



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ –
ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ
ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ
ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ

Τρισδιάστατη Εκτύπωση Νανοζιρκονίας για Οδοντιατρικές Εφαρμογές

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Τόκη Κλεοπάτρα

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

ΑΘΗΝΑ, 2023



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ –
ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ
ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ
ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ

Τρισδιάστατη Εκτύπωση Νανοζιρκονίας για Οδοντιατρικές Εφαρμογές

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Τόκη Κλεοπάτρα

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

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή στις
__ / __ / 2023:

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

Πάνιας Δ., Καθηγητής Ε.Μ.Π.(Υπογραφή)

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

ΑΘΗΝΑ, 2023

Πρόλογος

Η εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας με θέμα «Τρισδιάστατη Εκτύπωση Νανοζirkονίας για Οδοντιατρικές Εφαρμογές» πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Μεταλλουργίας στο διάστημα μεταξύ Μαρτίου 2023 και Σεπτεμβρίου 2023, ως το τελικό στάδιο του Προπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, υπό την επίβλεψη της Καθηγήτριας Τσετσέκου Αθηνάς.

Όπως ολοκληρώνω τις προπτυχιακές μου σπουδές, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους ανθρώπους που με βοήθησαν και συνέβαλαν στην συγγραφή της διπλωματικής εργασίας μου και στην διεξαγωγή των εργαστηριακών πειραμάτων που απαιτούσε.

Καταρχάς, θα ήθελα να ευχαριστήσω την κυρία Τσετσέκου Αθηνά για την καθοδήγηση και την αρωγή που μου προσέφερε σε όλη την διάρκεια εκπόνησης της εργασίας μου και φυσικά για την ανάθεση ενός τόσο ενδιαφέροντος και καινοτόμου θέματος.

Επίσης, οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στην επιστημονική ομάδα του εργαστηρίου Μεταλλουργίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών, και ιδιαίτερα στην διδάκτορα Κίτσου Ιωάννα και στην διδάκτορα Ρούσση Ελένη για την βοήθεια που μου προσέφεραν κατά την διάρκεια των εργαστηριακών πειραμάτων, αλλά και για τις πολύτιμες συμβουλές τους.

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

Τέλος, ευχαριστώ θερμά την οικογένεια μου και τους φίλους μου, που με στήριξαν όλα αυτά τα χρόνια των σπουδών μου και της διπλωματικής μου εργασίας, και συνέβαλαν ώστε να φέρω εις πέρας τους στόχους μου και να ολοκληρώσω επιτυχώς τις σπουδές μου.

Περίληψη

Η τεχνολογία της τρισδιάστατης εκτύπωσης διεισδύει σε όλο ένα και περισσότερες βιομηχανίες, καθώς επιταχύνει την παραγωγική διαδικασία και προσφέρει την δυνατότητα τελειοποίησης των προϊόντων. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί ποικιλία υλικών ως τροφοδοσία κατά την εκτύπωση, ενώ παράλληλα έχει αναπτυχθεί πληθώρα μεθόδων προκειμένου να καλυφθούν οι απαιτήσεις της εκάστοτε εφαρμογής. Στην τρισδιάστατη εκτύπωση χρησιμοποιούνται με αυξανόμενο ρυθμό τα κεραμικά υλικά και ειδικότερα η ζirkονία, καθώς η βιοσυμβατότητά της και οι εξαιρετικές μηχανικές της ιδιότητες την καθιστούν ιδανικό υλικό σε οδοντιατρικές εφαρμογές, για την παραγωγή εμφυτευμάτων.

Στην παρούσα εργασία, συντέθηκαν νανοκόνεις ζirkονίας με χημικές μεθόδους, των οποίων οι κρυσταλλογραφικές φάσεις προσδιορίστηκαν μέσω των αποτελεσμάτων XRD, ενώ η μικροδομή τους χαρακτηρίστηκε με βάση τα αποτελέσματα TEM. Οι κόνεις αυτές, χρησιμοποιήθηκαν ώστε να αναπτυχθούν υδατικές πάστες. Στις πάστες έγινε χρήση διαφορετικών περιεκτικότητας διασπορέων, μονομερών και συνδετών κατά την σύνθεσή τους. Έπειτα, διεξήχθησαν δοκιμές εκτύπωσης των παστών με τη μέθοδο Robocasting. Τα εκτυπωμένα δοκίμια ακολούθησαν διάφορους κύκλους πυροσυσσωμάτωσης και τέλος, χαρακτηρίστηκαν ως προς το πορώδες και την πυκνότητά τους με τη μέθοδο του Αρχιμήδη, μετρήθηκε η αντοχή τους σε θλίψη και η μικροδομή τους αναλύθηκε μέσω των αποτελεσμάτων SEM.

Στα κεφάλαια 1 έως 4, δίνεται το θεωρητικό υπόβαθρο που αφορά την νανοτεχνολογία και την ανάπτυξη νανοκόνεων, τις ιδιότητες και τις εφαρμογές της ζirkονίας, τις μεθόδους τρισδιάστατης εκτύπωσης, ειδικά για τα κεραμικά υλικά, και τον ρόλο διασπορέων-συνδετών-μονομερών που χρησιμοποιήθηκαν. Στο κεφάλαιο 5, αναλύονται οι μέθοδοι χαρακτηρισμού που εφαρμόστηκαν για τον χαρακτηρισμό των νανοκόνεων και των εκτυπωμένων δοκιμίων.

Στο κεφάλαιο 6, αναφέρεται η σύνθεση των νανοκόνεων ζirkονίας και ο χαρακτηρισμός τους μέσω των αποτελεσμάτων TEM και XRD. Στο κεφάλαιο 7, παρατίθεται η παραγωγική διαδικασία παρασκευής των παστών. Στο κεφάλαιο 8, παρουσιάζονται τα εκτυπωμένα δοκίμια και χαρακτηρίζονται με βάση τα αποτελέσματα της αντοχής σε θλίψη, της μεθόδου του Αρχιμήδη και του SEM.

Στα κεφάλαια 9 και 10, παρατίθενται τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την πειραματική διαδικασία και προτάσεις για μελλοντική έρευνα.

Abstract

3D printing technology is penetrating more and more industries as it speeds up the production process and offers the possibility of product refinement. A variety of materials can be used as feedstock during printing, while a multitude of methods have been developed to meet the requirements of the application. In 3D printing, ceramic materials are increasingly being used in 3D printing, in particular zirconia, as its biocompatibility and excellent mechanical properties make it an ideal material in dental applications for the production of implants.

In the present work, zirconia nanopowders were synthesized by chemical methods, whose crystallographic phases were determined through XRD results, while their microstructure was characterized based on TEM results. These powders were used to develop aqueous pastes. Different contents of dispersants, monomers and binders were used in the pastes during their synthesis. Then, printing tests of the pastes were carried out using the robocasting method. The printed specimens were subjected to various sintering cycles and finally, they were characterized in terms of their porosity and density by Archimedes' method, their compressive strength was measured, and their microstructure was analyzed through SEM results.

Chapters 1 to 4 provide the theoretical background concerning nanotechnology and nanoparticle development, the properties and applications of zirconia, 3D printing methods, especially for ceramic materials, and the role of dispersant-binder-monomers used. In Chapter 5, the characterization methods applied for the characterization of nanoparticles and printed specimens are discussed.

In Chapter 6, the composition of the zirconia nanopowders and their characterization through TEM and XRD results are reported. In chapter 7, the production process of the pastes' preparation is given. In chapter 8, the printed specimens are presented and characterized based on the results of compressive strength, Archimedes' method and SEM.

Chapters 9 and 10 present the conclusions drawn from the experimental procedure and suggestions for future research.

Περιεχόμενα

Πρόλογος	5
Περίληψη	7
Abstract	9
Κατάλογος Πινάκων.....	15
Κατάλογος Διαγραμμάτων	15
Κατάλογος Γραφημάτων	15
Κατάλογος Εικόνων	16
1. Νανοτεχνολογία- Νανοϋλικά.....	21
1.1 Ιστορική αναδρομή	21
1.2 Μέθοδοι Σύνθεσης Νανοσκόνεων	23
1.3 Τεχνικές Χαρακτηρισμού Νανοκόνεων	26
1.3.1 Τεχνικές Ανάλυσης Δομής	26
1.3.2 Τεχνικές ανάλυσης επιφάνειας.....	27
1.4 Ιδιότητες Κεραμικών Νανοϋλικών	28
1.4.1 Θερμοκρασία Πυροσυσσωμάτωσης.....	28
1.5 Εφαρμογή Νανοτεχνολογίας στην Βιοϊατρική	29
1.5.1 Τοξικότητα νανοϋλικών	30
2. Ζιρκονία.....	31
2.1 Σταθεροποίηση με Ύττρια	32
2.2 Παραγωγή νανοσκόνης ζιρκονίας.....	33
2.2.1 Sol-gel.....	34
2.2.3 Μέθοδος Συγκαταβύθισης.....	36
2.3 Εφαρμογές Ζιρκονίας.....	38
2.3.1 Ζιρκονία στην Οδοντιατρική.....	38
3. Οργανικά Πρόσθετα.....	41
3.1 Διασπορείς.....	41
3.1.1 Dolapix CE64	41
3.2 Μονομερή.....	42
3.2.1 1,6 Hexanediol diacrylate (HDDA).....	42
3.2.2 Acrylamide	43
3.3 Συνδέτες	44
3.3.1 N,N'-Methylenebisacrylamide	44
3.3.2 Methyl hydroxypropyl cellulose ether (MHPC).....	45

3.3.3 Gellan Gum.....	46
4. Τρισδιάστατη Εκτύπωση – 3D Printing	48
4.1 Τεχνολογίες Τρισδιάστατης Εκτύπωσης.....	49
4.1.1 Binder Jetting.....	50
4.1.2 Direct Energy Deposition	50
4.1.3 Powder bed fusion	50
4.1.4 Sheet Lamination.....	50
4.1.5 Vat Photopolymerization.....	51
4.1.6 Material Extrusion	51
4.1.7 Material Jetting	51
4.2 Τρισδιάστατη Εκτύπωση Κεραμικών Υλικών σε Μορφή Αιωρήματος.....	51
4.2.1 Στερεολιθογραφία (SLA)	52
4.2.2 Digital Light Processing (DLP).....	54
4.2.3 Two-Photon Polymerisation (TPP)	55
4.2.4 Inkjet Printing (IJP)	56
4.2.5 Direct Ink Writing (DIW).....	57
5. Όργανα και Μέθοδοι Χαρακτηρισμού	58
5.1 Περιθλασιμετρία Ακτινών X - (X-Ray Diffraction)	58
5.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Μετάδοσης - (TEM).....	59
5.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης – (SEM).....	60
5.4 Μέθοδος του Αρχιμήδη για τον Υπολογισμό Πυκνότητας & Πορώδους.....	61
6. Σύνθεση & Χαρακτηρισμός Νανοκόνεων Ζιρκονίας.....	63
6.1 Σύνθεση Νανοσκόνης Ζιρκονίας με την Μέθοδο Συγκαταβύθισης	63
6.1.1 Χαρακτηρισμός Νανοσκόνης Ζιρκονίας από ανόργανα πρόδρομα αντιδραστήρια.....	65
6.2 Σύνθεση Νανοσκόνης Ζιρκονίας με την Μέθοδο Sol-Gel.....	67
6.2.1 Χαρακτηρισμός Νανοσκόνης Ζιρκονίας από sol-gel.....	68
7. Σύνθεση Αιωρημάτων.....	71
8. Εκτύπωση & Χαρακτηρισμός Δοκιμίων.....	73
8.1 Δοκίμια Πάστας από σκόνη που παράχθηκε με συγκαταβύθιση.....	74
8.1.1 Μέθοδος του Αρχιμήδη & Αντοχή σε Θλίψη	75
8.1.2 Αποτελέσματα XRD.....	77
8.1.3 Αποτελέσματα SEM	78
8.2 Δοκίμια Πάστας από σκόνη sol-gel	85
8.2.1 Μέθοδος του Αρχιμήδη & Αντοχή σε Θλίψη	87

8.2.2 Αποτελέσματα SEM.....	90
9. Συμπεράσματα.....	101
10. Προτάσεις για Μελλοντική Έρευνα	102
Βιβλιογραφία.....	103

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1. Τεχνικές ανάλυσης επιφανειών νανοϋλικών.....	27
Πίνακας 2. Τεχνολογίες τρισδιάστατης εκτύπωσης για τα κεραμικά υλικά.....	52
Πίνακας 3. Σύσταση παστών που παρήχθησαν με την νανοσκόνη 3YZr ₂ -N.....	72
Πίνακας 4. Σύσταση παστών που παρήχθησαν με την νανοκόνη 3YZrO ₂ -O.....	72
Πίνακας 5. Κύκλοι έψησης δοκιμίων πάστας από σκόνη προερχόμενη από νιτρικά πρόδρομα.	75
Πίνακας 6. Χαρακτηρισμός των εκτυπωμένων δοκιμίων νανοσκόνης από συγκαταβύθιση.....	75
Πίνακας 7. Μέσο μέγεθος κόκκων των δοκιμίων των παστών από νανοσκόνη προερχόμενη από νιτρικά πρόδρομα.	85
Πίνακας 8. Κύκλοι έψησης δοκιμίων πάστας από σκόνη sol-gel.....	86
Πίνακας 9. Χαρακτηρισμός των εκτυπωμένων δοκιμίων HDDA.....	87
Πίνακας 10. Χαρακτηρισμός των εκτυπωμένων δοκιμίων O34-B.....	87
Πίνακας 11. Μέσο μέγεθος κόκκου των δοκιμίων HDDA.	94
Πίνακας 12. Μέσο μέγεθος κόκκου των δοκιμίων O34-B.	99
Πίνακας 13. Θερμικός κύκλος και ιδιότητες των εκτυπωμένων και πυροσυσσωματωμένων δοκιμίων.	100

Κατάλογος Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1. Μέθοδοι και προϊόντα παραγωγής νανοκόνεων ζirkονίας.....	63
Διάγραμμα 2. Διαδικασία παραγωγής αιωρημάτων.	72

Κατάλογος Γραφημάτων

Γράφημα 1. Διάγραμμα φάσεων ZrO ₂ -Y ₂ O ₃	33
Γράφημα 2. Φάσμα Περίθλασης Ακτινών X (XRD) 2.5Y-ZrO ₂ -N, 3Y-ZrO ₂ -N &...67	
Γράφημα 3. Φάσμα Περίθλασης Ακτινών X (XRD) 2.5Y-ZrO ₂ -O, 2.77Y-ZrO ₂ -O &.....	70
Γράφημα 4. Πορώδες των εκτυπωμένων δοκιμίων νιτρικής πάστας για διαφορετικούς θερμικούς κύκλους έψησης.	76
Γράφημα 5. Φάσματα περιθλασιμετρίας ακτίνων X των εκτυπωμένων δοκιμίων 2N έπειτα από έψηση στους 1350 °C για 4h και 1500 °C για 2h.	77

Γράφημα 6. Πορώδες των εκτυπωμένων δοκιμίων HDDA για διαφορετικούς θερμικούς κύκλους έψησης.	88
Γράφημα 7. Πορώδες των εκτυπωμένων δοκιμίων O34-B για διαφορετικούς θερμικούς κύκλους έψησης.	89

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1. Ιστορική αναδρομή της ναυοτεχνολογίας ⁷	22
Εικόνα 2. Σχηματική απεικόνιση των σωματιδίων κατά την διαδικασία laser ablation.	23
Εικόνα 3. (α) Φωτογραφία ενός σφαιρόμυλου ατρίτη- σκίτσα που απεικονίζουν (β) την κίνηση της σφαίρας στο εσωτερικό του σφαιρόμυλου ατρίτη. (γ) την κρούση και (δ) τις διατμητικές δυνάμεις που δημιουργούνται από τα μέσα άλεσης με σφαίρα ¹⁴	24
Εικόνα 4. Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης του αντιδραστήρα πυρόλυσης με ψεκασμό και ανάλυση των διαδοχικών σταδίων της εξέλιξης των ναυοσωματιδίων.	25
Εικόνα 5. Κρυσταλλικές Δομές Ζιρκονίας.	31
Εικόνα 6. Σχηματική απεικόνιση μικροδομής κατά την εξέλιξη της μεθόδου sol-gel.	34
Εικόνα 7. Σχηματικό διάγραμμα της μεθόδου συγκαταβύθισης για τη σύνθεση ναυοφερριτών Mn-Zn.	37
Εικόνα 8. Ενδοστοματική όψη πριν και μετά την δοκιμή πλαισίου ζιρκονίας σε αποχρωματισμένο μη ζωτικής σημασίας δόντι.	40
Εικόνα 9. Προβλεπόμενη τρισδιάστατη μοριακή δομή του μέσου διασποράς Dolapix CE64.	42
Εικόνα 10. Αναπαράσταση μορίου HDDA. Τα υδρογόνα ομαδοποιούνται μαζί με τους γειτονικούς άνθρακες τους.	43
Εικόνα 11. Αναπαράσταση μορίου Acrylamide και τρισδιάστατη προσομοίωση.	43
Εικόνα 12. Τρισδιάστατη αναπαράσταση μορίου N,N'-μεθυλενοδισακρυλαμίδιου.	45
Εικόνα 13. Δισδιάστατη απεικόνιση χημικής δομής MHPC.	46
Εικόνα 14. Οι χημικές δομές του Gellan Gum όπως παράγεται από τον <i>Sphingomonas</i> sp., και η αποακυλιωμένη μορφή του που χρησιμοποιείται κοινώς.	47
Εικόνα 15. Στάδια παραγωγής βραχιονίου οστού με 3D εκτυπωτή α) απεικόνιση οστού μέσω ηλεκτρονικού τομογράφου, β) μοντελοποίηση, γ) τεμαχισμός του μοντέλου, δ) τυπωμένο οστό.	48

Εικόνα 39. Οπτικό αποτέλεσμα εκτύπωσης δοκιμίου πάστας N15B.....	74
Εικόνα 40. SEM του δοκιμίου 2N μετά από τον 1 ^ο κύκλο έψησης σε μεγέθυνση X1,000.....	78
Εικόνα 41. SEM του δοκιμίου 2N μετά από τον 1 ^ο κύκλο έψησης σε μεγέθυνση X10,000.....	79
Εικόνα 42. SEM του δοκιμίου 2N μετά από τον 2 ^ο κύκλο έψησης σε μεγέθυνση X4,000.....	80
Εικόνα 43. SEM του δοκιμίου 2N μετά από τον 2 ^ο κύκλο έψησης σε μεγέθυνση X11,000.....	80
Εικόνα 44: SEM του δοκιμίου 2N μετά από τον 3 ^ο κύκλο έψησης σε μεγέθυνση X1,000.....	81
Εικόνα 45. SEM του δοκιμίου 2N μετά από τον 3 ^ο κύκλο έψησης σε μεγέθυνση X10,000.....	82
Εικόνα 46. SEM του δοκιμίου N15B μετά από τον 2 ^ο κύκλο έψησης σε μεγέθυνση X2,000.....	83
Εικόνα 47. SEM του δοκιμίου N15B μετά από τον 2 ^ο κύκλο έψησης σε μεγέθυνση X10,000.....	83
Εικόνα 48: SEM του δοκιμίου N15B μετά από τον 3 ^ο κύκλο έψησης σε μεγέθυνση X5,000.....	84
Εικόνα 49:SEM του δοκιμίου N15B μετά από τον 3 ^ο κύκλο έψησης σε μεγέθυνση X11,000.....	84
Εικόνα 50. Οπτικό αποτέλεσμα εκτύπωσης δοκιμίου πάστας HDDA.....	85
Εικόνα 51. Οπτικό αποτέλεσμα εκτύπωσης δοκιμίου πάστας O34-B.....	85
Εικόνα 52. SEM του δοκιμίου HDDA μετά από τον 1 ^ο κύκλο έψησης σε μεγέθυνση X5,000.....	90
Εικόνα 53. SEM του δοκιμίου HDDA μετά από τον 1 ^ο κύκλο έψησης σε μεγέθυνση X10,000.....	91
Εικόνα 54. SEM του δοκιμίου HDDA μετά από τον 2 ^ο κύκλο έψησης σε μεγέθυνση X2,000.....	92
Εικόνα 55. SEM του δοκιμίου HDDA μετά από τον 2 ^ο κύκλο έψησης σε μεγέθυνση X8,000.....	92
Εικόνα 56. SEM του δοκιμίου HDDA μετά από τον 3 ^ο κύκλο έψησης σε μεγέθυνση X3,000.....	93

Εικόνα 57. SEM του δοκιμίου HDDA μετά από τον 3 ^ο κύκλο έψησης σε μεγέθυνση X7,000.....	94
Εικόνα 58. SEM του δοκιμίου O34-B μετά από τον 4 ^ο κύκλο έψησης σε μεγέθυνση X10,000.....	95
Εικόνα 59. SEM του δοκιμίου O34-B μετά από τον 4 ^ο κύκλο έψησης σε μεγέθυνση X23,000.....	96
Εικόνα 60. SEM του δοκιμίου O34-B μετά από τον 5 ^ο κύκλο έψησης σε μεγέθυνση X6,000.....	97
Εικόνα 61. SEM του δοκιμίου O34-B μετά από τον 5 ^ο κύκλο έψησης σε μεγέθυνση X15,000.....	97
Εικόνα 62. SEM του δοκιμίου O34-B μετά από τον 6 ^ο κύκλο έψησης σε μεγέθυνση X5,000.....	98
Εικόνα 63. SEM του δοκιμίου O34-B μετά από τον 6 ^ο κύκλο έψησης σε μεγέθυνση X11,000.....	99

1. Νανοτεχνολογία- Νανοϋλικά

Η νανοτεχνολογία αποτελεί μια τεχνολογική εναλλακτική για τη δημιουργία προηγμένων υλικών με μοναδικές ιδιότητες που άπτονται εφαρμογής σε ποικίλους βιομηχανικούς τομείς¹. Τα νανοϋλικά απαρτίζονται από σωματίδια εξαιρετικά υψηλής αναλογίας επιφάνειας προς όγκο, υψηλή καθαρότητα ενώ η διαδικασία παραγωγής τους είναι προσιτή με δυνατότητα ελέγχου του μεγέθους των σωματιδίων, του πορώδους και της μορφολογίας². Κατά τη διάρκεια των δύο τελευταίων δεκαετιών, τα προϊόντα νανοτεχνολογίας, εδραιώνουν τη θέση τους τόσο στην καθημερινότητα, όσο και στη βιομηχανία διότι χαρακτηρίζονται από την υψηλή προστιθέμενη αξία τους και την αποδοτικότητα τους^{1,3}.

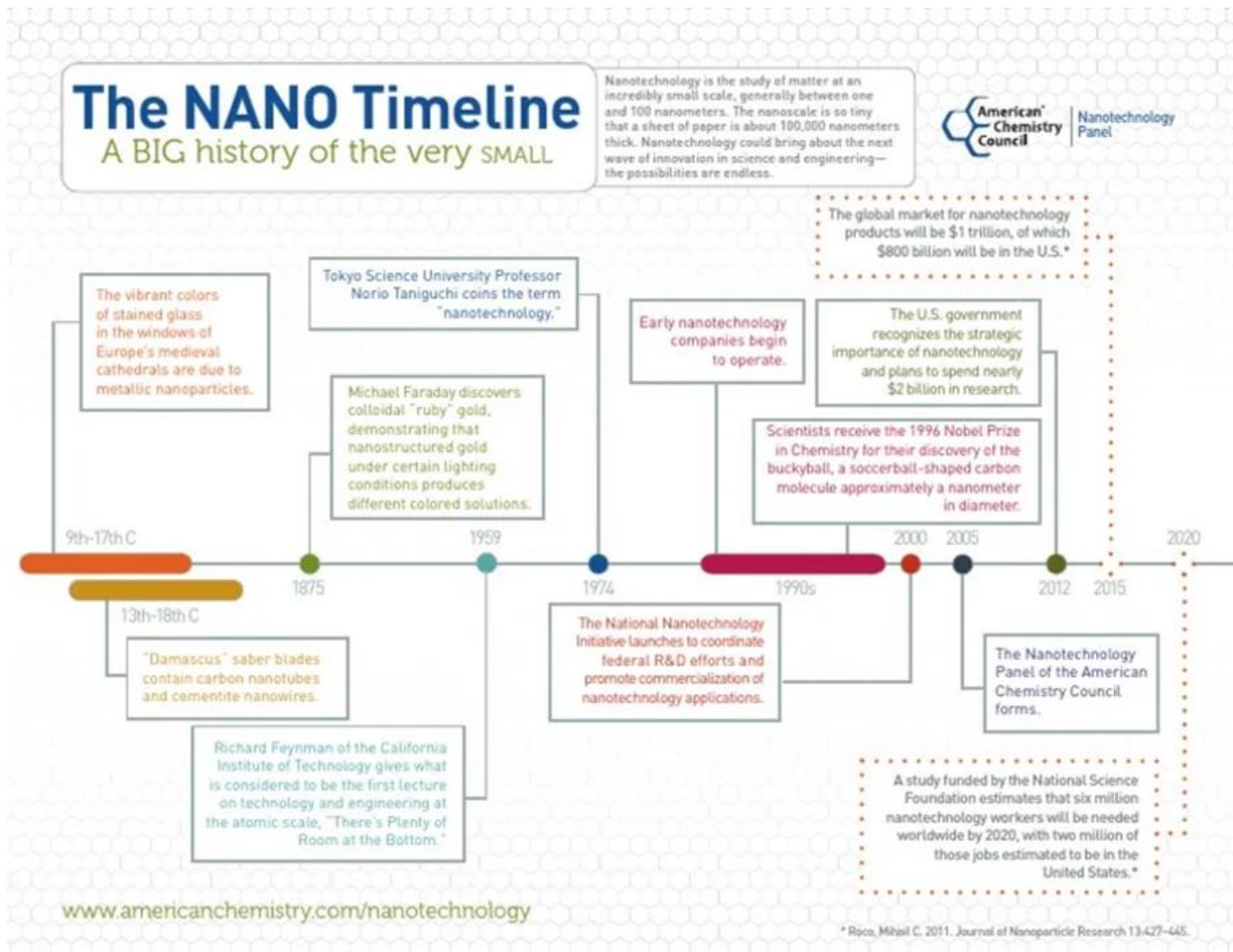
Ως νανοσωματίδιο, έχει οριστεί μια διακριτή οντότητα τριών διαστάσεων με μέγεθος της τάξεως των 100nm και μικρότερο. Ωστόσο, η νανοκλίμακα που ορίζεται από 1 έως 100nm και χρησιμοποιείται για να περιγράψει νανοσωματίδια, δεν είναι απαραίτητη και μπορεί να διευρύνει ελαφρώς το πλάτος της λαμβάνοντας υπόψη το σχήμα, την σύνθεση και τον λόγο επιφάνειας προς μάζα⁴. Τα μοναδικά φαινόμενα που παρατηρούνται στην ύλη των διαστάσεων αυτών, οδηγούν σε νέες εφαρμογές όλων των βιομηχανικών κλάδων⁵.

1.1 Ιστορική αναδρομή

Ο άνθρωπος ανέκαθεν εκτίθετο σε επαφή με νανοσωματίδια, χωρίς όμως την απαιτούμενη κατανόηση της φύσης. Για παράδειγμα, ήταν γνωστό πως τα μικρότερα σωματίδια ουσιών, παρουσίαζαν διαφορετικές ιδιότητες από εκείνες των μεγαλύτερων σωματιδίων, ωστόσο η αιτία ήταν άγνωστη⁶. Η έννοια του νανόμετρου εισήχθη για πρώτη φορά επίσημα στην επιστημονική κοινότητα το 1925, από τον Richard Zsigmondy, στον οποίο απονεμήθηκε το Νόμπελ Χημείας. Ο Zsigmondy επινόησε τον όρο αυτό και κατάφερε για πρώτη φορά να μετρήσει το μέγεθος των σωματιδίων χρυσού με την χρήση μικροσκοπίου⁵.

Το 1959, στο συνέδριο της Αμερικάνικης Φυσικής Εταιρίας στο Caltech, ο Richard Feynman παρουσίασε την διάλεξη του "There is a lot of space down there" (Υπάρχει πολύς χώρος εκεί κάτω) όπου παρέθεσε την ιδέα του για μια νέα προσέγγιση της ύλης σε ατομικό επίπεδο και την δημιουργία προϊόντων νανομεγέθους με τη χρήση ατόμων ως δομικά σωματίδια, αναδεικνύοντας έναν νέο τρόπο σκέψης. Οι

υποθέσεις του Feynman εκ τότε επιβεβαιώνονται και λογίζεται ως ο πατέρας της νανοτεχνολογίας.



Εικόνα 1. Ιστορική αναδρομή της νανοτεχνολογίας⁷.

Το 1974 στο Διεθνές Συνέδριο Βιομηχανικής Παραγωγής, ο Ιάπωνας επιστήμονας Norio Taniguchi χρησιμοποίησε για πρώτη φορά τον όρο νανοτεχνολογία και θέσπισε την έννοια της ως την επεξεργασία, την παραμόρφωση και τον διαχωρισμό των υλικών με ένα μόριο ή ένα άτομο.

Το 1986, ο Eric Drexler του Ινστιτούτου Τεχνολογίας της Μασαχουσέτης (MIT) βασιζόμενος στις θεωρίες των Taniguchi και Feynman, εξέδωσε το βιβλίο του με τίτλο "Μηχανές της Δημιουργίας": Η επερχόμενη εποχή της νανοτεχνολογίας". Στο βιβλίο αυτό πρότεινε μια βαθμωτή νανοκλίμακα που θα μπορούσε να κατασκευάσει αντίγραφα αυθαίρετης πολυπλοκότητας. Το όραμα του αποκαλείται "μοριακή νανοτεχνολογία"^{5,6}.

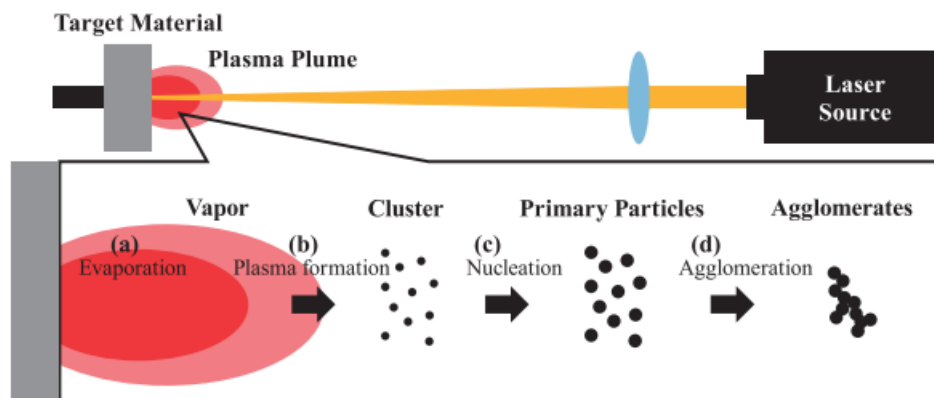
Από το 1991, που εγκρίθηκε το πρώτο νανοτεχνολογικό πρόγραμμα του Εθνικού Επιστημονικού Ταμείου στις ΗΠΑ, μέχρι σήμερα, οι νανοτεχνολογικές έρευνες έχουν εντατικοποιηθεί και η πρακτική εφαρμογή της νανοτεχνολογίας επεκτείνεται σε κάθε βιομηχανικό τομέα⁶.

1.2 Μέθοδοι Σύνθεσης Νανοσκόνων

Η σύνθεση νανοσκόνων αποτελεί τη δημιουργία σωματιδίων σε διαστάσεις νανοκλίμακας, δηλαδή, σωματίδια των οποίων το μέγεθος δεν ξεπερνά τα 100 νανόμετρα. Για τη σύνθεση αυτή, χρησιμοποιούνται διάφορες μέθοδοι⁸, με τις πιο επικρατέστερες να είναι οι εξής:

Laser Ablation

Στην τεχνική Laser Ablation, ένα λέιζερ υψηλής ενέργειας χρησιμοποιείται για την εξαγωγή ενός υλικού. Το εξατμιζόμενο υλικό στη συνέχεια συμπυκνώνεται και στερεοποιείται, σχηματίζοντας νανοσωματίδια από τα οποία συνθέτουν τη νανοσκόνη. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται κυρίως για τη σύνθεση μεταλλικών νανοσωματιδίων⁹.



Εικόνα 2. Σχηματική απεικόνιση των σωματιδίων κατά την διαδικασία laser ablation.

Χημική εναπόθεση ατμών (CVD)

Η μέθοδος CVD περιλαμβάνει τη χημική αντίδραση αέριων πρόδρομων ουσιών προκειμένου να σχηματιστούν στερεά νανοσωματίδια. Οι πρόδρομες ουσίες εισάγονται σε ένα θάλαμο αντίδρασης, όπου υφίστανται χημικές αντιδράσεις. Έπειτα, συμπυκνώνονται σε ένα υπόστρωμα και σχηματίζουν τη νανοσκόνη¹⁰.

Μέθοδος Sol-Gel

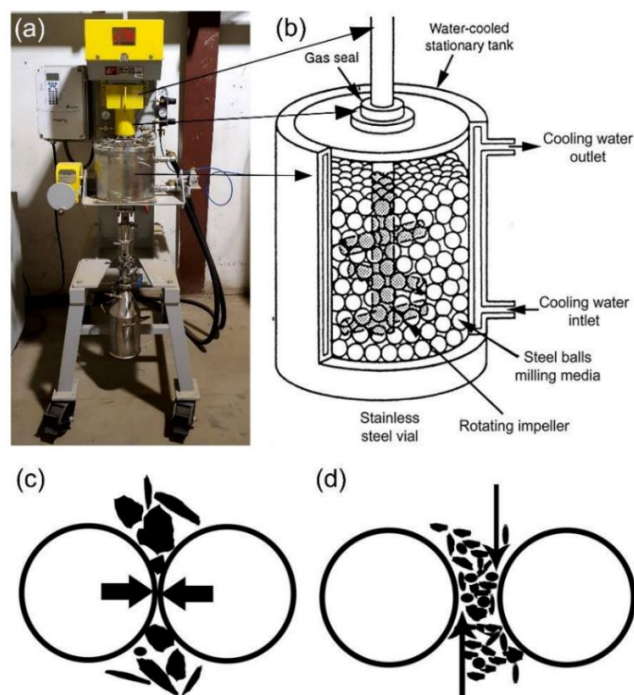
Στην τεχνική sol-gel παρασκευάζεται διάλυμα (sol) που περιέχει πρόδρομες ουσίες μετάλλων ή οξειδίων μετάλλων. Στη συνέχεια, το sol μετατρέπεται σε γέλη (gel) με χημική αντίδραση ή με ξήρανση. Ακολουθούν διεργασίες όπως πύρωση ή πυροσυσσωμάτωση για να ληφθεί τελικώς η νανοσκόνη¹¹.

Ηλεκτροαπόθεση

Η μέθοδος της ηλεκτροαπόθεσης αναφέρεται στην ηλεκτροαπόθεση μεταλλικών ιόντων από ένα διάλυμα, σε μια επιφάνεια ηλεκτροδίου. Με τον έλεγχο των παραμέτρων εναπόθεσης, όπως η τάση, το ρεύμα και ο χρόνος εναπόθεσης, μπορούν να σχηματιστούν νανοσωματίδια στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, και στη συνέχεια να συλλεχθούν ώστε να σχηματιστεί η νανοσκόνη¹².

Μηχανική τριβή ή άλεση

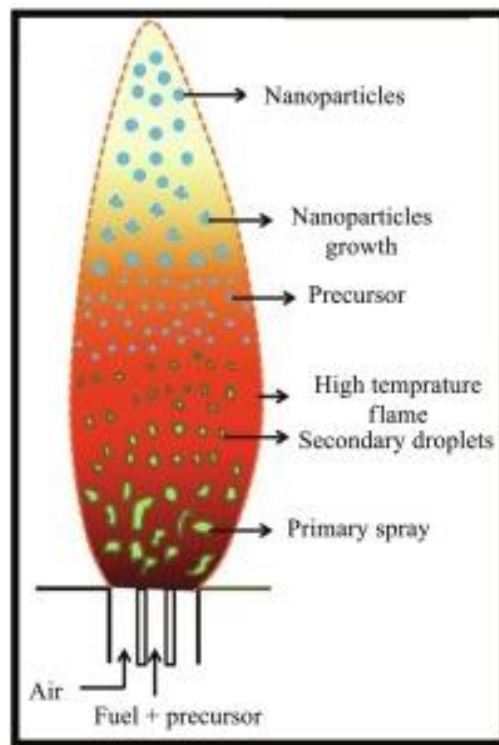
Η μηχανική διεργασία περιλαμβάνει τη λειοτριβήση ή την άλεση χύδην υλικών για τη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων έως ότου αποκτήσουν διαστάσεις νανοκλίμακας. Για να επιτευχθεί η επιθυμητή μείωση του μεγέθους των σωματιδίων, χρησιμοποιούνται διάφοροι τύποι μύλων, όπως σφαιρόμυλοι ή ατριβείς¹³.



Εικόνα 3. (α) Φωτογραφία ενός σφαιρόμυλου ατρίτη- σκίτσα που απεικονίζουν (β) την κίνηση της σφαίρας στο εσωτερικό του σφαιρόμυλου ατρίτη. (γ) την κρούση και (δ) τις διατμητικές δυνάμεις που δημιουργούνται από τα μέσα άλεσης με σφαίρα¹⁴.

Πυρόλυση με ψεκασμό

Στην πυρόλυση με ψεκασμό, ένα πρόδρομο διάλυμα ψεκάζεται σε λεπτά σταγονίδια, και στη συνέχεια εισάγεται σε αντιδραστήρα υψηλής θερμοκρασίας. Τα σταγονίδια υφίστανται πυρόλυση, με αποτέλεσμα να σχηματίζονται στερεά νανοσωματιδία που θα στοιχειοθετήσουν την νανοσκόνη¹⁵.



Εικόνα 4. Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης του αντιδραστήρα πυρόλυσης με ψεκασμό και ανάλυση των διαδοχικών σταδίων της εξέλιξης των νανοσωματιδίων..

Καταβύθιση

Η καταβύθιση περιλαμβάνει την ελεγχόμενη χημική αντίδραση μεταξύ διαλυτών πρόδρομων αλάτων, προκειμένου να σχηματιστεί στερεό ίζημα σε μορφή νανοσκόνης. Το ίζημα στη συνέχεια, διαχωρίζεται από το διάλυμα και υποβάλλεται σε περαιτέρω επεξεργασία, εάν απαιτείται.

Χημική καταβύθιση

Η μέθοδος της χημικής καταβύθισης περιλαμβάνει την καταβύθιση νανοσωματιδίων, με την εισαγωγή αναγωγικού παράγοντα σε διάλυμα, που περιέχει ιόντα μετάλλων. Η αντίδραση αναγωγής οδηγεί στον σχηματισμό νανοσωματιδίων, τα οποία μπορούν να υποστούν περαιτέρω επεξεργασία και να συλλεχθούν για τη σύνθεση της νανοσκόνης¹³.

Αυτές είναι οι πιο δημοφιλείς και αποτελεσματικές μέθοδοι για τη σύνθεση νανοσκόνης. Κάθε μια από αυτές διακρίνεται από πλεονεκτήματα, μειονεκτήματα και περιορισμούς καθώς έχουν δυνατότητα εφαρμογής σε συγκεκριμένα υλικά και εξειδικεύονται σε ορισμένες επιθυμητές δυνατότητες. Η επιλογή της τεχνικής εξαρτάται από παράγοντες όπως το επιθυμητό μέγεθος των νανοσωματιδίων, τη σύνθεση του υλικού και φυσικά τη διάθεση χρηματικών πόρων⁸.

1.3 Τεχνικές Χαρακτηρισμού Νανοκόνεων

Τα νανοϋλικά διακρίνονται χάρη στη μοναδική μικροδομή που προσφέρουν τα νανοσωματίδια, ενώ και οι ιδιότητες τους εξαρτώνται από αυτή¹⁶. Για τον λόγο αυτό, εφόσον παραχθούν, είναι απαραίτητο να ελέγχεται η χημική τους σύνθεση, η μικροδομή τους και τα γεωμετρικά τους χαρακτηριστικά. Κρίσιμο χαρακτηριστικό των υλικών αυτών, αποτελεί και το πορώδες. Οι νανοσκόνες, στις περισσότερες περιπτώσεις, απαρτίζονται από σωματίδια με κατανομή μεγέθους που εξαπλώνεται, και συντελούν διαδικασίες συσσωμάτωσης¹⁷. Συνεπώς, δεν επαρκεί μια μέτρηση του μέσου μεγέθους κόκκου που θα υλοποιούνταν και με κοινές μεθόδους, αλλά απαιτείται η αποτύπωση ολόκληρης της κατανομής μεγέθους και η διαστασιολόγηση των σωματιδίων¹⁶.

