



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ



ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

«ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ»

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

«Ανάπτυξη νανοδομημένης ζirkονίας ως υλικό για 3d-printing  
για οδοντιατρικές εφαρμογές»

Ειρήνη Καλιθινού

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ:

[Αθηνά Τσετσέκου, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.]

[ΑΘΗΝΑ, Φλεβάρης/2023]



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ



ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

«ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ»

## ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

# «Ανάπτυξη νανοδομημένης ζirkονίας ως υλικό για 3d-printing για οδοντιατρικές εφαρμογές»

Ειρήνη Καλιθινού

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ:

[Αθηνά Τσετσέκου, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π]

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

[Αθηνά Τσετσέκου, Καθηγήτρια, Ε.Μ.Π]

[Ευάγγελος Χριστοφόρου, Καθηγητής, Ε.Μ.Π]

[Νυμφοδώρα Παπασιώπη, Καθηγήτρια, Ε.Μ.Π]

[ΑΘΗΝΑ, Απρίλης/2023]

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ-ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας του Τομέα Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων - Μεταλλουργών του ΕΜΠ, για την ολοκλήρωση των μεταπτυχιακών μου σπουδών. Τελειώνοντας λοιπόν την εργασία αυτή θα ήθελα να αναφερθώ και να ευχαριστήσω όλους αυτούς που με βοήθησαν κατά την εκτέλεσή της.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω την επιβλέπουσα καθηγήτριά μου κα. Αθηνά Τσετσέκου, Καθηγήτρια ΕΜΠ, για την υποστήριξη και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε κατά τη διάρκεια της εργασίας. Η ενασχόληση με το συγκεκριμένο θέμα το οποίο μου πρότεινε με έκανε να ερευνήσω έναν τομέα υλικών με τον οποίο δεν είχα ασχοληθεί αλλά το κυριότερο με βοήθησε να έρθω σε επαφή με το εργαστηριακό περιβάλλον και να μάθω πολλές τεχνικές σχετικά με την σύνθεση και τον χαρακτηρισμό υλικών. Την ευχαριστώ επίσης για την υπομονή της κατά τη διάρκεια της διπλωματικής μου καθώς αυτή έγινε ταυτόχρονα με την δουλειά μου.

Στη συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω τη μεταδιδακτορική ερευνήτρια Ιωάννα Κίτσου για την βοήθειά της και την καθοδήγησή της τόσο στο θεωρητικό κομμάτι όσο και στην πειραματική διαδικασία. Την ευχαριστώ για το χρόνο που αφιέρωσε, για τις πολύτιμες συμβουλές και υποδείξεις της καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων καθώς και την προθυμία της να μου μεταδώσει τις γνώσεις της ως προς τις πειραματικές τεχνικές και την ερμηνεία των αποτελεσμάτων.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τις υποψήφιες διδάκτορες Μιχαέλα Παπαγεωργίου και Εβίτα Γκομόζα καθώς και τη Μεταδιδάκτορα Ελένη Ρούσση, για τις γνώσεις που μου προσέφεραν ως προς το πειραματικό κομμάτι της εργασίας, τις εύστοχες παρατηρήσεις τους και τις καινούργιες τεχνικές που μου έμαθαν.

Ένα μεγάλο και ξεχωριστό ευχαριστώ θέλω να δώσω στην υποψήφια διδάκτορα, οδοντίατρο και καλή μου φίλη πλέον Παναγιώτα Αγγελούπουλου για τη βοήθειά της σε όλα τα στάδια της εργασίας τόσο σε θεωρητικό όσο και σε πρακτικό επίπεδο. Εκτιμώ το ενδιαφέρον που έδειξε για την επιτυχή διεκπεραίωση της διπλωματικής μου και το συνεχές μοίρασμα των γνώσεών της μαζί μου. Η συνεργασία μας κατά τη διάρκεια των πειραμάτων έπαιξε για μένα τον πιο πολύτιμο και καθοριστικό ρόλο στην ολοκλήρωση αυτής της διπλωματικής.

Δεν θα μπορούσα επίσης να μην ευχαριστήσω την αδερφή μου Μαρίνα για την υποστήριξή της και το κίνητρο που μου προσέφερε η ταυτόχρονη συγγραφή των εργασιών μας.

Ειρήνη Καλιθινού

.....

© (20XX) Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. All rights Reserved. Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σ' αυτό το έγγραφο εκφράζουν το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

## Περιεχόμενα

ΠΡΟΛΟΓΟΣ-ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ .....	2
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	10
ABSTRACT.....	11
ΣΚΟΠΟΣ.....	12
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	12
1. Κεραμικά Υλικά .....	12
1.1 Εισαγωγή στα Κεραμικά – Γενικές Ιδιότητες.....	12
1.1.1 Συμβατικά Κεραμικά.....	13
1.1.2 Προηγμένα Κεραμικά .....	13
1.2 Κεραμικά ως βιοϋλικά .....	17
2. Μηχανικές ιδιότητες κεραμικών .....	17
2.1 Διάγραμμα Τάσης – Παραμόρφωσης.....	19
2.1.1 Νόμος του Hooke -Μέτρο ελαστικότητας .....	19
3. Η Ζιρκονία ως Κεραμικό Υλικό.....	21
3.1 Ζιρκόνιο(Zr).....	21
3.2 Δομή Ζιρκονίας (ZrO <sub>2</sub> ).....	21
3.3 Σταθεροποιημένη Ζιρκονία .....	23
3.3.1 Ζιρκονία σταθεροποιημένη με Ύττρια (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	23
3.4 Ζιρκονία για Οδοντιατρικές Αποκαταστάσεις .....	25
4. ΜΕΘΟΔΟΣ 3D ΕΚΤΥΠΩΣΗΣ.....	26
4.1 Η τρισδιάστατη (3D) εκτύπωση ως τεχνολογία πρόσθετης κατασκευής (AM).....	26
4.2 Τρισδιάστατη Εκτύπωση με Κεραμικά Υλικά .....	28
4.2.1 Εκτύπωση Αιωρημάτων και Παστών .....	28
4.3 Εκτύπωση οδοντιατρικής ζιρκονίας.....	33
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΚΑΙ ΥΛΙΚΑ .....	37
5. Σύνθεση Κεραμικών Υλικών.....	37
5.1 Σύνθεση πρώτων υλών σε μορφή σκόνης.....	37
5.1.1 Τεχνικές Σύνθεσης .....	38
5.2 Σύνθεση Αιωρημάτων.....	41
5.2.1 Πρόσθετα .....	42
5.2.2 Διασπορείς.....	42
5.2.3 Συνδέτες.....	46

5.2.4 Μονομερή που χρησιμοποιήθηκαν στα αιωρήματα .....	47
5.3 Λειοτρίβηση .....	48
5.4 Μετρήσεις ιξώδους.....	49
5.5 Μορφοποίηση κεραμικών .....	50
5.6 Ξήρανση .....	51
5.7 Έψηση – Πυροσυσσωμάτωση (sintering) .....	51
5.7.1 Πυκνότητα και πυροσυσσωμάτωση .....	53
5.7.2 Πορώδες.....	54
6.Τεχνικές χαρακτηρισμού .....	54
6.1 Αλληλεπίδραση ηλεκτρονίων-ύλης .....	54
6.2 ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ .....	56
6.2.1 Παραγωγή Ακτίνων-Χ.....	56
6.2.2 Αρχή λειτουργείας - Νόμος Bragg .....	57
6.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης (TEM) .....	59
6.3.1 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διέλευσης.....	59
6.3.2 Αρχή λειτουργείας .....	60
6.4 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM).....	61
6.4.1 Μικροσκόπιο Σάρωσης.....	61
6.4.2 Αρχές Λειτουργείας του SEM.....	62
6.5 Μέτρηση πορώδους και πυκνότητας .....	64
6.5.1 Μέθοδος του Αρχιμήδη .....	64
6.6 Πείραμα Αντοχής στη θλίψη.....	65
6.6.1 Μηχανή Κόπωσης .....	66
7.ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ .....	67
7.1 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΖΙΡΚΟΝΙΑΣ.....	67
7.1.1 Παραγωγή νανοσωματιδίων ζιρκονίας με νιτρικά πρόδρομα ( $ZrO_23Y-N$ ).....	67
7.1.2 Παραγωγή νανοσωματιδίων ζιρκονίας από οργανικό ζιρκόνιο ( $ZrO_23Y-O$ ) .....	69
7.2 Χαρακτηρισμός των κόνεων ζιρκονίας .....	71
7.2.1 Περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (XRD).....	71
7.2.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης (TEM).....	74
7.3 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΙΩΡΗΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΠΑΣΤΩΝ.....	77
Υγρή Ένσφαιρη Λειοτρίβηση - Wet Ball milling.....	78
Ιξώδες.....	78

7.3.1 Εμπορικό αιώρημα ζirkονίας (Z3Y-C800).....	79
7.3.2 Σειρά αιωρημάτων με σκόνη ZrO <sub>2</sub> 3Y-N .....	80
7.3.3 Σειρά αιωρημάτων με σκόνη ZrO <sub>2</sub> 3Y-O .....	84
8. ΔΟΚΙΜΕΣ ΕΚΤΥΠΩΣΗΣ .....	91
8.1 Σειρά αιωρημάτων και παστών προς εκτύπωση.....	91
8.1.1 Εκτύπωση με bioplotter.....	92
8.1.2 Εκτύπωση με τεχνική Robocasting .....	94
9. ΘΕΡΜΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΠΥΡΟΣΥΣΣΩΜΑΤΩΜΕΝΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ .....	98
9.1 Θερμική επεξεργασία των εκτυπωμένων δοκιμίων .....	98
9.2 Χαρακτηρισμός των εκτυπωμένων δοκιμίων μετά την πυροσυσσωμάτωση .....	100
9.2.1 Χαρακτηρισμός μικροδομής με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).....	100
9.2.2 Μετρήσεις πυκνότητας και ανοιχτού πορώδους .....	104
9.2.3 Αντοχή σε θλίψη .....	105
10. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ .....	107
10.1 Σκόνη νανοκρυσταλλικής ζirkονίας.....	108
10.2 Αιωρήματα και πάστες ζirkονίας .....	108
10.3 Τρισδιάστατη Εκτύπωση Κεραμικών .....	109
10.4 Πυροσυσσωμάτωση και ιδιότητες δοκιμίων μετά την εκτύπωση .....	110
10.5 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ.....	111
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	113

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

ΕΙΚΟΝΑ 1: ΦΙΛΤΡΟ ΖΙΡΚΟΝΙΑΣ (ΠΑΝΩ ΑΡΙΣΤΕΡΑ), ΤΟΥΡΜΠΙΝΑ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΜΗΧΑΝΩΝ (ΠΑΝΩ ΔΕΞΙΑ), ΜΙΚΡΟ-ΗΛΕΚΤΡΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΣΥΣΚΕΥΕΣ (MEMS) ΑΠΟ ΑΛΟΥΜΙΝΑ ΓΙΑ ΟΧΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΙΑΤΡΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ (ΚΑΤΩ).....	14
ΕΙΚΟΝΑ 2: ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΧΡΥΣΟΥ (ΑΡΙΣΤΕΡΑ), ΑΝΘΡΑΚΙΚΗ ΔΟΜΗ- ΦΟΥΛΕΡΕΝΙΟ (ΜΕΣΗ), ΤΕΤΡΑΓΩΝΙΚΑ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΑΡΓΗΡΟΥ (ΔΕΞΙΑ) .....	15
ΕΙΚΟΝΑ 3: ΑΥΞΗΣΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΣΕ ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΜΕ ΤΗΝ ΜΕΙΩΣΗ ΤΟΥ ΜΕΓΕΘΟΥΣ ΤΟΥ ΣΩΜΑΤΙΔΙΟΥ .....	16
ΕΙΚΟΝΑ 4: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΣΕ ΔΙΑΣΤΑΣΕΙΣ ΝΑΝΟΚΛΙΜΑΚΑΣ.....	16
ΕΙΚΟΝΑ 5: ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΤΑΣΗΣ-ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗΣ ΕΝΟΣ ΤΥΠΙΚΑ ΨΑΘΥΡΟΥ ΥΛΙΚΟΥ .....	19
ΕΙΚΟΝΑ 6: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΣΤΟ ΜΕΤΡΟ ΕΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΚΡΑΜΑΤΩΝ .....	20
ΕΙΚΟΝΑ 7: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΟΡΦΩΝ ΖΙΡΚΟΝΙΑΣ ΚΑΙ ΤΑ ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΑ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ: ΚΥΒΙΚΗ ΦΑΣΗ (ΜΕ ΣΥΜΜΕΤΡΙΑ ΧΩΡΟΥ Fm3m ), ΤΕΤΡΑΓΩΝΙΚΗ ΦΑΣΗ (ΜΕ ΣΥΜΜΕΤΡΙΑ ΧΩΡΟΥ P42/nmc ) ΚΑΙ ΜΟΝΟΚΛΙΝΗΣ ΦΑΣΗ (ΜΕ ΣΥΜΜΕΤΡΙΑ ΧΩΡΟΥ P21/C), (ΑΠΟ ΑΡΙΣΤΕΡΑ ΠΡΟΣ ΤΑ ΔΕΞΙΑ) .....	22
ΕΙΚΟΝΑ 8: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΤΗΣ ΔΙΑΣΤΟΛΗΣ ΤΟΥ ΟΓΚΟΥ ΛΟΓΩ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ ΦΑΣΗΣ ΣΕ ΕΝΑ ΜΕΡΟΣ ΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ ΜΕ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑ ΤΗ ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΡΩΓΜΗΣ .....	22
ΕΙΚΟΝΑ 9: ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗ ΖΙΡΚΟΝΙΑΣ ΜΕ ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΥΤΤΡΙΑΣ ΣΤΟ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ ΠΛΕΓΜΑ .....	24
ΕΙΚΟΝΑ 10: ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΦΑΣΕΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΖΙΡΚΟΝΙΑΣ-ΥΤΤΡΙΑΣ. ΤΑ m, τ και c ΑΝΤΙΠΡΟΣΩΠΕΥΟΥΝ ΤΗ ΜΟΝΟΚΛΙΝΗ, ΤΗΝ ΤΕΤΡΑΓΩΝΙΚΗ ΚΑΙ ΤΗΝ ΚΥΒΙΚΗ ΦΑΣΗ ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΑ .....	25

ΕΙΚΟΝΑ 11: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ 4 ΜΕΘΟΔΩΝ ΕΚΤΥΠΩΣΗΣ. INJECT PRINTING (ΠΑΝΩ ΑΡΙΣΤΕΡΑ), DIRECT INK WRITING (ΠΑΝΩ ΔΕΞΙΑ), FUSED DEPOSITION (ΚΑΤΩ ΑΡΙΣΤΕΡΑ), STEREO LITHOGRAPHY (ΚΑΤΩ ΔΕΞΙΑ).....	27
ΕΙΚΟΝΑ 12: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ INKJET PRINTING .....	31
ΕΙΚΟΝΑ 13: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΤΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ROBOCASTING.....	33
ΕΙΚΟΝΑ 14: ΟΔΟΝΤΙΑΤΡΙΚΕΣ ΚΑΤΑΣΚΕΥΕΣ ΖΙΡΚΟΝΙΑΣ ΜΕ 3D-PRINTING .....	34
ΕΙΚΟΝΑ 15: ΕΚΤΥΠΩΜΕΝΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΓΙΑ ΟΔΟΝΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΑΠ' ΤΗΝ ΕΤΑΙΡΕΙΑ LINO.....	35
ΕΙΚΟΝΑ 16: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΡΗ ΣΤΗ ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑ (ΝΣΧ) ΤΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ ΣΥΜΠΥΚΝΩΣΗΣ ΚΑΙ ΥΔΡΟΛΥΣΗΣ ΑΛΚΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ Si.....	39
ΕΙΚΟΝΑ 17: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΜΕΘΟΔΟΥ ΣΥΓΚΑΤΑΒΥΘΙΣΗΣ .....	41
ΕΙΚΟΝΑ 18: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΟΥ BALL MILLING.....	49
ΕΙΚΟΝΑ 19: ΔΟΧΕΙΑ ΚΑΙ ΜΠΙΛΙΕΣ ΓΙΑ BALL MILLING.....	49
ΕΙΚΟΝΑ 20: ΠΕΡΙΣΤΡΕΦΟΜΕΝΟ ΙΞΩΔΟΜΕΤΡΟ (ΑΡΙΣΤΕΡΑ) ΚΑΙ ΑΤΡΑΚΤΟΙ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΟΥ ΣΧΗΜΑΤΟΣ ΓΙΑ ΜΕΤΡΗΣΗ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΩΝ ΤΙΜΩΝ ΙΞΩΔΩΝ (ΔΕΞΙΑ) .....	50
ΕΙΚΟΝΑ 21: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΙΞΩΔΟΜΕΤΡΟΥ ΤΥΠΟΥ BROOKFIELD .....	50
ΕΙΚΟΝΑ 22: ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΟΥ ΠΟΡΩΔΟΥΣ ΤΟΥ ΣΥΜΠΙΕΣΤΟΥ ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟΥ.....	53
ΕΙΚΟΝΑ 23: ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΛΑΙΜΩΝ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΠΥΡΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗ ΚΑΙ ΕΜΦΑΝΙΣΗ ΠΟΡΟΥ .....	53
ΕΙΚΟΝΑ 24: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ ΜΕ ΥΛΙΚΟ ΚΑΙ ΤΟ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑ ΤΗΣ. ....	55
ΕΙΚΟΝΑ 25: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΕΚΠΟΜΠΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ ΛΟΓΩ ΑΠΟΔΙΕΓΕΡΣΗΣ ΣΕ ΕΣΩΤΕΡΙΚΕΣ ΣΤΟΙΒΑΔΕΣ .....	56
ΕΙΚΟΝΑ 26: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΤΗ (CRYSTALLITE), ΜΕΓΕΘΟΣ ΚΟΚΚΟΥ (GRAIN SIZE), ΜΕΓΕΘΟΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΟΥ (PARTICLE SIZE) .....	57
ΕΙΚΟΝΑ 27: ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΟΥ ΝΟΜΟΥ ΤΟΥ BRAGG .....	58
ΕΙΚΟΝΑ 28: ΤΥΠΙΚΟ ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΓΡΑΜΜΑ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗΣ ΣΚΟΝΗΣ ΤΕΤΡΑΓΩΝΙΚΗΣ ΖΙΡΚΟΝΙΑΣ ΜΕ ΥΤΤΡΙΑ.....	59
ΕΙΚΟΝΑ 29: ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΥ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟΥ ΔΙΕΛΕΥΣΗΣ .....	60
ΕΙΚΟΝΑ 30: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ ΕΝΟΣ ΜΟΝΟΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΥ (ΑΡΙΣΤΕΡΑ) ΚΑΙ ΕΝΟΣ ΠΟΛΥΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΥ ΥΛΙΚΟΥ (ΔΕΞΙΑ) ΚΑΙ ΟΙ ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΕΣ ΕΙΚΟΝΕΣ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ.....	61
ΕΙΚΟΝΑ 31: ΣΧΗΜΑΤΙΚΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ SEM.....	62
ΕΙΚΟΝΑ 32: ΌΓΚΟΣ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΚΑΙ ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΑΠΟ ΤΙΣ ΟΠΟΙΕΣ ΑΝΙΧΝΕΥΟΝΤΑΙ ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΗ, ΟΠΙΣΘΟΣΚΕΔΑΖΟΜΕΝΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑ ΚΑΙ ΑΚΤΙΝΕΣ Χ.....	63
ΕΙΚΟΝΑ 33: ΕΙΚΟΝΑ SEM ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΖΙΡΚΟΝΙΑΣ ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΜΕΝΗΣ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ SOL-GEL. ....	63
ΕΙΚΟΝΑ 34: ΕΙΚΟΝΑ SEM ΚΕΡΑΜΙΚΗΣ ΖΙΡΚΟΝΙΑΣ (ZrO <sub>2</sub> ) ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΗΣ ΜΕ ΥΤΤΡΙΑ (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) ΜΕ ΠΟΡΩΔΕΣ ΠΕΡΙΠΟΥ 40%.....	65
ΕΙΚΟΝΑ 35: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ ΜΟΝΟΑΞΟΝΙΚΗΣ ΘΛΙΨΗΣ.....	66
ΕΙΚΟΝΑ 36: ΜΗΧΑΝΗ ΚΟΠΩΣΗΣ.....	66
ΕΙΚΟΝΑ 37: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΤΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ ΚΑΤΑΒΥΘΙΣΗΣ .....	68
ΕΙΚΟΝΑ 38: ΑΝΑΔΕΥΣΗ ΝΙΤΡΙΚΩΝ ΑΛΑΤΩΝ ΖΙΡΚΟΝΙΑΣ [Zr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ΚΑΙ ΥΤΤΡΙΑΣ [Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] ΣΕ ΑΠΙΟΝΙΣΜΕΝΟ ΝΕΡΟ ΜΕ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟ ΑΝΑΔΕΥΤΗΡΑ ΠΡΙΝ ΚΑΙ ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΑΜΜΩΝΙΑΣ (NH <sub>3</sub> ).....	69
ΕΙΚΟΝΑ 39: ΜΕΘΟΔΟΣ SOL-GEL ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΝΑΝΟΣΚΟΝΗΣ ΖΙΡΚΟΝΙΑΣ. Η ΚΟΚΚΙΝΗ ΓΡΑΜΜΗ ΔΕΙΧΝΕΙ ΤΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΠΟΥ ΑΚΟΛΟΥΘΗΣΑΜΕ.....	70
ΕΙΚΟΝΑ 40: ΑΝΑΔΕΥΣΗ ΠΡΟΠΑΝΟΛΗΣ (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O), ], ΥΤΤΡΙΑΣ [Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΠΡΟΔΡΟΜΟΥ ΖΙΡΚΟΝΙΟΥ ΜΕ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟ ΑΝΑΔΕΥΤΗΡΑ ΠΡΙΝ ΚΑΙ ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΑΜΜΩΝΙΑΣ (NH <sub>3</sub> ).....	70
ΕΙΚΟΝΑ 41: ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΓΡΑΜΜΑ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΖΙΡΚΟΝΙΑΣ (Z3Y-C800). ΟΙ ΚΟΡΥΦΕΣ ΜΕ ΤΟ ΓΡΑΜΜΑ Τ ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΟΥΝ ΣΤΗΝ ΤΕΤΡΑΓΩΝΙΚΗ ΦΑΣΗ ΕΝΩ ΟΙ ΚΟΡΥΦΕΣ ΜΕ ΤΟ ΓΡΑΜΜΑ Μ ΣΤΗ ΜΟΝΟΚΛΙΝΗ ΦΑΣΗ .....	72
ΕΙΚΟΝΑ 42: ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΓΡΑΜΜΑ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΖΙΡΚΟΝΙΑΣ (ZrO <sub>2</sub> 3Y-O). ΟΙ ΚΟΡΥΦΕΣ ΜΕ ΤΟ ΓΡΑΜΜΑ Τ ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΟΥΝ ΣΤΗΝ ΤΕΤΡΑΓΩΝΙΚΗ ΦΑΣΗ ΕΝΩ ΟΙ ΚΟΡΥΦΕΣ ΜΕ ΤΟ ΓΡΑΜΜΑ Μ ΣΤΗ ΜΟΝΟΚΛΙΝΗ ΦΑΣΗ .....	73
ΕΙΚΟΝΑ 43: ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΓΡΑΜΜΑ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΖΙΡΚΟΝΙΑΣ (ZrO <sub>2</sub> 3Y-N). ΟΙ ΚΟΡΥΦΕΣ ΜΕ ΤΟ ΓΡΑΜΜΑ Τ ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΟΥΝ ΣΤΗΝ ΤΕΤΡΑΓΩΝΙΚΗ ΦΑΣΗ ΕΝΩ ΟΙ ΚΟΡΥΦΕΣ ΜΕ ΤΟ ΓΡΑΜΜΑ Μ ΣΤΗ ΜΟΝΟΚΛΙΝΗ ΦΑΣΗ .....	74
ΕΙΚΟΝΑ 44: ΕΙΚΟΝΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΥ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟΥ ΣΑΡΩΣΗΣ ΔΙΕΡΧΟΜΕΝΗΣ ΔΕΣΜΗΣ (TEM) ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ Z3Y-C800.....	75
ΕΙΚΟΝΑ 45: ΕΙΚΟΝΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΥ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟΥ ΣΑΡΩΣΗΣ ΔΙΕΡΧΟΜΕΝΗΣ ΔΕΣΜΗΣ (TEM) ΖΙΡΚΟΝΙΑΣ ZrO <sub>2</sub> 3Y-O. ....	76
ΕΙΚΟΝΑ 46: ΑΝΑΛΥΣΗ SAED ΖΙΡΚΟΝΙΑΣ ZrO <sub>2</sub> 3Y-O.....	76
ΕΙΚΟΝΑ 47: ΕΙΚΟΝΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΥ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟΥ ΣΑΡΩΣΗΣ ΔΙΕΡΧΟΜΕΝΗΣ ΔΕΣΜΗΣ (TEM) ΖΙΡΚΟΝΙΑΣ ZrO <sub>2</sub> 3Y-N .....	77
ΕΙΚΟΝΑ 48: ΑΝΑΛΥΣΗ SAED ΖΙΡΚΟΝΙΑΣ ZrO <sub>2</sub> 3Y-N.....	77



ΕΙΚΟΝΑ 49: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΙΩΡΗΜΑΤΟΣ .....	78
ΕΙΚΟΝΑ 50: ΠΕΡΙΣΤΡΕΦΟΜΕΝΟ ΙΞΩΔΟΜΕΤΡΟ ΤΥΠΟΥ BROOKFIELD ΤΟΥ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ ΚΑΤΑ ΤΗ ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ .....	79
ΕΙΚΟΝΑ 51: ΑΙΩΡΗΜΑ ΖΙΡΚΟΝΙΑΣ (Z3Y-C800) ΤΗΝ 1Η ΚΑΙ ΤΗΝ 18Η ΜΕΡΑ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ ΤΟΥ ΣΤΟ ΦΑΛΚΟΝ.....	80
ΕΙΚΟΝΑ 52: ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΙΩΡΗΜΑΤΩΝ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΜΕΡΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΟΠΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑΣ.....	81
ΕΙΚΟΝΑ 53: ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΙΩΡΗΜΑΤΩΝ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΜΕΡΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΟΠΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑΣ.....	83
ΕΙΚΟΝΑ 54: ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΑΙΩΡΗΜΑΤΟΣ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΜΕΡΕΣ .....	84
ΕΙΚΟΝΑ 55: ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΟΥ ΑΙΩΡΗΜΑΤΟΣ ΜΕ 25% ΣΤΕΡΕΑ, 2% AC, 0.25% ACR ΚΑΙ 0.025% N-N ΤΗΝ 1Η ΚΑΙ ΤΗΝ 3Η ΗΜΕΡΑ.....	85
ΕΙΚΟΝΑ 56: ΑΙΩΡΗΜΑΤΑ ΜΕ ΠΟΣΟΣΤΑ ΣΤΕΡΕΩΝ 25 ΚΑΙ 35%. .....	86
ΕΙΚΟΝΑ 57: ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΙΩΡΗΜΑΤΩΝ 25 ΚΑΙ 30% ΓΙΑ ΜΕΛΕΤΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑΣ .....	88
ΕΙΚΟΝΑ 58: ΔΥΟ ΑΙΩΡΗΜΑΤΑ ΜΕ ΠΟΣΟΣΤΟ ΣΤΕΡΕΑΣ 45% (ΑΡΙΣΤΕΡΑ) ΚΑΙ ΔΥΟ ΑΙΩΡΗΜΑΤΑ ΜΕ ΠΟΣΟΣΤΟ ΣΤΕΡΕΑΣ 50% ΚΑΙ ΠΡΟΣΘΕΤΑ 2% DOLARIX, 0.2% ACR ΚΑΙ 0.02% NN ΤΟ ΕΝΑ ΚΑΙ 3% DOLARIX, 0.3% ACR ΚΑΙ 0.03% NN ΤΟ ΑΛΛΟ (ΔΕΞΙΑ) .....	89
ΕΙΚΟΝΑ 59: ΠΑΣΤΑ 50% ΜΕ ΠΡΟΣΘΕΤΑ 1% DOLARIX, 0.1% ACR ΚΑΙ 0.01% NN .....	90
ΕΙΚΟΝΑ 60: ΠΑΣΤΑ 52% ΚΑΙ ΠΡΟΣΘΕΤΑ 1% DOLARIX, 0.1% ACR ΚΑΙ 0.01% NN .....	90
ΕΙΚΟΝΑ 61: ΠΑΣΤΕΣ ΜΕ ΙΔΙΟ ΠΟΣΟΣΤΟ ΣΤΕΡΕΩΝ ΑΛΛΑ ΜΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΟ ΤΡΟΠΟ ΑΝΑΜΕΙΞΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ .....	91
ΕΙΚΟΝΑ 62: 3D-PRINTER 3D-BIOPLOTTER .....	93
ΕΙΚΟΝΑ 63: ΠΑΣΤΑ ΠΡΟΣ ΕΚΤΥΠΩΣΗ ΣΕ ΕΜΒΟΛΟ NORDSEN CARTRIDGE .....	93
ΕΙΚΟΝΑ 64: ΠΑΣΤΕΣ PASTE-DAN-50 (Α) ΚΑΙ PASTE-DAN-55 (Β) ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΕΚΤΥΠΩΣΗ .....	94
ΕΙΚΟΝΑ 65: ΠΑΣΤΑ ΠΡΟΣ ΕΚΤΥΠΩΣΗ (ZrO23Y-O2) ΜΕ 56,5% ΠΟΣΟΣΤΟ ΣΤΕΡΕΩΝ ΚΑΙ ΠΡΟΣΘΕΤΑ 1% DOLARIX CE64 0.1%, ACR ΚΑΙ 0.01% NN.....	95
ΕΙΚΟΝΑ 66: ΕΚΤΥΠΩΣΗ ΠΑΣΤΑΣ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ROBOCASTING .....	95
ΕΙΚΟΝΑ 67: ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΕΚΤΥΠΩΜΕΝΟΥ ΔΟΚΙΜΙΟΥ ΠΡΙΝ ΤΗΝ ΠΥΡΟΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗ .....	96
ΕΙΚΟΝΑ 68: ΕΚΤΥΠΩΜΕΝΑ ΔΟΚΙΜΙΑ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ZrO23Y-O1, ZrO23Y-O2, ZrO23Y-O3.....	96
ΕΙΚΟΝΑ 69: ΕΚΤΥΠΩΜΕΝΑ ΔΟΚΙΜΙΑ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΟΥ ΜΕΓΕΘΟΥΣ ΤΟΥΣ. ZrO23Y-O1 (ΑΡΙΣΤΕΡΑ), ZrO23Y-O2 (ΜΕΣΗ), ZrO23Y-O3 (ΔΕΞΙΑ).....	97
ΕΙΚΟΝΑ 70: ΔΟΚΙΜΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΤΟΥ ΜΕΛΑΝΙΟΥ ΚΑΘΩΣ ΕΞΩΘΕΙΤΕ ΑΠ' ΤΟ ΑΚΡΟΦΥΣΙΟ .....	97
ΕΙΚΟΝΑ 71: ΚΥΚΛΟΙ ΞΗΡΑΝΣΗΣ/DE-BINDING/ΠΥΡΟΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗΣ .....	99
ΕΙΚΟΝΑ 72: ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΕΚΤΥΠΩΜΕΝΟΥ ΔΟΚΙΜΙΟΥ ΠΡΙΝ ΚΑΙ ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΠΥΡΟΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗ.....	99
ΕΙΚΟΝΑ 73: ΕΙΚΟΝΕΣ SEM ΤΟΥ ΔΟΚΙΜΙΟΥ ZrO23Y-O1 ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΠΥΡΟΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗ ΣΤΟΥΣ 1300/1150oC.....	100
ΕΙΚΟΝΑ 74: ΕΙΚΟΝΕΣ SEM ΤΟΥ ΔΟΚΙΜΙΟΥ ZrO23Y-O2 ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΠΥΡΟΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗ ΣΤΟΥΣ 1300/1150oC.....	101
ΕΙΚΟΝΑ 75: ΕΙΚΟΝΕΣ SEM ΤΟΥ ΔΟΚΙΜΙΟΥ ZrO23Y-O3 ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΠΥΡΟΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗ ΣΤΟΥΣ 1300/1150oC.....	101
ΕΙΚΟΝΑ 76: ΕΙΚΟΝΕΣ SEM ΤΟΥ ΔΟΚΙΜΙΟΥ ZrO23Y-O1 ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΠΥΡΟΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗ ΣΤΟΥΣ 1500oC. ....	102
ΕΙΚΟΝΑ 77: ΕΙΚΟΝΕΣ SEM ΤΟΥ ΔΟΚΙΜΙΟΥ ZrO23Y-O2 ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΠΥΡΟΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗ ΣΤΟΥΣ 1500oC. ....	103
ΕΙΚΟΝΑ 78: ΕΙΚΟΝΕΣ SEM ΤΟΥ ΔΟΚΙΜΙΟΥ ZrO23Y-O3 ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΠΥΡΟΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗ ΣΤΟΥΣ 1500oC. ....	103
ΕΙΚΟΝΑ 79: ΓΡΑΦΗΜΑΤΑ ΑΝΟΙΧΤΟΥ ΠΟΡΩΔΟΥΣ ΚΑΙ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΕΠΕΙΤΑ ΑΠΟ ΠΥΡΟΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗ ΣΤΟΥΣ 1300 ΚΑΙ 1500oC. ....	105
ΕΙΚΟΝΑ 80: ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΤΑΣΗΣ/ΜΕΤΡΟΥ ΕΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΕΠΕΙΤΑ ΑΠΟ ΠΥΡΟΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗ ΣΤΟΥΣ 1300/1150oC .	106
ΕΙΚΟΝΑ 81: ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΤΑΣΗΣ/ΜΕΤΡΟΥ ΕΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΕΠΕΙΤΑ ΑΠΟ ΠΥΡΟΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗ ΣΤΟΥΣ 1500oC .....	106

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

ΠΙΝΑΚΑΣ 1: ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΕΚΤΥΠΩΣΗΣ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΑΝΑΛΟΓΑ ΜΕ ΤΟ ΕΙΔΟΣ ΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ ΕΚΤΥΠΩΣΗΣ (Z. CHEN ET AL. [17]) .....	28
ΠΙΝΑΚΑΣ 2: ΠΙΝΑΚΑΣ ΜΕ ΜΕΘΟΔΟΥΣ ΕΚΤΥΠΩΣΗΣ ΟΔΟΝΤΙΑΤΡΙΚΗΣ ΖΙΡΚΟΝΙΑΣ ΚΑΙ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ .....	36
ΠΙΝΑΚΑΣ 3: ΠΙΝΑΚΑΣ ΔΙΑΣΠΟΡΕΩΝ .....	44
ΠΙΝΑΚΑΣ 4: ΠΙΝΑΚΑΣ ΜΟΝΟΜΕΡΩΝ .....	47
ΠΙΝΑΚΑΣ 5: ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΖΙΡΚΟΝΙΑΣ .....	67
ΠΙΝΑΚΑΣ 6: ΣΕΙΡΑ ΑΙΩΡΗΜΑΤΩΝ ΜΕ ΠΟΣΟΣΤΑ ΣΤΕΡΕΑΣ 20%, 30%, 40% ΜΕ ΝΑΝΟΣΚΟΝΗ $ZrO_23Y-N$ , ΔΙΑΣΠΟΡΕΑ AC, ΜΟΝΟΜΕΡΕΣ ACR, ΣΥΝΔΕΤΗ N-N ΜΕ ΤΙΜΕΣ ΙΞΩΔΟΥΣ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟ ΤΗΣ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥΣ .....	81
ΠΙΝΑΚΑΣ 7 : ΣΕΙΡΑ ΑΙΩΡΗΜΑΤΩΝ ΜΕ ΠΟΣΟΣΤΑ ΣΤΕΡΕΑΣ 20%, 30%, 40% ΜΕ ΝΑΝΟΣΚΟΝΗ $ZrO_23Y-N$ , ΔΙΑΣΠΟΡΕΑ TRITONX-100, ΜΟΝΟΜΕΡΕΣ HDDA, ΣΥΝΔΕΤΗ N-N ΜΕ ΤΙΜΕΣ ΙΞΩΔΟΥΣ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟ ΤΗΣ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥΣ .....	82
ΠΙΝΑΚΑΣ 8 : ΑΙΩΡΗΜΑ ΜΕ ΠΟΣΟΣΤΟ ΣΤΕΡΕΑΣ 50% ΜΕ ΝΑΝΟΣΚΟΝΗ $ZrO_23Y-N$ , ΔΙΑΣΠΟΡΕΑ DOLARIX PC67, ΜΟΝΟΜΕΡΕΣ ACRYLAMIDE, ΣΥΝΔΕΤΗ N-N ΜΕ ΤΙΜΕΣ ΙΞΩΔΟΥΣ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟ ΤΗΣ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ .....	83
ΠΙΝΑΚΑΣ 9: ΣΕΙΡΑ ΑΙΩΡΗΜΑΤΩΝ ΜΕ ΝΑΝΟΣΚΟΝΗ $ZrO_23Y-O$ , ΔΙΑΣΠΟΡΕΑ AC, ΜΟΝΟΜΕΡΕΣ ACR, ΣΥΝΔΕΤΗ N-N ΜΕ ΤΙΣ ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΕΣ ΤΙΜΕΣ ΙΞΩΔΟΥΣ ΚΑΙ ΤΟΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟ ΤΗΣ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥΣ .....	85
ΠΙΝΑΚΑΣ 10: ΣΕΙΡΑ ΑΙΩΡΗΜΑΤΩΝ ΜΕ ΝΑΝΟΣΚΟΝΗ $ZrO_23Y-O$ , ΔΙΑΣΠΟΡΕΑ DOLARIX PC67, ΜΟΝΟΜΕΡΕΣ HDDA, ΣΥΝΔΕΤΗ N-N ΜΕ ΤΙΣ ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΕΣ ΤΙΜΕΣ ΙΞΩΔΟΥΣ ΚΑΙ ΤΟΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟ ΤΗΣ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥΣ .....	86
ΠΙΝΑΚΑΣ 11: ΣΕΙΡΑ ΑΙΩΡΗΜΑΤΩΝ ΜΕ ΝΑΝΟΣΚΟΝΗ $ZrO_23Y-O$ , ΔΙΑΣΠΟΡΕΑ DOLARIX PC67, ΜΟΝΟΜΕΡΕΣ ACR, ΣΥΝΔΕΤΗ N-N ΜΕ ΤΙΣ ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΕΣ ΤΙΜΕΣ ΙΞΩΔΟΥΣ ΚΑΙ ΤΟΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟ ΤΗΣ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥΣ .....	87
ΠΙΝΑΚΑΣ 12: ΠΑΣΤΕΣ ΠΟΥ ΠΡΑΓΜΑΤΟΠΟΙΗΘΗΚΕ ΠΡΟΣΠΑΘΕΙΑ ΕΚΤΥΠΩΣΗΣ .....	92
ΠΙΝΑΚΑΣ 13: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΕΚΤΥΠΩΣΗΣ .....	98
ΠΙΝΑΚΑΣ 14: ΤΙΜΕΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΠΟΡΩΔΟΥΣ ΓΙΑ ΚΑΘΕ ΚΥΚΛΟ ΠΥΡΟΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗΣ ΓΙΑ ΤΑ 3 ΕΚΤΥΠΩΣΙΜΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ .....	104
ΠΙΝΑΚΑΣ 15: ΤΙΜΕΣ ΑΝΤΟΧΗΣ ΣΕ ΘΛΙΨΗ ΤΩΝ ΠΥΡΟΣΥΣΣΩΜΑΤΩΜΕΝΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ .....	107

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία μελετάει την παραγωγή οδοντικών προσθετικών κατασκευών από ζirkονία μέσω της μεθόδου τρισδιάστατης εκτύπωσης. Στο θεωρητικό κομμάτι, γίνεται περιγραφή των κεραμικών υλικών και αναλύονται οι ιδιότητες της ζirkονίας τόσο γενικά όσο και στον τομέα της οδοντιατρικής. Η ζirkονία, αποτελεί κεραμικό με ισχυρές μηχανικές αντοχές και ενδείκνυται για εφαρμογές σε αυτόν τον τομέα τα τελευταία χρόνια.

Επιπλέον στο θεωρητικό μέρος αναπτύσσονται οι τεχνικές τρισδιάστατης εκτύπωσης και ιδιαίτερα το Inkjet printing (IJP) και το Direct ink writing (DIW) ή αλλιώς robocasting. Οι τεχνικές τρισδιάστατης εκτύπωσης έχουν ευρεία εφαρμογή σε κατασκευή πολύπλοκων σχημάτων και γεωμετριών όπου οι συμβατικές μέθοδοι παραγωγής δεν ανταποκρίνονται και δεν είναι οικονομικά συμφέρουσες. Η τρισδιάστατη εκτύπωση χρησιμοποιείται πλέον και στον τομέα της οδοντιατρικής με θετικά αποτελέσματα.

Το πειραματικό κομμάτι περιλαμβάνει την παρασκευή τετραγωνικής σταθεροποιημένης με ύττρια ζirkονίας (Y-TZP) με τις μεθόδους sol-gel και συγκαταβύθισης. Η Y-TZP χρησιμοποιείται ευρέως στην επιστήμη των βιοϋλικών και πλέον της οδοντιατρικής, για την κατασκευή εμφυτευμάτων, γεφυρών, στεφανών και αξόνων. Ο χαρακτηρισμός της παραγόμενης ζirkονίας έγινε με περίθλαση ακτίνων X (XRD) και με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης (TEM). Έτσι ελέγξαμε τη δομή της και επιβεβαιώσαμε τη δημιουργία της ζirkονίας στη νανοκλίματα. Με τη χρήση της παρασκευασμένης ζirkονίας και την κατάλληλη ποσότητα και είδος διασπορέα, μονομερούς και συνδέτη παρασκευάστηκαν αιωρήματα και πάστες προς εκτύπωση.

Το επόμενο στάδιο αφορούσε την επιλογή των κατάλληλων δοκιμίων για εκτύπωση και την εκτύπωση παστών σε 2 διαφορετικούς εκτυπωτές. Τα καλύτερα αποτελέσματα αφορούσαν 3 δείγματα με οργανικά πρόδρομα ζirkονίας με ποσοστό στερεάς 56.5%. Μετά την εκτύπωση ακολούθησε έψηση και πυροσυσσωμάτωση των δοκιμίων ώστε να διαμορφωθεί η πυκνότητα και το πορώδες τους. Με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) μελετήθηκε η μικροδομή τους και με τη μέθοδο του Αρχιμήδη το ανοιχτό πορώδες και η πυκνότητά τους. Το δοκίμιο με τα καλύτερα αποτελέσματα φάνηκε ότι ήταν το  $ZrO_2 \cdot 3Y \cdot O_1$  με ποσοστό στερεάς σκόνης 56.5% και ποσοστό πρόσθετων επί της στερεάς σκόνης: 0.9% Dolapix CE64 (διασπορέας), 0.09% Acrylamide (μονομερές) και 0.009% N-N' Methylenebis Acrylamide (συνδέτης).

**Λέξεις Κλειδιά:** Ζirkονία, Ζirkονία σταθεροποιημένη με ύττρια, 3d-printing, κεραμικά υλικά, οδοντιατρικές εφαρμογές, αιώρημα

## ABSTRACT

This thesis studies the production of dental prosthetic structures from zirconia through the 3D printing method. In the theoretical part, ceramic materials are described, and the properties of zirconia are analyzed both in general and in the field of dentistry. Zirconia is a ceramic with strong mechanical strength and has been suitable for applications in this field in recent years.

In addition, in the theoretical part, 3D printing techniques are developed, especially Inkjet printing (IJP) and Direct ink writing (DIW- robocasting). 3D printing techniques have wide application in manufacturing complex shapes and geometries where conventional production methods do not respond and are not economically viable. 3D printing is now also used in the field of dentistry with positive results.

The experimental part includes the preparation of tetragonal zirconia stabilized with yttria (Y-TZP) by the sol-gel and co-precipitation methods. Y-TZP is widely used in biomaterials science and now in dentistry, for the manufacture of implants, bridges, crowns, and abutments. Characterization of the produced zirconia was done by X-ray diffraction (XRD) and using transmission electron microscopy (TEM). So, we checked its structure and confirmed the creation of zirconia in nanoparticles. We prepared suspensions and pastes for printing by using the zirconia powder and the appropriate quantity and type of dispersant, monomer and binder.

Next, we selected the appropriate samples for printing on 2 different 3-d printers. The best results were 3 samples of organic zirconia precursors of 56.5% w/w solid percentage. After printing, the samples were de-binded and sintered to obtain their final density and porosity. We used a scanning electron microscope (SEM) to study their microstructure. Archimedes method was used for measuring their open porosity and density. The sample with the best results appeared to be  $ZrO_2$ 3Y-O1 with additives: 0.9% Dolapix CE64 (dispersant), 0.09% Acrylamide (monomer) and 0.009% N-N' Methylenebis Acrylamide (connector).

**Key Words:** Zirconia, Zirconia stabilized with yttria, 3d-printing, ceramic materials, dental applications, suspension.

## ΣΚΟΠΟΣ

Σκοπός της εργασίας είναι η παραγωγή νανοσωματιδίων ζirkονίας για τη δημιουργία κεραμικών αιωρημάτων και παστών για οδοντιατρικές εφαρμογές.

Η σύνθεση της ζirkονίας σταθεροποιημένης με ύπτρια έγινε μέσω της μεθόδου sol-gel και τεχνικών συγκαταβύθισης. Η σκόνη ζirkονίας που παράχθηκε ήταν είτε από νιτρικά πρόδρομα είτε από οργανικά. Για την παραγωγή των αιωρημάτων και παστών χρησιμοποιήθηκαν διάφορα υλικά και σε διαφορετικές περιεκτικότητες με σκοπό τη βελτίωση των χαρακτηριστικών τους ώστε να χρησιμοποιηθούν ως υλικά τροφοδοσίας σε μηχανές 3D-εκτύπωσης.

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

### 1. Κεραμικά Υλικά

#### 1.1 Εισαγωγή στα Κεραμικά – Γενικές Ιδιότητες

Τα κεραμικά είναι μη μεταλλικές, ανόργανες ενώσεις, κυρίως οξείδια, νιτρίδια και καρβίδια που είτε υπάρχουν στη φύση είτε είναι συνθετικά. Τα περισσότερα από τα κεραμικά είναι μονωτές του ηλεκτρισμού και της θερμότητας, έχουν αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες και είναι ανθεκτικά στη διάβρωση [1]. Μπορεί να είναι είτε κρυσταλλικά, είτε μη κρυσταλλικά, ενώ πολύ συχνή είναι η δομή στην οποία μια κρυσταλλική φάση είναι διεσπαρμένη σε μια μη κρυσταλλική.

Σε σύγκριση με τα μέταλλα, έχουν υψηλότερα σημεία τήξεως, χαμηλότερη ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα, υψηλότερη ακαμψία, καλή αντοχή στη διάβρωση από περιβαλλοντικές συνθήκες και χαμηλότερη αντοχή σε θραύση, αν και έχει παρατηρηθεί σχετικά καλή θερμική αγωγιμότητα σε ορισμένα μη οξείδια κεραμικά όπως το SiC. Ενώ σε σύγκριση με τα πολυμερή οι θερμοκρασίες τήξης τους είναι γενικά πολύ ψηλότερες [2].

Τα κεραμικά μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο κατηγορίες: συμβατικά/παραδοσιακά και προηγμένα. Τα παραδοσιακά κεραμικά κατασκευάζονται κυρίως από αργιλική πρώτη ύλη και οι εφαρμογές τους περιορίζονται κυρίως στους παραδοσιακούς τομείς (κατασκευαστικός τομέας, οικιακή χρήση κ.λπ.) Τα κεραμικά τα οποία απευθύνονται στις σύγχρονες τεχνολογικές εφαρμογές αποτελούν τα προηγμένα κεραμικά. Η αλουμίνα και η ζirkονία αποτελούν κυρίαρχα υλικά στο χώρο των προηγμένων κεραμικών.

Η υψηλή καθαρότητα και η επιφανειακή χημεία, η στοιχειομετρική σύνθεση και το πρωτόκολλο επεξεργασίας είναι πιο δημοφιλή στην κατασκευή προηγμένων κεραμικών σε σύγκριση με τα παραδοσιακά κεραμικά. Ωστόσο, υπάρχουν πλέον πολλές δυνατότητες ώστε να εκσυγχρονιστούν τα παραδοσιακά κεραμικά με τη βοήθεια υλικών νανοκλίμακας. Έτσι, υπάρχουν τεράστιες δυνατότητες των νανοδομημένων κεραμικών τόσο στα παραδοσιακά όσο και στα προηγμένα κεραμικά.

Ιδιαίτερη σημασία για τις μηχανικές ιδιότητες (αντοχή σε κάμψη και σε θλίψη), αλλά και για τις τριβολογικές ιδιότητες (αντοχή σε τριβή και φθορά), έχει το μέγεθος και η κατανομή μεγέθους κόκκων του κεραμικού.

### 1.1.1 Συμβατικά Κεραμικά

Τα παραδοσιακά κεραμικά είναι κυρίως αργιλοπυριτικά αποτελούμενα συνήθως από πολλές κρυσταλλικές και άμορφες φάσεις. Επίσης στα παραδοσιακά κεραμικά υπάγονται τα πυρίμαχα και τα προϊόντα της υαλουργίας. Οπότε στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνονται τα προϊόντα αγγειοπλαστικής, τα προϊόντα πορσελάνης: είδη υγιεινής, είδη εστίασεως, τα δομικά προϊόντα αργίλου: τούβλα, κεραμίδια και τα γυαλιά [1].

Όμως η ενίσχυσή τους με υλικά νανοκλίμακας μπορεί να βελτιώσει την απόδοσή τους. Ένα παράδειγμα είναι τα λευκά κεραμικά όπως πορσελάνες, είδη υγιεινής, πήλινα, πέτρινα και υαλώδη πλακίδια όπου η επικάλυψή τους με φωτοκαταλυτικό διοξείδιο νανοτιτανίου ( $TiO_2$ ) έχει εφαρμοστεί για αυτοκαθαρισμό, αυτο-αποστείρωση και καθαρισμό του γύρω αέρα όταν αυτό το υλικό είναι υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας.

