



**ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΠΡΟΗΓΜΕΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ»
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΕΜΜΑΝΟΥΗΛΙΔΟΥ ΣΕΒΑΣΤΗ, ΑΜ 115**

**ΤΙΤΛΟΣ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ
ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΚΡΑΜΑΤΟΣ Co-Cr-Mo ΠΟΥ
ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΤΗΚΕ ΜΕ ΤΗΝ ΤΕΧΝΙΚΗ SOFT MILLING**

ΙΩΑΝΝΙΝΑ, 2023

Εσώφυλλο:

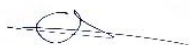
Η παρούσα Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία εκπονήθηκε στο πλαίσιο των σπουδών για την απόκτηση του Διπλώματος Μεταπτυχιακών Σπουδών που απονέμει το Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Εγκρίθηκε την 13/02/2023 από την εξεταστική επιτροπή:

1. Αγγελική Λεκάτου, Καθηγήτρια του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, **Επιβλέπουσα**
2. Συμεών Αγαθόπουλος, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.
3. Μιχαήλ Καρακασίδης, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

ΥΠΕΥΘΥΝΗ ΔΗΛΩΣΗ

"Δηλώνω υπεύθυνα ότι η παρούσα διατριβή εκπονήθηκε κάτω από τους διεθνείς ηθικούς και ακαδημαϊκούς κανόνες δεοντολογίας και προστασίας της πνευματικής ιδιοκτησίας. Σύμφωνα με τους κανόνες αυτούς, δεν έχω προβεί σε ιδιοποίηση ξένου επιστημονικού έργου και έχω πλήρως αναφέρει τις πηγές που χρησιμοποίησα στην εργασία αυτή."



Πρόλογος

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή με τίτλο «ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΚΡΑΜΑΤΟΣ Co-Cr-Mo ΠΟΥ ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΤΗΚΕ ΜΕ ΤΗΝ ΤΕΧΝΙΚΗ SOFT MILLING» εκπονήθηκε προς απόκτηση του μεταπτυχιακού διπλώματος από το Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, κατά τη διάρκεια του ακαδημαϊκού έτους 2021-2022. Η διατριβή εκπονήθηκε υπό την επίβλεψη της Καθηγήτριας του Τμήματος Αγγελική Γ. Λεκάτου.

Στην παρούσα διατριβή διεξήχθη η ανάλυση οδοντιατρικού κράματος κοβαλτίου-χρωμίου-μολυβδαινίου ως προς τις μηχανικές του ιδιότητες και την αντίστασή του στη διάβρωση πριν και μετά την επίδραση θερμικής κατεργασίας. Η μελέτη πραγματοποιήθηκε με τις ακόλουθες πειραματικές μεθόδους διερεύνησης υλικών : α) Περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD), β) Πειράματα Διάβρωσης (με Κυκλικές Ποτενσιοδυναμικές Πολώσεις) γ) Μετρήσεις Διείδυσης σε μικρο και νανο κλίμακα, δ) Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM-EDX) και ε) Οπτική Μικροσκοπία (προ και μετά χημικής προσβολής). Κύριος στόχος της διατριβής λοιπόν, ήταν η διερεύνηση της καταλληλότητας της νέας τεχνικής CAD-CAM/ soft milling καθώς και των κύκλων θερμικών κατεργασιών, για εφαρμογή στην προσθετική οδοντιατρική.

Το 1^ο Κεφάλαιο είναι εισαγωγικό στις έννοιες της οδοντιατρικής και παρατίθενται πληροφορίες σχετικά με την ανατομία του στόματος.

Στο 2^ο Κεφάλαιο παρατίθενται πληροφορίες για τα οδοντιατρικά μέταλλα και τα κράματά τους.

Στο 3^ο Κεφάλαιο αναφέρονται οι τεχνικές παρασκευής των οδοντιατρικών κραμάτων.

Στο 4^ο Κεφάλαιο περιλαμβάνεται η ηλεκτροχημική θεώρηση της διάβρωσης.

Στο 5^ο Κεφάλαιο αναλύονται οι τύποι της διάβρωσης.

Στο 6^ο Κεφάλαιο παρουσιάζονται αποτελέσματα διαφόρων ερευνών για το κράμα κοβαλτίου-χρωμίου κατασκευασμένα με διαφορετικές τεχνικές.

Στο 7^ο Κεφάλαιο παρουσιάζεται η μεταλλογραφική προετοιμασία των δοκιμίων και οι βασικές αρχές της κάθε πειραματικής μεθόδου.

Στο 8^ο Κεφάλαιο παρατίθενται οι πειραματικές παράμετροι των ηλεκτροχημικών πειραμάτων.

Στο 9^ο Κεφάλαιο παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα.

Στο 10^ο Κεφάλαιο εξάγονται τα συνολικά συμπεράσματα από τη μελέτη των πειραματικών αποτελεσμάτων.

Ευχαριστίες

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Εφαρμοσμένης Μεταλλουργίας του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Ολοκληρώνοντας την μεταπτυχιακή μου διατριβή θα ήθελα να ευχαριστήσω την επιβλέπουσά μου, Καθηγήτρια του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών Αγγελική Γ. Λεκάτου, για την ανάθεση του θέματος, τη συνεργασία, την καθοδήγησή της αλλά και για τη συνεχή υποστήριξή της κατά τη διάρκεια της εργασίας.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή του Τμήματος Συμμεών Αγαθόπουλο και τον Καθηγητή του Τμήματος Μιχαήλ Καρακασίδη για τη συμμετοχή τους στη τριμελή εξεταστική επιτροπή καθώς και για το χρόνο που αφιέρωσαν για να αξιολογήσουν αυτή τη διατριβή.

Πολύ σημαντική επίσης, ήταν η συμβολή των μελών του Εργαστηρίου Εφαρμοσμένης Μεταλλουργίας, του Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Αλέξανδρου Καραντζαλη, του Μεταλλειολόγου Μεταλλουργού κ. Σπυρίδωνα Κλεφτάκη και του Μεταλλειολόγου Μεταλλουργού κ. Εμμανουήλ Γεωργάτη. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους φοιτητές του εργαστηρίου Εφαρμοσμένης Μεταλλουργίας για την άψογη συνεργασία που υπήρξε κατά τη διάρκεια της διατριβής.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Κωνσταντίνο Δημητριάδη για την βοήθειά του στο κομμάτι παροχής των δοκιμίων καθώς ο ίδιος παρείχε τα δοκίμια για την περάτωση αυτής της μεταπτυχιακής διατριβής.