1.3.1 Τεχνικές Ανάλυσης Δομής

Προκειμένου να προσδιοριστούν τα χαρακτηριστικά αυτά των νανοκόνεων, χρησιμοποιούνται μέθοδοι που χωρίζονται σε δύο βασικές κατηγορίες, τις έμμεσες και τις άμεσες. Οι άμεσες μέθοδοι απεικονίζουν, με μικροσκοπικές τεχνικές, τη γεωμετρία μεμονωμένων κόκκων, περιορίζονται σε δομικές πληροφορίες και αποτελούν τις τεχνικές ανάλυσης εικόνας. Για τη δισδιάστατη αναπαράσταση των σωματιδίων νανοσκόνης χρησιμοποιούνται κατά βάση δύο τύποι, η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης SEM και η ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης TEM. Κρίσιμες παράμετροι, όπως οι συντελεστές σχήματος, μπορούν να προσδιοριστούν από την ανάλυση της εικόνας, μέσω υπολογιστή, ενώ προκύπτει και στατιστική κατανομή μεγέθους που δίνεται από τη συνάρτηση συχνότητας. Οι έμμεσες μέθοδοι στηρίζονται σε φυσικά φαινόμενα όπως η περίθλαση λέιζερ ή η διερεύνηση των ανακλάσεων περίθλασης των μεθόδων XRD και δίνουν πληροφορίες για τις

κρυσταλλικές περιοχές, τη διασπορά και ονομάζονται τεχνικές περίθλασης ακτίνων Χ¹⁷.

1.3.2 Τεχνικές ανάλυσης επιφάνειας

Οι επιφάνειες των υλικών έχουν επίσης εγείρει το επιστημονικό ενδιαφέρον, καθώς έχουν ανακτηθεί λεπτομερείς πληροφορίες σχετικά με την συμπεριφορά τους και του σπουδαίου ρόλου των τυχαίων ή μη επιφανειακών στρωμάτων. Οι γνώσεις αυτές, έχουν οδηγήσει στην ανάπτυξη εργαλείων που με την χρήση τους συνδράμουν στην κατανόηση και στον χαρακτηρισμό των επιφανειών. Κατά αυτήν τη λογική, και στα νανοϋλικά υποδεικνύεται μια επιπλέον ανάλυση που θα αφορά στην επιφάνεια και στην κατανόηση των αλληλεπιδράσεων των νανοσωματιδίων όταν αυτά τοποθετηθούν στο περιβάλλον εφαρμογής τους.

Ποικιλία διαφορετικών τεχνικών ανάλυσης επιφάνειας μπορούν να φανούν χρήσιμες για την κατανόηση και τον χαρακτηρισμό των νανοϋλικών ανάλογα με τον τύπο του υλικού και τη βαρύτητα που επιθυμείται να δοθεί σε ορισμένο είδος πληροφοριών.

Πίνακας 1. Τεχνικές ανάλυσης επιφανειών νανοϋλικών.

	Information available	Probe	Detected	Lateral resolution	Information depth	Depth resolution
Electron spectroscopies						
Auger electron spectroscopy (AES)	Surface composition of individual large nanoparticles or distribution of smaller nanoparticles (depending on spatial resolution of specific instrument) Enrichment or depletion of elements at surface Presence and/or thickness of coatings and/or contaminants	Electrons (~3 to 20 keV)	Auger electrons	10 nm	~10 nm	~2 nm
X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)	Analysis of a collection of particles deposited on a substrate or other support Surface composition and chemical state Presence and nature of functional groups on the surface Enrichment or depletion of elements at surface Presence and/or thickness of coatings or contaminants Nanoparticle size (when smaller than ~10 nm, can sometimes determine average particle size when too small to be detected by other methods or in complex matrix) Electrical properties of nanoparticles and coatings	X-rays	Photoelectrons	~2 μm	~10 nm	~2 nm
Incident ion methods						
Time-of-flight secondary-ion mass spectrometry (TOF-SIMS)	Usually analysis of a collection of particles or larger individual particles deposited on a supporting substrate. Presence of surface coatings or contaminants on collections of nanoparticles Functional groups on surface	Ions (~3 to 20 keV)	Sputtered ions	~50 nm (inorganic); >200 nm (organic)	~1 nm (inorganic); ~1 nm (organic)	~1 nm (inorganic); ~10 nm (organic)
Low energy ion scattering (LEIS)	Presence of ultra thin coating or contamination Effects of size	Ions (~2 to 10 keV)	Elastically scattered ions	~100 μm	~10 nm	~0.2 nm
Scanning probe microscopies						
Scanning tunneling microscopy (STM)	Electrical characteristics of individual nanoparticles Nanoparticle formation and/or size distribution of particles deposited or grown on a surface	Stylus	Tunneling current	~1 nm	~10 nm	
Atomic-force microscopy (AFM)	Shape, texture and roughness of individual particles and their distribution for an assembly of particles When particle structure is known, can provide information about crystallographic orientation	Stylus	Force or displacement	~1 nm	~10 nm	

Παρατίθεται ο Πίνακας 1 στον οποίο συνοψίζονται οι βασικές τεχνικές ανάλυσης επιφάνειας που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αποκρυπτογράφηση των επιφανειών των νανοϋλικών, με βασικά χαρακτηριστικά των τεχνικών και που επικεντρώνονται. Οι πληροφορίες που μπορούν να εξαχθούν σε γενικό πλαίσιο είναι η στοιχειακή σύνθεση, η χημική και μοριακή κατάσταση, η δομή και η τοπογραφία¹⁸.

1.4 Ιδιότητες Κεραμικών Νανοϋλικών

Τα νανοϋλικά, όπως έχει αναφερθεί, διακρίνονται για τις μοναδικές τους φυσικοχημικές ιδιότητες που οφείλονται στο μικρό μέγεθος των νανοσωματιδίων από τα οποία αποτελούνται. Πιο συγκεκριμένα, το μικρό αυτό μέγεθος των νανοσωματιδίων προκαλεί την αύξηση της επιφάνειας προς την μάζα με αποτέλεσμα τα νανοϋλικά να έχουν υψηλότερη αντιδραστικότητα από τα χύδη υλικά της ίδιας σύνθεσης⁴.

Η νανοτεχνολογία, κυρίως των κεραμικών υλικών, αν και βρίσκεται σε πρώιμο στάδιο ανάπτυξης, επιλέγεται σε πληθώρα εφαρμογών χάριν των πλεονεκτημάτων που προσφέρει τόσο κατά την επεξεργασία όσο και στις ιδιότητες των υλικών. Οι κεραμικές σκόνες νανομεγέθους έχουν την δυνατότητα να πυροσυσσωματώνονται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, παρουσιάζουν υπερπλαστική παραμόρφωση στις θερμοκρασίες αυτές και υψηλές τιμές σκληρότητας που οφείλονται στο μειωμένο μέγεθος των κόκκων. Ακόμη, λόγω του αυξημένου εμβαδού επιφάνειας, αναμένεται αυξημένος ρυθμός συμπύκνωσης¹¹. Σε υδατικές συνθήκες, στα κεραμικά νανοσωματίδια, δεν μεταβάλλεται το πορώδες, ούτε παρατηρείται διόγκωση. Οι ιδιότητες που προσδίδονται στα νανοϋλικά μπορεί να είναι ηλεκτρικές όπως σιδηροηλεκτρικές, μπορεί να είναι μηχανικές όπως υπερυψηλή σκληρότητα, μαγνητικές ή ακόμη οπτικές όπως ηλεκτροφωταύγεια. Είναι ιδιότητες που σπανίως διακρίνονται σε πολυμερή ή μεταλλικά νανοϋλικά².

1.4.1 Θερμοκρασία Πυροσυσσωμάτωσης

Στα κεραμικά υλικά, όταν η δομή συντίθεται από νανοσωματίδια αντί των χονδροειδών σωματιδίων, μειώνεται η απαιτούμενη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης. Το πλεονέκτημα αυτό, διακρίνει τα κεραμικά νανοϋλικά

επίσης χάρη στον υψηλό λόγο επιφάνειας προς όγκο και αυτό γιατί παρέχει ισχυρή κινητήρια δύναμη κατά τη διαδικασία της διάχυσης. Η μείωση της θερμοκρασίας πραγματοποιείται σε ένα λογικό εύρος, καθώς, θερμοκρασίες άνω των 1000 °C εξακολουθούν να απαιτούνται σε πυκνά κεραμικά υλικά.

Η μείωση της θερμοκρασίας πυροσυσσωμάτωσης είναι επιθυμητή διότι, η πύκνωση πραγματοποιείται ταυτόχρονα με άλλες δομικές διαδικασίες. Οι παράλληλες μεταβολές υπό υψηλή θερμοκρασία, μπορεί να οδηγήσουν σε υπερσκληρηνόμενους κόκκους της μικροδομής και να παρεμποδίσουν την ομοιόμορφη πύκνωση. Η πύκνωση αποτελεί μείζον θέμα για τα κεραμικά υλικά κάτι που συντέλεσε στην εντατική έρευνα για την ανάπτυξη νέων τεχνικών πυροσυσσωμάτωσης όπως είναι η διαδικασία ψυχρής πυροσυσσωμάτωσης (CSP)³.

1.5 Εφαρμογή Νανοτεχνολογίας στην Βιοϊατρική

Τα υλικά που δομούνται από σωματίδια νανομεγέθους χαρακτηρίζονται από βελτιωμένες ιδιότητες που έχουν διεγείρει το ενδιαφέρον σε ένα ευρύ φάσμα πεδίων⁴. Τα νανοϋλικά έχουν χρησιμοποιηθεί για να επιλύσουν μηχανικά ζητήματα όπως η αύξηση της αντοχής και της ολκιμότητας ορισμένων μετάλλων και η κατασκευή καταλυτών υψηλότερης απόδοσης, αλλά, η χρήση τους δεν περιορίστηκε εκεί³. Η βιοϊατρική είναι ένα από τα σπουδαιότερα πεδία που έχει κατακτήσει η νανοτεχνολογία, αφού, μελετάται για διάφορες ιατρικές χρήσεις όπως η φαρμακευτική, η μοριακή απεικόνιση, η διάγνωση και η εμφυτευματολογία.

Στη φαρμακευτική, κεραμικά και πολυμερή νανοϋλικά μελετώνται με σκοπό να λειτουργούν ως σωματιδιακοί φορείς χάρη στις ιδιότητες ελεγχόμενης απελευθέρωσης, του υποκυτταρικού μεγέθους των σωματιδίων τους και της βιοσυμβατότητας που παρουσιάζουν με τον ανθρώπινο οργανισμό. Το μικρό τους μέγεθος και το σχήμα είναι εκείνα που καθορίζουν την κίνησή τους, και έτσι αλληλεπιδρούν με πρωτεΐνες, λιπίδια και άλλα συστατικά⁴.

Στην εμφυτευματολογία, μπορούν να συντεθούν κεραμικά νανοϋλικά με την ίδια κρυσταλλική δομή, χημεία και ίδιο μέγεθος με τα συστατικά ορισμένων ιστών όπως το φωσφορικό ασβέστιο των οστών. Οι συνθέσεις αυτές ισχυροποιούν την βιοσυμβατότητα του υλικού. Τα ικρίωματα αυτά είναι δισδιάστατα ή τρισδιάστατα πορώδη που μιμούνται το *in vivo* περιβάλλον των κυττάρων καθώς, η φυσική

αρχιτεκτονική των ιστών διακρίνεται από νανοδομημένα χαρακτηριστικά. Για παράδειγμα, οι ίνες κολλαγόνου και ελαστίνης που αποτελούν δομικές πρωτεΐνες στον συνδετικό ιστό βρίσκονται σε νανοκλίμακα².

1.5.1 Τοξικότητα νανοϋλικών

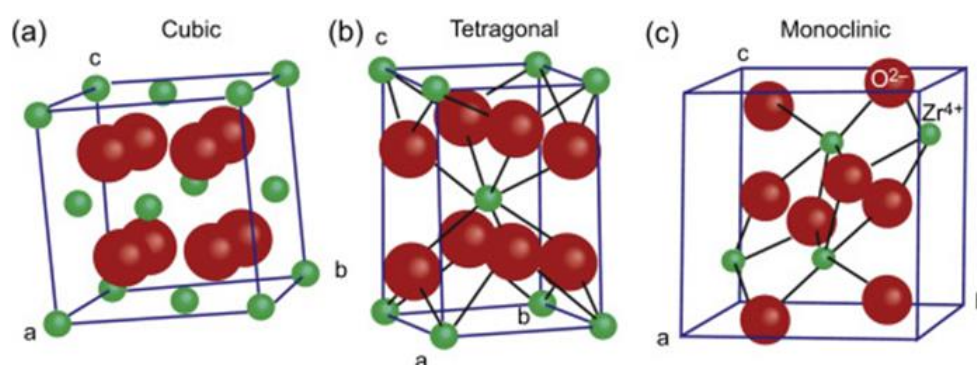
Παρά την δυνατότητα παραγωγής νανοϋλικών εξαιρετικής βιοσυμβατότητας με το ανθρώπινο σώμα, οι βιολογικές επιδράσεις τους βρίσκονται ακόμη υπό διερεύνηση. Είναι απαραίτητη η αξιολόγηση του κινδύνου έκθεσης στον ανθρώπινο οργανισμό, προτού εγκαθιδρυθεί η χρήση τους στην βιοϊατρική. Τα νανοσωματίδια παράγονται με σκοπό την παραγωγή υλικών με ορισμένες ιδιότητες, όμως, μελέτες βιολογικών επιδράσεων παρουσιάζουν δεδομένα απροσδόκητης τοξικότητας στους ζωντανούς οργανισμούς. Ορισμένα νανοσωματίδια μπορεί να αποβούν δυνητικά επιβλαβή για την ανθρώπινη υγεία⁴.

Προκειμένου η επιστήμη των νανοϋλικών να μπορεί να συνδράμει στον τομέα της βιοϊατρικής, κρίνεται απαραίτητη η συμπλήρωση των μεθόδων δοκιμής τοξικότητας για τα υλικά αυτά. Οι λόγοι είναι πως, η αύξηση της επιφάνειας μεταβάλλει την τοξικοκινητική των υλικών και εγκυμονεί ακόμη, ο κίνδυνος νέων βιολογικών αλληλεπιδράσεων με απρόβλεπτη τοξικότητα. Πάρα ταύτα, δεν υπάρχει διεθνώς αποδεκτό πρότυπο πρωτόκολλο για τη μέτρηση τοξικότητας των νανοϋλικών και οι ερευνητές αδυνατούν να αντιπαραθέσουν τα αποτελέσματα των μετρήσεων τους⁵.

2. Ζιρκονία

Το ζιργκόν είναι γνωστό από την αρχαιότητα, και η ονομασία του προέρχεται από το αραβικό 'Zargun' που σημαίνει χρυσό στο χρώμα¹⁹. Είναι ένα αδρανές, μη απορροφήσιμο οξείδιο μετάλλου²⁰. Η ζιρκονία ανακαλύφθηκε το 1789 από τον Γερμανό Χημικό Martin Heinrich Klaproth καθώς δεν υπάρχει σε καθαρή μορφή στο περιβάλλον, αλλά, εμπεριέχεται στα ορυκτά μπαντελεΐτη και ζιργκόν²¹.

Η ζιρκονία αποτελεί κρυσταλλικό διοξείδιο του ζιρκονίου¹⁹ που βρίσκεται σε τρεις πολυμορφικές φάσεις. Έως τους 1170°C η ζιρκονία έχει μονοκλινική κρυσταλλική δομή. Από τη θερμοκρασία αυτή έως τους 2370°C, η κρυσταλλική δομή μετατρέπεται σε τετραγωνική και τέλος, από τους 2370°C έως το σημείο τήξης, στους 2680°C, η δομή της ζιρκονίας μετατρέπεται σε κυβική²².



Εικόνα 5. Κρυσταλλικές Δομές Ζιρκονίας.

Οι μετασχηματισμοί των φάσεων της ζιρκονίας μπορούν να πραγματοποιηθούν και αντιστρόφως κατά την ψύξη, που όμως προκαλεί διαστολή του όγκου και κατ' επέκταση μεταβολή της πυκνότητας. Με τον μετασχηματισμό από κυβική σε τετραγωνική ζιρκονία, η θεωρητική πυκνότητα μεταβάλλεται από 6,06 σε 6,1. Κατά τον μετασχηματισμό από τετραγωνική σε μονοκλινική, η πυκνότητα παρουσιάζει μείωση από 6,1 σε 5,83 και αύξηση του όγκου κατά προσέγγιση 4%²². Ο μετασχηματισμός αυτός είναι μαρτενσιτικός διότι συντελείται με μεταπτώσεις ατόμων χωρίς να υφίστανται διάχυση²³.

Προκειμένου να αποτραπεί η διαστολή του όγκου μέσω των μετασχηματισμών φάσεων και η διάδοση ρωγμών, προστίθενται αλλοσθενή υποκατάστατα οξειδίων χαμηλότερου σθένους²³, όπως ύττρια ή οξείδιο υτρίου, Y_2O_3 , οξείδιο μαγνησίου, MgO , οξείδιο του ασβεστίου CaO και διοξείδιο του δημητρίου CeO_2 ²¹. Τα οξείδια,

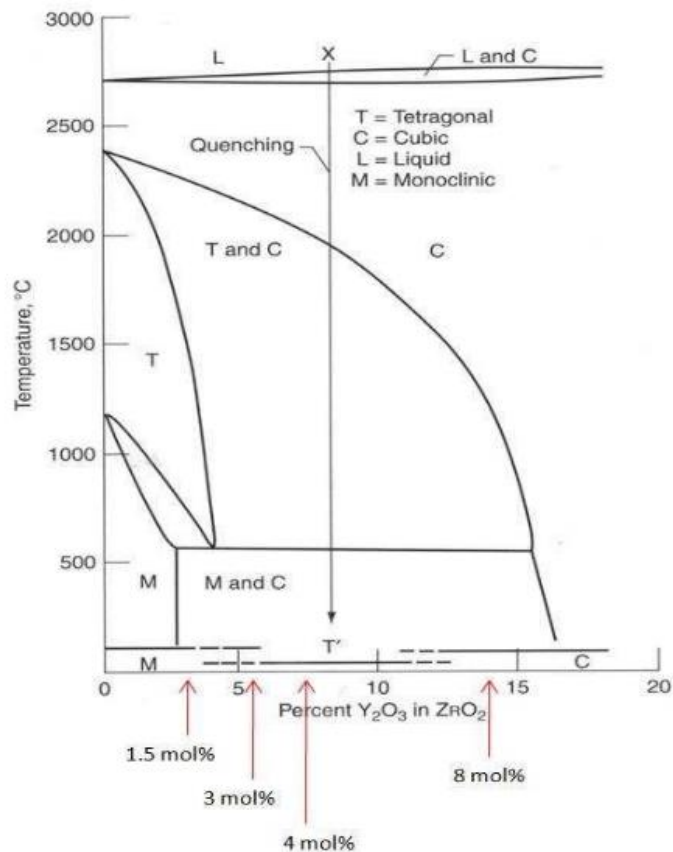
που καλούνται ‘σταθεροποιητές φάσης’, σταθεροποιούν τις τετραγωνικές και κυβικές φάσης της ζirkονίας σε θερμοκρασία δωματίου²³. Αν και πλέον διατίθενται ποικιλία κεραμικών συστημάτων περιεκτικών σε ζirkονία, κυρίως τρεις έχουν χρήση στην οδοντιατρική και είναι οι εξής: πολυκρυσταλλική τετραγωνική ζirkονία με πρόσμειξη κατιόντος υτρίου (3Y-TZP), μερικώς σταθεροποιημένη ζirkονία με κατιόντα μαγνησίου (Mg-PSZ) και σκληρυνόμενη αλουμίνα με ζirkονία (ZTA)¹⁹.

Η σταθεροποιημένη ή μερικώς σταθεροποιημένη ζirkονία μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε ως σώμα σε κεραμικό προϊόν, είτε ως επίστρωση σε μεταλλικές κατασκευές με σκοπό την βελτίωση της αντοχής στη φθορά²².

2.1 Σταθεροποίηση με Ύττρια

Στο Γράφημα 1 παρουσιάζεται το διάγραμμα φάσης του συστήματος $ZrO_2-Y_2O_3$. Οι έντονες, συνεχόμενες γραμμές οριοθετούν τις φάσεις της ζirkονίας που σχηματίζονται από την συνάρτηση της περιεκτικότητας σε ύττρια και της θερμοκρασίας. Παρατηρείται πως, για μια περιεκτικότητα σε ύττρια χαμηλότερη από 3mol%, συντελείται μαρτενσιτικός μετασχηματισμός από τετραγωνική σε μονοκλινική φάση κατά τη ψύξη από υψηλές θερμοκρασίες. Για υψηλότερη περιεκτικότητα σε ύττρια, έως περίπου 6mol%, με ταχεία ψύξη, η τετραγωνική φάση μπορεί να διατηρείται σε μετασταθή κατάσταση σε θερμοκρασία δωματίου υπό την προϋπόθεση ότι το μέγεθος των κρυστάλλων της είναι πολύ μικρός (<3 μm). Ακόμα, για περιεκτικότητες άνω του 8,5mol% σε ύττρια, σταθεροποιείται η κυβική φάση σε θερμοκρασία δωματίου^{23,24}.

Όπως αναφέρθηκε, ο μετασχηματισμός της τετραγωνικής σε μονοκλινική ζirkονία προκαλεί αύξηση του όγκου και οδηγεί σε μηχανικές αστοχίες. Για αυτόν τον λόγο, εμπορικά η πιο διαδεδομένη μορφή ζirkονίας είναι η μονοκλινική. Ωστόσο, πρόκληση αποτελεί η σταθεροποιημένη τετραγωνική ζirkονία, διότι χαρακτηρίζεται από υψηλές τιμές αντοχής και σκληρότητας²⁴ χάρη στον μετασχηματισμό σκλήρωσης. Η ελεγχόμενη αύξηση του όγκου ασκεί πίεση στα άκρα των ρωγμών με αποτέλεσμα να επιβραδύνει την ανάπτυξή τους και να ενισχύει την αντοχή σε θραύση. Με τον όρο ‘σταθεροποιημένη τετραγωνική ζirkονία’ αποκαλείται η σχεδόν πλήρως σταθεροποιημένη καθώς μονοκλινικές και κυβικές φάσεις εμπεριέχονται σε ποσοστό από 2% ως δευτερεύουσες²². Συνεπώς, η περιεκτικότητα της υτρίας στο σύστημα της ζirkονίας, καθορίζει την τιμή



Γράφημα 1. Διάγραμμα φάσεων ZrO₂-Y₂O₃.

της αντοχής, τη θερμοκρασία που θα πραγματοποιηθεί ο μαρτενσιτικός μετασχηματισμός καθώς και το μέγεθος των κόκκων²⁴.

Το μέγεθος των κόκκων αποτελεί μια από τις κρίσιμότερες παραμέτρους των μηχανικών ιδιοτήτων της ζirkονίας σταθεροποιημένης με ύττρια (Y-TZP). Για μέγεθος κόκκων μικρότερο από 1μm, είναι χαμηλότερος ο ρυθμός μετασχηματισμού από τετραγωνική σε μονοκλινική ζirkονία, ενώ πάνω από ένα κρίσιμο μέγεθος κόκκου, η δομή είναι μετασταθής. Ακόμη, για πολύ μικρότερα μεγέθη κόκκων, της τάξεως των 0,2μm, είναι αδύνατος ο μετασχηματισμός, με αποτέλεσμα την μείωση αντοχής σε θραύση²⁵.

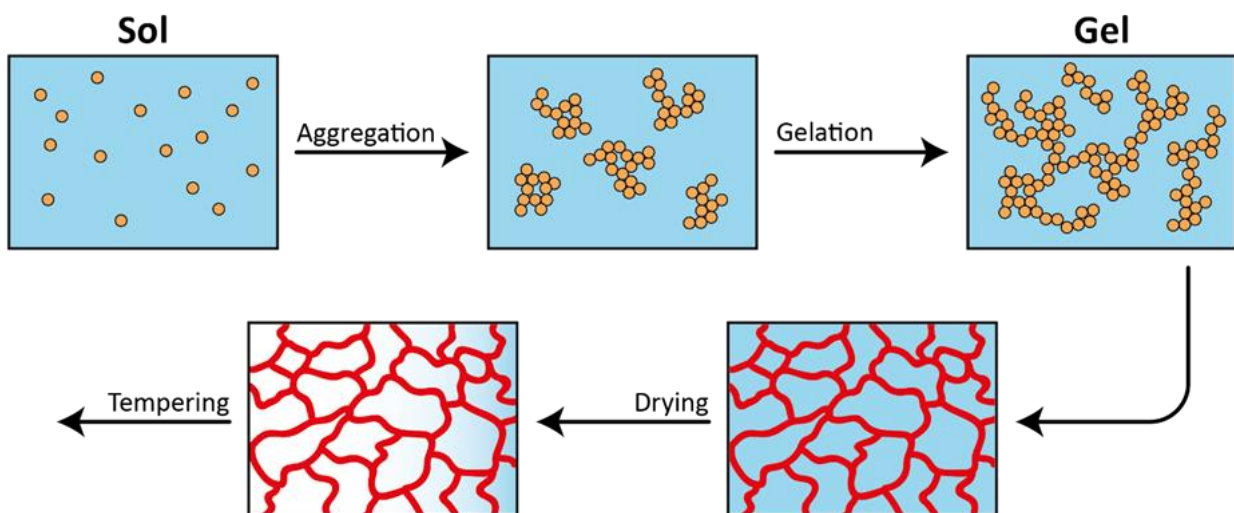
2.2 Παραγωγή νανοσκόνης ζirkονίας

Για την παραγωγή νανοσκόνων ζirkονίας χρησιμοποιούνται υγρές χημικές μέθοδοι που μπορούν να προσδώσουν στις σκόνες την καθαρότητα και το μέγεθος νανοκλίμακας που απαιτείται. Οι μέθοδοι που κρίνονται βέλτιστες για την

εφαρμογή αυτή είναι η μέθοδος sol-gel (υδρόλυσης-ζελατινοποίησης) και η μέθοδος συγκαταβύθισης (co-precipitation).

2.2.1 Sol-gel

Με την μέθοδο sol-gel παράγονται προηγμένα υλικά με την μορφή κόνεων, ινών και λεπτών υμενίων. Είναι μια υγρή, χημική διεργασία, με δυνατότητα ελέγχου της σύνδεσης και της μικροδομής σε μοριακό επίπεδο, τα προϊόντα της οποίας διακρίνονται από υψηλή καθαρότητα. Διάφοροι τύποι υλικών μπορούν να συντεθούν με τη μέθοδο sol-gel, συμπεριλαμβανομένων ανόργανων, οργανικών και υβριδικών υλικών. Η μέθοδος αυτή, περιλαμβάνει επί της ουσίας δύο κύρια στάδια. Σε πρώτο στάδιο, υδρολύονται αλκοξείδια μετάλλων, όπως το τετρααιθυλορθοπυριτικό (TEOS), σε υγρό διάλυμα για να σχηματιστεί ένα sol. Το sol είναι ένα σταθερό κolloειδές εναιώρημα σωματιδίων νανοκλίμακας. Το δεύτερο στάδιο, αποτελείται από την μετατροπή του sol σε γέλη (gel) μέσω της διαδικασίας γήρανσης και σχηματίζει ένα τρισδιάστατο δίκτυο σωματιδίων. Σαφέστερα, σχηματίζονται ομοιοπολικοί δεσμοί μεταξύ των σωματιδίων του κolloειδούς εναιωρήματος και κατά αυτόν τον τρόπο προκύπτει ο σχηματισμός της γέλης. Στην συνέχεια, το πήκτωμα που προκύπτει, ξηραίνεται και πυρώνεται προκειμένου να σχηματιστεί το τελικό προϊόν²⁶.



Εικόνα 6. Σχηματική απεικόνιση μικροδομής κατά την εξέλιξη της μεθόδου sol-gel.

Η παραγωγή νανοσκόνης ζirkονίας με την μέθοδο sol-gel περιλαμβάνει διάφορα στάδια, συμπεριλαμβανομένης της σύνθεσης του πρόδρομου διαλύματος, της ζελατινοποίησης, της γήρανσης, της ξήρανσης και της πύρωσης.

Για τη σύνθεση του προδρόμου διαλύματος κατά την παραγωγή νανοσκόνης ζirkονίας, πραγματοποιείται υδρόλυση αλκοξειδίων του ζirkονίου, όπως το αιθοξείδιο ή το n-προποξείδιο του ζirkονίου, σε διαλύτη αλκοόλης όπως η ισοπροπανόλη ή η αιθανόλη. Για την αύξηση του ρυθμού υδρόλυσης, η αντίδραση αυτή, μπορεί να καταλύεται από ένα οξύ ή μια βάση. Από αυτό το πρώτο βήμα προκύπτει ένα σταθερό αιώρημα νανοσωματιδίων ζirkονίας στον αλκοολικό διαλύτη.

Στην συνέχεια, ακολουθεί η ζελοποίηση καθώς ο διαλύτης μετατρέπεται σε πηκτή μέσω της γήρανσης και σχηματίζεται ένα τρισδιάστατο δίκτυο σωματιδίων. Η διαδικασία αυτή ελέγχεται με τη ρύθμιση του pH, της συγκέντρωσης του πρόδρομου διαλύματος και της θερμοκρασίας. Το gel σχηματίζεται από τη σύνδεση των νανοσωματιδίων ζirkονίας και χαρακτηρίζεται από πορώδη δομή.

Έπειτα, η γέλη παλαιώνεται μέσω γήρανσεως, προκειμένου να προωθηθεί περαιτέρω διασύνδεση και να αυξηθεί η πυκνότητα της δομής. Αναλόγως με τις ιδιότητες που επιθυμείται να προσδοθούν στο τελικό προϊόν, ορίζεται και η διάρκεια της διαδικασίας γήρανσης.

Τη διαδικασία της γήρανσης ακολουθεί η ξήρανση, ώστε να απομακρυνθούν από τους πόρους της δομής ο διαλύτης και τα μόρια νερού. Η ξήρανση μπορεί να επιτευχθεί με διάφορες τεχνικές όπως ξήρανση στον αέρα ή ξήρανση με κατάψυξη ή υπερκρίσιμη ξήρανση.

Το τελικό στάδιο για την παραγωγή νανοσκόνης ζirkονίας αποτελεί η καύση. Κατά την καύση, η αποξηραμένη γέλη θερμαίνεται σε υψηλές θερμοκρασίες, συνήθως από 600°C έως 1000°C, σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα. Σκοπός της είναι να απομακρύνει τυχόν υπολείμματα οργανικού υλικού και να προάγει τον σχηματισμό κρυσταλλικών νανοσωματιδίων ζirkονίας. Το μέγεθος και η μορφολογία των νανοσωματιδίων ελέγχονται μέσω της θερμοκρασίας και του χρόνου πύρωσης.

Η μέθοδος sol-gel είναι μια ευέλικτη και αποτελεσματική τεχνική για την παραγωγή νανοσκόνης ζirkονίας υψηλής καθαρότητας. Στο τελικό προϊόν, μπορούν να προσδοθούν οι επιθυμητές ιδιότητες με την κατάλληλη ρύθμιση των παραμέτρων

κάθε σταδίου της μεθόδου και η προκύπτουσα νανοσκόνη να εφαρμοστεί ως καταλύτης, κεραμικό υλικό και συστατικό στα ηλεκτρονικά και τα οπτικά^{27,28,29,30}.

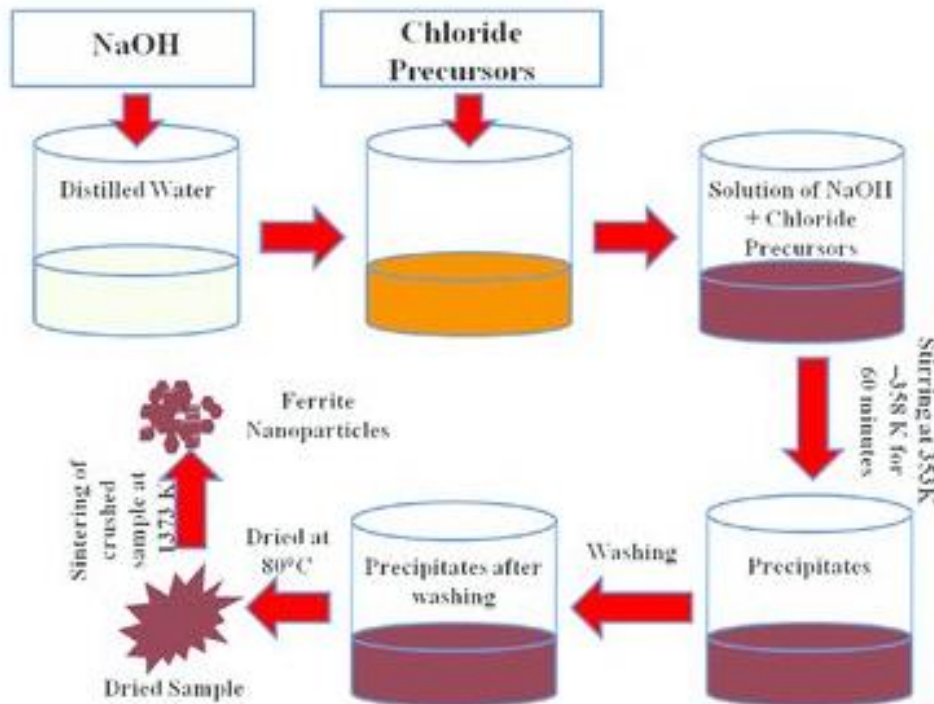
2.2.3 Μέθοδος Συγκαταβύθισης

Η μέθοδος συγκαταβύθισης αποτελεί μια ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνική για την παραγωγή νανοσκόνων. Η βασική αρχή της μεθόδου ορίζεται ως η καταβύθιση δύο ή περισσότερων διαλυτών αλάτων για τη δημιουργία ενός στερεού προϊόντος. Μέσω της συγκαταβύθισης, τα νανοσωματίδια αποκτούν εξαιρετικά στενή κατανομή μεγέθους, υψηλό βαθμό κρυσταλλικότητας και υπό τον έλεγχο των παραμέτρων της διαδικασίας, οι νανοσκόνες που προκύπτουν άπτονται σε πληθώρα εφαρμογών. Επιτρέπει τη σύνθεση σε ένα ευρύ φάσμα νανοσωματιδίων όπως τα οξειδία μετάλλων, τα σουλφίδια και τα νιτρίδια. Για τον λόγο αυτό, η συγκαταβύθιση χρησιμοποιείται και για την παραγωγή νανοσκόνης ζirkονίας σταθεροποιημένης με ύττρια, από νιτρικά άλατα, προσδίδοντας εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες και θερμική σταθερότητα. Ωστόσο, αν οι παράμετροι δεν μελετηθούν και εφαρμοστούν με ακρίβεια στην εκάστοτε χρήση, η μέθοδος συγκαταβύθισης, εγκυμονεί τον κίνδυνο σχηματισμού συσσωματωμάτων και κατ' επέκταση την παραλλαγή των ιδιοτήτων των νανοσωματιδίων^{31,32,33}.

Η διαδικασία παραγωγής νανοσκόνων με τη μέθοδο συγκαταβύθισης, απαρτίζεται από τα στάδια της επιλογής των πρόδρομων ουσιών, την παρασκευή του διαλύματος, τη ρύθμιση του pH, την καταβύθιση, τη γήρανση, την πλύση και τελικά την ξήρανση.

Το πρώτο βήμα κατά την διαδικασία της συγκαταβύθισης είναι η επιλογή της κατάλληλης πρόδρομης ουσίας που αποτελεί συνήθως ευδιάλυτο άλας. Η επιλογή ορίζεται ανάλογα με την επιθυμητή σύνθεση των νανοσκόνων καθώς, για νανοσωματίδια οξειδίων μετάλλων, παραδείγματος χάρη, επιλέγονται άλατα μετάλλων, όπως χλωριούχα ή νιτρικά.

Εφόσον επιλεγεί η πρόδρομη ουσία, παράγεται το διάλυμα που αποτελείται από την ουσία αυτή και τον διαλύτη. Ο διαλύτης, στην πλειονότητα των εφαρμογών, είναι νερό ή αλκοόλη προκειμένου να ομογενοποιηθεί το διάλυμα. Σημαντικό παράμετρο της διαδικασίας αποτελεί η συγκέντρωση της πρόδρομης ουσίας στο διάλυμα, διότι, επενεργεί στο μέγεθος των νανοσωματιδίων και στη σύνθεσή τους.



Εικόνα 7. Σχηματικό διάγραμμα της μεθόδου συγκαταβύθισης για τη σύνθεση νανοφερριτών Mn-Zn.

Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις πρόδρομων ουσιών συντελούν, κατά κανόνα, στον σχηματισμό μεγαλύτερων μεγεθών νανοσωματιδίων.

Ακόμη μια σημαντική παράμετρος της μεθόδου συγκαταβύθισης είναι το pH του διαλύματος, διότι, καθορίζει την καταβύθιση των μεταλλικών ιόντων. Η ρύθμισή του, επιτυγχάνεται με την προσθήκη οξέος ή βάσης, προκειμένου να διατηρηθεί σε τιμή από 7 έως 11 και να εξασφαλιστεί η πλήρης καταβύθιση των ιόντων μετάλλων.

Έπειτα από τη ρύθμιση του pH, μπορεί να πραγματοποιηθεί η καταβύθιση των μετάλλων με την προσθήκη ενός κατακρημνιστικού παράγοντα στο διάλυμα, όπως η αμμωνία ή το υδροξείδιο του νατρίου. Στο στάδιο αυτό, το διάλυμα μετατρέπεται σε ένα ίζημα με τη μορφή γέλης.

Μετά την καταβύθιση, είναι απαραίτητη η παλαίωση του διαλύματος, καθώς, μέσω της γήρανσης αναπτύσσονται και συσσωματώνονται τα κατακρημνίσματα ώστε να σχηματιστούν τελικώς τα νανοσωματίδια.

Τα τελευταία βήματα της μεθόδου συγκαταβύθισης είναι η πλύση και η ξήρανση. Η πλύση εξυπηρετεί την απομάκρυνση τυχόν ακαθαρσιών ή μη αντιδρώντων

πρόδρομων ουσιών, ενώ η ξήρανση, σε υψηλές θερμοκρασίες, απομακρύνει τα υπολείμματα διαλύτη και νερού.

Συμπερασματικά, η μέθοδος συγκαταβύθισης είναι μια απλή και αποτελεσματική τεχνική για τη σύνθεση νανοσωματιδίων. Με την κατάλληλη ρύθμιση των παραμέτρων που αναφέρθηκαν, η μέθοδος αυτή, μπορεί να παράγει νανοσωματίδια με ελεγχόμενο μέγεθος και σύνθεση για ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών^{34,35,36,37,38}.

2.3 Εφαρμογές Ζιρκονίας

Η ζιρκονία αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα κεραμικά υλικά διότι, όπως αναφέρθηκε, διακρίνεται από υψηλή μηχανική αντοχή, αντοχή σε θραύση και από τη σκλήρυνση μετασχηματισμού που πραγματοποιεί. Το τελευταίο γνώρισμά της τη διακρίνει από τα υπόλοιπα κεραμικά υλικά. Η ζιρκονία μπορεί να εφαρμοστεί ως δομικό υλικό, υλικό ημιαγωγών, επίστρωση θερμικού φραγμού και ηλεκτρολύτης κυψελών στερεού οξειδίου. Είναι εφαρμόσιμη και στη φωτονική καθώς χαρακτηρίζεται από εξαιρετικά σταθερές φωτοχημικές ιδιότητες. Επίσης, εφαρμόζεται ως καταλύτης σε αντιδράσεις όπως η αφυδάτωση των αλκοολών, ο ισομερισμός αλκανίων και οι αποσυνθέσεις του υποξειδίου του αζώτου³⁹. Η ζιρκονία σταθεροποιημένη με ύττρια χρησιμοποιήθηκε από τα τέλη της δεκαετίας του ογδόντα, για περίπου δέκα χρόνια, και για την κατασκευή μηριαίων κεφαλών σε προσθέσεις ολικής αθροπλαστικής ισχίου. Ωστόσο, η χρήση της στην ορθοπαιδική χειρουργική απορρίφθηκε έπειτα από συνεχείς αστοχίες²⁵. Στην αυτοκινητοβιομηχανία, η ζιρκονία λειτουργεί ως αισθητήρας αναλογίας αέρα-καυσίμου. Τέλος, η ζιρκονία χρησιμοποιείται για την παραγωγή χρωστικών, πυκνών μεμβρανών, καλλυντικών, μεμβρανών υπερδιήθησης, και προσροφητικών υλικών συσκευασίας χρωματογραφίας³⁹.

2.3.1 Ζιρκονία στην Οδοντιατρική

Η ζιρκονία έχει συνδράμει σημαντικά στην ανάπτυξη οδοντιατρικών βιο-συμβατών ως βασικό υλικό, χωρίς μεταλλικές προσθήκες⁴⁰ και πιο συγκεκριμένα χρησιμοποιείται από το 1994 για ορθοδοντικές αγκύλες, ένα χρόνο αργότερα χρησιμοποιήθηκε για κολοβώματα εμφυτευμάτων και από το 1998 για την κατασκευή ολοκεραμικών σταθερών μερικών οδοντοστοιχιών (FPDs). Το 2004

έγινε για πρώτη φορά χρήση ζirkονίας για την κατασκευή οδοντικού εμφυτεύματος σε άνθρωπο²⁰. Τα εμφυτεύματα ζirkονίας στην οδοντιατρική επεξεργάζονται είτε με σκληρή κατεργασία πλήρως συντηγμένων μπλοκ, είτε με μαλακή κατεργασία προ-συντηγμένων ακατέργαστων τεμαχίων, και στην συνέχεια από πυροσυσσώματωση σε υψηλή θερμοκρασία²⁵.