### 1.1.2 Προηγμένα Κεραμικά

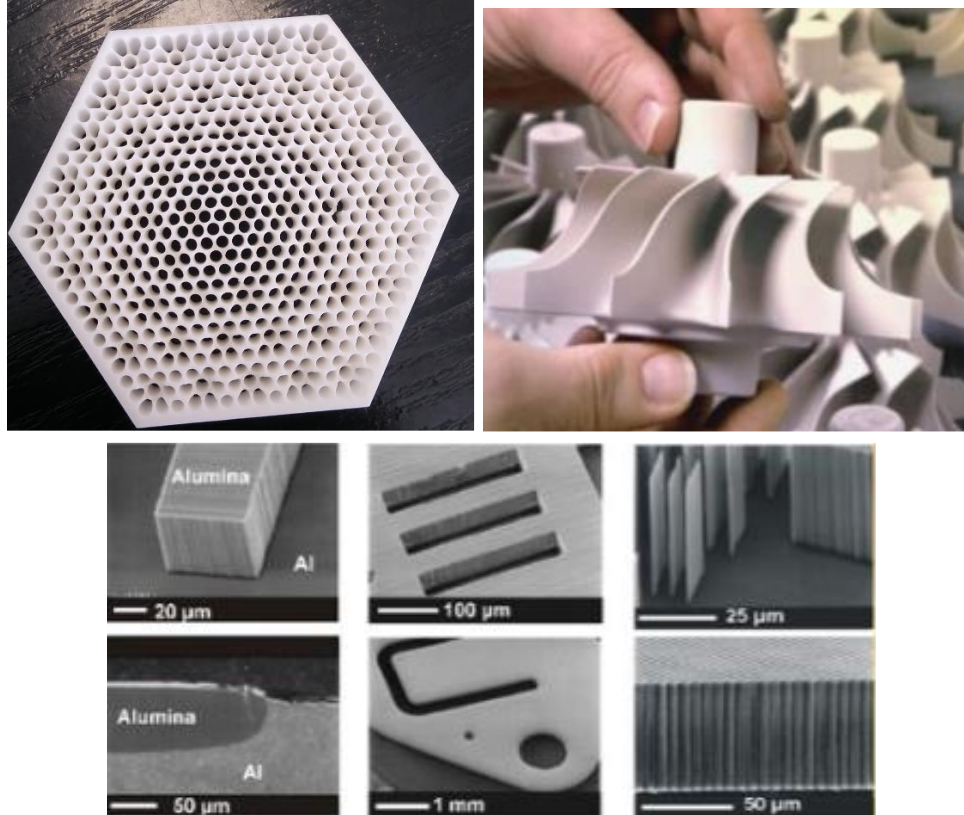
Οποιοδήποτε σύγχρονο προηγμένο κεραμικό που δεν περιλαμβάνεται στα παραδοσιακά ανήκει στην κατηγορία προηγμένων κεραμικών. Τα προηγμένα κεραμικά ονομάζονται έτσι γιατί οι εφαρμογές τους αφορούν σύγχρονους τεχνολογικούς τομείς. Διακρίνονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες: τα προηγμένα κεραμικά για μηχανικές, θερμικές, βιολογικές, χημικές κ.λπ. εφαρμογές και τα προηγμένα κεραμικά για ηλεκτρονικές εφαρμογές. Πιο συγκεκριμένα τα προηγμένα κεραμικά χρησιμοποιούνται σε μηχανολογικές, θερμικές, βιοϊατρικές, χημικές/περιβαλλοντικές, ηλεκτρονικές και οπτικές εφαρμογές (κεραμικά εξαρτήματα μηχανών, κεραμικά βιοεμφυτεύματα, κεραμικά φίλτρα, κεραμικοί υπεραγωγοί, κεραμικοί αισθητήρες, μαγνητικά κεραμικά, οπτικές ίνες, υαλοκεραμικά κ.λπ.)

Με την πρόοδο της τεχνολογίας, το επίπεδο κατανόησης της σύνθεσης, της δομής, των ιδιοτήτων και η εφαρμογή των κεραμικών έχει βελτιωθεί. Και έτσι έχουν αναπτυχθεί οι εφαρμογές τους σε τομείς όπως το διάστημα, τα αυτοκίνητα, τα ηλεκτρονικά, οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, το περιβάλλον, το φιλτράρισμα νερού, η αποθήκευση τροφίμων, τα φάρμακα κ.λπ.

Αν θέλαμε να δώσουμε έναν ορισμό για τα προηγμένα κεραμικά θα λέγαμε ότι είναι κεραμικά υλικά που συνδυάζουν εξαιρετικές ιδιότητες όπως μεγάλη σκληρότητα, εξαιρετική αντοχή στη διάβρωση και την οξείδωση, αντοχή σε θερμικούς αιφνιδιασμούς, θερμομονωτικές ιδιότητες, οπτικές, μαγνητικές, ηλεκτρικές ιδιότητες [1].

Τα προηγμένα κεραμικά μπορεί να είναι είτε υψηλής καθαρότητας μονοφασικά υλικά ή και πολυφασικά υλικά. Σε πολλές περιπτώσεις το κεραμικό υλικό αποτελείται από ένα καθαρό οξείδιο. Τα πιο συνηθισμένα οξείδια που χρησιμοποιούνται είναι η αλούμινα ( $Al_2O_3$ ), η ζirkονία ( $ZrO_2$ ), η μαγνησία ( $MgO$ ), η τιτανία ( $TiO_2$ ), η βηρυλλία ( $BeO$ ), ο σπινέλιος ( $MgO \cdot Al_2O_3$ ) κ.λπ.

Στην εικόνα βλέπουμε κάποιες εφαρμογές προηγμένων κεραμικών.



Εικόνα 1: Φίλτρο ζιρκονίας (πάνω αριστερά), τουρμπίνα πετρελαιομηχανών (πάνω δεξιά), μικρο-ηλεκτρομηχανικές συσκευές (MEMs) από αλουμίνα για οχήματα και ιατρικές εφαρμογές (κάτω)

### 1.1.2.1 Κεραμικά Νανοϋλικά

Τα νανοϋλικά παίζουν σημαντικό ρόλο τα τελευταία χρόνια στην επιστήμη και τη βιομηχανία καθώς μπορούν να βρουν εφαρμογές σε πολλούς κλάδους όπως: ηλεκτρονικά, περιβάλλον, ενέργεια, αυτοκινητοβιομηχανία και αεροναυπηγική, φαρμακευτική και επιστήμες υγείας. Η ανακάλυψη νέων υλικών και οι ιδιότητές τους στη νανοκλίμακα, σε συνδυασμό με την ανάπτυξη νέων πειραματικών και θεωρητικών τεχνικών παρέχουν συνεχώς νέες δυνατότητες. Τα κεραμικά μπορούν να κατασκευαστούν στη νανοκλίμακα ώστε να εκμεταλλευτούμε νέες ιδιότητες. Ιδιαίτερα για τα προηγμένα κεραμικά η κατασκευή τους στη νανοκλίμακα παίζει σημαντικό ρόλο.

Τα νανοϋλικά (ή νανοδομημένα υλικά ή νανοδομές) αποτελούν τη θεμελιώδη μονάδα πάνω στην οποία στηρίζεται η κατασκευή νανοδιατάξεων και νανοσυστημάτων [3]. Τα νανοϋλικά αποτελούνται από άτομα, μόρια και δομές με μέγεθος από 1-100 νανόμετρα (nm). Ένας πιο συγκεκριμένος ορισμός είναι:

Νανοϋλικό είναι ένα φυσικό, τεχνητό ή κατά τύχη παραχθέν υλικό που περιέχει σωματίδια, σε ελεύθερη μορφή σε συσσωματώματα ή σε συνενώσεις, όπου για το 50% ή περισσότερο των σωματιδίων, σύμφωνα με την κατανομή του μεγέθους, μία ή περισσότερες διαστάσεις είναι εντός του εύρους 1 – 100 nm.

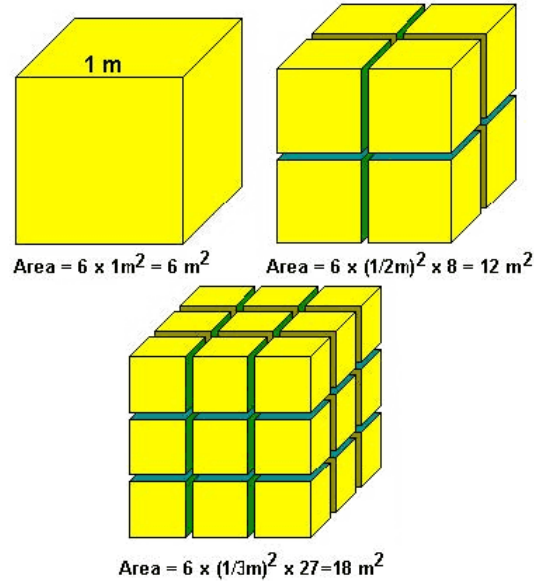
Επίσης Νανοδομημένο υλικό (nanostructured material) είναι ένα υλικό που έχει εσωτερική ή επιφανειακή δομή στη νανοκλίμακα [4]. Στην εικόνα 2 παρουσιάζονται τρία παραδείγματα νανοϋλικών.



Εικόνα 2: Νανοσωματίδια χρυσού (αριστερά), ανθρακική δομή- φουλερένιο (μέση), τετραγωνικά νανοσωματίδια αργήρου (δεξιά)

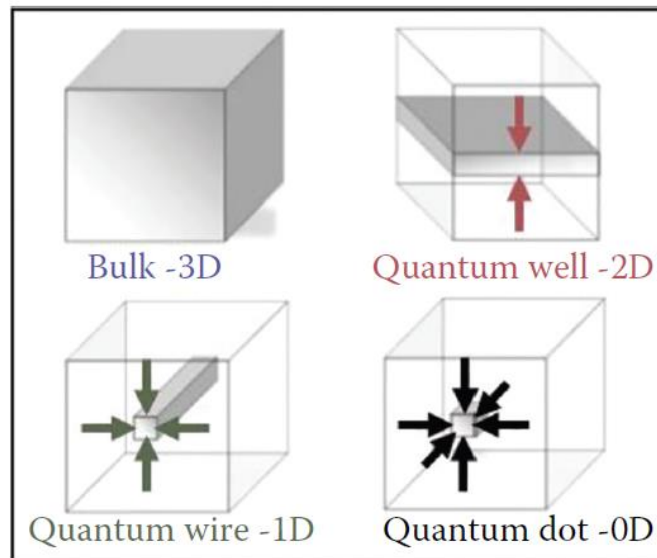
Στο επίπεδο της νανοκλίμακας, οι ιδιότητες των υλικών μπορεί να είναι εντελώς διαφορετικές από τις ιδιότητες των ίδιων υλικών σε συμβατική κλίμακα κυρίως λόγω α) των φαινομένων κλίμακας και β) του αυξημένου λόγου επιφάνειας προς όγκο. Σχηματική αναπαράσταση για την αύξηση της επιφάνειας καθώς μειώνετε ο όγκος έχουμε στην εικόνα 3. Τα φαινόμενα κλίμακας εμφανίζονται γιατί καθώς πλησιάζουμε τις ατομικές διαστάσεις φτάνουμε σε μεγέθη όπου τα σωματίδια απέχουν μεταξύ τους αποστάσεις συγκρίσιμες με το μήκος κύματος των ηλεκτρονίων, οπότε εμφανίζονται κβαντικά φαινόμενα λόγω μικρής κλίμακας. Ο μεγάλος λόγος επιφάνειας προς όγκο οδηγεί σε μεγαλύτερη χημική δραστηριότητα και ενίσχυση μηχανικών ιδιοτήτων. Επίσης αυξάνεται η επιφανειακή ενέργεια κάτι που καθιστά τις νανοδομές ενεργειακά ασταθείς ή μετασταθείς. Έτσι ιδιότητες όπως η επιφανειακή ενέργεια, το σημείο τήξης, αλλά και οι καταλυτικές, μαγνητικές, οπτικές, μηχανικές ιδιότητες και η χημική αντιδραστικότητα αλλάζουν ως συνάρτηση του μεγέθους των σωματιδίων[2].





Εικόνα 3: Αύξηση επιφάνειας σε συνάρτηση με την μείωση του μεγέθους του σωματιδίου

Οι νανοδομές ανάλογα με το πόσες διαστάσεις έχουν στη νανοκλίμακα χωρίζονται σε: 0D (νανοσωματίδια), 1D (νανοκαλώδια), 2D (λεπτά υμένα) (Εικόνα 4). Η ζιρκονία που κατασκευάσαμε στο εργαστήριο και αναφερόμαστε στην παρούσα εργασία ανήκει στα νανοσωματίδια και είναι μια νανοδομημένη σκόνη δηλαδή μια σκόνη που αποτελείται από νανοδομημένες συνενώσεις ή νανοδομημένα συσσωματώματα.



Εικόνα 4: Σχηματική αναπαράσταση των υλικών σε διαστάσεις νανοκλίμακας

## 1.2 Κεραμικά ως βιοϋλικά

Τα κεραμικά που χρησιμοποιούνται για ιατρικούς λόγους και εισάγονται στο ανθρώπινο σώμα λέγονται βιοκεραμικά και ανήκουν στην κατηγορία των προηγμένων κεραμικών. Οι περισσότερες κλινικές εφαρμογές τους αφορούν βιοεμφυτεύματα για την επιδιόρθωση σκελετικών προβλημάτων, συμπεριλαμβανομένων των οστών, των αρθρώσεων και των δοντιών και χρησιμοποιούνται για την αντικατάσταση τόσο των σκληρών όσο και των μαλακών ιστών. Επίσης υπάρχει εκτεταμένη χρήση νανοσωματιδίων για ιατρική θεραπεία.

Πιο συγκεκριμένα η χρήση τους αφορά σε βιοεμφυτεύματα για αντικατάσταση οστού ισχίου και σε πορώδη ικρίωματα υδροξυαπατίτη-ζελατίνης για μαλακούς ιστούς, καθώς και σε εμφυτεύματα για οδοντιατρικές αποκαταστάσεις. Λόγω των διεπιφανειών εμφυτεύματος-ιστού η απόδοση του τεχνητού εμφυτεύματος εξαρτάται από τη σύνθεση, τη φάση του υλικού, την επιφανειακή μορφολογία και το πορώδες του υλικού.

Εκτός απ' τα βιοεμφυτεύματα υπάρχει εκτεταμένη έρευνα για σύνθεση νέων νανοκεραμικών σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών όπως π.χ. παράδοση φαρμάκων και γονιδίων, θεραπεία βακτηριδιακών και ιογενών λοιμώξεων, θεραπεία καρκίνου, απεικόνιση, παροχή οξυγόνου σε κατεστραμμένους ιστούς και υλικά για ελάχιστα επεμβατική χειρουργική [2].

Μια κατηγοριοποίηση σημαντικών βιοκεραμικών υλικών με βάση τη σύνθεση, την κατασκευή και τον χαρακτηρισμό τους μπορεί να είναι η εξής:

1. Νανοδομημένη ζirkονία ( $ZnO_2$ ) για οδοντικές αποκαταστάσεις
2. Νανοδομημένη ζirkονία με αλουμίνα (ZTA) για αντικατάσταση ισχίου
3. Πορώδες ικρίωμα νανο-υδροξυαπατίτη-ζελατίνης (HA) για αποκατάσταση μαλακών ιστών αλλά και οστικών ελλειμμάτων
4. Ζirkονία ( $ZnO$ ) σε νανοκλίμακα για χημειο-φωτοδυναμική θεραπεία καρκίνου
5. Σιδηρομαγνητικά κεραμικά πυρήνα-κελύφους σε νανοκλίμακα για υπερθερμία

Στην παρούσα εργασία θα ασχοληθούμε με την πρώτη κατηγορία.

## 2. Μηχανικές ιδιότητες κεραμικών

Τα κεραμικά λόγω των ισχυρών τους δεσμών έχουν υψηλή σκληρότητα. Τόσο η σκληρότητα όσο και η συμπεριφορά σε εφελκυσμό, εξαρτώνται από την ευκολία ή δυσκολία κίνησης των διαταραχών στη μάζα του υλικού. Η σκληρότητα των κεραμικών μπορεί να εκφραστεί και συναρτήσει του μέτρου ελαστικότητας. Στα κεραμικά οι ισχυροί δεσμοί που υπάρχουν προσδίδουν στα υλικά αυτά μεγάλη στιβαρότητα (stiffness). Ενώ όμως τα κεραμικά παρουσιάζουν υψηλό μέτρο ελαστικότητας και αυξημένη σκληρότητα ταυτόχρονα είναι εύθραυστα λόγω της δυσκολίας μετακίνησης των διαταραχών μέσα στη δομή του υλικού.

Γενικά η αντοχή ενός υλικού είναι η τάση στην οποία σπάει λόγω ρήξης των δεσμών. Για τα κεραμικά οι τιμές αντοχής εκτιμούνται μεταξύ 10–50 GPa. Παρόλο που αυτές οι θεωρητικές τιμές αντοχής είναι πολύ

υψηλές, η παρουσία ατελειών μειώνει δραματικά την τάση στην οποία αποτυγχάνουν. Οι ατέλειες μπορεί να οφείλονται σε:

- Παρουσία ξένων σωματιδίων
- Εναπομένον πορώδες
- Ρωγμές και δομικές ατέλειες οφειλόμενες στη διεργασία παρασκευής και στο μέγεθος των κόκκων (όσο αυτό αυξάνει τόσο αυξάνει η πιθανότητα ύπαρξης ρωγματώσεων σε αυτούς)
- Επιφανειακές ατέλειες: οφειλόμενες στην έψηση, κατεργασία, ανακρυστάλλωση

Για τη ζirkονία γνωρίζουμε ότι επιπλέον ατέλειες οφείλονται στους μετασχηματισμούς φάσης από τετραγωνική σε μονοκλινή ζirkονία λόγω αύξησης όγκου. Γι' αυτό το λόγο, η ζirkονία χρησιμοποιείται πάντα με την σταθεροποιημένη μορφή της. Η PSZ έχει χαμηλή θερμική αγωγιμότητα, αμετάβλητη με τη θερμοκρασία, και υψηλό συντελεστή θερμικής γραμμικής διαστολής. Τόσο η τετραγωνική πολυκρυσταλλική ζirkονία TZP όσο και η μερικά σταθεροποιημένη ζirkονία PSZ έχουν πολύ καλή μηχανική αντοχή.

Επίσης διαφορετικές τιμές αντοχής εκφράζονται ανάλογα με τον τρόπο φόρτισης με τους πιο συνηθισμένους να είναι η θλίψη, ο εφελκυσμός, η διάτμηση και η κάμψη [2]. Ο τρόπος επεξεργασίας του υλικού, το ποσοστό του πορώδους και το μέγεθος των κόκκων είναι παράγοντες που επηρεάζουν επιπλέον την αντοχή των κεραμικών.

Οι μηχανικές ιδιότητες των κεραμικών συνοψίζονται στα παρακάτω:

1. Τα κεραμικά υλικά είναι ψαθυρά υλικά και χαρακτηρίζονται από υψηλό μέτρο ελαστικότητας, δηλαδή έχουν υψηλό μέτρο δυσκαμψίας (stiffness), οπότε διατηρούν το σχήμα και το μέγεθος τους ακόμα και υπό επιβολή μεγάλου φορτίου.
2. Η θραύση τους είναι ψαθυρή θραύση (brittle fracture) δηλαδή δεν παρουσιάζουν πλαστική παραμόρφωση σε εφελκυσμό ή θλίψη (αντίθετα με τα μέταλλα).
3. Παρουσιάζουν μεγάλη αντοχή σε θλίψη, αλλά πολύ μικρή αντοχή σε εφελκυσμό. Αυτό συμβαίνει γιατί κατά το φαινόμενο της αστοχίας η μεγαλύτερη ρωγή της οποίας η διεύθυνση είναι κάθετη στη διεύθυνση του εφελκυσμού διαδίδεται ταχύτατα. Κατά τη θλίψη, όμως, οι ρωγμές που είναι κάθετες προς τη διεύθυνση της θλίψης κλείνουν, άρα η θραύση δεν προκαλείται από τη γρήγορη διάδοση της ρωγμής αλλά από την αργή συνένωση πολλών ρωγμών που οριοθετούν τη ζώνη θραύσης.
4. Έχουν κατά κανόνα μικρή αντοχή σε θερμικούς αιφνιδιασμούς[13].

Τα νανοδομημένα κεραμικά παρουσιάζουν μοναδικά χαρακτηριστικά και μηχανικές ιδιότητες, όπως υπερπλαστικότητα, μεγαλύτερη αντοχή και σκληρότητα και δυνατότητα μηχανικής επεξεργασίας. Για αυτό και χρησιμοποιούνται όλο και περισσότερο σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών.

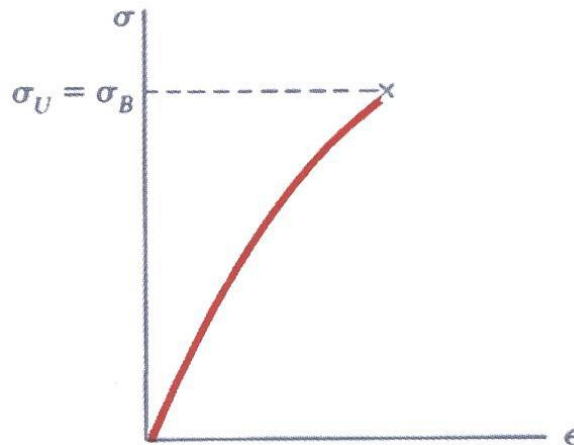
Αν και το μικρότερο μέγεθος κόκκου έχει καλύτερη αντοχή στην κόπωση από το μεγαλύτερο μέγεθος κόκκων, απαιτούνται ακόμη αρκετές ερευνητικές μελέτες για την κατανόηση της επίδρασης της κατανομής μεγέθους κόκκων, των διαστάσεων και του περιεχομένου των εγκλεισμάτων για ένα ευρύ φάσμα κεραμικών.

## 2.1 Διάγραμμα Τάσης – Παραμόρφωσης

Το διάγραμμα που παριστάνει τη σχέση ανάμεσα στην τάση ( $\sigma$ ) και την παραμόρφωση ( $\epsilon$ ) σε ένα δεδομένο υλικό είναι ένα σημαντικό χαρακτηριστικό του υλικού. Ένα τέτοιο διάγραμμα  $\sigma$ - $\epsilon$  συνήθως προέρχεται από πειράματα εφελκυσμού ή θλίψης σε ένα δοκίμιο του υλικού.

Τα διαγράμματα  $\sigma$ - $\epsilon$  των διαφόρων υλικών ποικίλουν. Επίσης, διάφορα πειράματα εφελκυσμού που γίνονται στο ίδιο υλικό μπορεί να οδηγήσουν σε διαφορετικά αποτελέσματα, εξαρτώμενα από τη θερμοκρασία του δοκιμίου και την ταχύτητα επιβολής του φορτίου. Είναι πιθανόν εντούτοις να διακρίνουμε μερικά κοινά χαρακτηριστικά ανάμεσα στα διαγράμματα  $\sigma$ - $\epsilon$  διαφόρων ομάδων υλικών και να ταξινομήσουμε τα υλικά σε δυο ευρείες κατηγορίες με βάση αυτά τα χαρακτηριστικά, δηλαδή στην κατηγορία των όλκιμων υλικών και στην κατηγορία των ψαθυρών υλικών. Στην Εικόνα 5 παρατηρούμε το διάγραμμα τάσης παραμόρφωσης ενός ψαθυρού υλικού.

Τα ψαθυρά υλικά χαρακτηρίζονται από το γεγονός ότι η θραύση συμβαίνει χωρίς κάποια προηγούμενη σημαντική αλλαγή στο ρυθμό επιμήκυνσης.



Εικόνα 5: Διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης ενός τυπικά ψαθυρού υλικού

### 2.1.1 Νόμος του Hooke -Μέτρο ελαστικότητας

Το αρχικό τμήμα του διαγράμματος τάσης-παραμόρφωσης είναι μια ευθεία γραμμή. Αυτό σημαίνει ότι για μικρές παραμορφώσεις, η τάση είναι ευθέως ανάλογη της παραμόρφωσης και μπορούμε να γράψουμε:

$$\sigma = E \cdot \epsilon$$

Αυτή η σχέση είναι γνωστή ως νόμος του Hooke. Ο συντελεστής  $E$  ονομάζεται μέτρο ελαστικότητας του υλικού ή μέτρο Young.

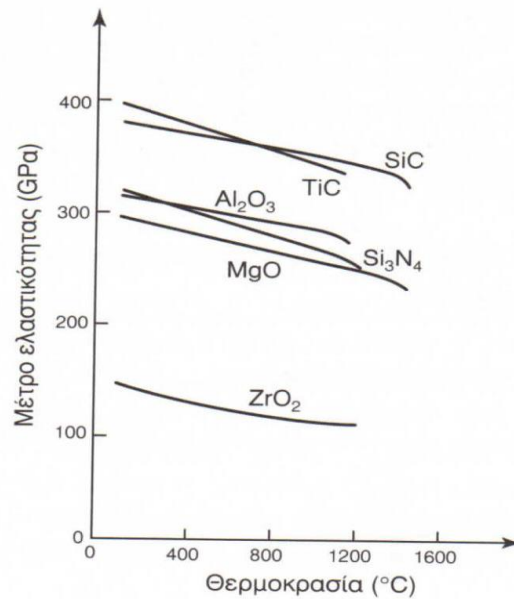
Εφόσον η παραμόρφωση είναι αδιάστατη ποσότητα, το μέτρο  $E$  εκφράζεται στις ίδιες μονάδες με τη τάση, κυρίως σε Pascals ή σε κάποιο από τα παράγωγά του.

Η μέγιστη τιμή για την οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί ο νόμος του Hooke είναι γνωστή σαν όριο αναλογίας του υλικού [5].

### Μέτρο του Young, $E$

Ο συντελεστής ελαστικότητας (μέτρο του Young,  $E$ ) είναι μια εγγενής ιδιότητα, αν και υπάρχει πιθανότητα να παρουσιάζει διακύμανση ανάλογα με το μέγεθος των κόκκων, τις φάσεις του υλικού, το πορώδες και τη θερμοκρασία. Η μείωση του συντελεστή ελαστικότητας  $E$  με την αύξηση του πορώδους μπορεί να ανατραπεί με προσαρμογή του σχήματος, του μεγέθους και της θέσης των πόρων. Ωστόσο, ο συντελεστής γίνεται σταθερός κάτω από ένα κρίσιμο μέγεθος κόκκου, όπου ολόκληρη η μήτρα συμπεριφέρεται ως ιστός και παραμορφώνεται υπό χαμηλή τάση.

Στην Εικόνα 6 δίνεται η εξάρτηση του μέτρου ελαστικότητας διαφόρων κεραμικών ενώσεων από τη θερμοκρασία. Γενικά, παρατηρείται ότι το μέτρο ελαστικότητας διατηρείται σχεδόν σταθερό σε υψηλές θερμοκρασίες, δηλαδή η στιβαρότητα του κεραμικού διατηρείται σε ένα ευρύ πεδίο θερμοκρασιών και επιτρέπει τη χρήση των υλικών αυτών σε εξαρτήματα που θα λειτουργήσουν σε υψηλές θερμοκρασίες.



Εικόνα 6: Επίδραση της θερμοκρασίας στο μέτρο ελαστικότητας διαφόρων κραμάτων

### 3. Η Ζιρκονία ως Κεραμικό Υλικό

Η ζιρκονία ως οξείδιο αποτελεί ένα προηγμένο κεραμικό που κερδίζει έδαφος σε πολλές τεχνολογικές εφαρμογές όπως στον τομέα των οδοντιατρικών αποκαταστάσεων έναντι άλλων μετάλλων. Στην παρούσα εργασία επικεντρωνόμαστε στην παραγωγή νανοδομημένης ζιρκονίας για οδοντιατρικές εφαρμογές.

#### 3.1 Ζιρκόνιο(Zr)

Το χημικό στοιχείο ζιρκόνιο είναι μέταλλο με ατομικό αριθμό 40 και ατομικό βάρος 91,224. Έχει θερμοκρασία τήξης  $1852 \pm 2$  °C, θερμοκρασία βρασμού 4377 °C και πυκνότητα 6,52 gr/cm<sup>3</sup>. Ανήκει στην ομάδα της 2ης κύριας σειράς των στοιχείων μετάπτωσης και δεν συναντάται σχεδόν ποτέ χωρίς προσμείξεις στη φύση. Το καθαρό ζιρκόνιο (Zr) είναι ένα μαλακό, γυαλιστερό, ασημί και όλκιμο μέταλλο, οπτικά παρόμοιο με το ανοξειδωτο ασάλι.

Το ζιρκόνιο εμφανίζεται στη φύση μόνο ως ορυκτό, κυρίως ως πυριτικό ζιρκόνιο (ζιρκόν) (ZrSiO<sub>4</sub>), όπου αποτελεί την κύρια πηγή ζιρκονίας, και πολύ σπάνια ως οξείδιο του ζιρκονίου (μπαντελεϊτής) (ZrO<sub>2</sub>). Αυτά τα δύο ορυκτά χρησιμοποιούνται για την παραγωγή μεταλλικού ζιρκονίου και άλλων ενώσεων ζιρκονίου μέσω πολύπλοκων διαδικασιών παραγωγής και καθαρισμού [6].

Το ζιρκόνιο περιέχει ίχνη από HfO<sub>2</sub> (< 2%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (<0.5 %), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (<0.1 %), και TiO<sub>2</sub> (<0.1%). Επιπλέον, το ζιρκόνιο περιέχει και ίχνη ουρανίου και θορίου με αποτέλεσμα να είναι ελαφρά ραδιενεργό. Η ραδιενέργεια πάντως που υπάρχει στο ζιρκόνιο και στη ζιρκονία που παρασκευάζεται από το ζιρκόν είναι μέσα στα επιτρεπτά όρια που επιβάλλει η νομοθεσία, ενώ αντίθετα ο μπαντελεϊτής εμφανίζει ραδιενέργεια έξω από τα όρια ασφαλείας και συνεπώς δεν χρησιμοποιείται για την παραγωγή ζιρκονίας [1].

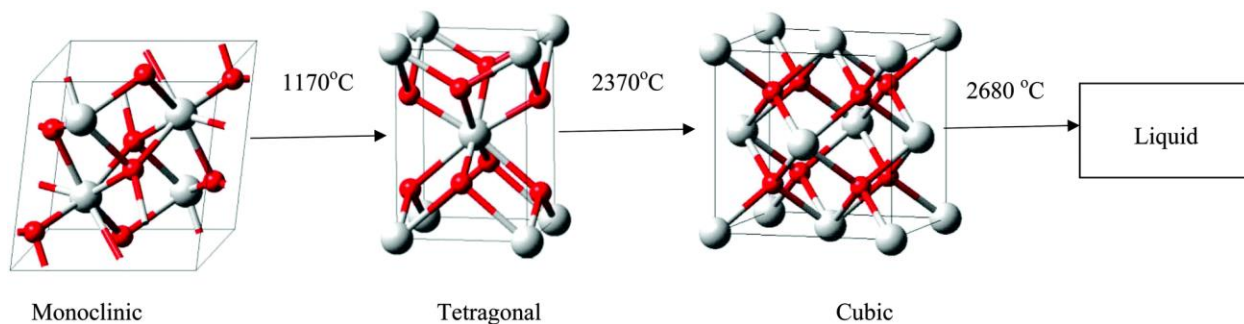
#### 3.2 Δομή Ζιρκονίας (ZrO<sub>2</sub>)

Το διοξείδιο του ζιρκονίου (ZrO<sub>2</sub>), το οποίο ονομάζεται ζιρκονία, ανακαλύφθηκε από τον Γερμανό χημικό Martin Heirich Klaproth το 1789 [7]. Η ζιρκονία (ZrO<sub>2</sub>) ανήκει στην κατηγορία των προηγμένων κεραμικών, και συγκεκριμένα στα κεραμικά οξείδια.

Η ζιρκονία έχει τρεις θερμοδυναμικά σταθερές κρυσταλλικές φάσεις σε ατμοσφαιρική πίεση, οι οποίες φαίνονται στην Εικόνα 7. Αυτές είναι:

- μονοκλινής (έως 1170 °C)
- τετραγωνική (1170-2370 °C) και
- κυβική (2370-2680 °C)

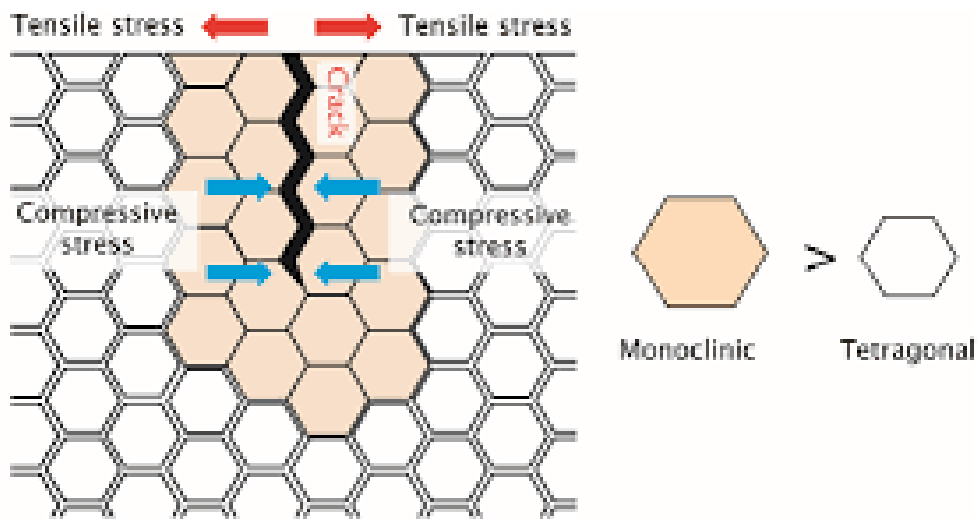
Ωστόσο, μια μετασταθής τετραγωνική φάση υπάρχει επίσης σε θερμοκρασία δωματίου που μετατρέπεται θερμοδυναμικά σε σταθερή μονοκλινή φάση μετά από θερμική επεξεργασία.



Εικόνα 7: Σχηματική απεικόνιση των πολυμόρφων ζιρκονίας και τα αντίστοιχα κρυσταλλικά συστήματα: κυβική φάση (με συμμετρία χώρου  $Fm\bar{3}m$ ), τετραγωνική φάση (με συμμετρία χώρου  $P42/nmc$ ) και μονοκλινής φάση (με συμμετρία χώρου  $P21/C$ ), (από αριστερά προς τα δεξιά).

Οι κρυσταλλικές φάσεις της ζιρκονίας επηρεάζουν σημαντικά τη δομή, την υφή της και κατά συνέπεια τις ιδιότητες του υλικού, όπως την αντοχή και τις καταλυτικές ιδιότητες. Για παράδειγμα, η ζιρκονία, όταν σταθεροποιείται στην τετραγωνική φάση (TZP) έχει μεγαλύτερη αντοχή και σκληρότητα και έτσι χρησιμοποιείται σε εργαλεία κοπής, τροχούς τριβής κλπ. Η τετραγωνική ζιρκονία προτιμάται επίσης στην αρθροπλαστική λόγω υψηλότερης επιφανειακής σκληρότητας και ομαλότητας από τη μονοκλινή ζιρκονία [8].

Κατά τη διάρκεια του μετασχηματισμού φάσης από τετραγωνική σε μονοκλινή η μοναδιαία κυψελίδα της μονοκλινούς φάσης καταλαμβάνει περίπου 4% περισσότερο όγκο από την τετραγωνική φάση, η οποία είναι μια σχετικά μεγάλη αλλαγή όγκου. Αυτό θα μπορούσε να οδηγήσει στον σχηματισμό ρωγμών αλλά ταυτόχρονα εμποδίζει και τη διάδοσή τους μέσα στο υλικό. Στην Εικόνα 8 βλέπουμε τη μετατροπή ενός μέρους του υλικού σε μονοκλινή φάση από τετραγωνική και τη δημιουργία ρωγμής (έντονη μαύρη γραμμή)



Εικόνα 8: Σχηματική αναπαράσταση της διαστολής του όγκου λόγω μετατροπής φάσης σε ένα μέρος του υλικού με αποτέλεσμα τη δημιουργία ρωγμής

### 3.3 Σταθεροποιημένη Ζirkονία

Η καθαρή ζirkονία σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ατμοσφαιρική πίεση σταθεροποιείται στη μονοκλινή φάση ( $m\text{-ZrO}_2$ ) ανεξάρτητα από τους τρόπους σύνθεσης που χρησιμοποιούνται.

Όμως κατά τη διάρκεια κάποιων μεθόδων παρασκευής παίζουν ρόλο και επιπλέον παράγοντες όπως το pH και η παρουσία νερού. Συνθήκες χαμηλού pH ( $\text{pH} < 3$ ) γενικά επιτρέπουν τη σταθεροποίηση της  $m\text{-ZrO}_2$ , ενώ οι συνθήκες υψηλού pH ( $\text{pH} > 9$ ) ευνοούν τον σχηματισμό και τη σταθεροποίηση της τετραγωνικής φάσης ( $t\text{-ZrO}_2$ ). Επίσης το μέγεθος των κρυσταλλινών επιδρά στη σταθεροποίηση της  $t\text{-ZrO}_2$  χωρίς προσμείξεις και έχει βρεθεί από διάφορες μελέτες ότι το κρίσιμο αυτό μέγεθος κυμαίνεται από 2 έως 30 nm [9].

Όμως πολύ διαδεδομένος τρόπος για την σταθεροποίηση της ζirkονίας με σκοπό την αποφυγή ρωγμών και την αύξηση της αντοχής της είναι η χρήση σταθεροποιητικών οξειδίων. Ως σταθεροποιητικά οξείδια έχουν χρησιμοποιηθεί δημητρία ( $\text{CeO}_2$ ), ύττρια ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), αλουμίνα ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), μαγνησία ( $\text{MgO}$ ) και οξείδιο του ασβεστίου ( $\text{CaO}$ ) [10]. Η ενσωμάτωση ιόντων όπως Y, Ce, Mg αντικαθιστούν τα κατιόντα  $\text{Zr}^{+4}$  και αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη διατήρηση των κενών O (oxygen vacancies) στο κρυσταλλικό πλέγμα (Εικόνα 9). Επιπλέον τα κενά οξυγόνου είναι υπεύθυνα για την ηλεκτρική ουδετερότητα του υλικού [11].

Η σταθεροποίηση τετραγωνικών ή κυβικών δομών απαιτεί διαφορετικές ποσότητες προσμείξεων. Η τετραγωνική φάση σταθεροποιείται με χαμηλότερες συγκεντρώσεις προσμίξεων σε σχέση με την κυβική φάση [10]. Τα κεραμικά με βάση τη ζirkονία που χρησιμοποιούνται για βιοϊατρικούς σκοπούς υπάρχουν συνήθως σε μετασταθή τετραγωνική φάση μερικώς σταθεροποιημένης ζirkονίας (PSZ) σε θερμοκρασία δωματίου. Μετασταθής φάση σημαίνει ότι εξακολουθεί να υπάρχει ενέργεια μέσα στο υλικό ώστε να το οδηγήσει πίσω στη μονοκλινή φάση. [12]

Έχει ανακαλυφθεί ότι οι υψηλές αντοχές της ζirkονίας συμβαδίζουν με την υψηλή περιεκτικότητα σε τετραγωνική φάση, ενώ η υψηλή ποσότητα μονοκλινούς φάσης οδηγεί σε χαμηλότερες αντοχές. Ο μετασχηματισμός φάσης ελέγχεται με το μέγεθος κόκκου. Η προσαρμογή του μεγέθους των κρυσταλλινών είναι επομένως ουσιαστικό.

#### 3.3.1 Ζirkονία σταθεροποιημένη με Ύττρια ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ )

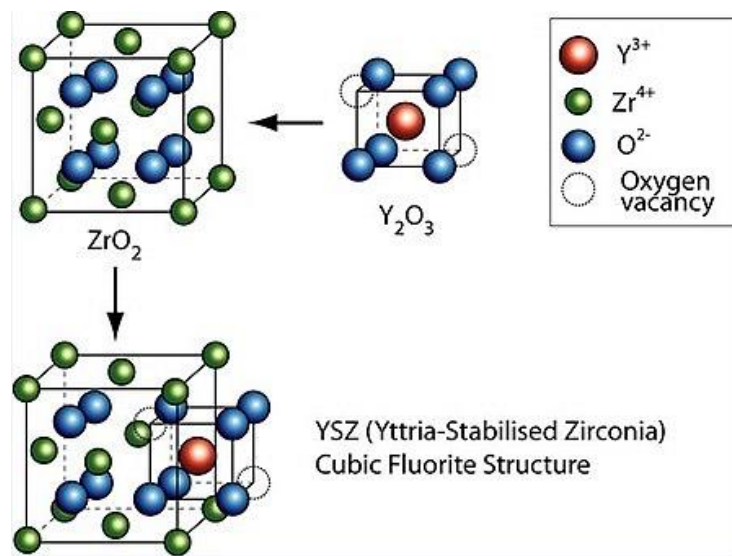
Η Ύττρια προκύπτει ως ο ισχυρότερος σταθεροποιητής για συγκεκριμένη συγκέντρωση και μέγεθος κόκκων [6]. Η τετραγωνική ζirkονία σταθεροποιημένη με 3% mol ύττρια (3Y-TZP) έχει χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή μηριαίων κεφαλών για ολική αρθροπλαστική ισχίου από τα τέλη της δεκαετίας του ογδόντα αλλά η χρήση του στην ορθοπεδική χειρουργική έκτοτε μειώθηκε. Πλέον η 3Y-TZP είναι διαθέσιμη στην οδοντιατρική για την κατασκευή οδοντικών στεφάνων και σταθερών μερικών οδοντοστοιχιών [11].

Οι μηχανικές ιδιότητες του 3Y-TZP εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό απ' το μέγεθος των κόκκων. Το 3Y-TZP είναι λιγότερο σταθερό στον αυθόρμητο μετασχηματισμό  $t \rightarrow m$  παρουσία μήτρας κόκκων σε μικροκλίμακα, όπου το μικρότερο μέγεθος κόκκου ( $< 0,2 \mu\text{m}$ ) περιορίζει τον ρυθμό αυθόρμητου μετασχηματισμού και βελτιώνει την υψηλή σκληρότητα και τις μηχανικές ιδιότητες. Κατά συνέπεια, οι συνθήκες πυροσυσσωμάτωσης παίζουν σημαντικό ρόλο στη σταθερότητα και στις μηχανικές ιδιότητες του τελικού προϊόντος καθώς αυτές υπαγορεύουν το μέγεθος του κόκκου. Υψηλότερες θερμοκρασίες

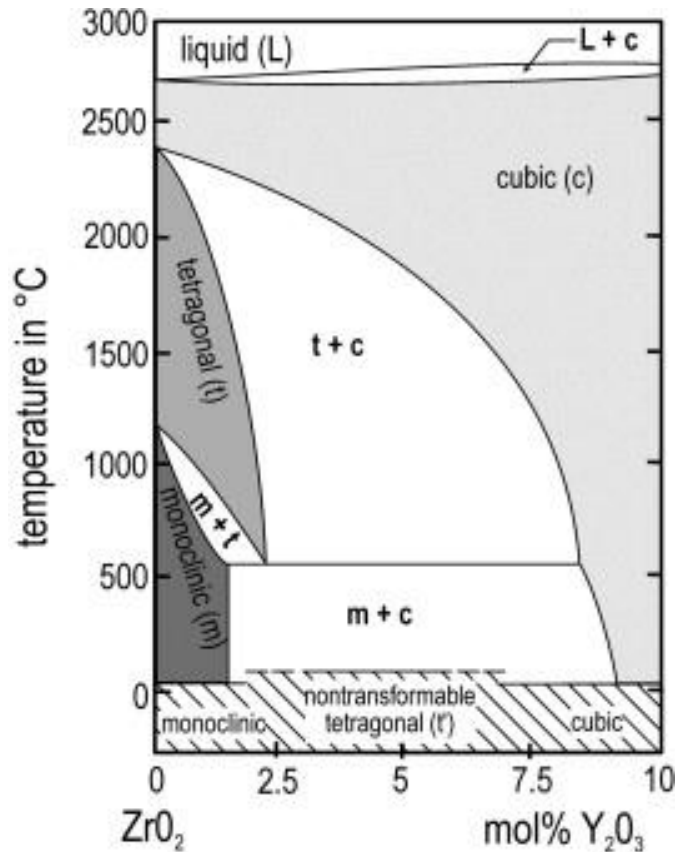


πυροσυσσωμάτωσης και μεγαλύτεροι χρόνοι πυροσυσσωμάτωσης οδηγούν σε μεγαλύτερα μεγέθη κόκκων. Κατά κανόνα, η σκληρότητα είναι αντιστρόφως ανάλογη με το μέγεθος των κόκκων, αλλά η αντοχή στη θραύση εξαρτάται από το φαινόμενο σκλήρυνσης κατά τον μετασχηματισμό, το οποίο ελέγχεται κυρίως από την περιεκτικότητα σε ύττρια ή την ατμόσφαιρα πυροσυσσωμάτωσης [2].

Η διαθέσιμη 3Y-TZP για οδοντικές αποκαταστάσεις είναι κατασκευασμένη με τελικές θερμοκρασίες πυροσυσσωμάτωσης που ποικίλλουν μεταξύ 1350 και 1550°C. Αυτό το αρκετά μεγάλο εύρος θερμοκρασιών πυροσυσσωμάτωσης είναι πιθανόν να επηρεάσει το μέγεθος των κόκκων και αργότερα τη σταθερότητα φάσης του 3Y-TZP [6]. Έχει μελετηθεί ότι η παρουσία κυβικής ζirkονίας δεν είναι επιθυμητή για βιοϊατρικές εφαρμογές και προκαλείται από άνιση κατανομή των ιόντων ύττριας [13].



Εικόνα 9: Σταθεροποίηση ζirkονίας με εισαγωγή ύττριας στο κρυσταλλικό πλέγμα



Εικόνα 10: Διάγραμμα φάσεων συστήματος ζιρκονίας-ύττριας. Τα *m*, *t* και *c* αντιπροσωπεύουν τη μονοκλινή, την τετραγωνική και την κυβική φάση αντίστοιχα

Στο διάγραμμα φάσεων ζιρκονίας – ύττριας της Εικόνας 10 βλέπουμε ότι:

- Η μέγιστη διαλυτότητα της ύττριας στο πλέγμα της ζιρκονίας είναι 8% κατά mol
- Για προσθήκη ύττριας σε ποσοστό μεγαλύτερο από 8% σε θερμοκρασία περιβάλλοντος η ζιρκονία έχει κυβική δομή: πλήρως σταθεροποιημένη ζιρκονία (fully stabilized zirconia, FSZ).
- Για προσθήκη ύττριας σε ποσοστό 3-8% mol η ζιρκονία είναι μερικώς σταθεροποιημένη (partially stabilized zirconia, PSZ). Η μικροδομή αυτή χαρακτηρίζεται από συνύπαρξη και των τριών κρυσταλλικών δομών.
- Για χαμηλή προσθήκη ύττριας (μικρότερη από 3% mol) η ζιρκονία είναι τετραγωνική πολυκρυσταλλική (tetragonal zirconia polycrystals, TZP) [14].

### 3.4 Ζιρκονία για Οδοντιατρικές Αποκαταστάσεις

Η ζιρκονία (ZrO<sub>2</sub>) έχει μεγάλο βιομηχανικό και επιστημονικό ενδιαφέρον τις τελευταίες δεκαετίες λόγω του μεγάλου φάσματος των εφαρμογών της, όπως στον τομέα της οδοντιατρικής. Είναι απ' τα πιο δημοφιλή οδοντιατρικά κεραμικά υλικά μαζί με άλλα τα οποία έχουν βάση το πυρίτιο, τον λευκίτη, το διπυριτικό λίθιο και την αλουμίνα.

Τα κεραμικά γενικά είναι πολύ σημαντικά ως βιοϋλικά για την οδοντιατρική καθώς είναι εξαιρετικά συμβατά με το στοματικό περιβάλλον, παρουσιάζουν καλή χημική αντοχή και κατάλληλες μηχανικές και οπτικές ιδιότητες ώστε να μιμούνται τα φυσικά δόντια [15]. Χρησιμοποιούνται για την επιδιόρθωση ή αντικατάσταση του ιστού των δοντιών που λείπουν, επιτρέποντας την αποκατάσταση μασητικών, φωνητικών και αισθητικών λειτουργιών, καθώς διακρίνονται για ιδιότητες όπως η διαύγεια, η λάμψη το κατάλληλο χρώμα και η απόχρωση.

Στην αρχή τα οδοντικά κεραμικά αποτελούνταν από ανόργανα υλικά με βάση το Si. Αυτά τα κεραμικά παρουσίαζαν χαμηλό βαθμό μηχανικής απόκρισης καθώς η περιορισμένη διασπαρμένη κρυσταλλική φάση περιβάλλεται από άμορφη φάση [2].

Η ζirkονία κατέχει σπουδαία θέση στη σύγχρονη επανορθωτική οδοντιατρική γιατί παρουσιάζει υψηλή αντοχή, σκληρότητα, αντοχή στη φθορά και τη διάβρωση [15]. Έχει εφαρμοστεί ως δομικό υλικό για οδοντικές γέφυρες, στεφάνες και εμφυτεύματα, κυρίως λόγω της βιοσυμβατότητάς της, της υψηλής αντοχής σε κατάγματα και της ακτινοδιαπερατότητας [10].

Η οδοντιατρική ζirkονία τις περισσότερες φορές, είναι πολυκρυσταλλική με τετραγωνική φάση τροποποιημένη με ύττρια (Y-TZP) [10]. Για οδοντικές αποκαταστάσεις χρησιμοποιούνται διαφορετικοί τύποι ζirkονίας που μπορούν να διακριθούν από τη χημική τους σύνθεση και κυρίως από το περιεχόμενο της  $Y_2O_3$ . Μέχρι το 2014, χρησιμοποιήθηκε μόνο 3Y-TZP υψηλής αντοχής. Άλλα τώρα χρησιμοποιούνται και άλλοι τύποι με διαφορετικές περιεκτικότητες σε  $Y_2O_3$  [6].