Περίληψη

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν να μελετηθεί και να αξιολογηθεί η επίδραση των επαναλαμβανόμενων κύκλων θερμικών κατεργασιών, όπως εφαρμόζονται στην πράξη στην οδοντιατρική για την κατασκευή μέταλλο-κεραμικών αποκαταστάσεων, στη μικροδομή, στις μηχανικές ιδιότητες και στην αντίσταση στη διάβρωση. Τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν είναι οδοντιατρικά κράματα $\text{Co}_{28}\text{Cr}_{5}\text{Mo}$ κατασκευασμένα με τη βοήθεια της τεχνολογίας CAD με την τεχνική Soft Milling και έχουν χωριστεί σε δύο κατηγορίες: α) δοκίμια που δεν έχουν υποστεί καμία θερμική επεξεργασία “(As Fabricated, AF)” και β) δοκίμια που έχουν υποστεί πέντε κύκλους θερμικής κατεργασίας “(Heat Treated, HT)”. Όλα τα δοκίμια υποβλήθηκαν σε περίθλαση ακτίνων X (X-ray diffraction), σε ανάλυση μικροδομής με τη χρήση SEM και οπτικής μικροσκοπίας, σε δοκιμές αντίστασης στη διάβρωση με μετρήσεις ποτενσιοδυναμικής κυκλικής πόλωσης σε προσομοιωμένα υγρά σώματος (Simulated Body Fluid, SBF), στους $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ με $\text{pH } 7.4 \pm 0.1$ αλλά και σε μετρήσεις σκληρότητας. Επιπλέον, έγινε αξιολόγηση της προκύπτουσας δομής μετά το πέρας των πειραμάτων διάβρωσης προκειμένου να διαπιστωθεί εάν υπάρχει επίδραση των θερμικών κατεργασιών στις παραπάνω ιδιότητες. Προέκυψε λοιπόν ότι, το κοβάλτιο εμφανίζεται με δύο αλλοτροπικές φάσεις, την $\gamma\text{-Co}$ (fcc) που είναι σταθερή σε υψηλές θερμοκρασίες και την $\epsilon\text{-Co}$ (hcp) που είναι σταθερή σε χαμηλές θερμοκρασίες και φαίνεται πως σχηματίστηκε κατά την παρασκευή των δοκιμίων με την τεχνική soft milling. Επιπλέον, τόσο τα δοκίμια AF όσο και τα δοκίμια HT έχουν στην επιφάνειά τους μαύρα στίγματα που στη συνέχεια αποδείχθηκε πως ήταν οξειδία του πυριτίου που προέκυψαν εξαιτίας της διάχυσης του πυριτίου και του οξυγόνου στους πόρους. Επιπροσθέτως, παρατηρήθηκε αύξηση της συγκέντρωσης του μολυβδαινίου και του χρωμίου κατά μήκος των ορίων των κόκκων στα AF και HT. Η μοναδική διαφορά στην μικροδομή των δύο κατηγοριών είναι η ελαφρά αύξηση του μεγέθους των κόκκων στα δοκίμια HT λόγω ανόπτησης κατά τη θερμική κατεργασία. Στη συνέχεια, με το πέρας των πειραμάτων κυκλικής πόλωσης παρατηρήθηκε ότι οι καμπύλες κυκλικής πόλωσης προ και μετά θερμικής κατεργασίας εμφανίζουν μεγάλη ομοιότητα όπως και οι τιμές των ηλεκτροχημικών μετρήσεων. Στο κομμάτι των μηχανικών ιδιοτήτων όμως αποδείχθηκε πως η θερμική κατεργασία έπαιξε σημαντικό ρόλο καθώς αύξησε τις τιμές της μικροσκληρότητας, του μέτρου ελαστικότητας, της σκληρότητας στην κλίμακα νανο αλλά και της πραγματικής σκληρότητας.

Λέξεις-Κλειδιά: Διάβρωση, CoCr, Soft Milling.

Abstract

Corrosion behavior of Co-Cr-Mo alloy fabricated by the Soft Milling technique.

Thesis submitted to the Department of Materials Science and Engineering - University of Ioannina, Greece, in February 2023.

For the degree: *Master of Science in Technologies of Advanced Materials*

Supervisor: Angeliki G. Lekatou

The aim of the present work, was to investigate the effect of heat-treatment (HT) cycles, as applied on the dental practice to produce metal-ceramic restorations, on microstructure, mechanical properties and corrosion resistance. The samples that were used were Co₂₈Cr₅Mo dental alloys, fabricated via the advanced digital technique of Soft Milling (with the aid of CAD technology). The prepared samples were equally divided into two groups. The samples in the first group, designated “As Fabricated (AF)”, were the samples with post treatment and the samples in the second group, designated “Heat Treated (HT)”, were subjected to four cycles of heat treatments. The microstructure, the mechanical properties and the corrosion resistance were studied for both groups. Phase determination (by x-ray diffraction) and microstructure analyses (by SEM/EDX and optical microscopy) and corrosion resistance tests (by potentiodynamic polarization measurements in simulated body fluids, SBF at 37°C, pH 7.4±0.1) along with the evaluation of the resultant microstructure after the corrosion tests were conducted on all prepared samples in order to evaluate the effect of the heat treatment on the above properties. It is therefore concluded that cobalt appears with two allotropes, namely γ -Co (fcc) which is stable at high temperatures and ϵ -Co (hcp) which is stable at low temperatures and seems to have been formed during soft milling fabrication technique. Both AF and HT samples have visible black spots onto their surfaces, which later proved to be SiO₂ that were formed from the diffusion of silicon and oxygen into the pores. Also, an increase in the concentration of molybdenum and chromium along the grain boundaries was observed in both AF and HT. The only difference in the microstructure was the slight grain coarsening in the HT samples due to the annealing during heat treatment. At the end of the circular polarization experiments, it was observed that the curves before and after heat treatment were similar as do the electrochemical values. However, in terms of mechanical properties,

it was shown that the heat treatment played an important role as it increased the values of microhardness, indentation hardness, indentation modulus and also true hardness.