Τα προϊόντα της ζirkονίας παρουσιάζουν αυξημένη αντοχή στην φθορά, αντοχή στη διάβρωση, βελτιωμένο αισθητικό αποτέλεσμα και υψηλή βιοσυμβατότητα για εύρος κλινικών εφαρμογών^{20,41}. Τη βιοσυμβατότητα της ζirkονίας επιβεβαιώνουν οι μελέτες in vitro και in vivo, εφόσον έχει καθαριστεί πλήρως από τα ραδιενεργά στοιχεία όπως το θόριο και το ουράνιο. Γενικώς, τα κεραμικά εμφυτεύματα κατασκευάζονται με εξαιρετικά λεία επιφάνεια, που εμποδίζει τον σχηματισμό πλάκας και λειτουργεί ευεργετικά για τους ιστούς των ούλων⁴⁰. Σε περιπτώσεις με περιορισμένο ύψος ουλικού ιστού, τα στηρίγματα ζirkονίας καθίσταται η βέλτιστη επιλογή²⁰. Οι δοκιμές in vitro έδειξαν ακόμα, πως η ζirkονία έχει παραπλήσιο βαθμό τοξικότητας με αυτόν της αλούμινας και αρκετά χαμηλότερο από αυτόν του τιτανίου. Παρενέργειες όπως καρκινογένεση, κυτταροτοξικότητα, μεταλλαξιόγones ή χρωμοσωμικές αλλοιώσεις σε ινοβλάστες ή αιμοσφαίρια δεν έχουν ανιχνευθεί στις μέχρι τώρα μελέτες⁴⁰.

Ένας από τους βασικότερους λόγους για τους οποίους η οδοντιατρική στρέφεται στις πρόσθετες αποκαταστάσεις απουσία μετάλλων, είναι η βελτίωση του αισθητικού αποτελέσματος. Οι αποκαταστάσεις αυτές έχουν την δυνατότητα να διατηρήσουν παρόμοια απόχρωση με αυτή των φυσικών ιστών σε σύγκριση με τα μέχρι τώρα πορσελάνινα μοσχεύματα με μεταλλικές προσθήκες⁴². Η ικανότητα της ζirkονίας να μεταδίδει το φως την καθιστά για έναν ακόμα αισθητικό λόγο κατάλληλη²⁰. Η ζirkονία είναι επίσης αδιαφανής και ελαχιστοποιεί τις γκρι αποχρώσεις των προεμφυτευτικών ιστών, προσφέροντας τη δυνατότητα κάλυψης διχρωμικού δοντιού ή μεταλλικού στόλου^{20,42}.

Το μειονέκτημα της ζirkονίας εντοπίζεται στη βιοαδρανή συμπεριφορά της, χαρακτηριστικό που οδηγεί στην κακή σταθεροποίηση του κεραμικού εμφυτεύματος στο οστό. Για τον λόγο αυτό κρίνεται απαραίτητη η προσθήκη των σταθεροποιητών CaO, MgO, CeO₂, Y₂O₃ σε καθαρή ζirkονία για τη χρήση της στην παραγωγή βιο-συμβατών ολοκεραμικών. Οι τρέχουσες μελέτες συγκλίνουν στην

χρήση ζirkονίας σταθεροποιημένης με ύττρια καθώς φαίνεται να αποτελεί ένα βιοσυμβατό



Εικόνα 8. Ενδοστοματική όψη πριν και μετά την δοκιμή πλαισίου ζirkονίας σε αποχρωματισμένο μη ζωτικής σημασίας δόντι.

ολοκεραμικό υλικό με εξαιρετικές φυσικές και μηχανικές ιδιότητες. Τα χαρακτηριστικά αυτά εξαρτώνται από την ποιότητα των σκονών ζirkονίας βάση της χημικής καθαρότητας, της ομοιογένειας και της κρυσταλλικότητας³⁹.

Πέρα από τον σχεδιασμό και την κατασκευή των βιο-συμβατών ολοκεραμικών ζirkονίας, εξίσου σημαντική είναι και η μελέτη αντοχής των μοσχευμάτων. Η ζirkονία σταθεροποιημένη με ύττρια (Y-TZP) έχει μελετηθεί ως προς την βακτηριακή πρόσφυση, με πόρισμα πως, ο βαθμός κάλυψης από βακτήρια ήταν κατά πολύ μικρότερος από αυτόν του τιτανίου. Επιπλέον, πειραματικές μελέτες in vitro σε εμφυτεύματα ζirkονίας διερεύνησαν την αντοχή τους στις καταπονήσεις μάσησης. Παρατηρήθηκε κάταγμα των εμφυτευμάτων για πρόσθιες αποκαταστάσεις με μέσω φορτίο 555,5N. Συνεπώς, κατέληξαν πως τα εμφυτεύματα ζirkονίας είναι ικανά να αποκαταστήσουν τα πρόσθια δόντια, θέσεις που δέχονται ως επί το πλείστον τις μεγαλύτερες σε φορτίο καταπονήσεις⁴². Μελέτες, επίσης in vitro, προσδιορίζουν την αντοχή σε θραύση με τιμή 9 έως 10MPa/m² και την αντοχή σε κάμψη με τιμή 900 έως 1200MPa²⁰. Στις μέχρι τώρα δοκιμές, κατάγματα παρατηρήθηκαν κυρίως σε συνδέσμους προσθετικών πολλαπλών, άνω των τεσσάρων, μονάδων ή σε κολοβώματα δεύτερου γομφίου²⁵.

3. Οργανικά Πρόσθετα

Για την παρασκευή των αιωρημάτων ζirkονίας, χρησιμοποιούνται οργανικά πρόσθετα όπως είναι οι διασπορείς, τα μονομερή και οι συνδέτες. Κάθε ένα από αυτά, έχει δικό του ρόλο και λειτουργία στα αιωρήματα. Επίσης, κάθε κατηγορία διαθέτει ποικιλία προϊόντων, εκ των οποίων γίνεται επιλογή για το εκάστοτε αιώρημα.

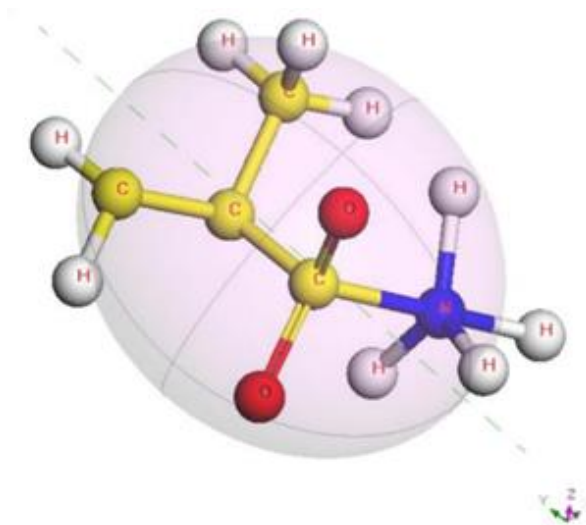
3.1 Διασπορείς

Ένας διασπορέας, ακόμη, γνωστός ως μέσο διασποράς, μπορεί να αποτελέσει καθοριστικό παράγοντα στη δημιουργία νανοσκόνης. Ο λόγος είναι πως συνδράμει στη διασπορά και εξασφαλίζει τη σταθεροποίηση των νανοσωματιδίων σε ένα υγρό μέσο. Παράλληλα, ενισχύει την ομοιομορφία, επηρεάζοντας το μέγεθος και το σχήμα καθώς ελέγχει τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των νανοσωματιδίων και την ομαλή διασκόρπισή τους σε όλο το υγρό μέσο⁴³.

Η ζirkονία αποτελεί ένα ιδιαίτερα σημαντικό προηγμένο κεραμικό υλικό χάρη στις μηχανικές ιδιότητές της και συνεπώς για τη χρήση της έχουν διαμορφωθεί διάφοροι διασπορείς όπως το Tiron, το Aluminon, το πολυακρυλικό αμμώνιο, το πολυμεθακρυλικό οξύ, η πολυαιθυλεϊνίνη και το κιτρικό διαμμώνιο, το 2-προπενικό οξύ και ένα μεταλλικό-οργανικό πολυμερές και το Triton-X114. Ωστόσο, κανένας από τους παραπάνω διασπορείς δεν παρείχε ισχυρή προσρόφηση στη ζirkονία χωρίς να μεταβάλλει τις ρεολογικές ιδιότητες με την αύξηση των στερεών⁴⁴.

3.1.1 Dolapix CE64

Το Dolapix CE64 είναι ένας πολυηλεκτρολύτης με βάση το ανθρακικό οξύ, που χρησιμοποιείται για την σταθεροποίηση αιωρημάτων ζirkονίας νανομεγέθους. Είναι απαλλαγμένος από αλκάλια και δεν αφρίζει. Διαθέτει δισθενείς ομάδες και το μοριακό του βάρος είναι 320g/mol. Αρχίζει να ιοντίζεται για pH 3,5 ενώ διασπάται πλήρως πάνω από pH 8,5¹. Πλεονεκτεί σε σύγκριση με τους λοιπούς διασπορείς, καθώς, έχει ελάχιστες παρενέργειες στα καλούπια χύτευσης που χρησιμοποιούνται για τη μορφοποίηση των τελικών προϊόντων, είναι υγρό με πυκνότητα λίγο αυξημένη σε σχέση με αυτή του νερού και ρυθμίζει το ιζώδες του αιωρήματος λόγω της μορφής του αυτής που διασπάται σχεδόν αμέσως⁴⁵.



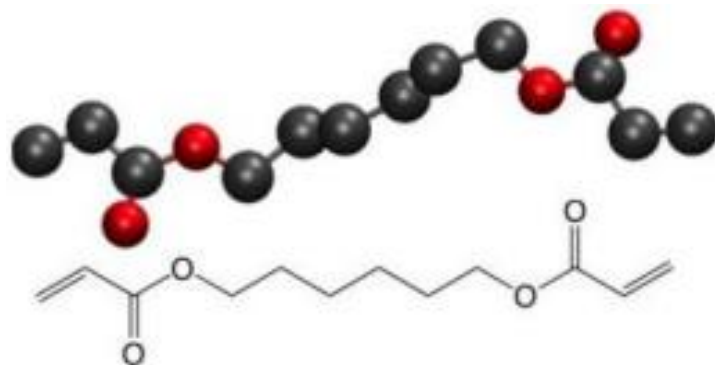
Εικόνα 9. Προβλεπόμενη τρισδιάστατη μοριακή δομή του μέσου διασποράς Dolapix CE64.

3.2 Μονομερή

Στη σύνθεση νανοσκονών, τα μονομερή αποτελούν δομικά στοιχεία ή μικρά μόρια που προκαλούν τη δημιουργία πολυμερών μέσω των αντιδράσεων πολυμερισμού. Ο ρόλος τους εξαρτάται από τη μέθοδο παραγωγής της νανοσκόνης και τις ιδιότητες που επιθυμείται να έχει. Επιλέγοντας τα κατάλληλα μονομερή, είναι εφικτό να ελεγχθεί η δομή, το μέγεθος και η μορφολογία των σκόνων αυτών καθώς και οι ιδιότητές τους αφού κάθε μονομερές μπορεί να οδηγήσει στον σχηματισμό διαφορετικών αλυσίδων πολυμερών. Επίσης, σε ορισμένες περιπτώσεις μπορούν να λειτουργήσουν ως σταθεροποιητές και να αποτρέψουν τη συνένωση των νανοσωματιδίων⁴⁶.

3.2.1 1,6 Hexanediol diacrylate (HDDA)

Το HDDA είναι μια χημική ένωση που ανήκει στην κατηγορία των ακρυλικών εστέρων. Σαφέστερα είναι ένα μόριο με δύο ακρυλικές ομάδες συνδεδεμένες σε έναν κορμό 1,6-εξανοδιόλης. Η ένωση αυτή χρησιμοποιείται ως παράγοντας διασύνδεσης ή ως συστατικό στη σύνθεση διαφόρων σκληρυνόμενων με υπεριώδη ακτινοβολία προϊόντων.

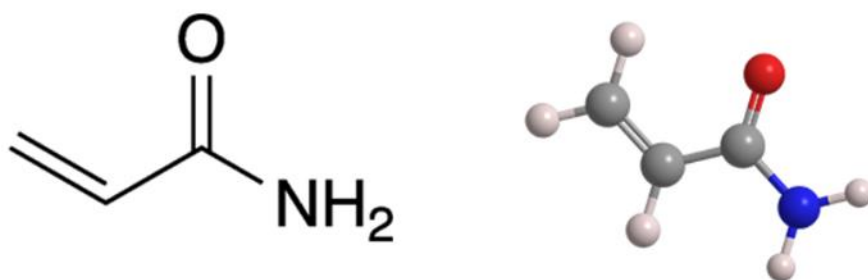


Εικόνα 10. Αναπαράσταση μορίου HDDA. Τα υδρογόνα ομαδοποιούνται μαζί με τους γειτονικούς άνθρακες τους.

Το HDDA μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην παραγωγή νανοσκόνων διότι βελτιώνει τη διασπορά, τη σταθερότητα και τη συμβατότητα με συγκεκριμένες μήτρες που ενδεχομένως κληθεί να ενσωματωθεί η νανόσκηνη⁴⁷.

3.2.2 Acrylamide

Το ακρυλαμίδιο είναι μια χημική ένωση με μοριακό τύπο C_3H_5NO και πιο αναλυτικά, η χημική δομή του αποτελείται από μια ομάδα βινυλίου ($CH_2=CH-$) και μια ομάδα αμιδίου ($CONH_2$). Είναι ένα λευκό, κρυσταλλικό στερεό με εξαιρετική διαλυτότητα και ποικίλους οργανικούς διαλύτες.



Εικόνα 11. Αναπαράσταση μορίου Acrylamide και τρισδιάστατη προσομοίωση.

Το ακρυλαμίδιο χρησιμοποιείται ως μονομερές σε αντιδράσεις πολυμερισμού προκειμένου να δημιουργηθούν πηκτώματα πολυακρυλαμιδίου, τα οποία με τη σειρά τους, προσδίδουν στα υλικά μοναδικές ιδιότητες. Το ακρυλαμίδιο μπορεί να δράσει ως μονομερές στον πολυμερισμό με δύο τρόπους. Πρώτον, υφίσταται

πολυμερισμό ελεύθερων ριζών, δηλαδή μονάδες μονομερούς συνδέονται μεταξύ τους, σχηματίζοντας μια αλυσίδα πολυμερούς. Η διαδικασία αυτή μπορεί να ενεργοποιηθεί με διάφορες μεθόδους όπως η θερμότητα, το φως ή με τη χρήση χημικών εκκινητών. Δεύτερον, ο πολυμερισμός του ακρυλαμίδιου μπορεί να πραγματοποιηθεί παρουσία ενός παράγοντα διασύνδεσης όπως το N,N'-μεθυλενοδισακρυλαμίδιο (N,N'-Methylenebisacrylamide). Με την προσθήκη αυτή, σχηματίζεται ένα τρισδιάστατο δίκτυο στο πολυμερές και έπεται μια δομή υδρογέλης⁴⁸.

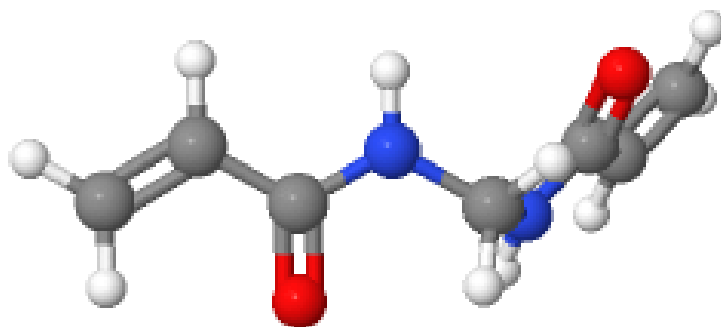
3.3 Συνδέτες

Οι συνδέτες κατέχουν κρίσιμο ρόλο στην χημική σύνθεση και στις εφαρμογές των ανόργανων νανοκόνων. Τα ανόργανα νανοσωματίδια που αποτελούνται από ανόργανα στοιχεία όπως μέταλλα ή οξείδια μετάλλων, όπως έχει αναφερθεί, μπορούν να μεταβάλλουν τις ιδιότητές τους ελέγχοντας το μέγεθος, το σχήμα και τις ιδιότητες των επιφανειών τους. Οι συνδέτες αποτελούν μόρια που συνδέονται με την επιφάνεια των νανοσωματιδίων και επηρεάζουν τη σταθερότητα, τη διαλυτότητα, τη δυνατότητα διασποράς και την αντιδραστικότητά τους.

Πιο αναλυτικά, οι συνδέτες προσφέρουν σταθεροποίηση εφόσον προλαμβάνουν τη συνένωση των νανοσωματιδίων και κατά αυτόν τον τρόπο ελέγχουν την κατανομή μεγέθους. Ορισμένοι από τους συνδέτες μπορούν να επηρεάσουν τη δημιουργία πυρήνων και την ανάπτυξη των νανοσωματιδίων, με τρόπο ώστε να προκύπτουν συγκεκριμένων σχημάτων και μεγεθών νανοσωματίδια. Ιδιαίτερα σημαντική για τις βιοϊατρικές εφαρμογές είναι η βελτιωμένη διαλυτότητα που προσφέρουν και η διασπορά των υδρόφοβων νανοσωματιδίων σε ορισμένους διαλύτες, διότι τα καθιστούν πιο συμβατά με βιολογικά συστήματα⁴⁹.

3.3.1 N,N'-Methylenebisacrylamide

Το N,N'-μεθυλενοδισακρυλαμίδιο, κοινώς αναφερόμενο ως δισακρυλαμίδιο, δεν λειτουργεί τυπικά όπως οι υπόλοιποι συνδέτες αλλά σαν παράγοντας διασύνδεσης στις αντιδράσεις πολυμερισμού και ιδιαίτερα στον σχηματισμό πηκτωμάτων πολυακρυλαμίδιων. Ο χημικός του τύπος είναι $C_7H_{10}N_2O_2$ και η δομή του αποτελείται από δύο μονομερή ακρυλαμίδιου που συνδέονται με μια ομάδα μεθυλενίου.



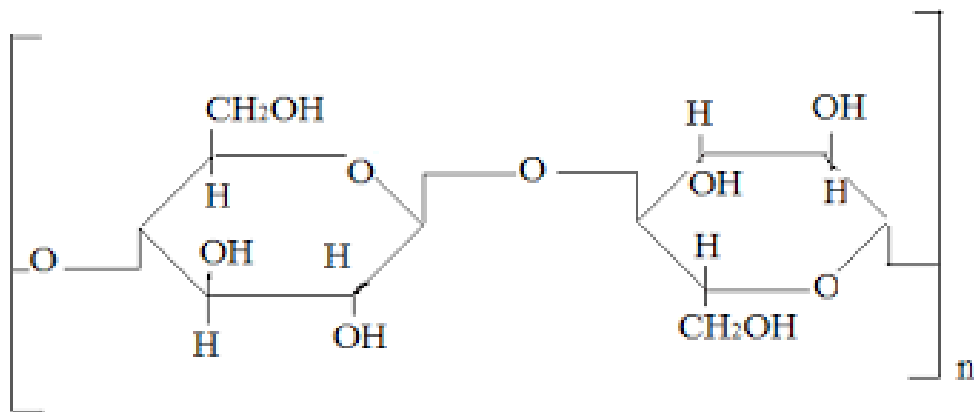
Εικόνα 12. Τρισδιάστατη αναπαράσταση μορίου *N,N'*-μεθυλενοδισακρυλαμίδιου.

Το δισακρυλαμίδιο βρίσκεται συνήθως ως λευκό κρυσταλλικό στερεό, είναι διαλυτό στο νερό καθώς και σε διάφορους οργανικούς διαλύτες. Κατά τον σχηματισμό πηκτωμάτων πολυακρυλαμίδιου που δημιουργεί, συνδέει διαφορετικές αλυσίδες πολυμερών ακρυλαμίδιου και δομεί ένα τρισδιάστατο δίκτυο^{48,50}.

3.3.2 Methyl hydroxypropyl cellulose ether (MHPC)

Το MHPC είναι ένα συνθετικό παράγωγο της κυτταρίνης, καθώς δημιουργείται με τροποποίηση της κυτταρίνης μέσω μιας χημικής αντίδρασης που περιλαμβάνει την προσθήκη υδροξυπροπυλ και μεθυλ ομάδων στη δομή της. Η σύνθεση αυτή, προσδίδει μοναδικές ιδιότητες στο MHPC, καθιστώντας το χρήσιμο για πληθώρα εφαρμογών συμπεριλαμβανομένης και της παραγωγής νανοσκόνων. Το MHPC αποτελείται από μονάδες γλυκόζης, συνδεδεμένες μεταξύ τους μέσω β-1,4-γλυκοσιδικών δεσμών, παρόμοιων με τη φυσική κυτταρίνη. Ωστόσο, έχει υποκαταστάτες υδροξυπροπυλίου και μεθυλίου συνδεδεμένους σε ορισμένες από τις ομάδες υδροξυλίου στις μονάδες γλυκόζης.

Το MHPC είναι υδατοδιαλυτό και έχει τη δυνατότητα να σχηματίζει διαυγή διαλύματα σε ένα ευρύ φάσμα ιξώδους, ανάλογα με τον βαθμό υποκατάστασης και το μοριακό βάρος. Είναι ακόμη βιοσυμβατό και κρίνεται ασφαλές για τον ανθρώπινο οργανισμό. Η χρήση του στην παραγωγή νανοσωματιδίων πηγάζει από την ικανότητά του να σταθεροποιεί τα αιωρήματα, να ελέγχει την απελευθέρωση και να βελτιώνει τη συνολική απόδοση και τις ιδιότητες των νανοσωματιδίων⁵¹.



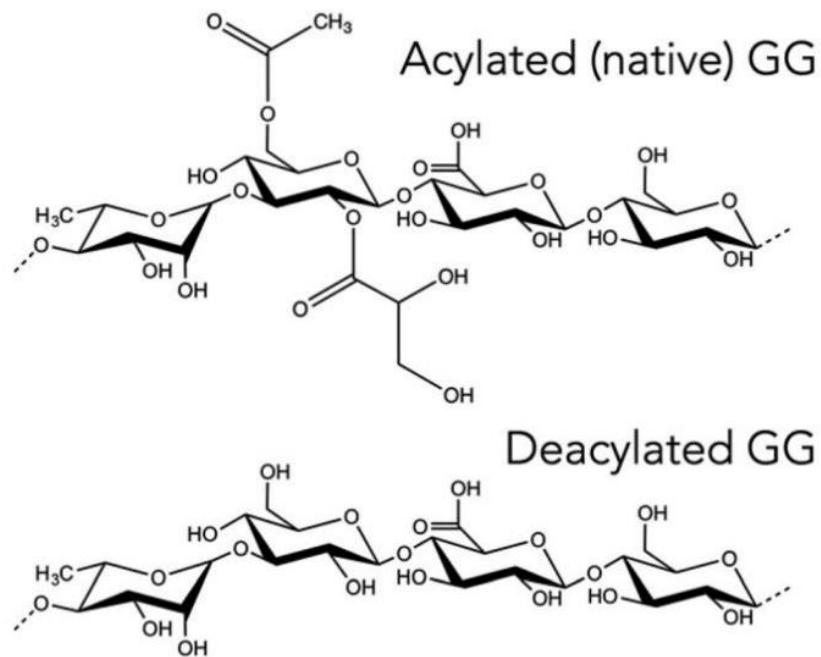
Εικόνα 13. Δισδιάστατη απεικόνιση χημικής δομής ΜΗΡC.

3.3.3 Gellan Gum

Το Gellan Gum είναι ένας εξωπολυσακχαρίτης που παράγεται από βακτήρια της ομάδας *Sphingomonas*, ως κύριο συστατικό της εξωκυτταρικής πολυμερικής ουσίας τους. Εμπορικά, παράγεται με ζύμωση χρησιμοποιώντας το στέλεχος *Sphingomonas paucimobilis*, λόγω των υψηλότερων αποδόσεων και της καθαρότητας που επιτυγχάνεται με τη μέθοδο αυτή. Έχει μοναδικές ιδιότητες ζελατινοποίησης και μπορεί να σχηματίσει διαφορετικούς τύπους πηκτωμάτων ανάλογα με τα ιόντα που υπάρχουν, καθιστώντας το ευέλικτο για διάφορες εφαρμογές.

Ο πολυσακχαρίτης Gellan Gum είναι ένα επαναλαμβανόμενο τετραμερές που αποτελείται από L-ραμνόζη, D-γλυκουρονικό οξύ και δύο υπομονάδες D-γλυκόζης. Η χημική του δομή αποτελείται από δύο κύριες μορφές: κόμμι gellan L και κόμμι gellan S. Το Gellan Gum L έχει γραμμική δομή με μία μόνο ακετυλομάδα ανά μονάδα γλυκόζης, ενώ το Gellan Gum S είναι πιο διακλαδισμένο με πολλαπλές ομάδες ακετυλίου και γλυκερυλίου ανά μονάδα γλυκόζης.

Το Gellan Gum σχηματίζει πηκτώματα μέσω της πήξης που προκαλείται από κατιόντα. Παρουσία κατιόντων, τα μόρια του αλληλεπιδρούν και σχηματίζουν μια τρισδιάστατη δομή δικτύου, παγιδεύοντας νερό και δημιουργώντας μια σύσταση που μοιάζει με γέλη. Ο τύπος και η ισχύς της γέλης εξαρτώνται από τον τύπο και τη συγκέντρωση των κατιόντων που υπάρχουν.

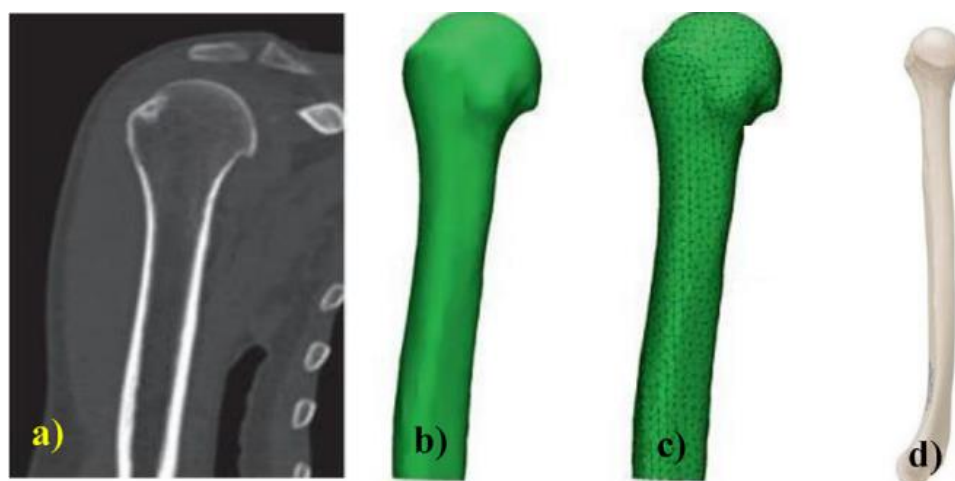


Εικόνα 14. Οι χημικές δομές του Gellan Gum όπως παράγεται από τον *Sphingomonas sp.*, και η αποακυλιωμένη μορφή του που χρησιμοποιείται κοινώς.

Οι μοναδικές ιδιότητες ζελατινοποίησης και η βιοσυμβατότητα του Gellan Gum έχουν οδηγήσει στη χρήση του σε διάφορες εφαρμογές, συμπεριλαμβανομένης της παραγωγής νανοσωματιδίων. Επιπρόσθετα, σταθεροποιεί τα αιωρήματα νανοσωματιδίων, αποτρέποντας την καθίζηση και ελέγχει την κινητική απελευθέρωση των νανοσωματιδίων^{52,53}.

4. Τρισδιάστατη Εκτύπωση – 3D Printing

Η τρισδιάστατη εκτύπωση είναι μια τεχνολογία προσθετικής κατασκευής, που μπορεί να δημιουργήσει φυσικά αντικείμενα έπειτα από τη σχεδίαση γεωμετρικής αναπαράστασης και εν συνεχεία τη διαδοχική εναπόθεση υλικού⁵⁴. Η τεχνολογία αυτή, αναπτύχθηκε το 1986 από τον Charles Hull μέσω της στερεολιθογραφίας (SLA), η οποία αργότερα εξελίχθηκε σε μεταγενέστερες τεχνικές⁵⁵. Η τρισδιάστατη εκτύπωση αποτελεί μια καινοτόμο τεχνολογία, που έχει ανέλθει σε ευέλικτο τεχνολογικό στάδιο καθώς πλέον εκτυπώνεται ευρύ φάσμα των υλικών και υπόσχεται να βελτιώσει την παραγωγική αποδοτικότητα σε πλήθος εφαρμογών. Έχει τη δυνατότητα να αυξήσει την ταχύτητα παραγωγής, μειώνοντας το κόστος αλλά κυρίως, δίνει στους καταναλωτές τη δυνατότητα να συμβάλουν στις προδιαγραφές του τελικού προϊόντος σύμφωνα με τις ανάγκες τους⁵⁴. Ακόμη, μπορεί να κατασκευάσει προϊόντα σύνθετης γεωμετρίας με υψηλή ακρίβεια, να εξοικονομήσει στο μέγιστο το υλικό τροφοδοσίας, ενώ στερείται πρόσθετων εξόδων. Αυτό συμβαίνει διότι, δεν απαιτούνται καλούπια, εργαλεία χύτευσης και μετα-επεξεργασίας⁵⁵. Η τρισδιάστατη εκτύπωση είναι μια τεχνολογία που, όπως αναφέρθηκε, επιλέγεται σε πολλές εφαρμογές. Ωστόσο, η μεγαλύτερη αρωγή είναι στον ιατρικό τομέα αφού συμβάλει σε μελέτες δημιουργίας ιστού με ζωντανά κύτταρα, παραγωγή αιμοφόρων αγγείων, οδοντικά εμφυτεύματα και άλλα βιοσυμβατά εμφυτεύματα⁵⁶.

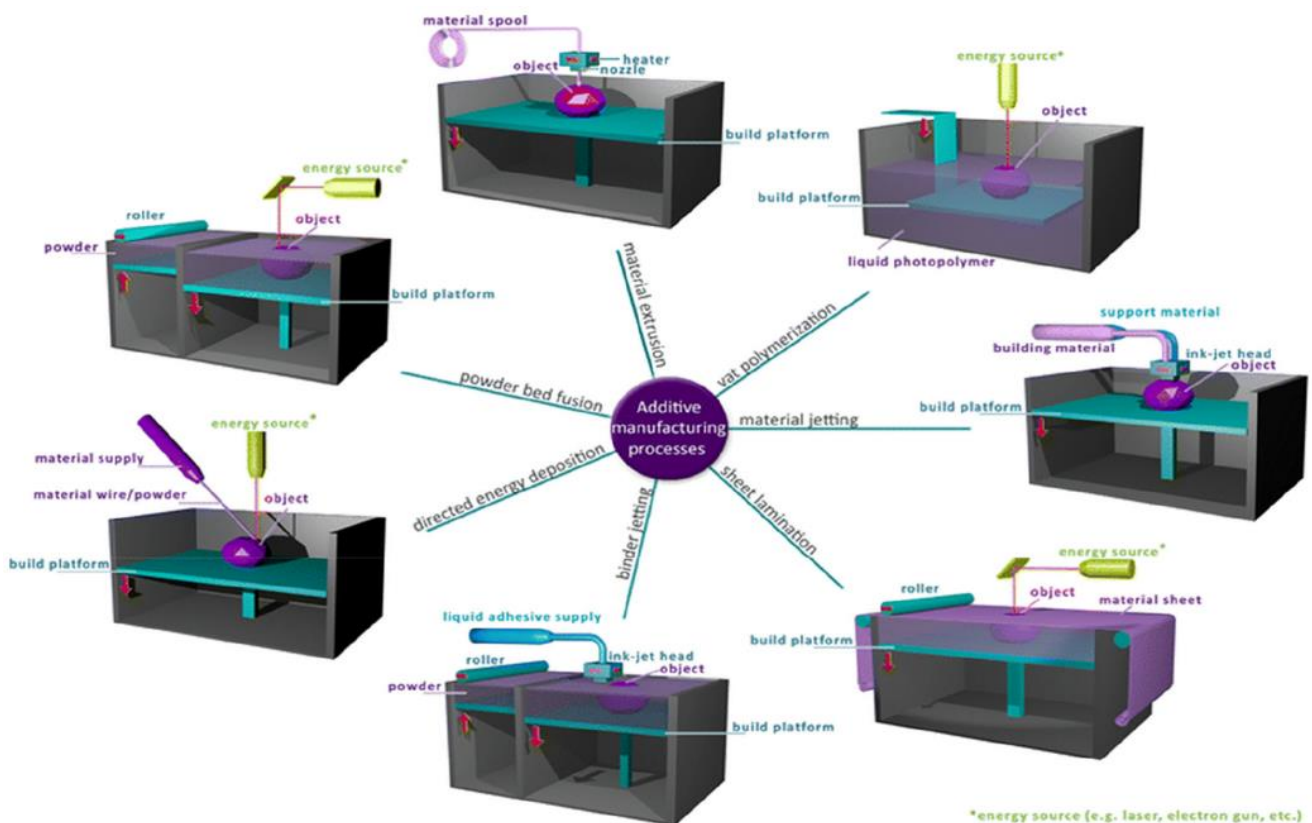


Εικόνα 15. Στάδια παραγωγής βραχιονίου οστού με 3D εκτυπωτή α) απεικόνιση οστού μέσω ηλεκτρονικού τομογράφου, β) μοντελοποίηση, γ) τεμαχισμός του μοντέλου, δ) τυπωμένο οστό.

Η διαδικασία της τρισδιάστατης εκτύπωσης, ανεξάρτητα από την επιλογή της τεχνικής, έχει κάποια βασικά βήματα. Σε πρώτο στάδιο, το αντικείμενο που πρόκειται να παραχθεί σχεδιάζεται με την βοήθεια υπολογιστή μέσω λογισμικού. Αν υπάρχει ήδη πρωτότυπο, μπορεί να μεταφερθεί στο λογισμικό ή να σαρωθεί. Τη μοντελοποίηση ακολουθεί ο τεμαχισμός του μοντέλου σε εκτυπώσιμα στρώματα. Το τρίτο και τελευταίο στάδιο είναι η εκτύπωση όπου το αντικείμενο κατασκευάζεται με την προσθήκη μιας στρώσης επάνω από τα ήδη υπάρχοντα στρώματα⁵⁶.

4.1 Τεχνολογίες Τρισδιάστατης Εκτύπωσης

Οι τεχνικές τρισδιάστατης εκτύπωσης που έχουν αναπτυχθεί είναι αρκετές, και διακρίνονται σε επτά βασικές κατηγορίες με βάση την τεχνολογία τους. Δεν υπάρχει κάποια διάκριση ως προς την βέλτιστη, διότι κάθε μια τεχνολογία απευθύνεται σε στοχευμένες εφαρμογές⁵⁴.



Εικόνα 16. Οι 7 τεχνολογίες προσθετικής κατασκευής.

4.1.1 Binder Jetting

Στην τεχνική τρισδιάστατης εκτύπωσης Binder Jetting, το υλικό που βρίσκεται σε μορφή σκόνης, εναποτίθεται σε στρώσεις και το υλικό ενώνεται στο επιθυμητό σχήμα με συνδετικό που συνήθως είναι πολυμερές υγρό. Το αντικείμενο που θα δημιουργηθεί, ενδεχομένως να θερμανθεί στη συνέχεια προκειμένου να πήξει. Στη συνέχεια το προϊόν μπορεί να υποβληθεί σε μεταγενέστερη επεξεργασία, όπως πυροσυσσωμάτωση⁵⁷.

4.1.2 Direct Energy Deposition

Η μέθοδος DED ορίζεται ως διεργασία πρόσθετης κατασκευής στην οποία χρησιμοποιείται εστιασμένη θερμική ενέργεια για τη σύντηξη των υλικών καθώς εναποτίθενται. Γίνεται χρήση θερμικής ενέργειας όπως ένα λέιζερ ή μια δέση ηλεκτρονίων όπου εστιάζεται στο προηγούμενο στρώμα, ενώ παράλληλα, η πρώτη ύλη τροφοδοτείται στην εστιασμένη περιοχή της θερμικής ενέργειας. Το νέο στρώμα σχηματίζεται με την τήξη του προηγούμενου και την νέα ύλη. Έπειτα ψύχεται και η διαδικασία επαναλαμβάνεται έως ότου διαμορφωθεί το προϊόν⁵⁸.

4.1.3 Powder bed fusion

Στην μέθοδο PBF, χρησιμοποιείται πηγή θερμότητας ώστε το υλικό που βρίσκεται σε μορφή σκόνης να τηχθεί ή να συνενωθεί. Η θερμότητα εφαρμόζεται απευθείας στην σκόνη που βρίσκεται σε κλίνη και ψεκάζεται νέο στρώμα από αυτήν, όταν ολοκληρωθεί το προηγούμενο στρώμα. Το νέο στρώμα εξαπλώνεται στο προηγούμενο, μέσω διαφόρων μηχανισμών όπως ρολού ή λεπίδας⁵⁹.

4.1.4 Sheet Lamination

Με την μέθοδο Sheet Lamination, τα στρώματα αποτελούνται από λεπτά φύλλα του υλικού, που το καθένα αναπαριστά ένα στρώμα του μοντέλου. Τα φύλλα κόβονται με τη χρήση λέιζερ σε κατάλληλα σχήματα και συνενώνονται μέσω συγκόλλησης, θερμότητας ή με τη χρήση υπερήχων για τον σχηματισμό του τελικού αντικειμένου^{54,60}.

4.1.5 Vat Photopolymerization

Στην τεχνολογία Vat Photopolymerization, ένα φωτοπολυμερές, που συνήθως είναι μια ελαφρώς σκληρυνόμενη ρητίνη, διοχετεύεται σε δεξαμενή από όπου επεξεργάζεται με υπεριώδες φως ή με ορατό φως. Το φως ενεργοποιεί την αντίδραση πολυμερισμού και έτσι σχηματίζονται αλυσίδες πολυμερών, σχηματίζοντας μια στερεή ρητίνη⁶¹.

4.1.6 Material Extrusion

Η τεχνική Material Extrusion βασίζεται στην εξώθηση του υλικού εκτύπωσης μέσα από ακροφύσιο, υπό άσκηση της κατάλληλης πίεσης. Το υλικό εκτύπωσης βρίσκεται σε ημιστερεή μορφή. Η πίεση που ασκείται, διατηρεί την εξώθηση σε σταθερό ρυθμό και τη διάμετρο του νήματος που δημιουργείται από το υλικό, στην προκαθορισμένη τιμή⁶².

4.1.7 Material Jetting

Το Material Jetting είναι μια μέθοδος τρισδιάστατης εκτύπωσης, όπου σταγονίδια υγρού φωτοπολυμερούς εναποτίθενται επιλεκτικά στρώμα προς στρώμα. Αυτά τα σταγονίδια στερεοποιούνται όταν εκτίθενται στο υπεριώδες φως, δημιουργώντας ακριβείς και περίπλοκες δομές. Αυτή η τεχνική υψηλής ανάλυσης επιτρέπει την παραγωγή λεπτομερών προϊόντων με λείες επιφάνειες⁶³.

4.2 Τρισδιάστατη Εκτύπωση Κεραμικών Υλικών σε Μορφή Αιωρήματος

Τα κεραμικά υλικά, που χαρακτηρίζονται από υψηλή μηχανική αντοχή, σκληρότητα, θερμική και χημική σταθερότητα και πολλές ακόμα ιδιότητες που τα καθιστούν αναντικατάστατα υλικά, χρησιμοποιούνται σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών. Ωστόσο, οι τεχνικές διαμόρφωσής τους δημιουργούν εμπόδια στη χρήση τους. Οι χρόνοι επεξεργασίας που απαιτούνται είναι αρκετά μεγάλοι ενώ παράλληλα οι τεχνικές επεξεργασίας είναι και κοστοβόρες. Προϊόντα με πολύπλοκη γεωμετρία είναι αδύνατο να παραχθούν, και συνήθως, η δυσκολία έγκειται στο στάδιο της χύτευσης.

Η ανάπτυξη της τρισδιάστατης εκτύπωσης προσφέρει νέες δυνατότητες στην παραγωγή κεραμικών προϊόντων, καθώς αντιμετωπίζει τα προβλήματα

επεξεργασίας των υλικών αυτών και παρέχει ποικιλία τεχνολογιών, ειδικά για την κατασκευή τους. Οι τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται για τα κεραμικά υλικά μπορούν να διακριθούν σε τρεις κατηγορίες με βάση την μορφή της προεπεξεργασμένης πρώτης ύλης. Διαχωρίζονται λοιπόν, σε μεθόδους που βασίζονται σε αιώρημα, σε σκόνη και σε χύδην στερεό.

Πίνακας 2. Τεχνολογίες τρισδιάστατης εκτύπωσης για τα κεραμικά υλικά.

Ceramic 3D printing technologies.

