμα να γίνει διαυγές. Στη συνέχεια, γίνεται στάγδην προσθήκη υδατικού διαλύματος αμμωνίας ( $\text{NH}_3$ ) 25%, με παράλληλη μέτρηση του pH, μέχρι το pH να φτάσει την τιμή 10. Η προσθήκη της αμμωνίας είναι καταλυτική για τη διαδικασία της συγκαταβύθισης, καθώς η μεταβολή του pH του διαλύματος οδηγεί στην καταβύθιση των σωματιδίων. Με τη σταδιακή προσθήκη της αμμωνίας, παρατηρείται αλλαγή στο χρώμα του διαλύματος από διαυγές σε λευκό, εξαιτίας του σχηματισμού των σωματιδίων. Το αιώρημα που έχει δημιουργηθεί αναδεύεται για 24 ώρες.



Εικόνα 26. Στάδια Συγκαταβύθισης α. Διαλυτοποίηση Αντιδραστηρίων β. Στάγδην Προσθήκη Αμμωνίας γ. Ανάδευση Αιωρήματος

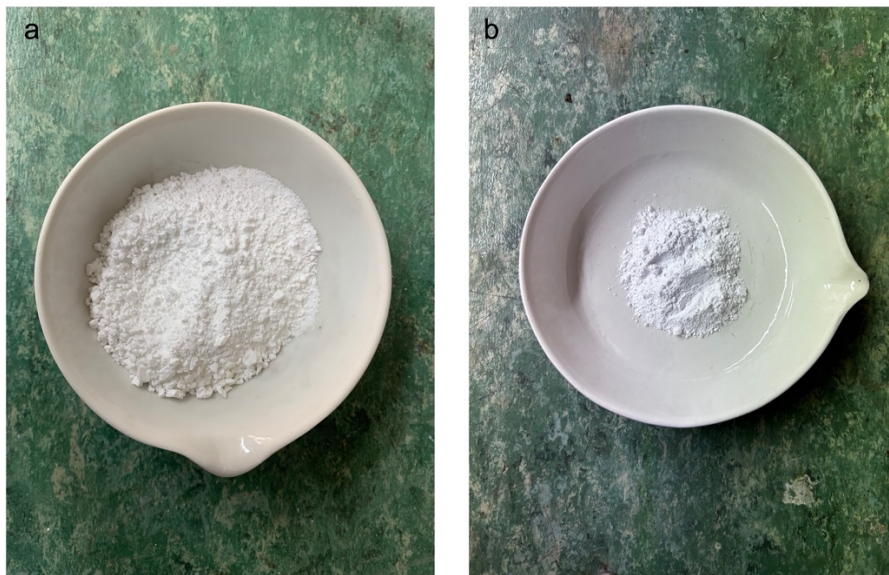
Το επόμενο στάδιο είναι η διήθηση του αιωρήματος με αντλία κενού, και η τριπλή έκπλυση με απιονισμένο νερό.



Εικόνα 27. Διήθηση



Τα στερεά που ανακτήθηκαν από τη διήθηση τοποθετούνται για ξήρανση στο πυριαντήριο για 12 ώρες στους 110°C. Ακολουθεί έψηση στους 500°C για 4 ώρες, με ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας 10°C/min.



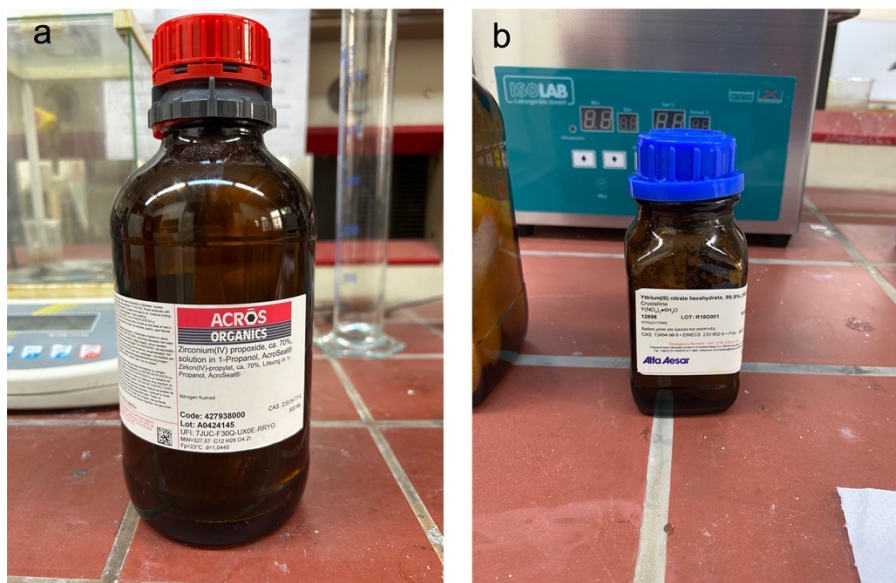
Εικόνα 28. α. Μετά από ξήρανση β. Μετά από έψηση και λειοτριβήση

Για την αποφυγή των συσσωματωμάτων, η σκόνη λειοτριβείται σε 8 κύκλους των 5 λεπτών (high energy ball milling) με 300 rpm.

## 5.2 Σύνθεση νανοζirkονίας με τη μέθοδο sol-gel 3Y-ZrO<sub>2</sub>-O

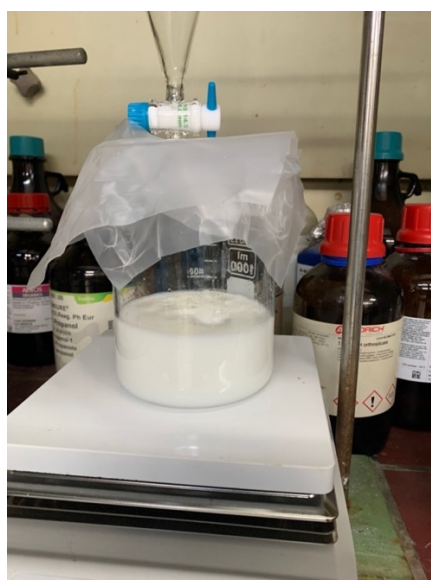
Τα πρόδρομα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση της ζirkονίας με τη μέθοδο sol-gel είναι τα παρακάτω:

- Zirconium (IV) Propoxide [TPOZ  $\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ ]
- Yttrium (III) Nitrate Hexahydrate ( $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )



Εικόνα 29. Πρόδρομα Αντιδραστήρια a. Ζιρκονίου b. Υτρίου

Τα αντιδραστήρια διαλύονται ξεχωριστά σε προπανόλη και τοποθετούνται σε μαγνητικό αναδευτήρα μέχρι την πλήρη διαλυτοποίηση του  $Y(NO_3)_3$ . Στη συνέχεια τα δύο διαλύματα αναμιγνύονται διατηρώντας τη μοριακή αναλογία (0,97:0,03). Ύστερα, προστίθεται σταδιακά υδατικό διάλυμα αμμωνίας ( $NH_3$ ) 25% με ταυτόχρονη μέτρηση του pH, μέχρι να ξεπεράσει την τιμή 10. Με την προσθήκη της αμμωνίας, το χρώμα του διαλύματος γίνεται λευκό καθώς αρχίζει η ζελατινοποίηση. Όταν το pH ξεπεράσει το 10, έχει πλέον σχηματιστεί μια πυκνή γέλη, η οποία αναδεύεται για 2 ώρες.



Εικόνα 30. Γέλη μετά την προσθήκη Αμμωνίας



Μετά την ανάδευση, ακολουθεί ξήρανση στους 80°C για 48 ώρες. Όσον αφορά στην έψηση της συγκεκριμένης σκόνης, έγινε δοκιμή έψησης στους 500°C για 4 ώρες με ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας 10°C/min και στους 600°C για 4 ώρες με ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας 10°C/min.



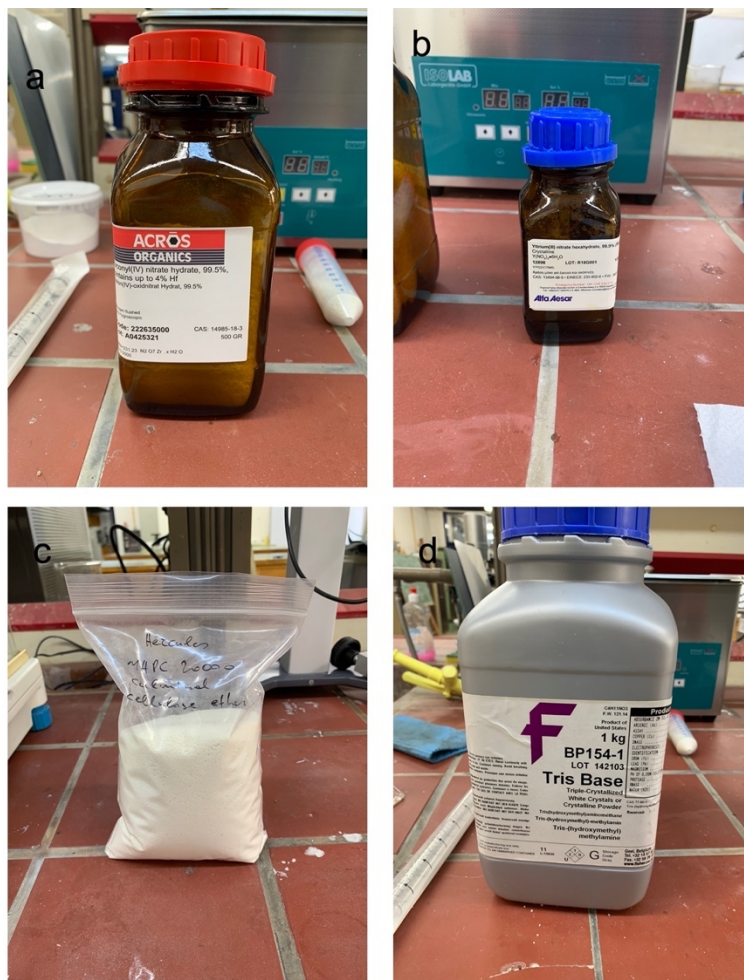
Εικόνα 31. a-b. Ξήρανση c. Έψηση 500°C d. Λειοτρίβηση

Μετά την έψηση, ακολούθησε λειοτρίβηση με γουδί για την εξάλειψη των συσσωματωμάτων.

### 5.3 Σύνθεση νανοζirkονίας με χημική καταβύθιση παρουσία κυτταρίνης 3Y-ZrO<sub>2</sub>-Cell

Για την παραγωγή της παρούσας σκόνης, χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω αντιδραστήρια:

- Zirconium (IV) Nitrate Hydrate ( $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ )
- Yttrium (III) Nitrate Hexahydrate ( $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )
- Hydroxypropyl Cellulose (HPC)
- Tris-(hydroxymethyl)-methilamine (TRIS)



Εικόνα 32. Αντιδραστήρια a. Zirconium Nitrate b. Yttrium Nitrate c. HPC d. TRIS

Αρχικά διαλύονται κατάλληλες ποσότητες πρόδρομων αντιδραστηρίων ζirkονίου και υτρίου σε αναλογία 0,97:0,03 σε απιονισμένο νερό και αφήνονται για ανάδευση μέχρι την πλήρη διαλυτοποίησή τους. Παράλληλα, σε ποτήρι ζέσεως, διαλύονται κυτταρίνη και TRIS (για τη ρύθμιση του pH) σε απιονισμένο νερό και αναδεύονται μέχρι το διάλυμα να γίνει διαυγές.



Εικόνα 33. Ανάδευση Διαλυμάτων

Ακολουθεί στάγδην προσθήκη του διαλύματος με την κυτταρίνη στο αρχικό διάλυμα. Η προσθήκη αυτή, προκαλεί μεταβολή του pH η οποία ενισχύεται με την προσθήκη αμμωνίας. Παράλληλα, γίνεται μέτρηση του pH, το οποίο πρέπει να ξεπερνά την τιμή 10, και το αιώρημα που προκύπτει αφήνεται σε ανάδευση για 1 ώρα. Ύστερα, πραγματοποιείται αργή ξήρανση στους 60°C για 72 ώρες. Ακολουθεί έψηση στους 500°C για 4 ώρες με ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας 10°C/min.



Εικόνα 34. α. Ξήρανση β. Έψηση

Τελικό στάδιο, αποτελεί η λειοτρίβηση της σκόνης σε 8 κύκλους 5 λεπτών με τον μύλο υψηλής ενέργειας (high energy ball mill) σε 300 rpm.

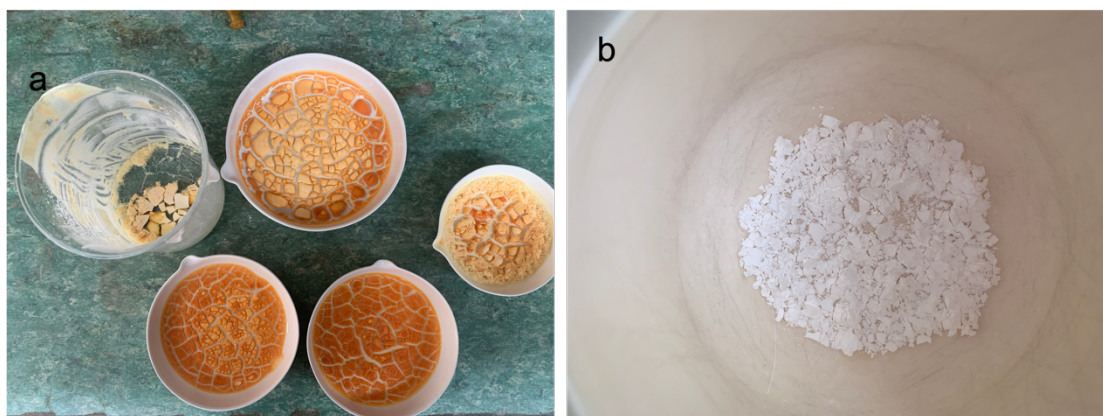


#### 5.4 Σύνθεση νανοζirkονίας με τη μέθοδο sol-gel, παρουσία φρουκτόζης και γλυκόζης 3Y-ZrO<sub>2</sub>-Fr/Gl

Για την παραγωγή της σκόνης αυτής χρησιμοποιούνται τα παρακάτω αντιδραστήρια:

- Zirconium (IV) Propoxide [TPOZ  $\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ ]
- Yttrium (III) Nitrate Hexahydrate ( $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )
- Φρουκτόζη ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ )
- Γλυκόζη ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ )

Αρχικά τα πρόδρομα αντιδραστήρια διαλύονται ξεχωριστά σε προπανόλη υπό ανάδευση μέχρι την πλήρη διαλυτοποίησή τους. Στη συνέχεια, γίνεται ανάμιξη των διαλυμάτων και στάγδην προσθήκη υδατικού διαλύματος αμμωνίας ( $\text{NH}_3$ ) 25% με ταυτόχρονη μέτρηση του pH, μέχρις ότου να ξεπεράσει την τιμή 10. Έπειτα, προστίθεται στο αιώρημα ένα υδατικό διάλυμα φρουκτόζης και γλυκόζης σε αναλογία (1:1), και αφήνεται για ανάδευση για 2 ώρες. Ακολουθεί ξήρανση στους 80°C για 48 ώρες και έψηση στους 600°C για 4 ώρες με ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας 10°C/min. Μετά την έψηση, η σκόνη λειοτριβείται σε γουδί.