Keywords: Corrosion, CoCr, Soft Milling

Περιεχόμενα

ΜΕΡΟΣ Α΄: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ	1
Κεφάλαιο 1 ^ο : Οδοντιατρικές Μεταλλοκεραμικές Προσθετικές Αποκαταστάσεις	2
1.1 Ανατομία Δοντιού.....	2
1.2 Ιστολογία Δοντιού.....	2
1.2.1 Αδαμαντίνη	2
1.2.2 Οδοντίνη	2
1.2.3 Οστεΐνη	3
1.2.4 Πολφός.....	3
1.3 Προσθετική Αποκατάσταση Φυσικού Δοντιού.....	3
1.3.1 Είδη Προσθετικών Μεταλλοκεραμικών Αποκαταστάσεων	3
1.3.1.1 Γέφυρα	3
1.3.1.2 Στεφάνη.....	4
1.3.1.3 Οδοντιατρικά Εμφυτεύματα.....	4
1.3.1.4 Οδοντοστοιχία	4
1.3.1.5 Οδοντιατρικές Όψεις	4
Κεφάλαιο 2 ^ο : Οδοντιατρικά Κράματα Μεταλλοκεραμικής	5
2.1 Μέταλλα και Κράματα στην Οδοντιατρική Αποκατάσταση	5
2.2 Ταξινόμηση Οδοντιατρικών Κραμάτων Μεταλλοκεραμικής	6
2.3 Ιδιότητες Οδοντιατρικών Κραμάτων για Μεταλλοκεραμικές Οδοντιατρικές Προσθετικές Αποκαταστάσεις	7
2.3.1 Φυσικές Ιδιότητες Οδοντιατρικών Κραμάτων.....	7
2.3.2 Μηχανικές Ιδιότητες Οδοντιατρικών Κραμάτων.....	8
2.4 Ιστορική Διαδρομή Σύνθεσης Οδοντιατρικών Κραμάτων για Μεταλλοκεραμική	10
2.5 Σύνθεση Οδοντιατρικών Κραμάτων Κοβαλτίου για Μεταλλοκεραμική.....	11
2.6 Δομή Οδοντιατρικών Κραμάτων Κοβαλτίου για Μεταλλοκεραμική	13
2.6.1 Μαρτενσιτικός Μετασχηματισμός Κοβαλτίου.....	13

Κεφάλαιο 3 ^ο : Τεχνικές Παρασκευής Κραμάτων CoCrMo.....	17
3.1 Συμβατικές Τεχνικές Παρασκευής	17
3.2 Ψηφιακές Τεχνικές Παρασκευής.....	17
3.2.1 Additive Manufacturing (AM).....	19
3.2.2 Subtractive Manufacturing (SM).....	20
3.3 Τεχνική Soft Milling	20
3.4 Θερμικές Κατεργασίες	22
Κεφάλαιο 4 ^ο : Ηλεκτροχημική Θεώρηση της Διάβρωσης	24
4.1 Αντιδράσεις Οξειδοαναγωγής	24
4.2 Ηλεκτροχημικό Κελί.....	24
4.3 Γαλβανικό Κελί	25
4.5 Ηλεκτρόδια Αναφοράς.....	27
4.6 Δυναμικό Ισοροπίας.....	28
4.7 Θερμοδυναμική και Κινητική της Διάβρωσης.....	30
Κεφάλαιο 5 ^ο : Διάβρωση.....	32
5.1 Εισαγωγικά Διάβρωσης	32
5.2 Μορφές Διάβρωσης	34
5.2.1 Γενική ή Ομοιόμορφη Διάβρωση.....	35
5.2.2 Γαλβανική Διάβρωση	35
5.2.3 Τοπική Διάβρωση.....	36
5.2.4 Διάβρωση σε Χαραγές (Crevice Corrosion).....	36
5.2.5 Διάβρωση Οπών (Pitting Corrosion).....	37
Κεφάλαιο 6 ^ο : Βιβλιογραφική έρευνα του κράματος κοβαλτίου-χρωμίου	38
6.1 Συμπεριφορά σε διάβρωση οδοντιατρικών κραμάτων CoCr.....	38
6.2 Μηχανικές ιδιότητες οδοντιατρικών κραμάτων CoCr.....	40
6.3 Θερμικές κατεργασίες οδοντιατρικών κραμάτων CoCr και επίδραση στη συμπεριφορά σε διάβρωση και στις μηχανικές ιδιότητες.....	41

6.4 Soft milling και οδοντιατρικά κράματα CoCr.....	42
6.4.1 Συμπεριφορά σε διάβρωση κραμάτων SM.....	42
6.4.2 Μηχανικές ιδιότητες κραμάτων SM.....	42
6.4.3 Θερμικές κατεργασίες κραμάτων SM.....	43
ΜΕΡΟΣ Β΄: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	45
Κεφάλαιο 7 ^ο : Τεχνικές Μελέτης Μικροδομής και Μηχανικών Ιδιοτήτων CoCrMo .	46
7.1 Διάγραμμα Πειραματικής Διαδικασίας.....	46
7.2 Μεταλλογραφική Προετοιμασία	47
7.3 Οπτική Μικροσκοπία	51
7.4 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία (Electron Microscopy)	52
7.4.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM).....	52
7.5 Περίθλαση Ακτίνων X (XRD).....	57
7.5.1 Περίθλαση Bragg (Bragg Diffraction) και Νόμος Bragg (Bragg's Law) ..	58
7.6 Μηχανικές Ιδιότητες.....	60
Κεφάλαιο 8 ^ο : Υλικά και Μεθοδολογία Ηλεκτροχημικών Μετρήσεων	63
8.1 Γαλβανοστάτης - Ποτενσιοστάτης	63
8.2 Ηλεκτρόδια.....	63
8.2.1 Ηλεκτρόδιο Αναφοράς.....	63
8.2.2 Βοηθητικό Ηλεκτρόδιο	63
8.2.3 Ηλεκτρόδιο Εργασίας.....	64
8.2.4 Ηλεκτρολύτης.....	64
8.3 Διεξαγωγή Ηλεκτροχημικών Μετρήσεων.....	65
8.4 Κυκλικές Ποτενσιοδυναμικές Καμπύλες.....	65
ΜΕΡΟΣ Γ΄: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	69
Κεφάλαιο 9 ^ο : Επίδραση των Θερμικών Κατεργασιών στη Μικροδομή	70
9.1 Αποτελέσματα και Συζήτηση Περίθλασης Ακτίνων X CoCrMo.....	70

9.2 Αποτελέσματα και Συζήτηση Μελέτης Μικροδομής Δοκιμίων CoCrMo.....	71
9.3 Αποτελέσματα και Συζήτηση Μελέτης Μικροδομής Δοκιμίων CoCrMo μετά από Ηλεκτροχημική Προσβολή.....	74
9.4 Αποτελέσματα Ηλεκτροχημικών Μετρήσεων CoCrMo.....	79
9.5 Αποτελέσματα Μελέτης Μικροδομής Δοκιμίων CoCrMo μετά από Κυκλικές Ποτενσιοδυναμικές Πολώσεις.....	83
Κεφάλαιο 10 ^ο : Συμπεράσματα.....	92
Μελλοντική Μελέτη.....	93
Βιβλιογραφία	94