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

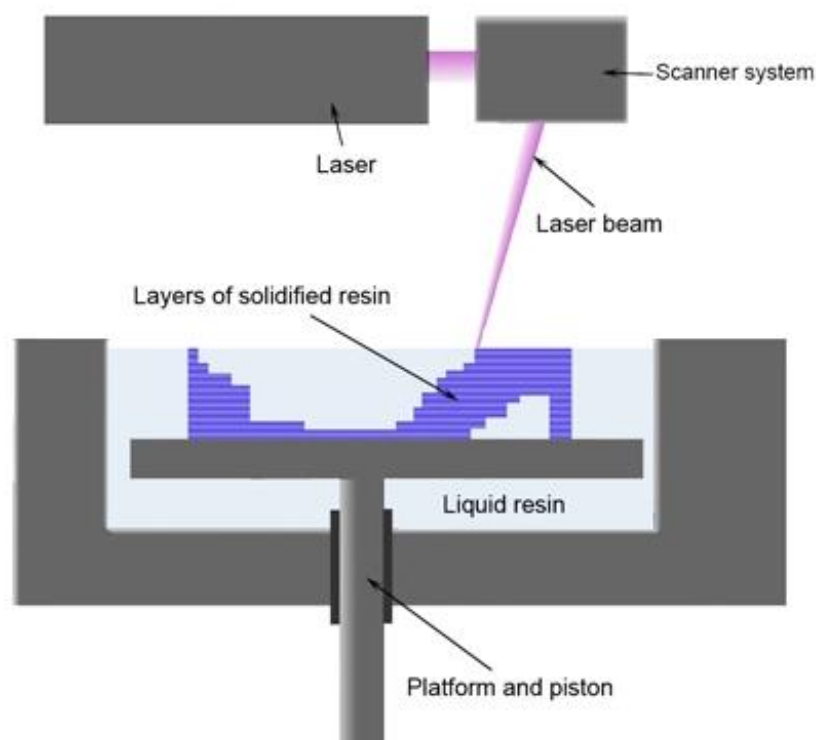
Οι μέθοδοι κεραμικής τρισδιάστατης εκτύπωσης που βασίζονται σε πρώτη ύλη μορφής αιωρήματος, αποτελούνται από υγρά ή ημι-υγρά συστήματα στα οποία είναι διασκορπισμένα λεπτά κεραμικά σωματίδια. Η μορφή τους είναι αιωρήματος ή πάστας αναλόγως με το ιξώδες και το στερεό φορτίο του συστήματος. Η εκτύπωση μπορεί να πραγματοποιηθεί με φωτοπολυμερισμό, εξώθηση ή με εκτύπωση inkjet⁶⁴.

4.2.1 Στερεολιθογραφία (SLA)

Η στερεολιθογραφία αποτελεί μια πρωτοποριακή τεχνολογία προσθετικής κατασκευής και διακρίνεται από την ακρίβεια, την ευελιξία και τη δημιουργία σύνθετων γεωμετρικών σχημάτων. Ο πυρήνας της μεθόδου είναι η μετατροπή υγρών φωτοπολυμερών σε στερεά αντικείμενα με τη χρήση υπεριώδους φωτός¹.

Η τεχνική ξεκινά με τη σχεδίαση του τρισδιάστατου μοντέλου σε λογισμικό σχεδιασμού με τη χρήση υπολογιστή. Η ψηφιακή αναπαράσταση του προϊόντος τεμαχίζεται σε λεπτά οριζόντια στρώματα, τα οποία θα λειτουργήσουν ως πλάνο για

την εκτύπωση. Η εκτύπωση ξεκινά με τη βύθιση της πλατφόρμας κατασκευής σε μια δεξαμενή που εμπεριέχει υγρή ρητίνη. Η ρητίνη αυτή, έχει την ιδιότητα, κατά την έκθεσή της σε υπεριώδες φως, να υφίσταται χημική μετατροπή και να παίρνει στερεή, απτή μορφή. Έπειτα, ένα λέιζερ υπεριώδους ακτινοβολίας, λειτουργεί ως γλυπτική σμίλη φωτός, κινείται στην πλατφόρμα σύμφωνα με το πλάνο του σχεδιασμού, εγγράφοντας την πρώτη στρώση στην υγρή ρητίνη. Εφόσον στερεοποιηθεί το αρχικό στρώμα, η πλατφόρμα χαμηλώνει σε κλάσματα χιλιοστού, και το λέιζερ αποτυπώνει το επόμενο στρώμα. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται έως ότου παραχθούν όλα τα στρώματα του σχεδίου και το προϊόν ολοκληρωθεί.



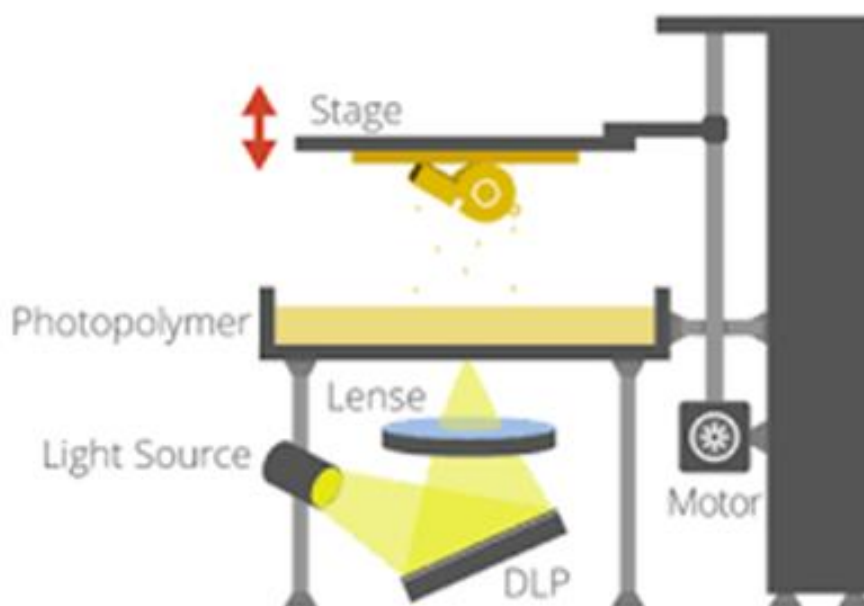
Εικόνα 17. Βασική αρχή μεθόδου SLA.

Η τεχνολογία SLA είναι προσαρμόσιμη σε μια ποικιλία φωτοπολυμερών υλικών, αναλόγως με τις ανάγκες της εκάστοτε εφαρμογής, καθώς και με βιοσυμβατά υλικά. Ωστόσο, αφότου ολοκληρωθεί η διαδικασία εκτύπωσης, συνήθως απαιτείται ο καθαρισμός και η σκλήρυνση των προϊόντων^{65,66}.

4.2.2 Digital Light Processing (DLP)

Η μέθοδος Digital Light Processing αποτελεί μια πρωτοποριακή μέθοδο τρισδιάστατης εκτύπωσης που αξιοποιεί την δύναμη του φωτός για να μετατρέψει υγρά φωτοπολυμερή σε στερεές δομές, με ακρίβεια και ταχύτητα.

Η διαδικασία DLP βασίζεται στην αρχή του φωτοπολυμερισμού και διαθέτει μια δεξαμενή υγρού φωτοπολυμερούς. Μια ρητίνη, ευαίσθητη στην υπεριώδη ακτινοβολία, λειτουργεί ως υλικό εκτύπωσης. Το τρισδιάστατο μοντέλο είναι ψηφιακά σχεδιασμένο και τεμαχισμένο, όπως και στη μέθοδο SLA, σε λεπτές στρώσεις και εκτίθεται διαδοχικά σε έντονο υπεριώδες φως. Η διαφορά των δύο αυτών μεθόδων είναι πως στην DLP, μια ψηφιακή συσκευή μικροκαθρέφτη (DMD), που αποτελείται από μια σειρά από μικροκάτοπτρα, χρησιμοποιείται για να προβάλει το σχέδιο κάθε στρώσης πάνω στο δοχείο ρητίνης. Οι καθρέφτες γέρνουν είτε για να αντανακλούν το φως προς τη ρητίνη, είτε μακριά από αυτήν, σκληρύνοντας επιλεκτικά τη ρητίνη σε συγκεκριμένες περιοχές σύμφωνα με το ψηφιακό σχέδιο. Καθώς το υπεριώδες φως αλληλεπιδρά με το φωτοπολυμερές, ξεκινά μια χημική αντίδραση που προκαλεί τη στερεοποίηση του υγρού, στρώμα προς στρώμα. Με κάθε έκθεση, το στερεοποιημένο στρώμα προσκολλάται στο προηγούμενο, χτίζοντας σταδιακά το αντικείμενο από κάτω προς τα πάνω. Η δυνατότητα σκλήρυνσης των στρωμάτων κατά την εκτύπωση, δίνει το πλεονέκτημα της μεθόδου DLP^{67,68}.



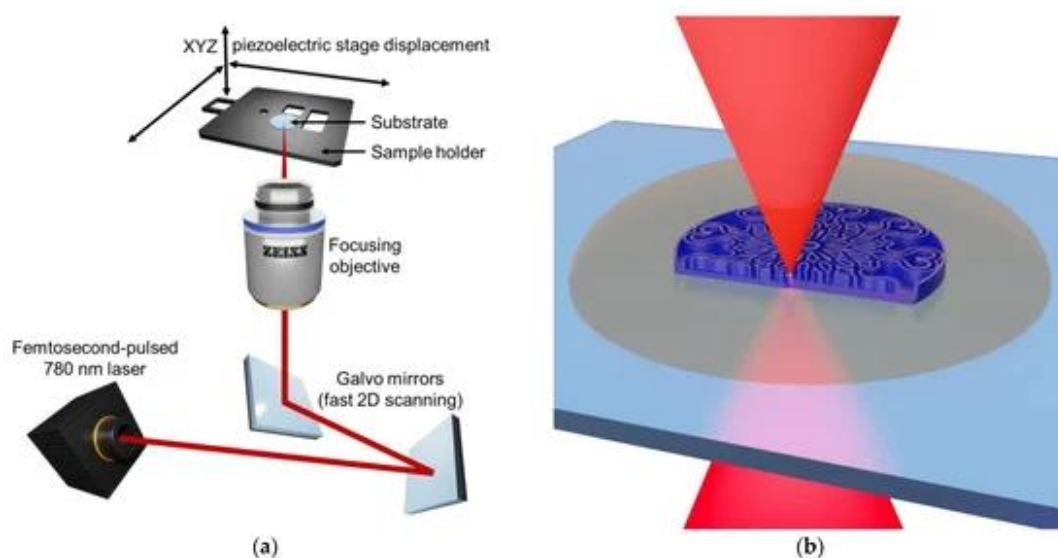
Εικόνα 18. Βασική αρχή μεθόδου DLP.

4.2.3 Two-Photon Polymerisation (TPP)

Η μέθοδος τρισδιάστατης εκτύπωσης Two-Photon Polymerisation χρησιμοποιεί τις ιδιότητες των φωτονίων προκειμένου να ενεργοποιήσει τη διαδικασία πολυμερισμού και κατασκευάζει περίπλοκες και μικροσκοπικές δομές με ακρίβεια. Βασίζεται στο φαινόμενο απορρόφησης δύο φωτονίων, όπου μια κβαντομηχανική διαδικασία πραγματοποιείται όταν δύο φωτόνια χαμηλότερης ενέργειας συνδυάζονται προκειμένου να διεγείρουν ένα μόριο σε υψηλότερη ενεργειακή κατάσταση. Η διαφορά της με τις συμβατικές μεθόδους πολυμερισμού είναι πως χρησιμοποιούν την απορρόφηση ενός φωτονίου.

Στο TPP, μια σφισχτά εστιασμένη δέσμη λέιζερ κατευθύνεται σε ένα φωτοευαίσθητο υλικό, συχνά μια εξειδικευμένη ρητίνη που περιέχει μόρια ικανά να υποστούν πολυμερισμό με την απορρόφηση δύο φωτονίων. Καθώς τα φωτόνια συγκλίνουν, η συνδυασμένη τους ενέργεια ενεργοποιεί τα φωτοευαίσθητα μόρια να υποστούν χημικό μετασχηματισμό, μεταβαίνοντας από μια υγρή ή γέλης κατάσταση σε μια στερεή δομή. Ο ακριβής έλεγχος του λέιζερ στο εστιακό σημείο επιτρέπει την ανάλυση υπομικρομέτρου, επιτρέποντας την κατασκευή περίπλοκων τρισδιάστατων δομών.

Το εγγενές πλεονέκτημα αυτής της τεχνικής έγκειται στην ικανότητά της να δημιουργεί δομές με εξαιρετική λεπτομέρεια και πολυπλοκότητα, ξεπερνώντας τις συμβατικές μεθόδους εκτύπωσης 3D^{69,70,71}.

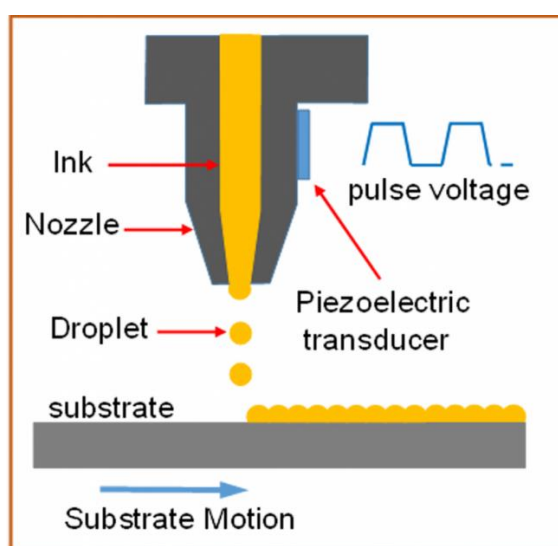


Εικόνα 19. Σχηματική αναπαράσταση μεθόδου TPP. (α) Η πορεία της δέσμης λέιζερ. (β) Εγγραφή της δομής στην υγρή ρητίνη.

4.2.4 Inkjet Printing (IJP)

Η Inkjet Printing είναι μια πρωτοποριακή τεχνική, καθώς ακολουθεί παρόμοια εκτύπωση με 2D inkjet και μπορεί να δημιουργήσει περίπλοκες δομές με λεπτομέρεια. Βασίζεται στην ακριβή εναπόθεση υλικού σε μορφή σταγόνας στην επιφάνεια κατασκευής.

Η διαδικασία IJP ξεκινά με την προετοιμασία του υλικού, το οποίο διαμορφώνεται σε διάλυμα με το κατάλληλο ιξώδες και τη σύνθεση που απαιτείται για την εκάστοτε εφαρμογή. Οι κεφαλές εκτύπωσης, που διαθέτουν τα ακροφύσια, ελέγχονται για την ομαλή εκτόξευση του υλικού. Η εκτύπωση ξεκινάει με την εκτόξευση του υλικού σε μορφή σταγόνας και σχηματίζονται σταδιακά στρώματα έως ότου παραχθεί το τρισδιάστατο αντικείμενο εκτύπωσης. Καθώς κάθε σταγονίδιο τοποθετείται στην επιφάνεια κατασκευής, υφίσταται διαδικασία ξήρανσης και στερεοποίησης. Αυτό μπορεί να περιλαμβάνει εξάτμιση διαλυτών, σκλήρυνση με υπεριώδη ακτινοβολία ή άλλες μεθόδους ειδικές για το χρησιμοποιούμενο υλικό. Μπορεί να απαιτούνται βήματα μετά την επεξεργασία, όπως θερμική επεξεργασία ή πρόσθετο φινίρισμα επιφάνειας, για τη βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων του τελικού υλικού.



Εικόνα 20. Βασική αρχή μεθόδου IJP.

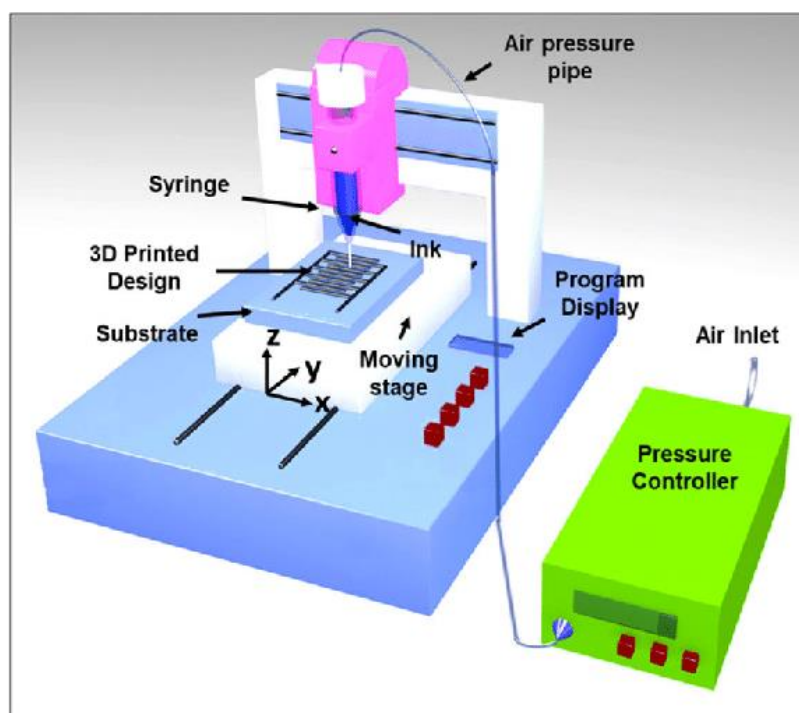
Εκτός από τη δυνατότητα της μεθόδου να παράγει με ακρίβεια περίπλοκες κατασκευές, η ανέπαφη εναπόθεση σταγονιδίων ελαχιστοποιεί τον κίνδυνο ζημιάς σε ευαίσθητα εξαρτήματα και επιτρέπει την ενσωμάτωση πολλαπλών υλικών σε μία εκτύπωση^{72,73}.

4.2.5 Direct Ink Writing (DIW)

Η μέθοδος Direct Ink Writing αποτελεί μια διαδικασία ελεγχόμενης διέλασης για την εναπόθεση του υλικού εκτύπωσης, δημιουργώντας αντικείμενα σύνθετης γεωμετρίας με προσαρμοσμένες ιδιότητες.

Στην τεχνική DIW, το υλικό εκτύπωσης διαμορφώνεται σε μελάνι ή πάστα με την προσθήκη διαλύτη και γεμίζεται σε σύριγγα. Οι ιδιότητες αυτών των μελανιών, όπως το ιξώδες, έχουν σχεδιαστεί προσεκτικά ώστε να διασφαλίζεται η ακριβής εναπόθεση και η διατήρηση του σχήματος. Σύμφωνα με το ψηφιακό τρισδιάστατο μοντέλο, υποδεικνύεται η διαδρομή εναπόθεσης που καθοδηγεί το ακροφύσιο που απελευθερώνει το μελάνι. Η στερεοποίηση του υλικού είναι άμεση.

Ένα από τα μοναδικά πλεονεκτήματα του DIW έγκειται στην ικανότητά του να κατασκευάζει αντικείμενα σε πολλαπλές κλίμακες μήκους. Από μοτίβα μικροκλίμακας για ηλεκτρονικά έως αρχιτεκτονικά στοιχεία μακροκλίμακας. Επιπλέον, επιτρέπει την ενσωμάτωση πολλαπλών υλικών στην ίδια δομή, επιτρέποντας τη δημιουργία κλίσεων, ετερογενειών, ακόμη και λειτουργικών συνδυασμών^{74,75}.



Εικόνα 21. Βασική αρχή μεθόδου DIW.

5. Όργανα και Μέθοδοι Χαρακτηρισμού

5.1 Περιθλασιμετρία Ακτίνων X - (X-Ray Diffraction)

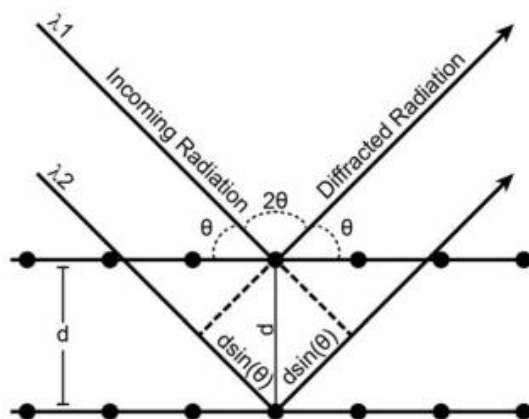
Η περίθλαση ακτίνων X είναι μια ισχυρή και ευέλικτη τεχνική για την εξερεύνηση της μικροδομής της ύλης, σε ατομικό και μοριακό επίπεδο. Αυτή η τεχνική βασίζεται στην κυματική φύση των ακτίνων X και στην τακτική διάταξη των ατόμων μέσα σε ένα κρυσταλλικό πλέγμα, παρέχοντας γνώσεις για τις ιδιότητες και τις συμπεριφορές του υλικού.

Στον πυρήνα του, το XRD λειτουργεί με βάση την αρχή της εποικοδομητικής και καταστροφικής παρεμβολής των κυμάτων ακτίνων X που προσπίπτουν σε ένα κρυσταλλικό πλέγμα. Όταν οι ακτίνες X, που είναι ηλεκτρομαγνητικά κύματα υψηλής ενέργειας, αλληλεπιδρούν με ένα κρυσταλλικό υλικό, υφίστανται σκέδαση, λόγω των αλληλεπιδράσεων με τα ηλεκτρόνια μέσα στα άτομα. Αυτή η σκέδαση οδηγεί στη δημιουργία ενός σχεδίου περίθλασης, που μεταφέρει πληροφορίες σχετικά με τη χωρική διάταξη των ατόμων μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα.

Το XRD βασίζεται στο νόμο του Bragg, που διατυπώθηκε από τον Sir William Lawrence Bragg το 1913, ο οποίος μαθηματικά μπορεί να εκφραστεί ως:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta)$$

Όπου: Το n είναι ένας ακέραιος αριθμός που αντιπροσωπεύει τη σειρά περίθλασης, λ είναι το μήκος κύματος των ακτίνων X, d είναι η απόσταση μεταξύ των επιπέδων κρυσταλλικού πλέγματος και θ είναι η γωνία πρόσπτωσης μεταξύ της προσπίπτουσας δέσμης ακτίνων X και του επιπέδου κρυσταλλικού πλέγματος.



Εικόνα 22. Σχηματική αναπαράσταση των συνθηκών του νόμου του Bragg.

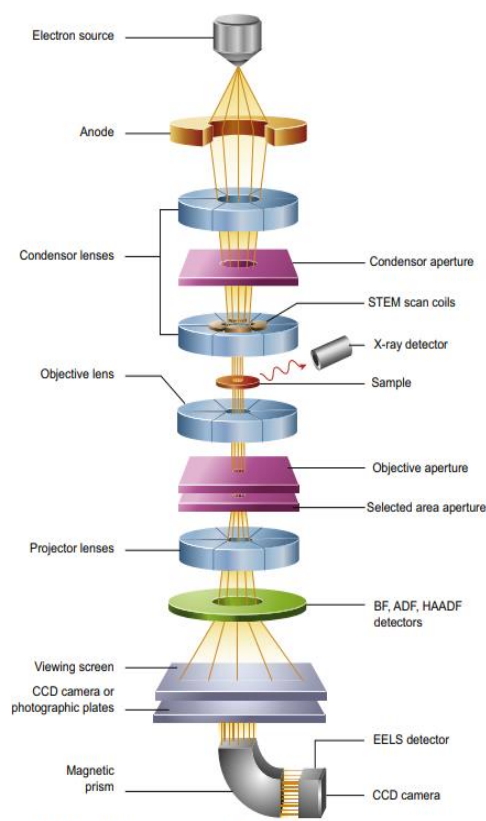
Με την αλλαγή της γωνίας πρόσπτωσης, ο ανιχνευτής καταγράφει μια σειρά από κορυφές έντασης που αντιστοιχούν σε διαφορετικές γωνίες περίθλασης. Αυτό το μοτίβο XRD χρησιμεύει ως δακτυλικό αποτύπωμα της δομής του πλέγματος του κρυστάλλου. Ένα κανονικό, επαναλαμβανόμενο πλέγμα οδηγεί σε ισχυρές και καλά καθορισμένες κορυφές περίθλασης, ενώ οι ανωμαλίες ή οι άμορφες περιοχές οδηγούν σε διάχυτα μοτίβα σκέδασης^{76,77,78}.

5.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διερχόμενης Δέσμης - (TEM)

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης αποτελεί ένα πρωτοποριακό όργανο, που επιτρέπει την μελέτη των περίπλοκων δομών της ύλης σε νανοκλίμακα. Αυτό οφείλεται στις διαφορετικές αρχές στις οποίες βασίζεται σε σχέση με τα συμβατικά μικροσκόπια φωτός.

Η βασική αρχή του TEM είναι η χρήση μιας εστιασμένης δέσμης ηλεκτρονίων, αντί του ορατού φωτός. Τα ηλεκτρόνια έχουν πολύ μικρότερα μήκη κύματος, επιτρέποντάς τους να αποκαλύπτουν περισσότερες λεπτομέρειες από τα φωτόνια. Σε μια τυπική διάταξη TEM, μια δέσμη ηλεκτρονίων δημιουργείται από ένα πιστόλι ηλεκτρονίων, το οποίο είναι ανάλογο με έναν καθοδικό σωλήνα ακτίνων. Αυτή η δέσμη ηλεκτρονίων στη συνέχεια επιταχύνεται και επικεντρώνεται σε ένα λεπτό δείγμα. Ωστόσο, τα ηλεκτρόνια, ως φορτισμένα σωματίδια, τείνουν να διασκορπίζονται καθώς περνούν μέσα από την ύλη. Για να ξεπεραστεί αυτό, ένας συνδυασμός μαγνητικών φακών και συνθηκών κενού χρησιμοποιείται για τον έλεγχο και την κατεύθυνση της δέσμης ηλεκτρονίων.

Ο όρος "διερχόμενη δέσμη" στο TEM αναφέρεται στη θεμελιώδη διαδικασία όπου τα ηλεκτρόνια που περνούν μέσα από το δείγμα χρησιμοποιούνται για τη δημιουργία μιας εικόνας. Καθώς η δέσμη ηλεκτρονίων αλληλεπιδρά με το δείγμα, μερικά ηλεκτρόνια απορροφώνται, άλλα διασκορπίζονται και άλλα καταφέρνουν να περάσουν. Ο βαθμός αλληλεπίδρασης εξαρτάται από τη σύνθεση και το πάχος του δείγματος. Τα μεταδιδόμενα ηλεκτρόνια στη συνέχεια εστιάζονται σε μια οθόνη φθορισμού ή σε έναν ψηφιακό ανιχνευτή. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα ένα μοτίβο φωτεινών και σκοτεινών περιοχών, που σχηματίζουν μια δισδιάστατη προβολή της εσωτερικής δομής του δείγματος. Ωστόσο, αυτή η προβολή δεν είναι μια άμεση αναπαράσταση του ίδιου του δείγματος, αλλά είναι μάλλον ένα πολύπλοκο μοτίβο

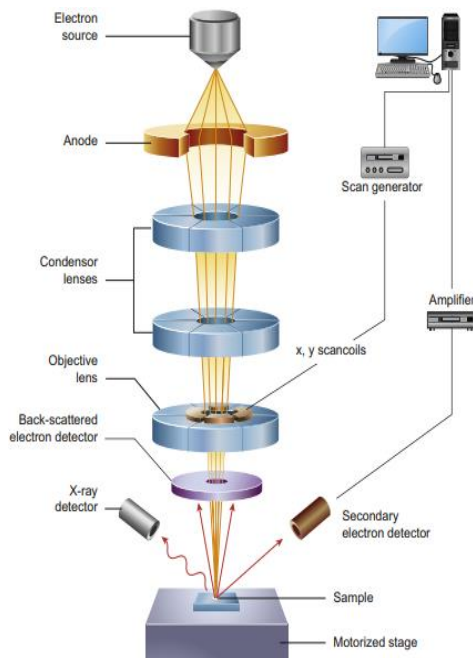


Εικόνα 23. Σχηματική απεικόνιση των βασικών τμημάτων TEM.

περίθλασης που προκύπτει από την αλληλεπίδραση ηλεκτρονίων με το δείγμα^{79,80,81}.

5.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης – (SEM)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης είναι μια τεχνική απεικόνισης υψηλής ανάλυσης που χρησιμοποιεί μια εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων για να φωτίσει την επιφάνεια ενός δείγματος. Σε αντίθεση με την παραδοσιακή μικροσκοπία φωτός, το SEM χρησιμοποιεί ηλεκτρόνια, τα οποία έχουν σημαντικά μικρότερα μήκη κύματος, επιτρέποντας την παρατήρηση δομών πολύ μικρότερων από αυτό που μπορούν να αναλύσουν τα παραδοσιακά μικροσκόπια.



Εικόνα 24. Σχηματική απεικόνιση βασικών τμημάτων SEM.

Η θεμελιώδης αρχή πίσω από το SEM περιλαμβάνει την αλληλεπίδραση μεταξύ της δέσμης ηλεκτρονίων και του δείγματος. Η πηγή ηλεκτρονίων εκπέμπει μια δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας, που στη συνέχεια εστιάζεται σε έναν στενό ανιχνευτή από ηλεκτρομαγνητικούς φακούς. Το δείγμα, το οποίο είναι συνήθως επικαλυμμένο με ένα λεπτό στρώμα αγωγικού υλικού όπως χρυσός ή άνθρακας, τοποθετείται εντός του θαλάμου SEM. Αυτή η επίστρωση είναι απαραίτητη, καθώς αποτρέπει τη συσσώρευση στατικού φορτίου και ενισχύει την εκπομπή βασικών δευτερογενών ηλεκτρονίων.

Καθώς η εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων χτυπά την επιφάνεια του δείγματος, δημιουργεί έναν καταρράκτη αλληλεπιδράσεων. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις έχουν ως αποτέλεσμα την εκπομπή διαφόρων σημάτων, συμπεριλαμβανομένων των δευτερογενών ηλεκτρονίων, των οπισθοσκεδασμένων ηλεκτρονίων και των χαρακτηριστικών ακτίνων X. Κάθε ένα από αυτά τα σήματα φέρει μοναδικές πληροφορίες σχετικά με την τοπογραφία, τη σύνθεση και τη μορφολογία της επιφάνειας.

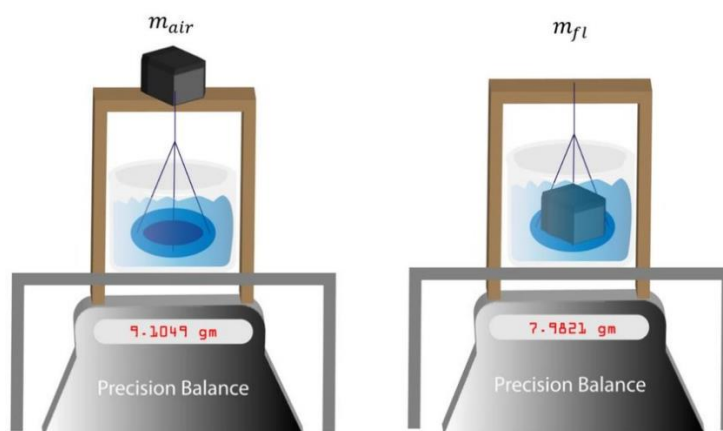
Όταν η κύρια δέσμη ηλεκτρονίων χτυπήσει το δείγμα, απομακρύνει τα δευτερεύοντα ηλεκτρόνια από την επιφάνειά του. Αυτά τα ηλεκτρόνια χαμηλής ενέργειας στη συνέχεια ανιχνεύονται από εξειδικευμένους ανιχνευτές. Η ένταση αυτών των δευτερογενών ηλεκτρονίων ποικίλλει ανάλογα με την τοπογραφία του δείγματος, παράγοντας μια τρισδιάστατη εικόνα που παρουσιάζει τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας με αξιοσημείωτη λεπτομέρεια.

Τα οπισθοσκεδασμένα ηλεκτρόνια, από την άλλη πλευρά, παρέχουν πληροφορίες για τη σύνθεση του δείγματος. Αυτά τα ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας αλληλεπιδρούν με τα άτομα του δείγματος και εκτρέπονται πίσω προς τον ανιχνευτή με διαφορετική ένταση, ανάλογα με τον ατομικό αριθμό των στοιχείων που υπάρχουν^{79,82,83}.

5.4 Μέθοδος του Αρχιμήδη για τον Υπολογισμό Πυκνότητας & Πορώδους

Η μέθοδος του Αρχιμήδη είναι μια τεχνική που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της πυκνότητας και του πορώδους των στερεών υλικών, παρέχοντας πολύτιμες πληροφορίες για τη σύνθεση και τη δομή τους. Αυτή η μέθοδος, που αποδίδεται στον αρχαίο Έλληνα επιστήμονα Αρχιμήδη, βασίζεται στην αρχή της άνωσης.

Η πυκνότητα, στο πλαίσιο της μεθόδου του Αρχιμήδη, αναφέρεται στη μάζα μιας ουσίας ανά μονάδα όγκου. Το πορώδες, από την άλλη πλευρά, μετρά την ποσότητα του κενού χώρου ή των κενών μέσα σε ένα υλικό. Μαζί, αυτές οι ιδιότητες βοηθούν στον χαρακτηρισμό της συνολικής δομής και σύνθεσης του υλικού.



Εικόνα 25. Μέτρηση της πυκνότητας με την μέθοδο του Αρχιμήδη (α) μέτρηση μάζας στον αέρα (b) μέτρηση μάζας στο υγρό.

Για τη μέτρηση της πυκνότητας, προσδιορίζεται πρώτα η μάζα του εν λόγω στερεού υλικού. Στη συνέχεια, το υλικό βυθίζεται σε ένα υγρό γνωστής πυκνότητας, συνήθως νερό, και υπολογίζεται η φαινομενική απώλεια βάρους όταν βυθίζεται. Αυτή η απώλεια βάρους είναι ίση με το βάρος του εκτοπισμένου υγρού, το οποίο είναι ανάλογο με τον όγκο του στερεού. Διαιρώντας τη μάζα του στερεού με τον όγκο του προκύπτει η πυκνότητά του.

Το πορώδες προσδιορίζεται έμμεσα με τη μέθοδο του Αρχιμήδη. Μετρώντας τη φαινομενική απώλεια βάρους όταν το στερεό βυθίζεται στο υγρό, μπορεί να υπολογιστεί ο όγκος του. Στη συνέχεια, συγκρίνοντας τον όγκο του στερεού με την πραγματική του μάζα, μπορεί να προσδιοριστεί η ποσότητα του κενού χώρου μέσα στο υλικό, που αντιπροσωπεύει το πορώδες του^{84,85}.

6. Σύνθεση & Χαρακτηρισμός Νανοκόνεων Ζιρκονίας

Για την σύνθεση νανοκόνεων ζιρκονίας χρησιμοποιήθηκαν υγρές χημικές μέθοδοι. Σαφέστερα, έγινε σύνθεση νανοσκόνης ζιρκονίας ($3Y-ZrO_2-N$) από ανόργανα πρόδρομα αντιδραστήρια με την μέθοδο συγκαταβύθισης, ενώ επιπλέον πραγματοποιήθηκε σύνθεση νανοσκόνης ζιρκονίας ($3Y-ZrO_2-O$) από οργανικά πρόδρομα αντιδραστήρια με τη μέθοδο Sol-Gel.



Διάγραμμα 1. Μέθοδοι και προϊόντα παραγωγής νανοκόνεων ζιρκονίας.

6.1 Σύνθεση Νανοσκόνης Ζιρκονίας με την Μέθοδο Συγκαταβύθισης

Για την σύνθεση της νανοσκόνης από ανόργανα πρόδρομα αντιδραστήρια (νιτρικά άλατα), τα πρόδρομα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν είναι τα Zirconium (IV) Nitrate Hydrate ($ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$) και Yttrium (III) Nitrate Hexahydrate ($Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$).

Η ζιρκονία και η ύττρια διαλύονται σε απιονισμένο νερό, σε μοριακή αναλογία 0,97/0,03, υπό ανάδευση έως ότου το διάλυμα γίνει διαυγές. Ο χρόνος ανάδευσης ήταν περίπου 1 ώρα. Έπειτα, προστίθεται στο διάλυμα υδατικό διάλυμα αμμωνίας 25% προκειμένου να καταβυθιστούν τα σωματίδια. Η προσθήκη της αμμωνίας γίνεται στάγδην μέχρι το pH του διαλύματος να ξεπεράσει την τιμή 10,50. Η προσθήκη της αμμωνίας μεταβάλλει το χρώμα του διαλύματος από διαυγές σε λευκό. Παράλληλα μεταβάλλεται η ρεολογία του διαλύματος καθώς ο σχηματισμός των σωματιδίων κάνει το διάλυμα πηκτό. Το αιώρημα που δημιουργείται αναδεύεται για 24 ώρες σε μαγνητικό αναδευτήρα.



Εικόνα 26. Φιαλίδια (α) Zirconium (IV) Nitrate Hydrate
(b) Yttrium (III) Nitrate Hexahydrate.

Την ανάδευση του αιωρήματος ακολουθεί η διήθηση του με αντλία κενού και σε επόμενο στάδιο ή έκπλυσή του με απιονισμένο νερό για 3 φορές ώστε να απομακρυνθεί η αμμωνία. Από την διήθηση, το αιώρημα αποκτά στερεή μορφή και ξηραίνεται σε πυριαντήριο στους 110 °C για 12 ώρες. Όταν ολοκληρωθεί η ξήρανση, έπεται η έγνηση που πραγματοποιείται στους 500 °C για 4 ώρες. Ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας είναι 10 °C/min. Τελικό στάδιο στην παραγωγή της νανοσκόνης ζirkονίας είναι η λειοτρίβηση (high energy ball milling), που συντελείται σε 8 κύκλους, για 5min ο καθένας, στα 300rpm.

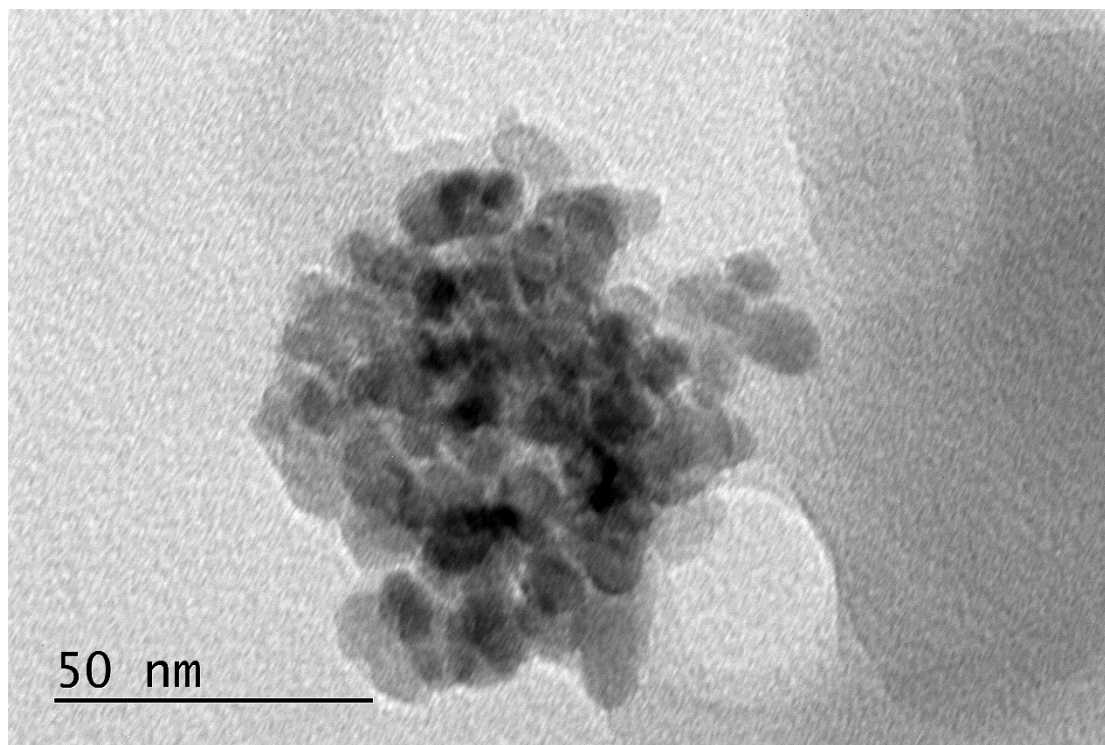


Εικόνα 27. Τελική μορφή νανοσκόνης 3Y-ZrO₂-N.