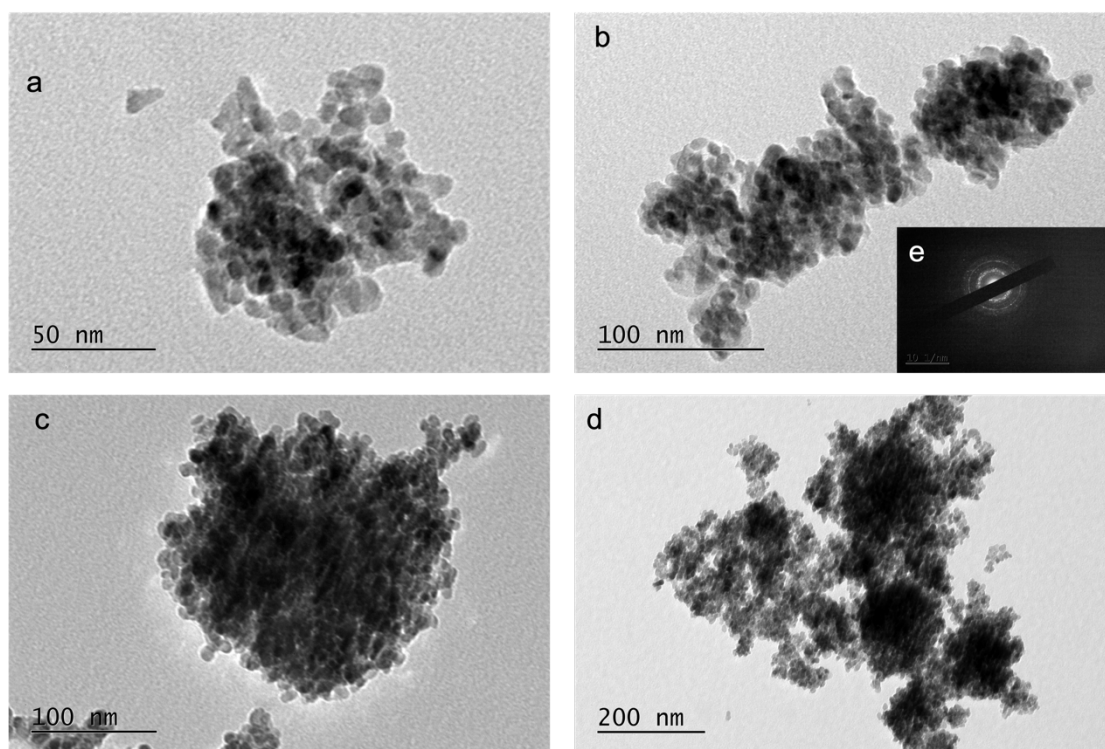
Εικόνα 35. a. Ξήρανση b. Έψηση

## 6. Χαρακτηρισμοί Νανοκόνεων Ζιρκονίας

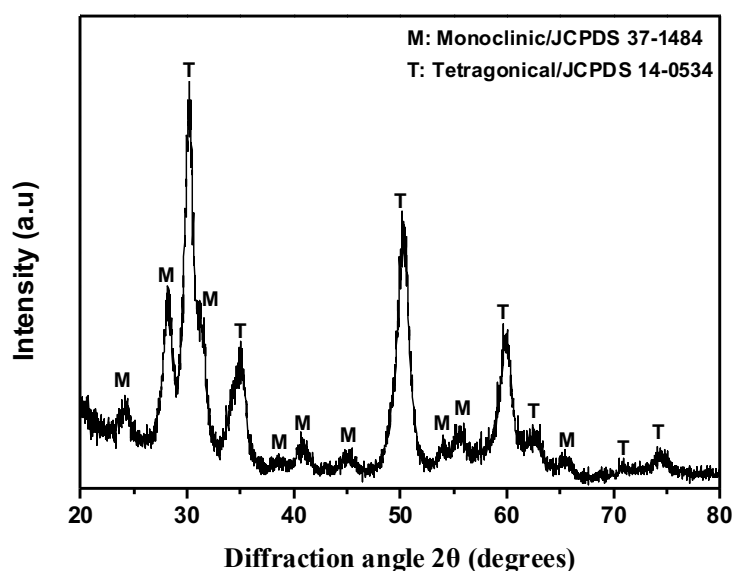
### 6.1 Χαρακτηρισμός νανοκόνης 3Y-ZrO<sub>2</sub>-N

Για τον χαρακτηρισμό της νανοκόνεως 3Y-ZrO<sub>2</sub>-N χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD) για την ταυτοποίηση των κρυσταλλογραφικών φάσεων της σκόνης, και ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης ηλεκτρονίων (TEM) για τον υπολογισμό του μεγέθους των κόκκων και τον χαρακτηρισμό της μορφολογίας.

Από τις εικόνες (Εικόνα 36. a-d) του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διερχόμενης δέσμης, μπορούμε να παρατηρήσουμε τη μορφολογία και το μέγεθος των νανοσωματιδίων καθώς και τυχόν συσσωματωμάτων. Το υλικό αποτελείται από σφαιρικούς κόκκους μέσου μεγέθους 10nm. Είναι εμφανής η ύπαρξη συσσωματωμάτων ακανόνιστου σχήματος, των οποίων το μέγεθος κυμαίνεται περίπου στα 200nm. Από την περίθλαση ηλεκτρονίων επιλεγμένης περιοχής SAED (Εικόνα 36. e) και το φάσμα που προέκυψε από την περίθλαση ακτίνων X (Γράφημα 7), επιβεβαιώνεται η κρυσταλλικότητα του υλικού. Οι κρυσταλλογραφικές φάσεις που ταυτοποιήθηκαν στο υλικό είναι η μονοκλινής και η τετραγωνική, με κύρια φάση την τετραγωνική.



Εικόνα 36. a-d. Εικόνες Φωτεινού Πεδίου TEM για τη νανοκόνη 3Y-ZrO<sub>2</sub>-N ε. Περιοχή Περίθλασης Ηλεκτρονίων SAED

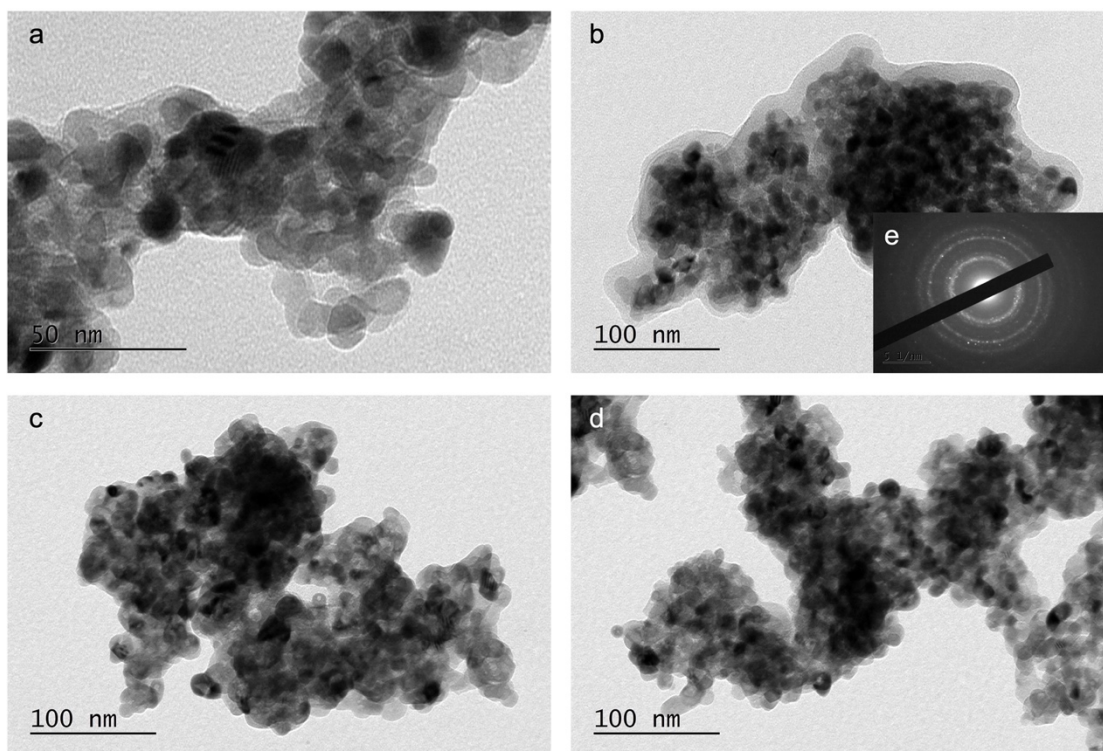


Γράφημα 7. Φάσμα Περίθλασης Ακτινών Χ (XRD) 3Y-ZrO<sub>2</sub>-N μετά από έψηση στους 500°C.

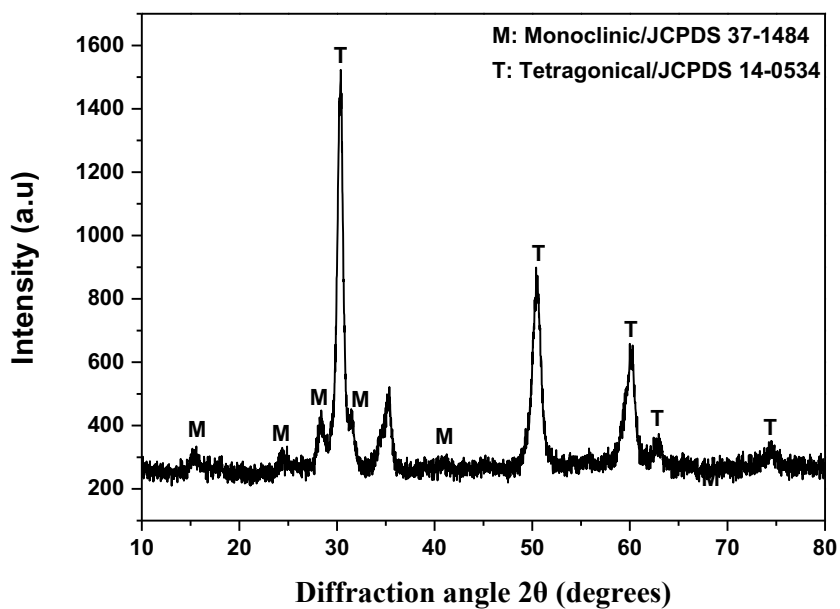
## 6.2 Χαρακτηρισμός νανοκόνης 3Y-ZrO<sub>2</sub>-O

Ο χαρακτηρισμός της νανοκόνης 3Y-ZrO<sub>2</sub>-O πραγματοποιήθηκε μετά από έψηση στους 500°C και τους 600°C μέσω Περιθλασιμετρίας Ακτινών Χ (XRD) και Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διερχόμενης Δέσμης Ηλεκτρονίων (TEM).

Από τις εικόνες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διερχόμενης δέσμης μετά από έψηση στους 500°C (Εικόνα 37. a-d) παρατηρούμε πως το υλικό αποτελείται από σφαιρικούς κόκκους μέσου μεγέθους 10nm. Επιπλέον, είναι εμφανής η ύπαρξη συσσωματωμάτων ακανόνιστης μορφής με εύρος μεγέθους από 100 έως 300nm. Από την περιοχή περίθλασης ηλεκτρονίων SAED (Εικόνα 37. E) αλλά και το φάσμα που προέκυψε από το XRD (Γράφημα 8), συμπεραίνουμε πως το υλικό είναι νανοκρυσταλλικό, με κύρια κρυσταλλογραφική φάση την τετραγωνική και μικρότερο ποσοστό μονοκλινούς, συγκριτικά με τη νανοσκόνη 3Y-ZrO<sub>2</sub>-N.



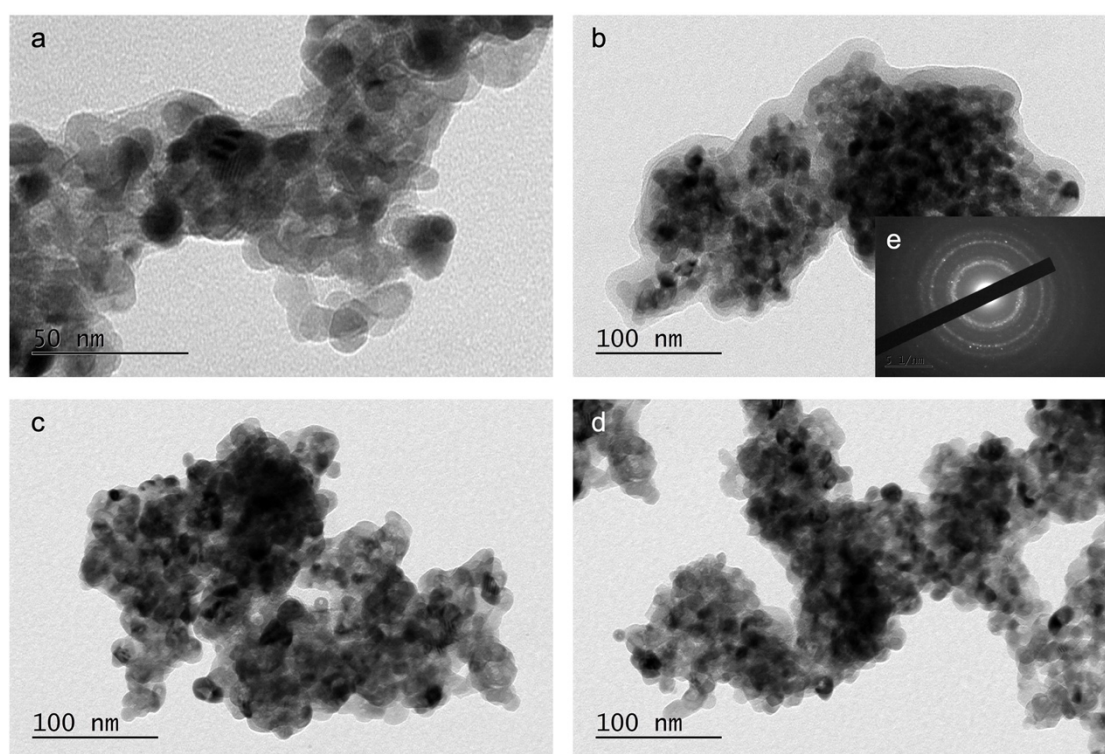
Εικόνα 37. a-d. Εικόνες Φωτεινού Πεδίου TEM για τη νανοκόνη 3Y-ZrO<sub>2</sub>-O μετά από έψηση στους 500°C ε. Περιοχή Περίθλασης Ηλεκτρονίων SAED



Γράφημα 8. Φάσμα Περίθλασης Ακτινών Χ (XRD) 3Y-ZrO<sub>2</sub>-O μετά από έψηση στους 500 °C.

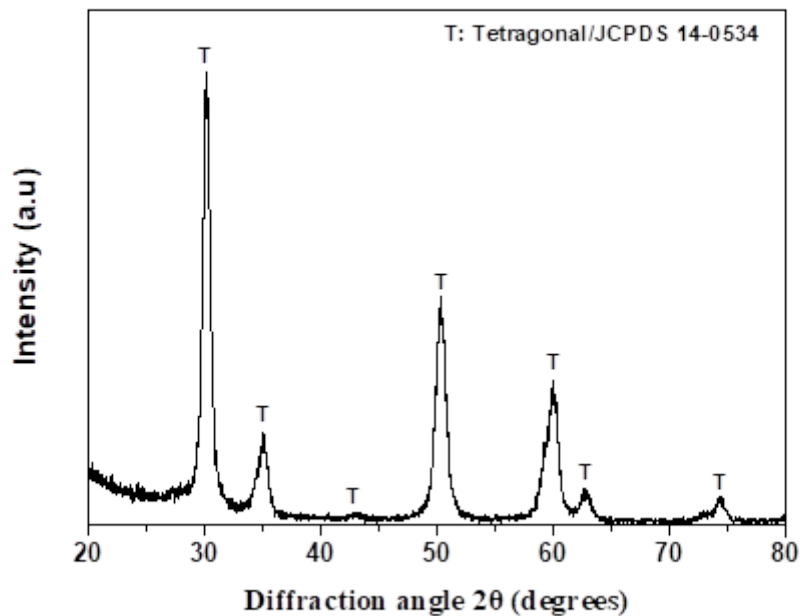


Από τις εικόνες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διερχόμενης δέσμης μετά από έψηση στους 600°C (Εικόνα 38. a-d) παρατηρούμε πως το υλικό αποτελείται από σφαιρικούς κόκκους μέσου μεγέθους 12nm. Η αύξηση του μεγέθους των κόκκων είναι αναμενόμενη δεδομένης της αύξησης της θερμοκρασίας έψησης από τους 500°C στους 600°C. Επιπλέον, παρατηρείται η ύπαρξη συσσωματωμάτων ακανόνιστης μορφής με εύρος μεγέθους από 100 έως 300 nm. Από την περιοχή περίθλασης ηλεκτρονίων SAED (Εικόνα 38. E) αλλά και το φάσμα που προέκυψε από το XRD (Γράφημα 9), συμπεραίνουμε πως το υλικό είναι νανοκρυσταλλικό, με μοναδική κρυσταλλογραφική φάση την τετραγωνική.



Εικόνα 38a-d. Εικόνες Φωτεινού Πεδίου TEM για τη νανοκόνη 3Y-ZrO<sub>2</sub>-O μετά από έψηση στους 600°C e. Περιοχή Περίθλασης Ηλεκτρονίων SAED



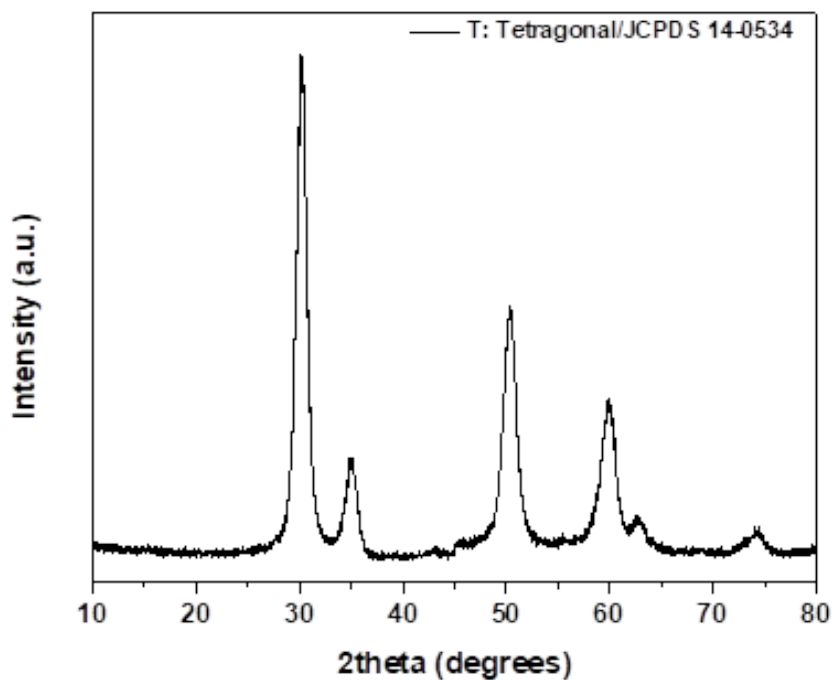


Γράφημα 9. Φάσμα Περίθλασης Ακτινών Χ (XRD) 3Y-ZrO<sub>2</sub>-O μετά από έψηση στους 600°C.