Παίρνοντας υπόψη ότι οι ολοκεραμικές αποκαταστάσεις, όπως και τα φυσικά δόντια, ανακλούν το φως δημιουργώντας διαφάνειες και διαφορετικές αποχρώσεις έχουμε διακύμανση της περιεκτικότητας σε ύττρια ανάλογα με την διαφάνεια που θέλουμε να πετύχουμε.

## 4. ΜΕΘΟΔΟΣ 3D ΕΚΤΥΠΩΣΗΣ

### 4.1 Η τρισδιάστατη (3D) εκτύπωση ως τεχνολογία πρόσθετης κατασκευής (AM)

Η τρισδιάστατη (3D) εκτύπωση είναι μια αναδυόμενη κατασκευαστική τεχνολογία που επιτρέπει την δημιουργία γεωμετρικά πολύπλοκων κατασκευών με υψηλή ανάλυση και ελάχιστη σπατάλη υλικών, που είναι δύσκολο να επιτευχθεί με συμβατικές μεθόδους, όπως χύτευση και μηχανική κατεργασία.

Σε αυτή την προσέγγιση, τα 3D μοντέλα σχεδιάζονται στον υπολογιστή και αποτελούνται απ' το τελικό προϊόν αλλά ψηφιακά τεμαχισμένο σε 2D διατομές (computer-aided design, CAD). Με τη μέθοδο 3D το υλικό προστίθεται σταδιακά σημείο προς σημείο, γραμμή προς γραμμή ή στρώμα προς στρώμα γι' αυτό και ονομάζεται επίσης προσθετική κατασκευή [16]. Γενικά ο όρος προσθετική κατασκευή (additive manufacturing: AM) αναφέρεται στην περιγραφή της κατηγορίας των κατασκευαστικών τεχνολογιών και μεθόδων παραγωγής που έχουν ως κοινό χαρακτηριστικό την κατασκευή αντικειμένων με διεργασίες πρόσθεσης υλικού υπό ελεγχόμενο τρόπο. Τα υλικά που εκτυπώνονται μπορεί να είναι μέταλλα, κεραμικά, θερμοπλαστικά πολυμερή, φωτοπολυμερή και μπορούν να είναι σε διάφορες μορφές όπως: υγρά, νήματα, φύλλα, κόκκοι κ.α. [14]

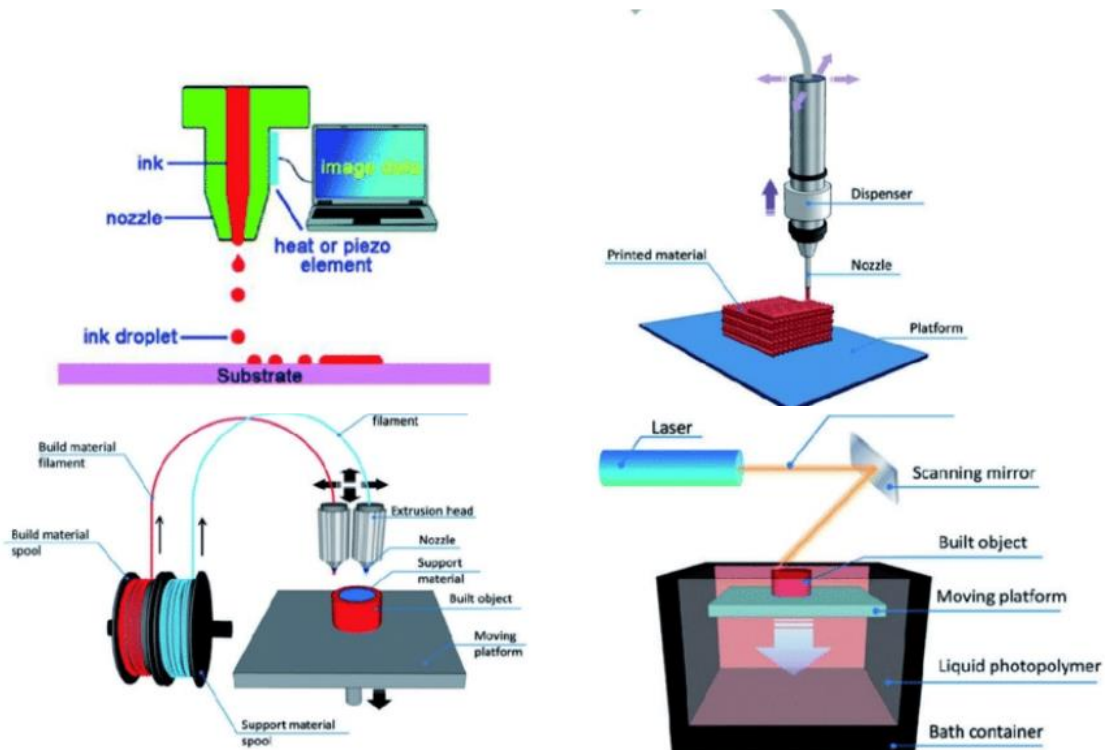
Σημαντικός παράγοντας για την κατασκευή των στρωμάτων είναι να επιλεγεί το κατάλληλο μηχάνημα, με τα σωστά χαρακτηριστικά επεξεργασίας και τρόπου δημιουργίας των στρωμάτων. Σημαντικό ρόλο στην επιλογή μηχανήματος παίζει και ο τρόπος σύνδεσης των διαδοχικών στρώσεων. Έτσι καθορίζονται οι τελικές ιδιότητες του υλικού, ο χρόνος παραγωγής του τελικού προϊόντος, άρα και το κόστος του αντικειμένου [14].

Ο οργανισμός American Society for Testing and Material (ASTM) σκιαγράφησε επτά κατηγορίες προσθετικής κατασκευής [16]:

- Στερεολιθογραφία (SLA)
- Εκτόξευση υλικού, material jetting
- Εξώθηση υλικού, material extrusion
- Εκτόξευση συνδετικού υλικού, binder jetting,
- Σύντηξη σκόνης, powder bed fusion (PBF)
  - a) πυροσυσσωμάτωση με λέιζερ (SLS),
  - b) τήξη με λέιζερ (SLM)
  - c) τήξη με δέσμη ηλεκτρονίων (EBM)
- Πλαστικοποίηση φύλλων, sheet lamination
- Άμεση εναπόθεση, direct energy deposition

Παρακάτω θα δούμε ποιες απ' αυτές τις μεθόδους ή υποκατηγορίες τους χρησιμοποιούνται κυρίως για κεραμικά υλικά, αλλά και συγκεκριμένα για τη ζirkονία στην οδοντιατρική.

Στην Εικόνα 11 βλέπουμε τη σχηματική αναπαράσταση 4 μεθόδων εκτύπωσης.



Εικόνα 11: Σχηματική αναπαράσταση 4 μεθόδων εκτύπωσης. Inject printing (πάνω αριστερά), direct ink writing (πάνω δεξιά), fused deposition (κάτω αριστερά), stereolithography (κάτω δεξιά)

## 4.2 Τρισδιάστατη Εκτύπωση με Κεραμικά Υλικά

Μαζί με την εκτεταμένη έρευνα για την τρισδιάστατη (3D) εκτύπωση πολυμερών και μετάλλων, η τρισδιάστατη εκτύπωση κεραμικών αποτελεί πλέον ένα μεγάλο πεδίο έρευνας με πολλές εφαρμογές και προσφέρει νέες δυνατότητες. Η τρισδιάστατη εκτύπωση κεραμικών αναφέρθηκε για πρώτη φορά τη δεκαετία του 1990 [17] και σήμερα με την εξέλιξη της επιστήμης υλικών και της πληροφορικής έχει αναπτυχθεί μια μεγάλη ποικιλία τεχνολογιών τρισδιάστατης εκτύπωσης για την κατασκευή κεραμικών.

Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται οι μέθοδοι εκτύπωσης ανάλογα με τη μορφή της πρώτης ύλης, δηλαδή αν είναι σκόνη, αιώρημα ή στερεό.

Πίνακας 1: Τεχνολογίες εκτύπωσης κεραμικών υλικών ανάλογα με το είδος του υλικού εκτύπωσης (Z. Chen et al. [17])

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

### 4.2.1 Εκτύπωση Αιωρημάτων και Παστών

Οι τεχνολογίες τρισδιάστατης εκτύπωσης για κεραμικά σε μορφή αιωρήματος έχουν ως πρώτη ύλη υγρά ή ημι-υγρά συστήματα με διεσπαρμένα κεραμικά σωματίδια. Αυτά τα υλικά τροφοδοσίας είναι είτε σε μορφή υγρού μελανιού είτε πάστας και κυμαίνονται από αιωρήματα χαμηλού ιξώδους (~mPa·s) με χαμηλό ποσοστό στερεάς ουσίας (έως 30 vol%) μέχρι πάστες υψηλού ιξώδους (~Pa·s) με πολύ μεγαλύτερο ποσοστό στερεών (έως 60 vol%) [14]. Το αιώρημα μπορεί να εκτυπώνεται είτε με φωτοπολυμερισμό, είτε με εκτύπωση ψεκασμού μελάνης, είτε με εξώθηση. Οι τεχνικές που βασίζονται στον φωτοπολυμερισμό είναι η στερεολιθογραφία (SL) και οι υποκατηγορίες της που είναι: η ψηφιακή επεξεργασία φωτός (DLP) και ο πολυμερισμός δύο φωτονίων (TPP). Στην κατηγορία του ψεκασμού μελάνης είναι η inkjet εκτύπωση (IJP) και στην κατηγορία εξώθησης ανήκει η άμεση γραφή μελάνης (DIW) [17].

Γενικές παράμετροι για τον έλεγχο της ακρίβειας των διαστάσεων του εκτυπωμένου αντικειμένου είναι η κοκκομετρική κατανομή, η διασπορά του συνδέτη στο αιώρημα, αλλά και η διαστολή ή συρρίκνωση της δομής εξαιτίας της αντίδρασης μεταξύ συνδέτη και κόνεων. Γενικές απαιτήσεις για τη σταθερότητα του συστήματος κόνεως-συνδέτη είναι πιθανώς η διατήρηση λείων στρωμάτων κόνεως μεταξύ του εκτυπωτή για να έχει ως αποτέλεσμα την καλή ποιότητα και την ταχεία στερεοποίηση του αιωρήματος και της κόνεως. Επίσης τα φωτοπολυμεριζόμενα αιωρήματα πρέπει να αποτελούνται από ακρυλικό μονομερές, διασπορέα και έναν φωτοεκκινητή ώστε να επιτρέπεται η σκλήρυνση του υλικού σύντομα

για κάθε στρώση και για αποφυγή ατελειών κατά τα στάδια της ξήρανσης, της απομάκρυνσης των συνδετών και της πυροσυσσωμάτωσης [14].

Μέχρι στιγμής έχει αναπτυχθεί ένα ευρύ φάσμα κεραμικών παστών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μελάνια για τρισδιάστατη εκτύπωση που βασίζεται σε εξώθηση με σκοπό την κατασκευή κεραμικών εξαρτημάτων με σύνθετες γεωμετρίες. Η πρώτη γενιά μελανιών συνίστατο κυρίως σε κolloειδή εναιωρήματα υψηλής περιεκτικότητας σε στερεά σε υγρό χαμηλού ιξώδους, συνήθως νερό. Αυτά παρουσίαζαν ιξωδοελαστική συμπεριφορά εξαιτίας των διασωματιδιακών αλληλεπιδράσεων, και ήταν πολύ ευαίσθητα στις μεταβολές της χημείας και pH του περιβάλλοντος. Τα τελευταία χρόνια η υγρή φάση αντικαθίσταται από υδρογέλες ή οργανικές γέλες, επιτυγχάνοντας πιο καλές ιξωδοελαστικές ιδιότητες.

Τα κolloειδή εναιωρήματα είναι κεραμικών υψηλής συγκέντρωσης σωματιδίων (συνήθως 40-50 vol.% ή 60-80 wt.%) σε ένα υγρό με χαμηλό ιξώδες, συνήθως νερό, και με μια μικρή περιεκτικότητα οργανικών πρόσθετων (<2 vol. % ή  $\leq 1$  wt.%) τα οποία τροποποιούν τις δυνάμεις αλληλεπίδρασης μεταξύ των σωματιδίων. Χρησιμοποιώντας επαρκή ποσοστό στερεών και προσαρμόζοντας τις αλληλεπιδράσεις των σωματιδίων στο αιώρημα είναι δυνατό να γίνει δυνατή η διαδικασία εξώθησης ενώ διασφαλίζεται η δομική ακεραιότητα του μελανιού μετά την εναπόθεση [18].

Επιπλέον, η δυνατότητα εξώθησης μπορεί να ενισχυθεί με την προσθήκη παραγόντων διασποράς ή πλαστικοποίησης, όπως π.χ πολυμερή με βάση την κυτταρίνη. Το κύριο μειονέκτημα αυτής της προσέγγισης είναι ότι αυτά τα μελάνια μπορεί να είναι πολύ ευαίσθητα στις διακυμάνσεις της χημείας και του pH του περιβάλλοντος, καθιστώντας τα ασταθή και δύσκολο να ελεγχθούν.

Τα ενσωματωμένα σε γέλη εναιωρήματα εμφανίστηκαν πρόσφατα ως εναλλακτική λύση για κolloειδή εναιωρήματα για εφαρμογές DIW. Η κύρια διαφορά μεταξύ τους είναι ότι οι ρεολογικές ιδιότητες των ενσωματωμένων σε γέλη εναιωρημάτων δεν προέρχονται απευθείας από τις αλληλεπιδράσεις σωματιδίου-σωματιδίου, αλλά από τις ιδιότητες της γέλης όπου διασπείρονται τα σωματίδια. Εφόσον η συμπεριφορά των ενσωματωμένων σε γέλη εναιωρημάτων δεν βασίζεται στη χημεία της επιφάνειας των σωματιδίων, αυτή η προσέγγιση έχει το πλεονέκτημα ότι είναι δυναμικά συμβατή με οποιαδήποτε κεραμική σκόνη.

Γενικά, οι τυπωμένες κεραμικές κατασκευές πρέπει να υποβληθούν σε επεξεργασίες ξήρανσης και θερμικής αποδέσμευσης για την εξάλειψη του οργανικών ουσιών, ακολουθούμενη από μια διαδικασία πυροσυσσωμάτωσης. Δυστυχώς, αυτό οδηγεί σε σημαντική συρρίκνωση, η οποία μπορεί να ποικίλλει ανάλογα με τα οργανικά κατά τη διαδικασία εκτύπωσης.

Στην παρούσα εργασία θα παρουσιαστούν πιο αναλυτικά δύο μέθοδοι εκτύπωσης οι οποίες χρησιμοποιούνται για αιωρήματα και είναι και αυτές που δοκιμάστηκαν.

#### *4.2.1.1 Inkjet printing (IJP)*

Το IJP είναι μια πολύ γνωστή μέθοδος για τη δημιουργία δισδιάστατων ψηφιακών αντικειμένων με εξαγωγή υλικών σε υγρή φάση (δηλαδή μελάνι) και σε μορφή σταγονιδίων μέσω ακροφυσίων σε χαρτί, πλαστικό ή άλλα υποστρώματα.

Το IJP μπορεί να λειτουργήσει με έναν από τους δύο τρόπους: συνεχής ή drop-on-demand (DOD). Η λειτουργία DOD προτιμάται στην τρισδιάστατη εκτύπωση λόγω της υψηλότερης ακρίβειας και του μικρότερου μεγέθους σταγονιδίων και μπορεί να πραγματοποιηθεί με συμπίεση μελανιού είτε μέσω θερμικής διέγερσης είτε μέσω του πιεζοηλεκτρικού φαινομένου. Η γκάμα των υλικών μελανιών έχει επεκταθεί, για να περιλαμβάνει πολυμερή ή μέταλλα και κύτταρα. Ωστόσο, η IJP περιορίζεται στην εκτύπωση μικρών εξαρτημάτων λόγω του πολύ μικρού όγκου του υλικού της πρώτης ύλης.

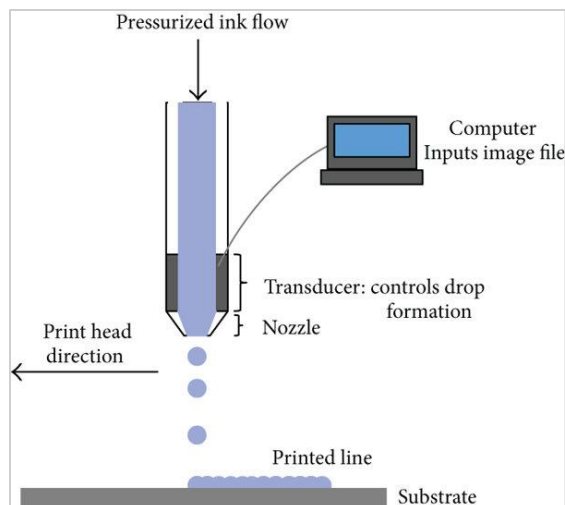
Η εφαρμογή του IJP για εκτύπωση κεραμικών περιγράφεται πρώτη φορά στη βιβλιογραφία το 1995 [19] με κεραμικά μελάνια  $ZrO_2$  και  $TiO_2$ .

Το IJP αποτελεί επίσης μια ευέλικτη τεχνική τρισδιάστατης εκτύπωσης για εκτύπωση μικρού μεγέθους κεραμικών, αν και με περιορισμένη ευελιξία σε πολύπλοκες δομές. Ωστόσο έχει το πλεονέκτημα χαμηλού κόστους, απλής επεξεργασίας και ποικιλίας επιλογής υλικών. Τα τελευταία χρόνια υπάρχει μεγάλη πρόοδος με αυτή την τεχνική κατασκευής για τρισδιάστατες δομές με βάση κεραμικά μελάνια, όπου τα κεραμικά σωματίδια είναι καλά διασκορπισμένα μέσα σε έναν υγρό διαλύτη. Η τοποθέτηση υψηλής ακρίβειας του σταγονιδίου γίνεται με τη βοήθεια υπολογιστή και στη συνέχεια μπορεί να δημιουργηθεί ένα συμπαγές κεραμικό μετά από σωστή ξήρανση και πυροσυσσώματωση του τυπωμένου υλικού.

Η απόδοση των κεραμικών με αυτή τη μέθοδο εκτύπωσης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από διάφορους παράγοντες όπως τη σύνθεση κεραμικής σκόνης και των μελανιών εκτύπωσης καθώς και τα ρεολογικά χαρακτηριστικά όπως η ικανότητα διασποράς, η σταθερότητα, το ιξώδες και η επιφανειακή τάση. Μια ομοιόμορφη κατανομή μεγέθους σωματιδίων με σωματίδια μικρότερα από το 1/100 της διαμέτρου του ακροφυσίου (στην κλίμακα μικροκλίμακας) μπορεί να αποτρέψει την απόφραξη των ακροφυσίων. Επιπλέον, τα μικρότερα σωματίδια είναι πιο πιθανό να υποστούν συσσωμάτωση μέσα στα μελάνια. Επομένως η ομοιογενής διασπορά της κεραμικής σκόνης μέσα στο μελάνι είναι κρίσιμη για την ομαλή εξαγωγή του μελανιού μέσα από την κεφαλή εκτύπωσης. Η συμπεριφορά αυτή καθορίζεται σε μεγάλο βαθμό από το ιξώδες τους γι' αυτό μπορεί να προκύψει ανεπαρκής εξαγωγή ή πολύ υψηλή ταχύτητα από πολύ μεγάλο ή πολύ μικρό ιξώδες, αντίστοιχα. Επομένως, χρειάζεται ταυτόχρονα η κατάλληλη ποσότητα στερεού και οι σωστές ρεολογικές ιδιότητες [16].

Το IJP έχει χρησιμοποιηθεί και για την παραγωγή δειγμάτων τετραγωνικής ζirkονίας (3Y-TZP) σταθεροποιημένης με ύττρια 3 mol% χρησιμοποιώντας μελάνι 24 vol% με πάχος στρώσης 300 μm για χρήση σε πλακέτες κυκλωμάτων [17].

Στην Εικόνα 12 έχουμε μια σχηματική αναπαράσταση από την μέθοδο εκτύπωσης Inkjet printing.



Εικόνα 12: Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου Inkjet printing

#### 4.2.1.2 Direct ink writing (DIW)

Οι τεχνολογίες που βασίζονται στην εξώθηση μελανιού, γνωστές και ως απ' ευθείας γραφή μελάνης (DIW) ή robocasting (RC), είναι από τις πιο διαδεδομένες για κεραμικά υλικά. Το DIW προσφέρει τη δυνατότητα γρήγορης κατασκευής πολύπλοκων δομών σε μεγάλη γκάμα κεραμικών υλικών με σχετικά χαμηλό κόστος.

Το DIW κατατέθηκε για πρώτη φορά ως πατέντα από τον Cesarano και τους συνεργάτες του στο Sandia National Laboratories το 1997 [20]. Η τεχνική DIW είναι μια μέθοδος εξώθησης χρησιμοποιώντας ως υλικό τροφοδοσίας κυρίως μια πάστα υψηλού ιξώδους (ανάλογη με τη συμβατική μελάνη εκτύπωσης inkjet) σε θερμοκρασία δωματίου. Η εξώθηση των υλικών πραγματοποιείται μέσω ακροφυσίων των οποίων τα ανοίγματα είναι πολύ μεγαλύτερα από αυτά των ακροφυσίων IJP λόγω του υψηλότερου ιξώδους των υλικών. Τα ακροφύσια μπορεί να διαφέρουν πολύ σε μέγεθος και να κυμαίνονται σε διάμετρο από 0,1  $\mu\text{m}$  μέχρι αρκετά dm. Τα αντικείμενα δημιουργούνται καθώς κινούνται τα ακροφύσια και δημιουργώντας απευθείας το επιθυμητό σχήμα στρώμα το στρώμα. Ακολουθεί η πυροσυσσωμάτωση κατά την οποία απομακρύνονται τα οργανικά πρόδρομα και πυκνοποιείται το αντικείμενο.

Μια σειρά διαφορετικών δομών μπορεί να δημιουργηθεί χρησιμοποιώντας αυτή την τεχνική, από συμπαγή αντικείμενα έως πολύπλοκα πορώδη ικρίσματα και σύνθετα υλικά. Μικρού μεγέθους ηλεκτρονικά εξαρτήματα, φωτονικοί κρύσταλλοι, καταλύτες για ενεργειακές συσκευές, φίλτρα. Όμως η κατασκευή βιοκεραμικών εμφυτευμάτων είναι μια από τις πιο μελετημένες εφαρμογές. Οι πορώδεις δομές πλέγματος στα κατασκευασμένα εμφυτεύματα είναι κατάλληλες για την ανάπτυξη ιστών ανθρώπινου σώματος για μεταμόσχευση. Η εξαιρετική βιοσυμβατότητα και η πορώδης δομική ομοιότητα με τα οστά έχουν ενισχύσει σημαντικά την έρευνα για την κατασκευή ικρίωμάτων τεχνητών οστών. Έτσι, το DIW είναι κατάλληλο για την κατασκευή προσαρμοσμένων πορώδων κεραμικών κατασκευών που διαθέτουν περιοδικά χαρακτηριστικά, με ελάχιστη ή καθόλου απαιτούμενη ποιότητα/ανάλυση επιφάνειας [17].



Στη μέθοδο robocasting οι ρεολογικές ιδιότητες του μελανιού παίζουν μεγάλο ρόλο, καθορίζοντας τόσο την ικανότητα εξώθησης της πάστας όσο και την ποιότητα του τελικού σχήματος [18]. Τα κεραμικά μελάνια για DIW αποτελούνται από υψηλής συγκέντρωσης κεραμικά σωματίδια, τα οποία είναι επίσης γνωστά ως κεραμικές πάστες ή αιωρήματα. Μεγάλη γκάμα κεραμικών παστών έχουν αναπτυχθεί ως μελάνια DIW για μηχανική οστών, οδοντιατρικές, ηλεκτρονικές και οπτικές εφαρμογές.

Η χρήση πάστας επιτρέπει τη διατήρηση του σχήματος λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε στερεά και των ιξωδο-ελαστικών ιδιοτήτων. Επομένως, η DIW είναι σε θέση να κατασκευάσει κατασκευές χωρίς την ανάγκη για υποστηρικτικές δομές κάτι που δεν είναι δυνατό με άλλες τεχνικές τρισδιάστατης εκτύπωσης.

Ο σχεδιασμός του μελανιού είναι πιο κρίσιμη διαδικασία του DIW. Ένα καλό μελάνι για DIW απαιτεί καλή ομοιογένεια, αρκετά υψηλό ποσοστό σκόνης κεραμικού υλικού και κατάλληλες ρεολογικές ιδιότητες ώστε να εξωθείται σωστά και ταυτόχρονα να έχει το απαιτούμενο σχήμα και δομική σταθερότητα μόλις εναποτεθεί. Δηλαδή πρέπει να έχει ομαλή εξώθηση μέσα από το ακροφύσιο χωρίς να φράξει και να σχηματίζει συνεχή νήματα. Από την άλλη, αφού εξωθηθούν τα νήματα πρέπει να μπορεί να διατηρεί το σχήμα του ακροφυσίου, να αναπαράγει με ακρίβεια τη διαδρομή εκτύπωσης και να στηρίζεται με τέτοιο τρόπο ώστε να αποφευχθεί η κατάρρευση της τρισδιάστατης δομής. Για την εκπλήρωση αυτών των απαιτήσεων ιδανικά το μελάνι DIW θα πρέπει να συμπεριφέρεται σαν ρευστό κατά τη διάρκεια της εξώθησης και να παρουσιάζει ελαστική συμπεριφορά μόλις είναι σε ηρεμία και οι εφαρμοζόμενες τάσεις παύουν. Δύο βασικές προσεγγίσεις υπάρχουν για κεραμικά μελάνια που δείχνουν αυτή τη ρεολογική συμπεριφορά: κολλοειδή εναιωρήματα(suspensions) και εναιωρήματα σε γέλη. [18]

### Ρεολογικές ιδιότητες

Τα μόρια μέσα σε ένα ρευστό δεν έχουν καθορισμένες θέσεις. Κατά συνέπεια, όταν υπόκεινται σε διατμητική τάση ρέουν (μη αναστρέψιμη παραμόρφωση), ενώ ένα στερεό υλικό παραμορφώνεται σαν ελατήριο (ελαστική παραμόρφωση) λόγω των διατομικών δεσμών. Ωστόσο, ένα παχύρρευστο υλικό προσφέρει κάποια αντίσταση στη ροή, το ιξώδες, το οποίο προέρχεται από την εσωτερική τριβή μεταξύ γειτονικών στρωμάτων του υγρού που βρίσκονται σε σχετική κίνηση.

Στο DIW ο όρος δυνατότητα εκτύπωσης περιλαμβάνει δύο διαφορετικές έννοιες, συγκεκριμένα:

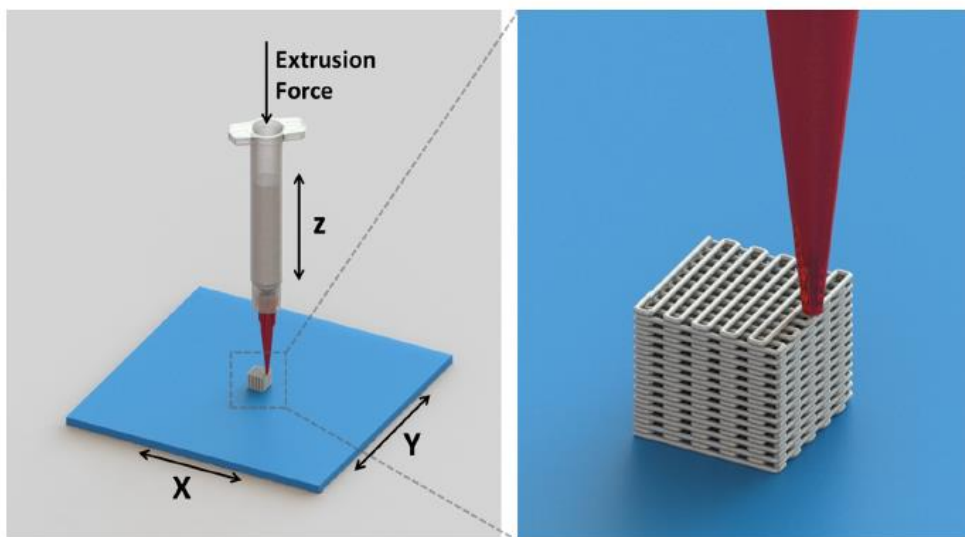
- i) Την κατάλληλη δυνατότητα εξώθησης και
- ii) Την καλή πιστότητα σχήματος, τόσο των επιμέρους νημάτων όσο και της 3D-εκτυπωμένης δομής, που αναφέρεται επίσης ως ακρίβεια εκτύπωσης

Και οι δυο έννοιες σχετίζονται άμεσα με τις ρεολογικές ιδιότητες του μελανιού.

Ορισμένες ρεολογικές παράμετροι μπορούν να θεωρηθούν ως βασικοί παράγοντες για την εκτύπωση και μπορούν να χωριστούν σε δύο κύριες ομάδες: Η πρώτη ομάδα συνδέεται με την ικανότητα εξώθησης ενός μελανιού και αποτελείται από την τάση ροής και τον δείκτη συμπεριφοράς ροής. Η πρώτη παράμετρος αντιπροσωπεύει την ελάχιστη διατμητική τάση που απαιτείται για να γίνει η ροή μελανιού, η οποία σχετίζεται με την ελάχιστη δύναμη που απαιτείται από τον 3Dprinter για να εξωθήσετε ένα μελάνι ενώ η δεύτερη παράμετρος περιγράφει τη ροή του υλικού. Η δεύτερη ομάδα σχετίζεται με την πιστότητα σχήματος.

Η διαδικασία DIW επιβάλλει αυστηρές απαιτήσεις στη ρεολογική συμπεριφορά του μελανιού. Επιπλέον, καθώς οι εφαρμογές γίνονται πιο εξελιγμένες και αυξάνονται οι απαιτήσεις για εξατομικευμένα προϊόντα για τον ασθενή, απαιτείται ακριβής έλεγχος της γεωμετρίας. Εξ ου και η αυξανόμενη ζήτηση για μελάνια με εξαιρετική δυνατότητα εκτύπωσης, η οποία περιλαμβάνει δυνατότητα εξώθησης και πιστότητα σχήματος. Συχνά η ανάπτυξη σκευασμάτων μελάνης βασίζεται σε διαδικασίες δοκιμής και λάθους, η οποία είναι εξαιρετικά αναποτελεσματική και χρονοβόρα, και έχει παραβλέψει τον ρεολογικό χαρακτηρισμό. Ένας λεπτομερής χαρακτηρισμός των βασικών ρεολογικών παραμέτρων μπορεί να παρέχει πολύ σχετικές πληροφορίες για την κατανόηση της επίδρασης διαφορετικών παραγόντων στην εκτυπωσιμότητα και για την αντιμετώπιση ενός ορθολογικού σχεδιασμού σκευασμάτων μελανιού με καλύτερη απόδοση.

Στην Εικόνα 13 βλέπουμε την εκτύπωση ενός κύβου τη μέθοδο robocasting.



Εικόνα 13: Σχηματική αναπαράσταση της τεχνολογίας robocasting

#### 4.3 Εκτύπωση οδοντιατρικής ζirkονίας

Η 3D εκτύπωση για οδοντιατρικές εφαρμογές, ως μέθοδος προσθετικής κατασκευής, αναδύεται ως εργαλείο με μεγάλες δυνατότητες για τη δημιουργία οδοντικών δομών. Η ως τώρα τεχνολογία της αφαιρετικής κατασκευής (SM) δεν ανταποκρίνεται στην παραγωγή εξαρτημάτων με περίπλοκη εσωτερική δομή, είναι πιο χρονοβόρα και δαπανηρή γιατί περιλαμβάνει μεγάλη ποσότητα σπατάλης πρώτης ύλης.

Η τεχνολογία (AM) έχει πολλά πλεονεκτήματα και είναι ευρέως διαδεδομένη τεχνική για πολυμερή και μέταλλα στην οδοντιατρική. Ωστόσο, η εφαρμογή της για οδοντικά κεραμικά εξακολουθεί να είναι σε εξέλιξη. Μεταξύ των οδοντιατρικών κεραμικών, η ζirkονία γίνεται δημοφιλής και χρησιμοποιείται ευρέως στην οδοντιατρική κυρίως λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων της. Αν και η αφαιρετική τεχνολογία ή φρεζάρισμα είναι η σύγχρονη τεχνική για την κατασκευή αποκαταστάσεων ζirkονίας εξακολουθεί να

έχει ελλείψεις. Η χρήση AM στην κατασκευή κεραμικών αποκαταστάσεων είναι ένα νέο πεδίο για πολλούς ερευνητές και εταιρείες σε όλο τον κόσμο.

Στον οδοντιατρικό τομέα, οι τεχνικές AM θεωρούνται πολλά υποσχόμενες λόγω της υψηλότερης απόδοσης και επαναληψιμότητας. Επιτρέπουν επίσης χαμηλότερο κόστος παραγωγής συγκριτικά με την SM και ταχύτερη παραγωγή εξατομικευμένων οδοντιατρικών τεμαχίων με περίπλοκες λεπτομέρειες καθώς περιλαμβάνουν λιγότερα στάδια κατασκευής. Επιπλέον, μειώνουν την ποσότητα του υλικού που απαιτείται και καταργούν τη χρήση συμβατικών εργαλείων κατασκευής. Η AM επιτρέπει επίσης την παραγωγή δομημένων σύνθετων υλικών συνδυάζοντας διαφορετικά υλικά για τη βελτίωση των μηχανικών και τριβολογικών ιδιοτήτων [15].

Η χρήση της AM για υλικά με βάση τη ζirkονία έχει μελετηθεί αρκετά, ενώ η συγκεκριμένη μέθοδος ειδικά για την κατασκευή οδοντιατρικών κεραμικών ζirkονίας είναι ένα πιο σύγχρονο πεδίο έρευνας. Υπάρχουν πολλές έρευνες με διαφορετικά συστατικά αιωρημάτων και παστών αλλά και με διάφορες μεθόδους 3d-printing απ' αυτές που έχουμε αναφέρει ήδη. Τεχνικές εκτύπωσης βασισμένες στη στερεολιθογραφία (SLA) φαίνεται να είναι οι πιο διαδεδομένες ειδικά τα τελευταία χρόνια για την κατασκευή οδοντιατρικής ζirkονίας [21]. Παρόλα αυτά τεχνικές με βάση την εξώθηση φαίνονται πολλά υποσχόμενες και κάποιες φορές με καλύτερες μηχανικές αντοχές [22].

Στην Εικόνα 14 παρουσιάζονται κάποιες οδοντιατρικές κατασκευές, όπως εμφυτεύματα γέφυρες και στεφάνες κατασκευασμένες από ζirkονία με μέθοδο 3d-printing.



Εικόνα 14: Οδοντιατρικές κατασκευές ζirkονίας με 3D-printing

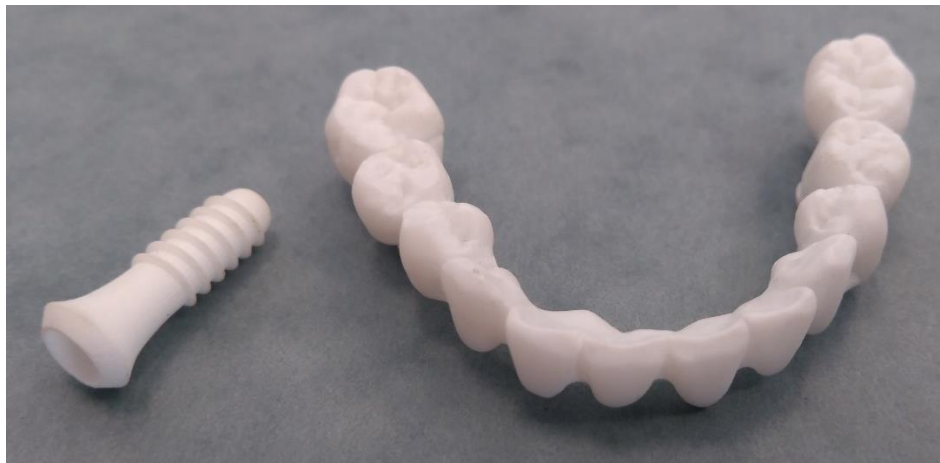
Στην παρούσα εργασία θα αξιολογήσουμε τις δυνατότητες της προσθετικής μεθόδου κατασκευής (AM) robocasting για την παραγωγή νανοδομημένων τεμαχίων ζirkονίας κατάλληλων για οδοντιατρικές εφαρμογές.

Μια συγκριτική μελέτη για δείγματα ζirkονίας για οδοντικά πρόσθετα που παράχθηκαν με robocasting (AM) και με παραδοσιακή μέθοδο αφαιρετικής κατασκευής (SM), αποδεικνύει ότι η μέθοδος robocasting

μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή τεμαχίων ζirkονίας κατάλληλων για οδοντιατρικές εφαρμογές και επιτρέπει τη λήψη βιολογικά ασφαλών υλικών με επαρκείς μηχανικές και τριβολογικές ιδιότητες [15].

Το robocasting έχει χρησιμοποιηθεί στο ορθοπεδικό περιβάλλον, κυρίως για τη μηχανική οστών και ιστών όπου περίπλοκα πορώδη τρισδιάστατα δίκτυα μπορούν να κατασκευαστούν και αξιοποιείται για ενισχυμένη οστική αναγέννηση. Οι οδοντικές αποκαταστάσεις με robocasting δεν είναι ακόμη ευρέως διαδεδομένες, ωστόσο φαίνεται να έχει κάποια πλεονεκτήματα όπως η ικανότητα διαβάθμισης της σύνθεσης και/ή της μικροδομής του (π.χ. πορώδες) για την κάλυψη συγκεκριμένων σχεδίων ή αναγκών, χωρίς να απαιτείται ένα προηγούμενο καλούπι. Επίσης, αυτή η τεχνολογία κατασκευής επιτρέπει η εσωτερική μορφολογία, το σχήμα και η συνδεσιμότητα να ελέγχονται ακριβέστερα. Ένα άλλο όφελος από αυτό σύστημα είναι η δυνατότητα «εκτύπωσης» με πολλαπλά υλικά ταυτόχρονα καθώς και η δημιουργία διαβαθμισμένων δομών.


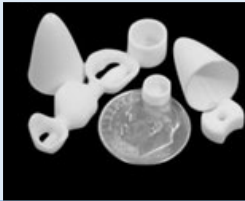

Η Εικόνα 15 παρουσιάζει δείγματα από ζirkονία εκτυπωμένα στην εταιρεία Lino.

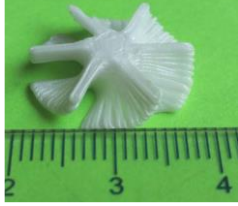



Εικόνα 15: Εκτυπωμένα δείγματα για οδοντικές εφαρμογές απ' την εταιρεία Lino

Παρακάτω παρουσιάζεται ο Πίνακας 2 με κάποιες μελέτες για οδοντιατρικές εφαρμογές με τρισδιάστατη εκτύπωση ζirkονίας. Η μελέτες περιορίζονται σε τεχνικές direct inkjet printing και robocasting. Η προτελευταία μελέτη δεν έχει χρησιμοποιηθεί για οδοντικές εφαρμογές αλλά ανήκει στην κατηγορία 3d-printing με εξώθηση και την αξιοποιήσαμε για την παραγωγή των δικών μας αιωρημάτων και παστών.

Πίνακας 2: Πίνακας με μεθόδους εκτύπωσης οδοντιατρικής ζirkονίας και αποτελέσματα

Author/Year	AM Technology	Slurry	Application	Results
Ebert et al., 2009 [23]	Direct Inkjet printing (DIP), Ακροφύσια inkjet HP (διάμετρος: περίπου 28 μm)	- 27 vol% zirconia (3Y-TZP) - 55% distilled water - dispersants	Dental crown	- Εκτύπωση στεφάνης υψηλής αντοχής. - Λόγω ναοκλίμακας κεραμική σκόνης η εκτύπωση πέτυχε ενώ οι προδιαγραφές του εκτυπωτή ήταν για μικρότερο ποσοστό στερεών στο εναιώρημα
Özkol et al., 2012 [24]	Direct Inkjet printing (DIP)	- 40 vol% 3Y-TZP (Size 0.63 μm), - Carboxylic acid-based dispersant (Dolapix CE64) - water - humectants (Polyols)	Dental bridge 	- Ομαλή επιφάνεια χωρίς σκαλοπάτια - Όχι ρωγμές μετά την πυροσυσσώματωση - Εκτύπωση χωρίς απόφραξη του ακροφυσίου
Silva et al., 2011 [25]	Robocasting	-50% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> or ZrO <sub>2</sub> (YZP) powder - 1% viscifying agent (hydroxypropyl methylcellulose)	Στεφάνες, γέφυρες και άλλα σχήματα 	- Προσαρμοσμένη επιφάνεια στεφάνης - Πεπλατυσμένη μασητική επιφάνεια - Αναφέρθηκαν γραμμές ρωγμών
Y. Shi, W. Wang, 2020 [26]	inkjet printing	-Acrylamide (Μονομερές) - N,N'-Methylenebisacrylamide (Συνδέτης) - Απεσταγμένο νερό - 3.0 wt% ammonium citrate (διασπορέας) - 3Y-TZP (0.5 μm) - Ποσοστό στερεάς 55 vol%	Δόντια 	- Χρώμα οδοντικών δειγμάτων μετά την πυροσυσσώματωση παρόμοιο με αυτό των ανθρώπινων δοντιών - Λεπτές ρωγμές στην κατεύθυνση κάθετη προς τη διατομή προς τα μέσα - Επιτυχής εκτύπωση σε λίγο χρόνο
Peng et al., 2018 [27]	Robocasting	- Εμπορική 3Y-TZP - Οργανικά πρόσθετα όπως: polyvinyl alcohol, binder, poly (ethylene glycol), - plasticizer: L-ascorbic acid (AA) and citric acid (CA) - Διασπορείς		- Αιώρημα ζirkονίας με ποσοστό στερεών 38 vol% τυπώθηκε σε πολύπλοκη δομή χωρίς παραμόρφωση ή - Αιωρήματα ικανά για κατασκευή μεγάλων εξαρτημάτων με καλή επαναληψιμότητα

<b>Shao et al., 2017 [28]</b>	3D gel-printing	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Ζirkονία 50 vol%</li> <li>-Νερό 49 vol%</li> <li>-Μονομερές: acrylamide 0.5 vol%</li> <li>-Συνδέτης: N,N-methylenebisacrylamide 0.03 vol%</li> <li>-Διασπορέας ammonium citrate 0.3 vol%:</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>-Επιτυχής εκτύπωση</li> <li>-Βέλτιστη περιεκτικότητα σε στερεά (50 vol%) του κεραμικού πολτού με 0,5 μm μέγεθος σκόνης ζirkονίας έχει σαν αποτέλεσμα σχετικά καλό ιξώδες και σταθερότητα</li> <li>-Κανονική εμφάνιση και τραχύτητα επιφάνειας</li> </ul>
<b>I. Rodrigues et al., 2020 [29]</b>	robocasting	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Εμπορική σκόνη 3Y-TZP (150 nm)</li> <li>- 5.4 mol% <math>Y_2O_3</math></li> <li>- Dolarix CE64 με 0.5 wt% επί της στερεάς ουσίας</li> </ul>	<p style="text-align: center;">Δόντια</p> 	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Η απουσία συνδετικού μειώνει τον χρόνο κατασκευής και καθιστά τη διαδικασία πιο φιλική προς το περιβάλλον και λιγότερο δαπανηρή</li> <li>- Εκτυπώσιμες πάστες με 86 wt% έως 90 wt% ζirkονία με καλύτερα αποτελέσματα για την πάστα 88 wt%</li> </ul>

## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΚΑΙ ΥΛΙΚΑ

### 5. Σύνθεση Κεραμικών Υλικών

#### 5.1 Σύνθεση πρώτων υλών σε μορφή σκόνης

Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ενός κεραμικού εξαρτώνται από τη σύσταση του τελικού προϊόντος καθώς και από τις τελικές του ιδιότητες, την ποιότητα και την καθαρότητά του. Όταν πρόκειται να παρασκευασθεί ένα αντικείμενο που ανήκει στα προηγμένα κεραμικά και πρέπει να πληροί συγκεκριμένες αυστηρές προδιαγραφές, τότε επιλέγεται μια σκόνη υψηλής καθαρότητας και πολύ λεπτού διαμερισμού η οποία μπορεί να έχει παρασκευασθεί με μια χημική μέθοδο [1].

Για τα προηγμένα κεραμικά όπως η ζirkονία χρησιμοποιούνται ειδικές πρώτες ύλες υψηλής καθαρότητας και εξαιρετικά λεπτόκοκκες (μέγεθος κόκκων στη νανοκλίμακα) που παράγονται με χημικές μεθόδους. Οι μέθοδοι που δίνουν τα καλύτερα αποτελέσματα από άποψη κοκκομετρίας, καθαρότητας και ομοιογένειας είναι οι χημικές μέθοδοι sol-gel και συγκαταβύθισης.

Η ζirkονία μπορεί να συντεθεί χρησιμοποιώντας διάφορες μεθόδους αλλά στην παρούσα εργασία θα αναλύσουμε περισσότερο την τεχνική της καταβύθισης και τη μέθοδο sol-gel. Και οι δύο αυτές μέθοδοι μπορούν να παράγουν νανοκρυσταλλική ζirkονία με την οποία και κατασκευάστηκαν όλα τα δείγματα των τελικών αιωρημάτων και παστών μας. Ωστόσο η καταβύθιση οδηγεί και σε υλικά σε διαστάσεις

μικροκλίμακας [8]. Η sol-gel τεχνική έχει χρησιμοποιηθεί συνήθως για την παρασκευή οξειδίων μετάλλων και είναι πλεονεκτική λόγω της ευκολίας της στον έλεγχο της καθαρότητας, την ομοιογένεια, και την υλοποίησή της σε χαμηλή θερμοκρασία.

Ο σχηματισμός και ο μετασχηματισμός κρυσταλλικών φάσεων καθώς και το μέγεθος των κρυσταλλιτών εξαρτώνται από διάφορους παράγοντες, κατά τη διαδικασία της σύνθεσης, όπως ο τύπος των προδρόμων αντιδραστηρίων, το pH κατά την υδρόλυση, το ντόπινγκ με ιόντα καθώς και από τις θερμικές διεργασίες που ακολουθούν. Έχει βρεθεί ότι η θερμική ξήρανση της γέλης (gel) υδροξειδίου του ζirkονίου σε φούρνο (110 °C για 12 ώρες) έχει ως αποτέλεσμα χαμηλότερο μέγεθος κρυσταλλιτών (11-13 nm) σε σύγκριση με ξήρανση υπό κενό (50 mbar, 70 °C), το οποίο δείχνει υψηλότερο μέγεθος κρυσταλλίτη (20-21 nm) τόσο κατά τη διάρκεια της sol-gel όσο και της καταβύθισης. [8]

### 5.1.1 Τεχνικές Σύνθεσης

Η μέθοδος sol-gel βασίζεται στην υδρόλυση μείγματος αλκοξειδίων ή άλλων ενώσεων από αλκοολικά ή υδατικά διαλύματα. Με αυτόν τον τρόπο παράγεται ζελατίνη, η οποία ξηραίνεται και στη συνέχεια πυρώνεται για την παραγωγή της επιθυμητής σκόνης.

Κατά τη μέθοδο της συγκαταβύθισης, ευδιάλυτα σύμπλοκα που περιέχουν τα οξείδια των μετάλλων διαλύονται σε κατάλληλο διαλύτη και στη συνέχεια καταβυθίζονται με τη χρήση κατάλληλου αντιδραστηρίου. Στη συνέχεια ακολουθεί πύρωση για την παραλαβή των επιθυμητών κόνεων.

#### 5.1.1.1 Τεχνική κολλοειδούς γέλης (Sol-Gel)

Η τεχνική κολλοειδούς γέλης (sol gel) αποτελεί ένα χημικό τρόπο σύνθεσης σε χαμηλή σχετικά θερμοκρασία κεραμικών και γυαλιών που περιέχουν ένα ή πολλά χημικά στοιχεία. Επίσης η τεχνική της κολλοειδούς γέλης θεωρείται η καταλληλότερη τεχνική για την κατασκευή υλικών στη νανοκλίμακα. Ο λόγος είναι ότι όχι μόνο ξεκινάει με πρώτες ύλες στη νανοκλίμακα, αλλά και οι αντιδράσεις είναι στην ίδια κλίμακα και καταλήγουν στην παρασκευή υλικών με χαρακτηριστικά της νανοκλίμακας.

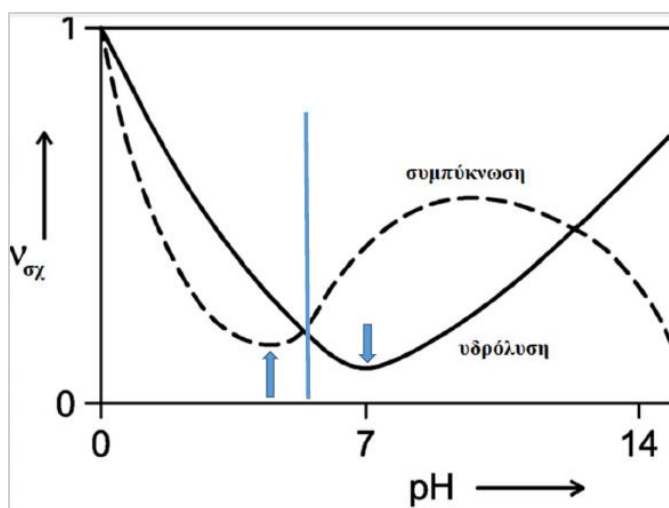
Τα πλεονεκτήματα αυτής της τεχνικής είναι οι χαμηλές θερμοκρασιακές συνθήκες παραγωγής και τα υψηλά επίπεδα καθαρότητας των προϊόντων καθώς και ο έλεγχος των προσμίξεων.