6.1.1 Χαρακτηρισμός Νανοσκόνης Ζιρκονίας από ανόργανα πρόδρομα αντιδραστήρια

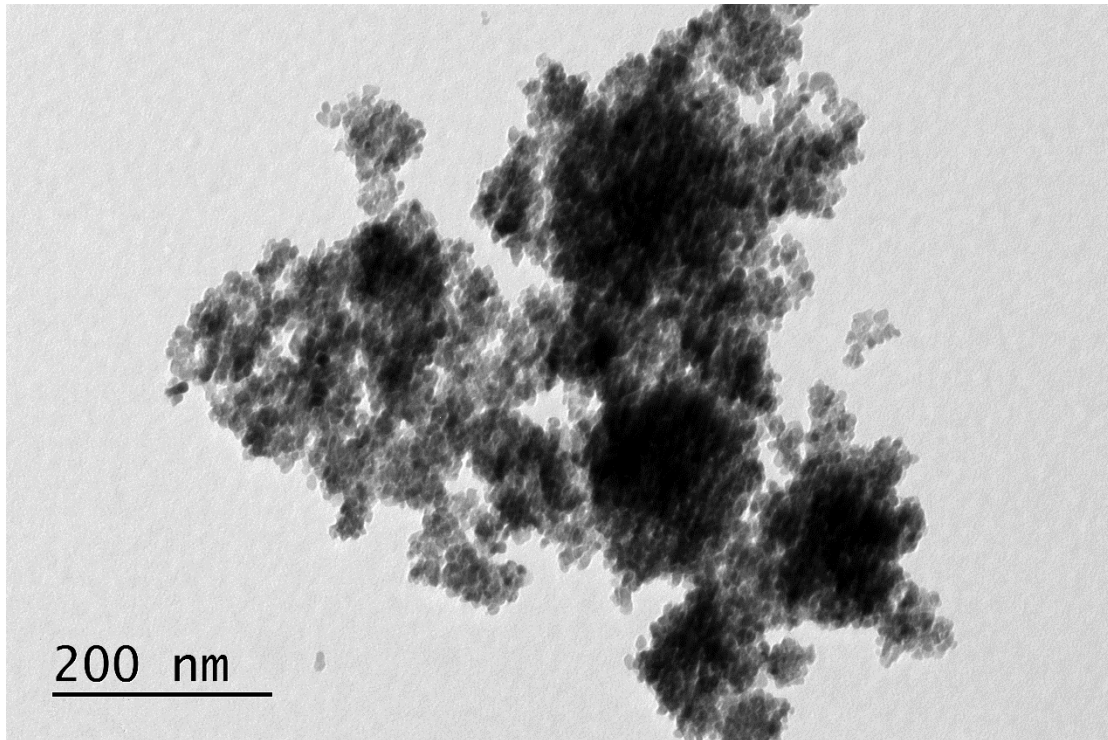
Για να χαρακτηριστεί η νανοσκόνη ζιρκονίας, που συντέθηκε με την μέθοδο της συγκαταβύθισης, χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης (TEM) προκειμένου να προσδιοριστεί το μέγεθος των κόκκων της σκόνης και η μορφολογία της. Επίσης, εφαρμόστηκε η μέθοδος της περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (XRD) ώστε να ταυτοποιηθούν οι φάσεις που βρίσκονται στη σκόνη.

Από το TEM καταγράφεται η μορφολογία και το μέγεθος των νανοσωματιδίων που αποτελούν την νανοσκόνη. Στην Εικόνα 28 παρατηρείται πως η σκόνη αποτελείται από σφαιρικά νανοσωματίδια με μέσο μέγεθος 10nm. Μεταξύ των νανοσωματιδίων σημειώνεται ομοιομορφία τόσο στο μέγεθος αλλά και στο σχήμα.



Εικόνα 28. Εικόνα φωτεινού πεδίου TEM για την νιτρική νανοκόνη ζιρκονίας (3Y-ZrO₂-N) σε μεγέθυνση 50nm.

Ακόμη, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 29, παρατηρούνται συσσωματώματα με ακανόνιστο σχήμα. Τα συσσωματώματα έχουν εύρος μεγέθους καθώς διακρίνονται συσσωματώματα με μέγεθος από 100nm έως και 200nm περίπου. Ως επί το πλείστον, το μέσο μέγεθος τους προσεγγίζεται στα 200nm.

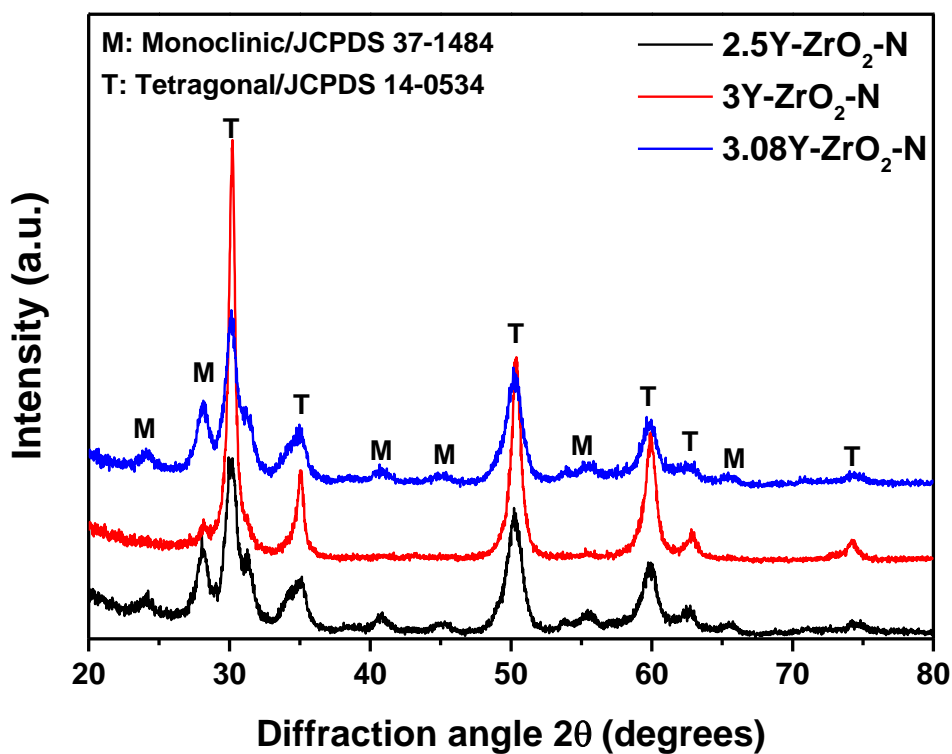


Εικόνα 29. Εικόνα φωτεινού πεδίου TEM για την νιτρική νανοκόνη ζιρκονίας (3Y-ZrO₂-N) σε μεγέθυνση 200nm.

Εφαρμόστηκε περίθλαση ηλεκτρονίων επιλεγμένης περιοχής SAED όπως φαίνεται στην Εικόνα 30 και η περιθλασιμετρία ακτίνων X της οποίας τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Γράφημα 2. Από το Γράφημα 2 επιβεβαιώνεται πως οι κρυσταλλογραφικές φάσεις της σκόνης είναι οι επιθυμητές. Σαφέστερα, οι κρυσταλλογραφικές φάσεις που ταυτοποιήθηκαν στην σκόνη είναι η μονοκλινής και η τετραγωνική φάση της ζιρκονίας, με κύρια την τετραγωνική φάση.



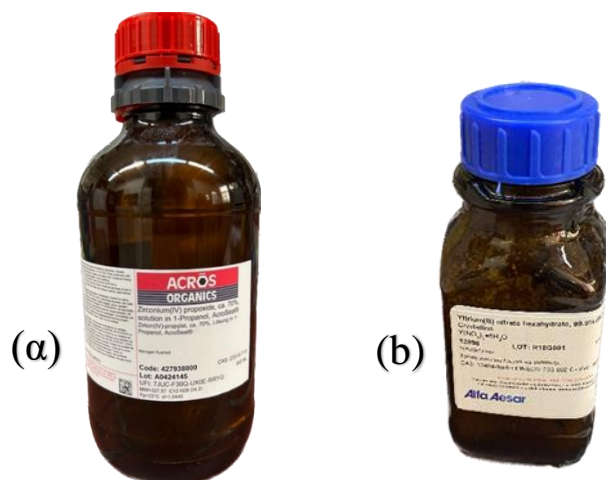
Εικόνα 30. Περίθλαση ηλεκτρονίων επιλεγμένης περιοχής SAED για την νανοκόνη ζιρκονίας (3Y-ZrO₂-N).



Γράφημα 2. Φάσμα Περίθλασης Ακτινών X (XRD) 2.5Y-ZrO₂-N, 3Y-ZrO₂-N & 3.08Y-ZrO₂-N με έψηση στους 500°C.

6.2 Σύνθεση Νανοσκόνης Ζιρκονίας με την Μέθοδο Sol-Gel

Για την σύνθεση της νανοσκόνης, τα πρόδρομα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν είναι τα Zirconium (IV) Propoxide [TPOZ Zr(OCH₂CH₂CH₃)₄] και Yttrium (III) Nitrate Hexahydrate (Y(NO₃)₃·6H₂O).



Εικόνα 31. Φιαλίδια (α) Zirconium (IV) Propoxide (b) Yttrium (III) Nitrate Hexahydrate.

Τα πρόδρομα αντιδραστήρια ζirkονίας και ύττριας διαλύονται σε ξεχωριστά δοχεία, σε προπανόλη με μαγνητική ανάδευση έως ότου διαλυτοποιηθεί πλήρως το πρόδρομο της ύττριας και το διάλυμα γίνει διαυγές. Έπειτα τα δύο διαλύματα αναμειγνύονται και η μοριακή τους αναλογία είναι 0,97/0,03. Στο επόμενο στάδιο, προστίθεται στο διάλυμα υδατικό διάλυμα αμμωνίας 25%. Η προσθήκη της αμμωνίας γίνεται στάγδην μέχρι το pH του διαλύματος να ξεπεράσει την τιμή 10,50. Η προσθήκη της αμμωνίας μεταβάλλει το χρώμα του διαλύματος από διαφανές κίτρινο, λόγω του αντιδραστηρίου ζirkονίας, σε λευκό. Παράλληλα μεταβάλλεται η ρεολογία του διαλύματος καθώς αρχίζει η ζελατινοποίηση. Η γέλη που δημιουργείται αναδεύεται για 2 ώρες σε μαγνητικό αναδευτήρα.

Ακολουθεί η ξήρανση σε πυριαντήριο στους 110 °C για 12 ώρες. Η έψηση της σκόνης πραγματοποιήθηκε στους 600 °C για 4 ώρες με ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας 10 °C /min. Σε τελικό στάδιο, προκειμένου να διασπαστούν τυχόν συσσωματώματα και η σκόνη να αποκτήσει την πιο λεπτόκοκκη εκδοχή της, υπέστη λειοτριβήση με γουδί.

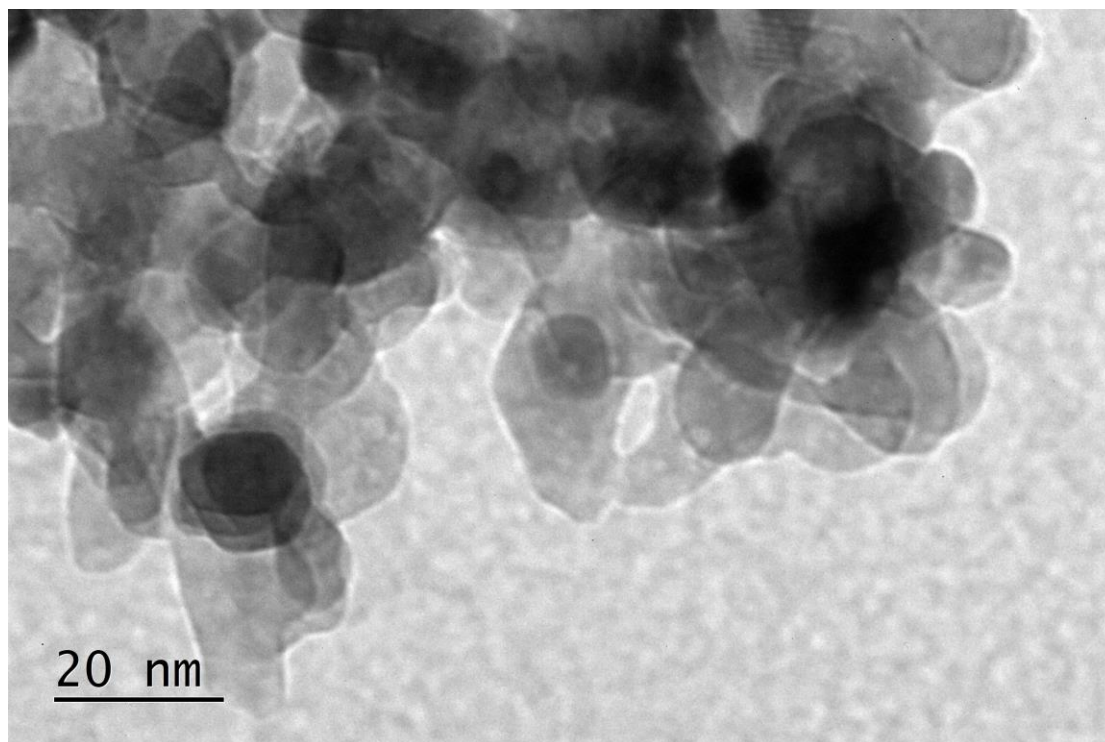


Εικόνα 32. Τελική μορφή νανοσκόνης 3Y-ZrO₂-O.

6.2.1 Χαρακτηρισμός Νανοσκόνης Ζirkονίας από sol-gel

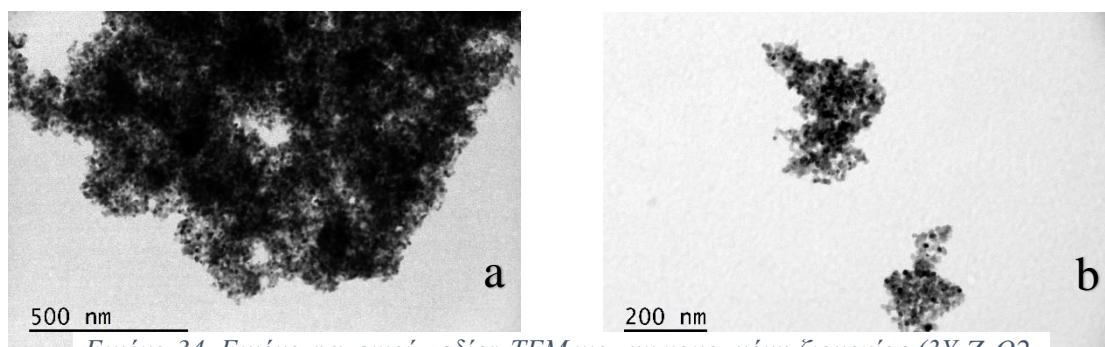
Για να χαρακτηριστεί η νανοσκόνη ζirkονίας, που συντέθηκε με την μέθοδο Sol-Gel χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης (TEM) προκειμένου να προσδιοριστεί το μέγεθος των κόκκων της σκόνης και η μορφολογία της. Επίσης, εφαρμόστηκε η μέθοδος της περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD) ώστε να ταυτοποιηθούν οι φάσεις που βρίσκονται στη σκόνη.

Από το TEM καταγράφεται η μορφολογία και το μέγεθος των νανοσωματιδίων που αποτελούν την νανοσκόνη. Στην Εικόνα 33 παρατηρείται πως η σκόνη αποτελείται από σφαιρικά νανοσωματίδια με μέσο μέγεθος 12nm. Μεταξύ των νανοσωματιδίων σημειώνεται ομοιομορφία τόσο στο μέγεθος αλλά και στο σχήμα.



Εικόνα 33. Εικόνα φωτεινού πεδίου TEM για την οργανική νανοκόνη ζιρκονίας ($3Y-ZrO_2-O$).

Επιπρόσθετα, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 34, παρατηρούνται συσσωματώματα με ακανόνιστο σχήμα. Τα συσσωματώματα έχουν μεγάλο εύρος μεγέθους καθώς διακρίνονται συσσωματώματα με μέγεθος από 100nm έως και 300nm περίπου.

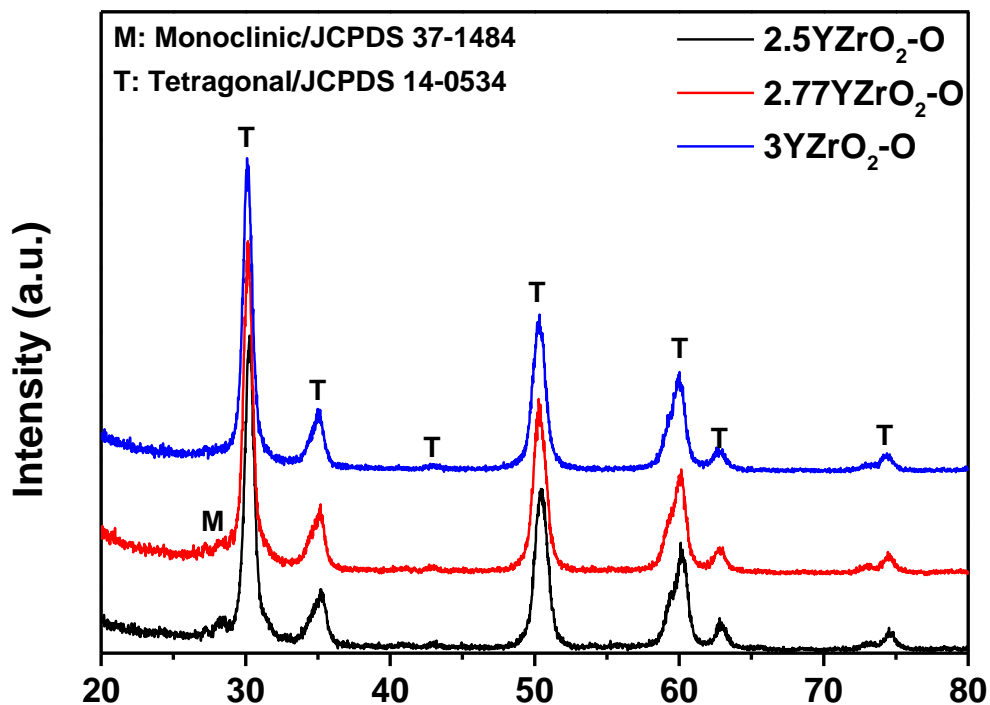


Εικόνα 34. Εικόνα φωτεινού πεδίου TEM για την νανοσκόνη ζιρκονίας ($3Y-ZrO_2-O$) σε μεγέθυνση (α)500nm & (β)200nm

Εφαρμόστηκε περίθλαση ηλεκτρονίων επιλεγμένης περιοχής SAED όπως φαίνεται στην Εικόνα 35 και η περιθλασιμετρία ακτίνων X της οποίας τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Γράφημα 3. Από το Γράφημα 3 επιβεβαιώνεται πως οι κρυσταλλογραφικές φάσεις της σκόνης είναι οι επιθυμητές. Οι κρυσταλλογραφικές φάσεις που ταυτοποιήθηκαν στην σκόνη είναι η τετραγωνική φάση της ζιρκονίας.



Εικόνα 35. Περίθλαση ηλεκτρονίων επιλεγμένης περιοχής SAED για την νανοσκόνη ζιρκονίας ($3Y-ZrO_2-O$).



Γράφημα 3. Φάσμα Περίθλασης Ακτίνων X (XRD) $2.5Y-ZrO_2-O$, $2.77Y-ZrO_2-O$ & $3Y-ZrO_2-O$ με έψηση στους $600^{\circ}C$.

7.Σύνθεση Αιωρημάτων

Στα αιωρήματα που αναπτύχθηκαν, επιδιώχθηκε υψηλό ιξώδες και υψηλό ποσοστό στερεών. Το υψηλό ιξώδες είναι απαιτούμενο για την μέθοδο εκτύπωσης που θα ακολουθούσε, ενώ το υψηλό ποσοστό στερεών συνδράμει στην αποφυγή της μεγάλης συρρίκνωσης των δοκιμίων στο στάδιο της πυροσυσσωμάτωσης.

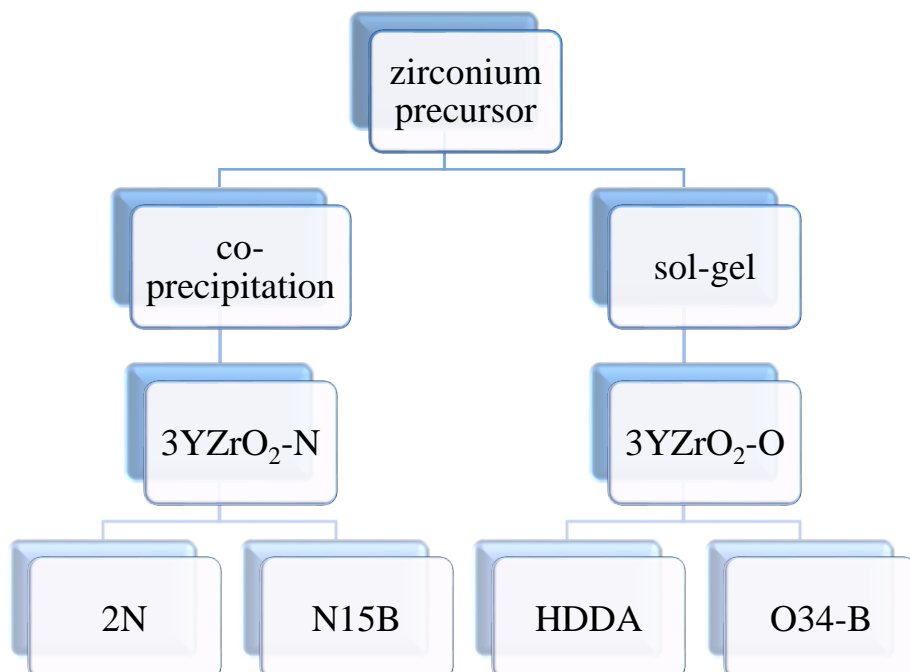
Για την σύνθεση των αιωρημάτων χρησιμοποιήθηκε ο διασπορέας Dolapix CE64, τα μονομερή Acrylamide και 1,6 Hexanediol diacrylate (HDDA) και οι συνδέτες N,N' Methylenebisacrylamide, Methyl hydroxypropyl cellulose ether (MHPC) και Gellan Gum. Ο διασπορέας χρησιμοποιήθηκε για την επιφανειακή τροποποίηση των νανοκόνεων. Τα μονομερή και οι συνδέτες αναδεύτηκαν σε αποιονισμένο νερό ώστε να αντιδράσουν μεταξύ τους και να προσδώσουν στο αιώρημα την επιθυμητή πλαστική συμπεριφορά μέσω του πολυμερούς που δημιουργούν. Η νανοσκόνη προστίθετο σταδιακά κατά την μηχανική ανάδευση σε μίξερ.



Εικόνα 36. Μορφή παραγόμενου αιωρήματος.

Κατά αυτή τη διαδικασία παρήχθησαν δύο αιωρήματα με βάση την νανοσκόνη ζirkονίας από τη συγκαταβύθιση και δύο αιωρήματα με βάση την νανοσκόνη ζirkονίας από το sol-gel. Ο διασπορέας, τα μονομερή και οι συνδέτες διαφοροποιούνται σε κάθε συνταγή. Η μέχρι τώρα διαδικασία παραγωγής

συνοψίζεται στο Διάγραμμα 2, ενώ οι συνταγές των αιωρημάτων στον Πίνακα 3 και στον Πίνακα 4.



Διάγραμμα 2. Διαδικασία παραγωγής αιωρημάτων.

Πίνακας 3. Σύσταση παστών που παρήχθησαν με την νανοσκόνη 3YZr₂-N.

Κωδικός	%wt Στερεά	%wt ACR	%wt N-N	%wt Cell	%wt GG	%wt Dolapix CE64
2N	87.55	0.0284	0.00284	-	-	2
N15B	76.03	-	-	0.1576	0.1576	1.5

Πίνακας 4. Σύσταση παστών που παρήχθησαν με την νανοκόνη 3YZrO₂-O.

Κωδικός	%wt Στερεά	%wt ACR	%wt N-N	%wt Dolapix CE64	%wt HDDA
HDDA	57.6	-	-	1.7	0.17
O34-B	77.84	0.0409	0.0040	0.6	-

8. Εκτύπωση & Χαρακτηρισμός Δοκιμίων

Οι εκτυπώσεις των δοκιμίων πραγματοποιήθηκαν με την μέθοδο Robocasting. Κατά τη διάρκεια των εκτυπώσεων μελετήθηκαν και στη συνέχεια μεταβλήθηκαν πολλοί παράμετροι όπως η διάμετρος του ακροφυσίου που εκτόξευε την πάστα, το πάχος της κάθε στρώσης του δοκιμίου, το infill (εσωτερική δομή ή μοτίβο που χρησιμοποιείται για να γεμίσει τον κενό χώρο στο εσωτερικό ενός εκτυπωμένου αντικειμένου, παρέχοντας υποστήριξη και αντοχή, ενώ παράλληλα εξοικονομεί υλικό) καθώς και η πίεση του επιβαλλόμενου αέρα. Η ταχύτητα εκτύπωσης ήταν 15mm/s και οι καλύτερες εκτυπώσεις πραγματοποιήθηκαν με ακροφύσιο διαμέτρου 0.9 mm. Το πάχος της κάθε στρώσης κυμαίνονταν από 0.35 έως 0.4 mm, το infill από 38 έως 80 και η πίεση του αέρα από 16 έως 102 psi ανάλογα με το ιξώδες της κάθε πάστας.



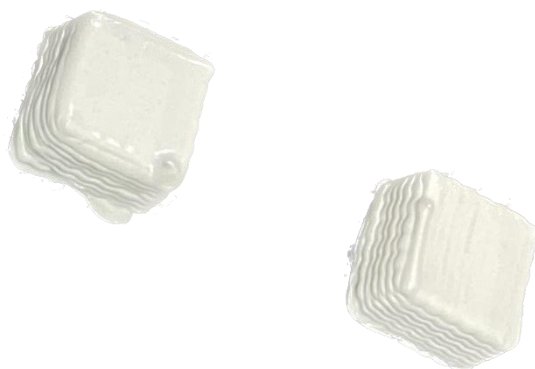
Εικόνα 37. Εκτύπωση δοκιμίου με πάστα ζirkονίας.

Πρέπει να σημειωθεί πως, κατά την διαδικασία της εκτύπωσης παρατηρήθηκε γρήγορο στέγνωμα των παστών και διαδοχικές εκτυπώσεις από πάστα ίδιας σύριγγας εμφάνιζαν μειωμένο ιξώδες σε σχέση με την πρώτη εκτύπωση και κατέρρεαν. Συνεπώς, πραγματοποιούνταν μια έως δύο εκτυπώσεις από κάθε σύριγγα.

Τα δοκίμια που εκτυπώθηκαν επιτυχώς, υπέστησαν πυροσυσσωμάτωση, μελετήθηκαν ως προς τη μικροδομή τους με την Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) και την Περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (XRD). Επίσης, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις για τον προσδιορισμό της πυκνότητας και του ανοιχτού πορώδους με τον νόμο του Αρχιμήδη καθώς και της αντοχή τους σε θλίψη.

8.1 Δοκίμια Πάστας από σκόνη που παράχθηκε με συγκαταβύθιση

Οι εκτυπώσεις των δοκιμίων που προέρχονταν από πάστα που περιέχει την σκόνη που παράχθηκε με συγκαταβύθιση, εφόσον προσδιορίστηκαν οι κατάλληλες συνθήκες, παρουσίασαν καλά αποτελέσματα εκτύπωσης. Διατήρησαν σταθερή την οριοθετημένη κυβική δομή τους, και διακρίθηκαν με εξαιρετικά ρεολογικά χαρακτηριστικά.



Εικόνα 38. Οπτικό αποτέλεσμα εκτύπωσης δοκιμίου πάστας 2N.



Εικόνα 39. Οπτικό αποτέλεσμα εκτύπωσης δοκιμίου πάστας N15B.

Τα εκτυπωμένα δοκίμια στην συνέχεια, υπόκεινται σε πυροσυσσωμάτωση, σε τρεις διαφορετικούς κύκλους έψησης. Προτού πυροσυσσωματωθούν, είναι απαραίτητο να υποστούν ξήρανση προκειμένου να απομακρυνθεί η υγρασία και τα οργανικά πρόσθετα (de-binding). Οι τρεις κύκλοι έψησης παρουσιάζονται στον Πίνακα 5. Σκοπός της όλης διεργασίας ήταν να αποφευχθεί όσο είναι εφικτό η μεγέθυνση των κρυστάλλων με απώτερο στόχο τη διατήρηση της νανοδομής.

Πίνακας 5. Κύκλοι έψησης δοκιμίων πάστας από σκόνη προερχόμενη από νιτρικά πρόδρομα.

	Ξήρανση			De-binding			Πυροσυσσωμάτωση		
	°C	ρυθμός (°C/min)	χρόνος (h)	°C	ρυθμός (°C/min)	χρόνος (h)	°C	ρυθμός (°C/min)	χρόνος (h)
1 ^{ος} κύκλος	80	5	12	400	2	1	1350	2	4
2 ^{ος} κύκλος	80	5	12	400	2	1	1500	2	2
3 ^{ος} κύκλος	80	5	12	400	2	1	1500	2	4

8.1.1 Μέθοδος του Αρχιμήδη & Αντοχή σε Θλίψη

Στον Πίνακα 6 παρουσιάζονται οι τιμές της πυκνότητας, του ανοιχτού πορώδους και της αντοχής σε θλίψη, των επιτυχώς εκτυπωμένων δοκιμίων έπειτα από την πυροσυσσωμάτωσή τους σε τρεις διαφορετικούς κύκλους έψησης.

	1500°C-2h			1500°C-4h			1350°C-4h		
	πυκνότητα α (g/cm ³)	πορώδες %	αντοχή σε θλίψη (MPa)	πυκνότητα α (g/cm ³)	πορώδε ς %	αντοχή σε θλίψη (MPa)	πυκνότητα α (g/cm ³)	πορώδε ς %	αντοχ ή σε θλίψη (MPa)
2N	5.2	8	360	5.1	6	350	4	25	67
N15B	4.6	20	25	5	12	140.2	-	-	-

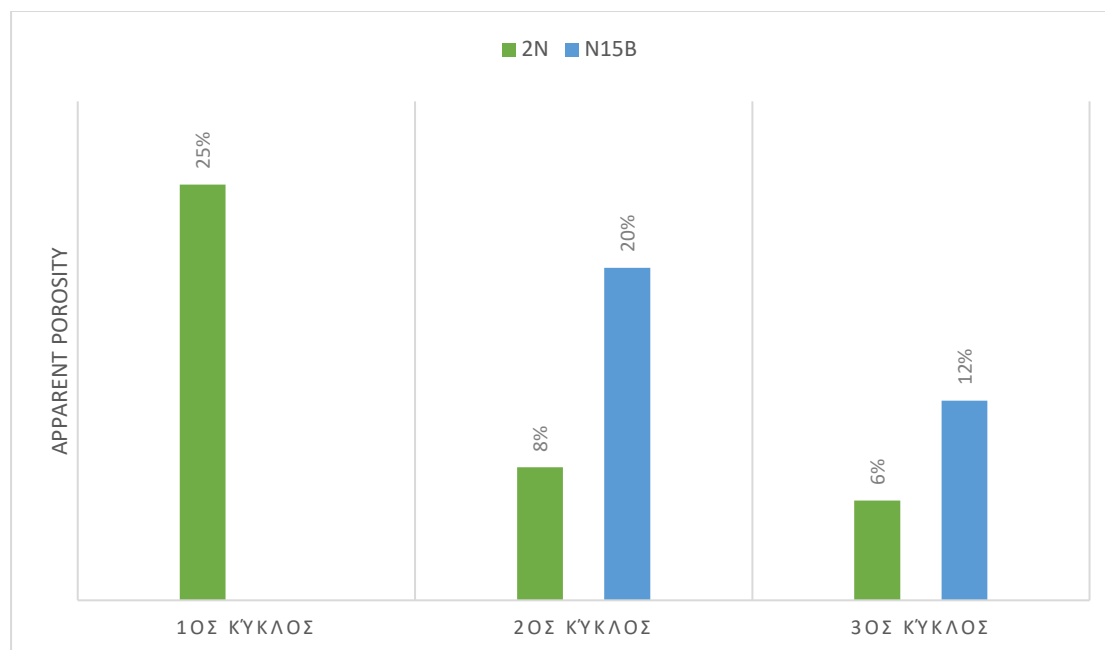
Πίνακας 6. Χαρακτηρισμός των εκτυπωμένων δοκιμίων νανοσκόνης από συγκαταβύθιση.

Τα δοκίμια της σύνθεσης 2N παρουσίασαν πολύ καλά ρεολογικά χαρακτηριστικά, γεγονός που οδήγησε στην επίτευξη πολύ καλά εκτυπωμένων δοκιμίων με σαφή όρια και ελάχιστες ατέλειες. Γι' αυτό τον λόγο, τα συγκεκριμένα δοκίμια επιλέχθηκε να χαρακτηριστούν επαρκώς και στους τρεις διαφορετικούς κύκλους έψησης.

Στο Γράφημα 4 παρουσιάζονται οι τιμές του πορώδους με την μορφή ραβδογράμματος των εξεταζόμενων δοκιμίων 2N για τους τρεις κύκλους έψησης και N15B για τον 2^ο και 3^ο κύκλο έψησης. Παρατηρείται πως οι χαμηλότερες τιμές πορώδους, σημειώνονται για τα δείγματα που πυροσυσσωματώθηκαν στους 1500 °C για 4h με τιμές 6% και 12% αντίστοιχα. Συγκριτικά, το δοκίμιο 2N παρουσίασε καλύτερα-χαμηλότερα ποσοστά πορώδους.

Για το δοκίμιο 2N, παρατηρείται έντονη πύκνωση της μικροδομής με την αύξηση της θερμοκρασίας έψησης από τους 1350°C στους 1500°C. Το πορώδες μειώθηκε αισθητά από 25% σε 6%. Η αύξηση του χρόνου πυροσυσσωμάτωσης από 2h σε 4h, από τον 2^ο στον 3^ο κύκλο έψησης, δεν φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά το πορώδες καθώς η διαφορά είναι μόλις 2%.

Για το δοκίμιο N15B, η αύξηση του χρόνου πυροσυσσωμάτωσης από 2h σε 4h, από τον 2^ο στον 3^ο κύκλο έψησης, επέφερε σημαντική μείωση του πορώδους από 20% σε 12%.

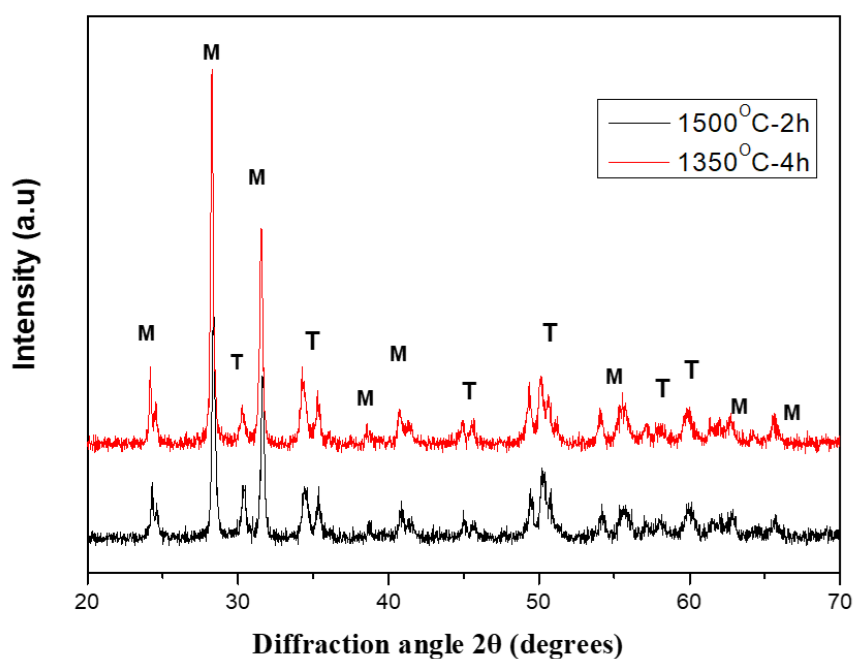


Γράφημα 4. Πορώδες των εκτυπωμένων δοκιμίων πάστας από σκόνη παρασκευασμένη με συγκαταβύθιση για διαφορετικούς θερμικούς κύκλους έψησης.

Όπως καταγράφεται στον Πίνακα 6, στα δοκίμια σύνθεσης 2N μετρήθηκε η αντοχή σε θλίψη. Τα αποτελέσματα των τιμών αυτών είναι σύμφωνα με τις αντίστοιχες τιμές πορώδους. Σαφέστερα, τα δοκίμια με τιμή πορώδους 6%, που αποτέλεσε και την χαμηλότερη, σημείωσαν πολύ καλή αντοχή σε θλίψη με τιμή 350MPa. Τα δοκίμια με τιμή πορώδους 8%, που είναι επίσης ένα χαμηλό ποσοστό, σημείωσαν αντοχή σε θλίψη 360MPa. Αντίθετα, τα δοκίμια του 1^{ου} κύκλου έψησης σημείωσαν ιδιαίτερα κακές τιμές αντοχής σε θλίψη, ίσες με 67MPa λόγω του υψηλού πορώδους. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι τιμές της οδοντίνης και της αδαμαντίνης του φυσικού δοντιού, είναι 384 MPa και 297 MPa αντίστοιχα, τιμές πολύ κοντά σε αυτές των δοκιμίων της σύνθεσης 2N.

8.1.2 Αποτελέσματα XRD

Στο Γράφημα 4 παρουσιάζονται τα φάσματα περίθλασης ακτίνων X (XRD) των εκτυπωμένων δοκιμίων της πάστας 2N έπειτα από τον 1^ο και τον 2^ο κύκλο έψησης όπου πυροσυσσωματώθηκαν στους 1350^oC για 4h και στους 1500^oC για 2h. Παρατηρείται πώς εμφανίζονται ξεκάθαρα και οι δύο φάσεις της ζirkονίας, η μονοκλινής και η τετραγωνική, όπως είχε φανεί και μετά την σύνθεση της νανοσκοπής (βλ. Γράφημα 2) με την συγκαταβύθιση. Συνεπώς, δεν υπήρξε μετασχηματισμός φάσεων κατά τους κύκλους έψησης.

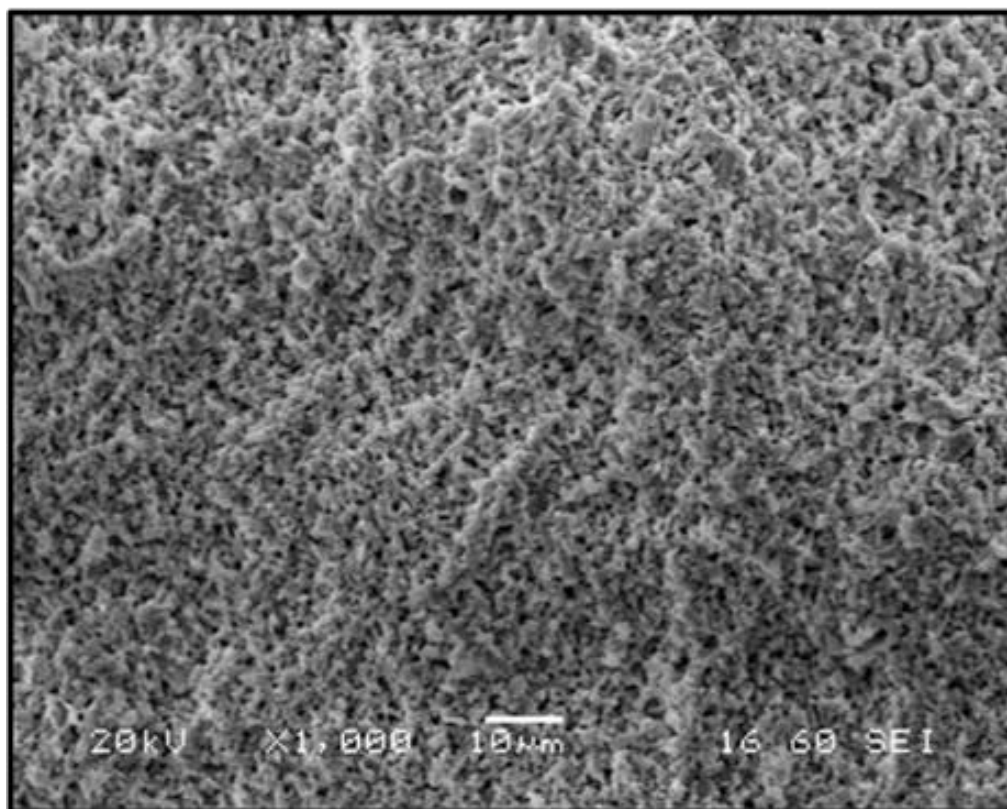


Γράφημα 5. Φάσματα περιθλασιμετρίας ακτίνων X των εκτυπωμένων δοκιμίων 2N έπειτα από έψηση στους 1350 °C για 4h και 1500 °C για 2h.