### 6.3 Χαρακτηρισμός νανοκόνης 3Y-ZrO<sub>2</sub>-Cell

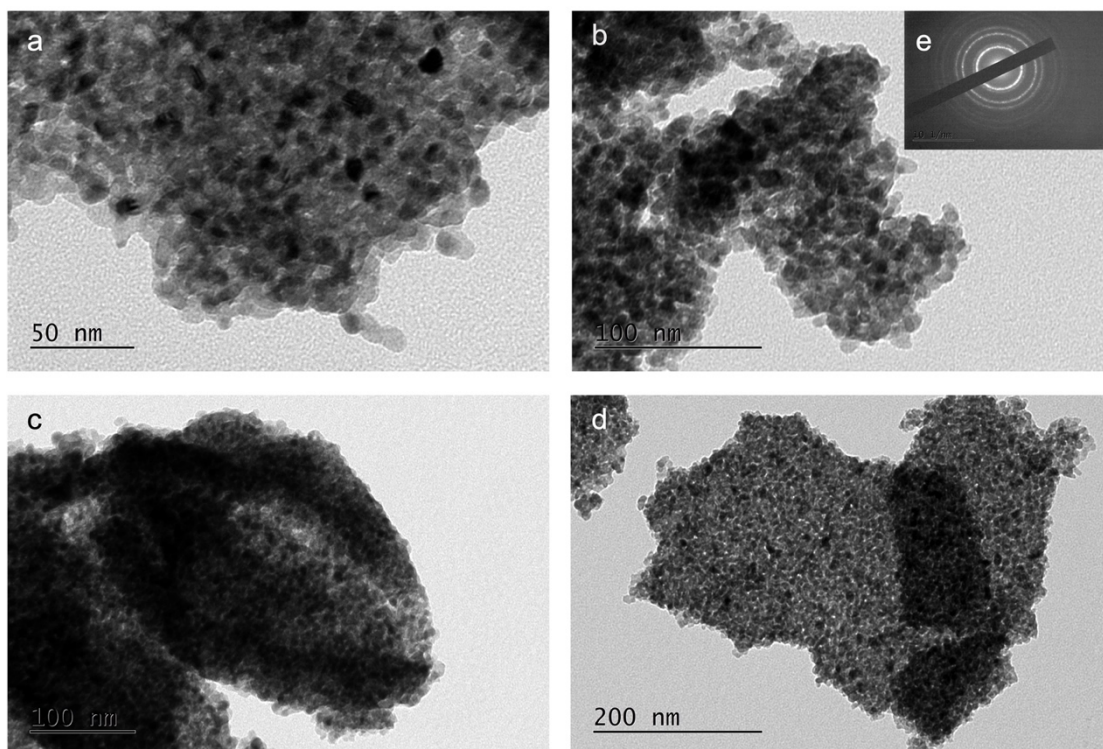
Για τον χαρακτηρισμό της νανοκόνεως 3Y-ZrO<sub>2</sub>-Cell χρησιμοποιήθηκε Περιθλασιμετρία Ακτινών Χ (XRD) και Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διερχόμενης Δέσμης Ηλεκτρονίων (TEM).

Από το φάσμα Περίθλασης Ακτινών Χ (Γράφημα 10), παρατηρούμε πως η κρυσταλλική φάση από την οποία αποτελείται το υλικό είναι η τετραγωνική. Η απουσία της μονοκλινούς φάσης είναι αναμενόμενη, καθώς όπως αναφέρεται και στο θεωρητικό μέρος, η προσθήκη βιοπολυμερών κατά τη σύνθεση της σκόνης βοηθά στη διατήρηση του μεγέθους των κόκκων στη νανοκλίμακα και τη διατήρηση της τετραγωνικής φάσης [18, 19].



Γράφημα 10. Φάσμα Περίθλασης Ακτινών Χ (XRD) 3Y-ZrO<sub>2</sub>-Cell μετά από έψηση στους 500°C.

Από τις εικόνες φωτεινού πεδίου TEM, μπορούμε να μελετήσουμε τη μορφολογία και την κοκκομετρία της νανοσκόνης. Όπως φαίνεται από την Εικόνα 39 a-d το υλικό αποτελείται από σφαιρικά νανოსωματίδια με μέσο μέγεθος 6nm και φυλλοειδή συσσωματώματα, των οποίων το μέγεθος κυμαίνεται στα 100-300nm. Από την επιλεγμένη περιοχή περίθλασης ηλεκτρονίων SAED που φαίνεται στην Εικόνα 39e, και σε συνδυασμό με το φάσμα του XRD επιβεβαιώνεται η νανοκρυσταλλικότητα του υλικού.

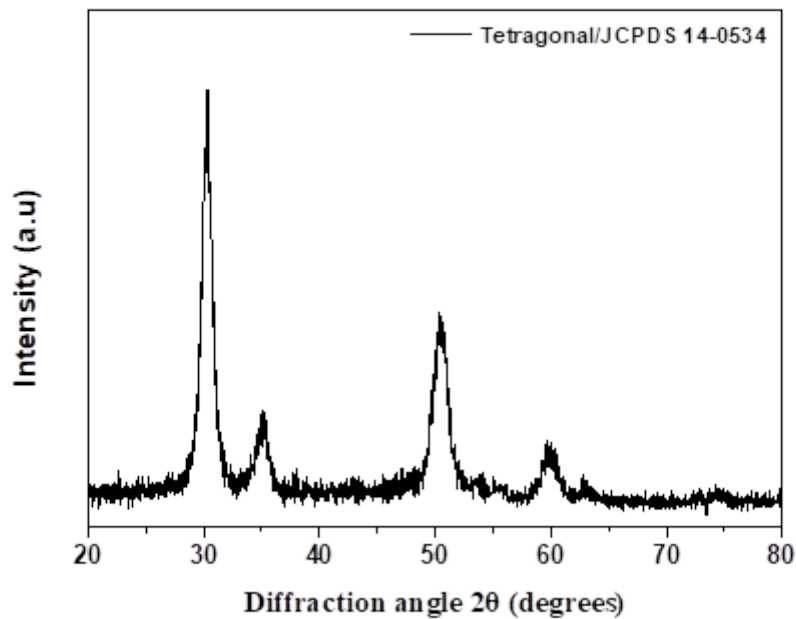


Εικόνα 39. a-d. Εικόνες Φωτεινού Πεδίου TEM για τη νανοκόνη 3Y-ZrO<sub>2</sub>-Cell μετά από έψηση στους 500οC ε. Περιοχή Περίθλασης Ηλεκτρονίων SAED

#### 6.4 Χαρακτηρισμός νανοκόνης 3Y-ZrO<sub>2</sub>-Fr/GI

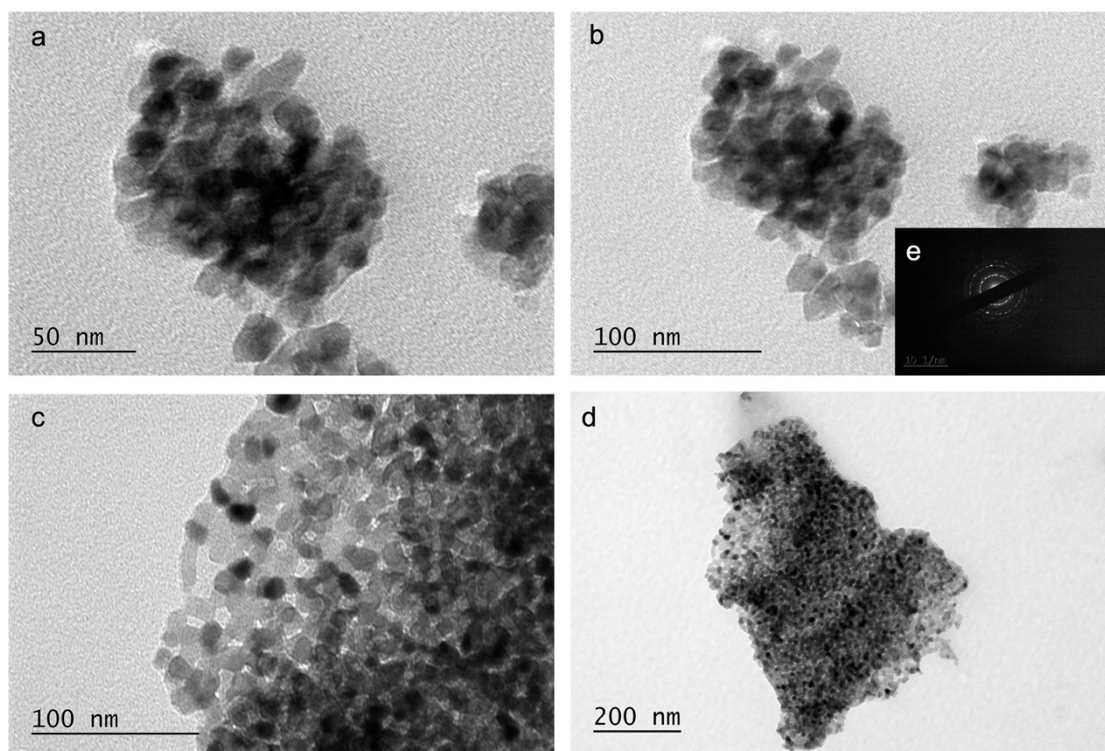
Ο χαρακτηρισμός της νανοκόνης 3Y-ZrO<sub>2</sub>-Fr/GI πραγματοποιήθηκε μέσω Περιθλασιμετρίας Ακτινών Χ (XRD) και Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Διερχόμενης Δέσμης Ηλεκτρονίων (TEM).

Από το φάσμα της περιθλασιμετρίας (Γράφημα 11) φαίνεται πως η κρυσταλλική φάση της νανοκόνης είναι η τετραγωνική, γεγονός που πιθανότατα οφείλεται στην προσθήκη φρουκτόζης και γλυκόζης κατά τη σύνθεση [20, 21].



Γράφημα 11. Φάσμα Περίθλασης Ακτινών Χ (XRD) 3Y-ZrO<sub>2</sub>-Fr/GI μετά από έψηση στους 600°C.

Οι εικόνες (Εικόνα 40. a-d) από το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διερχόμενης Δέσμης Ηλεκτρονίων, έχουν προκύψει μετά από έψηση της νανοκόνεως στους 600°C. Από τις εικόνες αυτές παρατηρείται η ύπαρξη ακανόνιστων συσσωματωμάτων, των οποίων το μέγεθος κυμαίνεται από 100 έως 400nm. Το μέσο μέγεθος των κόκκων της νανοκόνεως, μετρήθηκε περίπου στα 10nm. Από την εικόνα (Εικόνα 40ε) περίθλασης ηλεκτρονίων επιλεγμένης περιοχής SAED και σύμφωνα με τα αποτελέσματα της Περιθλασιμετρίας Ακτινών Χ, επιβεβαιώνεται η νανοκρυσταλλικότητα του υλικού.



Εικόνα 40. a-d. Εικόνες Φωτεινού Πεδίου TEM για τη νανοκόνη 3Y-ZrO<sub>2</sub>-Fr/Gl μετά από έψηση στους 600°C ε. Περιοχή Περίθλασης Ηλεκτρονίων SAED

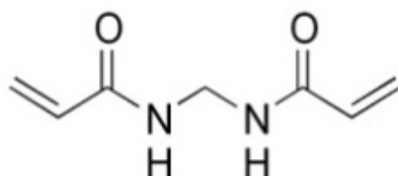
## 7. Παραγωγή Αιωρημάτων – Παστών

Στηριζόμενοι σε βιβλιογραφικές αναφορές [38], προχωρήσαμε στην ανάπτυξη υδατικών παστών με υψηλό ιξώδες και μεγάλο ποσοστό στερεών. Η επιλογή του μεγάλου ποσοστού στερεών, επιδιώκεται με σκοπό την αποφυγή του μεγάλου ποσοστού συρρίκνωσης κατά την πυροσυσσώματωση. Επιπλέον, το υψηλό ιξώδες είναι απαραίτητη προδιαγραφή των παστών για τη μέθοδο και τη μηχανή εκτύπωσης που χρησιμοποιήθηκε.

Για την ανάπτυξη των παστών επιλέχθηκαν ο διασπορέας Dolapix CE64, το μονομερές Acrylamide ( $C_3H_5NO$ ) και ο συνδέτης N,N' Methylenebisacrylamide ( $C_7H_{10}N_2O_2$ ).

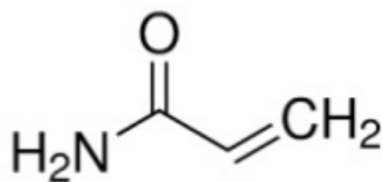
Το Dolapix CE64 είναι γέλη που περιέχει ένα άλας αμμωνίου, πολυκαρβοξυλικού οξέος και χρησιμοποιείται για την ηλεκτροστατική σταθεροποίηση αιωρημάτων. Είναι υδατοδιαλυτό, με pH 7 και περιέχει δραστική ουσία 65% [51].

Ο συνδέτης N,N' Methylenebisacrylamide βρίσκεται σε μορφή σκόνης και είναι υδατοδιαλυτός [52].



Εικόνα 41. Χημικός Τύπος Συνδέτη

Το μονομερές Acrylamide είναι ένα πρωτογενές αμίδιο, στο οποίο ο άνθρακας έχει αντικατασταθεί με ένα βινυλικό άνθρακα. Διαφορετικά, στην ένωση του ακρυλικού οξέος, η υδροξυλομάδα του αλλυλικού άνθρακα αντικαθίσταται από μια αμίνη. Μπορεί να πολυμεριστεί αυθόρμητα και βίαια στο σημείο τήξης ή μέσω φωτοπολυμερισμού λόγω ακτινοβολίας UV [53].



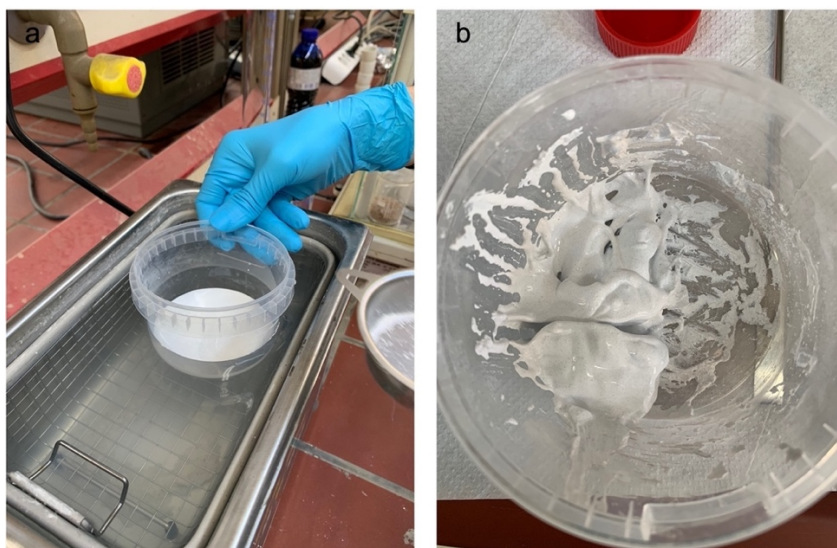
Εικόνα 42. Χημικός Τύπος Μονομερούς



Εικόνα 43. α. Μονομερές β. Συνδέτης

Το μονομερές και ο συνδέτης αναδεύτηκαν σε απιονισμένο νερό, προκειμένου να αντιδράσουν μεταξύ τους και να δημιουργήσουν ένα πολυμερές το οποίο δίνει στην παραγόμενη πάστα πλαστική συμπεριφορά [40, 41, 42, 43]. Στη συνέχεια προστέθηκαν σε δοχείο μαζί με κατάλληλη ποσότητα διασπορέα. Ακολούθησε σταδιακή προσθήκη της σκόνης με παράλληλη ανάδευση σε συσκευή υπερήχων. Έπειτα, οι πάστες αναδεύτηκαν με μηχανικό αναδευτήρα.





Εικόνα 44. α. Παραγωγή πάστας σε συσκευή υπερήχων β. Παραγόμενη πάστα

Στους Πίνακες 5 και 6, φαίνονται οι δύο σειρές παστών στις οποίες πραγματοποιήθηκαν δοκιμές εκτύπωσης.