Ο όρος “κολλοειδής” (sol) αναφέρεται στη διασπορά κολλοειδών σωματιδίων. Τα κολλοειδή σωματίδια είναι μεγέθους  $10^{-3}$  ως  $10^{-7}$  cm και σε θερμοκρασία δωματίου είναι διασκορπισμένα μέσα σε ένα μέσο, το οποίο μπορεί να είναι αέρας, οργανικό υγρό ή νερό. Στην κολλοειδή κατάσταση, η διεσπαρμένη ουσία μπορεί να είναι υγρή, αέρια ή στερεά και να είναι ομοιόμορφα κατανεμημένη σε υγρό αέριο ή στερεό μέσο διασποράς.

Ως γέλη (gel) ορίζεται ένα τριών διαστάσεων δίκτυο στερεής φάσης στενά συνδεδεμένης με μία ακίνητη συνεχή υγρή φάση, η οποία είναι εγκλωβισμένη στη στερεά (διασπορά στερεάς ουσίας σε ρευστό μέσο). Περιέχει πόρους, οι οποίοι έχουν διαστάσεις κάτω του μm και πολυμερικές αλυσίδες μεγέθους της τάξης του μm. Η υγρή φάση είναι δυνατόν να απομακρυνθεί από το δείγμα είτε ως αέριο, με αποτέλεσμα την παραγωγή ενός αερολύματος, είτε ως έχει με τις μεθόδους ξήρανσης, που αναφέρθηκαν προηγουμένως, οπότε παράγεται η ξηρογέλη.

Τα βασικά στάδια της παραγωγής ενός γυαλιού ή κεραμικού με τη συγκεκριμένη μέθοδο είναι η ανάμειξη συστατικών, η γελοποίηση, η γήρανση, η ξήρανση και η σταθεροποίηση σε κάποιο όριο θερμοκρασιών. Τα χημικά αντιδρώντα που χρησιμοποιούνται μπορούν να είναι: στερεά κolloειδή σωματίδια ή σκόνες και/ή διαλύματα οργανικών ή ανόργανων συστατικών μετάλλων για τον σχηματισμό του sol είτε κεραμικών σωματιών είτε άλλων διαλυμένων σε αυτό συστατικών, αλκοξείδια μετάλλων  $(M(OR))_n$  ή άλλα μεταλλοργανικά χημικά στοιχεία και / ή κolloειδή μεταλλικά οξείδια ή υδροξείδια. Είναι χαρακτηριστικό πως η διαδικασία της παραγωγής του κolloειδούς πρέπει να γίνει σε τέτοιο pH ώστε να αποφευχθεί η καθίζηση.

Τα αρχικά στάδια παρασκευής του sol αποτελούν τη βάση για το τι γέλη πρόκειται να σχηματιστεί. Η συμπύκνωση και η υδρόλυση αποτελούν δύο στάδια αναπόσπαστα μεταξύ τους που μάλιστα συμβαίνουν ταυτόχρονα, εφόσον η συμπύκνωση συνήθως ξεκινά πριν ολοκληρωθεί η υδρόλυση [3]. Στην Εικόνα 16 έχουμε το διάγραμμα της σχετικής ταχύτητας της συμπύκνωσης και της υδρόλυσης σε συνάρτηση με το pH.



Εικόνα 16: Επίδραση του pH στη σχετική ταχύτητα ( $v_{σχ}$ ) των αντιδράσεων συμπύκνωσης και υδρόλυσης αλκοξειδίων του Si

#### 5.1.1.2 Μέθοδος καταβύθισης

Η καταβύθιση ανήκει στην κατηγορία των υγρών χημικών μεθόδων και έχει σημαντική θέση ανάμεσα στις μεθόδους σύνθεσης στερεών οξειδίων κυρίως λόγω του χαμηλού κόστους, της απλότητας και των ήπιων συνθηκών που επικρατούν. Κατά την τεχνική αυτή, ένα ή περισσότερα υδατοδιαλυτά άλατα μπορούν να αντιδράσουν μεταξύ τους προς σχηματισμό τουλάχιστον ενός υδατο-αδιάλυτου άλατος το οποίο και καταβυθίζεται.

Βασική αρχή των υγρών χημικών μεθόδων είναι ότι χρησιμοποιούν σαν πρόδρομα υλικά, υγρά αντιδραστήρια που περιέχουν τα στοιχεία (μέταλλα και αμέταλλα) από τα οποία αποτελείται η προς σύνθεση σκόνη. Για να μπορέσει μία στερεή φάση να αποχωριστεί από ένα διάλυμα πρέπει αυτό να



καταστεί υπέρκορο, δηλαδή να βρεθεί σε μία θερμοδυναμικά ασταθή φάση. Οι διάφοροι τρόποι για να καταστεί ένα διάλυμα υπέρκορο είναι με μεταβολή του διαλύτη, του pH, της θερμοκρασίας ή με χρήση ουσιών που σχηματίζουν σύμπλοκα. Τις περισσότερες φορές χρησιμοποιείται ως διαλύτης το νερό ενώ τα διαλυτά άλατα είναι συνήθως νιτρικά και σπανιότερα θειϊκά ή χλωριούχα καθώς και άλατα οργανικών οξέων. Ως μέσω εξουδετέρωσης χρησιμοποιούνται βάσεις, συμπλοκοποιητές και ανιόντα αδιάλυτου άλατος όπως οξαλικά, ανθρακικά και κιτρικά άλατα κ.ά.

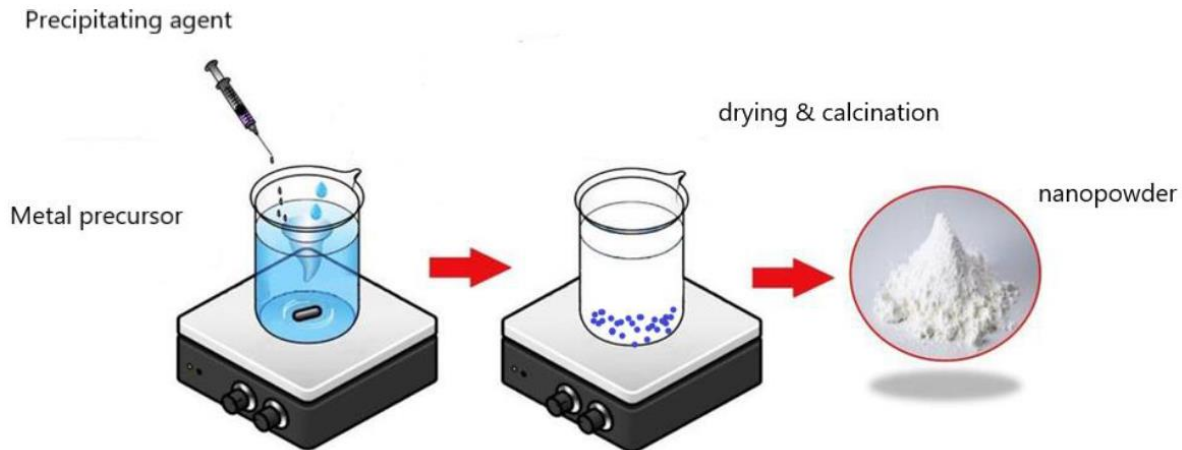
Όταν η συγκέντρωση του προϊόντος ξεπεράσει την τιμή της διαλυτότητάς του ξεκινά ο σχηματισμός των σωματιδίων. Ο μηχανισμός σχηματισμού των νανοσωματιδίων είναι ένας συνδυασμός τριών ξεχωριστών σταδίων:

1. *Πυρήνωση*: Σχηματισμός μικρών στερεών σωματιδίων όπου αποτελούν την αρχική διευθέτηση των σωματιδίων απ' την οποία αρχίζει η στερεοποίηση
2. *Ανάπτυξη*: Μετά την πυρήνωση αρχίζει η ανάπτυξη της στερεάς ουσίας
3. *Συσσωμάτωση*: Εφόσον αναπτυχθούν τα σωματίδια αρχίζει και η συσσωμάτωσή τους λόγω ελκτικών δυνάμεων. Έτσι δημιουργείται το ίζημα

Τα βασικά βήματα της μεθόδου της καταβύθισης:

1. Διάλυση πρόδρομου αντιδραστηρίου μέσα σε διαλύτη
2. Πρόσθεση ενός μέσου εξουδετέρωσης, όπως η αμμωνία, το οποίο θα αλλάξει το pH του διαλύματος ώστε να σχηματιστούν αδιάλυτες ενώσεις. Με την αύξηση της συγκέντρωσής τους το διάλυμα γίνεται υπέρκορο και δημιουργείται το ίζημα
3. Φυγοκέντρηση ώστε να συλλέξουμε το ίζημα χωρίς τον διαλύτη και το μέσο. Επίσης η φυγοκέντρηση βοηθάει ώστε να πάρουμε όσο γίνεται περισσότερη στερεή ουσία που μπορεί να υπάρχει και στο υπερκείμενο υγρό
4. Θερμική επεξεργασία για να πάρουμε την τελική σκόνη με την κατάλληλη κρυσταλλικότητα. Η θερμοκρασία καθορίζεται με βάση το ζητούμενο υλικό. [30]

Στην Εικόνα 17 αναπαρίσταται σχηματικά η διαδικασία καταβύθισης για την παραγωγή υλικού σε μορφή νανοσκόνης.



Εικόνα 17: Σχηματική αναπαράσταση μεθόδου συγκαταθύθισης

## 5.2 Σύνθεση Αιωρημάτων

Με βάση τη νανοκρυσταλλική σκόνη του κεραμικού που παρασκευάζεται με τους παραπάνω τρόπους (στην προκειμένη περίπτωση σκόνη ζirkονίας) κατασκευάζεται ένα κεραμικό αιώρημα το οποίο θα είναι κατάλληλο για μορφοποίηση. Επίσης με την παραγωγή του αιωρήματος θα γίνει η υγρή λειοτρίβηση για τη μείωση των κόκκων, όπως θα δούμε παρακάτω.

Ένα εναιώρημα αναφέρεται σε στερεά σωματίδια ως διεσπαρμένη κατάσταση σε ένα υγρό. Το πρώτο βήμα στην παρασκευή του πολφού είναι η διασπορά της κεραμικής σκόνης στο νερό. Στην περίπτωση που υπάρχουν συσσωματώματα, αυτά πρέπει να εξαλειφθούν με λειοτρίβηση.

Οι ιδιότητες των αιωρημάτων ελέγχουν σε μεγάλο βαθμό την ποιότητα και τις ιδιότητες των προϊόντων. Οι ιδιότητες αυτές που είναι ιδιαίτερης σημασίας είναι οι ακόλουθες:

- Το ιξώδες αλλά και η συμπεριφορά του αιωρήματος σε συνάρτηση με το ρυθμό επιβολής μιας διατμητικής τάσης.
- Η σταθερότητα του πολφού, δηλαδή η ικανότητα του να διατηρεί εν αιωρήσει τα σωματίδια της σκόνης για χρονικό διάστημα ικανό για να πραγματοποιηθεί η εργασία για την οποία προορίζεται.
- Η περιεκτικότητα του πολφού σε στερεά. Χαμηλή περιεκτικότητα σε στερεά σε ένα πολφό σημαίνει ότι περισσότερο νερό πρέπει να αποβληθεί κατά την ξήρανση και συνεπώς υπάρχει μεγαλύτερο κόστος. Έτσι τελικά επιδιώκεται η χρησιμοποίηση πολφών υψηλών περιεκτικοτήτων σε στερεά με όσο το δυνατόν μικρότερο ιξώδες, γεγονός που κάνει τον πολφό εύχρηστο [2].

### 5.2.1 Πρόσθετα

Για τη μορφοποίηση των αιωρημάτων που στη συγκεκριμένη περίπτωση θα γίνει με μέθοδο 3D-printing απαιτείται η προσθήκη στο κεραμικό αιώρημα πρόσθετων όπως: διασπορέα, συνδέτη, μονομερούς και φωτοεκκινητή. Τα πρόσθετα ανάλογα με τη λειτουργία που επιτελούν στην κεραμική διεργασία τα υλικά αυτά ταξινομούνται στις ακόλουθες κατηγορίες:

- Υγρά – Διαλύτες
- Συνδέτες (βελτιώνουν την αντοχή του υγρού αλλά και του άψητου μορφοποιημένου σώματος)
- Διασπορείς (ενεργοποιητές επιφανείας - βελτιώνουν την ικανότητα διαβροχής των κόκκων από την υγρή φάση)
- Λιπαντικά

Κάθε ένα προσθετικό ξεχωριστά είναι δυνατό να επιτελέσει περισσότερες από μία λειτουργίες μέσα σε μία κεραμική διεργασία. Για παράδειγμα, οι συνδέτες (μεθυλοκυτταρίνες) που χρησιμοποιούνται για την εξώθηση λειτουργούν ταυτόχρονα και ως λιπαντικά των κόκκων. Η μελέτη της χημείας της επιφάνειας των κεραμικών κόνεων καθώς και της επίδρασης του κάθε προσθετικού ξεχωριστά πάνω στις δυνάμεις ανάμεσα στους κόκκους είναι απαραίτητη για τη βελτιστοποίηση της διεργασίας. Ένας κανόνας είναι να χρησιμοποιούνται τα κατάλληλα υλικά στις μικρότερες δυνατές ποσότητες. Η συγκέντρωση των προστιθέμενων συνδετών εξαρτάται από τη διάταξη των κόκκων και το ποσοστό των κolloειδών σωματιδίων στη μάζα [1].

Τα πρόσθετα υλικά που χρησιμοποιούνται δεν λαμβάνουν μέρος στον σχηματισμό των προϊόντων αλλά είναι ουσιαστικής σημασίας, επειδή οι κεραμικές κόνεις έχουν γενικά φτωχές ρεολογικές ιδιότητες. Οι κύριοι λόγοι της χρήσης τους είναι:

- Εμποδίζουν την συσσωμάτωση των κόνεων κατά το στάδιο της λειοτρίβησης ή επιτρέπουν την αύξηση του ποσοστού στερεών σε ένα αιώρημα χωρίς την συνεπαγόμενη αύξηση του ιξώδους του.
- Βελτιώνουν τις ρεολογικές ιδιότητες των αιωρημάτων και λειτουργούν και ως λιπαντικά.
- Βελτιώνουν την ποιότητα των μορφοποιημένων προϊόντων προσδίδοντας ομοιογένεια στα ωμά σώματα. Αποφεύγονται με αυτόν τον τρόπο ελαττώματα, τα οποία θα έχουν καταστροφικές συνέπειες κατά τα επόμενα στάδια της ξήρανσης και της έψησης.
- Συνδέουν τους κόκκους των κεραμικών κόνεων προσδίδοντας έτσι στα ωμά αντικείμενα υψηλές σχετικά αντοχές.

### 5.2.2 Διασπορείς

Οι διασπορείς αποτελούν πρόσθετα που έχουν ως βασικό στόχο την αποφυγή δημιουργίας των συσσωματωμάτων λόγω ελκτικών δυνάμεων Van der Waals, ενώ ταυτόχρονα διασπείρουν τη σκόνη στα αιωρήματα. Αυτό το πετυχαίνουν γιατί α) διαβρέχουν τις οξειδωμένες επιφάνειες έτσι ώστε οι ελκτικές δυνάμεις να υπερνικηθούν και β) μεταβάλλουν τις επιφανειακές ιδιότητες έτσι ώστε οι απωστικές δυνάμεις να διατηρούνται μεγαλύτερες από τις ελκτικές και τα σωματίδια να μην συσσωματώνονται.

Ο μηχανισμός δράσης τους είναι είτε ηλεκτροστατικός, είτε στερεοχημικός, είτε μικτός. Η δράση του ηλεκτροστατικού μηχανισμού περιγράφεται με την προσρόφηση του διασπορέα στην επιφάνεια των

σωματιδίων, με αποτέλεσμα αυτά να φορτίζονται με το ίδιο φορτίο, και τελικά μεταξύ των σωματιδίων να ασκούνται απωστικές δυνάμεις και να μένουν σε διασπορά, αφού το ένα απωθεί το άλλο. Ο στερεοχημικός μηχανισμός βασίζεται στη προσρόφηση του διασπορέα στην επιφάνεια των σωματιδίων και στη δημιουργία μίας προστατευτικής ζώνης που δεν επιτρέπει την ένωση των σωματιδίων. Με συνδυασμό του στερεοχημικού και του ηλεκτροστατικού μηχανισμού καταλήγουμε στον ηλεκτροστερεοχημικό μηχανισμό [12].

Οι διασπορείς κατατάσσονται ανάλογα με τον μηχανισμό σταθεροποίησης τον οποίο χρησιμοποιούν και έτσι υπάρχουν:

- Διασπορείς που δρουν βάσει του ηλεκτροστατικού μηχανισμού και είναι μόρια τα οποία αποτελούνται από μία υδρογονανθρακική αλυσίδα και ένα πολικό ιονικό κομμάτι. Το υδρογονανθρακικό κομμάτι είναι υδρόφοβο ενώ το πολικό ή ιονικό κομμάτι είναι το υδρόφιλο το οποίο είναι και ευδιάλυτο στο νερό. Τα πιο κοινά υδροφιλικά κομμάτια είναι τα  $\text{OH}^-$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SO}_3^-$ ,  $-\text{OSO}_3^-$ ,  $-\text{NH}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  κλπ. Ειδικότερα οι διασπορείς μπορούν να χωριστούν σε μη ιονικούς, ανιονικούς, κατιονικούς και επαμφοτερίζοντες που έχουν και τα δύο φορτία (αρνητικό, θετικό).
- Στερεοχημικοί διασπορείς που δρουν βάσει του στερεοχημικού μηχανισμού σταθεροποίησης. Ο στερεοχημικός μηχανισμός είναι πολύ πιο συνήθης σε οργανικούς διαλύτες όπως έχει αποδειχθεί από πολλές μελέτες και για αυτό τον λόγο πλέον έχουν ονομαστεί στερεοχημικοί διασπορείς όλοι οι μη υδατικοί διασπορείς.
- Τέλος υπάρχουν και οι διασπορείς που δρουν με βάση τον ηλεκτροστερεοχημικό μηχανισμό σταθεροποίησης. Τέτοιοι διασπορείς είναι οι πολυηλεκτρολύτες. Η χρήση αυτών των διασπορέων στην κοινή πρακτική είναι για σταθεροποίηση υδατικών κεραμικών αιωρημάτων για υγρή χύτευση.

Η αξιολόγηση ενός διασπορέα γίνεται βάσει κάποιων κριτηρίων που είναι τα εξής:

- Πρέπει να είναι ευδιάλυτος στο σύστημα συνδέτη-διαλύτη,
- Πρέπει να έχει μέγιστη προσρόφηση πάνω στην επιφάνεια των σωματιδίων ανάλογα με τον τύπο που θα χρησιμοποιηθεί (ανιονικός, κατιονικός ή μη ιονικός) για την κάθε επιφάνεια,
- Πρέπει να προσδίδει το ελάχιστο ιξώδες σε μεγάλες περιεκτικότητες στερεών (60-70% κ.β.),
- Να εξασφαλίζει ελάχιστα ποσοστά καταβύθισης και
- Αν όλα τα παραπάνω έχουν εξασφαλιστεί, ελέγχεται η συμβατότητα του διασπορέα με τον συνδέτη.

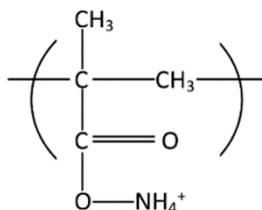
Στον Πίνακα 3 αναφέρονται οι διασπορείς οι οποίοι χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα της παρούσας εργασίας.

Πίνακας 3: Πίνακας διασπορέων

Διασπορείς	Μοριακό βάρος	Διαλυτότητα στο νερό	pH
Triton X-100	MERCK	0.1 mL/mL	
Ammonium citrate	MERCK	243.22g/mol	Freely soluble in water
Dolarix CE64	Zschimmer & Schwarz GmbH Co		6,5-7,5 (1 % solution) 6-7,5 (5 % solution)
Dolarix CE67	Zschimmer & Schwarz GmbH Co		

#### Dolarix CE64

Είναι ένα αμμωνιακό άλας πολυκαρβοξυλικού οξέος σε μορφή γέλης, που χρησιμοποιείται για την ηλεκτροστατική σταθεροποίηση των αιωρημάτων. Σύμφωνα με τα στοιχεία που δίνονται από τον κατασκευαστή το Dolarix CE64 (Σχήμα 1) εμφανίζει ενεργή δραστική ουσία 65%, είναι υδατοδιαλυτό κι εμφανίζει pH 7 και ανήκει στους διασπορείς που λειτουργούν με βάση τον ηλεκτροστατικό μηχανισμό. Γενικά το Dolarix προσροφάται στις επιφάνειες των κεραμικών σωματιδίων εμποδίζοντας την καθίζηση τους. Χρησιμοποιείται επίσης στη βελτίωση της διασποράς των σωματιδίων και στη μείωση της συσσωμάτωσης. Το Dolarix είναι ένας αποτελεσματικός διασπορέας και συχνά προτιμάται λόγω της ευκολίας χρήσης και της χαμηλής τοξικότητάς του. Ωστόσο, είναι σημαντικό να χρησιμοποιείται στη σωστή συγκέντρωση και υπό κατάλληλες συνθήκες επεξεργασίας, καθώς η υπερβολική χρήση μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό μιας δομής που μοιάζει με γέλη στο κεραμικό εναιώρημα, ενώ η ανεπαρκής χρήση μπορεί να οδηγήσει σε κακή διασπορά.



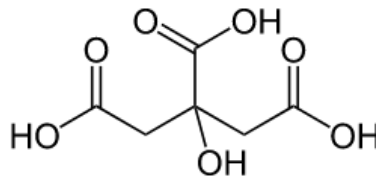
Σχήμα 1: Χημική δομή του διασπορέα Dolarix CE64

## Dolarix CE67

Το Dolarix PC67 είναι ένα άλας νατρίου πολυκαρβοξυλικού οξέος. Είναι υδατοδιαλυτό, έχει ενεργή δραστική ουσία περίπου 43 %, πυκνότητα (στους 20 °C) περίπου 1,30 g/cm<sup>3</sup> και pH περίπου 8. Το Dolarix PC67 επιτρέπει την παρασκευή αιωρημάτων με υψηλή περιεκτικότητα σε στερεά ουσία και μπορεί να μειώσει το ιξώδες του πολφού. Η ποσότητα του Dolarix PC67 που χρειάζεται σε ένα αιώρημα θα εξαρτηθεί από διάφορους παράγοντες, όπως το μέγεθος των σωματιδίων και τη συγκέντρωση του κεραμικού υλικού, το επιθυμητό επίπεδο διασποράς και τις συνθήκες επεξεργασίας. Τυπικά, η συνιστώμενη δόση του Dolarix PC67 είναι μεταξύ 0,1% και 2% κατά βάρος του κεραμικού υλικού.

## tri-Ammonium Citrate (Fisher Chemical)

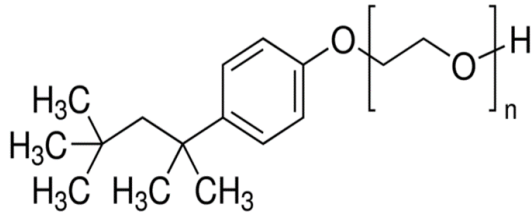
Είναι αμμωνιακό άλας του κιτρικού οξέος. Έχει τη μορφή λευκής, κρυσταλλικής σκόνης κι εμφανίζει pH 6,5-7,5. Σε αυτό το υδατοδιαλυτό κιτρικό άλας και οι τρεις καρβοξυλομάδες χάνουν τα πρωτόνια τους, τα οποία συνδέονται με τα ιόντα της αμμωνίας σαν ρυθμιστικά κατιόντα. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως σταθεροποιητής pH (buffer) και σαν γαλακτωματοποιητής τροφίμων. Το Ammonium Citrate μειώνει την έλξη μεταξύ των σωματιδίων και βελτιώνει τη διασπορά. Μπορεί επίσης να βοηθήσει στην καθίζηση των σωματιδίων και στη μείωση του σχηματισμού ελαττωμάτων όπως ρωγμές και παραμόρφωση στα τελικά δοκίμια. Φαίνεται να είναι ιδιαίτερα χρήσιμο σε εφαρμογές με υψηλές θερμοκρασίες, όπου ο πολφός μπορεί να εκτεθεί σε σκληρές χημικές ή θερμικές συνθήκες. Γενικά, το Ammonium Citrate συμβάλλει στη βελτίωση της ποιότητας και της απόδοσης του τελικού προϊόντος.



Σχήμα 2: Χημική δομή του διασπορέα tri-Ammonium Citrate

## TritonX-100 (Polyethylene glycol tert-octylphenyl ether)

Είναι μη ιοντικό τασιενεργό που έχει μια υδρόφιλη αλυσίδα οξειδίου πολυαιθυλενίου και μια υδρόφοβη υδρογονανθρακική ομάδα (Σχήμα 3). Εμφανίζει pH 5-8. Όταν προστίθεται σε ένα κεραμικό αιώρημα, το Triton X-100 μπορεί να βελτιώσει τις ιδιότητες διαβροχής του πολφού και την διασπορά των κεραμικών σωματιδίων. Επιπλέον βοηθά στην πρόληψη της συσσωμάτωσης ή της καθίζησης των κεραμικών σωματιδίων. Ωστόσο, η συγκέντρωση και η χρήση του Triton X-100 θα πρέπει να ελέγχονται προσεκτικά, καθώς η υπερβολική χρήση μπορεί να οδηγήσει σε αρνητικές επιπτώσεις στις ιδιότητες του κεραμικού υλικού.



Σχήμα 3: Χημική δομή του διασπορέα TritonX-100

### 5.2.3 Συνδέτες

Τα λεπτόκοκκα σωματίδια και ιδίως τα νανοσωματίδια, εξαιτίας της μεγάλης ειδικής επιφάνειας, συχνά συσσωματώνονται σχηματίζοντας δευτερεύοντα σωματίδια για να ελαχιστοποιήσουν την ολική επιφάνεια ή την επιφανειακή ενέργεια του συστήματος. Η συσσωμάτωση των λεπτόκοκκων σωματιδίων, προκαλείται από ελκτικές δυνάμεις van der Waals, ενώ η αποτροπή της συσσωμάτωσης μπορεί να γίνει με απωστικές δυνάμεις.

Οι συνδέτες προστίθενται στους πολφούς για να προσδώσουν αντοχή στα ωμά δοκίμια που παράγονται με τις υγρές μεθόδους μορφοποίησης. Ακόμη προσδίδουν στην προς μορφοποίηση μάζα τις απαιτούμενες ελαστικές ιδιότητες ώστε να βελτιωθεί η σχηματοποίηση. Ο συνδέτης παραμένει στο ωμό δοκίμιο ακόμα και όταν ο διαλύτης έχει εξατμιστεί. Η προσθήκη του στον πολφό συνοδεύεται από μια σειρά αλλαγών στη μορφή του πολφού. Έτσι με την προσθήκη του αυξάνεται η ικανότητα διαβροχής των σωματιδίων, καθυστερεί η καταβύθισή τους και αυξάνεται το ιξώδες του πολφού.

Υπάρχουν πολλοί τύποι συνδετών που χρησιμοποιούνται στα κεραμικά συστήματα, οι οποίοι είναι είτε φυσικοί είτε συνθετικοί, όπως δεξτρίνες, αλκοόλες, κυτταρίνες κ.α. Συνήθως είναι πολυμερή μόρια τα οποία διαχέονται μεταξύ των σωματιδίων δημιουργώντας ένα πλέγμα το οποίο τα συγκρατεί χωρίς να έρχονται σε επαφή μεταξύ τους. Στην πλειοψηφία τους είναι μη ιονικοί ή ελαφρώς ανιονικοί. Σε κάθε περίπτωση, πρέπει ο συνδέτης που θα χρησιμοποιηθεί να ερευνηθεί ως προς τις ιξωδοελαστικές ιδιότητες που θα προσδώσει και τις θερμοκρασιακές περιοχές που μπορεί να ενεργοποιηθεί [12].

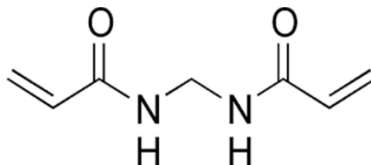
Οι προϋποθέσεις για την σωστή επιλογή του συνδέτη βασίζονται στις παρακάτω παρατηρήσεις:

- Πρέπει το κόστος του να είναι τέτοιο ώστε να συμφέρει η προσθήκη του για την παραγωγή κάποιου συγκεκριμένου προϊόντος.
- Επίσης πρέπει να είναι γνωστές οι ιξωδοελαστικές ιδιότητες που προσδίδει ο συγκεκριμένος συνδέτης για να κριθεί αν μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη δεδομένη μέθοδο μορφοποίησης.
- Ακόμη είναι αναγκαία η γνώση της περιοχής θερμοκρασιών που μπορεί να δουλέψει ο συγκεκριμένος συνδέτης.
- Τέλος πρέπει να ερευνηθεί η συμβατότητά του με τη συγκεκριμένη σκόνη που θα αναμιχθεί ώστε να ληφθούν τα βέλτιστα αποτελέσματα στο τελικό προϊόν.

Ο συνδέτης που χρησιμοποιήσαμε σε όλα τα αιωρήματα στην παρούσα εργασία είναι ο παρακάτω:

## N, N'- Methylenebis acrylamide (Alfa Aesar)

Ο συνδέτης αυτός έχει τη μορφή σκόνης και είναι υδατοδιαλυτός και ως συνδέτης χρησιμοποιείται για τη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων του τελικού κεραμικού προϊόντος. Το N, N'- Methylenebis acrylamide μπορεί να αντιδράσει με τα κεραμικά σωματίδια για να σχηματίσει μια τρισδιάστατη δομή δικτύου, η οποία μπορεί να αυξήσει την αντοχή, τη σκληρότητα και τη θερμική σταθερότητα του κεραμικού υλικού. Είναι επίσης μη τοξικό και σχετικά φθινό, γεγονός που το καθιστά δημοφιλή επιλογή σε ένα ευρύ φάσμα βιομηχανικών και ερευνητικών εφαρμογών.



Σχήμα 4: Χημική δομή του N, N'- Methylenebis acrylamide

### 5.2.4 Μονομερή που χρησιμοποιήθηκαν στα αιωρήματα

Στον Πίνακα 4 παρουσιάζονται τα μονομερή που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα της παρούσας εργασίας.

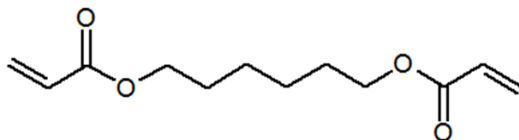
Πίνακας 4: Πίνακας μονομερών

Μονομερή	Μοριακό βάρος	Διαλυτότητα στο νερό	pH	Ιξώδες
1,6-hexanediol diacrylate (HDDA) or (HDODA)	226.27 g/mol	Insoluble in water, less than 0.1 mg/mL at ~18° C		
Acrylamide	71.08 g/mol	>= 100 mg/mL at ~22° C, Solubility in water (g/100ml at 25°C): 204 (very good)	5.0-6.5 /50% aqueous solution	2.71 cP at 25 °C /50% aqueous solution

### 1,6-Hexanediol diacrylate (HDDA)

Είναι ένα διλειτουργικό μονομερές ακρυλικού εστέρα σε μορφή κίτρινου υγρού με δυνατότητα φωτοπολυμερισμού στο υπεριώδες φως. Η βινυλική ομάδα είναι αυτή που μπορεί να πολυμεριστεί ενώ η καρβοξυλική ομάδα του μονομερούς προσφέρεται για αντίδραση. Το HDDA είναι ένα μονομερές που χρησιμοποιείται συνήθως στην παραγωγή διαφόρων τύπων πολυμερών, επικαλύψεων και συγκολλητικών. Όταν προστίθεται σε ένα κεραμικό πολτό μπορεί να αυξήσει την αντοχή, τη σκληρότητα και τη θερμική σταθερότητα του κεραμικού.

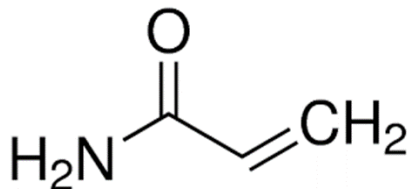




Σχήμα 5: Χημική δομή του μονομερούς 1,6-Hexanediol diacrylate

### Acrylamide (ACROS ORGANICS)

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. Θεωρείται τοξικό, διαβρωτικό και επιβεβαιωμένα καρκινογόνο.



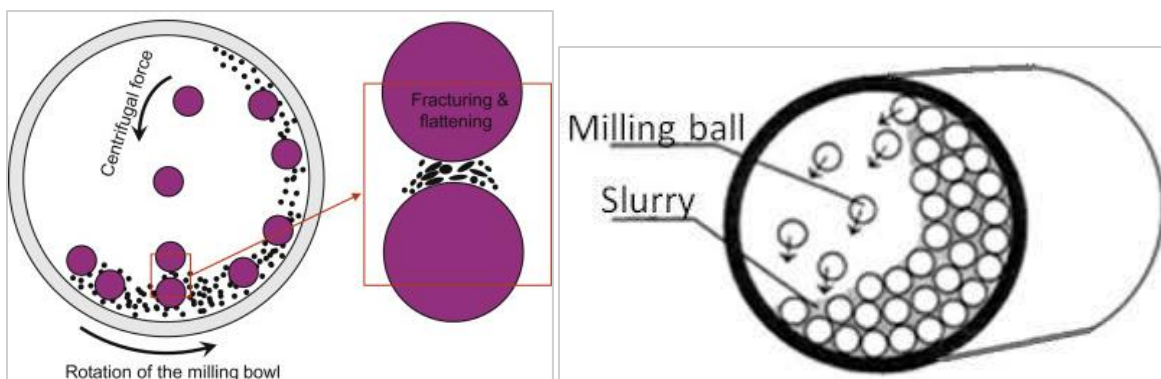
Σχήμα 6: Χημική δομή του μονομερούς Acrylamide

### 5.3 Λειοτρίβηση

Η λειοτρίβηση είναι μια μέθοδος για τη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων. Σκοπός της κατάτμησης είναι η αποφυγή των συσσωματωμάτων που έχουν ενδεχόμενα σχηματισθεί, η μείωση του μεγέθους των σωματιδίων και η ελάττωση του αριθμού των ανεπιθύμητων μεγάλων σωματιδίων με μέγεθος πάνω από ένα όριο και κυρίως η αύξηση της ειδικής επιφάνειας και η ενεργοποίησή της, παράγοντες που επηρεάζουν σημαντικά την ποιότητα του προϊόντος που θα ληφθεί κατά το επόμενο στάδιο της έψησης.

Η υγρή λειοτρίβηση (ball milling) γίνεται αφού παρασκευάσουμε ένα αιώρημα της σκόνης σε κατάλληλο υγρό συνήθως νερό. Είναι δυνατόν κατ' αυτή τη φάση να προστεθούν και τα πρόσθετα που χρειάζονται τόσο για τη λειοτρίβηση όσο και για την πυροσυσσωμάτωση του κεραμικού προϊόντος [2]. Στη συνέχεια στο μίγμα προστίθεται η κατάλληλη ποσότητα από μπίλιες ενός σκληρού κεραμικού, συνήθως αλουμίνας ή ζirkονίας και το μίγμα μπαίνει σε κατάλληλο μηχάνημα ώστε με την κίνησή του να σπάσουν τα συσσωματώματα. Στο τέλος αυτής της διαδικασίας αφαιρούνται οι μπίλιες ώστε να μετρηθεί το ιξώδες.

Στην Εικόνα 18 βλέπουμε μια σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας του ball milling. Αριστερά οι μωβ σφαίρες αναπαριστούν τις μπίλιες που σπάνε τα συσσωματώματα του υλικού και με τα μαύρα βελάκια φαίνεται η κίνηση του δοχείου. Δεξιά το υλικό είναι σε μορφή αιωρήματος και είναι διάχυτο ανάμεσα στις μπίλιες. Επίσης στην Εικόνα 19 παρατηρούμε πραγματικά δοχεία όπου γίνεται η λειοτρίβηση και μπίλιες ζirkονίας και αλουμίνας.



Εικόνα 18: Σχηματική απεικόνιση του ball milling



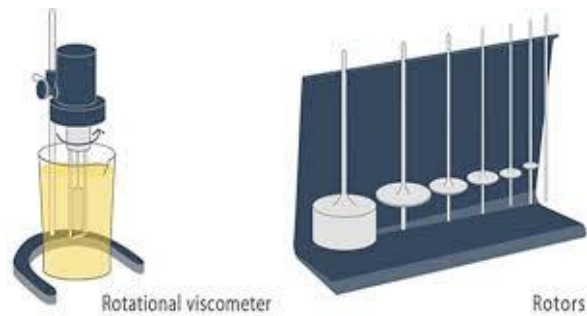
Εικόνα 19: Δοχεία και μπίλιες για ball milling

#### 5.4 Μετρήσεις ιξώδους

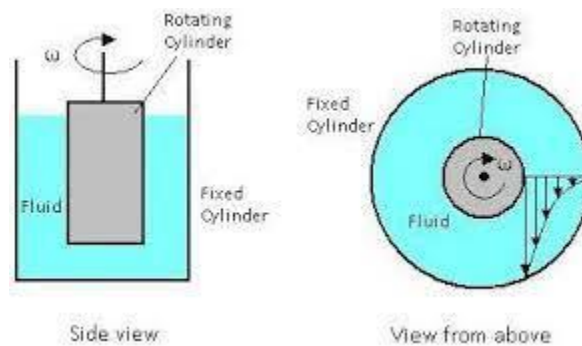
Ορίζοντας την έννοια του ιξώδους ή συνεκτικότητας, θα μπορούσαμε να πούμε ότι είναι η φυσική ιδιότητα του ρεόντος υλικού να προβάλλει αντίσταση στην διάτμησή του.

Για τη μέτρησή του υπάρχουν διάφοροι τύποι ιξωδομέτρων. Ένας απ' αυτούς είναι τα περιστροφικά ιξωδομέτρα, γνωστά και ως ιξωδομέτρα τύπου Brookfield τα οποία φαίνονται σχηματικά στις Εικόνες 20 και 21. Η γενική αρχή μέτρησης του ιξώδους ενός πολφού με τη βοήθεια του ιξωδομέτρου αυτού είναι η περιστροφή μιας ατράκτου μέσα στη μάζα του πολφού και η μέτρηση της απαραίτητης ροπής στρέψης προκειμένου να υπερνικηθεί η αντίσταση του πολφού κατά την περιστροφή μιας ατράκτου μέσα σ' αυτόν. Η αλλαγή της ταχύτητας και του μεγέθους του ρότορα επιτρέπει τη μέτρηση διαφορετικών ορίων

ιξώδους. Ο συνδυασμός ατράκτου – ταχύτητας περιστροφής δίνει τη δυνατότητα μέτρησης μιας μεγάλης κλίμακας τιμών ιξώδους, με την αρχή ότι η μικρότερη τιμή ιξώδους μπορεί να μετρηθεί χρησιμοποιώντας την μεγαλύτερη άτρακτο στην μεγαλύτερη ταχύτητα περιστροφής, ενώ η μεγαλύτερη τιμή ιξώδους μπορεί να μετρηθεί χρησιμοποιώντας την μικρότερη άτρακτο με τη μικρότερη ταχύτητα περιστροφής.



Εικόνα 20: Περιστρεφόμενο ιξωόμετρο (αριστερά) και άτρακτοι διαφορετικού σχήματος για μέτρηση διαφορετικών τιμών ιξώδων (δεξιά)



Εικόνα 21: Σχηματική απεικόνιση ιξωόμετρου τύπου Brookfield

## 5.5 Μορφοποίηση κεραμικών

Για να παρασκευάσουμε ένα κεραμικό αντικείμενο, ξεκινάμε από σκόνη την οποία μορφοποιούμε με κάποια μέθοδο μορφοποίησης σε κάποιο σχήμα. Η μορφοποίηση αποτελεί σημαντικό μέρος της παραγωγικής διαδικασίας των κεραμικών υλικών και ανάλογα με την κατηγορία του υλικού, πραγματοποιείται με διάφορες μεθόδους. Οι μέθοδοι μορφοποίησης κατηγοριοποιούνται σε ξηρές όπου η σκόνη είναι η κύρια φάση, σε υγρές όπου η υγρή μάζα έχει διεσπαρμένη τη σκόνη και σε ημι-υγρές / πλαστικές κατά τις οποίες δημιουργείται εύπλαστη μάζα. Κατά τη μορφοποίηση είναι απαραίτητη η χρήση κάποιων πρόσθετων που θα βοηθήσουν τη διαδικασία και θα δώσουν τα επιθυμητικά χαρακτηριστικά στο τελικό προϊόν. Στα πρόσθετα που χρησιμοποιούνται ανήκουν οι διασπορές, τα λιπαντικά, οι πλαστικοποιητές και οι συνδέτες, όπως έχουμε αναφέρει στο κεφάλαιο

παρασκευής αιωρημάτων. Στην παρούσα εργασία η μορφοποίηση έγινε με τη μέθοδο 3d-printing. Μετά τη μορφοποίηση ακολουθούν τα στάδια της ξήρανσης και της πυροσυσσωμάτωσης.

## 5.6 Ξήρανση

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

## 5.7 Έψηση – Πυροσυσσωμάτωση (sintering)

Το σώμα που προκύπτει μετά τη διαδικασία της μορφοποίησης δεν είναι ένα πραγματικό αντικείμενο, αλλά ένα συσσωμάτωμα με μεγάλο πορώδες της τάξεως 25 έως 60 %, που εξαρτάται τόσο από τη φύση και την κοκκομετρική κατανομή της σκόνης αλλά και από τη μέθοδο μορφοποίησης που χρησιμοποιήθηκε. Για να μετατρέψουμε αυτό το συσσωμάτωμα σε κεραμικό αντικείμενο και επομένως να επιτύχουμε τις ιδιότητες που θέλουμε από αυτό, όπως π.χ., μηχανική αντοχή, θερμική αγωγιμότητα, χημική αντοχή σε διάβρωση, επιθυμητό πορώδες κ.λπ., πρέπει να επέλθει η πυροσυσσωμάτωση.

Έτσι ενώ το στάδιο της έψησης θα μπορούσε να αποτελέσει και το τελικό στάδιο παραγωγής ενός προϊόντος, αυτό δε συμβαίνει γιατί κατά την έψηση, ελαττώματα που ενδεχομένως να υπήρχαν στο υλικό μεγεθύνονται και έχουν πολλές φορές καταστρεπτικές ιδιότητες. Τα σημαντικότερα φαινόμενα που χαρακτηρίζουν τη διαδικασία της έψησης είναι η ανακρυστάλλωση, η μεγέθυνση των κρυσταλλιτών και η πυροσυσσωμάτωση.

Η πυροσυσσωμάτωση είναι η διεργασία με την οποία επέρχεται η δομική διασύνδεση των σωματιδίων ενός συστήματος λόγω της μεγάλης κινητικότητας των ατόμων στις υψηλές θερμοκρασίες. Η διασύνδεση γίνεται με μεταφορά μάζας με αποτέλεσμα τη μεταβολή στο σχήμα, στο μέγεθος και στον αριθμό των πόρων που γίνονται λιγότεροι, μικρότεροι και σφαιρικότεροι καθώς εξελίσσεται η διεργασία. Το αποτέλεσμα είναι ένα πορώδες και χαλαρό συσσωμάτωμα να μετατρέπεται σε ισχυρό και συμπαγές σώμα.

Γενικότερα μπορούμε να σχηματοποιήσουμε τη διεργασία της πυροσυσσωμάτωσης στα εξής στάδια:

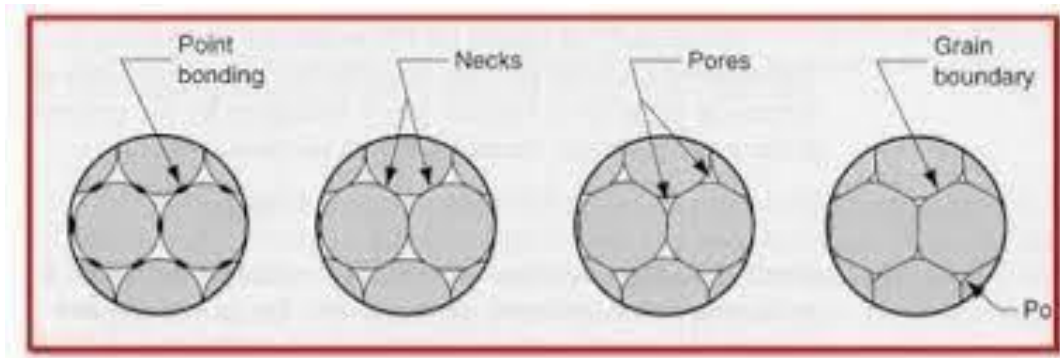
1. Εσωτερική δομική διασύνδεση. Η μεταφορά ατόμων στο σημείο επαφής των σωματιδίων οδηγεί σε φυσικό δεσμό και δημιουργία ορίων κόκκων.
2. Ανάπτυξη λαιμού. Η συνεχής μεταφορά μάζας δημιουργεί μεταξύ των κόκκων γέφυρες με την μορφή “λαιμών” που συνδέουν τους κόκκους μεταξύ τους, χωρίς όμως αυτό το στάδιο να οδηγεί σε πύκνωση (Εικόνα 23).
3. Μείωση των πόρων με την ανάπτυξη των λαιμών. Δημιουργούνται κανάλια ανάμεσα στους κόκκους τα οποία στη συνέχεια τείνουν να κλείσουν.
4. Σφαιροποίηση πόρων. Κατά το στάδιο αυτό γίνεται μεταφορά μάζας γενικότερα από την επιφάνεια του σωματιδίου προς την περιοχή του λαιμού, ομαλοποιώντας τα όρια των πόρων (αναγωγή επιφανείας).
5. Τελική ρήξη και πύκνωση των πόρων. Όσο συνεχίζεται η διεργασία οι πόροι αρχίζουν να διαρρηγνύονται και να αλλάζουν σχήμα και να μειώνονται σε μέγεθος, καταλήγοντας σε πύκνωση. Αυτό το στάδιο περιλαμβάνει το μεγαλύτερο ποσοστό διάχυσης. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι και μετά από πολλές ώρες πυροσυσσωμάτωσης ένα ποσοστό πόρων παραμένει, ιδιαίτερα στο εσωτερικό των κόκκων.
6. Διαμόρφωση πόρων. Δεν θεωρείται σημαντικό στάδιο και όταν υφίσταται μεγαλώνει το μέγεθος των πόρων χωρίς όμως να μεταβάλλεται ο συνολικός όγκος τους παρά μόνο αυξάνεται η μέση απόσταση τους.

Όταν το υλικό υποβληθεί σε πυροσυσσωμάτωση υπάρχουν κάποιες μεταβολές στις ιδιότητές του. Αυτό συμβαίνει γιατί όταν τα σωματίδια αρχίζουν να ενώνονται αυξάνεται η αντοχή του αντικειμένου σε θλίψη καθώς και η ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα. Όσο αυξάνεται ο χρόνος της πυροσυσσωμάτωσης, αυξάνεται και η αντοχή και το ίδιο γίνεται και με την αύξηση της θερμοκρασίας. Επίσης η αύξηση της αντοχής σε θλίψη οφείλεται και στη μείωση σε ποσοστό πορώδους. Τέλος είναι δυνατόν να γίνει αύξηση του μεγέθους των κόκκων και να καταλήξει σε κόκκους μεγαλύτερους από τους αρχικούς

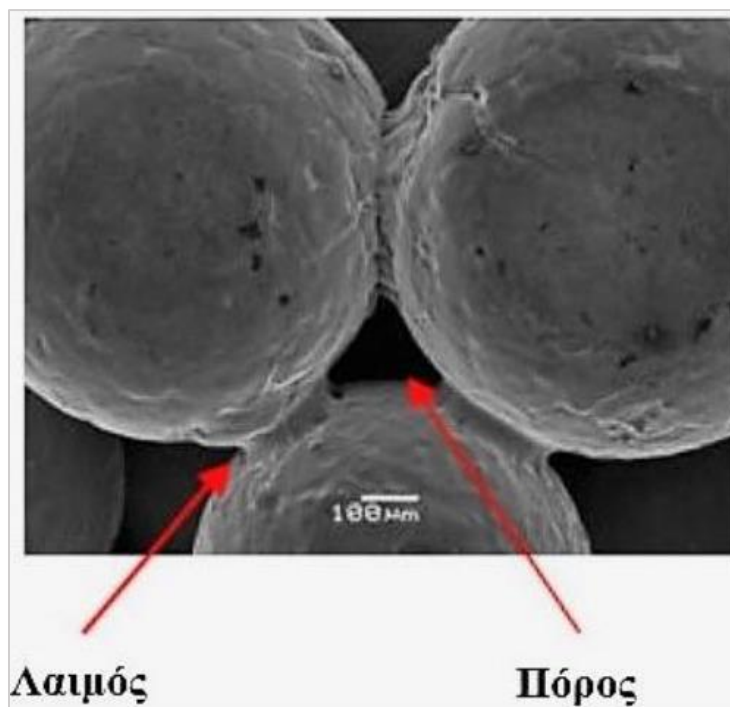
Παράγοντες που επιδρούν στην πυροσυσσωμάτωση είναι:

- Τα πρόσθετα
- Η ποιότητα της πρώτης ύλης
- Η πυκνότητα και μέθοδος μορφοποίησης του κεραμικού αντικειμένου
- Η θερμοκρασία και θερμικός κύκλος έψησης
- Η πίεση
- Το περιβάλλον έψησης

Σχηματικά η μεταβολή του πορώδους του συμπίεστου αντικειμένου δίδεται στην Εικόνα 22.



Εικόνα 22: Μεταβολή του πορώδους του συμπιεστού αντικειμένου



Εικόνα 23: Δημιουργία λαιμών κατά την πυρρυσσώματωση και εμφάνιση πόρου

### 5.7.1 Πυκνότητα και πυρρυσσώματωση

Όπως αναφέραμε η βασική διεργασία που παρατηρείται κατά τη διάρκεια της πυρρυσσώματωσης είναι η δημιουργία «λαιμών» στα σημεία επαφής των σωματιδίων, και η σταδιακή μείωση του όγκου. Καθώς οι λαιμοί μεγεθύνονται σχηματίζουν μια δομή διασυνδεδεμένων πόρων και συνεχούς στερεού. Τελικά, οι πόροι απομονώνονται και η πυκνότητα πλησιάζει το 70-99% της θεωρητικής της τιμής. Με αυτή τη διαδικασία, το αρχικά πορώδες υλικό γίνεται συμπαγές και πυκνό.