Περιεχόμενα Εικόνων

Εικόνα 2.1: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων κοβαλτίου-χρωμίου.....	14
Εικόνα 3.1: Αφαιρετική μέθοδος κατασκευής δοκιμίων.....	20
Εικόνα 3.2: Οπτικό αποτέλεσμα τριών μεθόδων κατασκευής οδοντιατρικών προσθετικών αποκαταστάσεων.....	21
Εικόνα 4.1: Διαφορά γαλβανικού με ηλεκτρολυτικού κελιού.....	25
Εικόνα 4.2: Γαλβανικό κελί.....	27
Εικόνα 5.1: Γενική/ομοιόμορφη διάβρωση.....	35
Εικόνα 5.2: Γαλβανική διάβρωση κοχλίων και περικοχλίων.....	36
Εικόνα 5.3: Διάβρωση σε χαραγές.....	37
Εικόνα 5.4: Διάβρωση οπών.....	37
Εικόνα 6.1: Καμπύλες ορθής ποτενσιοδυναμικής πόλωσης CoCrMo σε υδατικό διάλυμα PBS, pH 7.4.....	38
Εικόνα 6.2: Καμπύλες ορθής ποτενσιοδυναμικής πόλωσης CoCrMo σε υδατικό διάλυμα 0.9% NaCl, pH 7.4.....	39
Εικόνα 6.3: Καμπύλες ορθής ποτενσιοδυναμικής πόλωσης δοκιμίων CoCr σε υδατικό διάλυμα τεχνητού σάλιου με pH = 7, στους 37 ± 0.5 °C.	40
Εικόνα 7.1: Διάγραμμα πειραματικής διαδικασίας.....	46
Εικόνα 7.2: Θερμικές κατεργασίες του κράματος CoCrMo.....	47
Εικόνα 7.3: Δοκίμιο CoCrMo.....	48
Εικόνα 7.4: Μηχάνημα υγρής κοπής Struers.....	49
Εικόνα 7.5: Μηχάνημα εγκιβωτισμού Struers.....	49
Εικόνα 7.6: Μηχάνημα λείανσης/στίλβωσης Buehler.....	50
Εικόνα 7.7: Οπτικό μικροσκόπιο Leica DM-4000.....	52
Εικόνα 7.8: Διάταξη/Οργανολογία SEM.....	54
Εικόνα 7.9: Σχήμα όγκου αλληλεπίδρασης.....	55
Εικόνα 7.10: Ελαστική και μη ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων.....	55
Εικόνα 7.11: Δευτερογενή ηλεκτρόνια.....	56
Εικόνα 7.12: Οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια.....	57
Εικόνα 7.13: Γωνίες πρόσπτωσης θ	59
Εικόνα 7.14: Μηχάνημα μέτρησης μικροσκληρότητας SHIMADZU.....	60
Εικόνα 7.15: Μηχάνημα μέτρησης σκληρότητας SHIMADZU στην κλίμακα νανο.....	61
Εικόνα 8.1: Διάταξη ηλεκτροχημικού πειράματος.....	64

Εικόνα 8.2: Τυπική καμπύλη πόλωσης κράματος που παθητικοποιείται πλήρως με χαμηλή επιδεκτικότητα σε μορφές διάβρωσης.	67
Εικόνα 8.3: Μεγέθη κυκλικών ποτενσιοδυναμικών πολώσεων.	67
Εικόνα 9.1: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X του κράματος CoCrMo.	70
Εικόνα 9.2: Διάγραμμα Ellingham.	72
Εικόνα 9.3: CoCrMo a) AF και b) HT από οπτικό μικροσκόπιο.	72
Εικόνα 9.4: Μικροδομή του a) AF και b) HT από SEM.	73
Εικόνα 9.5: Κατακρημνίσματα SiO ₂ στο δοκίμιο AF και EDX line scanning.	73
Εικόνα 9.6: Μικροδομή επιφάνειας CoCrMo AF (a,c) και HT (b,d) μετά από ηλεκτροχημική προσβολή σε μεγέθυνση x50 και x100 από οπτικό μικροσκόπιο.	74
Εικόνα 9.7: Μικροδομή επιφάνειας CoCrMo AF (a,c) και HT (b,d) μετά από ηλεκτροχημική προσβολή σε μεγέθυνση x200 και x500 από οπτικό μικροσκόπιο. ..	75
Εικόνα 9.8: Μικροδομή επιφάνειας CoCrMo a) AF και b) HT μετά από ηλεκτροχημική προσβολή από SEM.	76
Εικόνα 9.9: Στοιχειακή ανάλυση του δοκιμίου AF με απεικονιζόμενη την αυξημένη παρουσία Mo και Cr.	77
Εικόνα 9.10: Στοιχειακή ανάλυση του δοκιμίου HT με απεικονιζόμενη την αυξημένη παρουσία Mo και Cr.	78
Εικόνα 9.11: Επεξήγηση καμπυλών ποτενσιοδυναμικής πόλωσης σε υδατικό διάλυμα SBF.	79
Εικόνα 9.12: Σύγκριση ορθών καμπυλών πόλωσης του κράματος CoCrMo AF που παρασκευάστηκε με την τεχνική soft milling πριν τη θερμική κατεργασία σε υδατικό διάλυμα SBF.	81
Εικόνα 9.13: Σύγκριση ορθών καμπυλών πόλωσης του κράματος CoCrMo HT που παρασκευάστηκε με την τεχνική soft milling μετά τη θερμική κατεργασία σε υδατικό διάλυμα SBF.	82
Εικόνα 9.14: Μικροδομή διαβρωμένης επιφάνειας CoCrMo AF (a,c) και HT (b,d). ..	84
Εικόνα 9.15: Μικροδομή διαβρωμένης επιφάνειας CoCrMo AF (e,g) και HT (f,h)..	85
Εικόνα 9.16: Διαβρωμένη επιφάνεια και τομή του AF (a,c) και του HT (b,d) μετά απο κυκλική ποτενσιοδυναμική πόλωση σε υδατικό διάλυμα SBF.	86
Εικόνα 9.17: Στοιχειακή χαρτογράφηση της διαβρωμένης επιφάνειας του κράματος CoCrMo AF μετά από κυκλική ποτενσιοδυναμική πόλωση σε υδατικό διάλυμα SBF.	87