Πίνακας 5. Σειρά Παστών 1

Ονομασία Πάστας	Σκόνη	Ποσοστό Στερεών	Ποσοστό Διασπορέα (Dolarix CE64)	Ποσοστό μονομερούς (Acrylamide)	Ποσοστό συνδέτη (N-N')
<b>3Y-ZrO<sub>2</sub>-O1</b>	3Y-ZrO <sub>2</sub> -O	56,5%	1%	0,1%	0,01%
<b>3Y-ZrO<sub>2</sub>-O2</b>	3Y-ZrO <sub>2</sub> -O	56,5%	1,1%	0,11%	0,011%
<b>3Y-ZrO<sub>2</sub>-O3</b>	3Y-ZrO <sub>2</sub> -O	56,5%	0,9%	0,09%	0,009%
<b>3Y-ZrO<sub>2</sub>-N1</b>	3Y-ZrO <sub>2</sub> -N	75,8%	0,78%	0,078%	0,0078%
<b>3Y-ZrO<sub>2</sub>-N2</b>	3Y-ZrO <sub>2</sub> -N	75,8%	0,7%	0,07%	0,007%

Πίνακας 6. Σειρά Παστών 2

Ονομασία Πάστας	Σκόνη	Ποσοστό Στερεών	Ποσοστό Διασπορέα (Dolarix CE64)	Ποσοστό Μονομερούς (Acrylamide)	Ποσοστό Συνδέτη (N-N')
-----------------	-------	-----------------	----------------------------------	---------------------------------	------------------------



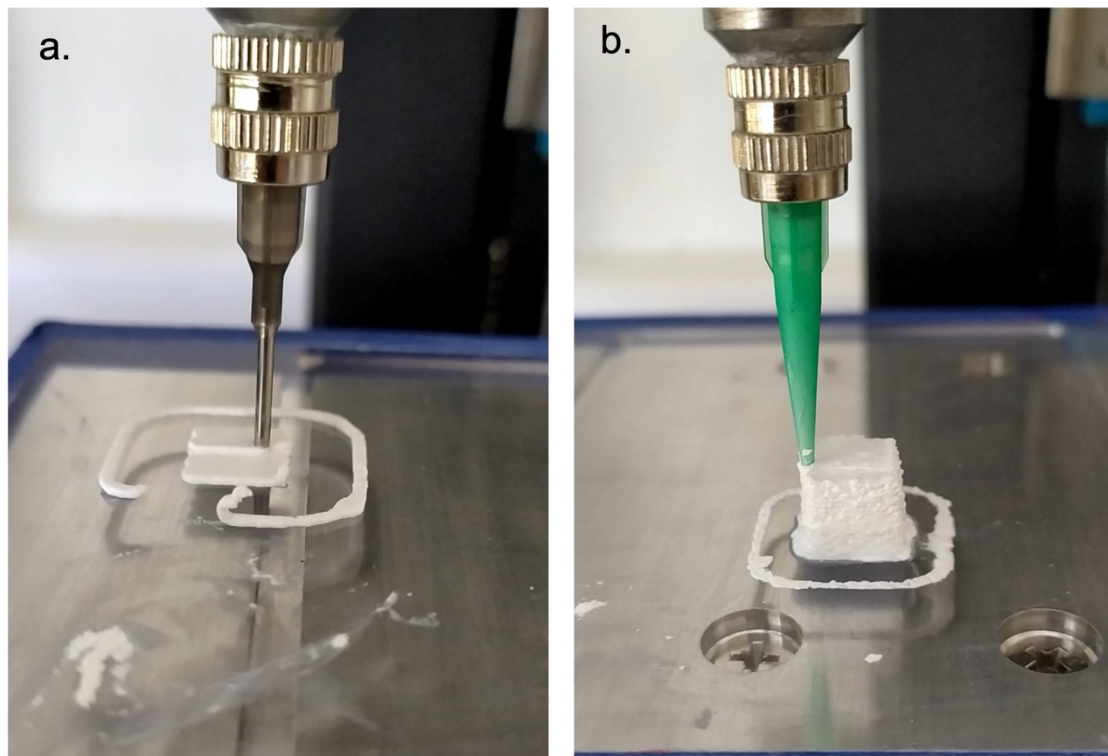
<b>3Y-ZrO<sub>2</sub>-O4</b>	3Y-ZrO <sub>2</sub> -O	44,44%	1,45%	0,145%	0,0145%
<b>3Y-ZrO<sub>2</sub>-O5</b>	3Y-ZrO <sub>2</sub> -O	74,12%	1,22%	0,122%	0,0122%
<b>3Y-ZrO<sub>2</sub>-N3</b>	3Y-ZrO <sub>2</sub> -N	73,03%	0,43%	0,043%	0,0043%
<b>3Y-ZrO<sub>2</sub>-Cell</b>	3Y-ZrO <sub>2</sub> -Cell και 3Y-ZrO <sub>2</sub> - Fr/Gl	59,82% Cell, 7,86% Fr/Gl	0,56%	0,056%	0,0056%
<b>3Y-ZrO<sub>2</sub>- Fr/Gl</b>	3Y-ZrO <sub>2</sub> - Fr/Gl	56,77%	0,89%	0,089%	0,0089%

Οι δοκιμές εκτύπωσης πραγματοποιήθηκαν με τη μέθοδο Robocasting, με ταχύτητα 8mm/s και οι διαστάσεις των εκτυπωμένων δοκιμίων ήταν 10x10mm. Τα δοκίμια των επιτυχημένων εκτυπώσεων πυροσυσσωματώθηκαν σε διαφορετικούς κύκλους έψησης ενός αλλά και δύο σταδίων και ακολούθησε μέτρηση της πυκνότητας και του πορώδους με τη μέθοδο του Αρχιμήδη, χαρακτηρισμός της μικροδομής με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM και μέτρηση της αντοχής σε θλίψη.

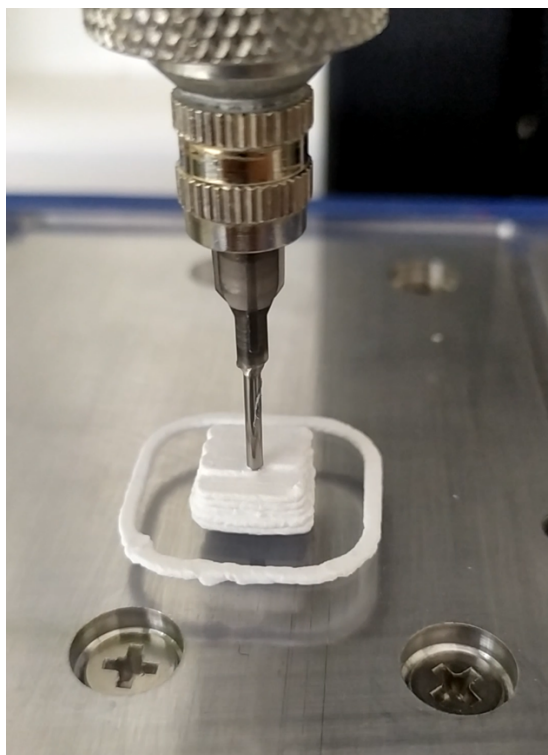
## 8. Αποτελέσματα Εκτυπώσεων

### 8.1 Σειρά 1

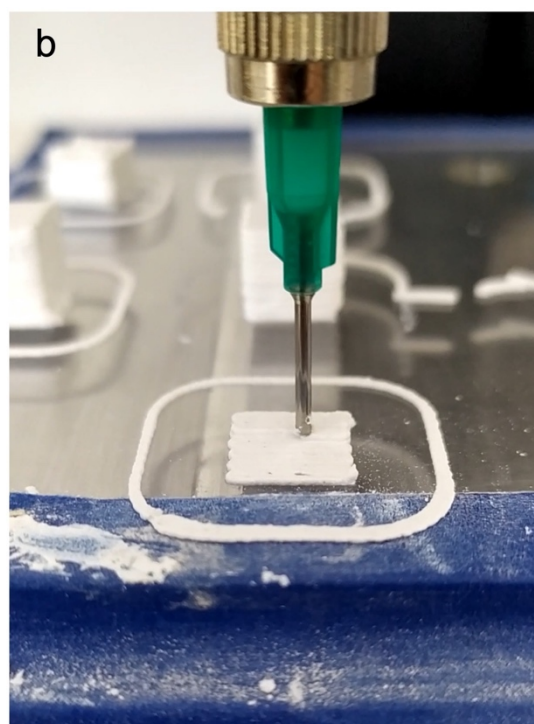
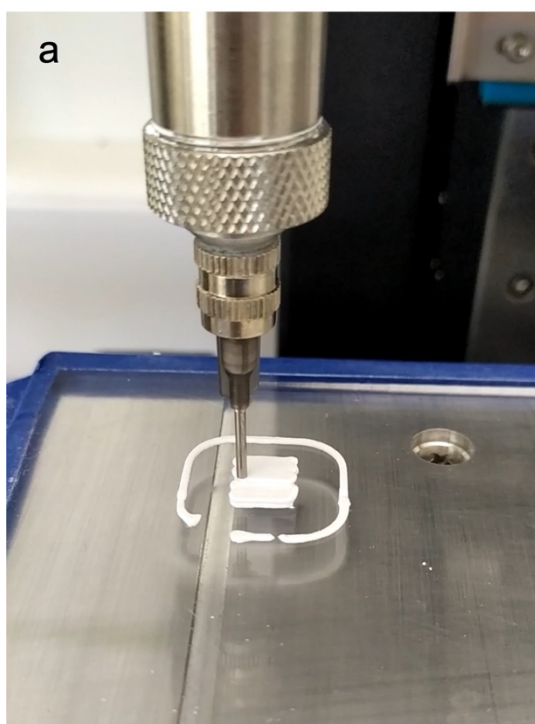
Οι πάστες που παρασκευάστηκαν με τη σκόνη  $3Y-ZrO_2-O$  εκτυπώθηκαν με επιτυχία. Πιο συγκεκριμένα, η πάστα που εκτυπώθηκε επιτυχώς με δύο διαφορετικά ακροφύσια ήταν η  $3Y-ZrO_2-O_3$ , η οποία είχε το μικρότερο ποσοστό διασπορέα, μονομερούς και συνδέτη (Εικόνα 47).



Εικόνα 45. Εκτύπωσης Πάστας  $3Y-ZrO_2-O_1$  a. με 1,2mm nozzle b. με 0,83mm nozzle



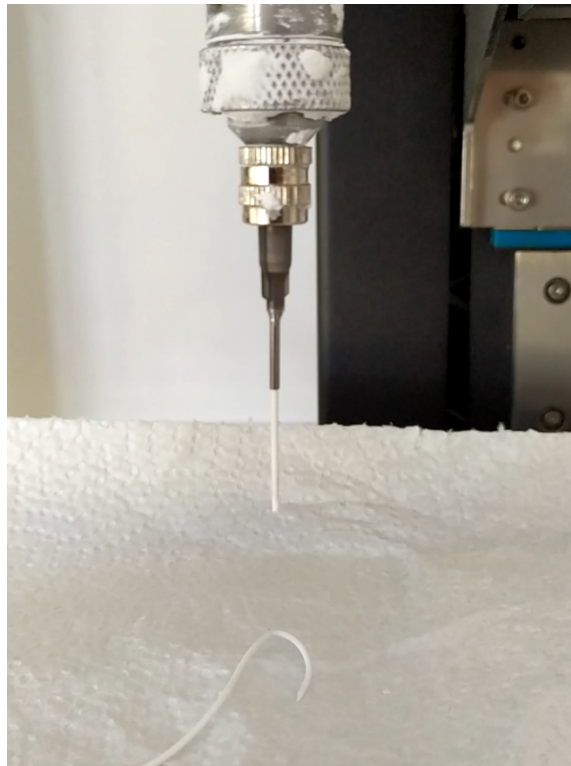
Εικόνα 46. Εκτύπωση Πάστας 3Y-ZrO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>



Εικόνα 47. Εκτύπωση Πάστας 3Y-ZrO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> a. με 1,2mm nozzle b. με 0,83mm nozzle

Όσον αφορά στις πάστες που παρασκευάστηκαν με τη σκόνη 3Y-ZrO<sub>2</sub>-N, λόγω του πολύ υψηλού ποσοστού στερεών, παρουσίασαν βηματική ροή με αποτέλεσμα την

αποτυχία της εκτύπωσης (Εικόνα 48). Στον Πίνακα 7, δίνονται αναλυτικά τα αποτελέσματα των εκτυπώσεων.

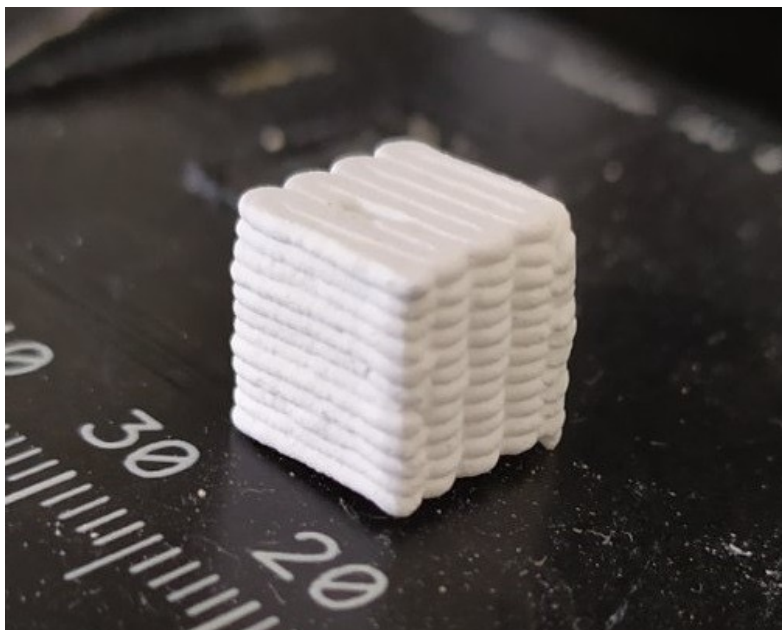


Εικόνα 48. Εκτύπωση Πάστας 3Y-ZrO<sub>2</sub>-N1

Πίνακας 7. Αποτελέσματα Εκτύπωσης Σειρά 1

Πάστα	Αποτέλεσμα Εκτύπωσης
<b>3Y-ZrO<sub>2</sub>-O1</b>	Επιτυχής εκτύπωση με 1,2mm nozzle και 0,8mm layer height. Κακής ποιότητας εκτύπωση με 0,83mm nozzle και 0,5mm layer height
<b>3Y-ZrO<sub>2</sub>-O2</b>	Επιτυχής εκτύπωση με 1,2mm nozzle και 0,8mm layer height.

<b>3Y-ZrO<sub>2</sub>-O3</b>	Επιτυχής εκτύπωση με 1,2mm nozzle και 0,8mm layer height και με 0,83mm nozzle και 0,5mm layer height.
<b>3Y-ZrO<sub>2</sub>-N1</b>	Βηματική ροή χωρίς συνοχή
<b>3Y-ZrO<sub>2</sub>-N2</b>	Βηματική ροή χωρίς συνοχή



Εικόνα 49. Εκτυπωμένο Δοκίμιο

## 8.2 Σειρά 2

Οι πάστες που είχαν παρασκευαστεί με τη νανοκόνη 3Y-ZrO<sub>2</sub>-O και τις νανοκόνες που παρασκευάστηκαν παρουσία βιοπολυμερών (3Y-ZrO<sub>2</sub>-Cell και 3Y-ZrO<sub>2</sub>-Fr/GI), εξαιτίας της πίεσης του εμβόλου παρουσίασαν διαχωρισμό της σκόνης από την υγρή φάση, με αποτέλεσμα η σκόνη να φράσει το ακροφύσιο του εκτυπωτή και να εξέρχεται μόνο η υγρή φάση, ακόμα και σε ακροφύσια μεγαλύτερης διατομής. Αυτό πιθανότατα οφείλεται στην υψηλή περιεκτικότητα σε στερεά και το μικρό ποσοστό συνδέτη.