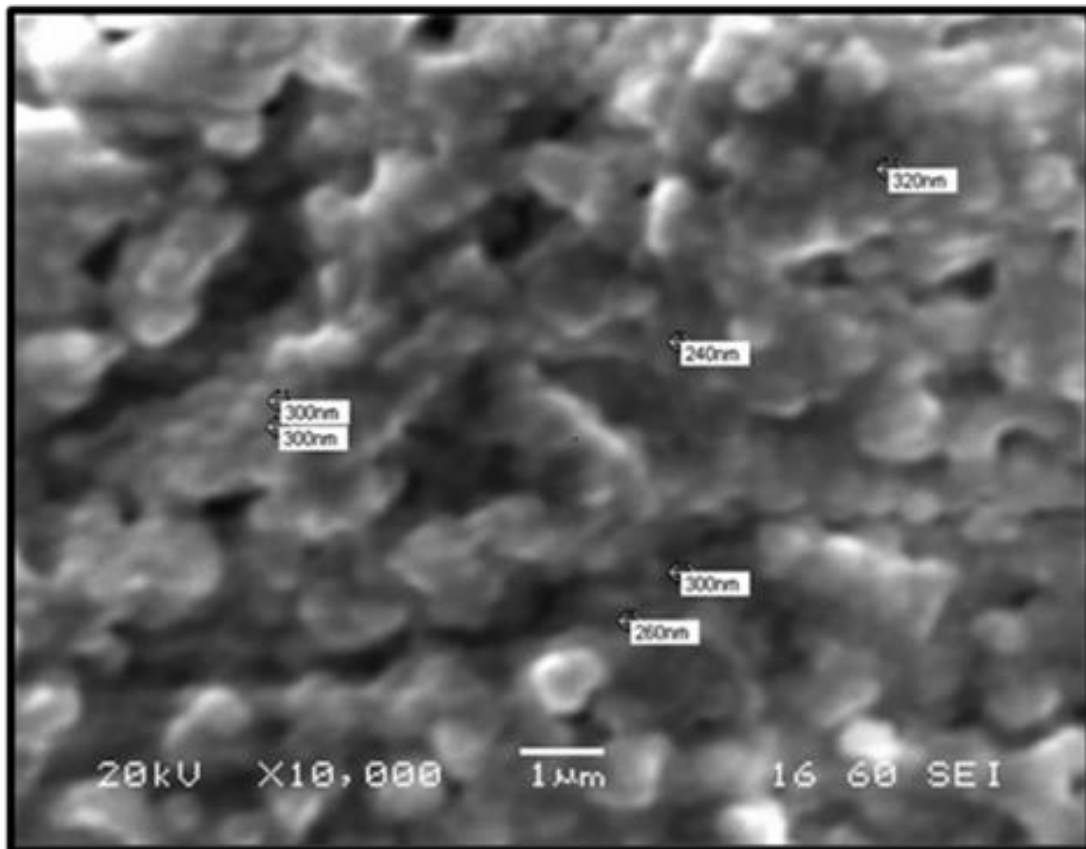
8.1.3 Αποτελέσματα SEM

Τα δοκίμια που εκτυπώθηκαν επιτυχώς, μελετήθηκαν ως προς την μικροδομή τους με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM). Μελετήθηκαν τα δοκίμια 2N και για τους τρεις κύκλους έψησης και τα δοκίμια N15B για τον 2^ο κύκλο έψησης.

Στις Εικόνα 40 και Εικόνα 41 παρουσιάζεται η μικροδομή των δοκιμίων 2N έπειτα από τον 1^ο κύκλο πυροσυσσωμάτωσης. Παρατηρείται χαμηλός βαθμός πύκνωσης που οφείλεται στο ότι το πορώδες κατά την πυροσυσσωμάτωση δεν πρόλαβε να κλείσει αρκετά. Αυτό το χαρακτηριστικό, σαν αποτέλεσμα θα επιφέρει κακές μηχανικές ιδιότητες του δοκιμίου. Ωστόσο, το μέγεθος των κόκκων δεν μεγάλωσε περισσότερο από 300nm, γεγονός θετικό, αφού η επιδίωξή μας ήταν να κρατήσουμε το μέγεθος των κόκκων όσο γίνεται χαμηλότερο. Σε αυτό συμβάλλει σημαντικά η επιλογή της κατάλληλης θερμοκρασίας πυροσυσσωμάτωσης, αλλά και η όσο το δυνατόν μείωση του μεγέθους των συσσωματωμάτων πριν την έψηση. Αυτό σε γενικές γραμμές είναι ένα πολύ δύσκολο έργο, γιατί αναγκαστικά για να επιτύχει η εκτύπωση χρειάζεται να προστεθούν πολλά οργανικά και συνδέτες που δεν βοηθούν στον έλεγχο των συσσωματωμάτων.

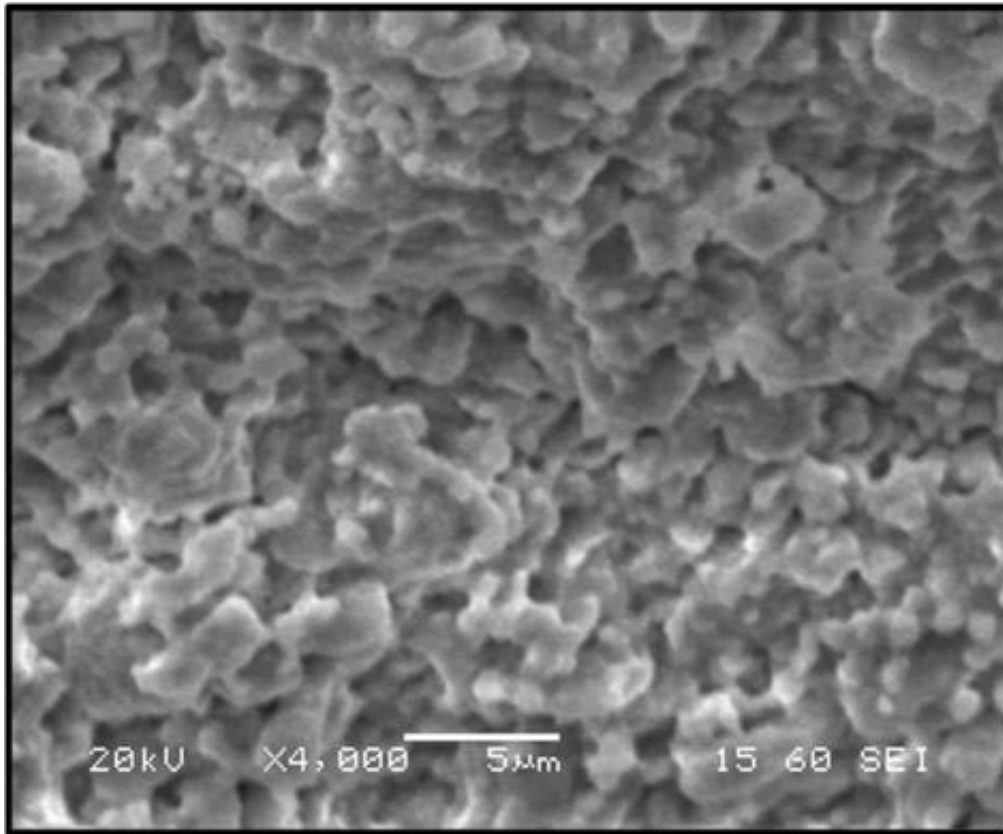


Εικόνα 40. SEM του δοκιμίου 2N μετά από τον 1^ο κύκλο έψησης σε μεγέθυνση X1,000

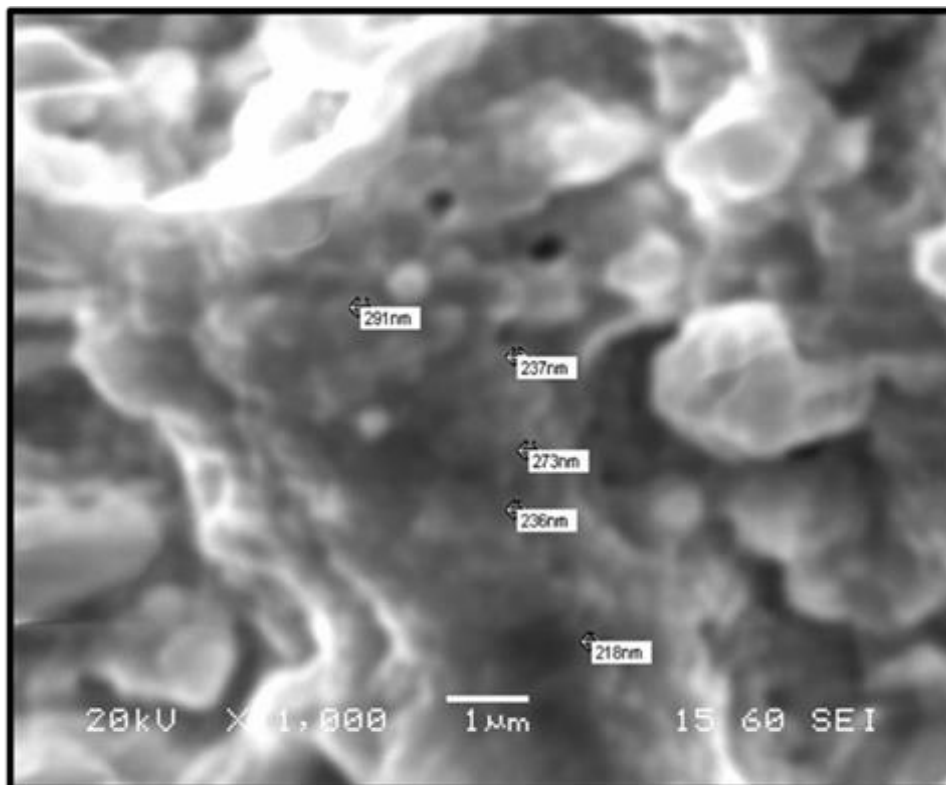


Εικόνα 41. SEM του δοκιμίου 2N μετά από τον 1^ο κύκλο έψησης σε μεγέθυνση X10,000.

Στις Εικόνα 42 και Εικόνα 43 παρουσιάζεται η μικροδομή των δοκιμίων 2N έπειτα από τον 2^ο κύκλο πυροσυσσωμάτωσης. Παρατηρείται υψηλότερος βαθμός πυκνώσης σε σχέση με τα δοκίμια του 1^{ου} κύκλου, που οφείλεται στην υψηλότερη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης καθώς το πορώδες πρόλαβε να κλείσει περισσότερο, γεγονός που επιβεβαιώνεται και από τις μετρήσεις με την μέθοδο του Αρχιμήδη αφού εμφάνισε τιμή για το πορώδες 8%. Αυτό το χαρακτηριστικό, σαν αποτέλεσμα θα επιφέρει καλύτερες μηχανικές ιδιότητες του δοκιμίου. Το μέγεθος των κόκκων είναι αρκετά μικρό, αφού σημειώνονται κόκκοι με μέσο μέγεθος 250nm. Σε σχέση με τον 1^ο κύκλο έψησης, το μέσο μέγεθος κόκκων είναι χαμηλότερο, γεγονός που πιθανών να οφείλεται στην μικρότερη διάρκεια έψησης.

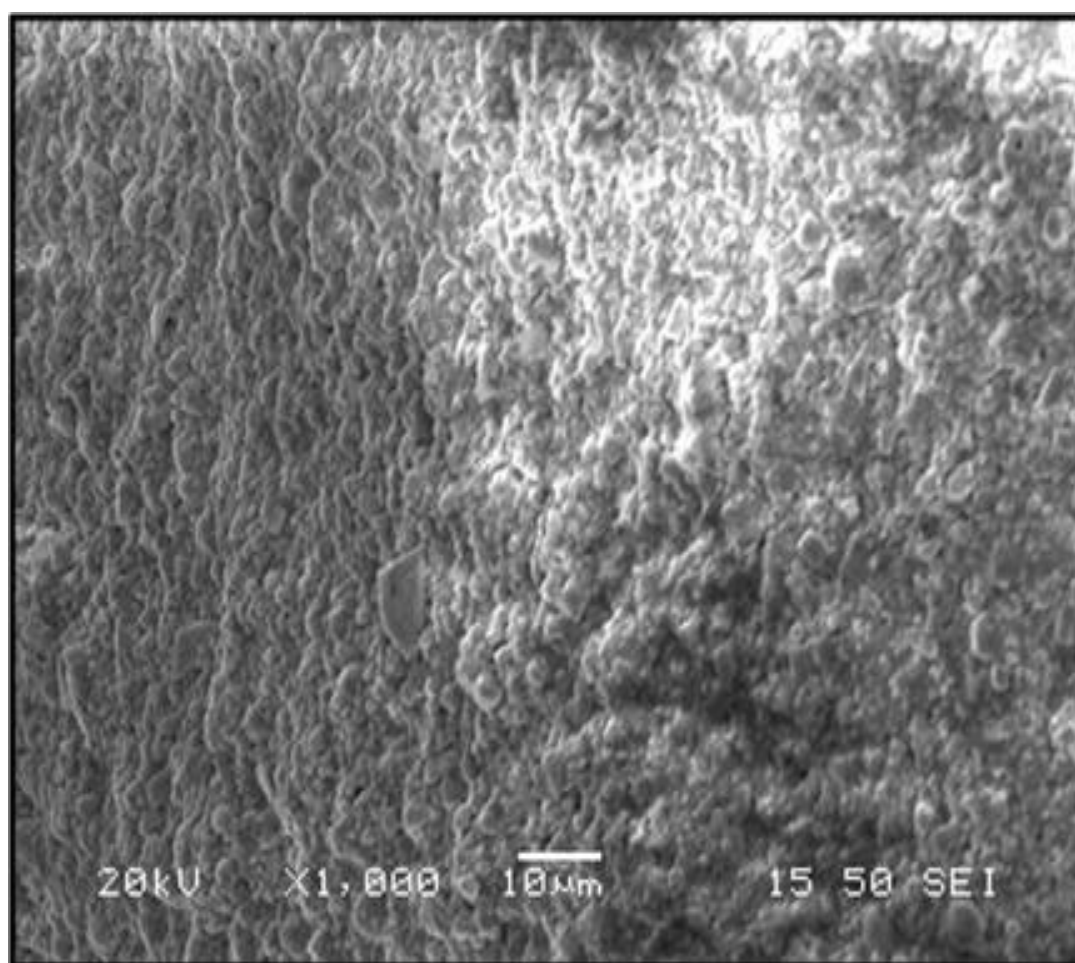


Εικόνα 42. SEM του δοκιμίου 2N μετά από τον 2^ο κύκλο έψησης σε μεγέθυνση X4,000.

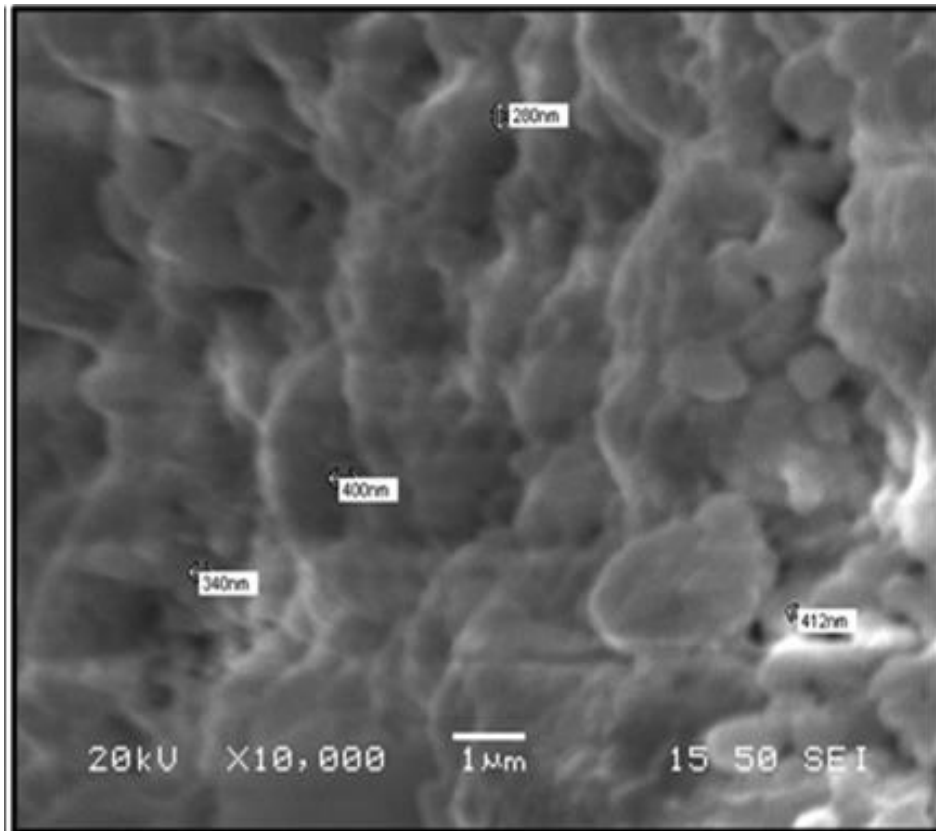


Εικόνα 43. SEM του δοκιμίου 2N μετά από τον 2^ο κύκλο έψησης σε μεγέθυνση X11,000.

Στις Εικόνα 44 και Εικόνα 45 παρουσιάζεται η μικροδομή των δοκιμίων 2N έπειτα από τον 3^ο κύκλο πυροσυσσωμάτωσης. Παρατηρείται υψηλότερος βαθμός πυκνώσης σε σχέση με τα δοκίμια του 1^{ου} κύκλου και του 2^{ου} κύκλου, που οφείλεται στην υψηλότερη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης σε σχέση με τον 1^ο και στον περισσότερο χρόνο πυροσυσσωμάτωσης σε σχέση με τον 2^ο, καθώς το πορώδες πρόλαβε να κλείσει περισσότερο. Αυτό το χαρακτηριστικό, σαν αποτέλεσμα θα επιφέρει καλύτερες μηχανικές ιδιότητες του δοκιμίου του 3^{ου} κύκλου. Το μέγεθος των κόκκων είναι μεγαλύτερο σε σχέση και με τους δύο άλλους κύκλους, αφού σημειώνονται κόκκοι με μέσο μέγεθος 355nm. Επίσης, οι κόκκοι είναι ομοιόμορφοι στην submicron κλίμακα, σε σχέση με τα δοκίμια 1^{ου} και 2^{ου} κύκλου. Τα δοκίμια 2N του 3^{ου} κύκλου έψησης παρουσιάζουν το βέλτιστο πορώδες, με τιμή 6%, ωστόσο οι το μέγεθος των κόκκων ξεπερνά για λίγο το επιθυμητό λόγω της αυξημένης διάρκειας της έψησης.

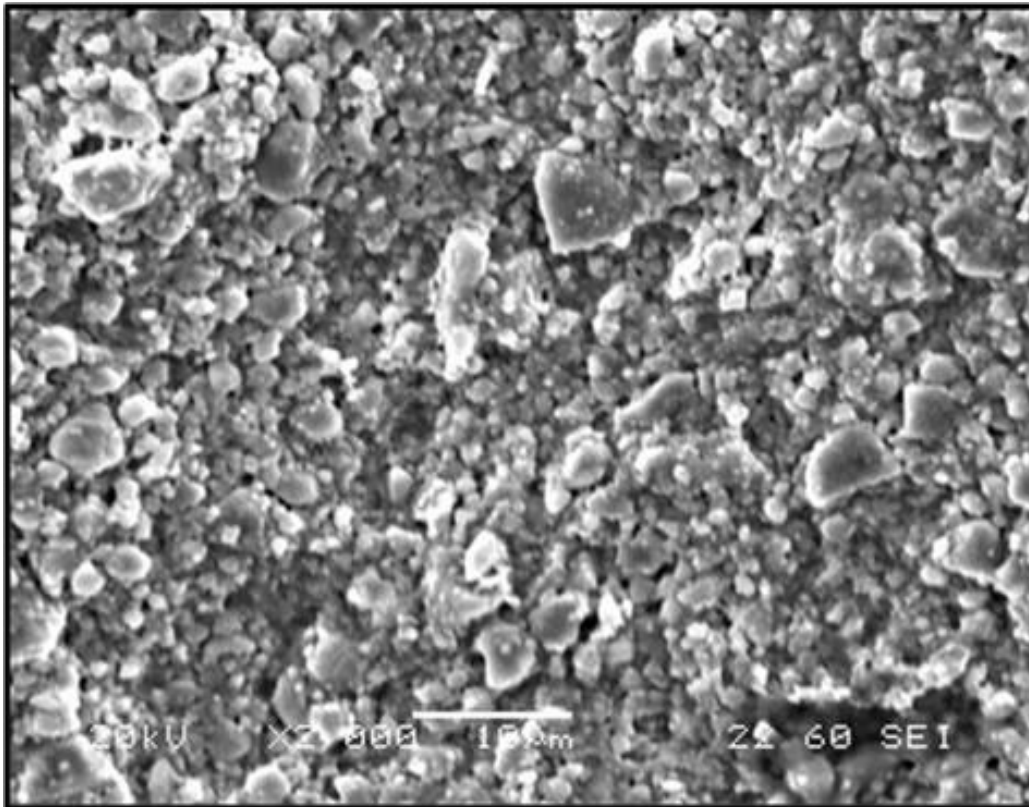


Εικόνα 44: SEM του δοκιμίου 2N μετά από τον 3^ο κύκλο έψησης σε μεγέθυνση X1,000.

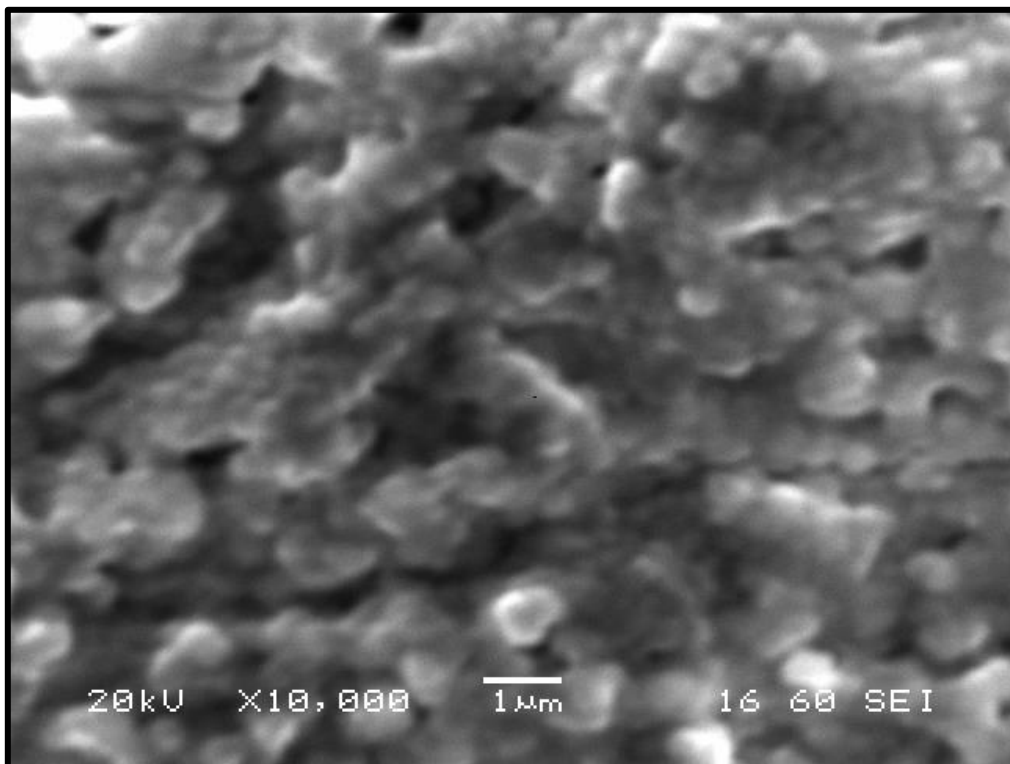


Εικόνα 45. SEM του δοκιμίου 2N μετά από τον 3^ο κύκλο έψησης σε μεγέθυνση X10,000.

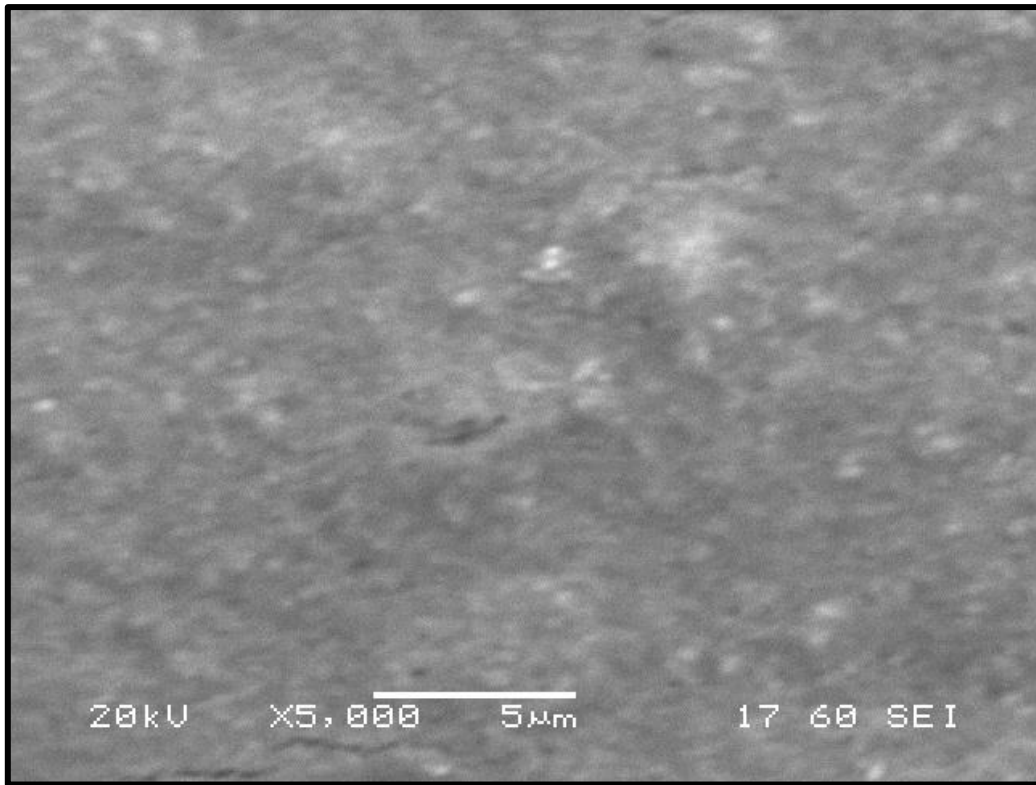
Στις Εικόνα 46 και Εικόνα 47 παρουσιάζεται η μικροδομή των δοκιμίων N15B έπειτα από τον 2^ο κύκλο πυροσυσσωμάτωσης. Παρατηρείται χαμηλός βαθμός πύκνωσης που οφείλεται στο ότι το πορώδες κατά την πυροσυσσωμάτωση δεν πρόλαβε να κλείσει αρκετά παρά την υψηλή θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης. Αυτό το χαρακτηριστικό, σαν αποτέλεσμα θα επιφέρει κακές μηχανικές ιδιότητες του δοκιμίου. Το μέγεθος των κόκκων μεγαλύτερο από 300nm, με μέσο μέγεθος κόκκου 340nm. Επιπρόσθετα, οι κόκκοι φαίνονται αρκετά ανομοιογενείς ως προς το σχήμα και το μέγεθος. Προφανώς, η διαφορετική σύνθεση της πάστας, οδήγησε σε μεγαλύτερη συσσωμάτωση και ανομοιογένεια που είχε αρνητική επίπτωση στις τελικές ιδιότητες μετά την πυροσυσσωμάτωση. Η ανομοιογένεια της μικροδομής του δοκιμίου N15B συμβαδίζει με την τιμή του πορώδους και παράλληλα με την πολύ φτωχή αντοχή που επέδειξε στη δοκιμή της αντοχής σε θλίψη με τιμή μόλις 25MPa. Αυξάνοντας όμως τον χρόνο πυροσυσσωμάτωσης από 2 σε 4 ώρες, το πορώδες του δοκιμίου μειώθηκε στο 12% με αποτέλεσμα να αυξηθεί και η τιμή στην αντοχής σε θλίψη στα 140MPa. Παρόλα αυτά όπως ήταν αναμενόμενο το μέγεθος των κόκκων αυξήθηκε περίπου κατά 50 nm (Εικόνες 48 & 49).



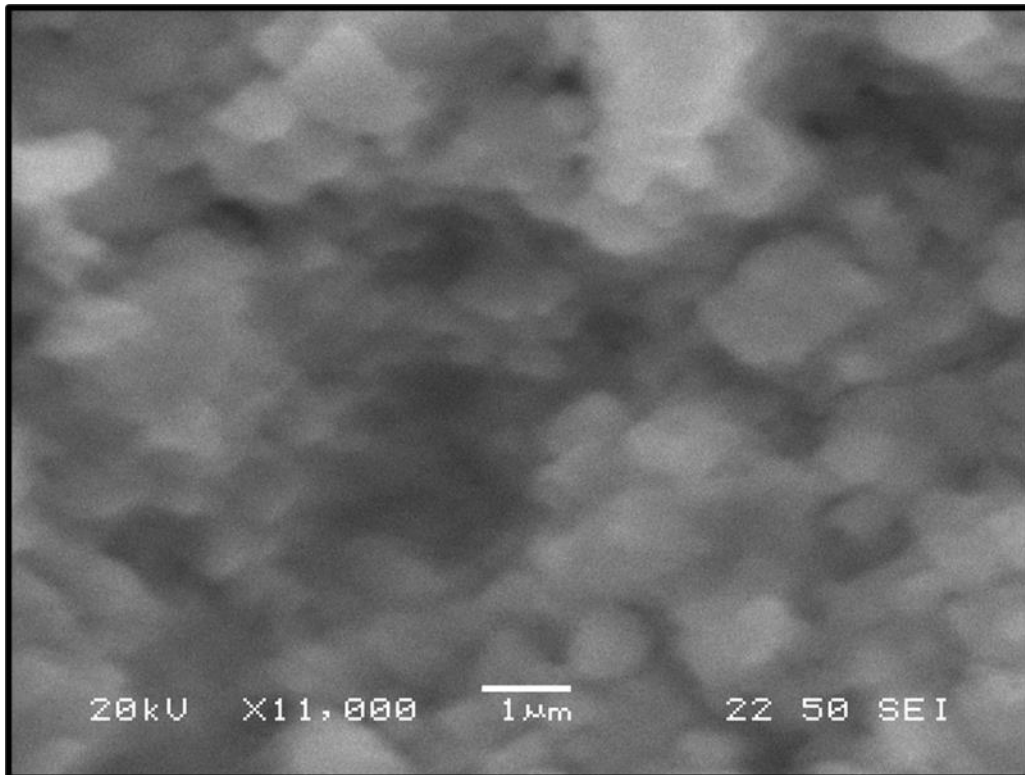
Εικόνα 46. SEM του δοκιμίου NI5B μετά από τον 2^ο κύκλο έψησης σε μεγέθυνση X2,000.



Εικόνα 47. SEM του δοκιμίου NI5B μετά από τον 2^ο κύκλο έψησης σε μεγέθυνση X10,000.



Εικόνα 48: SEM του δοκιμίου N15B μετά από τον 3ο κύκλο έψησης σε μεγέθυνση X5,000



Εικόνα 49: SEM του δοκιμίου N15B μετά από τον 3ο κύκλο έψησης σε μεγέθυνση X11,000

Πίνακας 7. Μέσο μέγεθος κόκκων των δοκιμίων των παστών από νανοσκόνη προερχόμενη από νιτρικά πρόδρομα.

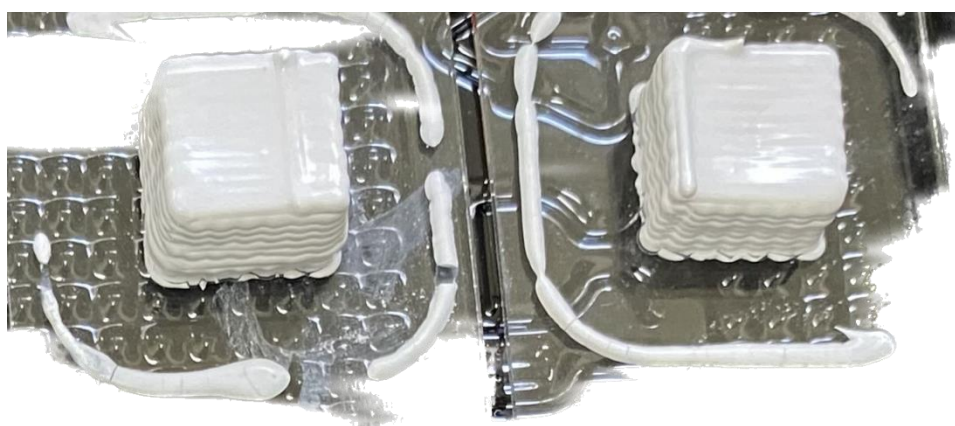
Κωδικός	1 ^{ος} κύκλος	2 ^{ος} κύκλος	3 ^{ος} κύκλος
N15B	-	340nm	390
2N	286nm	250nm	355nm

8.2 Δοκίμια Πάστας από σκόνη sol-gel

Οι εκτυπώσεις των δοκιμίων που προέρχονταν από την πάστα που προέκυψε από την σκόνη sol-gel, εφόσον προσδιορίστηκαν οι κατάλληλες συνθήκες, παρουσίασαν επίσης καλά αποτελέσματα εκτύπωσης. Διατήρησαν σταθερή την οριοθετημένη κυβική δομή τους, και διακρίθηκαν με εξαιρετικά ρεολογικά χαρακτηριστικά.



Εικόνα 50. Οπτικό αποτέλεσμα εκτύπωσης δοκιμίου πάστας HDDA.



Εικόνα 51. Οπτικό αποτέλεσμα εκτύπωσης δοκιμίου πάστας O34-B.

Τα εκτυπωμένα δοκίμια στην συνέχεια, υπόκειται σε πυροσυσσωμάτωση, σε πέντε διαφορετικούς κύκλους έψησης. Προτού πυροσυσσωματωθούν, είναι απαραίτητο να υποστούν ξήρανση προκειμένου να απομακρυνθεί η υγρασία και de-binding ώστε να απομακρυνθούν τα οργανικά πρόσθετα. Οι πέντε κύκλοι έψησης παρουσιάζονται στον Πίνακα 8.

Πίνακας 8. Κύκλοι έψησης δοκιμίων πάστας από σκόνη sol-gel.

	Ξήρανση			De-binding			T1			T2		
	°C	ρυθμό (°C/m in)	χρόνο (h)	°C	ρυθμό (°C/m in)	χρόνο (h)	°C	ρυθμό (°C/m in)	χρόνο	°C	ρυθμό (°C/m in)	χρόνο (h)
1 ^{ος} κύκλος	80	5	12	400	2	1	1300	20	1sec	1200	20	30
2 ^{ος} κύκλος	80	5	12	400	2	1	1500	20	1sec	1150	20	30
3 ^{ος} κύκλος	80	5	12	400	2	1	1500	2	4h	-	-	-
4 ^{ος} κύκλος	80	5	12	400	2	1	1500	10	4h	-	-	-
5 ^{ος} κύκλος	80	5	12	400	2	1	1500	10	2h	-	-	-
6 ^{ος} κύκλος	80	5	12	400	2	1	1500	20	1sec	1200	20	30

Τα δοκίμια HDDA πυροσυσσωματώθηκαν με τον 1^ο, 2^ο και 3^ο κύκλο έψησης, ενώ τα δοκίμια O34-B πυροσυσσωματώθηκαν με τον 4^ο, 5^ο και 6^ο κύκλο έψησης. Για τη διατήρηση του νανομεγέθους των κόκκων του υλικού, πραγματοποιήθηκε πυροσυσσωμάτωση δύο σταδίων (Two Step Sintering) σε τρεις από τους πέντε κύκλους έψησης. Η πυροσυσσωμάτωση δύο σταδίων αναφέρεται στον 1^ο, 2^ο και 6^ο

κύκλο έψησης. Σκοπός της διεργασίας αυτής είναι αρχικά, το δοκίμιο να θερμανθεί σε μία υψηλή θερμοκρασία T1, για μικρό χρονικό διάστημα, προκειμένου να ενεργοποιηθεί η διεργασία της διάχυσης ώστε τελικώς να επιτευχθεί υψηλότερη πυκνότητα και να περιοριστεί το πορώδες. Έπειτα, η θερμοκρασία μειώνεται ταχέως σε μια χαμηλότερη θερμοκρασία T2, στην οποία το δοκίμιο παραμένει για αρκετά περισσότερο χρόνο, έτσι ώστε να ολοκληρωθεί η διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης και να περιοριστεί η ανάπτυξη του μεγέθους των κόκκων.

8.2.1 Μέθοδος του Αρχιμήδη & Αντοχή σε Θλίψη

Στους Πίνακες 9 και 10 παρουσιάζονται οι τιμές της πυκνότητας, του ανοιχτού πορώδους και της αντοχής σε θλίψη, των επιτυχώς εκτυπωμένων δοκιμίων έπειτα από την πυροσυσσωμάτωσή τους σε τρεις διαφορετικούς κύκλους έψησης το καθένα.

Πίνακας 9. Χαρακτηρισμός των εκτυπωμένων δοκιμίων HDDA.

Πυροσυσσωμάτωση

HDDA	1 ^{ος} κύκλος			2 ^{ος} κύκλος			3 ^{ος} κύκλος		
	d (g/cm ³)	Πορώδες (%)	Αντοχή σε θλίψη (MPa)	d (g/cm ³)	Πορώδες (%)	Αντοχή σε θλίψη (MPa)	d (g/cm ³)	Πορώδες (%)	Αντοχή σε θλίψη (MPa)
	4.5	20	100	5.18	10	559.7	5.48	2.6	1150

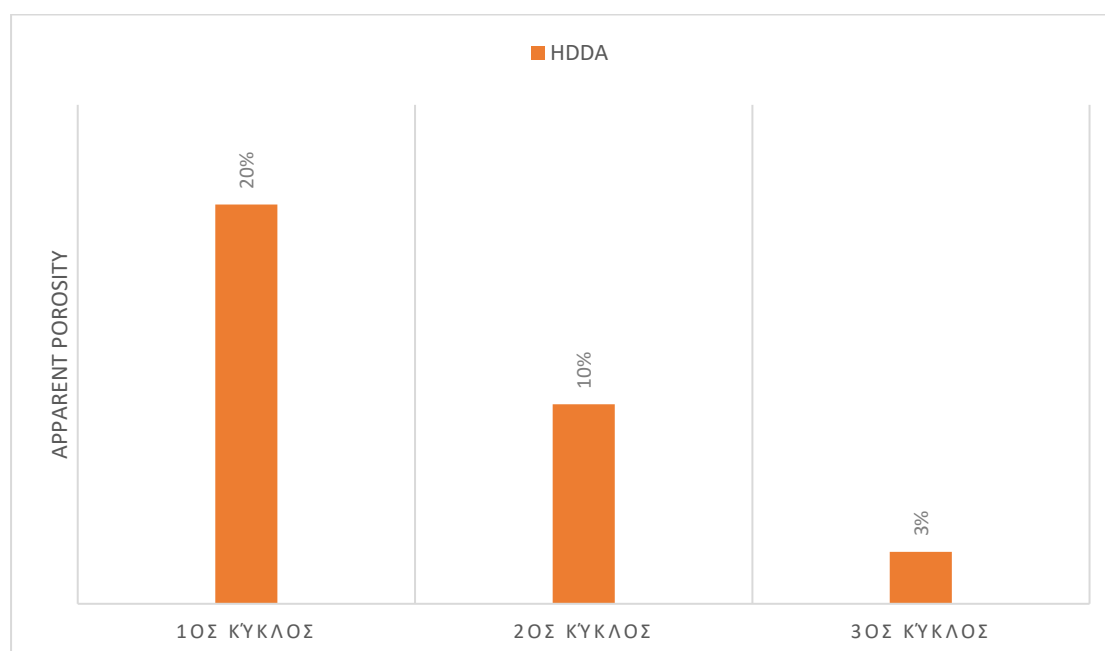
Πίνακας 10. Χαρακτηρισμός των εκτυπωμένων δοκιμίων O34-B.