Εικόνα 9.18: Στοιχειακή ανάλυση της διαβρωμένης επιφάνειας του κράματος
CoCrMo HT μετά από κυκλική ποτενσιοδυναμική πόλωση σε υδατικό διάλυμα SBF.
..... 88

Περιεχόμενα Πινάκων

Πίνακας 2.1: Ποσοστά περιεκτικότητας κραμάτων.....	7
Πίνακας 4.1: Ηλεκτροχημική σειρά των μετάλλων.....	28
Πίνακας 7.1: Κύκλοι θερμικών κατεργασιών σύμφωνα με τον κατασκευαστή.....	47
Πίνακας 7.2: Ποσοστιαία σύσταση κράματος.....	48
Πίνακας 7.3: Περιπτώσεις ύπαρξης περίθλασης.....	59
Πίνακας 7.4: Πειραματικές παράμετροι μικροσκληρότητας.....	61
Πίνακας 7.5: Πειραματικές παράμετροι σκληρότητας στην κλίμακα νανο.....	62
Πίνακας 9.1: Αποτελέσματα τιμών ηλεκτροχημικών μετρήσεων των δοκιμίων AF και HT.....	83
Πίνακας 9.2: Αποτελέσματα τιμών μετρήσεων σκληρότητας στις κλίμακες μικρο και νανο.....	90

ΜΕΡΟΣ Α΄: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

Κεφάλαιο 1^ο: Οδοντιατρικές Μεταλλοκεραμικές Προσθετικές Αποκαταστάσεις

1.1 Ανατομία Δοντιού

Η στοματική κοιλότητα αποτελεί το αρχικό τμήμα του πεπτικού συστήματος και σε αυτήν βρίσκονται τα δόντια. Τα ανθρώπινα δόντια είναι κατασκευασμένα με τέτοιο τρόπο έτσι ώστε να εξυπηρετούν τρεις σημαντικές λειτουργίες στο ανθρώπινο σώμα, τη μάσηση, τη λεκτική επικοινωνία αλλά και την κατάποση. Είναι σκληρά όργανα του ανθρώπινου σώματος που βρίσκονται μέσα στη στοματική κοιλότητα των οποίων ένα μέρος είναι γομφωμένο μέσα στις φατνιακές αποφύσεις των γνάθων και ένα μέρος εξέχει από αυτές με αποτέλεσμα να εμφανίζονται γυμνά μέσα στη στοματική κοιλότητα. Όταν το στόμα είναι κλειστό χωρίζουν την στοματική κοιλότητα σε δύο περιοχές, την κυρίως στοματική κοιλότητα και το προστόμιο. Τα δόντια βρίσκονται το ένα δίπλα στο άλλο σχηματίζοντας τους οδοντικούς φραγμούς της άνω και την κάτω γνάθου. Από ανατομικής απόψεως το κάθε δόντι διακρίνεται στα εξής : τη μύλη, τη ρίζα, τον αυχένα που οριοθετεί τα δύο προηγούμενα, την πολφική κοιλότητα και την επιφάνεια των δοντιών. ¹

1.2 Ιστολογία Δοντιού

Κάθε δόντι εξεταζόμενο ιστολογικά, αποτελείται από τέσσερις ουσίες, την αδαμαντίνη, την οδοντίνη, την οστεΐνη και τον πολφό.

1.2.1 Αδαμαντίνη: Είναι ο σκληρότερος ιστός σε όλο το ανθρώπινο σώμα, δεν έχει ελαστικότητα και μπορεί εύκολα να σπάσει ειδικά όταν από κάτω δεν υπάρχει οδοντίνη. Σκοπός της αδαμαντίνης είναι να αυξάνει τη σκληρότητα και την αντοχή των δοντιών κατά τη μάσηση. Αποτελείται κυρίως από ανόργανες ουσίες (96-98%) το μεγαλύτερο μέρος των οποίων είναι φωσφορικό ασβέστιο με μορφή υδροξυαπατίτη. Είναι ουσία διαφανής και όσο καλύτερη είναι η ενασβεστίωση τόσο πιο διαφανής είναι. Ανάλογα με το πάχος και τη διαφάνειά της, παίρνει το χρώμα της οδοντίνης και εμφανίζεται λευκοκίτρινη, φαιόλευκη ή υποκίτρινη. ¹

1.2.2 Οδοντίνη: Είναι ενασβεστιωμένος συνδετικός ιστός ο οποίος δεν έχει αγγεία και κύτταρα και αποτελεί τον κύριο όγκο του δοντιού. Καθορίζει το σχήμα και το μέγεθος του δοντιού καθώς επίσης περικλείει και προστατεύει τον πολφό. Είναι λίγο

σκληρότερη από τα οστά αλλά πολύ μαλακότερη από την αδαμαντίνη και αποτελείται από 30% περίπου οργανικές ουσίες και νερό και από 70% από ανόργανες ουσίες όπως ο απατίτης. Έχει ελαστικότητα, είναι ημιδιαφανής και έχει υποκίτρινο χρώμα. Η έξω επιφάνεια της οδοντίνης στην μύλη καλύπτεται από αδαμαντίνη και στην ρίζα καλύπτεται από οστεΐνη.¹

1.2.3 Οστεΐνη: Είναι ενασβεστωμένος συνδετικός ιστός και είναι μαλακότερη από την οδοντίνη. Έχει χρώμα υποκίτρινο και χρησιμεύει κυρίως στη στήριξη του δοντιού μέσα στο φατνίο.

1.2.4 Πολφός: Είναι και αυτός συνδετικός ιστός ο οποίος γεμίζει την πολφική κοιλότητα του δοντιού και αποτελείται από διάφορα κύτταρα, νεύρα και αιμοφόρα αγγεία μέσα από τα οποία κυκλοφορεί το αίμα και έτσι διατηρείται ζωντανός και υγιής.²

1.3 Προσθετική Αποκατάσταση Φυσικού Δοντιού

Είναι ο τομέας της οδοντιατρικής που ασχολείται με την αποκατάσταση του στοματογναθικού συστήματος του ασθενή. Η προσθετική οδοντιατρική αποκαθιστά την ορθή λειτουργία της μάσησης, της φώνησης, της ομαλής πορείας των κροταφογναθικών αρθρώσεων και των μυών καθώς και την αισθητική εμφάνιση του χαμόγελου και ολοκλήρου του προσώπου. Αυτό συμβαίνει όταν έχουν χαθεί ένα ή περισσότερα δόντια σε μια ή περισσότερες περιοχές του στόματος. Τα σύγχρονα υλικά της προσθετικής αποδίδουν στο μέγιστο την αισθητική και τη λειτουργικότητα του οδοντικού φραγμού και του στοματογναθικού συστήματος.