Η πυκνότητα του υλικού εκφραζόμενη ως ποσοστό της μέγιστης πυκνότητας μετά την ολική εξάλειψη του πορώδους, αυξάνεται γραμμικά σε συνάρτηση με το λογάριθμο του χρόνου της

πυροσυσσωμάτωσης. Η τιμή της εξαρτάται και από την κοκκομετρία της πρώτης ύλης. Οι μικροί μεγέθους κόκκοι πυροσυσσωματώνονται ταχύτερα από τους μεγάλους λόγω μεγαλύτερης συνολικής επιφανειακής ενέργειας και μικρότερων διαδρομών διάχυσης [31].

### 5.7.2 Πορώδες

Το πορώδες είναι μία φάση η οποία, σχεδόν πάντα, σχηματίζεται σε κεραμικά τα οποία παρασκευάζονται με τεχνικές συμπίεσης και έψησης κόνεων. Το πορώδες χαρακτηρίζεται από μία σειρά μεγεθών όπως το κλάσμα όγκου του υλικού που καταλαμβάνεται από πόρους, το μέγεθος, το σχήμα και η κατανομή μεγέθους των πόρων. Το πορώδες κεραμικών υλικών κυμαίνεται από 0 μέχρι και 90% του συνολικού όγκου. Το πορώδες διακρίνεται σε ανοικτό ή φαινόμενο πορώδες και συνολικό πορώδες. Το ανοικτό πορώδες περιλαμβάνει τους πόρους οι οποίοι συνδέονται με την επιφάνεια του υλικού ενώ το συνολικό πορώδες περιλαμβάνει επιπλέον και τους κλειστούς πόρους που είναι στο εσωτερικό του υλικού. Πολλές ιδιότητες των υλικών, όπως η θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα, συνδέονται άμεσα με το ποσοστό και την κατανομή των πόρων. Ειδικότερα το ανοικτό πορώδες επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τη διαπερατότητα και την επιφάνεια του υλικού που είναι διαθέσιμη για καταλυτικές δράσεις και χημική προσβολή. Κατά τη διάρκεια της θερμικής κατεργασίας πρώτων υλών για την παρασκευή κεραμικών παρατηρείται αύξηση του πορώδους στα στάδια όπου παρατηρείται διάσπαση ενώσεων προς αέρια προϊόντα και μείωση του πορώδους σε στάδια σχηματισμού υγρής φάσης. [32], [33].

Η παρουσία πορώδους σε ένα υλικό επηρεάζει τις μηχανικές του ιδιότητες, όπως την αντοχή και την ελαστική του συμπεριφορά. Έτσι η μηχανική αντοχή συνδέεται άμεσα με το πορώδες, καθώς αύξηση του πορώδους οδηγεί στη μείωσή της [34], [35].

## 6. Τεχνικές χαρακτηρισμού

Ο χαρακτηρισμός των υλικών είναι η διαδικασία με την οποία μελετώνται οι μορφολογικές και λειτουργικές ιδιότητες των υλικών. Ο στόχος είναι να γνωρίζουμε σημαντικές πληροφορίες για το υλικό που μελετάμε όπως η δομή, οι παραμορφώσεις, τα χημικά στοιχεία απ' τα οποία αποτελείται. Ανάλογα με το πείραμα και τα δεδομένα που χρειαζόμαστε για το συγκεκριμένο υλικό επιλέγονται συγκεκριμένες τεχνικές χαρακτηρισμού.

Ο χαρακτηρισμός είναι απαραίτητο στάδιο μελέτης των υλικών γιατί οδηγεί στην ασφαλέστερη επιλογή υλικών, στην πρόληψη αστοχιών και είναι ένα ουσιαστικό εργαλείο έρευνας όταν πρόκειται για την επίτευξη μεγαλύτερης αποτελεσματικότητας στις διαδικασίες παραγωγής.

### 6.1 Αλληλεπίδραση ηλεκτρονίων-ύλης

Τα ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν με την ύλη παράγοντας χαρακτηριστικές ακτινοβολίες, οι οποίες αν συλλεχθούν αποτελούν σημαντική πηγή πληροφοριών.

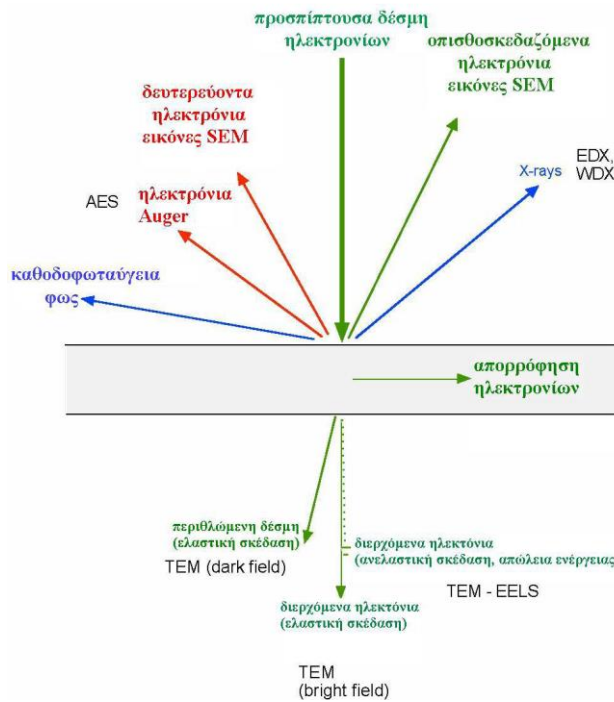
Όταν προσπίπτει δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας (100 KeV–1 MeV) σε κρυσταλλικό υλικό μικρού πάχους εκπέμπονται διάφορα είδη ηλεκτρονίων και ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, είτε από την επιφάνεια του δείγματος, είτε διέρχονται απ’ αυτό. Οι διάφοροι τύποι ακτινοβολίας που προκύπτουν οφείλονται στην ελαστική και ανελαστική σκέδαση που υφίστανται τα ηλεκτρόνια της δέσμης από τα άτομα υλικού.

Η πιθανότητα ένα ηλεκτρόνιο της δέσμης να σκεδαστεί με ένα συγκεκριμένο τρόπο χαρακτηρίζεται από την ενεργό διατομή  $\sigma$  ή από την μέση ελεύθερη διαδρομή  $\lambda$ :

$$\lambda = \frac{1}{N\sigma}$$

όπου  $N$  ο αριθμός των κέντρων σκέδασης ανά μονάδα όγκου και  $\lambda$  η μέση απόσταση μεταξύ δύο διαδοχικών σκεδάσεων.

Εάν το δείγμα είναι σχετικά λεπτό όπως στην περίπτωση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης (Transmission Electron Microscope TEM) τότε τα ηλεκτρόνια θα σκεδάζονται από καμία έως λίγες φορές, ενώ όταν το δείγμα είναι παχύ όπως στην περίπτωση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (Scanning Electron Microscope SEM) τα ηλεκτρόνια θα σκεδαστούν πολλές φορές μέχρι να μηδενιστεί η ταχύτητά τους. Στην περίπτωση που τα άτομα ενός υλικού έχουν περιοδική διάταξη, κρυσταλλικό υλικό, τότε η ελαστική σκέδαση των ηλεκτρονίων της δέσμης οδηγεί σε περίθλαση των ηλεκτρονίων σε συγκεκριμένες διευθύνσεις. Όταν το υλικό είναι αρκετά λεπτό ώστε τα ηλεκτρόνια να υφίστανται απλή σκέδαση όπως στην περίπτωση του TEM η περίθλαση αυτή μας δίνει πολύτιμες πληροφορίες για την περιοδική διάταξη των ατόμων στο εσωτερικό του υλικού [36]. Στην Εικόνα 24 βλέπουμε όλες τις ακτινοβολίες που προκύπτουν από πρόσπτωση δέσμης ηλεκτρονίων σε ένα υλικό



Εικόνα 24: Σχηματική απεικόνιση αλληλεπίδρασης ακτινοβολίας με υλικό και το αποτέλεσμά της.



## 6.2 ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ-X

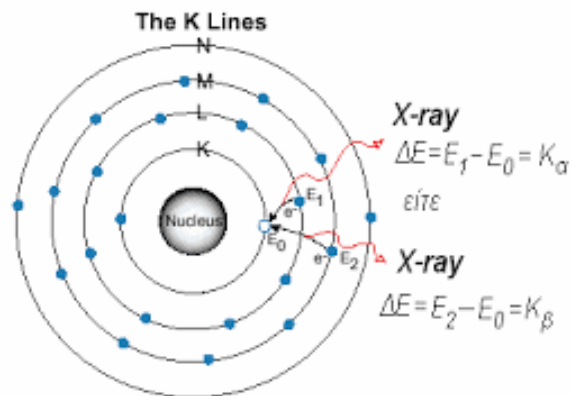
Η περίθλαση ακτίνων-X από ένα κρυσταλλικό στερεό ορίζεται ως ελαστική σκέδαση ακτινοβολίας από τα περιοδικά διατεταγμένα άτομα και συμβολή της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας.

Οι ακτίνες X είναι ένα είδος ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με πολύ μικρά μήκη κύματος και επομένως με μεγάλη ενέργεια. Οι ακτίνες X βρίσκονται ανάμεσα στην υπεριώδη ακτινοβολία και τις ακτίνες γ. Το εύρος του μήκους κύματος κυμαίνεται μεταξύ 0,01 nm (100 eV) και 10 nm (100 KeV).

Ως προς την ενέργεια ταξινομούνται σε σκληρές ακτίνες X (>10 KeV) και μαλακές ακτίνες X (<10 KeV). Οι σκληρές ακτίνες X έχουν μεγαλύτερη διεισδυτική ικανότητα και χρησιμοποιούνται ευρέως για την απεικόνιση του εσωτερικού των αντικειμένων, όπως για παράδειγμα για ιατρική ακτινογραφία. Το μήκος κύματός τους είναι ανάλογο των ατομικών διαστάσεων, και επομένως χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της κρυσταλλικής δομής των υλικών με την τεχνική της κρυσταλλογραφίας. Αντίθετα, οι μαλακές ακτίνες X είναι χρήσιμο εργαλείο για απεικόνιση όπου το υλικό δεν μπορεί να ακτινοβοληθεί με υψηλή τάση. Ένα τέτοιο παράδειγμα είναι η μαλακή φασματοσκοπία ακτίνων X και κυρίως η μικροσκοπία σάρωσης με ακτίνες X.

### 6.2.1 Παραγωγή Ακτίνων-X

Ο πιο συνηθισμένος τρόπος παραγωγής των ακτίνων X από εργαστηριακή πηγή είναι η πρόσκρουση ηλεκτρονίων υψηλής ενεργείας στην επιφάνεια ενός μετάλλου (στόχο) με μεγάλο ατομικό αριθμό. Τα επιταχυνόμενα αυτά ηλεκτρόνια έχοντας ενέργεια αρκετά μεγάλη προσπίπτουν στο υλικό και διεγείρουν τα ηλεκτρόνια των εσωτερικών στοιβάδων του. Αποτέλεσμα αυτού είναι η συμπλήρωση των στοιβάδων αυτών από ηλεκτρόνια υψηλότερων ενεργειακά στοιβάδων και η ταυτόχρονη εκπομπή ακτινοβολίας ακτίνων-X (Εικόνα 25).

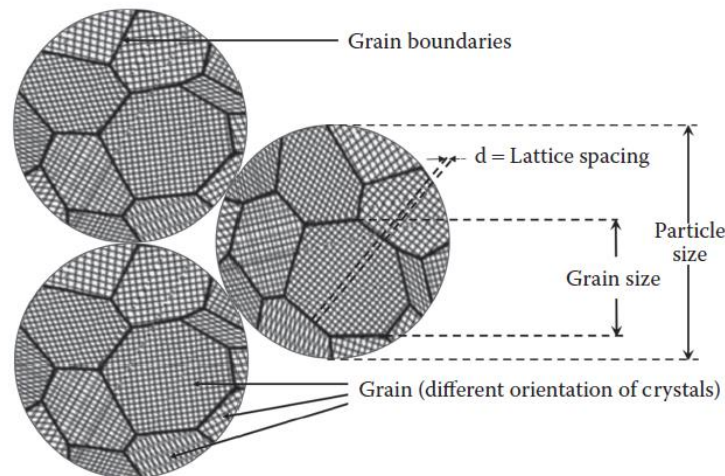


Εικόνα 25: Σχηματική απεικόνιση εκπομπής ακτίνων-X λόγω αποδιέγερσης σε εσωτερικές στοιβάδες

Η περίθλαση ακτίνων X χρησιμοποιείται ευρέως για την μελέτη της κρυσταλλικής δομής, για τον προσδιορισμό των κρυσταλλικών φάσεων του υλικού, της κρυσταλλικότητας, τους δείκτες Miller, το μέγεθος των κρυσταλλιτών, την πιθανή παραμόρφωση και την πραγματική πυκνότητα των νανοκεραμικών.

## 6.2.2 Αρχή λειτουργίας - Νόμος Bragg

Ένα σωματίδιο (particle) σχηματίζεται με τον συνδυασμό πολλών κόκκων (grains) που χωρίζονται με τα όρια κόκκων. Ομοίως, ο κόκκος κατασκευάζεται με τον συνδυασμό πολλών κρυσταλλιτών με καθορισμένη πλεγματική σταθερά «d». Η περίθλαση ακτίνων X (XRD) μετράει το μέγεθος του κρυσταλλίτη και όχι το μέγεθος των κόκκων ή των σωματιδίων [2]. Η σχέση αυτών των μεγεθών είναι: μέγεθος κρυσταλλίτη ≤ μέγεθος κόκκου ≤ μέγεθος σωματιδίου. Αυτά τα μεγέθη απεικονίζονται και στην Εικόνα 26.



Εικόνα 26: Σχηματική απεικόνιση κρυσταλλίτη (crystallite), μέγεθος κόκκου (grain size), μέγεθος σωματιδίου (particle size)

Από το νόμο του Bragg προσδιορίζονται οι αποστάσεις  $d_{hkl}$  των κρυσταλλικών επιπέδων. Με βάση τις αποστάσεις αυτές μπορεί να προσδιοριστεί το κρυσταλλικό σύστημα, το είδος της κυψελίδας και οι δείκτες Miller των κρυσταλλικών επιπέδων ( $hkl$ ).

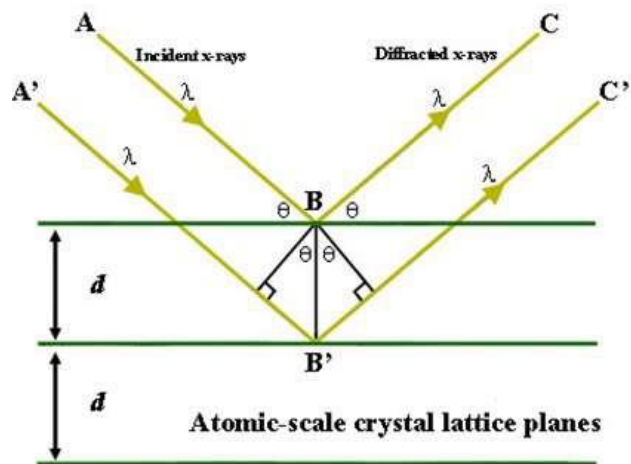
Η συνθήκη περίθλασης από περιοδικές δομές είναι:

$$\Delta \vec{k} = \vec{k} - \vec{k}' = \vec{G}_{hkl}$$

όπου  $\Delta \vec{k}$  το άνυσμα σκέδασης με γωνία σκέδασης  $2\theta$  και  $\vec{G}_{hkl}$  άνυσμα του αντίστροφου πλέγματος και μπορεί ισοδύναμα να περιγραφεί με το νόμο του Bragg:

$$2d_{hkl}\sin\theta_B = \lambda$$

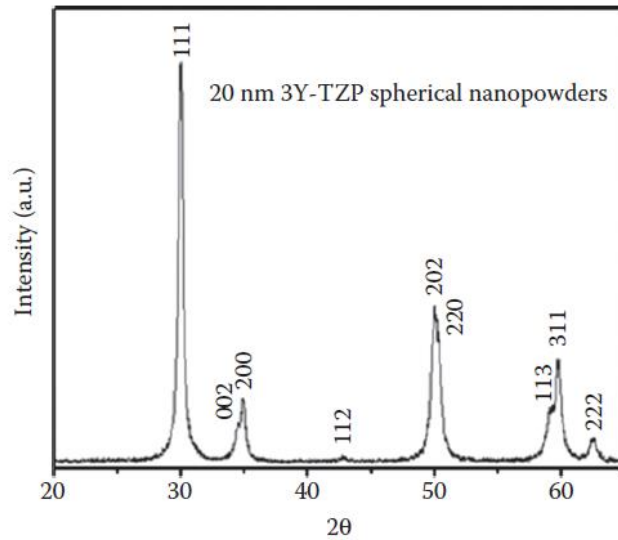
όπου  $d_{hkl}$  η απόσταση δυο διαδοχικών πλεγματικών επιπέδων ( $hkl$ ),  $\lambda$  το μήκος κύματος της ακτινοβολίας και  $\theta_B$  η γωνία Bragg. Μέγιστο περίθλασης εμφανίζεται όταν η γωνία πρόσπτωσης στα κρυσταλλικά επίπεδα  $hkl$  είναι ίση με  $\theta_B$  και η γωνία σκέδασης ίση με  $2\theta_B$ . Όπως φαίνεται στο σχήμα (Εικόνα 27) η γωνία εισόδου είναι ίση με τη γωνία εξόδου, για το λόγο αυτό η περίθλαση ονομάζεται «ανάκλαση Bragg».



Εικόνα 27: Απεικόνιση του νόμου του Bragg

Στην περίπτωση που το δείγμα είναι πολυκρυσταλλική σκόνη, δηλαδή αποτελείται από μεγάλο αριθμό κρυσταλλιτών με άτακτο προσανατολισμό, έχουμε με την ίδια πιθανότητα όλους τους προσανατολισμούς ως προς την προσπίπτουσα δέσμη. Συνεπώς αρκετοί κρυσταλλίτες θα έχουν τον κατάλληλο προσανατολισμό που θα ικανοποιούν τη συνθήκη Bragg για όλα τα πιθανά κρυσταλλογραφικά επίπεδα. Για κάθε σύνολο επίπεδων  $d_{hkl}$  η περιθλώμενη δέσμη θα σχηματίζει έναν κώνο.

Το αποτέλεσμα από την ανάλυση XRD είναι ένα περιθλασίγραμμα που απεικονίζει την ένταση ως συνάρτηση των γωνιών περίθλασης. Έχουν καταγραφεί τα περιθλασιγράμματα όλων των γνωστών κρυσταλλικών φάσεων από τη διεθνή επιτροπή JCPDS και έτσι η ποιοτική αναγνώριση γίνεται με άμεση σύγκριση αυτών με το πειραματικό διάγραμμα. Ένα περιθλασίγραμμα τετραγωνικής ζιρκονίας φαίνεται στην Εικόνα 28.



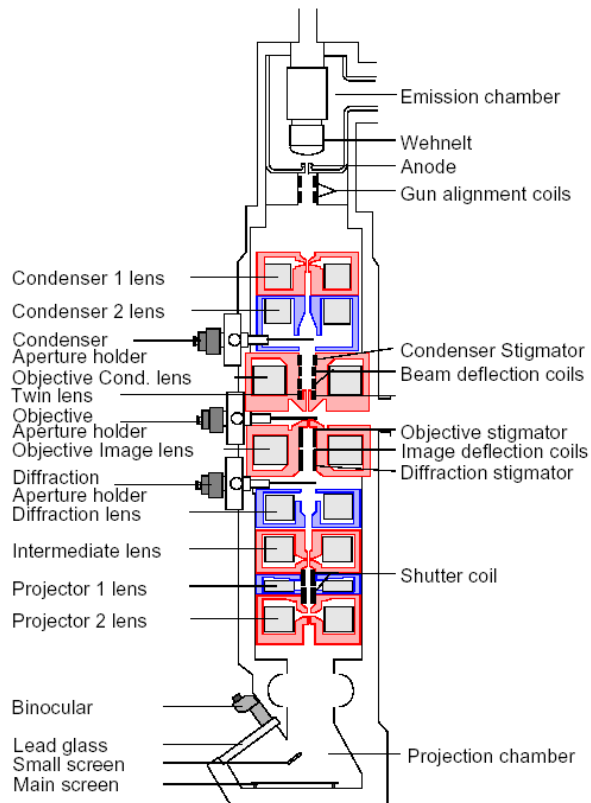
Εικόνα 28: Τυπικό περιθλασίγραμμα ακτίνων-Χ κρυσταλλικής σκόνης τετραγωνικής ζιρκονίας με ύπτρια

## 6.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης (TEM)

### 6.3.1 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διέλευσης

Το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης (Transmission Electron Microscope-TEM) είναι ένα εργαλείο με το οποίο μπορεί να μελετηθεί η εικόνα ενός δείγματος, η δομή και οι ατέλειές του. Αποτελεί μια τεχνική απεικόνισης υψηλής ανάλυσης. Στο TEM, η πηγή είναι μια δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ταχύτητας που επιταχύνεται υπό κενό και εστιάζεται από συγκεντρωτικούς φακούς πάνω στο δείγμα. Το δείγμα πρέπει να είναι πολύ λεπτό έτσι ώστε τα ηλεκτρόνια να διέλθουν από μέσα του. Συνεπώς τα περισσότερα ηλεκτρόνια σκεδάζονται ελαστικά ή δεν σκεδάζονται καθόλου σε αντίθεση με το SEM όπου τα ηλεκτρόνια σταματούν μέσα στο δείγμα [36]

Το TEM αποτελείται από ένα ηλεκτρονικό κανόνι για την παραγωγή των ηλεκτρονίων της δέσμης τα οποία επιταχύνονται με μία τάση 100-400kV. Κατόπιν η δέσμη εστιάζεται από δύο συμπυκνωτές φακούς σε μία συνήθως παράλληλη δέσμη η οποία διέρχεται μέσα από ένα λεπτό δείγμα πάχους ~100nm. Τέλος το σχηματιζόμενο είδωλο εστιάζεται και μεγεθύνεται από ένα αντικειμενικό και δύο προβολικούς φακούς και προβάλλεται είτε σε μια φθορίζουσα οθόνη είτε σε ένα CCD. Μια σχηματική αναπαράστασή του φαίνεται και στην Εικόνα 29.



Εικόνα 29: Διάγραμμα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης

### 6.3.2 Αρχή λειτουργίας

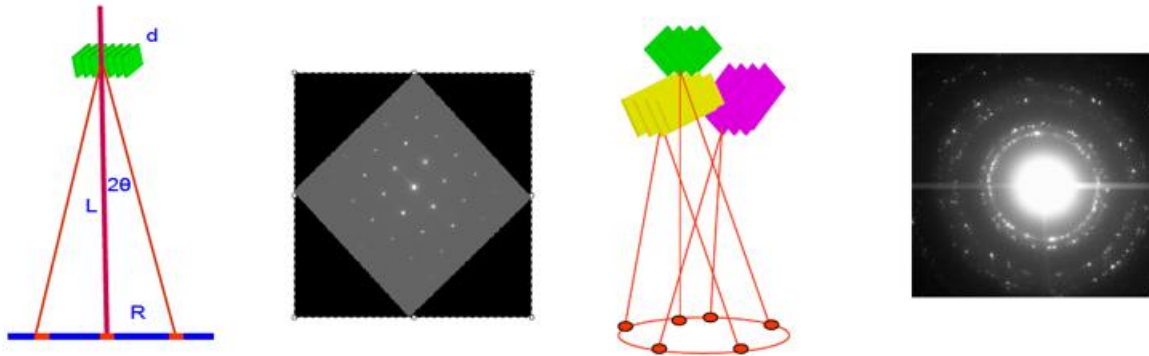
Το μέρος των ηλεκτρονίων της προσπίπτουσας δέσμης που υφίσταται ελαστική σκέδαση από τους θετικούς πυρήνες των ατόμων του υλικού και εξέρχεται από την κάτω επιφάνεια του δείγματος ως περιθλώμενη δέσμη ηλεκτρονίων, ικανοποιεί το νόμο περίθλασης του Bragg. Τα ηλεκτρόνια που ικανοποιούν την συνθήκη Bragg σκεδάζονται κατά γωνία  $2\theta$  και το ίχνος τους είναι μία κηλίδα στην φθορίζουσα οθόνη που απέχει απόσταση  $R$  από τα μη σκεδασμένα ηλεκτρόνια. Αλλά επειδή οι γωνίες ανάκλασης στο TEM είναι πολύ μικρές οδηγούμαστε σε μια προσέγγιση του  $\sin\theta \approx \theta$ , και έτσι η εξίσωση γίνεται:

$$\lambda = 2d_{\theta}$$

Γνωρίζοντας το μήκος κύματος των ηλεκτρονίων  $\lambda$  είναι δυνατό να υπολογίσουμε την πλεγματική απόσταση  $d$  των επιπέδων του υλικού.

Το μοτίβο περίθλασης ηλεκτρονίων μας δίνει πληροφορίες σχετικά με την κατάσταση του υλικού όπως για παράδειγμα αν είναι άμορφο ή κρυσταλλικό και για τα κρυσταλλογραφικά του χαρακτηριστικά, δηλαδή αν είναι μονοκρυσταλλικό ή πολυκρυσταλλικό, καθώς επίσης και αν υπάρχουν περισσότερες από μια φάσεις [2]. Το TEM μπορεί να αναπτύξει διαφορετικά μοτίβα περίθλασης όπως δακτυλίους που και και κηλίδες.

Στην Εικόνα 30 παρουσιάζεται μια σχηματική αναπαράσταση ενός μονοκρυσταλλικού και ενός πολυκρυσταλλικού υλικού και η αντίστοιχες εικόνες περίθλασης. Εάν το υλικό είναι πολυκρυσταλλικό αντί για κηλίδες περίθλασης έχουμε δακτυλίους. Το σχέδιο του δακτυλιδιού στην πολυκρυσταλλική περίθλαση λαμβάνεται επειδή περιέχει μεγάλο αριθμό μονοκρυστάλλων που είναι τυχαία προσανατολισμένοι και οι δακτύλιοι είναι συχνά σπασμένοι, γιατί το δείγμα μπορεί να μην περιέχει κόκκους προς όλες τις πιθανές κατευθύνσεις.



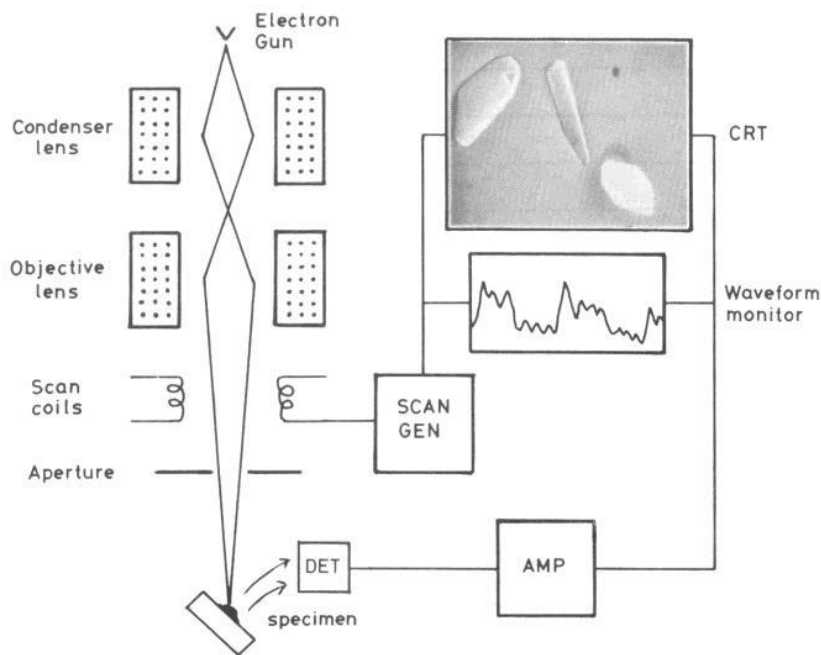
Εικόνα 30: Σχηματική απεικόνιση περίθλασης ενός μονοκρυσταλλικού (αριστερά) και ενός πολυκρυσταλλικού υλικού (δεξιά) και οι αντίστοιχες εικόνες περίθλασης

## 6.4 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Η ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM-Scanning Electron Microscopy) αποτελεί μια σπουδαία τεχνική για την τοπογραφική μελέτη της επιφάνειας της άμορφης, της κρυσταλλικής και της βιολογικής ύλης, γιατί συνδυάζει τη μεγάλη μεγέθυνση και το μεγάλο βάθος πεδίου, παράγοντες πολύ περιορισμένοι στην οπτική μικροσκοπία. Η εικόνα της επιφάνειας του δείγματος δημιουργείται συλλέγοντας τα δευτερεύοντα και οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια.

### 6.4.1 Μικροσκόπιο Σάρωσης

Στην Εικόνα 31 φαίνεται το σχηματικό διάγραμμα ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM). Ένα ηλεκτρονικό κανόνι θερμιονικής εκπομπής παράγει ηλεκτρόνια τα οποία επιταχύνονται σε ενέργεια τυπικά 1-40keV. Η δέσμη εστιάζεται μέσω ενός ή δύο συμπυκνωτών φακών έτσι ώστε στο επίπεδο του δείγματος να έχει διάμετρο 2-100nm. Η λεπτή δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με την βοήθεια των πηνίων σάρωσης ενώ ένας ανιχνευτής δευτερογενών ηλεκτρονίων μετρά τα παραγόμενα ηλεκτρόνια. Ταυτόχρονα η κηλίδα της οθόνης CRT σαρώνει την οθόνη σε συγχρονισμό με την δέσμη των ηλεκτρονίων και η φωτεινότητά της διαμορφώνεται από το ενισχυμένο σήμα του ανιχνευτή. Η σάρωση γίνεται σε ένα κάναβο (raster) που αποτελείται από ένα αριθμό οριζόντιων γραμμών. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα η ποσότητα των δευτερογενών ηλεκτρονίων που προέρχονται από κάθε σημείο του δείγματος να απεικονίζεται σαν οπτική εικόνα στην οθόνη CRT.



Εικόνα 31: Σχηματικό διάγραμμα SEM

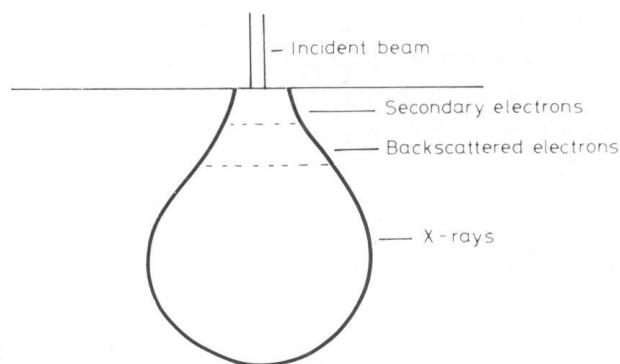
Ένα μικροσκόπιο SEM συνήθως είναι εφοδιασμένο και με κατάλληλο ανιχνευτή ακτίνων X ώστε να παρέχεται η δυνατότητα στοιχειομετρικής ανάλυσης του παρατηρούμενου δείγματος.

Η μεγέθυνση που επιτυγχάνεται είναι ο λόγος των διαστάσεων της οθόνης CRT προς τις πραγματικές διαστάσεις του κίναβου που σαρώνει η δέσμη των ηλεκτρονίων στο δείγμα. Πχ. Εάν ο κίναβος στο δείγμα είναι  $10 \times 10 \mu\text{m}$  και η οθόνη  $10 \times 10 \text{cm}$  τότε η μεγέθυνση είναι 10000 φορές.

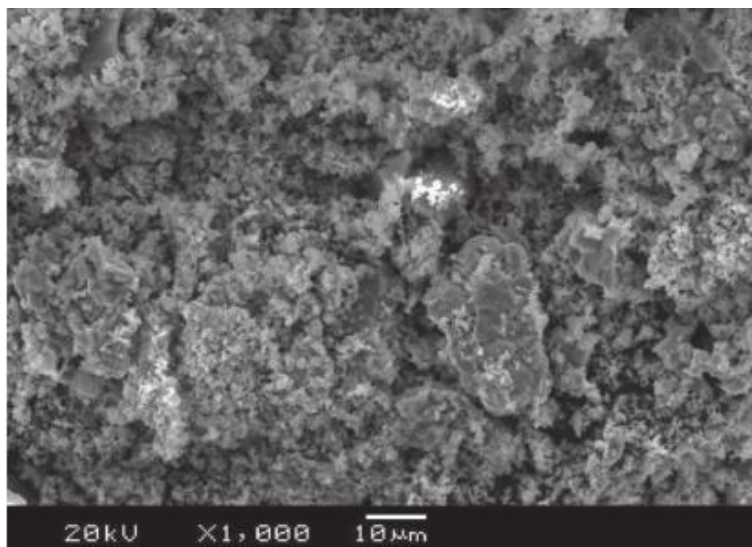
#### 6.4.2 Αρχές Λειτουργίας του SEM

Οι βασικές αρχές λειτουργίας του SEM είναι ίδιες με τις αντίστοιχες του TEM σε ότι αφορά στη χρήση δέσμης ηλεκτρονίων. Οι δύο τεχνικές όμως παρουσιάζουν αρκετές διαφορές. Το πρώτο βασικό οπτικό στοιχείο, που περιλαμβάνει την πηγή των ηλεκτρονίων και το σύστημα των συμπυκνωτών φακών είναι αντίστοιχο. Βέβαια, στο TEM η ηλεκτρονική δέσμη επιταχύνεται από διαφορά δυναμικού 100 kV μέχρι 400 kV, ενώ στο SEM η αντίστοιχη διαφορά δυναμικού κυμαίνεται από 2 kV μέχρι 50 kV. Επιπλέον, ενώ στο TEM το δείγμα που παρατηρείται πρέπει να είναι πολύ λεπτό στο SEM, το πάχος του δείγματος δεν αποτελεί κρίσιμη παράμετρο, επειδή εκείνο που μελετάται είναι η επιφάνεια του παρατηρούμενου δείγματος με λήψη των δευτερευόντων επιφανειακών και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων. Τέλος, η βασική διαφορά των δύο τεχνικών συνίσταται στον τρόπο σχηματισμού της εικόνας. Η εικόνα στο SEM σχηματίζεται χωρίς τη χρήση μεγεθυντικών φακών, γεγονός που παρουσιάζει δύο πλεονεκτήματα και ένα μειονέκτημα. Το πρώτο πλεονέκτημα είναι ότι αποφεύγονται τα σφάλματα των φακών. Το δεύτερο πλεονέκτημα είναι ότι η εικόνα σχηματίζεται από ηλεκτρικό σήμα και κατά συνέπεια μπορεί να ενισχυθεί ηλεκτρονικά και γενικά να υποστεί οποιαδήποτε ηλεκτρονική επεξεργασία. Το μειονέκτημα που παρουσιάζει η εικόνα είναι η μικρή διακριτική ικανότητα που περιορίζεται από την αδυναμία σχηματισμού δέσμης πολύ μικρής διαμέτρου.

Τα ηλεκτρόνια της δέσμης σκεδάζονται μέσα στο δείγμα σε ένα όγκο που ονομάζεται όγκος αλληλεπίδρασης και που φαίνεται στην Εικόνα 32. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια επειδή έχουν μικρή ενέργεια απορροφώνται εύκολα και άρα προέρχονται μόνο από ένα στρώμα πολύ κοντά στην επιφάνεια. Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια λόγω της μεγαλύτερης ενέργειάς τους προέρχονται από μεγαλύτερο όγκο και τέλος οι ακτίνες Χ λόγω της μικρής τους απορρόφησης από ακόμα μεγαλύτερο όγκο. Λόγω του μικρού πάχους από το οποίο προέρχονται τα δευτερογενή ηλεκτρόνια όταν η δέσμη των ηλεκτρονίων σχηματίζει μικρή γωνία με την επιφάνεια του δείγματος τα παραγόμενα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι περισσότερα από την περίπτωση μεγάλης γωνίας. Κατά συνέπεια η εικόνα που παίρνουμε από τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι μία εικόνα που παρουσιάζει το ανάγλυφο της επιφάνειας του δείγματος. Οι φωτεινές περιοχές αντιστοιχούν σε προεξοχές ενώ οι σκοτεινές σε εσοχές της επιφάνειας. Μια χαρακτηριστική εικόνα από SEM είναι η Εικόνα 33.



Εικόνα 32: Όγκος αλληλεπίδρασης και περιοχές από τις οποίες ανιχνεύονται δευτερογενή, οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια και ακτίνες Χ



Εικόνα 33: Εικόνα SEM νανοσωματιδίων ζιρκονίας κατασκευασμένης με τη μέθοδο sol-gel.



## 6.5 Μέτρηση πορώδους και πυκνότητας

Το πορώδες ( $\Pi$ ) εκφράζει το ποσοστό των διάκενων που περιέχει ένα υλικό, δηλαδή των κενών χώρων, εκφραζόμενο ως ποσοστό του συνολικού του όγκου ( $V_s$ ). Έτσι έχουμε την εξίσωση:

$$\Pi = V_p / V_s ()$$

Όταν το  $V_p$  αναφέρεται στο σύνολο των πόρων, δηλαδή και στους ανοιχτούς και στους κλειστούς πόρους, τότε το πορώδες ονομάζεται απόλυτο ή ολικό.

### *Κλειστό πορώδες*

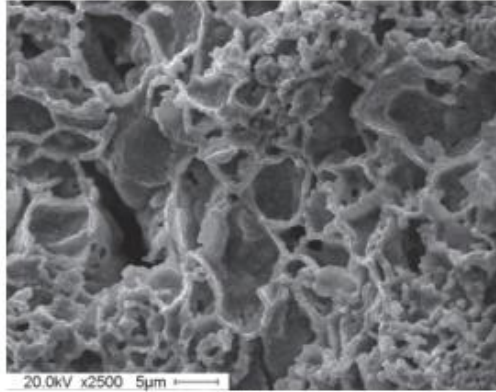
Κλειστό πορώδες είναι ο λόγος του όγκου των κλειστών πόρων (περιβάλλονται από στερεή μάζα του υλικού και δεν μπορεί να εισχωρήσει ένα ρευστό) προς το σύνολο του όγκου του πορώδους μέσου.

### *Ανοιχτό πορώδες*

Το ανοιχτό πορώδες είναι ο λόγος του όγκου των ανοιχτών πόρων προς το σύνολο του όγκου του πορώδους μέσου και αποτελεί το κλάσμα του όγκου του υλικού στο οποίο είναι δυνατό να έχουμε εσωτερικά ροή. Το ανοιχτό πορώδες των υλικών προσδιορίζεται με διάφορες τεχνικές οι οποίες βασίζονται στην πλήρωση των πόρων με υγρά όπως νερό, υδράργυρος κ.ά. Μία εκτίμηση του ανοικτού πορώδους μπορεί να γίνει μετρώντας την υδατοαπορροφητικότητα του δείγματος, δηλαδή, το βάρος του νερού που απορροφάτε στην επιφάνεια του δείγματος ή με τη μέθοδο του Αρχιμήδη.

### 6.5.1 Μέθοδος του Αρχιμήδη

Η μέθοδος του Αρχιμήδη αποτελεί μια μέθοδο για την μέτρηση του ανοικτού πορώδους και κατά αυτή τη διαδικασία τα δοκίμια προς μέτρηση ζυγίζονται και στην συνέχεια εμβαπτίζονται σε δοχείο με νερό το οποίο θερμαίνεται μέχρι βρασμού. Μετά από το βρασμό τα δοκίμια εξάγονται από το νερό, ψύχονται, σκουπίζονται έτσι ώστε να απομακρυνθεί το νερό από την επιφάνεια τους και ζυγίζονται ξανά. Η αύξηση του βάρους οφείλεται στο νερό που έχει διεισδύσει στους ανοικτούς πόρους του υλικού. Η ποσοστιαία αύξηση του βάρους, χωρίς να είναι ακριβώς η τιμή του ανοικτού πορώδους, αποτελεί ένα μέτρο εκτίμησης του.



Εικόνα 34: Εικόνα SEM κεραμικής ζιρκονίας ( $ZrO_2$ ) σταθεροποιημένης με ύττρια ( $Y_2O_3$ ) με πορώδες περίπου 40%

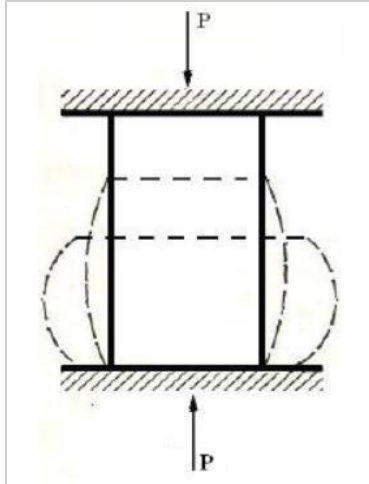
## 6.6 Πείραμα Αντοχής στη Θλίψη

Όπως αναφέραμε η αντοχή σε εφελκυσμό στα κεραμικά είναι μικρή με αποτέλεσμα να μην γίνονται συνήθως μετρήσεις για τον προσδιορισμό του. Απαραίτητος, όμως, στα υλικά αυτά είναι ο προσδιορισμός της αντοχής σε θλίψη αλλά και σε κάμψη.

Θλίψη ονομάζεται η εντατική κατάσταση κατά την οποία σε ένα σώμα ασκούνται δυνάμεις αντίθετης φοράς που τείνουν να το συμπιέσουν. Η θλίψη είναι μία από τις δύο μονοαξονικές εντατικές καταστάσεις ενός παραμορφώσιμου στερεού σώματος. Η άλλη μονοαξονική εντατική κατάσταση είναι ο εφελκυσμός.

Το πείραμα της μονοαξονικής θλίψεως (compression test) αποτελεί μια δοκιμή κατά την οποία το δοκίμιο φορτίζεται υπό την επίδραση δυο δυνάμεων, ίσου μέτρου, ίδιας διεύθυνσεως, αντίθετης όμως φοράς, τέτοιας ώστε να προκαλείται συμπίεση του υλικού. Μια σχηματική αναπαράσταση αυτού του πειράματος φαίνεται και στην Εικόνα 35.

Όπως και σε κάθε περίπτωση αξονικής καταπόνησης ενός υλικού, όταν η επιβαλλόμενη τάση είναι μικρότερη από την τάση ελαστικότητας (young stress) που αντιστοιχεί στο όριο ελαστικότητας του υλικού, το υλικό παραμορφώνεται ελαστικά, υπό θερμοκρασίες περιβάλλοντος.



Εικόνα 35: Σχηματική αναπαράσταση πειράματος μονοαξονικής θλίψης

### 6.6.1 Μηχανή Κόπωσης

Η αντοχή σε θλίψη συνήθως μετρείται με τη χρήση μηχανής κόπωσης, τοποθετώντας ένα κυλινδρικό δείγμα δοκιμής μεταξύ δύο παράλληλων πλακών της μηχανής όπου του ασκούν δύναμη. Η μηχανή κόπωσης προσφέρει την δυνατότητα για πλήρη χαρακτηρισμό υλικών υπό συνθήκες κόπωσης και για μελέτες μηχανικής θραύσεων, τόσο υπό στατικές όσο και υπό δυναμικές συνθήκες καταπόνησης. Το αποτέλεσμα της μέτρησης είναι ένα διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης που αναδεικνύει το όριο θραύσης του δείγματος. Στην Εικόνα 36 βλέπουμε την μηχανή κόπωσης που χρησιμοποιήσαμε.



Εικόνα 36: Μηχανή κόπωσης

## 7. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

Σκοπός της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας είναι η παρασκευή κατάλληλων υλικών για εκτύπωση με βάση τη ζirkονία για μελλοντικές εφόρμαγες στην οδοντιατρική. Με βάση αυτό η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

- Παραγωγή νανοσκόνης ζirkονίας με δύο διαφορετικές μεθόδους και χαρακτηρισμός τους
- Παραγωγή αιωρημάτων και παστών με την παραγόμενη ζirkονία και την προσθήκη μονομερούς, συνδέτη και διασπορέα. Σε αυτό το στάδιο έγιναν πολλές δοκιμές με διαφορετική ποσότητα πρόσθετων και διαφορετικούς συνδυασμούς αυτών.
- Μέτρηση του ιξώδους των αιωρημάτων και μελέτη της σταθερότητάς τους συναρτήσει του χρόνου
- Επιλογή των κατάλληλων αιωρημάτων και παστών και εκτύπωσή τους με δύο διαφορετικές μεθόδους εκτύπωσης
- Έψηση και πυρ συσσωμάτωση των εκτυπωμένων δοκιμίων

### 7.1 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΖΙΡΚΟΝΙΑΣ

Το πρώτο στάδιο της πειραματικής διαδικασίας είναι η παρασκευή τετραγωνικής νανοκρυσταλλικής ζirkονίας σταθεροποιημένης με 3% mol ύττρια (3Y-TZP). Για το σκοπό αυτό μελετήσαμε δύο διαφορετικές μεθόδους παρασκευής με διαφορετικό πρόδρομο ζirkονίου στην κάθε μία. Οι τεχνικές αυτές παρουσιάζονται στον Πίνακα 5 και ήταν οι εξής:

- Συγκαταβύθιση (co-precipitation technique) παρουσία νιτρικών αλάτων και
- Μέθοδος sol-gel παρουσία του οργανικού Zirconium (IV) propoxide

Πίνακας 5: Τεχνικές παραγωγής ζirkονίας

Διεργασία/Κωδικός	Πρόδρομο Ζirkονίου	Μέσο εξουδετέρωσης/καταλύτης
Καταβύθιση(ZrO <sub>2</sub> 3Y-N)	Νιτρικό πρόδρομο ζirkονίας	Διάλυμα αμμωνίας 25%
Sol-Gel (ZrO <sub>2</sub> 3Y-O)	Οργανικό πρόδρομο ζirkονίας	Διάλυμα αμμωνίας 25%

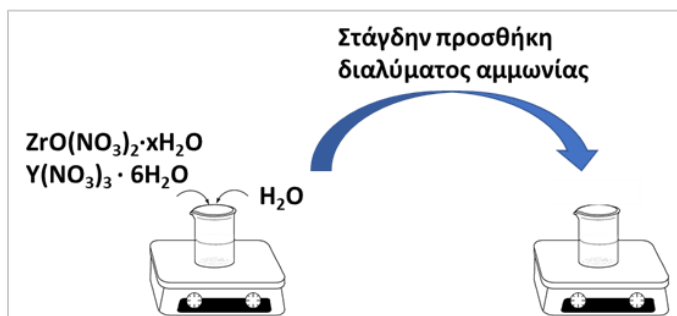
#### 7.1.1 Παραγωγή νανοσωματιδίων ζirkονίας με νιτρικά πρόδρομα (ZrO<sub>2</sub>3Y-N)

##### Πρόδρομα υλικά:

- Νιτρικό ζirkόνιο: Zr (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Thermo Fisher Scientific)
- Απιονισμένο Νερό
- Έξαενυδρο νιτρικό ύττριο: Yttrium (III) nitrate hexahydrate, 99.9% Crystalline Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (AlfaAesar)
- Διάλυμα αμμωνίας 25% (Carlo Erba)

Για την παραγωγή ζirkονίας με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία:

- Ανάδευση νιτρικών αλάτων ζirkονίας [ $Zr(NO_3)_2$ ] και ύττριας [ $Y(NO_3)_3$ ] με μοριακή αναλογία 0.97:0.03 σε απιονισμένο νερό με μαγνητικό αναδευτήρα για 1 ώρα.
- Προσθήκη στάγδην διαλύματος αμμωνίας 25% ( $NH_3$ ) μέχρι το pH να φτάσει περίπου στο 10.5. Στη συνέχεια αφήνουμε το αιώρημα για ανάδευση για 24 ώρες.
- Για να απομακρυνθεί το νερό και η αμμωνία και να πάρουμε το ίζημα χωρίζουμε το υλικό το τοποθετούμε σε φάλκον και κάνουμε φυγοκέντριση σε 3 κύκλους των 15 λεπτών (11000 rpm) ενώ ακολουθούν 3 διαδοχικές εκπλύσεις με απιονισμένο νερό
- Έπειτα ακολουθεί ξήρανση στο πυριαντήριο στους 110 °C για 12 ώρες και στη συνέχεια έψηση στο φούρνο στους 500 °C για 4 ώρες με ρυθμό αύξησης 10° C/min.
- Ακολούθησε λειοτριβήση της σκόνης σε high energy ball milling σε 300 rpm για 30 λεπτά για το σπάσιμο των συσσωματωμάτων



Εικόνα 37: Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας καταβύθισης

Στην Εικόνα 38 βλέπουμε τη διαδικασία της συγκαταβύθισης. Συγκεκριμένα παρατηρούμε την ανάδευση νιτρικών αλάτων ζirkονίας και ύττριας σε απιονισμένο νερό, δηλαδή τη διάλυση των πρόδρομων αντιδραστηρίων μέσα σε διαλύτη. Βλέπουμε τη διαδικασία πριν και μετά την πρόσθεση αμμωνίας που χρησιμοποιείται ως μέσο εξουδετέρωσης και αλλάζει το pH του διαλύματος ώστε να σχηματιστούν αδιάλυτες ενώσεις.



Εικόνα 38: Ανάδευση νιτρικών αλάτων ζιρκονίας  $[Zr(NO_3)_2]$  και ύττριας  $[Y(NO_3)_3]$  σε απιονισμένο νερό με μαγνητικό αναδευτήρα πριν και μετά την προσθήκη αμμωνίας ( $NH_3$ )

Φαίνεται ότι με την αύξηση της αμμωνίας το διάλυμα γίνεται πιο πηκτό, άσπρο και λιγότερο διάφανο (δεξιά εικόνα).