Πυροσυσσωμάτωση

O34-B	6 ^{ος} κύκλος			5 ^{ος} κύκλος			4 ^{ος} κύκλος		
	d (g/cm ³)	Πορώδες (%)	Αντοχή σε θλίψη (MPa)	d (g/cm ³)	Πορώδες (%)	Αντοχή σε θλίψη (MPa)	d (g/cm ³)	Πορώδες (%)	Αντοχή σε θλίψη (MPa)
	4.57	14.3	98	5.19	11.5	125	5.27	9.1	150

Στο Γράφημα 6 παρουσιάζονται οι τιμές πορώδους με την μορφή ραβδογράμματος των εξεταζόμενων δοκιμίων HDDA για τους τρεις διαφορετικούς κύκλους έψησης που ακολούθησαν. Παρατηρείται πως τα δοκίμια του 1^{ου} κύκλου έχουν αρκετά υψηλό πορώδες με τιμή 20%. Αυτό οφείλεται στην χαμηλή θερμοκρασία έψησης στους 1200⁰C ενώ, μόνο για 1sec παρέμεινε στους 1300⁰C, με αποτέλεσμα να ενεργοποιηθεί

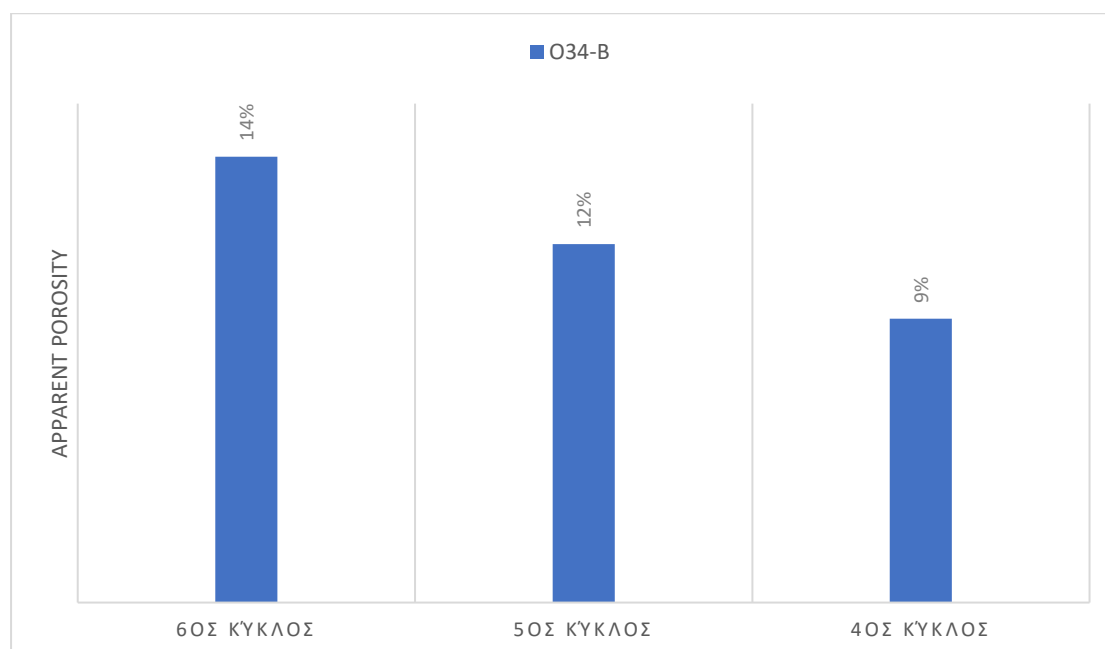
σημαντικά η διεργασία της διάχυσης. Η μη αποτελεσματική διασπορά των κρυστάλλων και η παρουσία συσσωματωμάτων, δυστυχώς δρα ανασταλτικά στη διεργασία 2 σταδίων η οποία για την ζirkονία είναι μια πολύ αποτελεσματική μέθοδος με την προϋπόθεση τα δοκίμια να μην περιέχουν συσσωματώματα. Για τα δοκίμια του 2^{ου} κύκλου, σημειώνεται σημαντική μείωση του πορώδους με τιμή 10%, αφού η πρώτη θερμοκρασία που παρέμεινε για 1sec αυξήθηκε στους 1500⁰C. Τα δοκίμια του 3^{ου} κύκλου έψησης όμως παρουσιάζουν το βέλτιστο πορώδες με τιμή 2.6% παρά το γεγονός πως δεν ακολούθησαν πυροσυσσωμάτωση δύο σταδίων. Να σημειωθεί ωστόσο, πως και σε αυτόν τον κύκλο, η θερμοκρασία έψησης ήταν υψηλή με τιμή 1500⁰C.



Γράφημα 6. Πορώδες των εκτυπωμένων δοκιμίων HDDA για διαφορετικούς θερμοκούς κύκλους έψησης.

Στο Γράφημα 7 παρουσιάζονται οι τιμές πορώδους με την μορφή ραβδογράμματος των εξεταζόμενων δοκιμίων O34-B για τους τρεις διαφορετικούς κύκλους έψησης που ακολούθησαν. Παρατηρείται πως, τα δοκίμια του 6^{ου} κύκλου έψησης έχουν ένα μέτρια ικανοποιητικό πορώδες με τιμή 14.3%, παρά την υψηλή θερμοκρασία έψησης τους αρχικά στους 1500⁰C για 1sec και έπειτα στους 1200⁰C. Γεγονός που ενδεχομένως οφείλεται στο ότι η ενέργεια που δόθηκε για τη διάχυση δεν ήταν επαρκής κατά την παραμονή στην πρώτη και υψηλή θερμοκρασία, ενώ η δεύτερη

αποδείχθηκε χαμηλή. Αυτό πρέπει να αποδοθεί και πάλι στη μη ικανοποιητική διάσπαση των συσσωματωμάτων στο δοκίμιο. Τα δοκίμια του 5^{ου} κύκλου που παρέμειναν στην υψηλή θερμοκρασία των 1500^oC για 2h φαίνεται πως σημείωσαν βελτιωμένο ποσοστό πορώδους με τιμή 11.5%, ωστόσο όχι με μεγάλη διαφορά. Ο 4^{ος} κύκλος έψησης φαίνεται πως και στα δοκίμια O34-B προσέδωσε τα βέλτιστα αποτελέσματα πορώδους με τιμή 9.1%. Η μείωση του ποσοστού του πορώδους οφείλεται επίσης στον περισσότερο χρόνο παραμονής των δοκιμίων σε υψηλή θερμοκρασία. Ωστόσο, και σε αυτή την σύγκριση 4^{ου} με 5^{ου} κύκλου, η διαφορά στο ποσοστό του πορώδους δεν είναι ικανοποιητική.



Γράφημα 7. Πορώδες των εκτυπωμένων δοκιμίων O34-B για διαφορετικούς θερμικούς κύκλους έψησης.

Όπως αναφέρθηκε, και για τις δύο συνθέσεις δοκιμίων, HDDA και O34-B, τα βέλτιστα αποτελέσματα πορώδους εμφανίστηκαν έπειτα από τον 3^ο κύκλο και το 4^ο κύκλο έψησης αντίστοιχα.

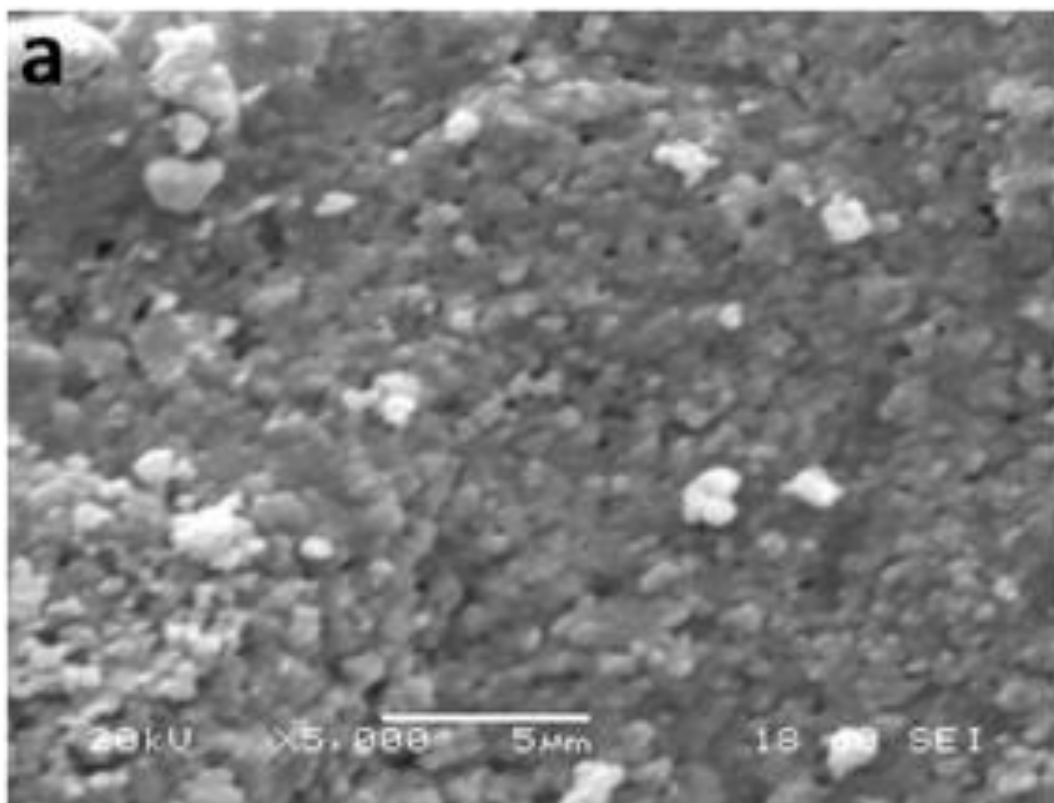
Η αντοχή σε θλίψη, που αναγράφεται στον Πίνακα 8 για τα δοκίμια σύνθεσης HDDA για τον 1^ο και 2^ο κύκλο δεν είναι ικανοποιητικές. Σαφέστερα, για τα δοκίμια του 1^{ου} κύκλου, η αντοχή σε θλίψη είναι χαμηλή, με τιμή 100MPa. Από την άλλη πλευρά, για τα δοκίμια του 2^{ου} κύκλου, η αντοχή σε θλίψη είναι αρκετά υψηλή, με τιμή

559.7MPa δεδομένου ότι, οι τιμές της οδοντίνης και της αδαμαντίνης του φυσικού δοντιού, είναι 384 MPa και 297 MPa αντίστοιχα.

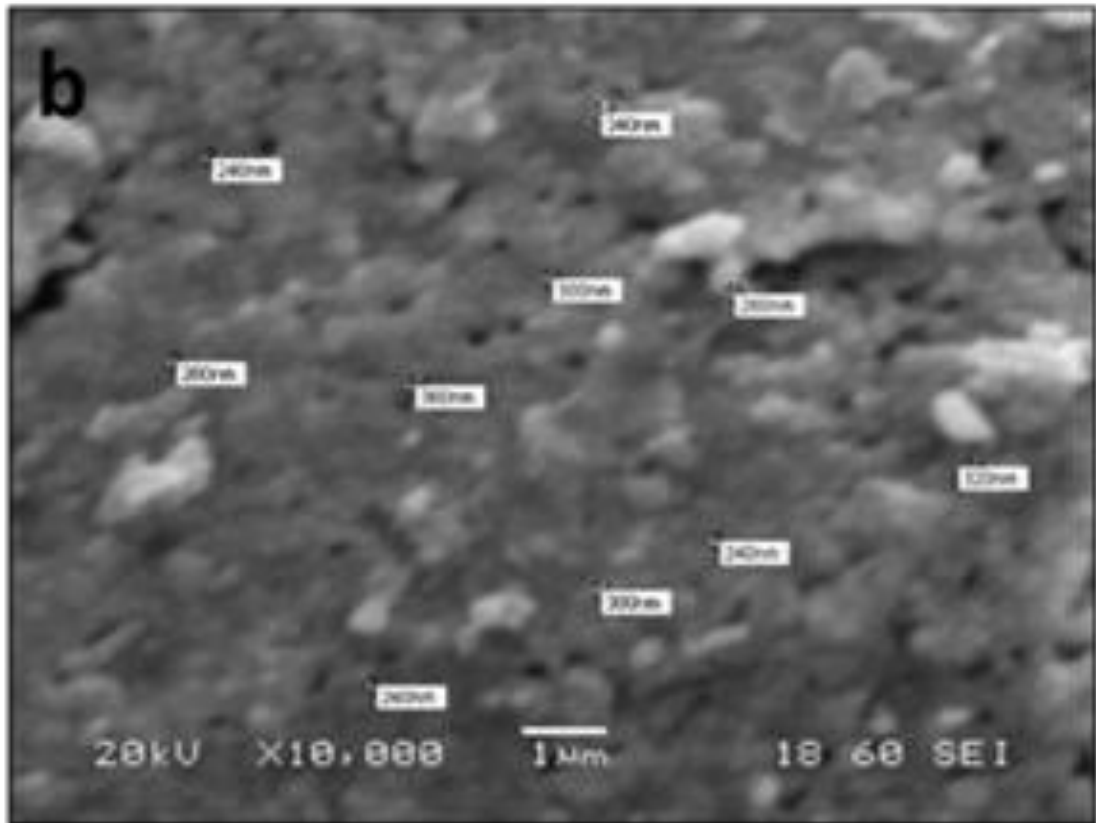
Η αντοχή σε θλίψη, που αναγράφεται στον Πίνακα 9 για τα δοκίμια σύνθεσης O34-B για τον 4^ο, 5^ο και 6^ο κύκλο δεν είναι επίσης ικανοποιητικές. Για τον 5^ο και 6^ο κύκλο η αντοχή σε θλίψη παρουσιάζει πολύ χαμηλές τιμές και πιο συγκεκριμένα 98MPa και 125MPa αντίστοιχα. Για τον 4^ο κύκλο έψησης καταγράφεται η βέλτιστη τιμή αντοχής σε θλίψη, 150MPa, που όμως παραμένει χαμηλή σε σχέση με τις αντοχές σε θλίψη των συστατικών των φυσικών δοντιών.

8.2.2 Αποτελέσματα SEM

Τα δοκίμια που εκτυπώθηκαν επιτυχώς, μελετήθηκαν ως προς τη μικροδομή τους με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM). Μελετήθηκαν τα δοκίμια HDDA και τα δοκίμια O34-B για τους τρεις κύκλους έψησης που πραγματοποιήθηκαν στην κάθε σύνθεση.

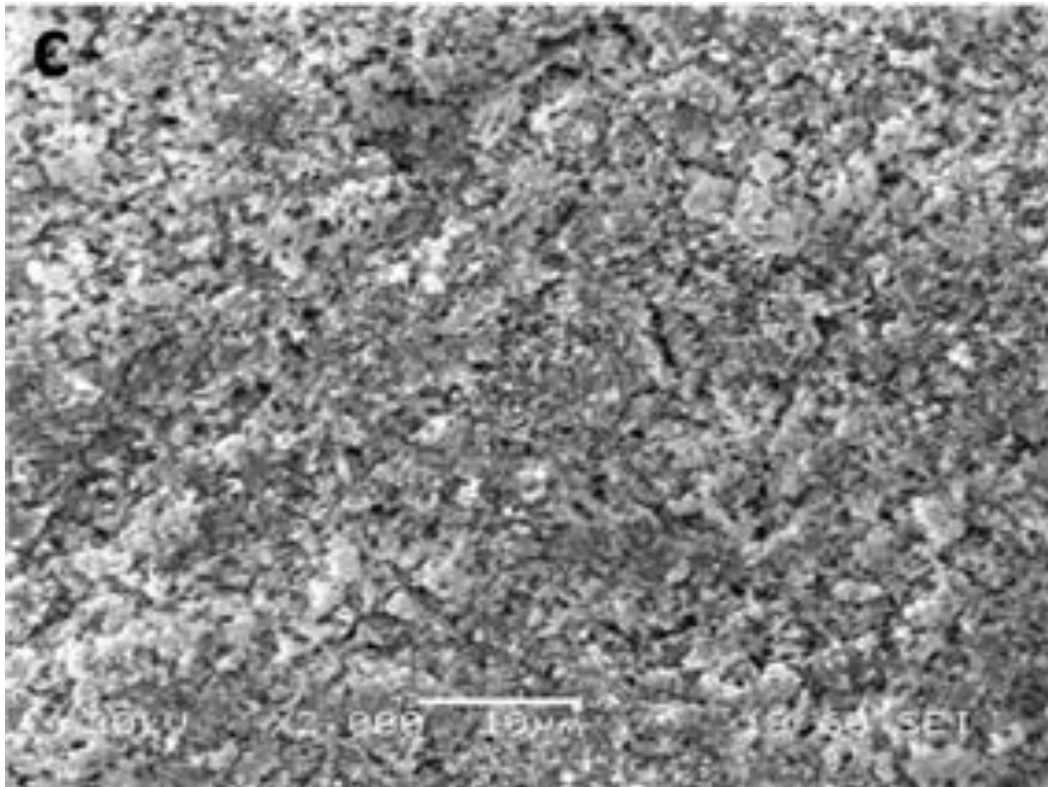


Εικόνα 52. SEM του δοκιμίου HDDA μετά από τον 1^ο κύκλο έψησης σε μεγέθυνση X5,000.

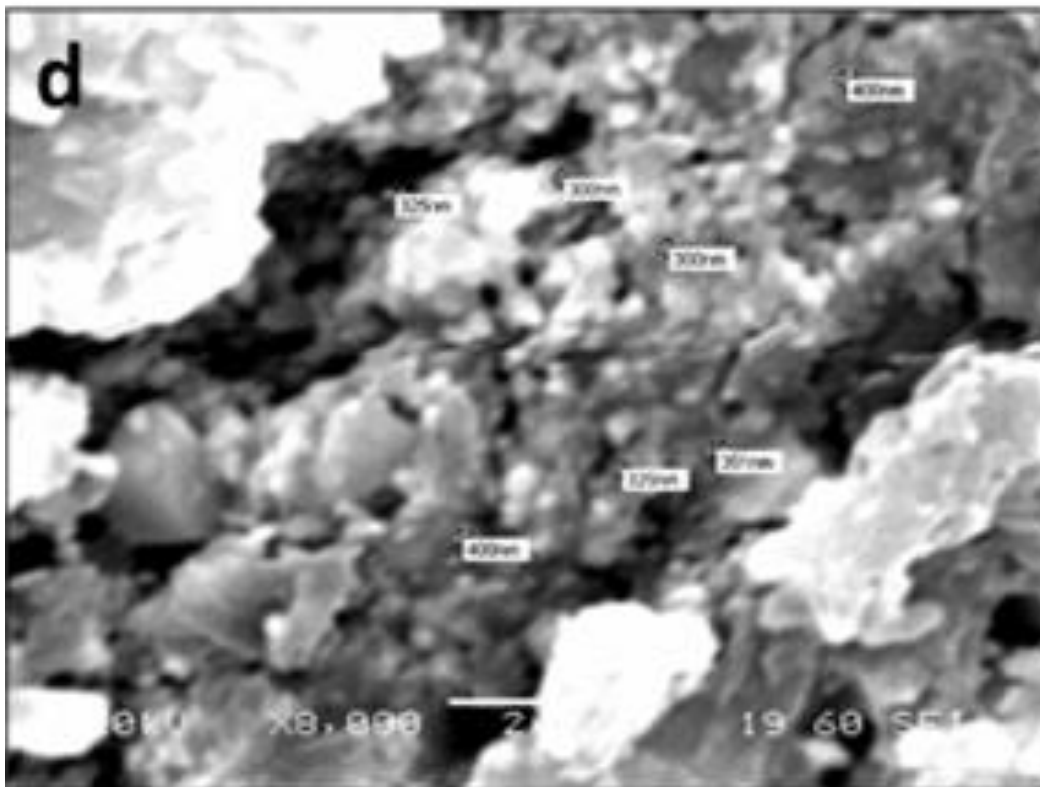


Εικόνα 53. SEM του δοκιμίου HDDA μετά από τον 1^ο κύκλο έψησης σε μεγέθυνση X10,000.

Στις Εικόνα 50 και Εικόνα 51 παρουσιάζεται η μικροδομή των δοκιμίων HDDA έπειτα από τον 1^ο κύκλο πυροσυσσωμάτωσης. Παρατηρείται χαμηλός βαθμός πύκνωσης, που οφείλεται στο ότι το πορώδες κατά την πυροσυσσωμάτωση δεν πρόλαβε να κλείσει αρκετά, γεγονός που επιβεβαιώνεται και από την μέτρηση του πορώδους με την μέθοδο του Αρχιμήδη. Αυτό το χαρακτηριστικό, σαν αποτέλεσμα θα επιφέρει κακές μηχανικές ιδιότητες του δοκιμίου. Το μέγεθος των κόκκων ξεπέρασε τα 300nm, καθώς σημειώνονται κόκκοι με μέσο μέγεθος 288nm. Έτσι η δομή δεν είναι η επιθυμητή αφού το μέγεθος των κόκκων θέλουμε να είναι όσο γίνεται μικρότερο.

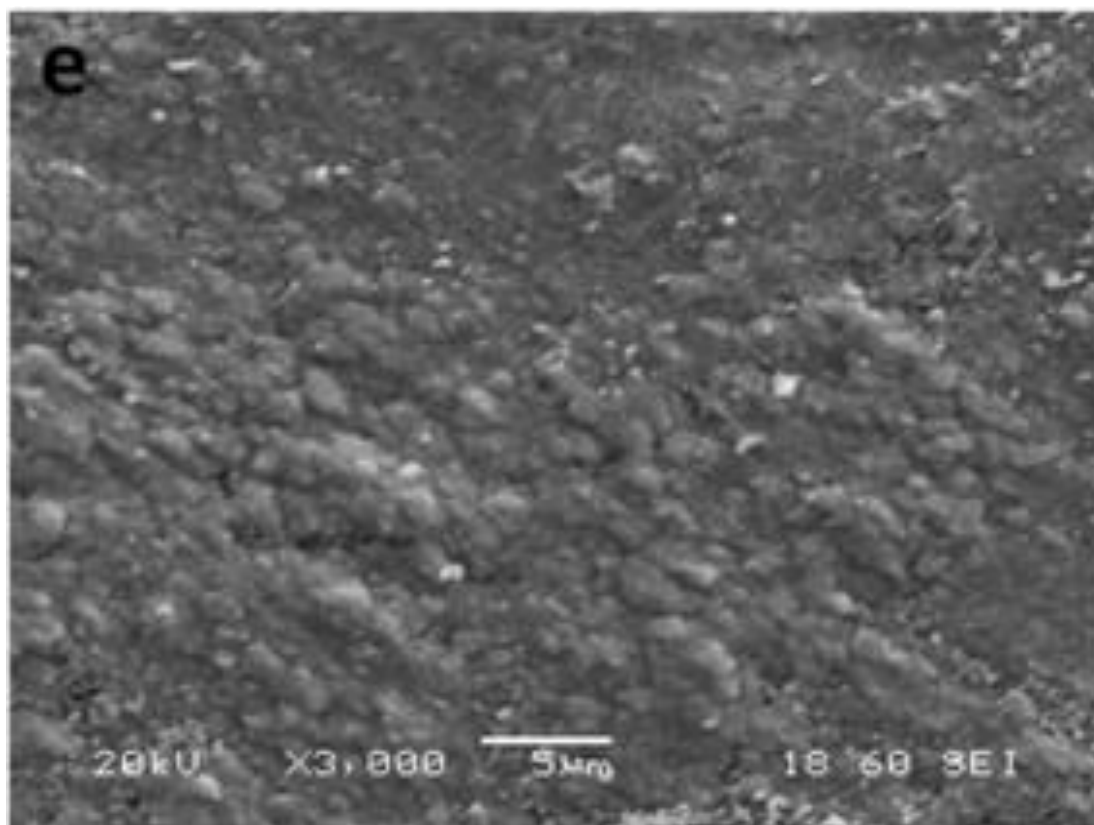


Εικόνα 54. SEM του δοκιμίου HDDA μετά από τον 2^ο κύκλο έψησης σε μεγέθυνση X2,000.

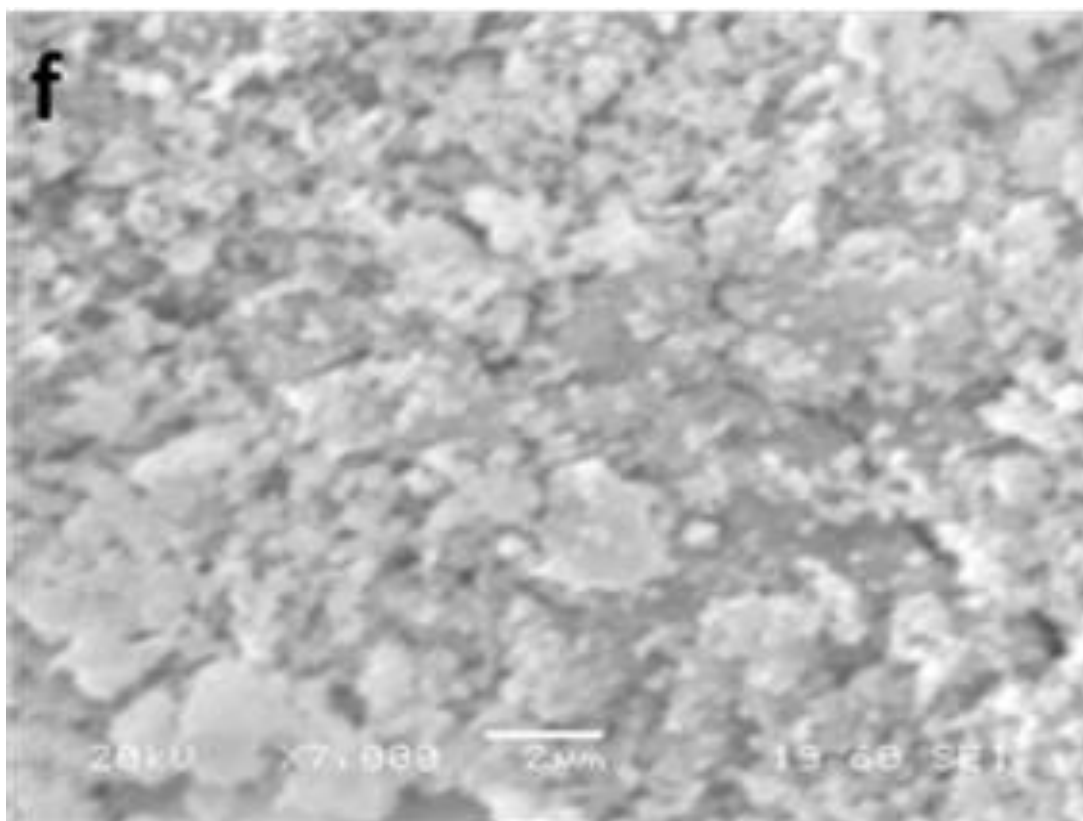


Εικόνα 55. SEM του δοκιμίου HDDA μετά από τον 2^ο κύκλο έψησης σε μεγέθυνση X8,000.

Στις Εικόνα 52 και Εικόνα 53 παρουσιάζεται η μικροδομή των δοκιμίων HDDA έπειτα από τον 2^ο κύκλο πυροσυσσωμάτωσης. Παρατηρείται υψηλότερος βαθμός πύκνωσης σε σχέση με τα δοκίμια του 1^{ου} κύκλου, που οφείλεται στην υψηλότερη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης καθώς η ενέργεια που δόθηκε για τη διάχυση δεν ήταν αρκετή ώστε το πορώδες να κλείσει περισσότερο. Αυτό το χαρακτηριστικό, σαν αποτέλεσμα θα επιφέρει καλύτερες μηχανικές ιδιότητες του δοκιμίου σε σχέση με το δοκίμιο του 1^{ου} κύκλου. Όμως, το μέγεθος των κόκκων είναι μεγαλύτερο, αφού σημειώνονται κόκκοι έως 400nm, με μέσο μέγεθος κόκκου 350nm. Αυτό οφείλεται επίσης στην υψηλότερη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης, διότι οδήγησε στη μεγέθυνση των κόκκων. Το μέγεθος των κόκκων απέχει κατά πολύ από το επιθυμητό αποτέλεσμα.



Εικόνα 56. SEM του δοκιμίου HDDA μετά από τον 3^ο κύκλο έψησης σε μεγέθυνση X3,000.



Εικόνα 57. SEM του δοκιμίου HDDA μετά από τον 3^ο κύκλο έψησης σε μεγέθυνση X7,000.

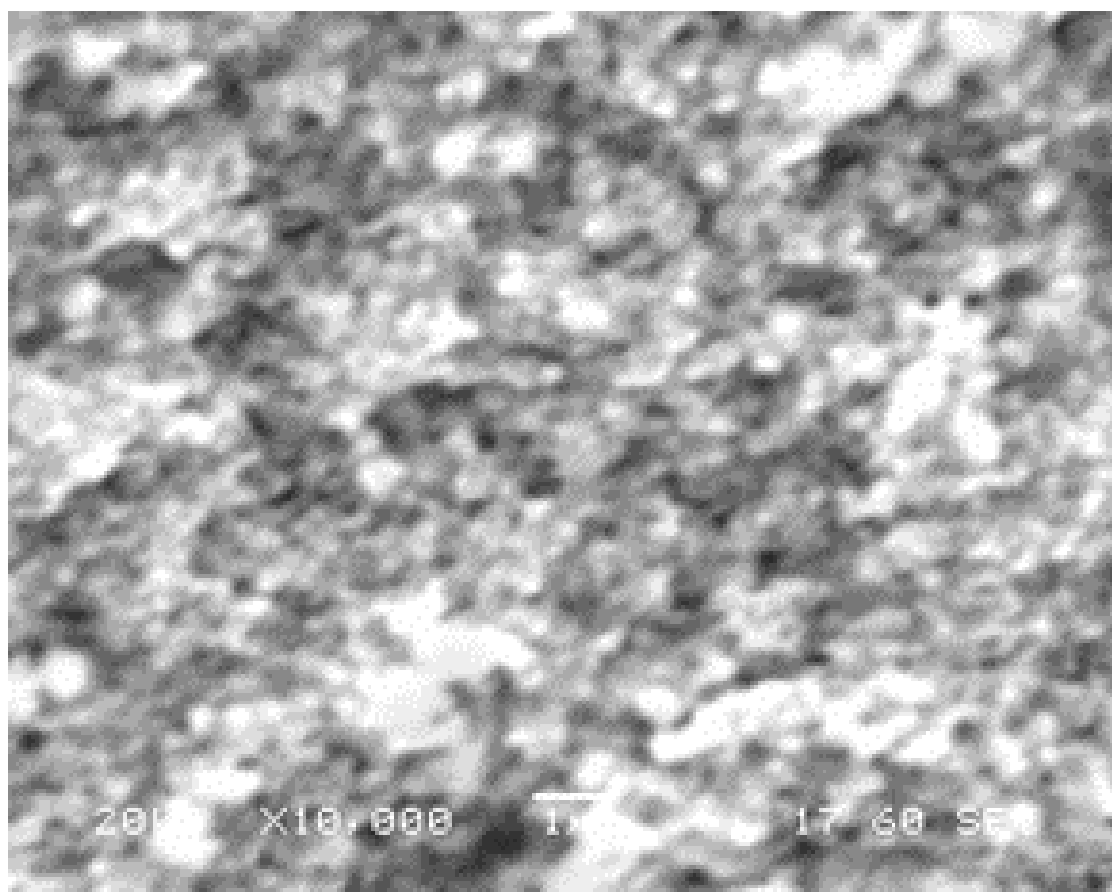
Στις Εικόνα 54 και Εικόνα 55 παρουσιάζεται η μικροδομή των δοκιμίων HDDA έπειτα από τον 3^ο κύκλο πυροσυσσωμάτωσης. Παρατηρείται υψηλότερος βαθμός πύκνωσης σε σχέση με τα δοκίμια του 1^{ου} κύκλου και του 2^{ου} κύκλου, που οφείλεται στην υψηλότερη θερμοκρασία και στον περισσότερο χρόνο πυροσυσσωμάτωσης. Για το πορώδες, η πυροσυσσωμάτωση ενός σταδίου εμφάνισε καλύτερα αποτελέσματα από τις δύο πυροσυσσωματώσεις, δύο σταδίων. Αυτό το χαρακτηριστικό, σαν αποτέλεσμα θα επιφέρει καλύτερες μηχανικές ιδιότητες του δοκιμίου του 3^{ου} κύκλου. Το μέγεθος των κόκκων είναι περίπου ίδιο με τον 2^ο κύκλο και μεγαλύτερο σε σχέση και με τον 1^ο κύκλο, αφού σημειώνονται κόκκοι με μέσο μέγεθος 350nm που ξεπερνούν όμως το επιθυμητό εύρος.

Πίνακας 11. Μέσο μέγεθος κόκκων των δοκιμίων HDDA.

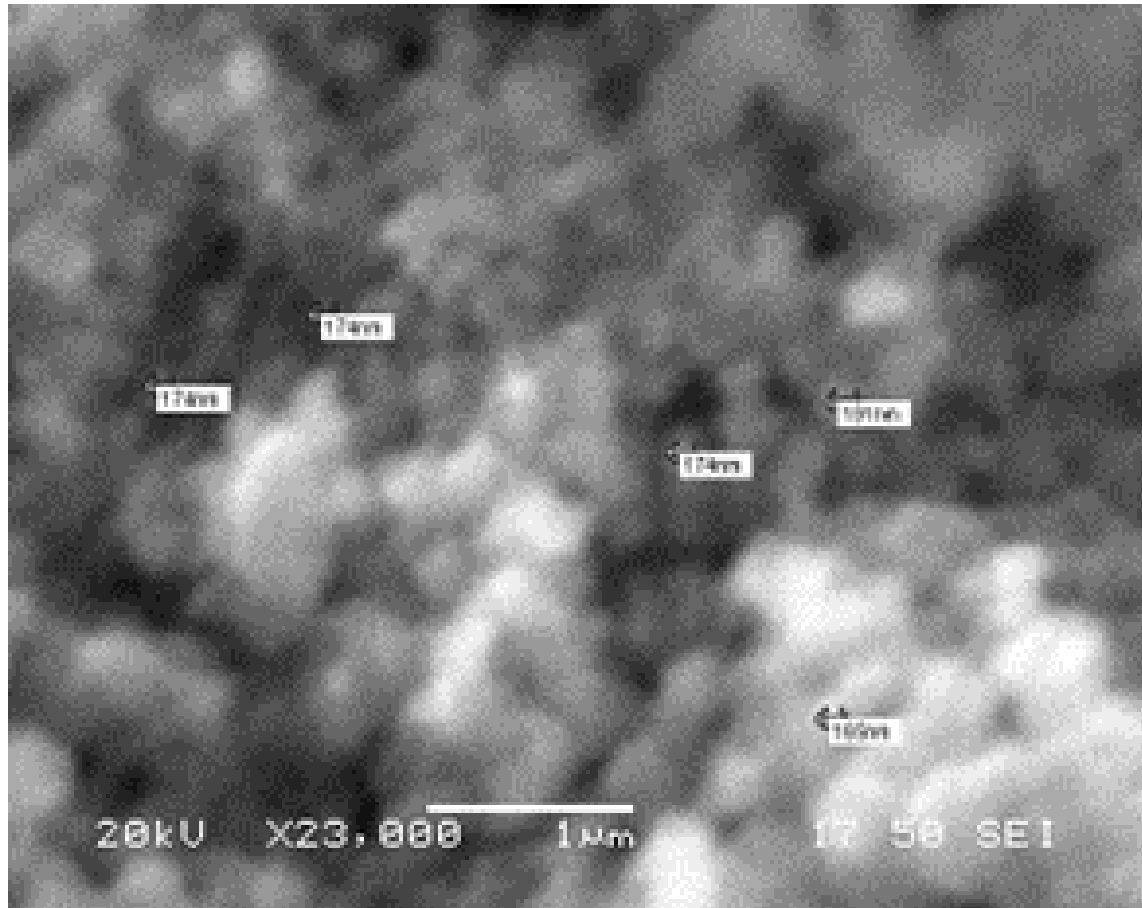
Κωδικός	1 ^{ος} κύκλος	2 ^{ος} κύκλος	3 ^{ος} κύκλος
HDDA	288nm	350nm	350nm

Στις Εικόνα 56 και Εικόνα 57 παρουσιάζεται η μικροδομή των δοκιμίων O34-B έπειτα από τον 4^ο κύκλο πυροσυσσωμάτωσης. Παρατηρείται υψηλός βαθμός πύκνωσης, που οφείλεται στην υψηλότερη θερμοκρασία και στον περισσότερο χρόνο πυροσυσσωμάτωσης. Η ικανοποιητική πύκνωση του δοκιμίου επιβεβαιώνεται και από την μέτρηση του πορώδους με την μέθοδο του Αρχιμήδη, αφού μετρήθηκε με τιμή μόλις 9.1%. Το μέγεθος των κόκκων είναι εξαιρετικά μικρό αφού δεν ξεπερνά τα 191nm ενώ το μέσο μέγεθος κόκκων είναι περίπου 180nm.

Να σημειωθεί πως, σε κανένα άλλο δοκίμιο το μέγεθος των κόκκων δεν παρουσίαζε τόσο χαμηλή τιμή. Το αμέσως επόμενο δοκίμιο με τους μικρότερους κόκκους είναι το 2N, για παραπλήσιο κύκλο πυροσυσσωμάτωσης με μέγιστο μέγεθος κόκκου 291nm που όμως απέχει κατά πολύ από τα 191nm του O34-B.

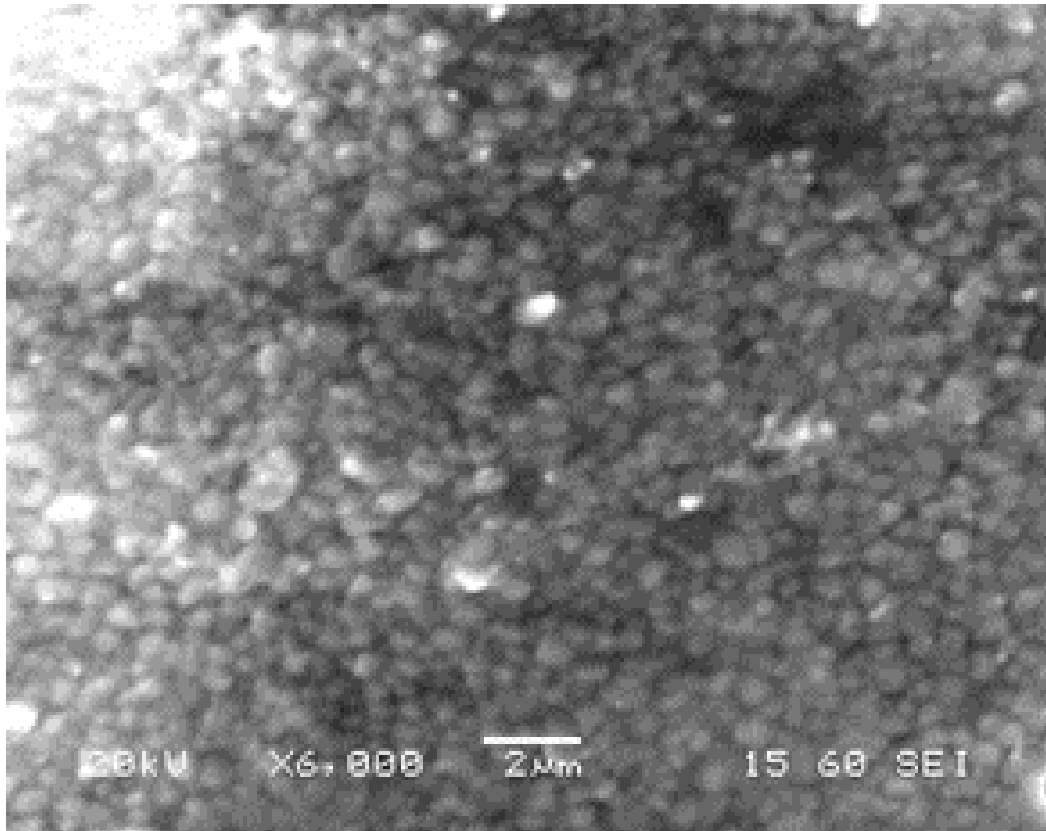


Εικόνα 58. SEM του δοκιμίου O34-B μετά από τον 4^ο κύκλο έψησης σε μεγέθυνση X10,000.

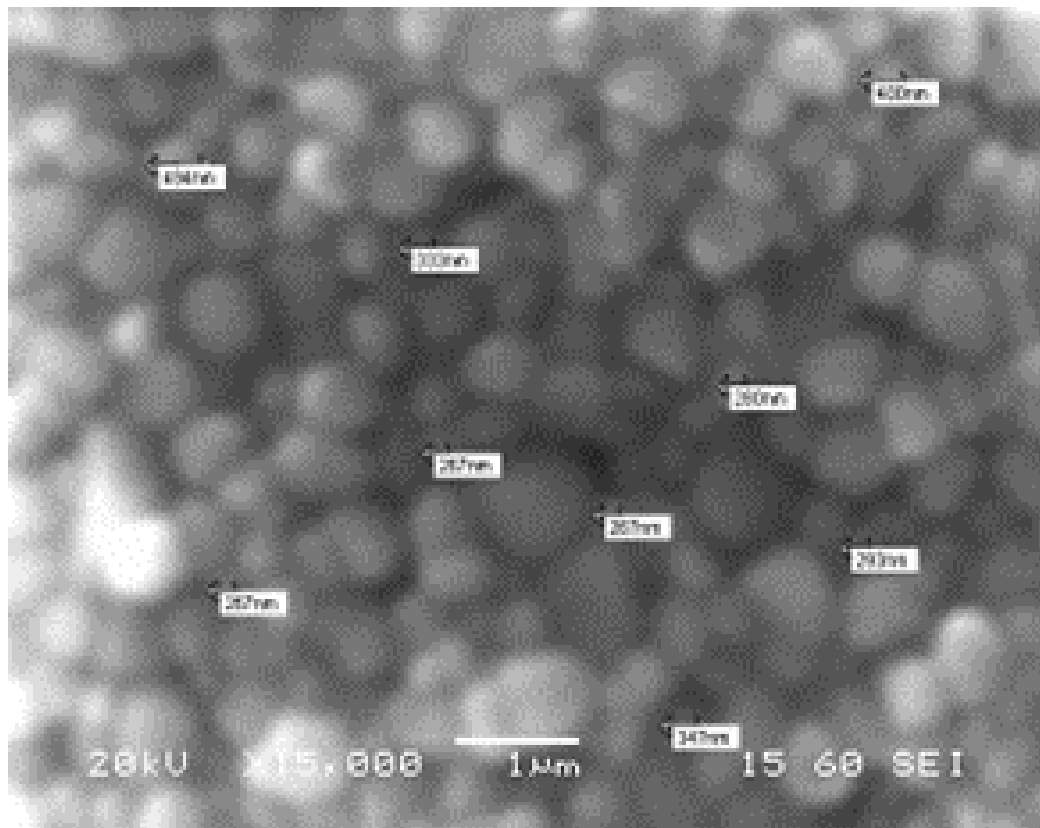


Εικόνα 59. SEM του δοκιμίου O34-B μετά από τον 4^ο κύκλο έψησης σε μεγέθυνση X23,000.