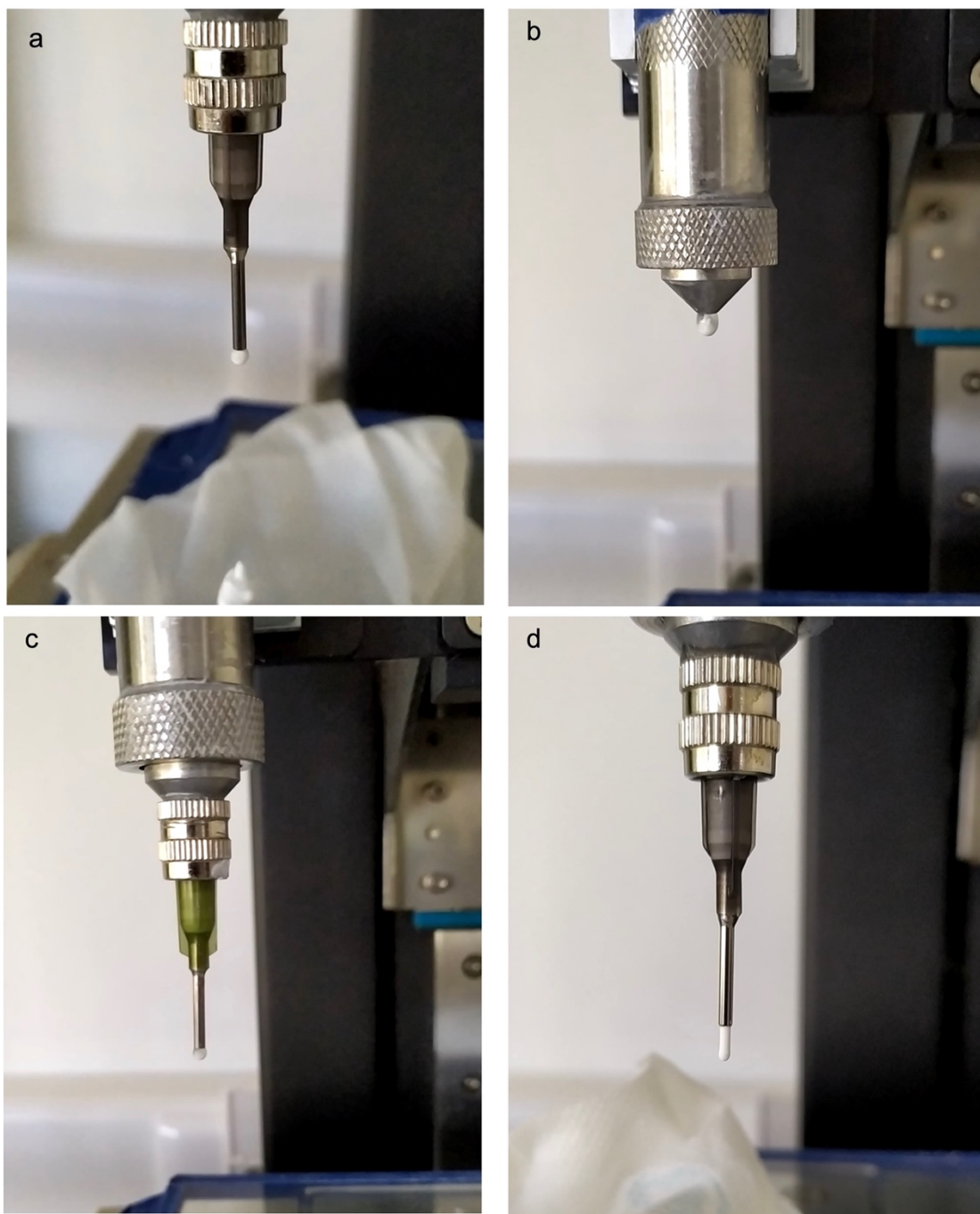
Όσον αφορά στην πάστα που παρασκευάστηκε με τη νανοκόνη 3Y-ZrO<sub>2</sub>-N, δεν παρουσίασε συνεχή ροή κατά τη δοκιμή, με αποτέλεσμα την αποτυχία της εκτύπωσης. Αυτό επίσης οφείλεται στην υψηλή περιεκτικότητα στερεών και τη μικρή

περιεκτικότητα σε διασπορέα, συνδέτη και μονομερές. Τα αποτελέσματα των εκτυπώσεων δίνονται αναλυτικά στον Πίνακα 8.

Πίνακας 8. Αποτελέσματα Εκτύπωσης Σειρά 2

Πάστα	Αποτέλεσμα Εκτύπωσης
<b>3Y-ZrO<sub>2</sub>-O4</b>	Διαχωρισμός φάσεων και clogging
<b>3Y-ZrO<sub>2</sub>-O5</b>	Διαχωρισμός φάσεων και clogging
<b>3Y-ZrO<sub>2</sub>-N3</b>	Ασυνεχής ροή
<b>3Y-ZrO<sub>2</sub>-Cell</b>	Διαχωρισμός φάσεων και clogging
<b>3Y-ZrO<sub>2</sub>-Fr/GI</b>	Διαχωρισμός φάσεων και clogging





Εικόνα 50. Εκτύπωση Παστών α.  $3Y-ZrO_2-N3$  β.  $3Y-ZrO_2-Cell$  γ.  $3Y-ZrO_2-O4$  δ.  $3Y-ZrO_2-O5$

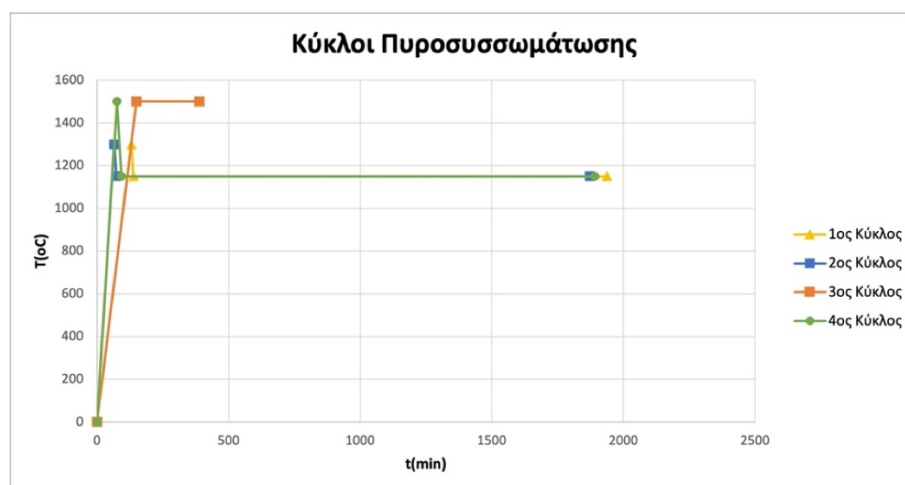
## 9. Χαρακτηρισμός Εκτυπωμένων Δοκιμίων

Στα δοκίμια των επιτυχημένων εκτυπώσεων ακολούθησε ξήρανση και πυροσυσσώματωση με διαφορετικούς κύκλους έψησης, οι οποίοι φαίνονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 9).

Πίνακας 9. Κύκλοι Πυροσυσσώματωσης

	Ξήρανση			De-binding			T1			T2		
	°C	Ρυθμός (°C/min)	t(h)	°C	Ρυθμός (°C/min)	t (h)	°C	Ρυθμός (°C/min)	T	°C	Ρυθμός (°C/min)	t (h)
1 <sup>ος</sup> κύκλος	80	5	12	400	2	1	1300	10	1 min	1150	20	30
2 <sup>ος</sup> κύκλος	80	5	12	400	2	1	1300	20	1 sec	1150	20	30
3 <sup>ος</sup> κύκλος	80	5	12	400	2	1	1500	10	4 h	-	-	-
4 <sup>ος</sup> κύκλος	80	5	12	400	2	1	1500	20	1 sec	1150	20	30

Πριν την έψηση των δοκιμίων, είναι απαραίτητη η ξήρανση με σκοπό την απομάκρυνση της υγρασίας από το δοκίμιο και το στάδιο του de-binding, στο οποίο απομακρύνονται τα οργανικά πρόσθετα.



Γράφημα 12. Κύκλοι Πυροσυσσώματωσης

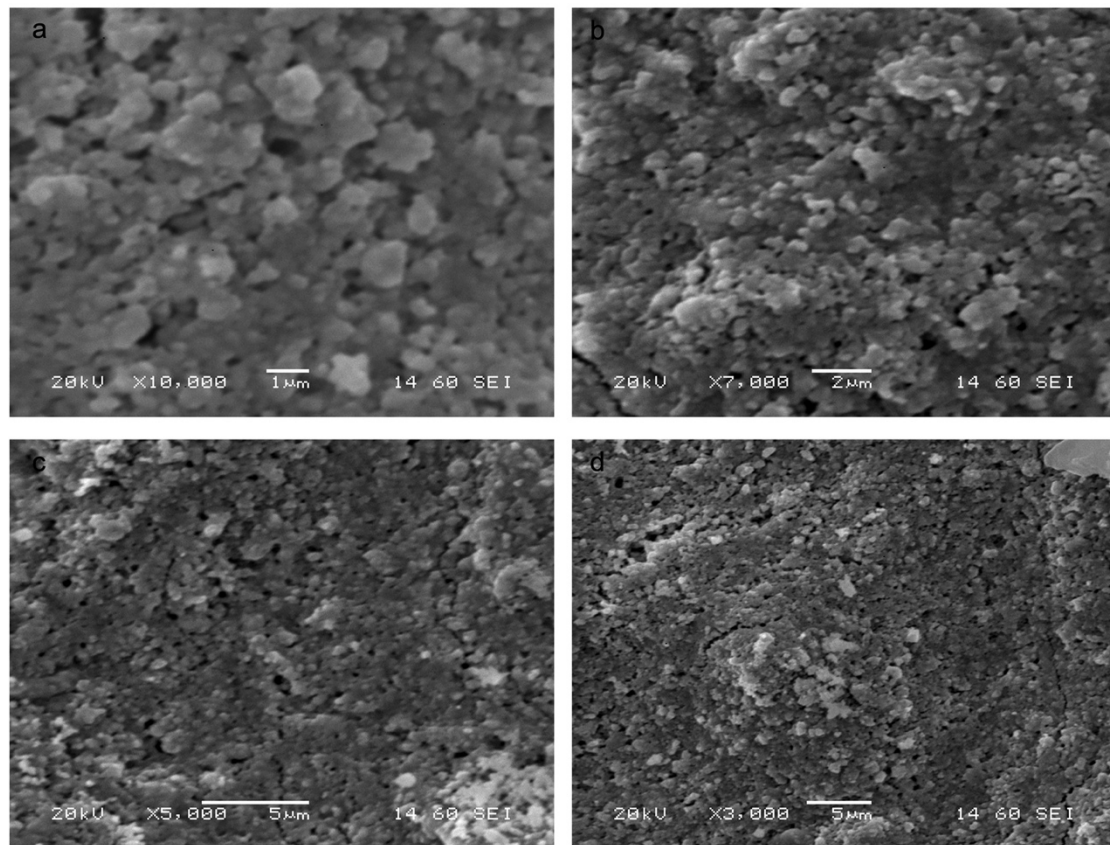
Για τη διατήρηση του νανομεγέθους των κόκκων του υλικού, σε τρεις από τους τέσσερις κύκλους έψησης, πραγματοποιήθηκε πυροσυσσώματωση δύο σταδίων (Two Step Sintering). Κατά τη διεργασία αυτή, αρχικά γίνεται θέρμανση σε μία υψηλή



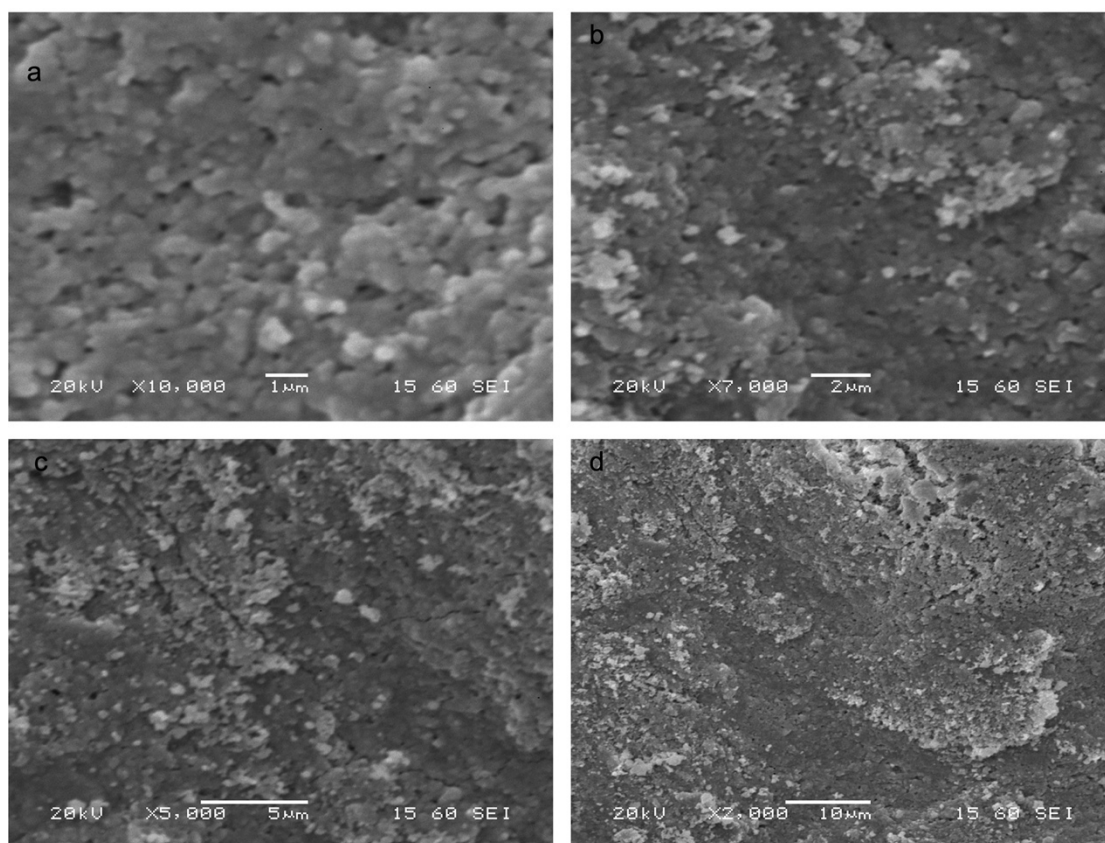
θερμοκρασία T1, για μικρό χρονικό διάστημα, προκειμένου να επιτευχθεί υψηλότερη πυκνότητα και περιορισμός του πορώδους, και στη συνέχεια η θερμοκρασία μειώνεται ταχέως σε μια χαμηλότερη θερμοκρασία T2, στην οποία το δοκίμιο παραμένει για περισσότερο χρόνο, με σκοπό την ολοκλήρωση της διαδικασίας και τον περιορισμό της ανάπτυξης του μεγέθους των κόκκων.

### 9.1 1<sup>ος</sup> Κύκλος Πυροσυσσωμάτωσης

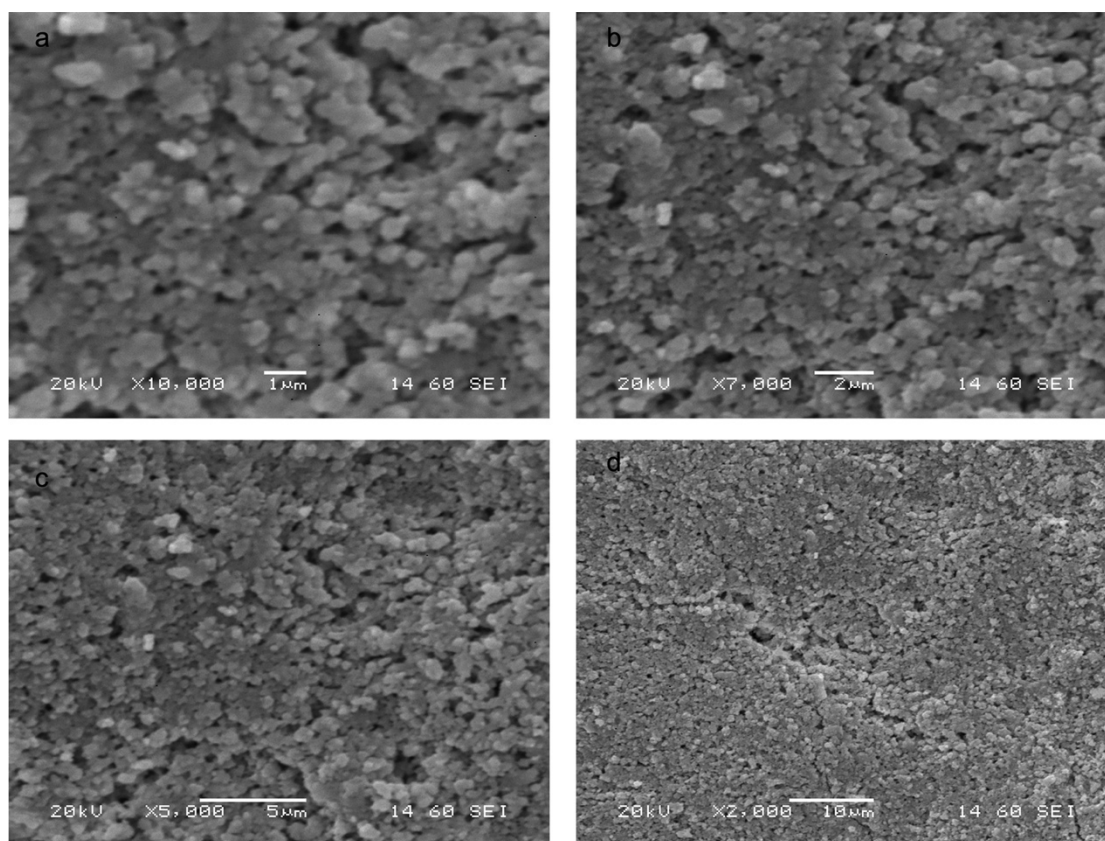
Στις Εικόνες 51, 52 και 53 φαίνεται η μικροδομή των δοκιμίων 3Y-ZrO<sub>2</sub>-O1, 3Y-ZrO<sub>2</sub>-O2 και 3Y-ZrO<sub>2</sub>-O3 αντίστοιχα, μετά τον 1<sup>ο</sup> κύκλο πυροσυσσωμάτωσης.