1.3.1 Είδη Προσθετικών Μεταλλοκεραμικών Αποκαταστάσεων

1.3.1.1 Γέφυρα

Η γέφυρα είναι μία σταθερή αντικατάσταση ενός ή και περισσότερων δοντιών που λείπουν. Κατασκευάζεται αποτυπώνοντας τα τριγύρω δόντια τα οποία τελικά θα τη στηρίζουν. Η γέφυρα δημιουργείται συνήθως από πολύτιμα μέταλλα και πορσελάνη και μένει σταθερά στο στόμα σε αντίθεση με τις οδοντοστοιχίες που μπορούν να αφαιρεθούν.³

1.3.1.2 Στεφάνη

Οι μεταλλοκεραμικές στεφάνες είναι η πιο συνηθισμένη μέθοδος κατασκευής αποκαταστάσεων πλήρους κάλυψης. Η στεφάνη είναι ένα είδος καπακιού που καλύπτει πλήρως ένα δόντι και φτιάχνεται είτε από μέταλλο είτε από συνδυασμό μετάλλου με πορσελάνη και στερεώνεται και αυτή μόνιμα στο στόμα. Η στεφάνη τοποθετείται εκεί όπου ένα δόντι μπορεί να έχει σπάσει, να έχει χαλάσει ή απλά για να βελτιώσει την αισθητική του. Μία στεφάνη για να μπορέσει να τοποθετηθεί πρέπει το αρχικό δόντι να τρυπηθεί και να μείνει ένα πολύ μικρό του τμήμα στο οποίο θα στερεωθεί. Η συμβατική τεχνική κατασκευής της είναι η μέθοδος χαμένου κεριού (lost-wax) αλλά και η χρήση διαφόρων κραμάτων για χύτευση.³

1.3.1.3 Οδοντιατρικά Εμφυτεύματα

Τα εμφυτεύματα είναι μία εναλλακτική επιλογή πέρα από την οδοντοστοιχία. Πολλές φορές μπορεί να είναι και η μόνη επιλογή όταν η απώλεια του δοντιού έχει προκαλέσει συρρίκνωση του στόματος και των ούλων με αποτέλεσμα να μην μπορούν να υποστηρίξουν την οδοντοστοιχία. Τα εμφυτεύματα μπορούν να αντικαταστήσουν ακόμα και ένα μόνο δόντι και για να τοποθετηθούν χρησιμοποιούνται βίδες τιτανίου που τρυπάνε το οστό της γνάθου για να στηρίξουν μία στεφάνη, μία γέφυρα ή και μία οδοντοστοιχία.⁴

1.3.1.4 Οδοντοστοιχία

Η οδοντοστοιχία τοποθετείται για να αντικαταστήσει τα φυσικά δόντια σε περιπτώσεις απώλειας καθώς είναι δύσκολο το μάσημα των τροφών και προκαλείται χαλάρωση των μυών του προσώπου. Κατασκευάζεται από καλούπια με βάση τα ούλα του κάθε ανθρώπου και συνήθως τα υλικά που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή της είναι κάποιο μέταλλο ή πλαστικό. Επίσης, δεν είναι μόνιμα στο στόμα αλλά μπορεί να αφαιρεθεί ώστε να καθαριστεί με διάλυμα καθαρισμού, αν και υπάρχουν οδοντοστοιχίες που βουρτσίζονται ταυτόχρονα με τα δόντια.⁴

1.3.1.5 Οδοντιατρικές Όψεις

Οι όψεις είναι πρακτικά προσόψεις που καλύπτουν συνήθως ένα δόντι με δυσχρωμία και όχι χαλασμένο. Για να τοποθετηθεί μία όψη, το μπροστινό μέρος του δοντιού τροχίζεται, λαμβάνεται ένα αποτύπωμα και στο τέλος τοποθετείται ένα λεπτό στρώμα πορσελάνης.⁴

Κεφάλαιο 2^ο: Οδοντιατρικά Κράματα Μεταλλοκεραμικής

Τα μέταλλα και τα κράματά τους χρησιμοποιούνται σχεδόν σε όλες τις κατεργασίες στην πρακτική οδοντιατρική όπως είναι οι γέφυρες, οι στεφάνες και τα εμφυτεύματα. Έχουν οπτικές, φυσικές, χημικές, θερμικές αλλά και ηλεκτρικές ιδιότητες που ξεχωρίζουν ανάμεσα σε όλα τα υλικά και είναι κατάλληλη επιλογή για πολλές οδοντιατρικές εφαρμογές. Τα μέταλλα είναι όλκιμα και ευκατέργαστα για αυτό και επιδεικνύουν ελαστική και πλαστική συμπεριφορά, έχουν καλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα, υψηλή πυκνότητα και σκληρότητα, ενώ μπορούν να γυαλιστούν σε σημείο όπου η επιφάνειά τους να είναι σαν καθρέφτης. Οι τρόποι κατασκευής τους ποικίλλουν και μπορεί να είναι χυτά ή κατεργασμένα μέσω μηχανημάτων.⁵

2.1 Μέταλλα και Κράματα στην Οδοντιατρική Αποκατάσταση

Τα μέταλλα είναι μια μεγάλη κατηγορία χημικών στοιχείων που εμφανίζουν ορισμένες κοινές ιδιότητες. Σε στερεή κατάσταση έχουν μεταλλική λάμψη και διαθέτουν χαρακτηριστική κρυσταλλική δομή. Η επιλογή για την χρήση των μετάλλων και των κραμάτων τους οφείλεται σε αυτά τα χαρακτηριστικά και τις ιδιότητές τους, που είναι ωφέλιμες για τις κατεργασίες που πραγματοποιεί ο άνθρωπος. Τα κυριότερα χαρακτηριστικά των μετάλλων είναι τα εξής:

- Η μεγάλη μηχανική αντοχή σε πολλά είδη καταπόνησης όπως ο εφελκυσμός, η θλίψη, η κάμψη και η στρέψη.
- Η ελαστικότητα, που τους επιτρέπει να μην υφίστανται μόνιμες παραμορφώσεις.
- Η ολκιμότητα, που τους επιτρέπει να επιδέχονται διάφορους τρόπους μορφοποίησης υπό πίεση και να εμφανίζουν σχετικά μεγάλες παραμορφώσεις πριν την θραύση τους.
- Η ελατότητα, που τους επιτρέπει να μετατρέπονται με έλαση ή σφυρηλάτηση σε ελάσματα και πολύ λεπτά φύλλα.
- Η ικανότητά τους να είναι εύτηκτα και να λιώνουν κάτω από τη δράση υψηλών θερμοκρασιών και να επανέρχονται πάλι στη στερεά τους κατάσταση μετά την πτώση της θερμοκρασίας, χωρίς μεταβολή των χαρακτηριστικών τους. Πολλά μέταλλα όμως παρουσιάζουν αλλοτροπία, αποκτούν δηλαδή διαφορετική κρυσταλλική δομή με τη μεταβολή της θερμοκρασίας.