### 7.1.2 Παραγωγή νανοσωματιδίων ζιρκονίας από οργανικό ζιρκόνιο ( $ZrO_2 \cdot 3Y \cdot O$ )

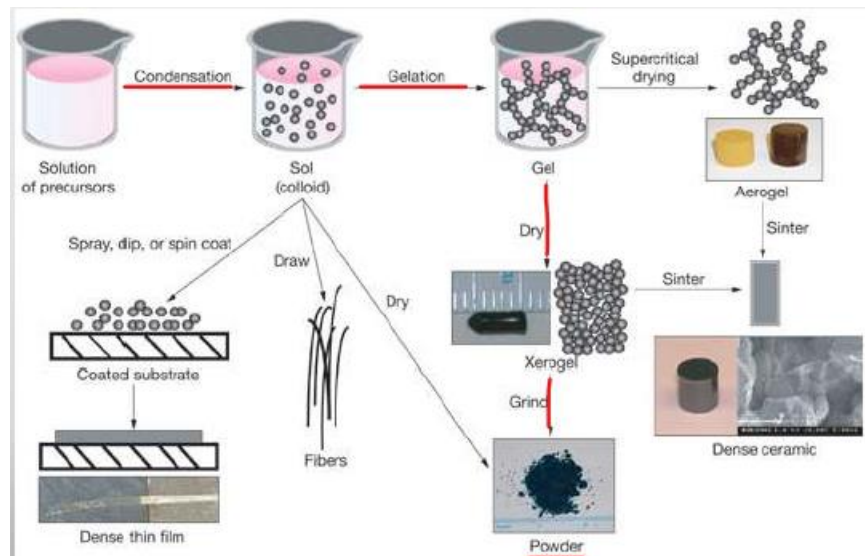
#### Πρόδρομα υλικά:

- Πρόδρομο Οργανικού ζιρκονίου: Zirconium (IV) propoxide  $Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$  (70 wt % in 1-propanol, AcroSeal)
- Προπανόλη: (2-Propanol  $(CH_3)_2CHOH$ , Emsure)
- Έξαενυδρο νιτρικό ύτριο: Yttrium (III) nitrate hexahydrate (99.9% Crystalline  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , AlfaAesar)
- Διάλυμα αμμωνίας 25% (Carlo Erba)

Για την παραγωγή ζιρκονίας με τη μέθοδο sol-gel ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία:

- Ανάδευση προπανόλης ( $C_3H_8O$ ) και νιτρικού ύτρίου με μαγνητικό αναδευτήρα έως ότου διαλυθεί πλήρως το πρόδρομο της ύττριας
- Προσθήκη στο παραπάνω διάλυμα οργανικού πρόδρομου ζιρκονίου (TPOZ) με την ανάδευση να συνεχίζεται σε 1000 περίπου στροφές. Η κατά μοί αναλογία  $ZrO_2:Y_2O$  είναι σταθερή και ίση με 0.97:0.03
- Προσθήκη στάγδην της αμμωνίας μέχρι το pH να φτάσει περίπου στο 10.5. Στη συνέχεια αφήνουμε το gel για ανάδευση για 1 ώρα

- Ακολουθεί ξήρανση στο πυριαντήριο στους 110 °C για 12 ώρες και στη συνέχεια ψήσιμο στο φούρνο στους 500 °C για 4 ώρες με ρυθμό αύξησης θερμοκρασίας 10° C/min.



Εικόνα 39: Μέθοδος sol-gel για την παραγωγή νανοσκόνης ζirkονίας. Η κόκκινη γραμμή δείχνει τη διαδικασία που ακολουθήσαμε

Στην Εικόνα 40 βλέπουμε την ανάδευση της οργανικής ζirkονίας και της ύττριας σε προπανόλη με μαγνητικό αναδευτήρα πριν και μετά την προσθήκη της αμμωνίας.



Εικόνα 40: Ανάδευση προπανόλης ( $C_3H_8O$ ), ύττριας [ $Y(NO_3)_3$ ] και οργανικού πρόδρομου ζirkονίου με μαγνητικό αναδευτήρα πριν και μετά την προσθήκη αμμωνίας ( $NH_3$ )

Απ' τις δύο φωτογραφίες στην Εικόνα 40 παρατηρούμε τη σταδιακή αλλαγή στο χρώμα και την πυκνότητα του αιωρήματος. Στην αρχή το χρώμα του είναι κιτρινωπό και πιο διάφανο ενώ με την προσθήκη αμμωνίας γίνεται πυκνό και λευκό. Αυτό συμβαίνει διότι με την σταδιακή αύξηση του pH, πραγματοποιείται μια σειρά αντιδράσεων με αποτέλεσμα τον σχηματισμό γέλης στο αιώρημα.

Και οι δύο παραπάνω μέθοδοι πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και το pH του αιωρήματος μετρήθηκε με τη χρήση πεχαμετρικού χαρτιού. Επίσης και απ' τις δύο μεθόδους και έπειτα από την έψησή τους, πήραμε λευκή σκόνη ζirkονίας την οποία χρησιμοποιήσαμε για την παρασκευή των τελικών αιωρημάτων και παστών. Η διαδικασία για την παραγωγή της  $ZrO_2 \cdot 3Y_2O_3$  αποδείχτηκε λιγότερο χρονοβόρα γιατί δε χρειάστηκε φυγοκέντρηση. Στην εικόνα 40 το χρώμα φαίνεται πιο κίτρινο σε σχέση με την Εικόνα 38 λόγω της χρήσης οργανικών προδρόμων της ζirkονίας.

## 7.2 Χαρακτηρισμός των κόνεων ζirkονίας

Μετά την παραγωγή της σκόνης με τις τεχνικές που αναφέραμε ακολούθησε ο χαρακτηρισμός τους με περίθλαση ακτίνων-X (XRD) και ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης ηλεκτρονίων (TEM). Εκτός απ' τις σκόνες  $ZrO_2 \cdot 3Y_2O_3$  και  $ZrO_2 \cdot 3Y_2O_3$  έγινε χαρακτηρισμός και για εμπορική ζirkονία (Z3Y-C800 της εταιρείας X-Jet) με σκοπό τη σύγκριση αυτών. Η εμπορική ζirkονία ήταν σε μορφή αιωρήματος οπότε η σκόνη ανακτήθηκε μέσω φυγοκέντρησης, έκπλυσης με αιθανόλη και ξήρανσης με τη μέθοδο του freeze drying.

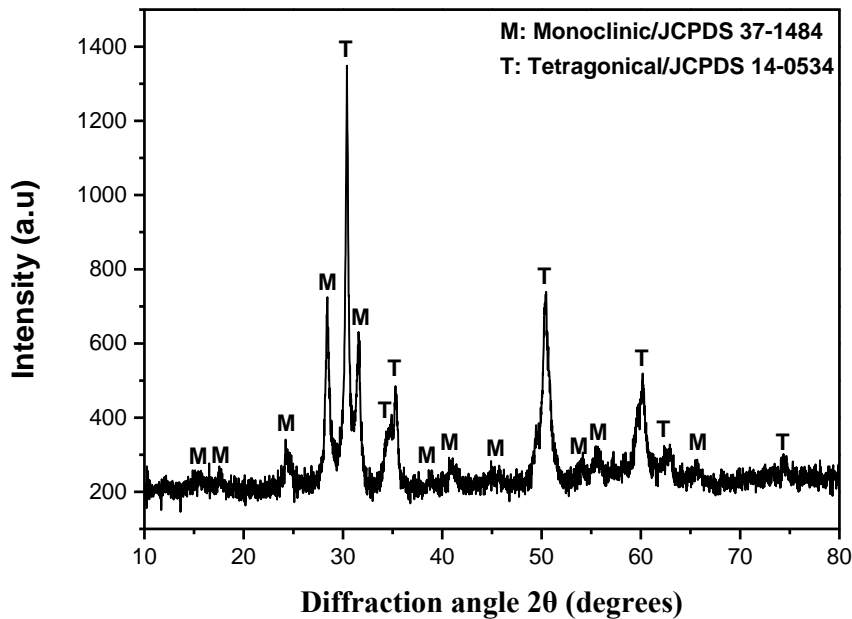
### 7.2.1 Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)

Η μέθοδος της περίθλασης ακτίνων X έγινε για τον προσδιορισμό των φάσεων της ζirkονίας καθώς όπως είπαμε μας ενδιαφέρει να προσδιορίσουμε αν υπερισχύει η τετραγωνική φάση έναντι της μονοκλινούς για λόγους ενίσχυσης των αντοχών του υλικού μας.

#### 7.2.1.1 XRD Εμπορικής Ζirkονίας (Z3Y-C800)

Στην Εικόνα 41 παρουσιάζεται το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X του δείγματος Z3Y-C800.



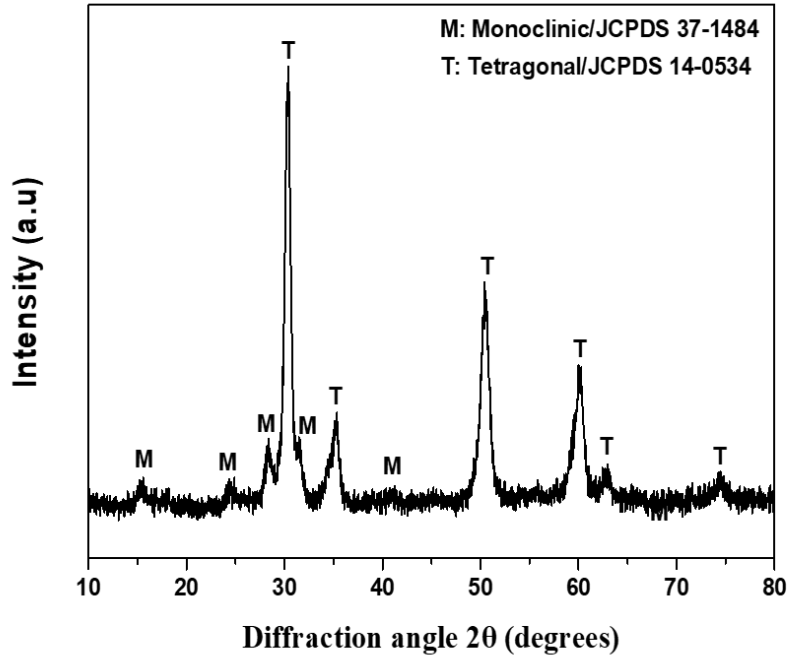


Εικόνα 41: Περιθλασίγραμμα ακτίνων-Χ δείγματος ζirkονίας (Z3Y-C800). Οι κορυφές με το γράμμα T αντιστοιχούν στην τετραγωνική φάση ενώ οι κορυφές με το γράμμα M στη μονοκλινή φάση

Όπως φαίνεται και από το διάγραμμα της Εικόνας 41 το υλικό αποτελείται από δύο κύριες φάσεις, τη μονοκλινή και την τετραγωνική αλλά υπερσχύει η τετραγωνική με κύρια κορυφή περίθλασης τις 30°. Οι επόμενες εμφανείς κορυφές της τετραγωνικής φάσης είναι στις 50° και 60°.

#### 7.2.1.2 XRD Ζirkονίας ZrO<sub>2</sub>3Y-O

Στην παρακάτω διάγραμμα της Εικόνας 42 έχουμε το φάσμα περίθλασης ακτίνων X του δείγματος ZrO<sub>2</sub>3Y-O, δηλαδή της ζirkονίας που παρασκευάστηκε στο εργαστήριο και προέκυψε έπειτα από έψηση στους 500°C.

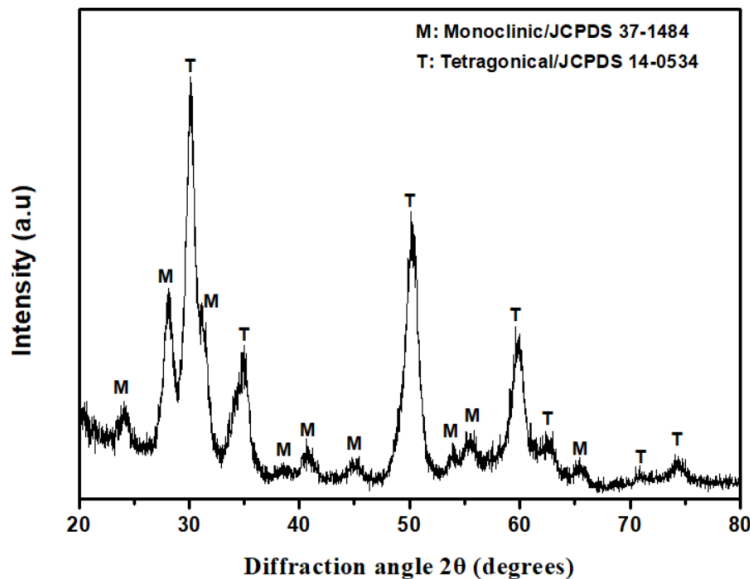


Εικόνα 42: Περιθλασίγραμμα ακτίνων-Χ δείγματος ζιρκονίας ( $ZrO_2-3Y-O$ ). Οι κορυφές με το γράμμα T αντιστοιχούν στην τετραγωνική φάση ενώ οι κορυφές με το γράμμα M στη μονοκλινή φάση

Στο διάγραμμα της Εικόνας 42 παρατηρούμε και τις δύο φάσεις της ζιρκονίας δηλαδή τη μονοκλινή και την τετραγωνική. Φαίνεται να επικρατεί η τετραγωνική φάση και οι κορυφές της μονοκλινούς δεν είναι τόσο έντονες όσο στο δείγμα Z3Y-C800. Η κύρια κορυφή περίθλασης είναι επίσης στις  $30^\circ$  και οι επόμενες εμφανείς κορυφές της τετραγωνικής φάσης είναι στις  $50^\circ$  και  $60^\circ$ .

### 7.2.1.3 XRD Ζιρκονίας $ZrO_2-3Y-N$

Στην Εικόνα 43 έχουμε το διάγραμμα περίθλασης απ' τη σκόνη του δείγματος  $ZrO_2-3Y-N$ .



Εικόνα 43: Περιθλασίγραμμα ακτίνων-Χ δείγματος ζirkονίας (ZrO<sub>2</sub>3Y-N). Οι κορυφές με το γράμμα T αντιστοιχούν στην τετραγωνική φάση ενώ οι κορυφές με το γράμμα M στη μονοκλινή φάση

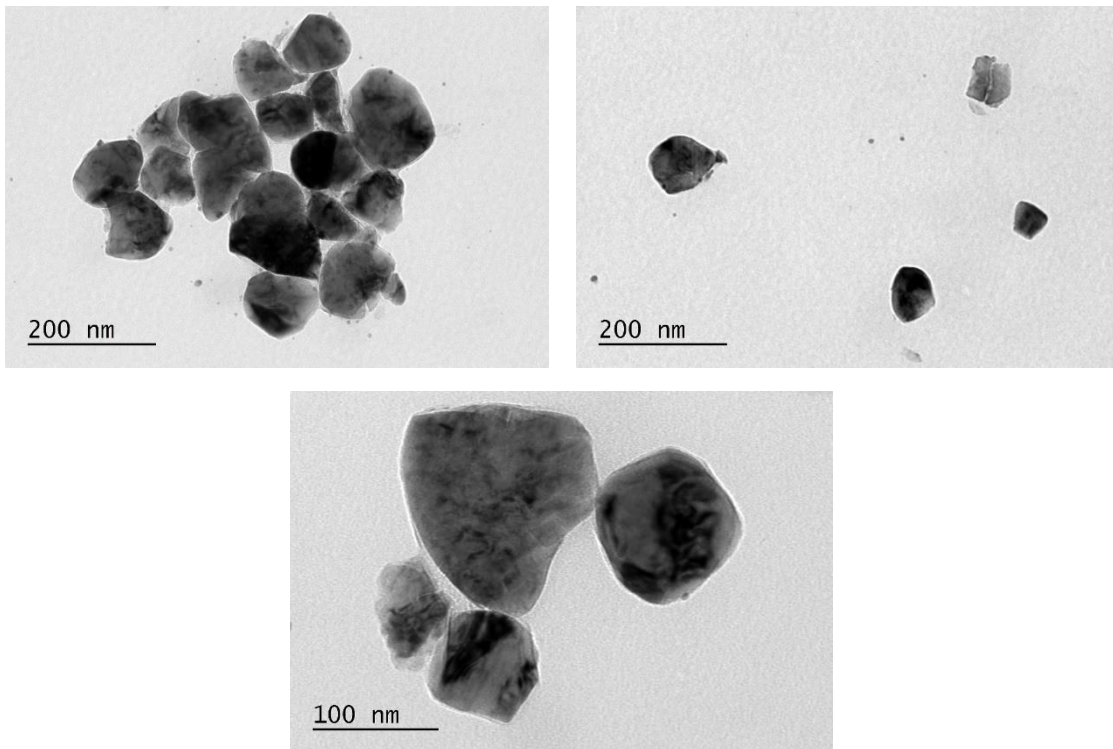
Στο διάγραμμα της Εικόνας 43 παρατηρούμε και πάλι τις δύο φάσεις της ζirkονίας δηλαδή τη μονοκλινή και την τετραγωνική. Φαίνεται επίσης να επικρατεί η τετραγωνική φάση όμως εδώ και πάλι οι κορυφές της μονοκλινούς φαίνονται πιο έντονα όπως στο δείγμα Z3Y-C800. Οι βασικές κορυφές περίθλασης της τετραγωνικής και της μονοκλινούς είναι στις ίδιες γωνίες ανάκλασης αλλά εδώ παρατηρούμε μια διαπλάτυνση των κορυφών σε σχέση με τα δύο προηγούμενα δείγματα. Αυτή η διαπλάτυνση των κορυφών συμβαίνει συνήθως λόγω πολύ μικρού μεγέθους κρυσταλλιτών και μικροπαραμορφώσεων. Για να βρούμε όμως τη διαπλάτυνση κορυφών που εξαρτάται μόνο απ' το δείγμα χρειάζεται να γίνει αφαίρεση της επίδρασης του οργάνου κάτι που δεν αφορά στην παρούσα εργασία. Όμως μπορούμε να πούμε ότι το δείγμα ZrO<sub>2</sub>3Y-O σε σύγκριση με το δείγμα ZrO<sub>2</sub>3Y-N φαίνεται να έχει καλύτερα χαρακτηριστικά όσον αφορά στην περιεκτικότητα στην τετραγωνική φάση.

### 7.2.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης (TEM)

Η μελέτη με TEM έγινε με σκοπό τον χαρακτηρισμό της μικροδομής και της μελέτης του μεγέθους των σωματιδίων. Σκοπός μας είναι οι σκόρες ζirkονίας που παρασκευάσαμε να είναι στην νανοκλίμακα καθώς επίσης να έχουν κρυσταλλική μορφή. Και σε αυτή την περίπτωση μελετήθηκε η σκόνη απ' το αιώρημα της εμπορικής ζirkονίας για λόγους σύγκρισης.

### 7.2.2.1 TEM Εμπορικής Ζιρκονίας (Z3Y-C800)

Στην Εικόνα 44 έχουμε τρεις φωτογραφίες απ' το TEM του δείγματος Z3Y-C800. Βλέπουμε την μεγεθυμένη απεικόνιση των σωματιδίων και μπορούμε να παρατηρήσουμε το σχήμα και το μέγεθός τους.

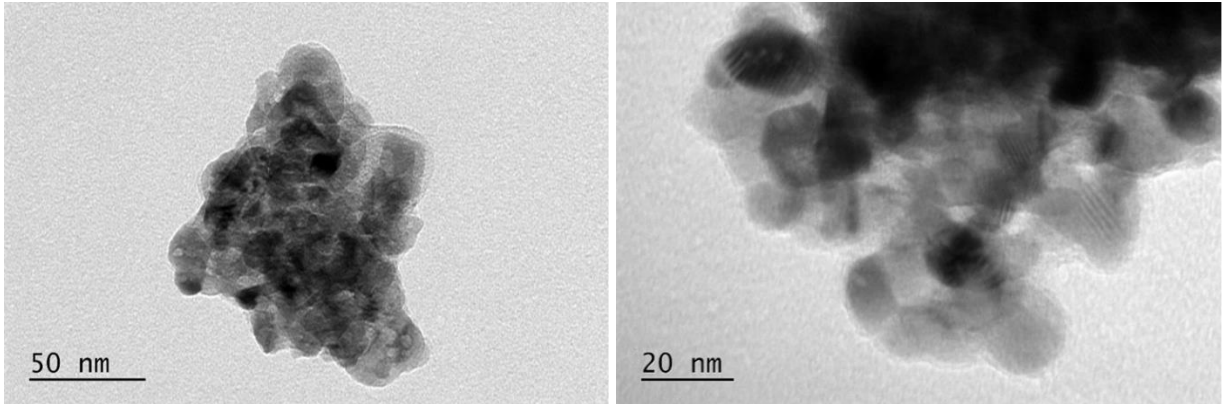


Εικόνα 44: Εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης διερχόμενης δέσμης (TEM) δείγματος Z3Y-C800.

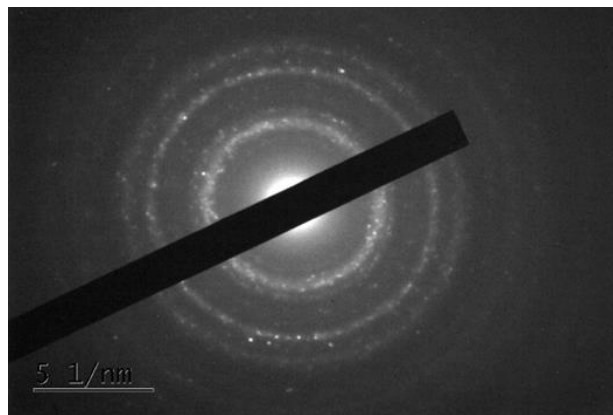
Όπως φαίνεται και από τις εικόνες το μέσο μέγεθος των σωματιδίων ζιρκονίας είναι τα 150nm ενώ παρουσιάζουν ακανόνιστο σχήμα. Στο εξεταζόμενο δείγμα φαίνεται να υπάρχουν και σωματίδια μικρότερου μεγέθους, της τάξης των 20nm, σχεδόν σφαιρικού σχήματος.

### 7.2.2.2 TEM Ζιρκονίας $ZrO_2$ 3Y-O

Στις Εικόνες 45 και 46 έχουμε φωτογραφίες απ' το TEM του δείγματος  $ZrO_2$ 3Y-O, δηλαδή της ζιρκονίας που παρασκευάστηκε από οργανικά πρόδρομα. Σε αυτό το δείγμα μελετήσαμε και τους δακτυλίους περίθλασης (Εικόνα 46) για να δούμε αν το υλικό μας είναι κρυσταλλικό.



Εικόνα 45: Εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης διερχόμενης δέσμης (TEM) ζιρκονίας  $ZrO_2 \cdot 3Y-O$ .



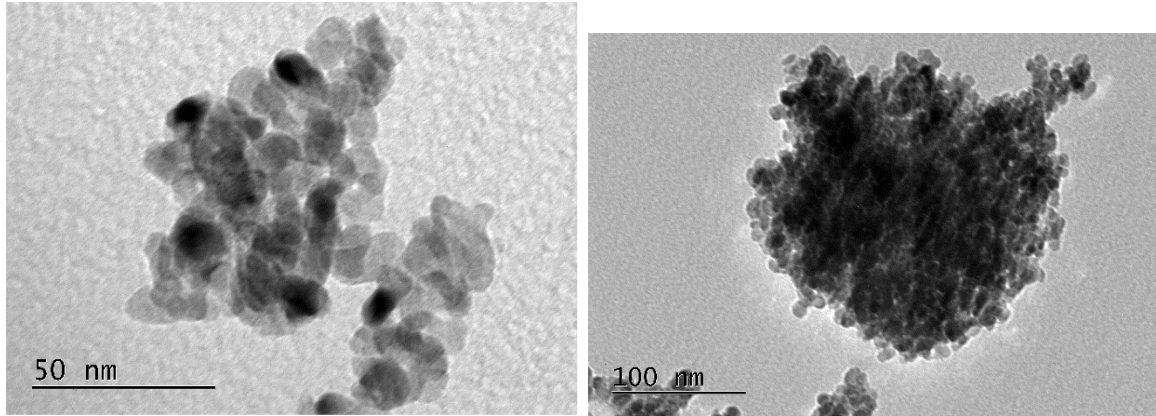
Εικόνα 46: Ανάλυση SAED ζιρκονίας  $ZrO_2 \cdot 3Y-O$

Στην Εικόνα 45 παρατηρούμε ότι η σκόνη μας αποτελείται από ομοιόμορφους και ομοιογενείς σε μέγεθος κρυστάλλους με μέσο μέγεθος περίπου τα 10nm. Επίσης φαίνεται να υπάρχουν και συσσωματώματα της τάξης των 100nm. Επίσης απ' τη δεξιά φωτογραφία της Εικόνας 45 βλέπουμε ότι το δείγμα παρουσιάζει κρυσταλλική δομή καθώς μπορούμε να παρατηρήσουμε σε κάποια σημεία τις παράλληλες γραμμές των κρυσταλλικών επιπέδων. Απ' την Εικόνα 46 παρατηρώντας τους δακτυλίους, που εμφανίζονται κατά την ανάλυση SAED (Selected Area Diffraction), επιβεβαιώνεται ότι η σκόνη μας είναι νανοκρυσταλλική.

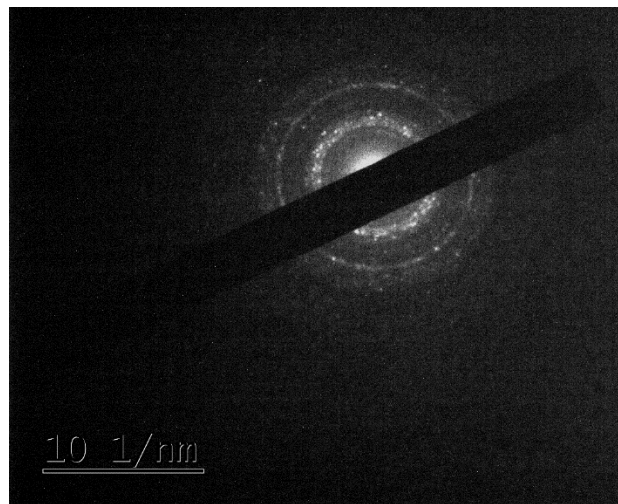
Βλέπουμε λοιπόν ότι το υλικό μας είναι κρυσταλλική σκόνη στην κλίμακα των νανομέτρων που ήταν και το ζητούμενο.

### 7.2.2.3 TEM Ζιρκονίας $ZrO_2 \cdot 3Y-N$

Στις Εικόνες 47 και 48 έχουμε φωτογραφίες απ' το TEM απ' το TEM του δείγματος  $ZrO_2 \cdot 3Y-N$ , της ζιρκονίας που παρασκευάστηκε από νιτρικά πρόδρομα. Και εδώ (Εικόνα 48) έχουμε και τους δακτυλίους περίθλασης για τη μελέτη της κρυσταλλικότητας.



Εικόνα 47: Εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης διερχόμενης δέσμης (TEM) ζιρκονίας  $ZrO_23Y-N$



Εικόνα 48: Ανάλυση SAED ζιρκονίας  $ZrO_23Y-N$

Απ' την Εικόνα 47 παρατηρούμε ότι το μέσο μέγεθος των κόκκων είναι κι εδώ περίπου τα 10nm. Επίσης φαίνεται να υπάρχουν μεγάλα συσσωματώματα στο υλικό μας (Εικόνα 47 – δεξιά φωτογραφία). Από την Εικόνα 47 δεν είναι εμφανή τα κρυσταλλικά επίπεδα. Απ' την Εικόνα 48 παρατηρώντας τους δακτυλίους, που σχηματίζονται κατά την ανάλυση SAED, επιβεβαιώνεται ότι η σκόνη μας είναι νανοκρυσταλλική.

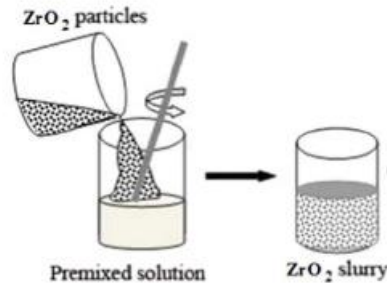
### 7.3 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΙΩΡΗΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΠΑΣΤΩΝ

Μετά την παραγωγή της σκόνης ζιρκονίας ακολουθεί η παρασκευή αιωρημάτων με βάση τις κόνεις  $ZrO_23Y-N$  και  $ZrO_23Y-O$ .

Για την παραγωγή αιωρημάτων χρησιμοποιήσαμε ποικιλία υλικών ως πρώτες ύλες, ώστε κάθε αιώρημα να αποτελείται από τη στερεή σκόνη ζιρκονίας, ένα μονομερές, ένα διασπορέα και ένα συνδέτη. Όλα αναμίχθηκαν σε απιονισμένο νερό ως μέσο διασποράς. Παράχθηκαν αιωρήματα με διαφορετική

ποσοστιαία περιεκτικότητα στερεών. Ο συνδέτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν σε όλες τις περιπτώσεις ο ίδιος (N-N' Methylenebis Acrylamide).

Στην Εικόνα 49 έχουμε μια απλή σχηματική αναπαράσταση παραγωγής αιωρήματος ζιρκονίας.



Εικόνα 49: Σχηματική αναπαράσταση παραγωγής αιωρήματος

#### Υγρή Ένσφαιρη Λειοτριβήση - Wet Ball milling

Για τα αιωρήματα ως τρόπος ανάμειξης των υλικών επιλέχθηκε η υγρή ένσφαιρη λειοτριβήση (ball milling). Για την παρασκευή ναοκεραμικού με υψηλή πυκνότητα, κρίνεται απαραίτητο η παραχθείσα σκόνη, να υποβληθεί σε κάποια μηχανική κατεργασία ελάττωσης μεγέθους συσσωματωμάτων. Για το σκοπό αυτό επιλέχθηκε η υγρή ένσφαιρη λειοτριβήση, ώστε να μειωθεί ο βαθμός συσσωμάτωσης και ταυτόχρονα να βελτιωθούν οι ρεολογικές της ιδιότητες.

#### Ιξώδες

Στη συνέχεια μετρήθηκε το ιξώδες τους με το ιξωδόμετρο της Εικόνας 50 και τέλος παρέμειναν σε σταθερή θέση αρκετές μέρες ώστε να παρατηρήσουμε το ποσοστό καθίζησης.



Εικόνα 50: Περιστρεφόμενο ιξωδόμετρο τύπου Brookfield του εργαστηρίου κατά τη διάρκεια μέτρησης

Το αυξημένο ποσοστό στερεών κάποιες φορές οδήγησε στη δημιουργία λευκής πάστας. Δηλαδή μιας πιο παχύρρευστης ουσίας απ' το αιώρημα, που σε κάποιες περιπτώσεις δεν ήταν δυνατή η μέτρηση του ιξώδους. Οι πάστες δημιουργήθηκαν γιατί όπως θα δούμε και παρακάτω είχαν καλύτερη συμπεριφορά στους διαθέσιμους 3-d εκτυπωτές.

### 7.3.1 Εμπορικό αιώρημα ζirkονίας (Z3Y-C800)

Το ιξώδες του (Z3Y-C800) μετρήθηκε στην αρχή της διαδικασίας ώστε να έχουμε ένα μέτρο σύγκρισης. Βρέθηκε να είναι 17cP σε θερμοκρασία 30°C. Επίσης, όπως βλέπουμε και στην Εικόνα 51 τοποθετήσαμε 20 ml αιωρήματος σε φάλκον ώστε να παρατήσουμε τη σταθερότητά του μετά από μέρες.





Εικόνα 51: Αιώρημα ζιρκονίας (Z3Y-C800) την 1η και την 18η μέρα εναπόθεσης του στο φάλλον

Παρατηρούμε απ' την Εικόνα 51 ότι το Z3Y-C800 παρουσιάζει πολύ καλή σταθερότητα και διασπορά ακόμα και μετά από μέρες.

### 7.3.2 Σειρά αιωρημάτων με σκόνη $ZrO_2 \cdot 3Y-N$

Στους Πίνακες 6,7 και 8 παρατίθενται αιωρήματα νανοσκόνης ζιρκονίας σταθεροποιημένης με ύττρια που προήλθε από νιτρικά πρόδρομα. Κάθε πίνακας περιέχει αιωρήματα με διαφορετικό συνδυασμό διασπορέα και μονομερούς, ενώ ο συνδέτης παραμένει ο ίδιος. Για τα ποσοστά στερεάς ουσίας 20, 30 και 40% παρασκευάστηκαν παραπάνω από ένα αιωρήματα με διαφορετικό ποσοστό πρόσθετων το καθένα ενώ για ποσοστό στερεών 50% παρασκευάστηκε ένα αιώρημα. Για κάθε αιώρημα μελετήθηκε η σταθερότητα και μετρήθηκε το ιζώδες του σε θερμοκρασία 25°C. Το είδος των πρόσθετων που χρησιμοποιήθηκαν σε ποσοστό επί του βάρους της σκόνης αναφέρονται στην αρχή κάθε πίνακα.

Στον Πίνακα 6 παρουσιάζεται η σειρά αιωρημάτων με τις τρεις διαφορετικές περιεκτικότητες στερεών: 20, 30 και 40%. Για κάθε ένα από αυτά τα ποσοστά παρασκευάστηκαν τρία αιωρήματα με διαφορετικό ποσοστό πρόσθετων επί της ξηρής σκόνης το καθένα. Πιο συγκεκριμένα τα αιωρήματα έχουν ποσοστό διασπορέα 2.5, 2.75 και 3%, ποσοστό μονομερούς 0.25, 0.275 και 0.3% και ποσοστό συνδέτη 0.025, 0.0275 και 0.03%.

Διασπορέας: **Ammonium Citrate (AC)**

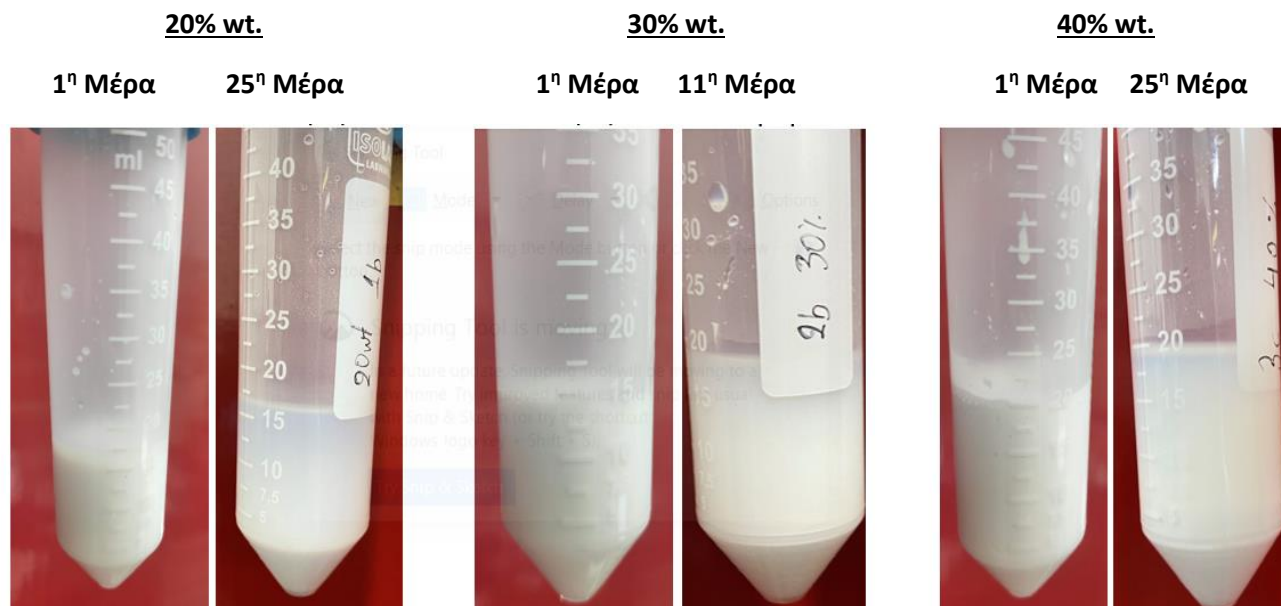
Μονομερές : **Acrylamide (ACR)**

Διασυνδεδετικό : **N-N' Methylenebis Acrylamide (N-N)**

Πίνακας 6: Σειρά αιωρημάτων με ποσοστά στερεάς 20%, 30%, 40% με ναυσκόνη ZrO<sub>2</sub>3Y-N, Διασπορέα AC, Μονομερές ACR, Συνδέτη N-N με τιμές ιξώδους και χαρακτηρισμό της σταθερότητάς τους

% wt. Στερεά	% wt. AC	% ACR	% wt. N-N	Ιξώδες (cP)	Σταθερότητα
20%	2.5	0.25	0.025	1.17	Μέτρια
	2.75	0.275	0.0275	1.13	Μέτρια
	3	0.3	0.03	1.15	Μέτρια
30%	2.5	0.25	0.025	1.51	Μέτρια
	2.75	0.275	0.0275	1.54	Μέτρια
	3	0.3	0.03	1.42	Μέτρια
40%	2.5	0.25	0.025	2.09	Μέτρια
	2.75	0.275	0.0275	1.93	Μέτρια
	3	0.3	0.03	2.13	Μέτρια

Στην Εικόνα 52 βλέπουμε τα αιωρήματα με τα ποσοστά 2.75% AC, 0.275% ACR, 0.0275% N-N. Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 6 το ιξώδες των αιωρημάτων σε όλες τις περιπτώσεις είναι παραπλήσιο και κυμαίνεται από 1.13 έως 2.13 cP.



Εικόνα 52: Σύγκριση αιωρημάτων σε διαφορετικές μέρες για την οπτική μελέτη της σταθερότητας

Η σταθερότητα των αιωρημάτων κρίθηκε μέτρια καθώς από την πρώτη ημέρα εμφάνισαν ποσοστό καθίζησης της τάξης του 33% και όπως φαίνεται και από τις φωτογραφίες (Εικόνα 52) υπάρχει διαχωρισμός του υπερκείμενου υγρού.

Στην σειρά που παρουσιάζεται στον Πίνακα 7 αλλάξαμε διασπορέα και μονομερές και χρησιμοποιήθηκε ως διασπορέας το Triton X-100 και ως μονομερές το HDDA. Και αυτή η σειρά αιωρημάτων αποτελείται από τις περιεκτικότητες στερεών: 20, 30 και 40%. Και όπως και στα προηγούμενα τα αιωρήματα έχουν ποσοστό διασπορέα 2.5, 2.75 και 3%, ποσοστό μονομερούς 0.25, 0.275 και 0.3% και ποσοστό συνδέτη 0.025, 0.0275 και 0.03%. Για ποσοστό στερεών 30% παράχθηκε και μελετήθηκε επιπλέον αιώρημα με απουσία του συνδέτη N-N για να ελεγχθεί αν δρουν ανταγωνιστικά στο τελικό αιώρημα.

Διασπορέας: **Triton X-100**

Μονομερές: **HDDA**

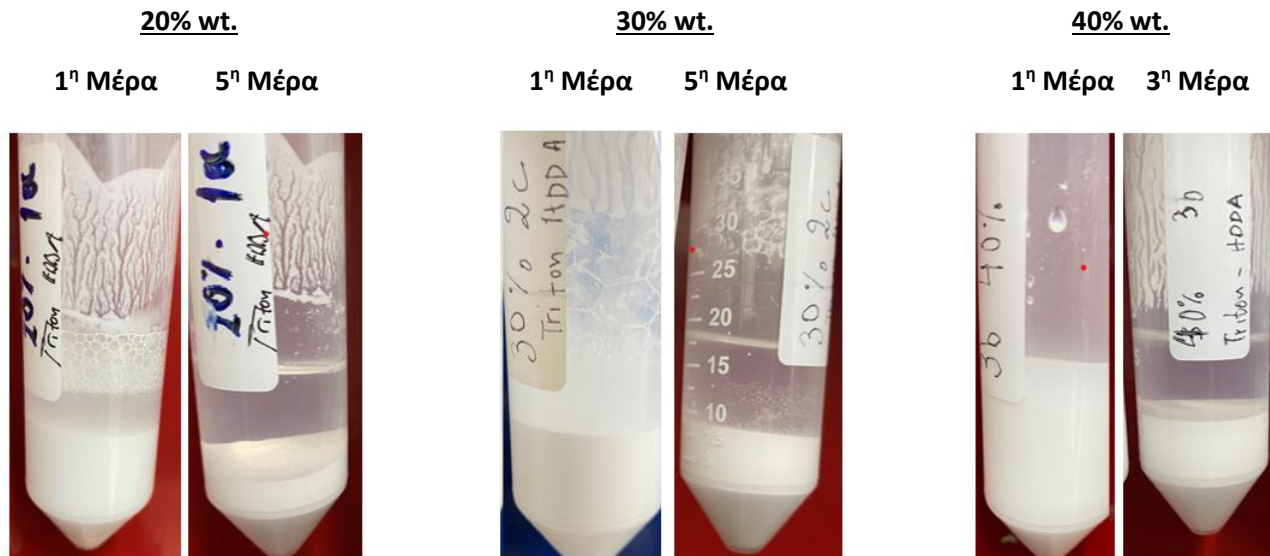
Διασυνδεδετικό: **N-N' Methylenebis Acrylamide (N-N)**

Πίνακας 7 : Σειρά αιωρημάτων με ποσοστά στερεάς 20%, 30%, 40% με νανοσκόνη  $ZrO_2 \cdot 3Y-N$ , Διασπορέα TritonX-100, Μονομερές HDDA, Συνδέτη N-N με τιμές ιξώδους και χαρακτηρισμό της σταθερότητάς τους

% wt. Στερεά	%wt. Triton X-100	% wt. HDDA	% wt. N-N	Ιξώδες (cP)	Σταθερότητα
20%	2.5	0.25	0.025	9.5	Κακή
	2.75	0.275	0.0275	8.34	Κακή
	3	0.3	0.03	8.74	Κακή
30%	2.5	0.25	0.025	2.18	Κακή
	2.75	0.275	0.0275	2.19	Κακή
	3	0.3	0.03	2.19	Κακή
30%	3	0.3	-	1.25	Κακή
40%	2.5	0.25	0.025	2.19	Κακή
	2.75	0.275	0.0275	2.19	Κακή
	3	0.3	0.03	2.2	Κακή

Στην Εικόνα 53 βλέπουμε 3 διαφορετικά αιωρήματα του Πίνακα 7 σε διαφορετικές μέρες ώστε να παρατηρήσουμε τη σταθερότητά τους. Πιο συγκεκριμένα έχουμε τα αιωρήματα με:

- 20% στερεάς ουσίας και με ποσοστά πρόσθετων 2.5% AC, 0.25% ACR, 0.025% N-N
- 30% στερεάς ουσίας και με ποσοστά πρόσθετων 3% AC, 0.3% ACR, 0.03% N-N και
- 40% στερεάς ουσίας και με ποσοστά πρόσθετων 2.75% AC, 0.275% ACR, 0.0275% N-N



Εικόνα 53: Σύγκριση αιωρημάτων σε διαφορετικές μέρες για την οπτική μελέτη της σταθερότητας

Όπως φαίνεται και απ' την Εικόνα 53 υπάρχει πολύ κακή σταθερότητα των αιωρημάτων η οποία εμφανίστηκε από την πρώτη ημέρα παρασκευής. Παρατηρείται ο πλήρης διαχωρισμός των στερεών από τα υγρά, ανεξάρτητα από το ποσοστό στερεών. Στο αιώρημα με ποσοστό στερεάς 30% στο οποίο δε χρησιμοποιήθηκε καθόλου συνδέτης η σταθερότητα ήταν επίσης κακή. Για τον λόγο αυτό το Triton X-100 απορρίφθηκε και δεν μελετήθηκε περαιτέρω.

Στον Πίνακα 8 παρουσιάζεται ένα μόνο αιώρημα, το οποίο έχει ένα διαφορετικό διασπορέα (Dolapix PC67) και το μονομερές που χρησιμοποιήσαμε στην πρώτη σειρά αιωρημάτων (Acrylamide). Σε αυτό το αιώρημα έχουμε αύξηση της ποσότητας των στερεών στο 50% και μείωση κατά πολύ των ποσοστών των πρόσθετων.

Διασπορέας: **Dolapix PC67**

Μονομερές: **Acrylamide (ACR)**

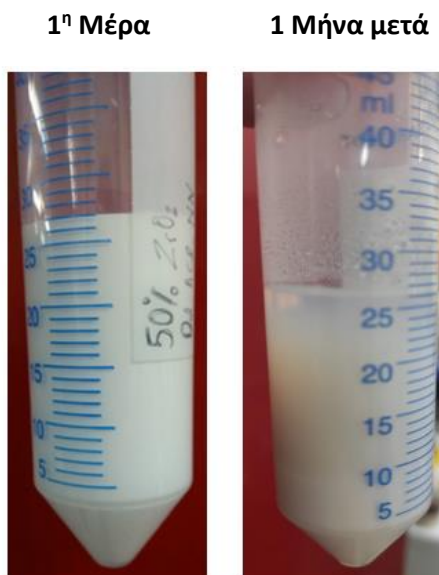
Διασυνδεδετικό: **N-N' Methylenebis Acrylamide (N-N)**

Πίνακας 8 : Αιώρημα με ποσοστό στερεάς 50% με νανοσκόνη  $ZrO_2 \cdot 3Y-N$ , Διασπορέα Dolapix PC67, Μονομερές Acrylamide, Συνδέτη N-N με τιμές ιξώδους και χαρακτηρισμό της σταθερότητάς του

% wt. Στερεά	% wt. Dolapix PC67	% wt. ACR	% wt. N-N	Ιξώδες (cP)	Σταθερότητα
50%	1	0.1	0.01	2.16	Μέτρια

Στην Εικόνα 54 φαίνεται το αιώρημα του Πίνακα 8 την πρώτη μέρα και ένα μήνα μετά την παρασκευή του.

50% wt.



Εικόνα 54: Απεικόνιση αιωρήματος σε διαφορετικές μέρες

Η σταθερότητα αυτού του αιωρήματος του κρίθηκε μέτρια καθώς έπειτα από περίπου 1 μήνα μεγάλο ποσοστό της νανοκόνεως υπέστη καθίζηση όπως φαίνεται και στην εικόνα 57.

### 7.3.3 Σειρά αιωρημάτων με σκόνη $ZrO_2 \cdot 3Y-O$

Ακολουθούν οι Πίνακες 9, 10 και 11 με σειρές αιωρημάτων με νανοσκόνη σταθεροποιημένης με ύττρια ζirkονίας που προέκυψε από οργανικά πρόδρομα. Μελετήθηκε η σταθερότητα και μετρήθηκε το ιξώδες του τελικού αιωρήματος σε θερμοκρασία 25°C. Τα πρόσθετα που χρησιμοποιήθηκαν σε ποσοστά επί του βάρους της σκόνης αναφέρονται στην αρχή κάθε πίνακα. Σε αυτά τα αιωρήματα τα ποσοστά στερεάς σκόνης κυμάνθηκαν από 25% - 60% με αποτέλεσμα να έχουμε και τη δημιουργία παστών.

Η σειρά αιωρημάτων του Πίνακα 9 περιείχε τον συνδυασμό πρόσθετων που χρησιμοποιήθηκαν αντίστοιχα και στην πρώτη σειρά αιωρημάτων της σκόνης  $ZrO_2 \cdot 3Y-N$ . Δηλαδή χρησιμοποιήθηκαν σε διάφορα ποσοστά ως διασπορέας το ammonium citrate, ως μονομερές το acrylamide και ως συνδετικό το N-N' Methylenebis Acrylamide. Η περιεκτικότητα σε στερεά που εξετάστηκε ήταν 25 και 35%. Στην πρώτη περίπτωση ελέγχθηκαν ποσοστά διασπορέα 2.5, 2,75 και 3% επί της ξηρής σκόνης, μονομερούς 0.25, 0.275 και 0.3% και συνδέτη 0.025, 0.0275 και 0.03% ενώ στη δεύτερη περίπτωση ελέγχθηκε μόνο το ποσοστό διασπορέα 2.5%

Διασπορέας: **Ammonium Citrate (AC)**

Μονομερές: **Acrylamide (ACR)**

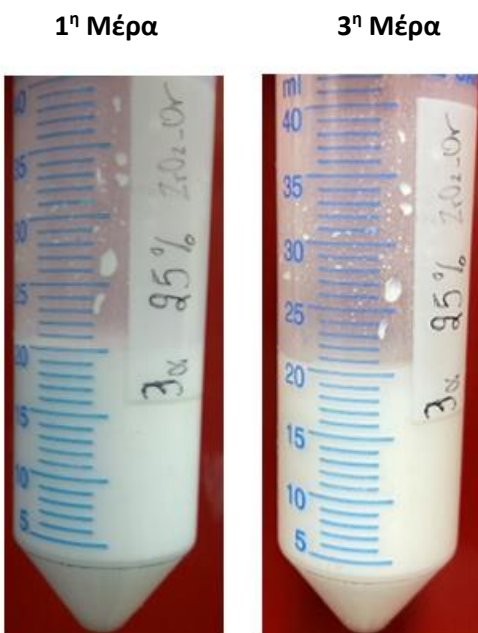
Διασυνδετικό: **N-N' Methylenebis Acrylamide (N-N)**

Πίνακας 9: Σειρά αιωρημάτων με νανοσκόνη  $ZrO_2 \cdot 3Y_2O_3$ , Διασπορέα AC, Μονομερές ACR, Συνδέτη N-N με τις αντίστοιχες τιμές ιξώδους και τον χαρακτηρισμό της σταθερότητάς τους

% wt. Στερεά	% wt. AC	% wt. ACR	% wt. N-N	Ιξώδες (cP)		Σταθερότητα
				20ml	50ml	
25%	2.5	0.25	0.025	2.18	2.34	Καλή
				2.22		Μέτρια
	2.75	0.275	0.0275	1.35		Μέτρια
35%	3	0.3	0.03	4.08		Καλή
	2.5	0.25	0.025			

Στην Εικόνα 55 βλέπουμε το αιώρημα με ποσοστό στερεάς ουσίας 25% και ποσοστά πρόσθετων 2% AC, 0.25% ACR και 0.025% N-N

25% wt.



Εικόνα 55: Πραγματική απεικόνιση του αιωρήματος με 25% στερεά, 2% AC, 0.25% ACR και 0.025% N-N την 1η και την 3η ημέρα.

Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 9 η σταθερότητα των αιωρημάτων με 25% περιεκτικότητα σε στερεά μειώνεται αυξανόμενης της περιεκτικότητας του διασπορέα ενώ η τιμή του ιξώδους εμφανίζεται αρκετά μειωμένη στην υψηλότερη περιεκτικότητα προσθέτων. Για αυτά τα 3 αιωρήματα την καλύτερη συμπεριφορά έδειξε το αιώρημα με ποσοστό διασπορέα 2.5%, μονομερούς 0.25% και συνδέτη 0.025%, γι' αυτό και χρησιμοποιήσαμε αυτά τα ποσοστά πρόσθετων για το αιώρημα με 35% στερεάς σκόνης. Παρόμοια συμπεριφορά έδειξε και το αιώρημα με 35% περιεκτικότητα στερεών όπου όπως ήταν αναμενόμενο παρουσίασε αυξημένη τιμή ιξώδους (4.08cP). Η σταθερότητα χαρακτηρίστηκε ως καλή καθώς δεν παρουσίασε κάποιο ποσοστό καθίζησης την πρώτη εβδομάδα.

Στην επόμενη σειρά αιωρημάτων, που παρουσιάζεται στον Πίνακα 10, χρησιμοποιήσαμε για διασπορά το Dolarix PC67, για μονομερές το HDDA και συνδέτη N-N' Methylenebis Acrylamide με ποσοστά 3, 0.3 και 0.03% αντίστοιχα. Σε αυτή την περίπτωση εξετάστηκαν ως ποσοστά στερεής σκόνης στα αιωρήματα το 25 και το 35%. Δύο στα τρία αιωρήματα δεν έχουν συνδέτη γιατί όπως είχαμε παρατηρήσει από την σειρά πειραμάτων του Πίνακα 7 το μονομερές HDDA σε συνδυασμό με το συνδετικό N-N' Methylenebis Acrylamide επιδρούν αρνητικά στη σταθερότητα των αιωρημάτων.

Διασπορέας: **Dolarix PC67**

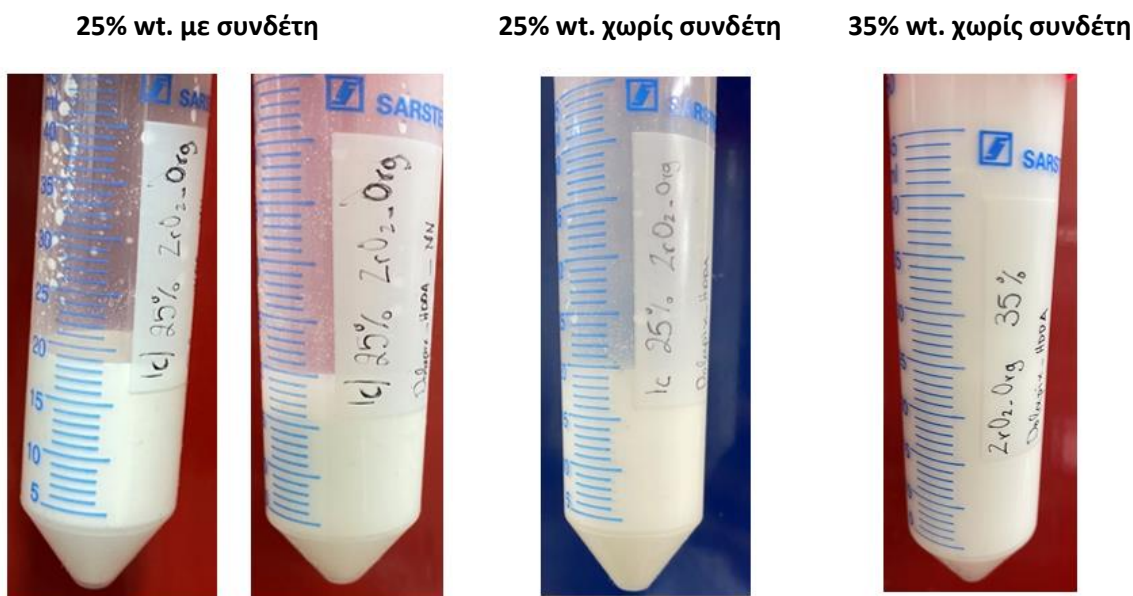
Μονομερές: **HDDA**

Διασυνδετικό: **N-N' Methylenebis Acrylamide (N-N)**

Πίνακας 10: Σειρά αιωρημάτων με νανοσκόνη  $ZrO_2 \cdot 3Y_2O_3$ , Διασπορέα Dolarix PC67, Μονομερές HDDA, Συνδέτη N-N με τις αντίστοιχες τιμές ιξώδους και τον χαρακτηρισμό της σταθερότητάς τους

% wt. Στερεά	% wt. Dolarix PC67	% wt. HDDA	% wt. N-N	Ιξώδες (cP)	Σταθερότητα
25%	3	0.3	0.03	3	Μέτρια
	3	0.3	-	2.76	Καλή
35%	3	0.3	-	5.25	Καλή

Στην Εικόνα 56 παρουσιάζονται όλα τα αιωρήματα του Πίνακα 10 αλλά μόνο αυτό με το συνδέτη απεικονίζεται σε δύο διαφορετικές μέρες.



Εικόνα 56: Αιωρήματα με ποσοστά στερεών 25 και 35%.

Όπως φαίνεται στην Εικόνα 56 τα αιωρήματα χωρίς συνδέτη έδειξαν καλή σταθερότητα.

Στα επόμενα αιωρήματα του Πίνακα 11 αντικαταστάθηκε το μονομερές HDDA με ακρυλαμίδιο (Acrylamide) και μελετήθηκαν αιωρήματα με διάφορα ποσοστά πρόσθετων καθώς και πιο μεγάλα ποσοστά σκόνης σε σχέση με τις προηγούμενες σειρές. Το χαρακτηριστικό αυτής της σειράς είναι ότι σταδιακά υπήρξε αύξηση της σκόνης και μείωση των ποσοστών των πρόσθετων με αποτέλεσμα και τη δημιουργία παστών. Σε όποια δείγματα ήταν δυνατό μετρήθηκε το ιξώδες και στα αιωρήματα μελετήθηκε η σταθερότητα.

Διασπορέας: **Dolarix PC67**

Μονομερές: **Acrylamide (ACR)**

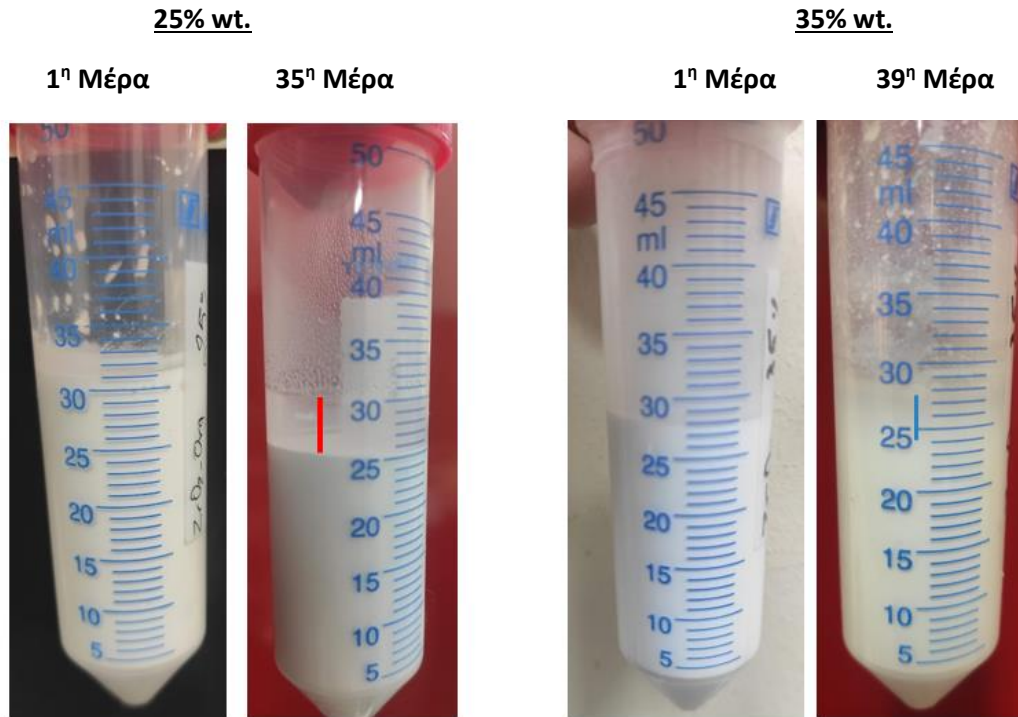
Διασυνδεδετικό: **N-N' Methylenebis Acrylamide (N-N)**

Πίνακας 11: Σειρά αιωρημάτων με νανοσκόνη ZrO<sub>2</sub>3Y-O, Διασπορέα Dolarix PC67, Μονομερές ACR, Συνδέτη N-N με τις αντίστοιχες τιμές ιξώδους και τον χαρακτηρισμό της σταθερότητάς τους

% wt. Στερεά	% wt. Dolarix PC67	% wt. ACR	% wt. N-N	Ιξώδες (cP)	Σταθερότητα
25%	3	0.3	0.15	3.15	Καλή
	3	0.3	0.03	6.61	Καλή
35%	2.5	0.25	0.025	4.14	Καλή
	3	0.3	0.03	6	Καλή
45%	3	0.3	0.03	10.9	Πολύ Καλή
50%	3	0.3	0.03	42.3	Πολύ Καλή
	2	0.2	0.02	23	Πολύ Καλή
	1	0.1	0.01	-	Πάστα
52%	1	0.1	0.01	-	Πάστα
55.4%	1.2	0.12	0.012	~55000 (Χωρίς b.m)	Πάστα
58.3%	1.06	0.106	0.0106	~55000 (Χωρίς b.m)	Πάστα
60%	1	0.1	0.01	-	Πάστα
56.5%	0.9	0.09	0.009	~11000	Πάστα
56.5%	1	0.1	0.01	~11000	Πάστα
56.5%	1.1	0.11	0.011	~11000	Πάστα

Στην Εικόνα 57 έχουμε φωτογραφίες με αιωρήματα του Πίνακα 11 με ποσοστά στερεών 25 και 35%.





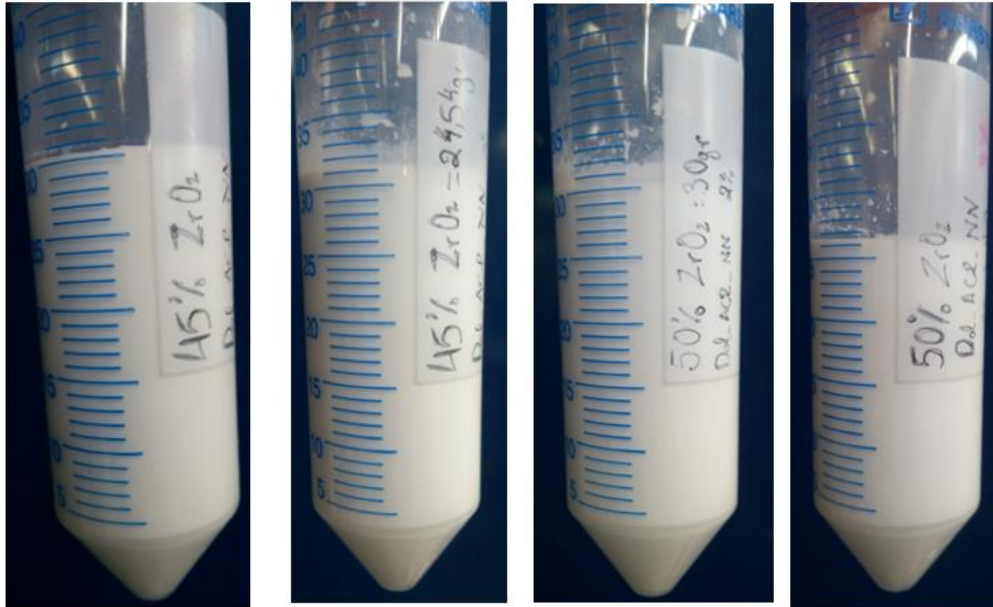
Εικόνα 57: Σύγκριση αιωρημάτων 25 και 30% για μελέτη σταθερότητας

Βλέπουμε απ' την Εικόνα 57 ότι τα αιωρήματα με ποσοστό στερεών 25 και 35 % παρουσίασαν σχετικά καλή σταθερότητα αλλά μετά από ένα μήνα παρατηρήθηκε ένα ποσοστό καθίζησης (σημειωμένο με μπλε και κόκκινη γραμμή στη φωτογραφία).

Στην Εικόνα 58 έχουμε φωτογραφίες αιωρημάτων με ποσοστά στερεών 45% και 50%. Απ' τη σειρά με 50% στερεά παρουσιάζεται αιώρημα με ποσοστό διασπορέα 2%, μονομερούς 0.2% και συνδέτη 0.02%.

45% wt.

50% wt



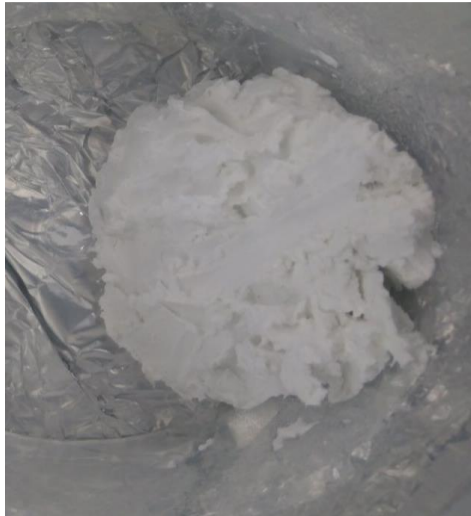
Εικόνα 58: Δύο αιωρήματα με ποσοστό στερεάς 45% (αριστερά) και δύο αιωρήματα με ποσοστό στερεάς 50% και πρόσθετα 2% Dolapix, 0.2% ACR και 0.02% NN το ένα και 3% Dolapix, 0.3% ACR και 0.03% NN το άλλο (δεξιά)

Τα αιωρήματα του Πίνακα 11 έδειξαν ικανοποιητική συμπεριφορά. Όμως την καλύτερη σταθερότητα έδειξαν τα αιωρήματα με τα υψηλότερα ποσοστά στερεών 45 και 50% καθώς δεν εμφάνισαν καθόλου καθίζηση ακόμη και έπειτα από έναν μήνα. Τη μεγαλύτερη τιμή ιξώδους (42.3 cP) είχε το αιώρημα με ποσοστό στερεών 50% και με το μεγαλύτερο ποσοστό πρόσθετων (3% Dolapix, 0.3% ACR και 0.03% NN).

Αυξάνοντας κι άλλο το ποσοστό σκόνης δημιουργήθηκαν πάστες. Οι Εικόνες 59-61 που ακολουθούν είναι φωτογραφίες από τις πάστες που παρασκευάστηκαν με βάση τον Πίνακα 11. Στην Εικόνα 61 παρουσιάζονται 2 πάστες με τα ίδια ποσοστά στερεάς ουσίας και πρόσθετων αλλά με διαφορετικό τρόπο ανάμειξης των υλικών.

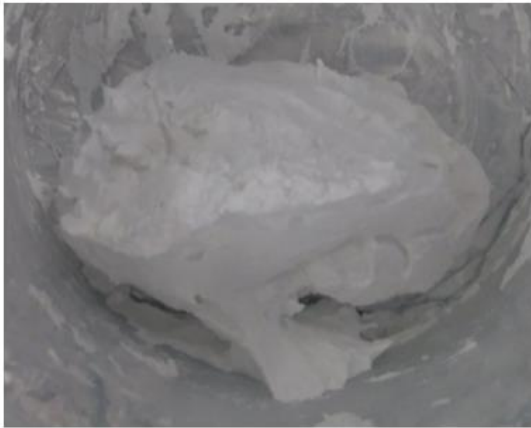


*Εικόνα 59: Πάστα 50% με πρόσθετα 1% Dolarix, 0.1% ACR και 0.01% NN*



*Εικόνα 60: Πάστα 52% και πρόσθετα 1% Dolarix, 0.1% ACR και 0.01% NN*

58.3% με ball milling



58.3% χωρίς ball milling



Εικόνα 61: Πάστες με ίδιο ποσοστό στερεών αλλά με διαφορετικό τρόπο ανάμειξης των υλικών

Στην περίπτωση των παστών σημαντικό ρόλο έπαιξε ο τρόπος ανάμειξης των υλικών. Σε κάποιες περιπτώσεις παστών υψηλού ιξώδους η μέθοδος της υγρής ένσφαιρης λειοτρίβησης δεν βοήθησε στην ομογενοποίηση του τελικού υλικού συνεπώς η ανάμειξη έγινε με μηχανικό αναδευτήρα ή με το χέρι. Στην δεξιά φωτογραφία της Εικόνας 61 όπου η ανάμειξη δεν έγινε με ένσφαιρη λειοτρίβηση αλλά με το χέρι η πάστα έγινε πιο ρευστή σε σύγκριση με την πάστα της αριστερής φωτογραφίας.

## 8. ΔΟΚΙΜΕΣ ΕΚΤΥΠΩΣΗΣ

### 8.1 Σειρά αιωρημάτων και παστών προς εκτύπωση

Από τα δείγματα του Πίνακα 11 που παρασκευάστηκαν, επιλέχτηκαν 5 πάστες για εκτύπωση. Οι πάστες που επιλέχθηκαν ήταν αυτές με ποσοστό στερεών 55.4%, 50% και τρεις με ποσοστό 56.5% και διαφορετικά ποσοστά πρόσθετων.

Παρασκευάστηκαν επιπλέον 2 πάστες με νιτρικά πρόδρομα ζιρκονίας ( $ZrO_23Y-N$ ) και τα ίδια πρόσθετα αλλά με μεγαλύτερο ποσοστό στερεάς σκόνης από τα αρχικά μας αιωρήματα (Κεφάλαιο 9.2) και συγκεκριμένα 75.8%.

Για την κωδικοποίηση των δειγμάτων χρησιμοποιήσαμε:

- Για τις 2 πάστες που εκτυπώθηκαν με την τεχνική της Inkjet printing χρησιμοποιήσαμε τους κωδικούς PASTE-DAN-Αριθμός ποσοστού σκόνης
- Για τις υπόλοιπες 5 πάστες που εκτυπώθηκαν με τεχνική του robocasting χρησιμοποιήσαμε το είδος της σκόνης ( $ZrO_23Y-O$  ή  $ZrO_23Y-N$ ) και έναν αύξοντα αριθμό

Στον Πίνακα 12 βλέπουμε αναλυτικά τα 7 δείγματα προς εκτύπωση με τα ποσοστά στερεάς σκόνης και πρόσθετων καθώς και το ιξώδες τους. Επίσης αναγράφεται το είδος των πρόσθετων που είναι κοινά για

όλα και αυτά είναι : Διασπορέας Dolapix PC67/Dolapix CE64, Μονομερές Acrylamide, Συνδέτης N-N' Methylenebis Acrylamide. Στην αριστερή στήλη είναι ο κωδικός τους.

Πίνακας 12: Πάστες που πραγματοποιήθηκε προσπάθεια εκτύπωσης

Κωδικός	%wt Στερεά	% wt Dolapix PC##	% wt ACR	% wt N-N	Ιξώδες (cP)
PASTE-DAN-55	55.4	1.2 (Dolapix PC67)	0.12	0.012	55000
PASTE-DAN-50	50	1 (Dolapix PC67)	0.1	0.01	
ZrO <sub>2</sub> 3Y-O1	56.5	0.9 (Dolapix CE64)	0.09	0.009	~11000
ZrO <sub>2</sub> 3Y-O2	56.5	1 (Dolapix CE64)	0.1	0.01	~11000
ZrO <sub>2</sub> 3Y-O3	56.5	1.1 (Dolapix CE64)	0.11	0.011	~11000
ZrO <sub>2</sub> 3Y-N1	75.8	0.78 (Dolapix CE64)	0.078	0.0078	~45000
ZrO <sub>2</sub> 3Y-N2	75.8	0.7 (Dolapix CE64)	0.07	0.007	~45000

### 8.1.1 Εκτύπωση με bioplotter

Για τις πάστες PASTE-DAN-55 και PASTE-DAN-50 έγινε προσπάθεια εκτύπωσης με τον EnvisionTEC 3D-Bioplotter.

Το σύστημα 3D Bioplotter είναι ένα ευέλικτο εργαλείο γρήγορης δημιουργίας πρωτοτύπων που χρησιμοποιείται κυρίως για την εκτύπωση βιοϋλικών και είναι κατάλληλο για τη δημιουργία τρισδιάστατων πολύπλοκων δομών.

Ο EnvisionTEC 3D Bioplotter (Εικόνα 62) είναι ένας βιομηχανικός 3D εκτυπωτής που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μια ποικιλία βιοϊατρικών εφαρμογών, όπως την αναγέννηση οστών, την απελευθέρωση φαρμάκων, την εκτύπωση μαλακών ιστών, την εκτύπωση κυττάρων, την εκτύπωση οργάνων και την κατασκευή χόνδρων.

Η τεχνική εκτύπωσης 3D στον EnvisionTEC 3D-Bioplotter μπορεί να περιγραφεί ως εναπόθεση υπό πίεση υλικών χρησιμοποιώντας σύριγγες που κινούνται σε τρεις διαστάσεις. Οι προηγμένες πλατφόρμες και αισθητήρες ελέγχου θερμοκρασίας επιτρέπουν τον πλήρη έλεγχο της θερμοκρασίας και τη χρήση μιας ποικιλίας υλικών. Ο 3D Bioplotter λειτουργεί με σχεδόν οποιοδήποτε υλικό, με μόνη προϋπόθεση να στερεοποιείται μέσω φυσικής ή χημικής διαδικασίας. Το φάσμα των υλικών του κυμαίνεται από μια παχύρρευστη πάστα έως ένα υγρό και μπορεί να είναι θερμοπλαστικά (PLA, ABS), κεραμικά, σιλικόνη κ.α. [37] [38].

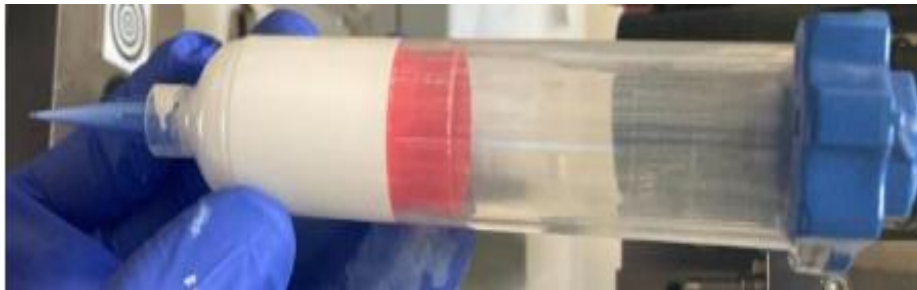


Εικόνα 62: 3D-printer 3D-Bioplotter

Τα χαρακτηριστικά της εκτύπωσης ήταν:

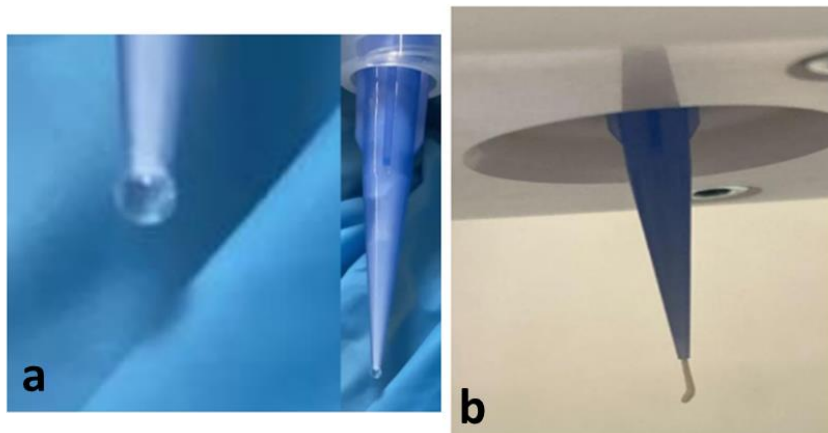
- Έμβολο με εσωτερική διάμετρο στομίου 0.4mm
- Πίεση ρυθμισμένη στα 0.2 bar και
- Ταχύτητα κεφαλής περίπου στα 15 mm/s

Οι πάστες μπήκαν στη σύριγγα χρησιμοποιώντας μια σπάτουλα και πιέστηκαν με το κόκκινο έμβολο όπως φαίνεται στην Εικόνα 63.



Εικόνα 63: Πάστα προς εκτύπωση σε έμβολο Nordsen cartridge

Στην Εικόνα 64 που ακολουθεί βλέπουμε την έξοδο του υλικού από το έμβολο των δειγμάτων PASTE-DAN-50 και PASTE-DAN-55 ώστε να εκτυπωθούν.



Εικόνα 64: Πάστες PASTE-DAN-50 (a) και PASTE-DAN-55 (b) κατά την εκτύπωση

Το δείγμα PASTE-DAN-50 απέτυχε να εκτυπωθεί γιατί τα σωματίδια του υλικού λειτούργησαν σαν φίλτρο στο διαλύτη (Εικόνα 64a). Επίσης όταν εφαρμόστηκε πίεση, μια σταγόνα διαλύτη βγήκε στην άκρη της βελόνας, χωρίς να περιέχει το υλικό μας ενώ ταυτόχρονα είχαμε μπλοκάρισμα της κεφαλής του εκτυπωτή (clogging) πιθανότατα λόγω της ύπαρξης συσσωματωμάτων στην πάστα.

Το δείγμα PASTE-DAN-55 απέτυχε επίσης να εκτυπωθεί ακόμα και σε πίεση εμβόλου 5 bar λόγω εξαιρετικά παχύρρευστης σύστασης και η ροή εκτύπωσης ήταν βηματική (Εικόνα 64b). Πιθανόν αυτό συνέβη λόγω του πολύ μεγάλου ιξώδους.

Οπότε και στις δύο περιπτώσεις η εκτύπωση δεν ήταν επιτυχής.

### 8.1.2 Εκτύπωση με τεχνική Robocasting

Για τις υπόλοιπες πάστες του Πίνακα 12 ( $ZrO_23Y-O1$ ,  $ZrO_23Y-O2$ ,  $ZrO_23Y-O3$ ,  $ZrO_23Y-N1$  και  $ZrO_23Y-N2$ ) πραγματοποιήθηκε εκτύπωση με τη μέθοδο Robocasting. Σε όλες τις περιπτώσεις η ταχύτητα εκτύπωσης ήταν 8 mm/s ενώ οι διαστάσεις των εκτυπωμένων δοκιμίων ήταν 10x10mm.

Στην Εικόνα 65 βλέπουμε τη μορφή του δείγματος  $ZrO_23Y-O2$  όπως παρασκευάστηκε στο εργαστήριο πριν σταλεί για εκτύπωση.



Εικόνα 65: Πάστα προς εκτύπωση ( $ZrO_23Y-O2$ ) με 56,5% ποσοστό στερεών και πρόσθετα 1% Dolarix CE64 0.1%, ACR και 0.01% NN

Στην Εικόνα 65 παρατηρούμε την εκτύπωση ενός δείγματος από νανοσκόνη που παρασκευάστηκε με οργανικά πρόδρομα σε σχήμα κύβου καθώς βγαίνει απ' το ακροφύσιο του εμβόλου.

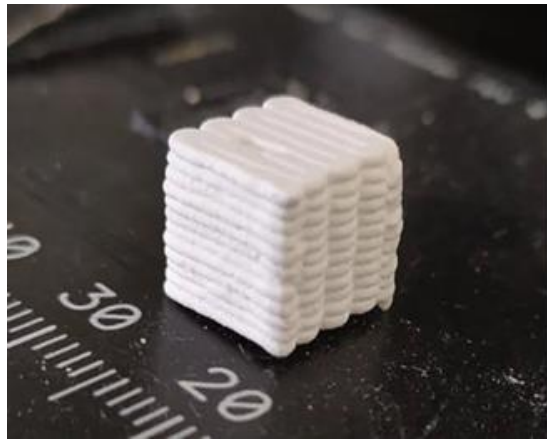


Εικόνα 66: Εκτύπωση πάστας με τη μέθοδο robocasting

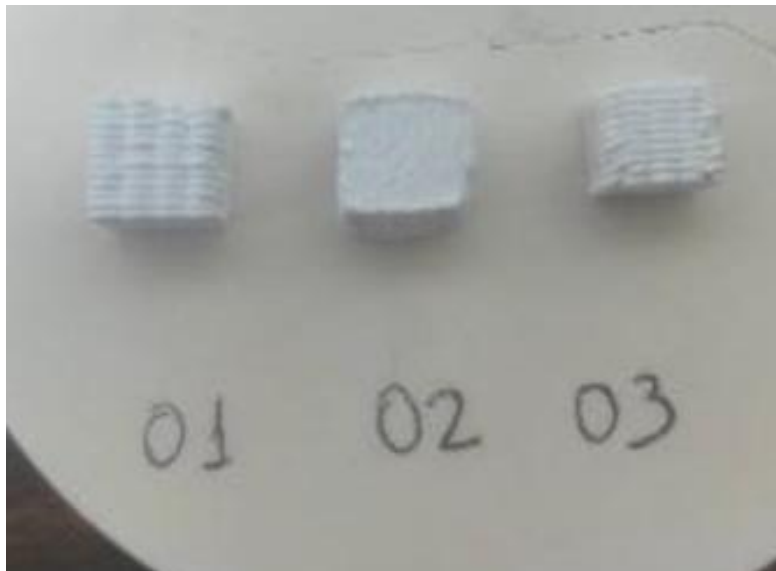
Παρατηρούμε ότι η εκτύπωση είναι εφικτή χωρίς το δείγμα να έχει βηματική ροή, η οποία εμποδίζει την εκτύπωση, και το σχήμα παραμένει σταθερό.



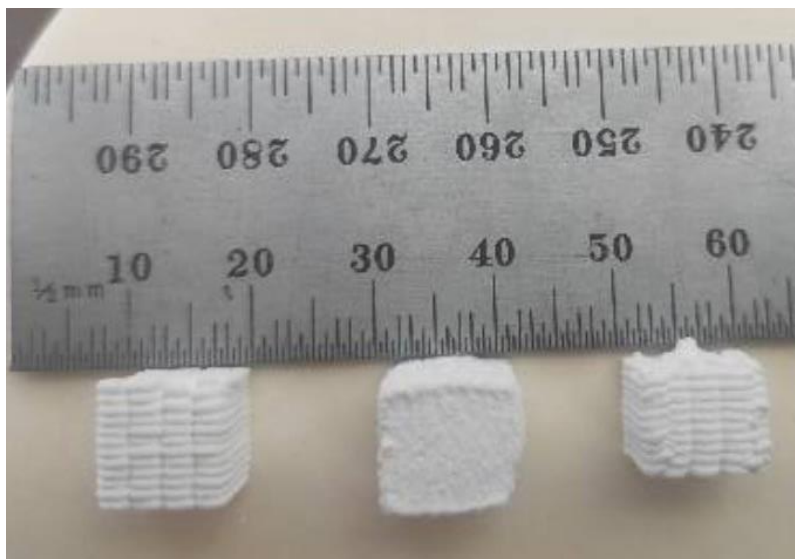
Στις Εικόνες 67-69 βλέπουμε φωτογραφίες των εκτυπωμένων δοκιμών απ' τα δείγματα  $ZrO_23Y-O1$ ,  $ZrO_23Y-O2$ ,  $ZrO_23Y-O3$ .



Εικόνα 67: Πραγματική απεικόνιση εκτυπωμένου δοκιμίου πριν την πυροσυσσώματωση

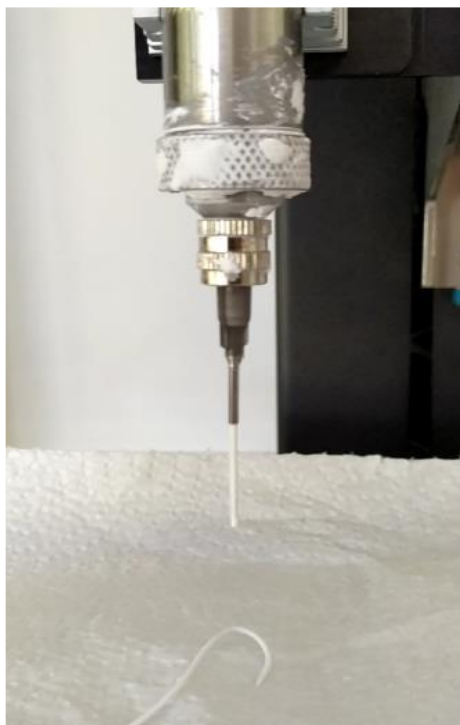


Εικόνα 68: Εκτυπωμένα δοκίμια των δειγμάτων  $ZrO_23Y-O1$ ,  $ZrO_23Y-O2$ ,  $ZrO_23Y-O3$



Εικόνα 69: Εκτυπωμένα δοκίμια των δειγμάτων και μέτρηση του μεγέθους τους.  $ZrO_23Y-O1$  (αριστερά),  $ZrO_23Y-O2$  (μέση),  $ZrO_23Y-O3$  (δεξιά)

Στην Εικόνα 70 βλέπουμε την ροή απ' το ακροφύσιο ενός εκ των δειγμάτων  $ZrO_23Y-N$



Εικόνα 70: Δοκιμή συμπεριφοράς του μελανιού καθώς εξωθείται απ' το ακροφύσιο

Τα δύο δείγματα  $ZrO_23Y-N$  δεν κατέστη δυνατό να εκτυπωθούν καθώς η ροή τους δεν ήταν συνεχής (Εικόνα 70) κατά την εκτύπωση γεγονός που πιθανότατα οφείλεται στην υψηλή περιεκτικότητα στερεών (75.8%) και το υψηλό ιξώδες.

Συμπεραίνουμε ότι από τις πέντε πάστες που παρασκευάστηκαν για εκτύπωση με τη μέθοδο robocasting εκτυπώθηκαν με επιτυχία μόνο οι πάστες ZrO<sub>2</sub>3Y-O, δηλαδή αυτές που περιείχαν ζirkονία από οργανικά πρόδρομα. Από τις επιτυχείς εκτυπώσεις την καλύτερη ρεολογική συμπεριφορά κατά την εκτύπωση έδειξε η πάστα ZrO<sub>2</sub>3Y-O1 που είχε τα χαμηλότερα ποσοστά πρόσθετων, καθώς ήταν η μόνη που εκτυπώθηκε και με τα δύο μεγέθη κεφαλών.

Στον Πίνακα 13 συνοψίζονται τα αποτελέσματα εκτύπωσης των πέντε δειγμάτων και αναφέρεται αν πέτυχε η εκτύπωση (2<sup>η</sup> στήλη), η ροή που είχε κάθε δείγμα (3<sup>η</sup> στήλη) και αν ήταν επιτυχής η εκτύπωση ανάλογα με τη διάμετρο του ακροφυσίου και το αντίστοιχο πάχος κάθε επιπέδου εναπόθεσης υλικού (4<sup>η</sup> και 5<sup>η</sup> στήλη).

Πίνακας 13: Αποτελέσματα και παράμετροι εκτύπωσης

Κωδικός	3D-printed	Παρατηρήσεις	Nozzle diameter (mm)/Layer height (mm)	
			1.2mm/0.8mm	0.83 mm/0.5 mm
ZrO <sub>2</sub> 3Y-O1	√	Καλές ρεολογικές ιδιότητες	√	√
ZrO <sub>2</sub> 3Y-O2	√	Καλές ρεολογικές ιδιότητες	√	Εκτύπωση κακής ποιότητας
ZrO <sub>2</sub> 3Y-O3	√	Καλές ρεολογικές ιδιότητες	√	Clogging
ZrO <sub>2</sub> 3Y-N1	X	Βηματική ροή	-	-
ZrO <sub>2</sub> 3Y-N2	X	Βηματική ροή	-	-

## 9. ΘΕΡΜΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΠΥΡΟΣΥΣΣΩΜΑΤΩΜΕΝΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ

### 9.1 Θερμική επεξεργασία των εκτυπωμένων δοκιμίων

Η πυροσυσσώματωση είναι μια διαδικασία που γίνεται με σκοπό τον περιορισμό ή και την εξάλειψη του πορώδους. Όμως, το τελευταίο στάδιο πυροσυσσώματωσης προκαλεί σε μεγάλο βαθμό μεγέθυνση των κόκκων. Για να αποφεύγεται το ανεπιθύμητο αυτό αποτέλεσμα υπάρχει η μέθοδος της πυροσυσσώματωσης σε δύο στάδια (Two Step Sintering), η οποία περιλαμβάνει τη θέρμανση σε μία υψηλή θερμοκρασία T1 (peak temperature), και παραμονή για πολύ μικρό χρονικό διάστημα, ώστε να επιτευχθεί υψηλή πυκνότητα (>75%) και έπειτα την απότομη μείωση της θερμοκρασίας σε μικρότερη τιμή T2 (dwell temperature) για την συνέχεια της πυροσυσσώματωσης, ώστε να προκαλείται πυκνοποίηση με περιορισμένη και ελεγχόμενη ανάπτυξη των κόκκων.

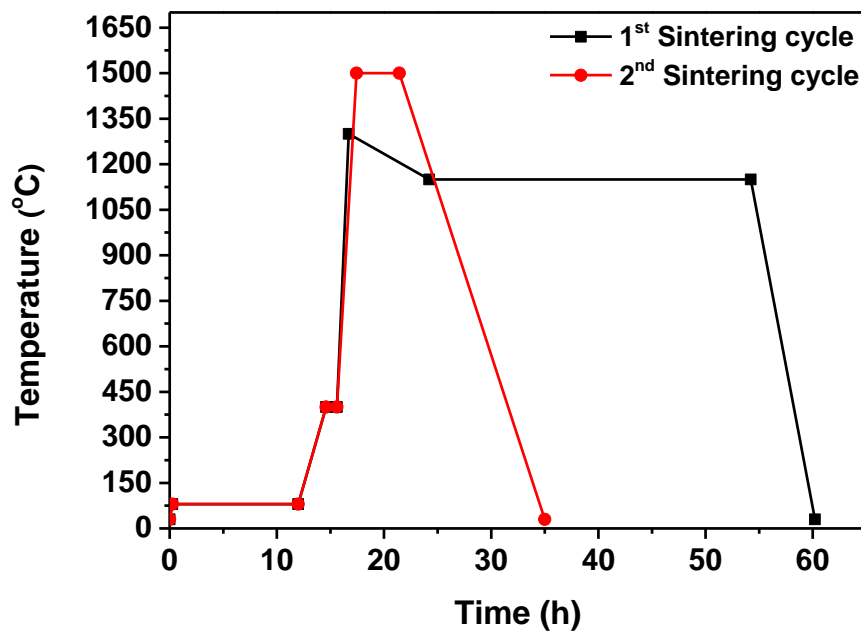
Τα 3 δοκίμια που εκτυπώθηκαν (ZrO<sub>2</sub>3Y-O1, ZrO<sub>2</sub>3Y-O2, ZrO<sub>2</sub>3Y-O3) προκειμένου να μελετηθούν ως προς τη μικροδομή και την αντοχή τους σε θλίψη υποβλήθηκαν σε δύο διαφορετικούς κύκλους πυροσυσσώματωσης. Τα δύο στάδια πριν την πυροσυσσώματωση, αυτό της ξήρανσης και της έψησης (de-binding) ήταν κοινά και για όλους τους κύκλους πυροσυσσώματωσης.

- Αρχικά τα δοκίμια υπέστησαν ξήρανση στους 80°C για 12 h και στη συνέχεια ακολούθησε το στάδιο του de-binding στους 400°C για 1h.

- Στον πρώτο κύκλο πυροσυσσωμάτωσης, πραγματοποιήθηκε πυροσυσσωμάτωση δύο σταδίων, αρχικά η θερμοκρασία ανέβηκε στους 1300 °C με ρυθμό 10°C/min και παρέμεινε για 1 min και στη συνέχεια μειώθηκε στους 1150 °C όπου και παρέμεινε για 30 h.

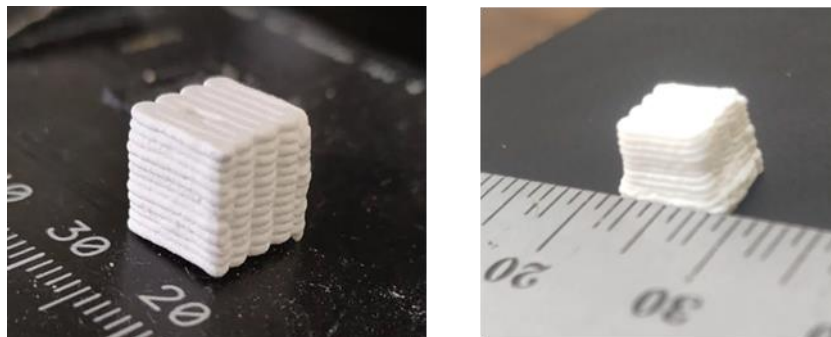
- Στον δεύτερο κύκλο πυροσυσσωμάτωσης, έπειτα από το de-binding η θερμοκρασία ανέβηκε στους 1500 °C όπου και παρέμεινε για 4 h.

Στο διάγραμμα της Εικόνας 71 εμφανίζεται η θερμοκρασιακή μεταβολή σε συνάρτηση με το χρόνο για τους 2 κύκλους πυροσυσσωμάτωσης.



Εικόνα 71: Κύκλοι ξήρανσης/de-binding/πυροσυσσωμάτωσης

Στην Εικόνα 72 φαίνεται το εκτυπωμένο δοκίμιο ZrO<sub>2</sub>3Y-O1 πριν και μετά την πυροσυσσωμάτωση.



Εικόνα 72: Πραγματική απεικόνιση εκτυπωμένου δοκιμίου πριν και μετά την πυροσυσσωμάτωση

Στις φωτογραφίες παρατηρούμε ότι το αποτέλεσμα της πυροσυσσωμάτωσης είναι η συρρίκνωση του δοκιμίου κάποια χιλιοστά. Να σημειωθεί ότι μετρήθηκαν οι διαστάσεις των δοκιμίων πριν και μετά την πυροσυσσωμάτωση και όλα τα δοκίμια εμφάνισαν ποσοστό συρρίκνωσης 40%.

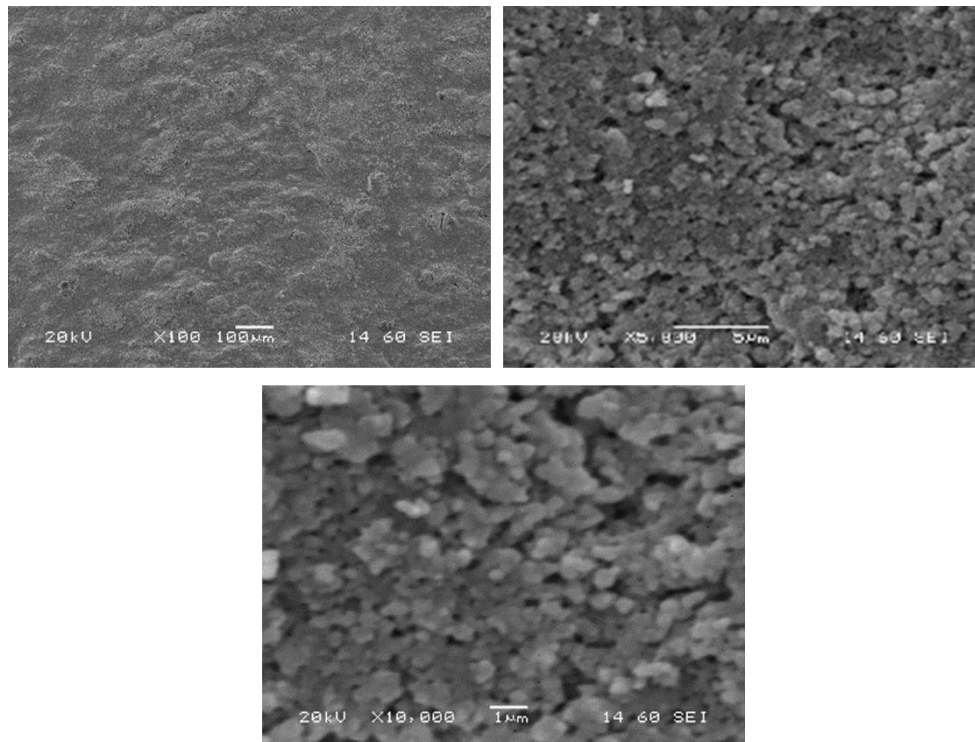
## 9.2 Χαρακτηρισμός των εκτυπωμένων δοκιμίων μετά την πυροσυσσωμάτωση

### 9.2.1 Χαρακτηρισμός μικροδομής με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

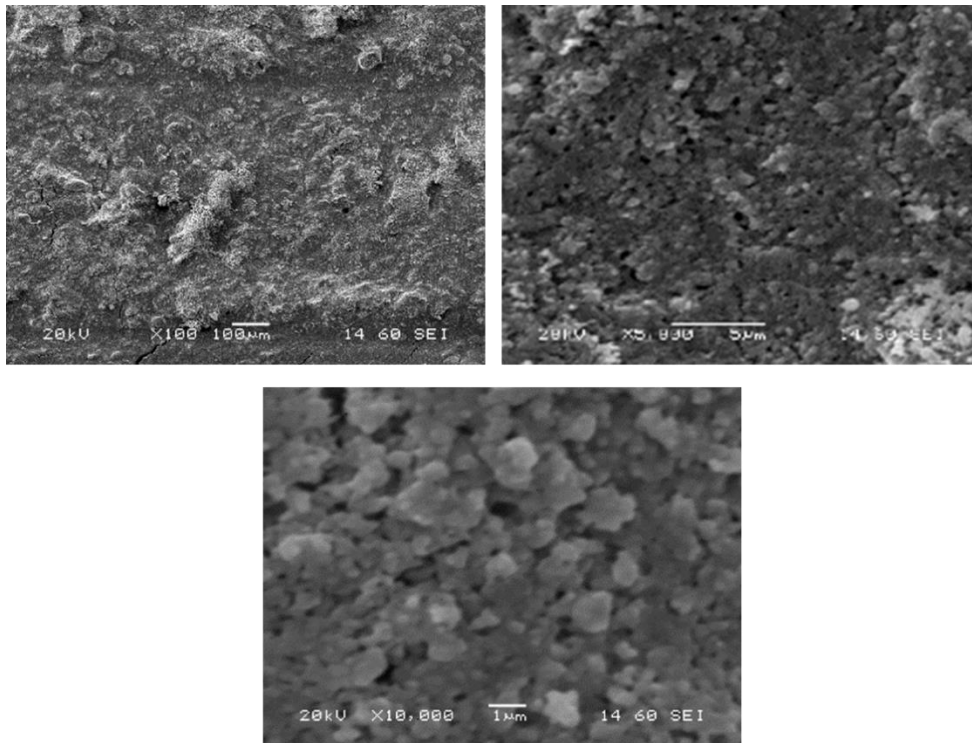
Τα δοκίμια που προέκυψαν μετά την πυροσυσσωμάτωση μελετήθηκαν ως προς τη μικροδομή τους με χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM).

#### 9.2.1.1 Πυροσυσσωμάτωση δύο σταδίων (T1: 1300°C, T2:1150°C)

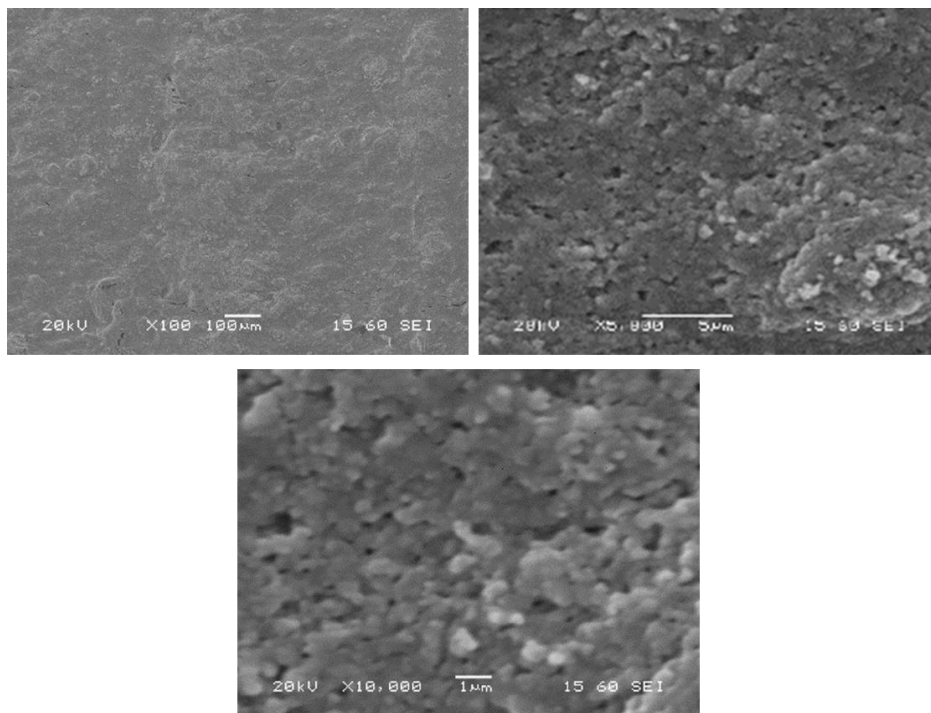
Στις Εικόνες 73-75 παρατίθενται με τη σειρά οι φωτογραφίες SEM των δοκιμίων ZrO<sub>2</sub>3Y-O1, ZrO<sub>2</sub>3Y-O2, ZrO<sub>2</sub>3Y-O3 έπειτα από πυροσυσσωμάτωση δύο σταδίων με T1 στους 1300 °C και T2 στους 1150 °C .



Εικόνα 73: Εικόνες SEM του δοκιμίου ZrO<sub>2</sub>3Y-O1 μετά από πυροσυσσωμάτωση στους 1300/1150°C.



Εικόνα 74: Εικόνες SEM του δοκιμίου  $ZrO_2-3Y-O_2$  μετά από πυροσυσσωμάτωση στους 1300/1150°C.