Εικόνα 51. Εικόνες από SEM του δοκιμίου 3Y-ZrO<sub>2</sub>-O1 μετά τον 1<sup>ο</sup> Κύκλο Πυροσυσσωμάτωσης



Εικόνα 52. Εικόνες από SEM του δοκιμίου  $3Y-ZrO_2-O_2$  μετά τον 1ο Κύκλο Πυροσυσσωμάτωσης



Εικόνα 53. Εικόνες από SEM του δοκιμίου  $3Y-ZrO_2-O_3$  μετά τον 1ο Κύκλο Πυροσυσσωμάτωσης

Και στα τρία δοκίμια παρατηρείται η ύπαρξη πορώδους, το οποίο δεν έκλεισε με την πυροσυσσωμάτωση. Αυτό επιβεβαιώνεται και με τις μετρήσεις πυκνότητας που πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο του Αρχιμήδη. Για την αποφυγή της διόγκωσης των κόκκων, ο χρόνος παραμονής των δοκιμίων στους 1300°C ήταν μόνο ένα λεπτό. Παρόλα αυτά, παρατηρείται αύξηση του μεγέθους των κόκκων, με μέσο μέγεθος και στα τρία δοκίμια περίπου 400nm. Στον πίνακα 10, δίνονται τα χαρακτηριστικά των δοκιμίων μετά την πυροσυσσωμάτωση.

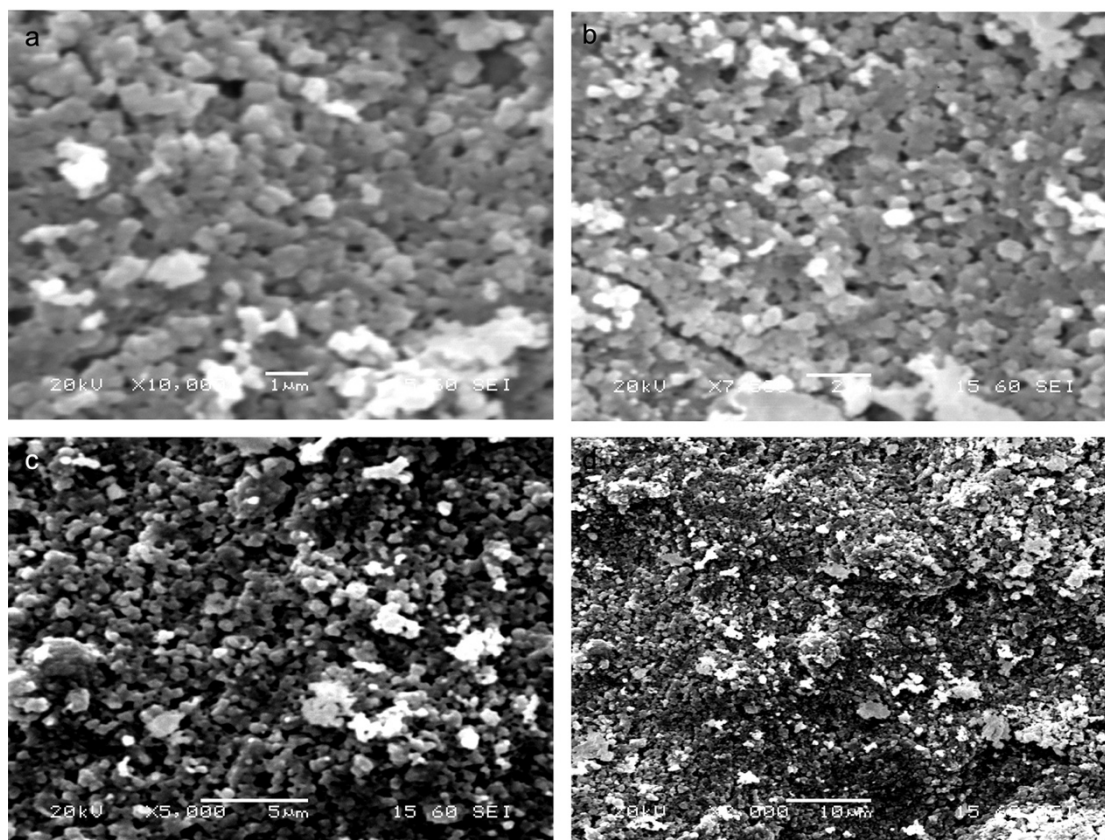
Πίνακας 10. Χαρακτηριστικά Δοκιμίων μετά την πυροσυσσωμάτωση

	Πυκνότητα	Πορώδες	Μέγεθος Κόκκων
<b>3Y-ZrO<sub>2</sub>-O1</b>	3,77	34%	400nm
<b>3Y-ZrO<sub>2</sub>-O2</b>	4,37	36,1%	400nm
<b>3Y-ZrO<sub>2</sub>-O3</b>	4,34	24,8%	400nm

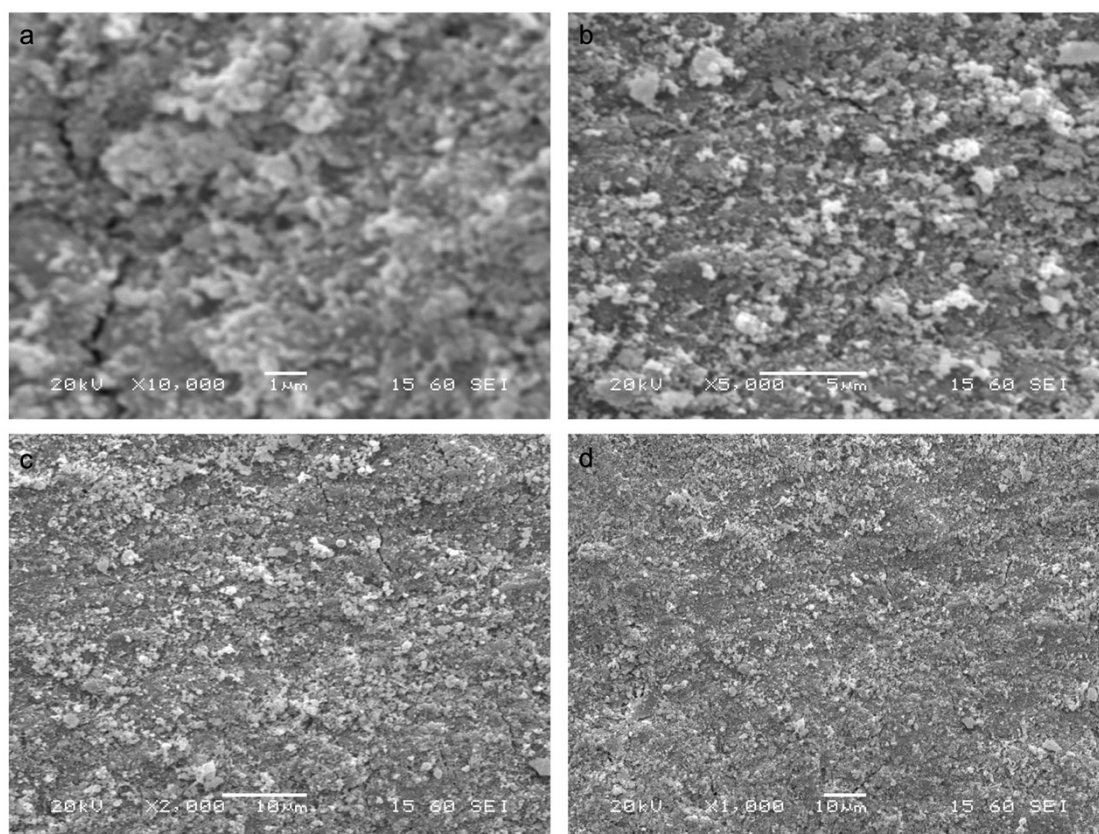
## 9.2 2<sup>ος</sup> Κύκλος Πυροσυσσωμάτωσης

Στις εικόνες 54, 55 και 56 φαίνεται η μικροδομή των δοκιμίων 3Y-ZrO<sub>2</sub>-O1, 3Y-ZrO<sub>2</sub>-O2 και 3Y-ZrO<sub>2</sub>-O3 αντίστοιχα, μετά τον 2<sup>ο</sup> κύκλο πυροσυσσωμάτωσης.

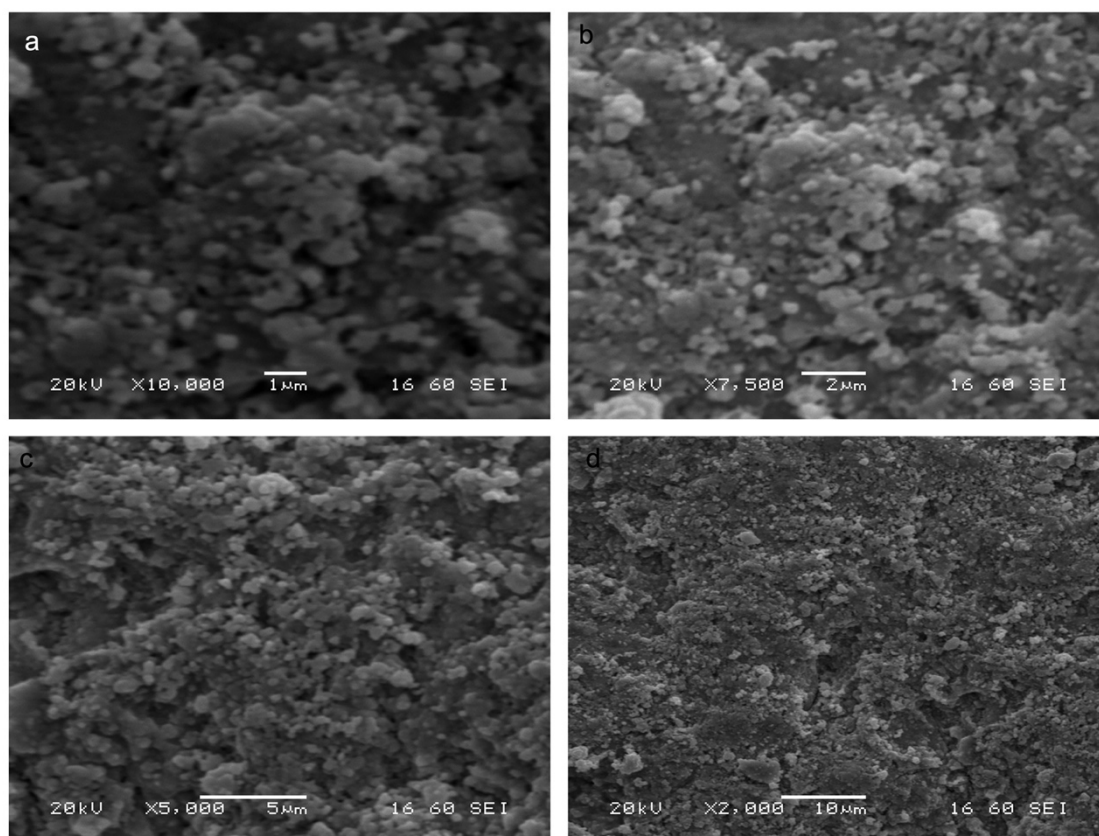




Εικόνα 54. Εικόνες από SEM του δοκιμίου 3Y-ZrO<sub>2</sub>-O1 μετά τον 2ο Κύκλο Πυροσυσσωμάτωσης



Εικόνα 55. Εικόνες από SEM του δοκιμίου 3Y-ZrO<sub>2</sub>-O2 μετά τον 2ο Κύκλο Πυροσυσσωμάτωσης



Εικόνα 56. Εικόνες από SEM του δοκιμίου 3Y-ZrO<sub>2</sub>-O3 μετά τον 2ο Κύκλο Πυροσυσσωμάτωσης

Σε αυτόν τον κύκλο πυροσυσσωμάτωσης, ο χρόνος παραμονής στους 1300°C ήταν 1 δευτερόλεπτο. Συγκριτικά με τον πρώτο κύκλο, που η παραμονή στους 1300°C ήταν 1 λεπτό, η αύξηση του μεγέθους των κόκκων ήταν μικρότερη, όμως το μέσο μέγεθος κόκκων και στα τρία δοκίμια ήταν περίπου 350nm. Παρά την αύξηση του μεγέθους των κόκκων, δεν έχει επιτευχθεί πλήρης πυροσυσσωμάτωση, και κατά συνέπεια υπάρχει ανοιχτό πορώδες στο τελικό δοκίμιο. Τα χαρακτηριστικά των δοκιμίων μετά την πυροσυσσωμάτωση φαίνονται στον Πίνακα 11.

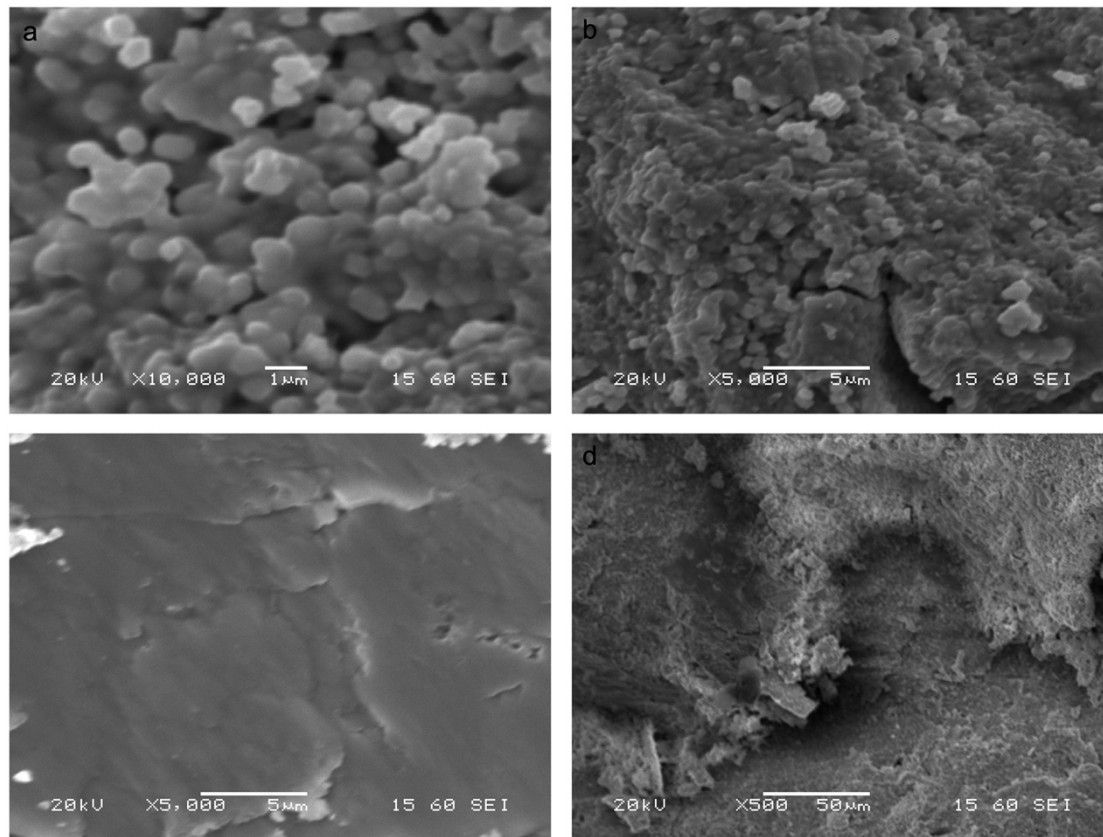
Πίνακας 11. Χαρακτηριστικά Δοκιμίων μετά την πυροσυσσωμάτωση

	Πυκνότητα	Πορώδες	Μέγεθος Κόκκων
3Y-ZrO <sub>2</sub> -O1	3,77	33,8%	350nm
3Y-ZrO <sub>2</sub> -O2	3,67	35,17%	350nm
3Y-ZrO <sub>2</sub> -O3	4,2	25,51%	350nm