- Η ικανότητά να αυξάνουν την επιφανειακή τους σκληρότητα και αντοχή εάν θερμανθούν και μετά ψυχθούν απότομα.

Κράμα ονομάζεται κάθε μεταλλικό σώμα που προέρχεται από την ανάμειξη δύο ή περισσότερων χημικών στοιχείων, από τα οποία το ένα τουλάχιστον είναι μέταλλο. Ο κύριος λόγος δημιουργίας κραμάτων είναι το γεγονός ότι μπορούν να συνδυάσουν ιδιότητες βασικών υλικών σε ένα νέο υλικό. Τα κράματα αποτελούνται από σώματα, τα οποία εμφανίζουν πολλές διακεκριμένες φάσεις με διαφορετικές ιδιότητες. Τα συστατικά είναι καθαρά μέταλλα και/ή ενώσεις από τις οποίες συντίθεται ένα κράμα. Σε πολλά κράματα για κάποια συγκεκριμένη θερμοκρασία, υπάρχει μία μέγιστη συγκέντρωση των ατόμων της διαλυμένης ουσίας που μπορεί να διαλυθεί στο διαλύτη για να σχηματιστεί στερεό διάλυμα και αυτό ονομάζεται όριο διαλυτότητας. Στην περίπτωση προσθήκης διαλυμένης ουσίας πάνω από το όριο διαλυτότητας, γίνεται σχηματισμός ενός άλλου στερεού διαλύματος ή ένωσης που έχει διαφορετική σύσταση.

6

Στην επόμενη ενότητα παρουσιάζονται οι επιθυμητές ιδιότητες των μετάλλων και των κραμάτων τους στον τομέα της οδοντιατρικής.

2.2 Ταξινόμηση Οδοντιατρικών Κραμάτων Μεταλλοκεραμικής

Η ταξινόμηση των οδοντιατρικών κραμάτων μεταλλοκεραμικής γίνεται με βάση τους παρακάτω παράγοντες:

- Τη σύνθεσή τους.
- Τις φυσικές και μηχανικές ιδιότητές τους.
- Τις κλινικές εφαρμογές τους.

Σύμφωνα όμως με την Αμερικανική Οδοντιατρική Ομοσπονδία, η ταξινόμηση των κραμάτων μεταλλοκεραμικής γίνεται με βάση την σύσταση, χωρίζοντάς τα σε τρεις κατηγορίες. Η πρώτη είναι αυτή των πολύ ευγενών κραμάτων, η δεύτερη αυτή των ευγενών κραμάτων και η τρίτη αυτή των κραμάτων κοινών μετάλλων. Παρακάτω παρουσιάζεται ο Πίνακας 2.1 με αυτές τις κατηγορίες.

Πίνακας 2.1: Ποσοστά περιεκτικότητας κραμάτων. ^{5,7}

Κατηγορία	Απαραίτητο ποσοστό περιεκτικότητας σε ευγενές μέταλλο (%)	Απαραίτητο ποσοστό περιεκτικότητας σε χρυσό (%)	Απαραίτητο ποσοστό περιεκτικότητας σε τιτάριο (%)
Πολύ ευγενές κράμα	≥ 60	≥ 40	
Ευγενές κράμα	≥ 25		
Κράμα κοινών μετάλλων	≥ 25		
Τιτάριο και τα κράματά του			≥ 85

2.3 Ιδιότητες Οδοντιατρικών Κραμάτων για Μεταλλοκεραμικές Οδοντιατρικές Προσθετικές Αποκαταστάσεις

Τα μέταλλα και τα κράματα που χρησιμοποιούνται ως υποκατάστατα για τα ευγενή κράματα στις οδοντιατρικές αποκαταστάσεις πρέπει να διαθέτουν κάποια χαρακτηριστικά. Αρχικά, η χημική σύσταση του κράματος δεν πρέπει να έχει επιβλαβείς και αλλεργικές αντιδράσεις στον ασθενή, ενώ το κράμα θα πρέπει να είναι ανθεκτικό στη διάβρωση και να έχει αντοχή. Επίσης, οι φυσικές και μηχανικές του ιδιότητες πρέπει να ικανοποιούν πλήρως τις προδιαγραφές που έχουν οριστεί και συνεχώς εμπλουτίζονται. ⁵

2.3.1 Φυσικές Ιδιότητες Οδοντιατρικών Κραμάτων

Τα μεταλλικά βιοϋλικά είναι από τα παλαιότερα υλικά που έχουν χρησιμοποιηθεί για μερική ή ακόμα και ολική αποκατάσταση οδοντοστοιχιών. Τα μέταλλα λοιπόν, και γενικότερα τα κράματα χρησιμοποιούνται εκατοντάδες χρόνια στην οδοντιατρική, όμως η κατανόηση των ιδιοτήτων των μετάλλων και των κραμάτων που χρησιμοποιούνται στον τομέα αυτό είναι υψίστης σημασίας. Αυτό συμβαίνει διότι

πρέπει να πληρούν συγκεκριμένες προϋποθέσεις για να μην υπάρχουν αστοχίες και να ανταποκρίνονται στις απαιτήσεις.

Οι ιδιότητες αυτές χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, τις φυσικές και τις μηχανικές. Οι μηχανικές ιδιότητες των υλικών, αποτελούν ένα τμήμα των φυσικών ιδιοτήτων. Οι φυσικές ιδιότητες των υλικών δεν επηρεάζονται από το μέγεθος, το σχήμα και το προσανατολισμό των κρυστάλλων του στερεού αλλά από το είδος των δεσμών και των ατόμων στο υλικό. Οι καθαρά φυσικές ιδιότητες των υλικών περιλαμβάνουν το χρώμα, την πυκνότητα, την ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα, το σημείο τήξης, τη θερμική διαστολή και την ειδική θερμότητα. Αυτές οι ιδιότητες δεν σχετίζονται με την εφαρμογή δύναμης σε ένα σώμα, όπως οι μηχανικές ιδιότητες.