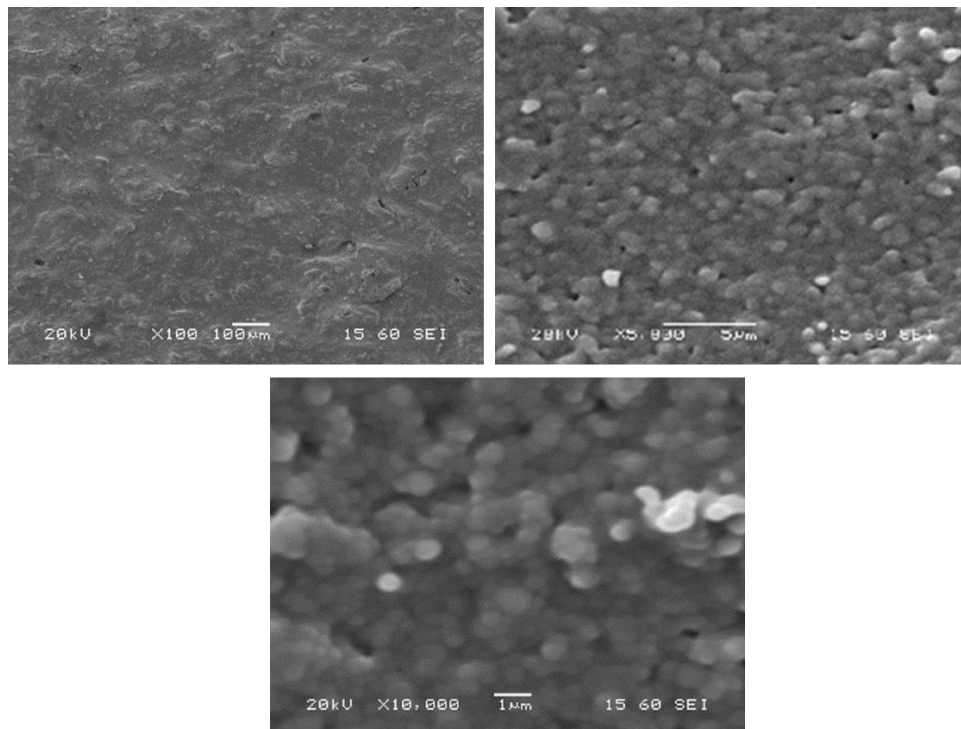
Εικόνα 75: Εικόνες SEM του δοκιμίου  $ZrO_2-3Y-O_3$  μετά από πυροσυσσωμάτωση στους 1300/1150°C

Παρατηρούμε ότι η μορφολογία των τριών δοκιμών είναι παρόμοια. Πρόκειται για πορώδη δοκίμια στα οποία δεν έχει επιτευχθεί η πύκνωσή τους. Παρόλα αυτά το μέγεθος των κόκκων έχει μεγαλώσει σημαντικά.

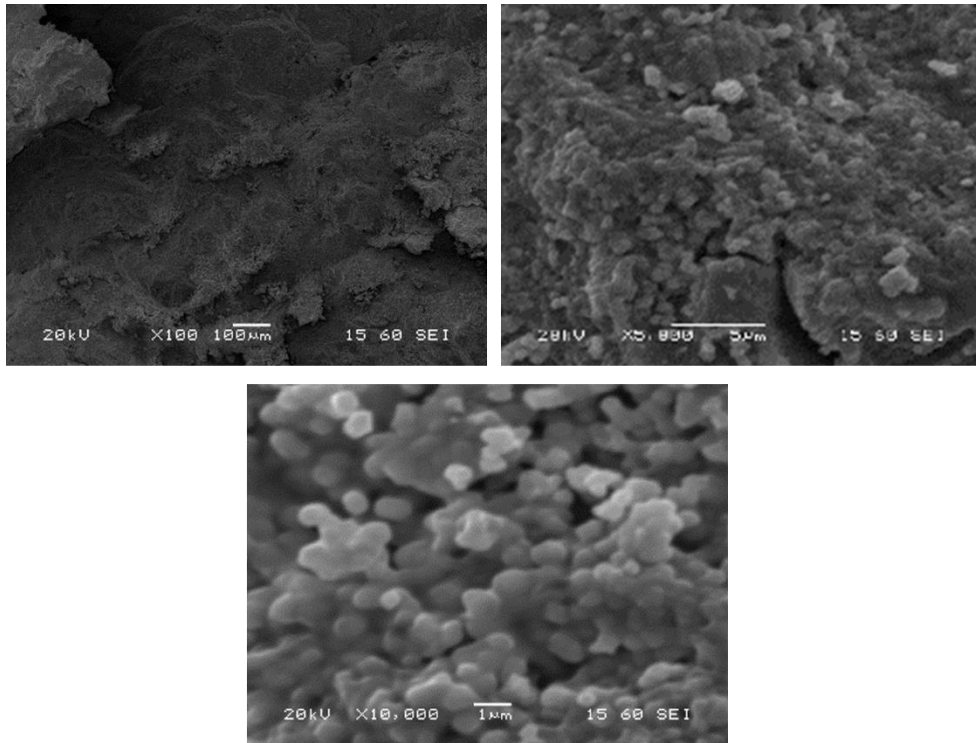
Πράγματι, το μέσο μέγεθος των κόκκων μετά την πυροσυσσωμάτωση σε όλες τις περιπτώσεις μετρήθηκε γύρω στα 400 nm. Παρόλο που η πυροσυσσωμάτωση πραγματοποιήθηκε σε δύο στάδια και ο χρόνος παραμονής στους 1300°C ήταν μόλις ένα λεπτό παρατηρήθηκε αρκετή αύξηση στο μέγεθος των κόκκων, η οποία μπορεί να αποδοθεί στην ύπαρξη συσσωματωμάτων στο υλικό. Το αποτέλεσμα ήταν το τελικό δοκίμιο να μην αποτελείται από κόκκους στη νανοκλίμακα.

#### 9.2.1.2 Πυροσυσσωμάτωση ενός σταδίου στους 1500°C

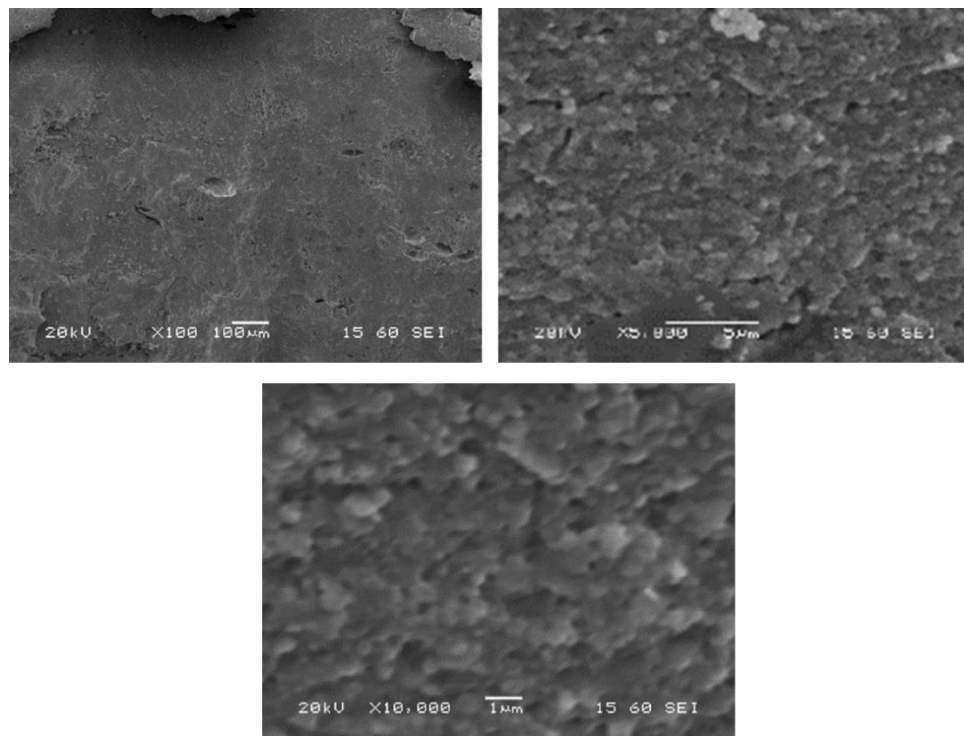
Στις Εικόνες 76-78 έχουμε εικόνες SEM των δοκιμών ZrO<sub>2</sub>3Y-O1, ZrO<sub>2</sub>3Y-O2, ZrO<sub>2</sub>3Y-O3 που προέκυψαν έπειτα από πυροσυσσωμάτωση ενός σταδίου στους 1500°C.



Εικόνα 76: Εικόνες SEM του δοκιμίου ZrO<sub>2</sub>3Y-O1 μετά από πυροσυσσωμάτωση στους 1500°C.



Εικόνα 77: Εικόνες SEM του δοκιμίου  $ZrO_2-3Y-O_2$  μετά από πυροσυσσώματωση στους  $1500^\circ C$ .



Εικόνα 78: Εικόνες SEM του δοκιμίου  $ZrO_2-3Y-O_3$  μετά από πυροσυσσώματωση στους  $1500^\circ C$ .



Η ποιοτική ανάλυση των παραπάνω εικόνων SEM δείχνει μεγάλη αύξηση του βαθμού πύκνωσης των τελικών δοκιμίων συγκριτικά με τα προηγούμενα.

Σε αυτή την περίπτωση τα τρία δοκίμια εμφανίζουν μικρή ανομοιομορφία αναφορικά με το μέγεθος των πρωτογενών κόκκων μετά την πυροσυσσωμάτωση. Πιο συγκεκριμένα το μέσο μέγεθος των κόκκων ήταν 498, 631 και 418 nm για τα δοκίμια ZrO<sub>2</sub>3Y -O1, ZrO<sub>2</sub>3Y -O2 και ZrO<sub>2</sub>3Y-O3 αντίστοιχα. Η αύξηση της θερμοκρασίας πυροσυσσωμάτωσης οδήγησε σε αυτή την περίπτωση σε περαιτέρω αύξηση του μεγέθους των κόκκων συγκριτικά με τον προηγούμενο κύκλο πυροσυσσωμάτωσης και φυσικά τα τελικά δοκίμια δεν αποτελούνται από κόκκους στη νανοκλίμακα.

### 9.2.2 Μετρήσεις πυκνότητας και ανοιχτού πορώδους

Από τις μετρήσεις πυκνότητας που πραγματοποιήθηκαν με τη μέθοδο του Αρχιμήδη μετά τον πρώτο κύκλο πυροσυσσωμάτωσης, οι πυκνότητες των δοκιμίων βρέθηκαν να είναι 3.77, 4.37, 4.34 g/cm<sup>3</sup> για τα δοκίμια ZrO<sub>2</sub>3Y-O1, ZrO<sub>2</sub>3Y -O2 και ZrO<sub>2</sub>3Y -O3 αντίστοιχα, ενώ τα ποσοστά ανοιχτού πορώδους ήταν 34%, 36.1% και 24.8% αντίστοιχα

Μετά τον δεύτερο κύκλο πυροσυσσωμάτωσης οι μετρήσεις πυκνότητας που πραγματοποιήθηκαν στα δοκίμια με τη μέθοδο του Αρχιμήδη βρέθηκαν να είναι 5.68, 5.19, 5.69 g/cm<sup>3</sup> για τα δείγματα ZrO<sub>2</sub>3Y -O1, ZrO<sub>2</sub>3Y -O2 και ZrO<sub>2</sub>3Y -O3 αντίστοιχα, ενώ τα ποσοστά ανοιχτού πορώδους ήταν 0.9%, 7.6% και 1.7% αντίστοιχα.

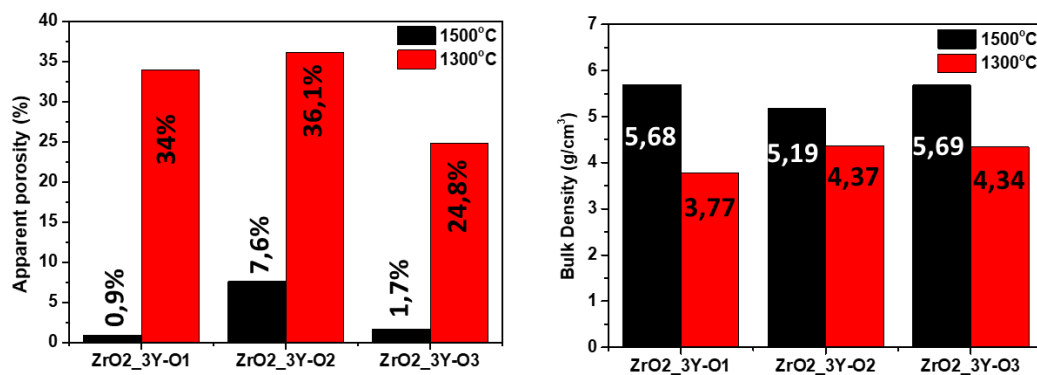
Στον Πίνακα 14 παρουσιάζονται συνοπτικά η πυκνότητα και το πορώδες για κάθε κύκλο πυροσυσσωμάτωσης για κάθε ένα από τα 3 δοκίμια.

Πίνακας 14: Τιμές πυκνότητας και πορώδους για κάθε κύκλο πυροσυσσωμάτωσης για τα 3 εκτυπώσιμα δείγματα

Κωδικός	1ος κύκλος πυρ/τωσης (1150/1300°C)		2ος κύκλος πυρ/τωσης (1500°C)	
	Πυκνότητα	Πορώδες	Πυκνότητα	Πορώδες
ZrO <sub>2</sub> 3Y-O1	3.77	34%	5.68	0.9%
ZrO <sub>2</sub> 3Y-O2	4.37	36.1%	5.19	7.6%
ZrO <sub>2</sub> 3Y-O3	4.34	24.8%	5.69	1.7%

Παρατηρούμε απ' τον Πίνακα 14 ότι μετά τον 2<sup>ο</sup> κύκλο πυροσυσσωμάτωσης η πυκνότητα όλων των δοκιμίων αυξήθηκε και το πορώδες μειώθηκε σημαντικά.

Στην Εικόνα 79 παρουσιάζονται και γραφικά τα αποτελέσματα που ελήφθησαν από τις μετρήσεις πυκνότητας και ανοιχτού πορώδους των δοκιμίων με τη μέθοδο του Αρχιμήδη έπειτα από τους δύο διαφορετικούς κύκλους πυροσυσσωμάτωσης.



Εικόνα 79: Γραφήματα ανοιχτού πορώδους και πυκνότητας των δοκιμών έπειτα από πυροσυσσωμάτωση στους 1300 και 1500°C.

Όπως φαίνεται το ανοιχτό πορώδες παρουσιάζει σημαντικές διαφορές ανάλογα με τον κύκλο πυροσυσσωμάτωσης με τις χαμηλότερες τιμές να εμφανίζονται κατά τον 2<sup>ο</sup> κύκλο στους 1500°C για όλα τα δείγματα. Επίσης η πυκνότητα των δοκιμών είναι μεγαλύτερη σε αυτόν τον κύκλο. Το δοκίμιο με το μικρότερο πορώδες είναι το ZrO<sub>2</sub>3Y-O1, ενώ οι πυκνότητες δεν παρουσιάζουν μεγάλες διαφορές για τον ίδιο κύκλο πυροσυσσωμάτωσης.

Η αύξηση της θερμοκρασίας πυροσυσσωμάτωσης είναι λογικό να έχει πολλές επιπτώσεις στο υλικό. Ένα από τα πιο σημαντικά αποτελέσματα, το οποίο παρατηρούμε και εδώ, είναι ότι μπορεί να οδηγήσει σε μείωση του πορώδους και αύξηση της πυκνότητας. Η μείωση του πορώδους είναι ένα από τα κύρια αποτελέσματα της πυροσυσσωμάτωσης και οδηγεί σε μείωση της ποσότητας των κενών χώρων μεταξύ των σωματιδίων με αποτέλεσμα τον σχηματισμό ενός πιο πυκνού και στερεού υλικού με λιγότερους πόρους και υψηλότερη πυκνότητα.

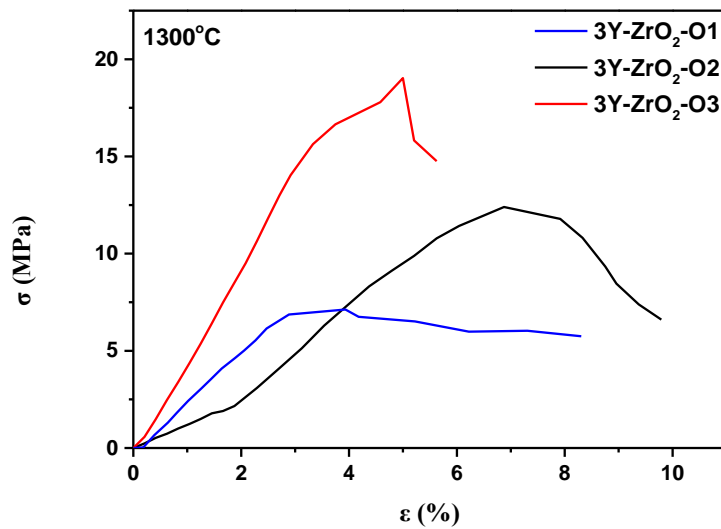
Οι συνθήκες πυροσυσσωμάτωσης μπορούν επίσης να επηρεάσουν την τελική πυκνότητα του υλικού. Παράγοντες όπως η θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης και ο χρόνος πυροσυσσωμάτωσης έχουν αντίκτυπο στον βαθμό πύκνωσης που επιτυγχάνεται κατά τη πυροσυσσωμάτωση.

### 9.2.3 Αντοχή σε θλίψη

Η αντοχή σε θλίψη είναι ένα μέτρο της ικανότητας ενός υλικού να αντέχει σε θλιπτικές τάσεις χωρίς θραύση και είναι μια σημαντική ιδιότητα για τα δομικά υλικά και εξαρτήματα από ζirkονία.

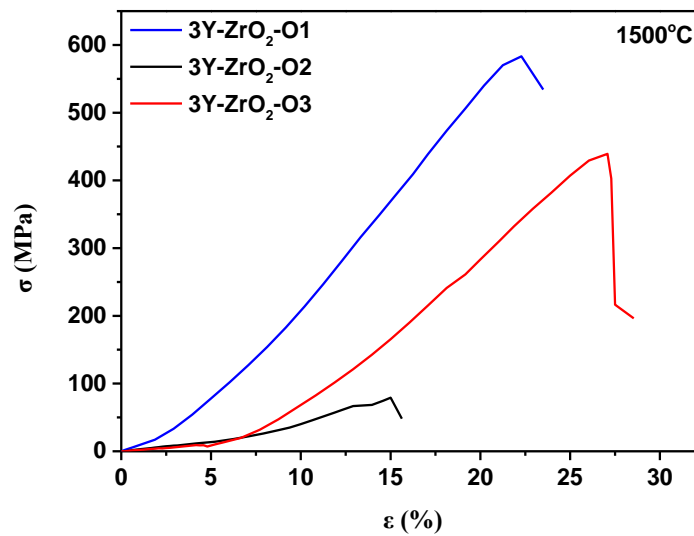
Τα τελικά δοκίμια εξετάστηκαν ως προς την αντοχή τους σε θλίψη με χρήση μηχανής μέτρησης των μηχανικών αντοχών και τα αποτελέσματα παρατίθενται στις Εικόνες 80 και 81 όπου παρουσιάζονται τα διαγράμματα τάσης-μέτρου ελαστικότητας. Όπως έχουμε αναφέρει και στη θεωρία το διάγραμμα σ-ε (διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης) είναι μια γραφική αναπαράσταση της σχέσης τάσης και παραμόρφωσης σε ένα υλικό και είναι ένα σημαντικό εργαλείο για την κατανόηση των μηχανικών ιδιοτήτων των υλικών, ιδιαίτερα της αντοχής και της ελαστικότητάς τους.

Στο διάγραμμα της Εικόνας 80 έχουμε τα αποτελέσματα μετά από πυροσυσσωμάτωση δύο σταδίων (T1: 1300°C και T2: 1150°C)



Εικόνα 80: Διαγράμματα τάσης/μέτρου ελαστικότητας των δοκιμών έπειτα από πυροσυσσωμάτωση στους 1300/1150°C

Στο διάγραμμα της Εικόνας 81 έχουμε τα αποτελέσματα μετά από πυροσυσσωμάτωση ενός σταδίου στους 1500°C.



Εικόνα 81: Διαγράμματα τάσης/μέτρου ελαστικότητας των δοκιμών έπειτα από πυροσυσσωμάτωση στους 1500°C

Στον Πίνακα 15 παρουσιάζονται συνοπτικά οι τιμές της αντοχής στη θλίψη για τα 3 δοκίμια και για τους δύο κύκλους πυροσυσσωμάτωσης.

Πίνακας 15: Τιμές αντοχής σε θλίψη των πυροσυσσωματωμένων δοκιμίων

Compressive strength (MPa)		
	1300°C	1500°C
ZrO <sub>2</sub> 3Y-O1	7.2	583.3
ZrO <sub>2</sub> 3Y-O2	12.4	79.1
ZrO <sub>2</sub> 3Y-O3	19.1	439.2

Τις υψηλότερες τιμές αντοχής σε θλίψη παρουσιάζουν τα δοκίμια που πυροσυσσωματώθηκαν στους 1500°C. Μεταξύ αυτών τη μέγιστη τιμή (583 MPa) παρουσιάζει το δοκίμιο ZrO<sub>2</sub>3Y-O1, που προήλθε από την πάστα με τα χαμηλότερα ποσοστά πρόσθετων χαρακτηρίζοντάς το ως το βέλτιστο.

Η αντοχή σε θλίψη ενός υλικού μπορεί να επηρεαστεί έντονα από τη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης, αφού αυτή επιδρά σημαντικά στην πυκνότητα, το πορώδες και το μέγεθος των κόκκων. Γενικά, η πυκνότητα αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας πυροσυσσωμάτωσης, αλλά μέχρι ένα ορισμένο σημείο. Αν εφαρμοστεί μεγαλύτερη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης από την βέλτιστη τιμή τότε η πύκνωση του αντικειμένου συνοδεύεται από μεγέθυνση των κρυστάλλων που οδηγεί σε μειωμένες αντοχές.

Αυτό το αποτέλεσμα το παρατηρούμε και στις δικές μας μετρήσεις αφού όλα τα δοκίμια με την αύξηση της θερμοκρασίας πυροσυσσωμάτωσης παρουσίασαν σημαντική αύξηση της πυκνότητας και μείωση του πορώδους με αποτέλεσμα την επίσης σημαντική αύξηση των τιμών αντοχής στη θλίψη (Πίνακες 14 και 15). Είναι εμφανές ότι όσο μικρότερο είναι το πορώδες του δοκιμίου τόσο μεγαλύτερη αντοχή παρουσιάζει. Πράγματι, τη μεγαλύτερη αντοχή εμφάνισε το δοκίμιο ZrO<sub>2</sub>3Y-O1, το οποίο είχε και το μικρότερο πορώδες.

## 10. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

Οι προσθετικές τεχνικές κατασκευής αντικειμένων, όπως η τρισδιάστατη εκτύπωση, έχουν ευρεία εφαρμογή στον τομέα της ιατρικής και της οδοντιατρικής. Στην παρούσα εργασία παρασκευάστηκε σκόνη νανοζirkονίας σταθεροποιημένης με ύττρια με δύο διαφορετικές μεθοδολογίες sol-gel και συγκαταβύθιση, διερευνήθηκαν οι συνθήκες δημιουργίας αιωρημάτων και παστών από αυτές τις σκόνες που θα ήταν κατάλληλα να χρησιμοποιηθούν ως τροφοδοσία στον τρισδιάστατο εκτυπωτή, μελετήθηκε η εκτύπωσή τους και έγινε διερεύνηση των συνθηκών πυροσυσσωμάτωσης των εκτυπωμένων δοκιμίων και τέλος χαρακτηρισμός αυτών.

## 10.1 Σκόνη νανοκρυσταλλικής ζirkονίας

Η ζirkονία ως κεραμικό υλικό έχει εξαιρετικές μηχανικές αντοχές και βιοσυμβατότητα. Έχει χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη για την παρασκευή οδοντιατρικών προσθετικών, και οι έρευνες δείχνουν αισιόδοξα αποτελέσματα από θέμα ιδιοτήτων (αντοχή σε φθορά/υψηλή σκληρότητα) και από θέμα αισθητικής, διότι η ζirkονία ως ανόργανο μη μεταλλικό υλικό παρουσιάζει παραπλήσιες ιδιότητες με αυτές των δοντιών, παραμένοντας αναλλοίωτη για μεγάλο χρονικό διάστημα.

Η ύττρια χρησιμοποιείται ως σταθεροποιητής για τη ζirkονία, καθώς η προσθήκη της μπορεί να συμβάλει στη δημιουργία υλικού χωρίς ρωγμές και να αυξήσει την αντοχή και τη σκληρότητά της. Η σταθεροποιημένη με ύττρια τετραγωνική πολυκρυσταλλική ζirkονία (Y-TZPs) έχει πολλά πλεονεκτήματα στην κατασκευή των ιατρικών εμφυτευμάτων λόγω καλών μηχανικών ιδιοτήτων και αντοχή στη διάβρωση και τη φθορά. Παρουσιάζει βιοσυμβατότητα και οστεοενσωμάτωση και ικανοποιεί τις αισθητικές απαιτήσεις.

Στην παρούσα εργασία η σκόνη ζirkονίας που παρασκευάστηκε και χρησιμοποιήθηκε σε όλα τα δείγματα ήταν σταθεροποιημένη με ύττρια. Επίσης έγινε προσπάθεια να παρασκευαστεί σκόνη ζirkονίας στη νανοκλίμακα. Γ' αυτό το σκοπό αναπτύξαμε 2 μεθόδους παρασκευής ζirkονίας. Τη μέθοδο της καταβύθισης και την sol-gel. Κατά τη μέθοδο της καταβύθισης χρησιμοποιήσαμε ζirkονία από νιτρικά πρόδρομα ενώ κατά τη sol-gel χρησιμοποιήθηκε ζirkονία από οργανικά πρόδρομα.

Από τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων σκόνης ζirkονίας με XRD και TEM παρατηρήσαμε ότι:

- Ανεξάρτητα απ' τη μέθοδο και τα πρόδρομα ζirkονίας οι σκόνες παρουσιάζουν δύο φάσεις της ζirkονίας, τη μονοκλινή και την τετραγωνική αλλά επικρατεί η τετραγωνική φάση, το οποίο ήταν και το ζητούμενο.
- Το μέσο μέγεθος των κόκκων είναι περίπου τα 10nm και στις δύο περιπτώσεις. Επίσης φαίνεται να υπάρχουν και συσσωματώματα της τάξης των 100nm για το δείγμα  $ZrO_2 \cdot 3Y-O$  αλλά πιο μεγάλα συσσωματώματα της τάξης των 400nm για το δείγμα  $ZrO_2 \cdot 3Y-N$

## 10.2 Αιωρήματα και πάστες ζirkονίας

Τα αιωρήματα ζirkονίας χρησιμοποιούνται για πολλές εφαρμογές όπως τα οδοντιατρικά εμφυτεύματα. Ένα αιώρημα ζirkονίας αποτελείται από σωματίδια ζirkονίας διεσπαρμένα σε ένα υγρό. Το υγρό είναι συνήθως νερό, αλλά μπορεί επίσης να είναι οργανικός διαλύτης ή μείγμα διαλυτών. Τα σωματίδια ζirkονίας μπορούν να κυμαίνονται σε μέγεθος από μερικά νανόμετρα έως αρκετά μικρόμετρα, ανάλογα με την επιθυμητή εφαρμογή. Στην παρούσα εργασία το υγρό που χρησιμοποιήθηκε ήταν το νερό και η σκόνη ζirkονίας ήταν στη νανοκλίμακα.

Τα σωματίδια ζirkονίας στο αιώρημα αναμιγνύονται με άλλα πρόσθετα για να σχηματίσουν μια πάστα που μπορεί να διαμορφωθεί στην επιθυμητή μορφή με την κατάλληλη μέθοδο μορφοποίησης. Τα πρόσθετα χρησιμοποιούνται για να τροποποιήσουν τις ιδιότητες των αιωρημάτων και να βελτιώσουν την απόδοσή τους κατά την επεξεργασία και τη χρήση. Ορισμένα κοινά πρόσθετα που χρησιμοποιούνται σε κεραμικούς πολφούς είναι τα εξής:

- Συνδέτες, οι οποίοι προστίθενται σε κεραμικά αιωρήματα για τη βελτίωση της πρόσφυσης και της συνοχής τους και για τον έλεγχο των ρεολογικών τους ιδιοτήτων. Ο συνδέτης που χρησιμοποιήσαμε είναι ο N, N'- Methylenebis acrylamide
- Διασπορείς, οι οποίοι προστίθενται σε κεραμικά αιωρήματα για να μειώσουν το ιξώδες και να βελτιώσουν τις ρεολογικές ιδιότητες. Λειτουργούν μειώνοντας τις απωστικές δυνάμεις μεταξύ των κεραμικών σωματιδίων, επιτρέποντάς τους να διασκορπίζονται πιο εύκολα στο υγρό. Οι διασπορείς που χρησιμοποιήθηκαν στην εργασία είναι Triton X-100, Ammonium citrate και Dolapix CE64 και Dolapix PC67
- Μονομερή όπως 1,6-hexanediol diacrylate (HDDA) και Acrylamide που χρησιμοποιήθηκαν και στην παρούσα εργασία

Συνολικά, η επιλογή των προσθέτων και η συγκέντρωσή τους στον κεραμικό αιώρημα εξαρτάται από την εκάστοτε εφαρμογή και τις επιθυμητές ιδιότητες του τελικού κεραμικού προϊόντος.

Όσο αφορά στα πρόσθετα που χρησιμοποιήθηκαν στα δικά μας αιωρήματα διαπιστώσαμε ότι :

- Την καλύτερη συμπεριφορά ως διασπορείς έδειξαν το Dolapix PC67 και το Dolapix CE64
- Το ammonium citrate επίσης έδειξε να δημιουργεί αρκετά καλή διασπορά
- Η χρήση του Triton X-100 δεν απέδωσε σε καμία περιεκτικότητα από αυτές που δοκιμάστηκαν και οδήγησε σε κακή διασπορά
- Ο συνδυασμός του μονομερούς HDDA με τον συνδέτη N-N' Methylenebis Acrylamide επιδρά αρνητικά στη σταθερότητα των αιωρημάτων
- Ο συνδυασμός Dolapix-Acrylamide έδειξε καλύτερη συμπεριφορά από τον συνδυασμό Dolapix-HDDA

Επίσης, παρατηρήσαμε ότι η ζirkονία που προέρχεται από οργανικά πρόδρομα και παρασκευάστηκε με τη μέθοδο sol-gel ( $ZrO_2 \cdot 3Y-O$ ) παρουσιάζει καλύτερη συμπεριφορά κατά την ανάπτυξη των αιωρημάτων και παστών από ό,τι η ζirkονία που προέρχεται από νιτρικά πρόδρομα και παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της καταβύθισης ( $ZrO_2 \cdot 3Y-N$ ).

### 10.3 Τρισδιάστατη Εκτύπωση Κεραμικών

Τα αιωρήματα ζirkονίας χρησιμοποιούνται στον τομέα της τρισδιάστατης εκτύπωσης για την παραγωγή κεραμικών εξαρτημάτων με πολύπλοκες γεωμετρίες. Αφού εκτυπωθεί το υλικό ακολουθεί η διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης ώστε να δημιουργηθεί ένα πυκνό, υψηλής αντοχής κεραμικό μέρος.

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν οι η εκτύπωση με εκτυπωτή bioplotter και η μέθοδος εκτύπωσης Robocasting. Το Robocasting φάνηκε να είναι πιο αποτελεσματική τεχνική εκτύπωσης για τα δικά μας κεραμικά αιωρήματα. Γενικά αυτή η μέθοδος είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για την παραγωγή πολύπλοκων κεραμικών δομών με υψηλή ακρίβεια και η ζirkονία είναι κατάλληλη για αυτήν την τεχνική επειδή μπορεί να πυροσυσσωματωθεί σε υψηλές πυκνότητες και έχει εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες.

Όσο αφορά τις δύο μεθόδους εκτύπωσης σε σχέση με τις πάστες που χρησιμοποιήθηκαν έχουμε τα εξής αποτελέσματα:

- Οι πάστες με την καλύτερη συμπεριφορά που επιλέχθηκαν για εκτύπωση περιείχαν ως διασπορέα το Dolarix, ως μονομερές το Acrylamide (ACR) και τον συνδέτη N, N'- Methylenebis acrylamide
- Οι δύο πάστες (PASTE-DAN-55 και PASTE-DAN-50) για τις οποίες έγινε προσπάθεια εκτύπωσης με τον bioplotter δεν εκτυπώθηκαν με επιτυχία
- Απ' τις 5 πάστες ζirkονίας που επιλέχθηκαν για εκτύπωση με τεχνική Robocasting εκτυπώθηκαν με επιτυχία μόνο οι 3 πάστες ZrO<sub>2</sub>3Y-O. Ενώ οι 2 πάστες ZrO<sub>2</sub>3Y-N δεν εκτυπώθηκαν με επιτυχία γιατί η ροή τους δεν ήταν συνεχής κατά την εκτύπωση.
- Από τις επιτυχείς εκτυπώσεις την καλύτερη ρεολογική συμπεριφορά κατά την εκτύπωση έδειξε η πάστα ZrO<sub>2</sub>3Y-O1 που είχε τα χαμηλότερα ποσοστά πρόσθετων

Σαν γενικό συμπέρασμα για τα αιωρήματα σε σχέση με την εκτύπωση μπορούμε να πούμε ότι:

- Τα αιωρήματα που παρασκευάστηκαν με υψηλές ποσότητες στερεών (> 40%) έδειξαν καλύτερη σταθερότητα και καλύτερη συμπεριφορά εκτύπωσης, αφού όσα επιλέχθηκαν για εκτυπώσεις είχαν μεγάλο ποσοστό στερεών.
- Τα αιωρήματα που είχαν την καλύτερη συμπεριφορά στην εκτύπωση ήταν αυτά που προήλθαν από νανοσκόνη παρασκευασμένη με τη μέθοδο sol-gel και είχαν τα χαμηλότερα ποσοστά προσθέτων.

#### 10.4 Πυροσυσσωμάτωση και ιδιότητες δοκιμών μετά την εκτύπωση

Η πυροσυσσωμάτωση είναι μια σημαντική διαδικασία που περιλαμβάνει τη διαδικασία θέρμανσης και συμπίεσης σωματιδίων, η οποία οδηγεί σε μείωση του πορώδους και αύξηση της πυκνότητας των υλικών. Με τον προσεκτικό έλεγχο των συνθηκών πυροσυσσωμάτωσης και τη βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων των πρώτων υλών, είναι δυνατό να επιτευχθεί υψηλός βαθμός πύκνωσης και να παραχθούν υψηλής ποιότητας προϊόντα. Εκτός από τη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης, άλλοι παράγοντες όπως το μέγεθος των σωματιδίων και η σύνθεση του υλικού και ο χρόνος πυροσυσσωμάτωσης μπορούν να επηρεάσουν τις τελικές ιδιότητες ενός πυροσυσσωματωμένου υλικού.

Αξίζει να σημειωθεί ότι ενώ η αύξηση της θερμοκρασίας πυροσυσσωμάτωσης μπορεί να οδηγήσει σε βελτίωση της θλιπτικής αντοχής, μπορεί επίσης να έχει αρνητικές επιπτώσεις σε άλλες ιδιότητες του υλικού, όπως η ολκιμότητα και η ανθεκτικότητα στη θραύση. Επίσης η αύξηση της θερμοκρασίας μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση του μεγέθους των κόκκων του υλικού κάτι το οποίο μπορεί να αποφευχθεί με τη τεχνική των 2 σταδίων (two stage sintering). Ως εκ τούτου, οι συνθήκες πυροσυσσωμάτωσης χρειάζεται να ελέγχονται προσεκτικά. Επιπλέον για την αποφυγή συσσωματωμάτων θα πρέπει να υπάρχει σωστός έλεγχος του μεγέθους των σωματιδίων της σκόνης ζirkονίας πριν από στο στάδιο της πυροσυσσωμάτωσης.

Όσο για το πορώδες, το οποίο μπορεί να επηρεάσει τις μηχανικές, θερμικές και ηλεκτρικές ιδιότητες ενός υλικού χρειάζεται να ελαχιστοποιηθεί κατά τη διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης. Έτσι οι συνθήκες πυροσυσσωμάτωσης και οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται πρέπει να επιλέγονται προσεκτικά και να προετοιμάζονται ώστε να εξασφαλίζεται ένα ομοιογενές μείγμα χωρίς κενά ή εγκλείσματα που θα μπορούσαν να οδηγήσουν σε πορώδες στο τελικό προϊόν.

Η πυροσυσσωμάτωση που πραγματοποιήσαμε στην παρούσα εργασία αφορούσε τα 3 δοκίμια που εκτυπώθηκαν επιτυχώς. Ακολουθήθηκαν δύο κύκλοι πυροσυσσωμάτωσης, ένας δύο σταδίων με T1: 1300°C και T2: 1150 °C και ένας ενός σταδίου στους 1500 °C. Μετά την πυροσυσσωμάτωση παρατηρήσαμε τα εξής:

- Ο χαρακτηρισμός της μικροδομής των δοκιμίων με το SEM έδειξε ότι τα δοκίμια που πυροσυσσωματώθηκαν στους 1500°C παρουσίασαν πύκνωση σε μεγαλύτερο βαθμό συγκριτικά με αυτά που πυροσυσσωματώθηκαν στους 1300°C.
- Τα εκτυπωμένα δοκίμια που πυροσυσσωματώθηκαν στους 1500°C είχαν χαμηλότερο πορώδες συγκριτικά με τα δοκίμια που πυροσυσσωματώθηκαν στους 1300°C.
- Μετά την πυροσυσσωμάτωση είχαμε αύξηση του μεγέθους των κόκκων ανεξάρτητα απ' τη θερμοκρασία, με αποτέλεσμα να μην είναι στην νανοκλίμακα. Συγκεκριμένα τα δοκίμια που πυροσυσσωματώθηκαν στους 1500°C είχαν τελικό μέγεθος κόκκων: 400-600 nm και αυτά που πυροσυσσωματώθηκαν στους 1300°C είχαν τελικό μέγεθος κόκκων: 400 nm. Οπότε βλέπουμε επιπλέον ότι η αύξηση της θερμοκρασίας οδήγησε σε περαιτέρω αύξηση του μεγέθους.
- Το χαμηλότερο πορώδες (0.9%) και την υψηλότερη αντοχή σε θλίψη (583MPa), μετά και τον δεύτερο κύκλο πυροσυσσωμάτωση στους 1500 °C, παρουσίασε το δοκίμιο ZrO<sub>2</sub>3Y-O1 που προήλθε από την πάστα με το χαμηλότερο ποσοστό πρόσθετων (0.9% Dolapix CE64, 0.09% Acrylamide and 0.009% N-N' Methylenebis Acrylamide). Το ίδιο δοκίμιο παρουσίασε πυκνότητα (5.68 g/cm<sup>3</sup>).

## 10.5 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για την εκτύπωση φαίνονται να είναι πολλά υποσχόμενες αλλά χρειάζεται και στις δύο περιπτώσεις μεγάλη προσοχή στις προδιαγραφές των μελανιών ώστε να είναι κατάλληλα για ένα δεδομένο εκτυπωτή. Ακόμη, η σωστή επιλογή μεθόδου αλλά και μηχανήματος τρισδιάστατης εκτύπωσης με σωστό έλεγχο των παραμέτρων εκτύπωσης πριν και κατά τη διάρκεια της εκτύπωσης (πάχος εκτυπωμένου στρώματος / διάμετρος ακροφυσίου, ρυθμός εξώθησης) μπορεί να βοηθήσει στην κατασκευή ιατρικών προσθετικών συσκευών με τις επιθυμητές ιδιότητες.

Στην παρούσα εργασία δε μπορούμε να κρίνουμε υπέρ της μίας ή της άλλης τεχνικής γιατί η εκτύπωση έγινε με διαφορετικά αιωρήματα για την κάθε μία. Παρόλα αυτά οι οδοντιατρικές κατασκευές που παράγονται από robocasting παρουσιάζουν πολλά υποσχόμενες ιδιότητες όσον αφορά στο πορώδες και



τη μηχανική απόδοση. Όμως απαιτούνται περισσότερες μελέτες για να εξασφαλιστεί η μηχανική και τριβολογική αξιοπιστία των οδοντικών εξαρτημάτων που παράγονται με αυτόν τον τρόπο.

Επίσης η περαιτέρω διερεύνηση των παραμέτρων για τη βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων των κεραμικών (όπως οι ιδιότητες του αιωρήματος, το πορώδες) μπορεί να φέρει ενθαρρυντικά αποτελέσματα στην εφαρμογή των μεθόδων τρισδιάστατης εκτύπωσης. Η επίτευξη ενός αιωρήματος με σταθερότητα, υψηλή περιεκτικότητα σε στερεά και χαμηλό ιξώδες μπορεί να φέρει ικανοποιητικά αποτελέσματα στις μηχανικές ιδιότητες και στις αντοχές του τελικού αντικειμένου. Οι παραπάνω ιδιότητες μπορούν να ρυθμιστούν με τη βοήθεια καταλλήλων πρόσθετων αντιδραστηρίων όπως διασπορέων, συνδετών αλλά και με τη σωστή μέθοδο παραγωγής της σκόνης ζirkονίας.

Με βάση την παρούσα πειραματική εργασία και τα αποτελέσματά της προκύπτουν κάποιες προτάσεις για περαιτέρω μελέτη όπως:

- Βελτιστοποίηση της σταθερότητας των αιωρημάτων με τον κατάλληλο συνδυασμό και ποσοστό πρόσθετων
- Καλύτερη μελέτη της διαδικασίας ανάμειξης των υλικών για την παραγωγή των παστών για εκτύπωση με σκοπό τη μείωση αν όχι εξάλειψη των συσσωματωμάτων που οδηγούν σε αστοχίες κατά τη διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης.
- Βελτίωση της διαδικασίας της πυροσυσσωμάτωσης δύο σταδίων ώστε να αποφύγουμε την αύξηση του μεγέθους των κόκκων και ταυτόχρονα να επιτευχθεί πλήρης πύκνωση των δοκιμίων.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Α.Τσετσέκου, ΚΕΡΑΜΙΚΑ, ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ ΜΑΘΗΜΑΤΟΣ 8ου Εξαμήνου, Μηχ. Μεταλλείων-Μεταλλουργών, Αθήνα, 2006.
- [2] D. Sarkar, Nanostructured Ceramics, Characterization and Analysis, CRC Press, Taylor & Francis Group, 2018.
- [3] Κ. Χαριτίδης, «Νανοδομές και Νανοϋλικά: Σύνθεση, Ιδιότητες & Εφαρμογές», Αθήνα, 2011.
- [4] Α.Κυρίτσης, Συγγραφέας, *Σημειώσεις μαθήματος; Οργανικά Νανοϋλικά, 2ο εξάμηνο*. [Performance].
- [5] Κ. Χαριτίδης, ΔΟΜΗ και ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΥΛΙΚΩΝ, ΑΘΗΝΑ , 2013.
- [6] D. A. G. / J.-C. Todd, Scientific Documentation IPS e.max® ZirCAD, Liechtenstein, 2017.
- [7] «<http://www.britannica.com/EBchecked/topic/319885/Martin-Heinrich-Klaproth>,» [Ηλεκτρονικό].
- [8] \*. K. S. B. S. a. R. V. J. Beena Tyagi, «Synthesis of Nanocrystalline Zirconia Using Sol-Gel and Precipitation Techniques,» σε *Ind. Eng. Chem. Res., MATERIALS AND INTERFACES*, 2006, pp. 8643-8644, τόμος 45.
- [9] G. P. M. R. S. D. T. a. C. A. Aimery Auxéméry, «Stabilization of Tetragonal Zirconia Nanocrystallites Using an,» *Chemistry of Materials*, 2020.
- [10] O. E. P. a. R. A. Alvaro Della Bona \*, «Zirconia as a Dental Biomaterial,» *Materials*, τόμ. 8, pp. 4978-4991, 2015.
- [11] \*. J. R. K. Isabelle Denrya, «State of the art of zirconia for dental applications,» *Elsevier health*, τόμ. 24, p. 299–307, 2007.
- [12] Ε. ΣΙΑΡΑΜΠΗ, Διερεύνηση της περιοχής σύνδεσης υποστρώματος σταθεροποιημένου οξειδίου του ζirkονίου (Y-TZP) και κεραμικών επικαλύψεων για προσθετικές αποκαταστάσεις, Θεσσαλονίκη, 2015.
- [13] D. S. M. n. E. J. R. L. F. Chevalier J, «Critical effect of cubic phase on aging in 3mol% yttria-stabilized zirconia ceramics for hip replacement prosthesis,» *Biomaterials*, τόμ. 25, p. 5539–45., 2004.
- [14] Γ. Δέσποινα, ΤΡΙΣΔΙΑΣΤΑΤΗ ΕΚΤΥΠΩΣΗ ΖΙΡΚΟΝΙΑΣ ΓΙΑ ΟΔΟΝΤΙΑΤΡΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ.
- [15] b. R. S. T. S. H. J. A. R. F. S. B. I. B. A. M. K. L. P. R. C. A. S. C. F.-P. applications A.C. Brancoa, «Suitability of 3D printed pieces of nanocrystalline zirconia for dental applications,» *dental materials*, p. 442–455, 2020.

- [16] M. J. M. A. Z. M. Ö. Marta Revilla-León, «Additive manufacturing technologies for processing zirconia in dental applications,» *International Journal of Computerized Dentistry*, p. 27–37, 2020.
- [17] Z. L. J. L. C. L. C. L. Y. F. C. L. Zhangwei Chen\*, «3D printing of ceramics: A review,» *Journal of the European Ceramic Society*, τόμ. 39, pp. 661-687, 2019.
- [18] M.-P. G. Laura del-Mazo-Barbara, «Rheological characterisation of ceramic inks for 3D direct ink writing: A review,» *Journal of the European Ceramic Society*, τόμ. 41, pp. 18-33, 2021.
- [19] J. E. M. E. P. S. M. B. P. Blazdell, «The computer aided manufacture of ceramics using multilayer jet printing,» *Journal of materials science letters*, p. 1562–1565, 1995.
- [20] P. C. J. Cesarano III, «Freeforming objects with low-binder slurry, Google Patents,» 2000. [Ηλεκτρονικό].
- [21] A. S. R. A. T. a. A. Z. Leila Nasiry Khanlar, «Additive Manufacturing of Zirconia Ceramic and Its Application in Clinical Dentistry: A Review,» *dentistry journal*, 2021.
- [22] T. Y. Z. L. K. O. Wu, «Extrusion-based additive manufacturing of yttria-partially-stabilized zirconia ceramics,» *Ceramics Internationa*, τόμ. 46, p. 5020–5027, 2020.
- [23] E. Ö. A. Z. K. U. Ö. W. U. K. R. T. a. H. F. J. Ebert, «Direct Inkjet Printing of Dental Prostheses Made of Zirconia,» *Journal of Dental Research*, pp. 673-676, 2009.
- [24] W. Z. J. E. R. T. Emre Özkol \*, «Potentials of the “Direct inkjet printing” method for manufacturing 3Y-TZP based dental restorations,» *Journal of the European Ceramic Society*, p. 2193–2201, 2012.
- [25] D. M. P. L. W. M. P. G. C. D. P. V. P. T. D. P. E. D. R. D. P. & J. S. P. Nelson R.F.A. Silva, «Additive CAD/CAM Process for Dental Prostheses,» *Journal of Prosthodontics*, p. 93–96, 2011.
- [26] W. W. b. Yongliang Shi a, «3D inkjet printing of the zirconia ceramic implanted teeth,» *Materials Letters*, pp. 127-131, 2020.
- [27] X. W. U. G. D. Y. B. E. A. L. a. J. D. Erwin Peng, «Robocasting of dense yttria-stabilized zirconia structures,» *J Mater Sci*, p. 247–273, 2018.
- [28] D. Z. T. L. J. H. J. W. Huiping Shao, «3D gel-printing of zirconia ceramic parts,» *Ceramics International*, p. 13938–13942, 2017.
- [29] M. G. S. O. A. C. A. B. M. L. A. S. C. F.-P. I. Rodriguesa, «Development of free binder zirconia-based pastes for the production of dental pieces by robocasting,» *Journal of Manufacturing Processes*, pp. 1-9, 2020.
- [30] «Σημειώσεις από Εργαστήριο Καταβύθισης, Ειδικά κεφάλαια Νανοτεχνολογίας,» 2021-2022.
- [31] M. A. M. M. P. B. Καθηγητών: Κακάλη Γ., «Πυροσυσσωμάτωση κόνεων μετάλλων, Εργαστηριακή άσκηση, ΕΜΠ».

- [32] .. R. Grimshaw, The chemistry and physics of clays and allied ceramic materials, London: Ernest Benn Ltd, 1971.
- [33] Διαδικασίες Υψηλών Θερμοκρασιών, : Εργαστηριακή Άσκηση, Σχολή Χημικών Μηχανικών. [Performance].
- [34] B. F. P. J. N. Abraham B., «A study on the effect of drying techniques on the mechanical properties of pellets and compacted pellets,» *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, pp. 119-129, 2004.
- [35] I. N. K. K. S. M. MARIA BALAXI, «Combined effects of wetting, drying, and microcrystalline cellulose type on the mechanical strength and disintegration of pellets,» *JOURNAL OF PHARMACEUTICAL SCIENCES*, pp. 676-689, 2009.
- [36] Ν. Μπούκος, «Σημειώσεις Εργαστηρίου Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας».
- [37] «3 HTi: Digital Transformation for the Future of Manufacturing,» EnvisionTEC | 3D Bioplotter for Biomedical 3D Printing, [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://3hti.com/3d-printing/envisiontec-3d-bioplotter/>.
- [38] E. 3.-B. D. S. overview, «aniwaa.com,» The marketplace for additive manufacturing solutions, [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://www.aniwaa.com/product/3d-printers/envisiontec-3d-bioplotter-developer-series/>.
- [39] P. Becher και M. Swain, « Grain-size-dependent transformation behavior in polycrystalline tetragonal zirconia,» *J. Am. Ceram. Soc*, τόμ. 75, p. 493–502, 1992.
- [40] H. R. P. R. Garvie RC, «Ceramic steel?,» *Nature*, τόμ. 258, pp. 703-704., 1975.