Στις Εικόνες 58 και 59 παρουσιάζεται η μικροδομή των δοκιμίων O34-B έπειτα από τον 5^ο κύκλο πυροσυσσωμάτωσης. Παρατηρείται χαμηλότερος βαθμός πύκνωσης σε σχέση με τα δοκίμια του 3^{ου} κύκλου, που οφείλεται στον λιγότερο χρόνο πυροσυσσωμάτωσης καθώς το πορώδες δεν πρόλαβε να κλείσει περισσότερο. Αυτό το χαρακτηριστικό, σαν αποτέλεσμα θα επιφέρει λιγότερο καλές μηχανικές ιδιότητες του δοκιμίου σε σχέση με το δοκίμιο του 3^{ου} κύκλου. Το μέγεθος των κόκκων είναι μεγαλύτερο, αφού σημειώνονται κόκκοι έως 494nm, με μέσο μέγεθος κόκκου 360nm. Αυτό οφείλεται επίσης στην υψηλότερη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης, διότι οδήγησε στη μεγέθυνση των κόκκων. Το μέγεθος των κόκκων απέχει κατά πολύ από το επιθυμητό.

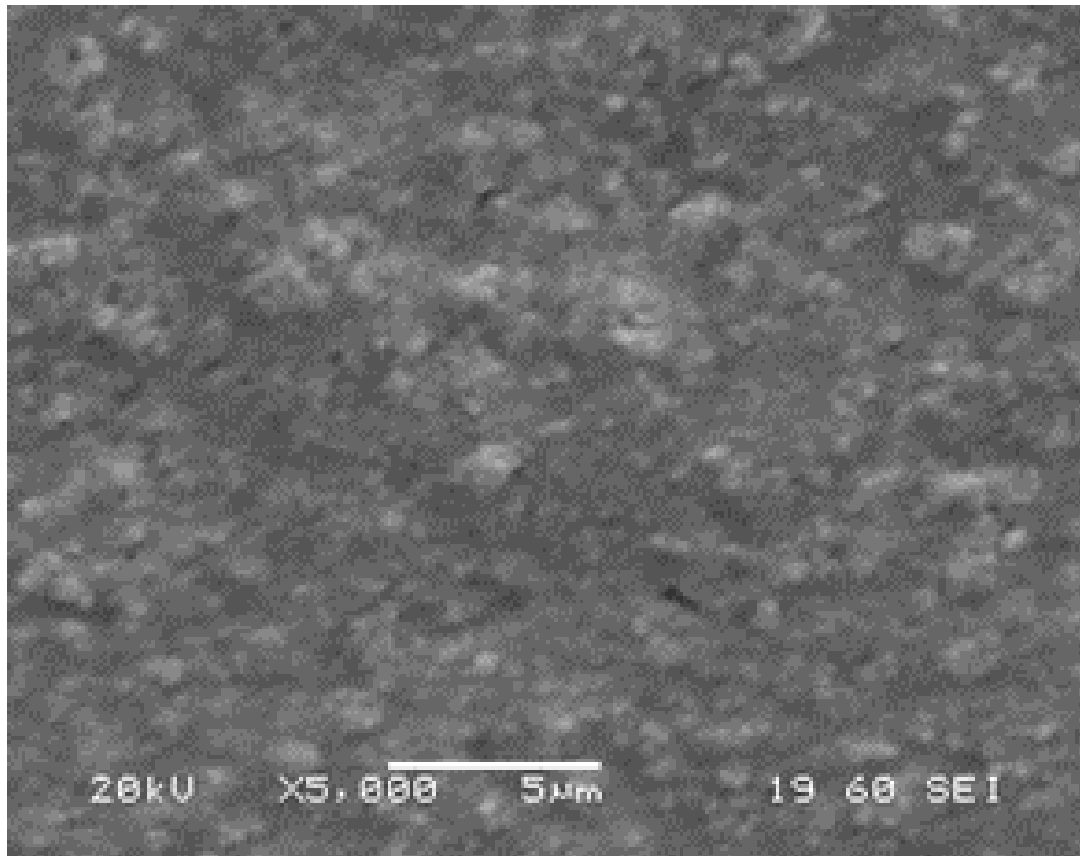


Εικόνα 60. SEM του δοκιμίου O34-B μετά από τον 5^ο κύκλο έψησης σε μεγέθυνση X6,000.

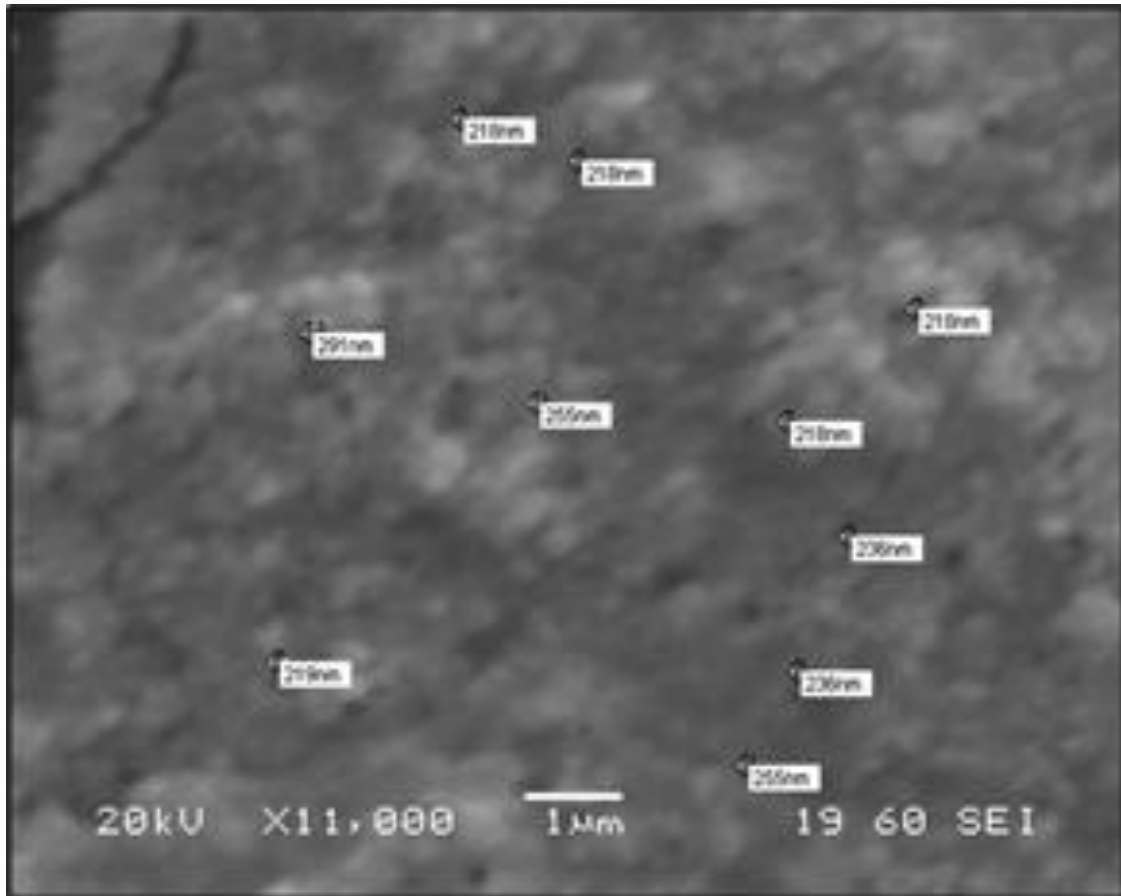


Εικόνα 61. SEM του δοκιμίου O34-B μετά από τον 5^ο κύκλο έψησης σε μεγέθυνση X15,000.

Στις Εικόνες 60 και 61 παρουσιάζεται η μικροδομή των δοκιμίων O34-B έπειτα από τον 6^ο κύκλο πυροσυσσωμάτωσης. Παρατηρείται χαμηλότερος βαθμός πύκνωσης σε σχέση με τα δοκίμια του 4^{ου} κύκλου και του 5^{ου} κύκλου, που οφείλεται στη χαμηλότερη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης αφού παρέμεινε μόνο για 1sec στους 1500⁰C και στην συνέχεια στους 1200⁰C. Για το πορώδες, οι πυροσυσσωματώσεις ενός σταδίου εμφάνισαν καλύτερα αποτελέσματα από την πυροσυσσωμάτωση δύο σταδίων. Από τις μετρήσεις με την μέθοδο του Αρχιμήδη επιβεβαιώνεται το υψηλό πορώδες με ποσοστό 14.3%. Αυτό το χαρακτηριστικό, σαν αποτέλεσμα θα επιφέρει λιγότερο καλές μηχανικές ιδιότητες του δοκιμίου του 6^{ου} κύκλου. Το μέγεθος των κόκκων είναι μεγαλύτερο στον 5^ο κύκλο και μικρότερο σε σχέση και με τον 4^ο κύκλο, αφού σημειώνονται κόκκοι με μέσο μέγεθος 215nm.



Εικόνα 62. SEM του δοκιμίου O34-B μετά από τον 6^ο κύκλο έψησης σε μεγέθυνση X5,000



Εικόνα 63. SEM του δοκιμίου O34-B μετά από τον 6^ο κύκλο έγνησης σε μεγέθυνση X11,000.

Πίνακας 12. Μέσο μέγεθος κόκκου των δοκιμίων O34-B.

Κωδικός	3 ^{ος} κύκλος	4 ^{ος} κύκλος	5 ^{ος} κύκλος
O34-B	180nm	360nm	215nm

Πίνακας 13. Θερμικός κύκλος και ιδιότητες των εκτυπωμένων και πυροσυσσωματωμένων δοκιμών.

Πυροσυσσωμάτωση										
	T1			T2						
	⁰ C	ρυθμός (⁰ C/min)	χρόνος (h)	⁰ C	ρυθμός (⁰ C/min)	χρόνος (h)	d (g/cm ³)	Πορώδ ες (%)	Αντοχή σε θλίψη (MPa)	Μέσο μέγεθος κόκκων (nm)
2N	1350	2	4	-	-	-	4	25	67	286
2N	1500	2	2	-	-	-	5.2	8	360	250
2N	1500	2	4	-	-	-	5.1	6	350	355
N15B	1500	2	2	-	-	-	4.6	20	25	340
N15B	1500	2	4	-	-	-	5	12	140.2	390
HDDA	1300	20	1sec	1200	20	30	4.5	20	100	288
HDDA	1500	20	1sec	1150	20	30	5.18	10	570	350
HDDA	1500	2	4h	-	-	-	5.48	4.8	1150	350
034-B	1500	10	4h	-	-	-	5.27	9.1	150	360
O34-B	1500	10	2h	-	-	-	5.19	11.5	125	180
O34-B	1500	20	1sec	1200	20	30	4.57	14.3	98	215

9. Συμπεράσματα

Στην εκπόνηση του πειραματικού μέρους της παρούσας εργασίας, παρασκευάστηκαν νανοκόνεις ζirkονίας σταθεροποιημένες με ύττρια, με τις υγρές χημικές μεθόδους συγκαταβύθισης και sol-gel. Το μέσο μέγεθος κόκκου των κόνεων μετρήθηκε στα 8nm. Για την σκόνη που δημιουργήθηκε με την μέθοδο της συγκαταβύθισης παράχθηκε με νιτρικά πρόδρομα και οι κρυσταλλογραφικές φάσεις ήταν, κύρια η τετραγωνική φάση και δευτερεύουσα η μονοκλιής, ενώ για την σκόνη που δημιουργήθηκε με την μέθοδο sol-gel και παράχθηκε με οργανικά πρόδρομα, η μόνη κρυσταλλογραφική φάση ήταν η τετραγωνική. Οι κόνεις υπέστησαν έψηση στους 500°C και 600°C αντίστοιχα.

Στην συνέχεια, παρασκευάστηκαν δύο πάστες για κάθε μια από τις δύο σκόνες προκειμένου να πραγματοποιηθούν δοκιμές εκτύπωσης. Η σύνθεση των παστών αναπτύχθηκε με διαφορετικά ποσοστά στερεών, διασπορέα, μονομερούς και συνδέτη. Επιτυχημένες εκτυπώσεις πραγματοποιήθηκαν και για τις τέσσερις πάστες.

Από την νανοσκόνη που προέκυψε με τη συγκαταβύθιση παρήχθησαν οι πάστες 2N και N15B. Τα δοκίμια της πάστας 2N πυροσυσσωματώθηκαν σε τρεις διαφορετικούς κύκλους έψησης και τα δοκίμια της πάστας N15B σε δύο. Από τα δοκίμια αυτά, τα βέλτιστα χαρακτηριστικά παρουσιάζει το δοκίμιο 2N μετά την πυροσυσσωμάτωση του στους 1500°C για 4h. Το ποσοστό του πορώδους είναι 6% και η αντοχή σε θλίψη 350MPa, τιμές που ανταποκρίνονται και προσεγγίζουν ικανοποιητικά τις τιμές του φυσικού δοντιού. Ακόμη, το μέγεθος των κόκκων στο δοκίμιο αυτό προσεγγίζει ικανοποιητικά τα 300nm, ώστε να διατηρηθεί η νανοδομή μετά τον κύκλο έψησης.

Από τη νανοσκόνη που προέκυψε από τη διεργασία sol-gel παρήχθησαν οι πάστες HDDA και O34-B. Τα δοκίμια των παστών πυροσυσσωματώθηκαν σε τρεις διαφορετικούς κύκλους έψησης το καθένα. Και τα δύο δοκίμια παρουσίασαν τα βέλτιστα αποτελέσματα στον κύκλο έψησης που και σε αυτήν την περίπτωση ήταν στους 1500°C για 4h. Το δοκίμιο HDDA του κύκλου αυτού εμφάνισε πορώδες με ποσοστό 4.8% και μέσο μέγεθος κόκκων 350nm. Το δοκίμιο O34-B αυτού του κύκλου σημείωσε πορώδες με ποσοστό 9.1% και μέσο μέγεθος κόκκων 360nm. Για το HDDA παρουσιάζονται καλύτερα αποτελέσματα πορώδους και το μέσο μέγεθος των κόκκων ήταν λίγο μικρότερο, πλησιέστερο στο επιθυμητό. Και τα δύο δοκίμια δεν παρουσίασαν ικανοποιητική αντοχή σε θλίψη αφού το HDDA σημείωσε αρκετά

υψηλή τιμή ενώ το O34-B αρκετά χαμηλή, 1150MPa και 150MPa αντίστοιχα με την ιδανική περίπτωση στα 340MPa.

10. Προτάσεις για Μελλοντική Έρευνα

- Βελτιστοποίηση της διεργασίας διασποράς και μείωση της συσσωμάτωσης των νανοκόνων, καθώς αυτή έχει μεγάλη επίπτωση στη μετέπειτα διεργασία της πυροσυσσωμάτωσης και κατ'επέκταση στις τελικές ιδιότητες.
- Βελτιστοποίηση των συνθηκών πυροσυσσωμάτωσης: Διερεύνηση διαφορετικών θερμοκρασιών και χρόνους πυροσυσσωμάτωσης για να βρεθούν οι ιδανικές συνθήκες που εξισορροπούν το πορώδες, το μέγεθος των κόκκων και την αντοχή σε θλίψη.
- Χαρακτηρισμός υλικού: Διεξαγωγή εμπειριστατωμένων μελετών χαρακτηρισμού υλικού, συμπεριλαμβανομένης της περίθλασης ακτίνων X (XRD), της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (SEM/TEM) και της φασματοσκοπίας Raman, για να αποκτηθεί μια πιο ολοκληρωμένη κατανόηση των κρυσταλλογραφικών φάσεων, των ορίων κόκκων και των ατελειών.
- Διατήρηση νανοδομών: Διερεύνηση μεθόδων για την περαιτέρω βελτίωση της διατήρησης της νανοδομής κατά τη διαδικασία πυροσυσσωμάτωσης. Αυτό θα μπορούσε να περιλαμβάνει νέα πρόσθετα ή τροποποιημένες τεχνικές πυροσυσσωμάτωσης.
- Μελέτη εκτύπωσης με την τεχνική ink jet printing που γίνεται με χρήση εύρεστων μελανιών τα οποία θα επιτρέψουν την καλύτερη διασπορά των νανοκόνων σε αυτά.
- Βιοσυμβατότητα και οδοντιατρικές εφαρμογές: Πραγματοποίηση δοκιμών in vitro και in vivo για να αξιολογηθεί η αλληλεπίδραση των υλικών με ζωντανούς ιστούς.
- Σύνθετα υλικά: Διερεύνηση της δυνατότητας δημιουργίας σύνθετων υλικών συνδυάζοντας τις νανοκόνες ζirkονίας με άλλα υλικά, όπως πολυμερή ή κεραμικά, για τη βελτίωση συγκεκριμένων ιδιοτήτων όπως η ανθεκτικότητα ή η αντοχή στη φθορά.
- Περιβαλλοντικές επιπτώσεις: Εξέταση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων της σύνθεσης και της διάθεσης αυτών των υλικών. Διερεύνηση βιώσιμων προσεγγίσεων για την ελαχιστοποίηση των αποβλήτων και της κατανάλωσης ενέργειας κατά τη διαδικασία παραγωγής.

Βιβλιογραφία

- ¹Contreras, José E., and Edén A. Rodríguez. “Nanostructured Insulators – A Review of Nanotechnology Concepts for Outdoor Ceramic Insulators.” *Ceramics International* 43, no. 12 (August 2017): 8545–50. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.04.105>.
- ²Yang, Lei, Brian W Sheldon, and Thomas J Webster. “Nanophase Ceramics for Improved Drug Delivery:” *American Ceramic Society Bulletin* 89, no. 2 (n.d.).
- ³Guo, Hanzheng, Amanda Baker, Jing Guo, and Clive A. Randall. “Protocol for Ultralow-Temperature Ceramic Sintering: An Integration of Nanotechnology and the Cold Sintering Process.” *ACS Nano* 10, no. 11 (November 22, 2016): 10606–14. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b03800>.
- ⁴Moreno-Vega, Aura-Ileana, Teresa Gómez-Quintero, Rosa-Elvira Nuñez-Anita, Laura-Susana Acosta-Torres, and Víctor Castaño. “Polymeric and Ceramic Nanoparticles in Biomedical Applications.” *Journal of Nanotechnology* 2012 (2012): 1–10. <https://doi.org/10.1155/2012/936041>.
- ⁵Hulla, Je, Sc Sahu, and Aw Hayes. “Nanotechnology: History and Future.” *Human & Experimental Toxicology* 34, no. 12 (December 2015): 1318–21. <https://doi.org/10.1177/0960327115603588>.
<https://doi.org/10.1016/j.jddst.2019.101174>.
- ⁶Tolochko, N K. “History of Nanotechnology,” n.d.
- ⁷<https://ru.scribd.com/document/464224573/Nanotechnology-Timeline#>
- ⁸Jamkhande, Prasad Govindrao, Namrata W. Ghule, Abdul Haque Bamer, and Mohan G. Kalaskar. “Metal Nanoparticles Synthesis: An Overview on Methods of Preparation, Advantages and Disadvantages, and Applications.” *Journal of Drug Delivery Science and Technology* 53 (October 2019): 101174.
- ⁹Kim, Myungjoon, Saho Osone, Taesung Kim, Hidenori Higashi, and Takafumi Seto. “Synthesis of Nanoparticles by Laser Ablation: A Review.” *KONA Powder and Particle Journal* 34, no. 0 (2017): 80–90. <https://doi.org/10.14356/kona.2017009>.
- ¹⁰Zhao, Xinhe, Chao Wei, Zuoqi Gai, Shaoxuan Yu, and Xiaojie Ren. “Chemical Vapor Deposition and Its Application in Surface Modification of Nanoparticles.” *Chemical Papers* 74, no. 3 (March 2020): 767–78. <https://doi.org/10.1007/s11696-019-00963-y>.
- ¹¹Parashar, Mritunjaya, Vivek Kumar Shukla, and Ranbir Singh. “Metal Oxides Nanoparticles via Sol–Gel Method: A Review on Synthesis, Characterization and Applications.” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 31, no. 5 (March 2020): 3729–49. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-02994-8>.

- ¹²Mohanty, U. S. “Electrodeposition: A Versatile and Inexpensive Tool for the Synthesis of Nanoparticles, Nanorods, Nanowires, and Nanoclusters of Metals.” *Journal of Applied Electrochemistry* 41, no. 3 (March 2011): 257–70. <https://doi.org/10.1007/s10800-010-0234-3>.
- ¹³Rajput, Namita. “METHODS OF PREPARATION OF NANOPARTICLES – A REVIEW” 7, no. 4 (n.d.).
- ¹⁴El-Eskandarany, M. Sherif, Abdulsalam Al-Hazza, Latifa A. Al-Hajji, Naser Ali, Ahmed A. Al-Duweesh, Mohammad Banyan, and Fahad Al-Ajmi. “Mechanical Milling: A Superior Nanotechnological Tool for Fabrication of Nanocrystalline and Nanocomposite Materials.” *Nanomaterials* 11, no. 10 (September 24, 2021): 2484. <https://doi.org/10.3390/nano11102484>.
- ¹⁵Teoh, Wey Yang, Rose Amal, and Lutz Mädler. “Flame Spray Pyrolysis: An Enabling Technology for Nanoparticles Design and Fabrication.” *Nanoscale* 2, no. 8 (2010): 1324. <https://doi.org/10.1039/c0nr00017e>.
- ¹⁶Akbari, B, M Pirhadi Tavandashti, and M Zandrahimi. “PARTICLE SIZE CHARACTERIZATION OF NANOPARTICLES – A PRACTICAL APPROACH” 8, no. 2 (2011).
- ¹⁷Wejrzanowski, T., R. Pielaszek, A. Opalińska, H. Matysiak, W. Łojkowski, and K.J. Kurzydłowski. “Quantitative Methods for Nanopowders Characterization.” *Applied Surface Science* 253, no. 1 (October 2006): 204–8. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.05.089>.
- ¹⁸Baer, D. R., D. J. Gaspar, P. Nachimuthu, S. D. Techane, and D. G. Castner. “Application of Surface Chemical Analysis Tools for Characterization of Nanoparticles.” *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 396, no. 3 (February 2010): 983–1002. <https://doi.org/10.1007/s00216-009-3360-1>.
- ¹⁹Askestad, Inga. “Ceramic Thermal Barrier Coatings of Yttria Stabilized Zirconia Made by Spray Pyrolysis,” n.d.
- ²⁰Äzkurt, Zeynep, and Ender KazazoÄlu. “Clinical Success of Zirconia in Dental Applications.” *Journal of Prosthodontics* 19, no. 1 (January 2010): 64–68. <https://doi.org/10.1111/j.1532-849X.2009.00513.x>.
- ²¹Denry, I, and J Kelly. “State of the Art of Zirconia for Dental Applications.” *Dental Materials* 24, no. 3 (March 2008): 299–307. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2007.05.007>.
- ²²Farid, S. B. (2019). Structure, microstructure, and properties of bioceramics. In S. B. Farid, *Bioceramics: For Materials Science and Engineering* (Copyright © 2019 Elsevier Ltd. All rights reserved. ed., pp. 39-76). Baghdad, Iraq: Woodhead Publishing. doi:<https://doi.org/10.1016/C2016-0-04604-1>

- ²³Hwang, Kuk-Jin, Miyoung Shin, Myung-Hyun Lee, Heesoo Lee, Mi Young Oh, and Tae Ho Shin. "Investigation on the Phase Stability of Yttria-Stabilized Zirconia Electrolytes for High-Temperature Electrochemical Application." *Ceramics International* 45, no. 7 (May 2019): 9462–67. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.09.026>.
- ²⁴Madfa, Ahmed A., Fadhel A. Al-Sanabani, Nasser H. Al-Qudami, Jabr S. Al-Sanabani, and Abdullah G. Amran. "Use of Zirconia in Dentistry: An Overview." *The Open Biomaterials Journal* 5, no. 1 (January 23, 2014): 1–7. <https://doi.org/10.2174/1876502501405010001>.
- ²⁵Sakthiabirami, Kumaresan, Vaiyapuri Soundharrajan, Jin-Ho Kang, Yunzhi Peter Yang, and Sang-Won Park. "Three-Dimensional Zirconia-Based Scaffolds for Load-Bearing Bone-Regeneration Applications: Prospects and Challenges." *Materials* 14, no. 12 (June 10, 2021): 3207. <https://doi.org/10.3390/ma14123207>.
- ²⁶Brinker, C. J., & Scherer, G. W. (1990). *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press.
- ²⁷Li, Y., Wang, H., & Yu, Y. (2015). Synthesis and Characterization of ZrO₂ Nanopowders by Sol-Gel Method. *Journal of Nanomaterials*, 2015, 1-5.
- ²⁸Han, Y., Lee, S., Lee, C. K., & Lee, K. B. (2011). Sol-Gel Synthesis and Characterization of ZrO₂ Nanoparticles. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 11(4), 3642-3646.
- ²⁹Zhao, Y., Shi, W., Zhang, X., Zhang, J., & Wang, J. (2017). Synthesis of ZrO₂ Nanopowders by Sol-Gel Method and Its Characterization. *Journal of Nanomaterials*, 2017, 1-6.
- ³⁰Singh, R. K., Gupta, R., Singh, M., Singh, R. K., & Sharma, R. K. (2013). Synthesis and Characterization of ZrO₂ Nanopowder by Sol-Gel Method. *Journal of Nano Research*, 23, 64-70.
- ³¹N. Mirzaei, S. Karimipour, and H. Eshghi, "A review on co-precipitation method and its application in the synthesis of nanomaterials," *Adv. Powder Technol.*, vol. 30, no. 11, pp. 2483–2503, Nov. 2019.
- ³²K. G. Kulkarni, P. V. Kadam, A. M. Kulkarni, and V. V. Ghanwat, "Co-precipitation method for synthesis of nanoparticles: A review," *Mater. Today Proc.*, vol. 26, pp. 343–348, 2020.
- ³³S. S. Suryavanshi, S. S. Patil, S. S. Borade, and S. S. Kadam, "Co-precipitation method for synthesis of nanomaterials," *Int. J. Adv. Res. Eng. Sci. Technol.*, vol. 5, no. 7, pp. 131–134, Jul. 2018.
- ³⁴Kim, J.-H., Lee, J.-H., & Kim, S.-H. (2018). Co-precipitation method for synthesis of nanoparticles. *Materials Today Chemistry*, 7, 170-178.

- ³⁵Li, X., Gao, H., Xu, Z., Huang, X., & Ma, Y. (2018). Co-precipitation synthesis and characterization of Fe₃O₄ nanoparticles. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(13), 10985-10992.
- ³⁶M. Mozaffari, F. Kazemi, and H. R. Shahverdi, "Co-precipitation method: a review of the synthesis of nanoparticles," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 19, no. 6, 2017.
- ³⁷Nasirpour, M., Bahrami, S. H., & Bahrami, A. (2020). Co-precipitation method for the synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles. *Chemical Papers*, 74(10), 3367-3376.
- ³⁸Zhang, X., Xia, M., & Wang, J. (2015). A facile co-precipitation method for the synthesis of magnetic nanoparticles. *Materials Letters*, 151, 67-69.
- ³⁹Thakare, Vaishali. "Progress in Synthesis and Applications of Zirconia," n.d.
- ⁴⁰Maziero Volpato, Claudia Angela, Luis Gustavo D Altoe Garbelotto, Marcio Celso, and Federica Bondioli. "Application of Zirconia in Dentistry: Biological, Mechanical and Optical Considerations." In *Advances in Ceramics - Electric and Magnetic Ceramics, Bioceramics, Ceramics and Environment*, edited by Costas Sikalidis. InTech, 2011. <https://doi.org/10.5772/21630>.
- ⁴¹Seyed Asharaf Ali, S. K. (2014, March). Zirconia: Properties and Application-A review. *Pakistan Oral & Dental Journal*(Vol 34). Retrieved May 5, 2023
- ⁴²Manicone, Paolo Francesco, Pierfrancesco Rossi Iommetti, and Luca Raffaelli. "An Overview of Zirconia Ceramics: Basic Properties and Clinical Applications." *Journal of Dentistry* 35, no. 11 (November 2007): 819–26. <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2007.07.008>.
- ⁴³Rao, S. Prakash, Sushree S. Tripathy, and Ashok M. Raichur. "Dispersion Studies of Sub-Micron Zirconia Using Dolapix CE 64." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 302, no. 1–3 (July 2007): 553–58. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.03.034>.
- ⁴⁴Dey, Surajit, Somendra Nath Roy, Swachchha Majumdar, Sourja Ghosh, and Ganesh C. Sahoo. "Dispersion Study of Zirconia Nano-Powders Using Dolapix CE64 and M65 Dispersant to Develop UF Membrane over Novel Clay-Alumina Based Ceramic Support for Water Treatment." *Transactions of the Indian Ceramic Society* 78, no. 4 (October 2, 2019): 187–94. <https://doi.org/10.1080/0371750X.2019.1671233>.
- ⁴⁵Sarraf, Hamid, Zhenghua Qian, Ludmila Škarpová, Bin Wang, Reinhard Herbig, Martin Maryška, Lidmila Bartovska, Jiří Havrda, and Bahman Anvari. "Direct Probing of Dispersion Quality of ZrO₂ Nanoparticles Coated by Polyelectrolyte at Different Concentrated Suspensions." *Nanoscale Research Letters* 10, no. 1 (December 2015): 456. <https://doi.org/10.1186/s11671-015-1157-z>.

⁴⁶Chen, Mao, Mingjiang Zhong, and Jeremiah A. Johnson. “Light-Controlled Radical Polymerization: Mechanisms, Methods, and Applications.” *Chemical Reviews* 116, no. 17 (September 14, 2016): 10167–211.

<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00671>.

⁴⁷Curk, Tine, Jure Dobnikar, and Daan Frenkel. “Rational Design of Molecularly Imprinted Polymers.” *Soft Matter* 12, no. 1 (2016): 35–44.

<https://doi.org/10.1039/C5SM02144H>.

⁴⁸Lazzari, Stefano, David Pfister, Vincent Diederich, Anita Kern, and Giuseppe Storti. “Modeling of Acrylamide/ *N*, *N*'-Methylenebisacrylamide Solution Copolymerization.” *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53, no. 22 (June 4, 2014): 9035–48. <https://doi.org/10.1021/ie403544d>.

⁴⁹Heuer-Jungemann, Amelie, Neus Feliu, Ioanna Bakaimi, Majd Hamaly, Alaaldin Alkilany, Indranath Chakraborty, Atif Masood, et al. “The Role of Ligands in the Chemical Synthesis and Applications of Inorganic Nanoparticles.” *Chemical Reviews* 119, no. 8 (April 24, 2019): 4819–80. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00733>.

⁵⁰https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/N_N_Methylenebisacrylamide#section=ChemIDplus

⁵¹<https://www.sciencedirect.com/topics/neuroscience/hydroxypropylmethylcellulose>

⁵²Stevens, L. R., K. J. Gilmore, G. G. Wallace, and M. in het Panhuis. “Tissue Engineering with Gellan Gum.” *Biomaterials Science* 4, no. 9 (2016): 1276–90.

<https://doi.org/10.1039/C6BM00322B>.

⁵³Osmalek, Tomasz, Anna Froelich, and Sylwia Tasarek. “Application of Gellan Gum in Pharmacy and Medicine.” *International Journal of Pharmaceutics* 466, no. 1–2 (May 2014): 328–40. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2014.03.038>.

⁵⁴Shahrubudin, N., T.C. Lee, and R. Ramlan. “An Overview on 3D Printing Technology: Technological, Materials, and Applications.” *Procedia Manufacturing* 35 (2019): 1286–96. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2019.06.089>.

⁵⁵Ngo, Tuan D., Alireza Kashani, Gabriele Imbalzano, Kate T.Q. Nguyen, and David Hui. “Additive Manufacturing (3D Printing): A Review of Materials, Methods, Applications and Challenges.” *Composites Part B: Engineering* 143 (June 2018): 172–96. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.02.012>.

⁵⁶Bozkurt, Yahya, and Elif Karayel. “3D Printing Technology; Methods, Biomedical Applications, Future Opportunities and Trends.” *Journal of Materials Research and Technology* 14 (September 2021): 1430–50.

<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.07.050>.

⁵⁷Mostafaei, Amir, Amy M. Elliott, John E. Barnes, Fangzhou Li, Wenda Tan, Corson L. Cramer, Peeyush Nandwana, and Markus Chmielus. “Binder Jet 3D Printing—

Process Parameters, Materials, Properties, Modeling, and Challenges.” *Progress in Materials Science* 119 (June 2021): 100707.

<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100707>.

⁵⁸Ahn, Dong-Gyu. “Directed Energy Deposition (DED) Process: State of the Art.” *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology* 8, no. 2 (March 2021): 703–42. <https://doi.org/10.1007/s40684-020-00302-7>.

⁵⁹Singh, Riya, Akash Gupta, Ojestez Tripathi, Sashank Srivastava, Bharat Singh, Ankita Awasthi, S.K. Rajput, Pankaj Sonia, Piyush Singhal, and Kuldeep K. Saxena. “Powder Bed Fusion Process in Additive Manufacturing: An Overview.” *Materials Today: Proceedings* 26 (2020): 3058–70. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.02.635>.

⁶⁰Lee, Jian-Yuan, Jia An, and Chee Kai Chua. “Fundamentals and Applications of 3D Printing for Novel Materials.” *Applied Materials Today* 7 (June 2017): 120–33. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2017.02.004>.

⁶¹Pagac, Marek, Jiri Hajnys, Quoc-Phu Ma, Lukas Jancar, Jan Jansa, Petr Stefek, and Jakub Mesicek. “A Review of Vat Photopolymerization Technology: Materials, Applications, Challenges, and Future Trends of 3D Printing.” *Polymers* 13, no. 4 (February 17, 2021): 598. <https://doi.org/10.3390/polym13040598>.

⁶²Chaunier, Laurent, Sofiane Guessasma, Sofiane Belhabib, Guy Della Valle, Denis Lourdin, and Eric Leroy. “Material Extrusion of Plant Biopolymers: Opportunities & Challenges for 3D Printing.” *Additive Manufacturing* 21 (May 2018): 220–33. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.03.016>.

⁶³Elkaseer, Ahmed, Karin J. Chen, Jan C. Janhsen, Oliver Refle, Veit Hagenmeyer, and Steffen G. Scholz. “Material Jetting for Advanced Applications: A State-of-the-Art Review, Gaps and Future Directions.” *Additive Manufacturing* 60 (December 2022): 103270. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2022.103270>.

⁶⁴Chen, Zhangwei, Ziyong Li, Junjie Li, Chengbo Liu, Changshi Lao, Yuelong Fu, Changyong Liu, Yang Li, Pei Wang, and Yi He. “3D Printing of Ceramics: A Review.” *Journal of the European Ceramic Society* 39, no. 4 (April 2019): 661–87. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.11.013>.

⁶⁵Manapat, Jill Z., Qiyi Chen, Piaoran Ye, and Rigoberto C. Advincula. “3D Printing of Polymer Nanocomposites via Stereolithography.” *Macromolecular Materials and Engineering* 302, no. 9 (September 2017): 1600553. <https://doi.org/10.1002/mame.201600553>.

⁶⁶Mukhtarkhanov, Muslim, Asma Perveen, and Didier Talamona. “Application of Stereolithography Based 3D Printing Technology in Investment Casting.” *Micromachines* 11, no. 10 (October 19, 2020): 946. <https://doi.org/10.3390/mi11100946>.

- ⁶⁷Zhang, Jiumeng, Qipeng Hu, Shuai Wang, Jie Tao, and Maling Gou. “Digital Light Processing Based Three-Dimensional Printing for Medical Applications.” *International Journal of Bioprinting* 6, no. 1 (January 1, 1970): 242. <https://doi.org/10.18063/ijb.v6i1.242>.
- ⁶⁸Li, Yang, Qijiang Mao, Jun Yin, Yifang Wang, Jianzhong Fu, and Yong Huang. “Theoretical Prediction and Experimental Validation of the Digital Light Processing (DLP) Working Curve for Photocurable Materials.” *Additive Manufacturing* 37 (January 2021): 101716. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101716>.
- ⁶⁹Zhou, Xiaoqin, Yihong Hou, and Jieqiong Lin. “A Review on the Processing Accuracy of Two-Photon Polymerization.” *AIP Advances* 5, no. 3 (March 1, 2015): 030701. <https://doi.org/10.1063/1.4916886>.
- ⁷⁰LaFratta, Christopher, and Tommaso Baldacchini. “Two-Photon Polymerization Metrology: Characterization Methods of Mechanisms and Microstructures.” *Micromachines* 8, no. 4 (March 27, 2017): 101. <https://doi.org/10.3390/mi8040101>.
- ⁷¹Lee, Kwang-Sup, Dong-Yol Yang, Sang Hu Park, and Ran Hee Kim. “Recent Developments in the Use of Two-Photon Polymerization in Precise 2D and 3D Microfabrications.” *Polymers for Advanced Technologies* 17, no. 2 (February 2006): 72–82. <https://doi.org/10.1002/pat.664>.
- ⁷²Cummins, Gerard, and Marc P.Y. Desmulliez. “Inkjet Printing of Conductive Materials: A Review.” *Circuit World* 38, no. 4 (November 16, 2012): 193–213. <https://doi.org/10.1108/03056121211280413>.
- ⁷³Shah, Muhammad Ali, Duck-Gyu Lee, Bo-Yeon Lee, and Shin Hur. “Classifications and Applications of Inkjet Printing Technology: A Review.” *IEEE Access* 9 (2021): 140079–102. <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2021.3119219>.
- ⁷⁴Shahzad, Aamir, and Ismail Lazoglu. “Direct Ink Writing (DIW) of Structural and Functional Ceramics: Recent Achievements and Future Challenges.” *Composites Part B: Engineering* 225 (November 2021): 109249. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.109249>.
- ⁷⁵Saadi, M. A. S. R., Alianna Maguire, Neethu T. Pottackal, Md Shajedul Hoque Thakur, Maruf Md. Ikram, A. John Hart, Pulickel M. Ajayan, and Muhammad M. Rahman. “Direct Ink Writing: A 3D Printing Technology for Diverse Materials.” *Advanced Materials* 34, no. 28 (July 2022): 2108855. <https://doi.org/10.1002/adma.202108855>.
- ⁷⁶Ali, Asif, Yi Wai Chiang, and Rafael M. Santos. “X-Ray Diffraction Techniques for Mineral Characterization: A Review for Engineers of the Fundamentals, Applications, and Research Directions.” *Minerals* 12, no. 2 (February 6, 2022): 205. <https://doi.org/10.3390/min12020205>.

⁷⁷Widjonarko, Nicodemus. “Introduction to Advanced X-Ray Diffraction Techniques for Polymeric Thin Films.” *Coatings* 6, no. 4 (November 1, 2016): 54. <https://doi.org/10.3390/coatings6040054>.

⁷⁸Stan, Camelia, Christine Beavers, Martin Kunz, and Nobumichi Tamura. “X-Ray Diffraction under Extreme Conditions at the Advanced Light Source.” *Quantum Beam Science* 2, no. 1 (January 23, 2018): 4. <https://doi.org/10.3390/qubs2010004>.

⁷⁹Inkson, B.J. “Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM) for Materials Characterization.” In *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, 17–43. Elsevier, 2016. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100040-3.00002-X>.

⁸⁰Winey, Mark, Janet B. Meehl, Eileen T. O’Toole, and Thomas H. Giddings. “Conventional Transmission Electron Microscopy.” Edited by David G. Drubin. *Molecular Biology of the Cell* 25, no. 3 (February 2014): 319–23. <https://doi.org/10.1091/mbc.e12-12-0863>.

⁸¹Sierra, Cristian Fabian Escalante. “Fundamentals of Transmission Electron Microscopy, the Technique with the Best Resolution in the World,” n.d.

⁸²Ural, Nazile. “The Significance of Scanning Electron Microscopy (SEM) Analysis on the Microstructure of Improved Clay: An Overview.” *Open Geosciences* 13, no. 1 (February 19, 2021): 197–218. <https://doi.org/10.1515/geo-2020-0145>.

⁸³Cazaux, J. “Recent Developments and New Strategies in Scanning Electron Microscopy*.” *Journal of Microscopy* 217, no. 1 (January 2005): 16–35. <https://doi.org/10.1111/j.0022-2720.2005.01414.x>.

⁸⁴R. Zainab, “Standard Test Methods for apparent porosity, water absorption, apparent specific gravity and bulk density of burned refractory brick shapes by boiling water”: ASTM:C20-00,» 2019

⁸⁵Bassoli, Elena, and Lucia Denti. “Assay of Secondary Anisotropy in Additively Manufactured Alloys for Dental Applications.” *Materials* 11, no. 10 (September 26, 2018): 1831. <https://doi.org/10.3390/ma11101831>.