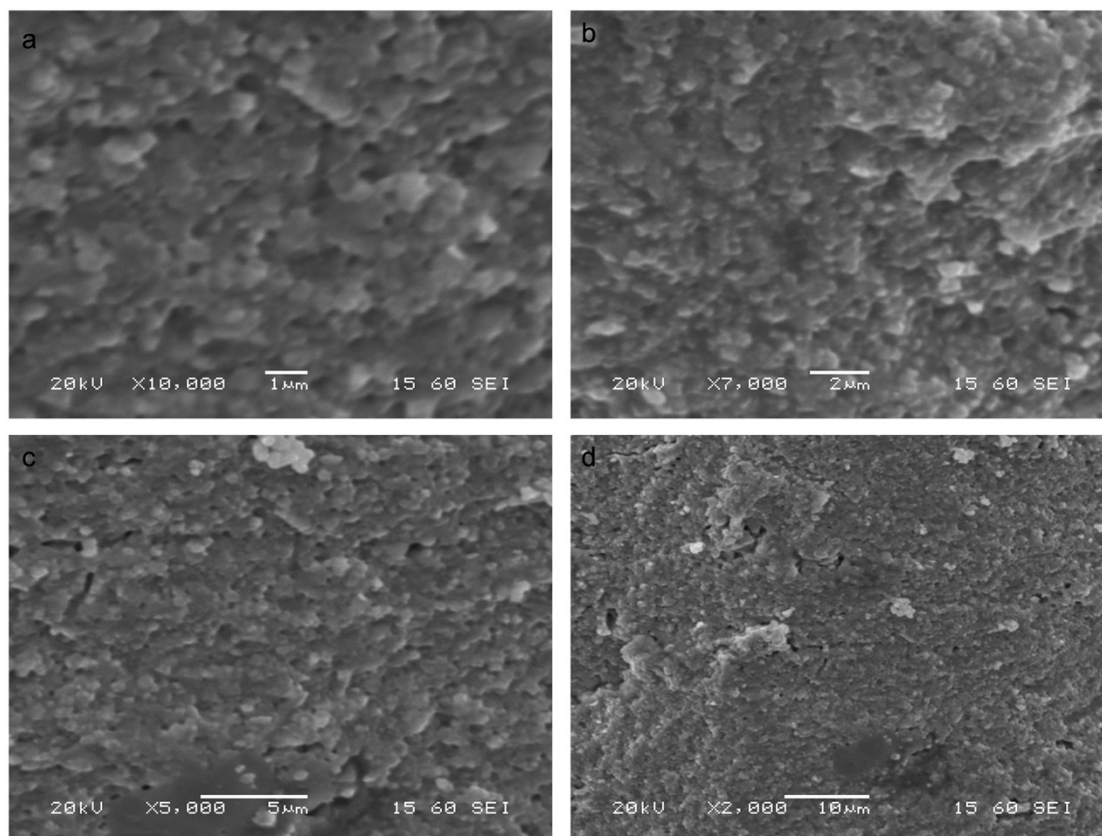


### 9.3 3<sup>ος</sup> Κύκλος Πυροσυσσωμάτωσης

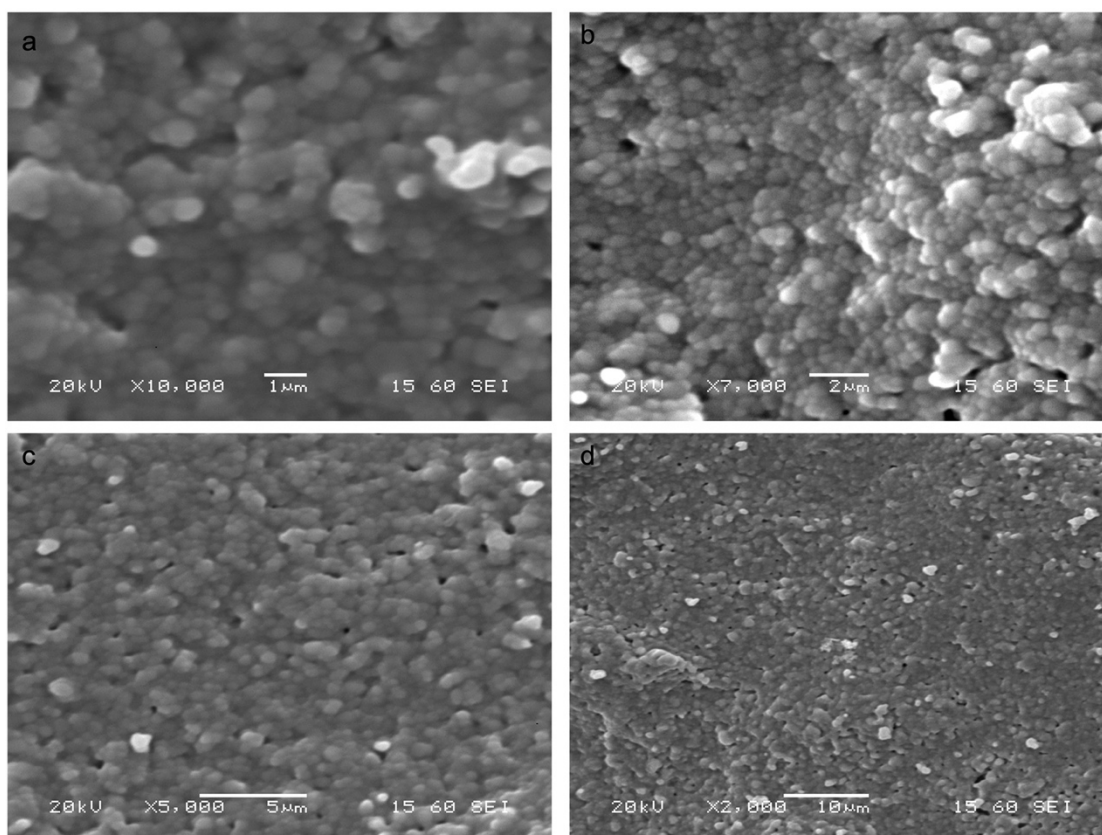
Στις εικόνες 57, 58 και 59 φαίνεται η μικροδομή των δοκιμίων 3Y-ZrO<sub>2</sub>-O1, 3Y-ZrO<sub>2</sub>-O2 και 3Y-ZrO<sub>2</sub>-O3 αντίστοιχα, μετά τον 3<sup>ο</sup> κύκλο πυροσυσσωμάτωσης.



Εικόνα 57. Εικόνες από SEM του δοκιμίου 3Y-ZrO<sub>2</sub>-O1 μετά τον 3ο Κύκλο Πυροσυσσωμάτωσης



Εικόνα 58. Εικόνες από SEM του δοκιμίου 3Y-ZrO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> μετά τον 3ο Κύκλο Πυροσυσσωμάτωσης



Εικόνα 59. Εικόνες από SEM του δοκιμίου 3Y-ZrO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> μετά τον 3ο Κύκλο Πυροσυσσωμάτωσης

Με την αύξηση της θερμοκρασίας πυροσυσσωμάτωσης στους 1500°C, η αύξηση του μεγέθους των κόκκων ήταν αναμενόμενη. Όπως φαίνεται και στον παρακάτω πίνακα, το μέσο μέγεθος των κόκκων κάθε δοκιμίου ξεπερνά τα 400nm ενώ στο δοκίμιο 3Y-ZrO<sub>2</sub>-O2, το μέσο μέγεθος φτάνει τα 631nm. Το ανοιχτό πορώδες έχει μειωθεί αισθητά, γεγονός που επιβεβαιώνεται με την αύξηση της πυκνότητας των δοκιμίων. Οι μετρήσεις πυκνότητας και πορώδους δίνονται στον Πίνακα 12.

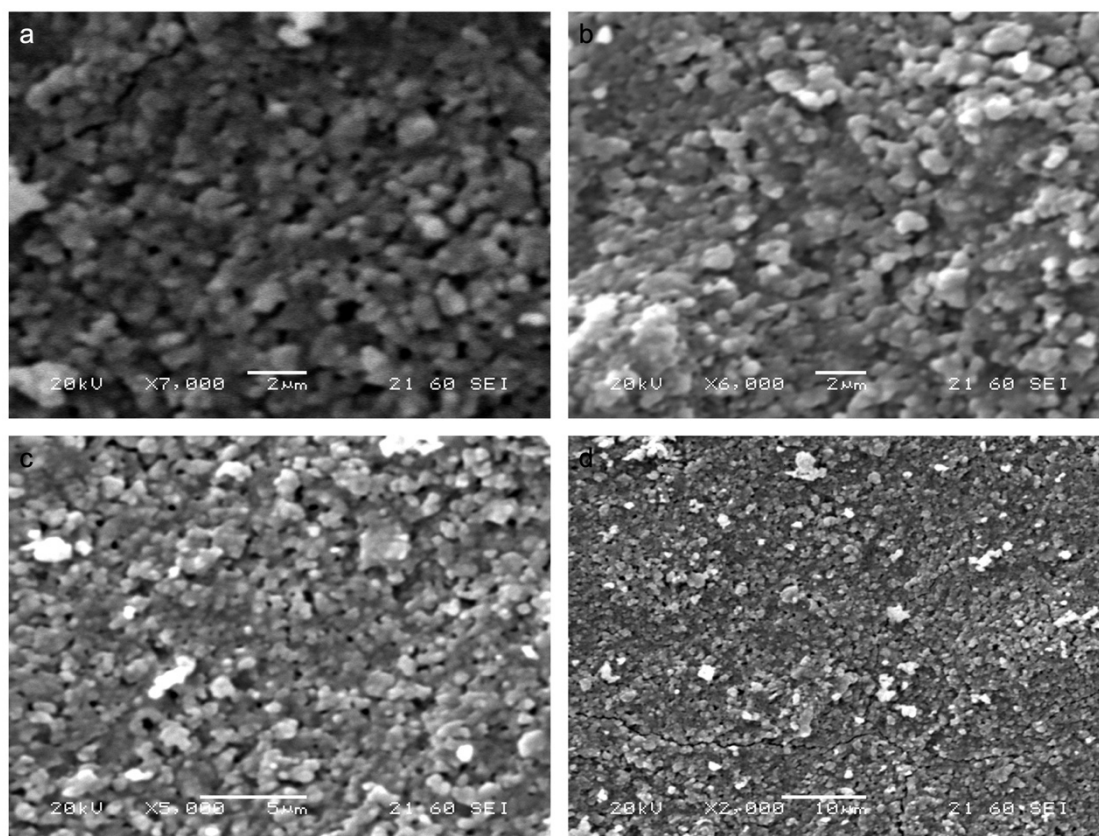
Πίνακας 12.Χαρακτηριστικά Δοκιμίων μετά την πυροσυσσωμάτωση

	Πυκνότητα	Πορώδες	Μέγεθος Κόκκων
<b>3Y-ZrO<sub>2</sub>-O1</b>	5,69	0,9%	498nm
<b>3Y-ZrO<sub>2</sub>-O2</b>	5,19	7,6%	631nm
<b>3Y-ZrO<sub>2</sub>-O3</b>	5,68	1,7%	418nm

#### 9.4 4<sup>ος</sup> Κύκλος πυροσυσσωμάτωσης

Η μικροδομή του δοκιμίου 3Y-ZrO<sub>2</sub>-O1 μετά τον 4<sup>ο</sup> κύκλο πυροσυσσωμάτωσης φαίνεται στην Εικόνα 57.





Εικόνα 60. Εικόνες από SEM του δοκιμίου 3Y-ZrO<sub>2</sub>-O1 μετά τον 4ο Κύκλο Πυροσυσσωμάτωσης

Ο τέταρτος κύκλος πυροσυσσωμάτωσης δοκιμάστηκε στο δοκίμιο 3Y-ZrO<sub>2</sub>-O1. Ο χρόνος παραμονής στους 1500°C ήταν 1 δευτερόλεπτο. Αυτό οδήγησε σε αύξηση του μεγέθους των κόκκων, με μέσο μέγεθος τα 460nm. Από τις εικόνες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης και τη μέτρηση της πυκνότητας με τη μέθοδο του Αρχιμήδη, παρατηρούμε πως η πυροσυσσωμάτωση είναι λιγότερο επαρκής συγκριτικά με τον τρίτο κύκλο πυροσυσσωμάτωσης, ωστόσο είναι βελτιωμένη σε σχέση με τους δύο πρώτους κύκλους. Κατά συνέπεια, το τελικό δοκίμιο ενώ είναι αρκετά πυκνό, έχει σχετικά μικρό ποσοστό ανοιχτού πορώδους. Στον Πίνακα 13 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά του δοκιμίου μετά την πυροσυσσωμάτωση.

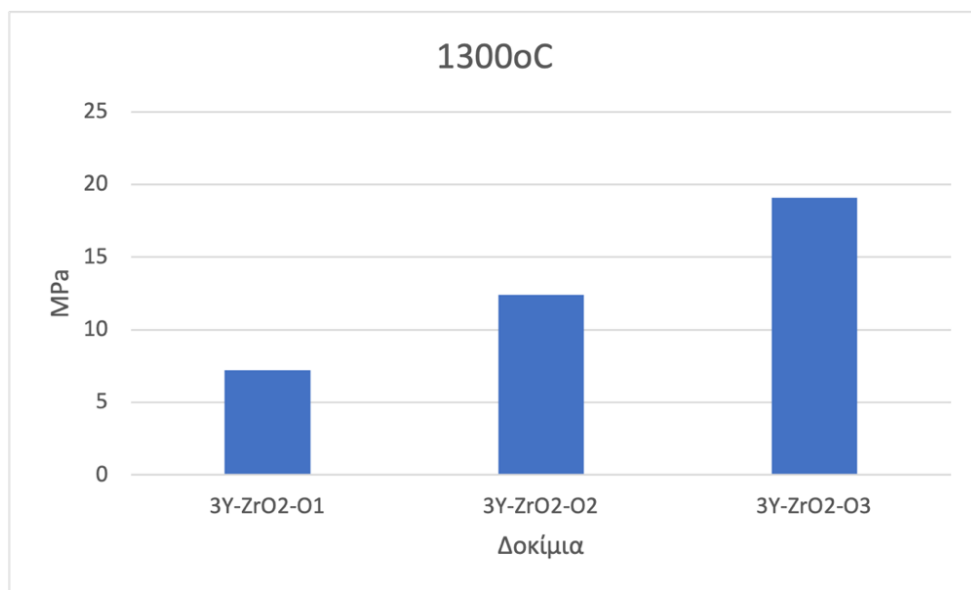
Πίνακας 13.Χαρακτηριστικά Δοκιμίων μετά την πυροσυσσωμάτωση

	Πυκνότητα	Πορώδες	Μέγεθος Κόκκων
3Y-ZrO <sub>2</sub> -O1	4,54	17,8%	460nm

## 9.5 Αντοχή σε Θλίψη

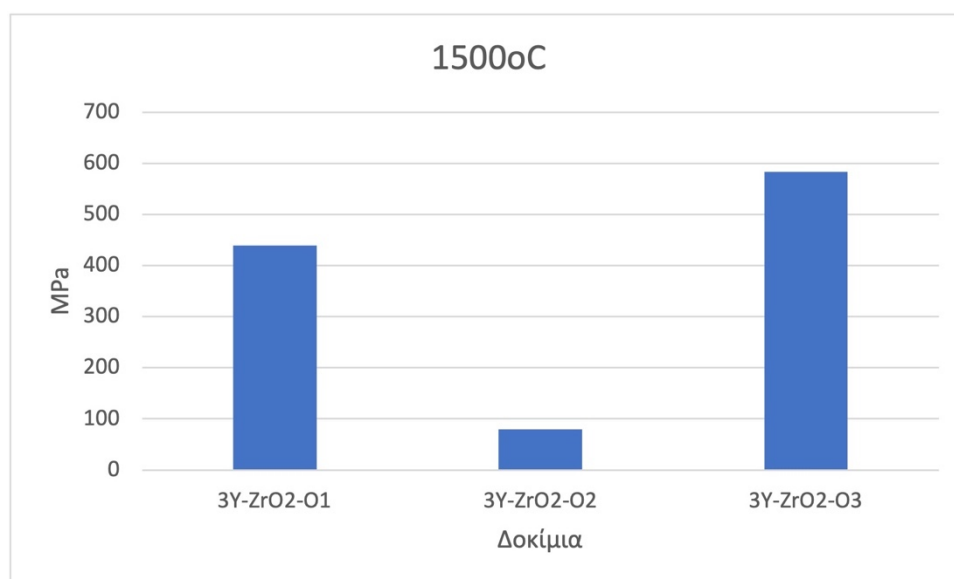
Η αντοχή σε θλίψη εξετάστηκε για τα δοκίμια ύστερα από τον πρώτο και τον τρίτο κύκλο πυροσυσσωμάτωσης.

Όπως φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα (Γράφημα 13), που αντιστοιχεί στην αντοχή σε θλίψη των δοκιμίων μετά τον πρώτο κύκλο πυροσυσσωμάτωσης, και τα τρία δοκίμια παρουσιάζουν πολύ χαμηλή αντοχή.



Γράφημα 13. Αντοχή σε θλίψη μετά από πυροσυσσωμάτωση στους 1300°C

Αντιθέτως, ύστερα από πυροσυσσωμάτωση στους 1500°C, οι τιμές της αντοχής σε θλίψη είναι αυξημένες, κυρίως στα δοκίμια 3Y-ZrO<sub>2</sub>-O1 και 3Y-ZrO<sub>2</sub>-O3. Σε συνδυασμό με τις προηγούμενες μετρήσεις της πυκνότητας και του πορώδους, η υψηλή αντοχή σε θλίψη των δοκιμίων αυτών είναι αναμενόμενη. Το δοκίμιο με την βέλτιστη αντοχή σε θλίψη ήταν το 3Y-ZrO<sub>2</sub>-O3.



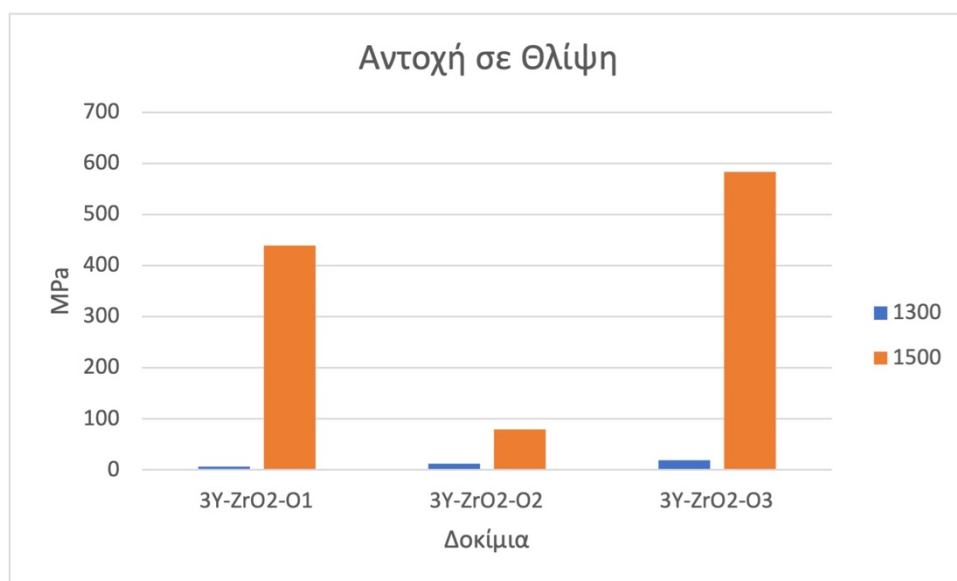
Γράφημα 14. Αντοχή σε θλίψη μετά από πυροσυσσωμάτωση στους 1500°C

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, το δοκίμιο με τις πιο ικανοποιητικές ιδιότητες είναι το 3Y-ZrO<sub>2</sub>-O3 μετά από έψηση στους 1500°C, καθώς έχει τη μεγαλύτερη πυκνότητα, το μικρότερο ποσοστό πορώδους και παρουσιάζει τη μεγαλύτερη αντοχή σε θλίψη. Βασικό μειονέκτημα του δοκιμίου αυτού είναι το μέγεθος των κόκκων, που φτάνει τα 498nm. Το δοκίμιο αυτό έχει παρασκευαστεί από πάστα με τα χαμηλότερα ποσοστά διασπορέα, συνδέτη και μονομερούς, συγκριτικά με τα υπόλοιπα δοκίμια που εκτυπώθηκαν.

Στο δοκίμιο με το υψηλότερο ποσοστό διασπορέα, συνδέτη και μονομερούς, το ποσοστό του πορώδους, παραμένει αρκετά υψηλό, ύστερα από όλους τους κύκλους πυροσυσσωμάτωσης. Ταυτόχρονα, το μέγεθος των κόκκων, ύστερα από έψηση στους 1500°C είναι αρκετά υψηλότερο συγκριτικά με τα υπόλοιπα δοκίμια, καθώς ξεπερνά τα 600nm.

Πίνακας 14. Αντοχή σε Θλίψη

	1300oC	1500oC
3Y-ZrO2-O1	7,2 MPa	439,2 MPa
3Y-ZrO2-O2	12,4 MPa	79,1 MPa
3Y-ZrO2-O3	19,1 MPa	583 MPa



Γράφημα 15. Αντοχή σε Θλίψη

## 10. Συμπεράσματα

Κατά την εκπόνηση του πειραματικού μέρους της εργασίας αυτής παρασκευάστηκαν με επιτυχία νανοκόνεις ζirkονίας σταθεροποιημένες με ύττρια, μεγέθους 6-12nm, με διαφορετικές υγρές χημικές μεθόδους, όπως η μέθοδος της συγκαταβύθισης και η μέθοδος sol-gel. Οι σκόνες που παρασκευάστηκαν είχαν κύρια κρυσταλλογραφική φάση την τετραγωνική. Οι κόνεις, οι οποίες παρασκευάστηκαν παρουσία βιοπολυμερών, όπως κυτταρίνη, φρουκτόζη και γλυκόζη, παρουσίασαν αμιγώς τετραγωνική δομή μετά την έψηση στους 500°C και 600°C αντίστοιχα.

Επιπλέον, παρασκευάστηκαν πάστες και με τις τέσσερις διαφορετικές συνθέσεις νανοκόνεων με τις οποίες πραγματοποιήθηκαν δοκιμές εκτύπωσης. Η σύνθεση των παστών αναπτύχθηκε με διαφορετικά ποσοστά στερεών, διασπορέα, μονομερούς και συνδέτη. Οι τρεις πάστες που έδωσαν θετικά αποτελέσματα εκτύπωσης, παρασκευάστηκαν από την ίδια νανοκόνη. Συνεπώς, η νανοκόνη που έδειξε την πιο ικανοποιητική συμπεριφορά κατά τις δοκιμές εκτύπωσης ήταν εκείνη που παρασκευάστηκε από οργανικά πρόδρομα, με τη μέθοδο sol-gel και χωρίς την προσθήκη βιοπολυμερών.

Η νανοκόνη που παράχθηκε με νιτρικά πρόδρομα και τη μέθοδο της συγκαταβύθισης έδωσε αρνητικά αποτελέσματα, σε όλες τις δοκιμές εκτύπωσης, γεγονός που πιθανώς οφείλεται στο πολύ υψηλό ποσοστό στερεών των παστών και τις κακές ρεολογικές ιδιότητες της σκόνης. Η αποτυχία των εκτυπώσεων των παστών που παράχθηκαν με τις νανοκόνεις 3Y-ZrO<sub>2</sub>-Cell και 3Y-ZrO<sub>2</sub>-Fr/Gl, πιθανώς οφείλεται στα πολύ μικρά ποσοστά διασπορέα, συνδέτη και μονομερούς.

Τα δοκίμια που προέκυψαν από τις επιτυχημένες εκτυπώσεις, πυροσυσσωματώθηκαν σε διαφορετικούς κύκλους έψησης στους 1300°C και τους 1500°C. Η πυροσυσσωμάτωση στους 1500°C οδήγησε σε αύξηση του μεγέθους των κόκκων, τα δοκίμια παρουσίασαν μεγαλύτερη πυκνότητα, μικρότερο ποσοστό πορώδους και υψηλότερη αντοχή σε θλίψη, σε σχέση με αυτά που πυροσυσσωματώθηκαν στους 1300°C.

Το δοκίμιο με τις ικανοποιητικότερες ιδιότητες ήταν το 3Y-ZrO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> μετά από πυροσυσσωμάτωση στους 1500°C.

## 11. Προτάσεις για Μελλοντική Έρευνα

- ✓ Βελτιστοποίηση υβριδικών μεθόδων παραγωγής νανοκόνεων ζirkονίας με προσθήκη βιοπολυμερών.
- ✓ Ανάπτυξη βελτιωμένων αιωρημάτων και παστών με τις σκόνες 3Y-ZrO<sub>2</sub>-N, 3Y-ZrO<sub>2</sub>-Cell και 3Y-ZrO<sub>2</sub>-Fr/Gl, με διαφορετικά ποσοστά στερεών, διασπορέα, μονομερούς και συνδέτη με σκοπό την επιτυχημένη εκτύπωσή τους.
- ✓ Βελτιστοποίηση κύκλων πυροσυσσωμάτωσης και εκτενής μελέτη της διασποράς των νανοκόνεων πριν τη διασπορά για τη διατήρηση της νανοδομής των εκτυπωμένων δοκιμίων.

## Βιβλιογραφία

- 1] A. Τσετσέκου, Κεραμικά, Αθήνα: ΕΜΠ, 2006.
- 2] Κ. Π. Καλλιάντας, «Ο Θαυμαστός Κόσμος των Κεραμικών», Αθήνα, 2002.
- 3] «International Aluminium», [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://international-aluminium.org/statistics/alumina-production/>.
- 4] «Mitilineos», Μυτιληναίος, [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://www.mytilineos.gr/el/i-drastiriotita-mas/tomeas-metallourgias/alouminion-tis-ellados>. [Πρόσβαση 8 2022].
- 5] S. J. Schneider, Engineered Materials Handbook Volume 4: Ceramics and Glasses, ASM International, 1991.
- 6] U. Sutharsini, M. Thanihaichelvan και R. Singh, «Two-Step Sintering Applied to Ceramics», σε *Sintering of Functional Materials*, 2017.
- 7] X.-H. Wang, P.-L. Chen και Chen I-Wei, «Two-Step Sintering of Ceramics with constant grain size», 2006.
- 8] I. W. Chen και X. H. Wang, «Sintering Dense Nanocrystalline Ceramics without Final-Stage Grain Growth», τόμ. Vol 404, 2000.
- 9] K. Raju, S. Kim, E. J. Kang, K. S. Yun, Y.-H. Seong, I.-S. Han, H.-K. Lee και J. H. Yu, «Two-Step Sintering Technique for enhancing mechanical and oxygen permeation properties of dual-phase oxygen transport membranes», τόμ. 41, αρ. 9, 2021.
- 10] J. Pelleg, «Mechanical Testing of Ceramics», σε *Solid Mechanics and Its Applications Volume 213*, Springer Science and Business, 2014.
- 11] W. D. Callister και D. G. Rethwisch, Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών, 2016.
- 12] D. Sarkar, Nanostructured Ceramics Characterization and Analysis, CRC Press, 2018.
- 13] K. Sakthiabirami, V. Soundharrajan, J.-H. Kang, Y. P. Yang και S.-W. Park, «Three Dimentional Zirconia-Based Scaffolds for Load-Bearing Bone Regeneration Applications: Prospects and Challenges», τόμ. 14, αρ. 3207, 2021.
- 14] L. Chen, «Yttria Stabilized Zirconia Thermal Barrier Coatings - A Review», τόμ. 13, αρ. 5.

- 15] B. Basu, J. Vleugels και O. Van Der Brent, «Transformation behaviour of tetragonal zirconia/role of dopant content and distribution,» 2004.
- 16] J. R. Kelly και I. Denry, «Stabilized Zirconia as a Structural Ceramic - An Overview,» τόμ. 24, 2008.
- 17] T. Gupta, F. Lange και J. Bechtold, «Effects of stress-induced Phase transformation on the properties of polycrystalline zirconia containing metastable tetragonal phase,» τόμ. 13, 1978.
- 18] S. Shukla, S. Seal και R. Vij, «Effects of HPC and water concentration on the evolution of the size, aggregation and crystallization of sol-gel nanozirconia,» τόμ. 4, 2002.
- 19] A. Ghosh , S. Sabharwal, A. K. Suri, B. T. Rao και T. R. M. Rama, «Synthesis and Characterisation of nanocrystalline sinteractive 3Y-TPZ,» 2008.
- 20] F. Heshmatpour και R. B. Aghakhanpour, «Synthesis and Characterization of nanocrystalline zirconia powder by simple sol-gel method with glucose and fructose as organic additives,» τόμ. 205, 2011.
- 21] I. Sanaullah, B. S. Bukhari, T. Batool, S. Riaz, H. N. Khan, A. N. Sabri και S. Naseem, «Antibacterial performance of fructose-glucose added MW based zirconia coatings,» σελ. 104, 2020.
- 22] W. E. Rhine και H. K. Bowen, «An overview of chemical and physical routes to advanced ceramic powders,» σελ. 17, 1991.
- 23] Z. Huang, X. Sun, Z. Xiu, S. Chen και C.-T. Tsai, «Precipitation synthesis and sintering of Ytria nanopowders,» σελ. 58, 2004.
- 24] R. G. Chaudhuri και S. Paria, «Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization and Applications,» 2011.
- 25] R. Ahmad, S. Riaz, M. Khaleeq-ur-lehman και S. Naseem, «Effect of pH on Structural and Dielectric Properties of Zirconia nanocrystallited (sol-gel),» 2016.
- 26] C. Piconi και G. Maccauro, «Zirconia as a biomaterial - a Review,» σελ. 20, 1997.
- 27] Ν. Σολδάτος, Γ. Κοντακιώτης, Η. Γούσιας, Π. Χριστόπουλος και Ι. Μελακόπουλος, «Ζιρκονία: Ιδιότητες, Κλινικές Εφαρμογές και Παρουσίαση Κλινικών Περιπτώσεων,» 2009.
- 28] Y. Zhang και J. Kim, «Graded zirconia glass for resistance to veneer fracture,» 2010.



- 29] R. Christensen, «Focus on monolithic crowns,» 2013.
- 30] J. J. Griffin, «Combining monolithic zirconia crowns, digital impressioning and regenerative cement for a predictable restorative alternative to PFM,» 2013.
- 31] H. Tong, C. Tanaka, M. Kaizer και Y. Zhang, «Characterization of three commercial Y-TZP ceramics produced for their high-translucency, high-strength and high-surface area,» 2016.
- 32] Z. Okzurt και K. Ender, «Zirconia Dental Implants a Literature Review,» 2011.
- 33] N. Cionca, D. Hashium και A. Mombelli, «Zirconia Dental Implants: Where are we now, and where are we heading?,» 2016.
- 34] M. N. Aboushelib, N. De Jager, C. J. Kleverlaan και A. J. Feilzer, «Effect of loading method on the fracture mechanics of two layered all-ceramic restorative systems,» τόμ. 23, σφ. 8.
- 35] R. B. Osman και M. V. Swain, «A Critical review of Dental Implants with an Emphasis on Titanium versus Zirconia,» 2015.
- 36] A. Bandyopahyay και S. Bose, Additive Manufacturing, Second Edition, CRC Press, 2019.
- 37] I. Gibson , D. Rosen, B. Stucker και M. Khorasani, Additive Manufacturing Technologies, Springer, 2021.
- 38] Z. Chen, Z. Li, J. Li, C. Liu, C. Lao, Y. Fu, C. Liu, Y. Li, P. Wang και Y. He, «3D-printing of ceramics: A Review,» σφ. 39, 2019.
- 39] N. Shahrubudin, T. Lee και R. Ramlan, «An Overview on 3D printing Technology,» 2019.
- 40] Y. Shi και W. Wang, «3D inkjet printing of the zirconia ceramic implanted teeth,» σφ. 261, 2019.
- 41] J. Zhang και P. Xiao, «3D printing of photopolymers,» 2018.
- 42] M. Beena και P. V.N. Rajasekharan, «N,N'-Methylene-bis-acrylamide-Crosslinked Polyacrylamides as Supports for Dithiocarbamate Ligands for Metal Ion Complexatio,» σφ. 28, 1992.
- 43] S. Lazzari, D. Pfister, V. Diederich, A. Kern και G. Storti, «Modeling of Acrylamide/N,N'-Methylenebisacrylamide Solution Copolymerization,» 2014.

- «Malvern Paranalytical,» [Ηλεκτρονικό]. Available:  
 44] <https://www.malvernpanalytical.com/en/products/technology/xray-analysis/x-ray-diffraction>. [Πρόσβαση Ιανουάριος 2023].
- N. Τζαμτζής, Αναλυτική Χημεία Οδηγός Εργαστηριακών Ασκήσεων Κλασικής  
 45] Χημικής Ανάλυσης και Φυσικών Μεθόδων Ανάλυσης, Αθήνα: ΕΜΠ, 2009.
- M. Κουή και Θ. Λυμπεροπούλου, «Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης με  
 46] Φασματομέτρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτινών-X,» Σημειώσεις Εργαστηρίου Χημικών Μηχανικών, 2010.
- Δ. Κουζούδης, «Μικροσκόπιο Σάρωσης Ηλεκτρονίων (SEM),» Πανεπιστήμιο  
 47] Πατρών.
- Φ. Δ. Πετρακλή, Ανάπτυξη σύνθετων νανοδομημένων υλικών κεραμικής  
 48] μήτρας με βάση την αλούμινα, 2018.
- R. Zainab, «Standard Test Methods for apparent porosity, water absorption,  
 49] apparent specific gravity and bulk density of burned refractory brick shapes by boiling water: ASTM:C20-00,» 2019.
- M. Berger , «The Importance and testing of density/porosity/permeability/pore  
 50] size for refractories,» South Africa, 2010.
- [Ηλεκτρονικό]. Available:  
 51] <https://www.yumpu.com/en/document/view/44556606/dolapix-ce-64pdf-tandem-chemical>. [Πρόσβαση Φεβρουάριος 2023].
- «Sigma Aldrich,» [Ηλεκτρονικό]. Available:  
 52] [https://www.sigmaaldrich.com/GR/en/product/sigma/m7279?gclid=CjwKCAiArY2fBhB9EiwAWqHK6hJHJo4eK1q21\\_BBQ1zisaPGoSEvnxiaBIWiKyt8SPDyJh53I-zbWdRoCZaUQAvD\\_BwE&gclsrc=aw.ds](https://www.sigmaaldrich.com/GR/en/product/sigma/m7279?gclid=CjwKCAiArY2fBhB9EiwAWqHK6hJHJo4eK1q21_BBQ1zisaPGoSEvnxiaBIWiKyt8SPDyJh53I-zbWdRoCZaUQAvD_BwE&gclsrc=aw.ds). [Πρόσβαση Φεβρουάριος 2023].
- «US Food and Drug Administration,» [Ηλεκτρονικό]. Available:  
 53] <https://www.fda.gov/food/process-contaminants-food/acrylamide>. [Πρόσβαση Φεβρουάριος 2023].