2.3.2 Μηχανικές Ιδιότητες Οδοντιατρικών Κραμάτων

Είναι γεγονός ότι οι οδοντιατρικές προσθέσεις απαιτούν υλικά με υψηλή αντοχή καθώς αυξάνεται η ζήτηση τους εξαιτίας της ανάγκης για μακροχρόνια χρήση. Η διερεύνηση της μηχανικής συμπεριφοράς των οδοντιατρικών προσθέσεων είναι απαραίτητη για να προβλεφθεί η μακροχρόνια επιτυχία τους. Για παράδειγμα, στην στοματική κοιλότητα επικρατούν έντονες διαβρωτικές συνθήκες με αποτέλεσμα τα μεταλλικά εμφυτεύματα να καταστρέφονται πολύ εύκολα. Επιπλέον, τα οδοντιατρικά κράματα υπόκεινται σε δυνάμεις μάσησης και εκτίθενται στο στοματικό περιβάλλον, οπότε θα πρέπει να ικανοποιούν συγκεκριμένα κριτήρια ιδιοτήτων.⁸

Επιπροσθέτως, οι μηχανικές ιδιότητες είναι χρήσιμες κατά τη διαδικασία της κατασκευής και κατά τη λειτουργική χρήση των κραμάτων, τα οποία υπόκεινται σε εφαρμογές δυνάμεων. Οι ιδιότητες που είναι σημαντικές στη σχεδίαση και στη χρήση των υλικών αποκατάστασης είναι κυρίως η σκληρότητα, η αντοχή στον εφελκυσμό, στη θλίψη και στη διάτμηση, το όριο ελαστικότητας και η ποσοστιαία επιμήκυνση.⁹

2.3.2.1 Μέτρο Ελαστικότητας (elastic modulus): Είναι ο λόγος της τάσης προς την παραμόρφωση ενός υλικού, όταν η τάση βρίσκεται κάτω από το όριο αναλογίας και εκφράζει την αντίσταση των υλικών σε ελαστική παραμόρφωση.

2.3.2.2 Όριο Διαρροής (yield strength): Είναι η τάση στην οποία υπάρχει παραμόρφωση χωρίς να αυξάνεται σημαντικά η τάση. Η παραμόρφωση είναι μόνιμη

και είναι μια ιδιότητα που συχνά χρησιμοποιείται για την περιγραφή της τάσης ενός υλικού, όταν πάψει να ισχύει η αναλογία τάσης – παραμόρφωσης και έχει ξεπεραστεί το όριο ελαστικότητας του υλικού.

2.3.2.3 Επιμήκυνση (elongation): Είναι το αποτέλεσμα της παραμόρφωσης ενός υλικού υπό την επίδραση εφελκυστικής τάσης και η τιμή της είναι ένας αριθμός που εκφράζει την εκατοστιαία αύξηση του αρχικού μήκους ενός σώματος.

2.3.2.4 Σκληρότητα (hardness): Είναι η αντίσταση που προβάλλεται από ένα σώμα στη διείδυση άλλου σώματος μέσα σε αυτό και είναι μία πολύ σημαντική ιδιότητα στην οδοντιατρική καθώς η ADA περιλαμβάνει τις δοκιμασίες σκληρότητας σε πολλές προδιαγραφές της.

Συνοπτικά λοιπόν, οι βασικότερες ιδιότητες για τα οδοντιατρικά κράματα μεταλλοκεραμικής είναι οι εξής:

- **Άριστες Μηχανικές Ιδιότητες:** Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, τα οδοντιατρικά κράματα πρέπει να πληρούν κάποιες απαιτήσεις όσον αφορά τις μηχανικές τους ιδιότητες έτσι ώστε να υποστηριχτεί καταλλήλως η οδοντιατρική αποκατάσταση και να μην υπάρξει αστοχία. Πρέπει δηλαδή να διαθέτουν ικανοποιητική μηχανική αντοχή και σκληρότητα.
- **Βιοσυμβατότητα:** Από τις πιο σημαντικές ιδιότητες που πρέπει να έχουν τα οδοντιατρικά κράματα είναι η βιοσυμβατότητα διότι σε αντίθετη περίπτωση ακυρώνεται ο σκοπός τους. Εξαιτίας του γεγονότος ότι προορίζονται για τη στοματική κοιλότητα, τα κράματα αυτά πρέπει να είναι συμβατά με τους ιστούς του ανθρώπινου στόματος και την τριγύρω περιοχή καθώς το στοματικό περιβάλλον είναι ιδιαίτερα επιβαρυντικό λόγω της παρουσίας του σάλιου και των τροφών που καταναλώνονται και μπορούν να προκαλέσουν διάβρωση. Στην περίπτωση αυτή, απελευθερώνονται παραπάνω ιόντα από τα κραματικά στοιχεία με αποτέλεσμα να αυξάνονται οι ανεπιθύμητες αντιδράσεις με τον οργανισμό. Επίσης, κράματα τα οποία έχουν στη χημική τους σύνθεση νικέλιο (Ni) έχει βρεθεί ότι προκαλούν αλλεργικές αντιδράσεις και δεν συνιστάται πλέον η χρήση τους.^{10,11}
- **Αντίσταση στη Διάβρωση:** Απαραίτητη προϋπόθεση για να πραγματοποιηθούν επιτυχημένες κλινικές μελέτες είναι η κατανόηση της αντίστασης των οδοντιατρικών κραμάτων στη διάβρωση. Διάβρωση καλείται

κάθε ηλεκτροχημική ή χημική αλλοίωση στην επιφάνεια των μετάλλων ή των κραμάτων, που οδηγεί σε απώλεια υλικού. Ανάλογα με το βαθμό αλλοίωσης μπορεί να εμφανιστεί είτε ως κηλίδα, είτε ως θάμπωμα και να φτάσει μέχρι και την πλήρη αποσύνθεση. Εκτός από το χρυσό και λίγες άλλες εξαιρέσεις, τα περισσότερα μέταλλα σχηματίζουν ένα λεπτό επιφανειακό στρώμα οξειδίου το οποίο είναι χημικά σταθερό και συνήθως αποτελεί εμπόδιο στην περαιτέρω οξείδωση του μετάλλου. Στο υγρό περιβάλλον της στοματικής κοιλότητας όπου υπάρχουν οι οδοντιατρικές αποκαταστάσεις, η ηλεκτροχημική ή η γαλβανική διάβρωση είναι οι πιο συχνές περιπτώσεις διάβρωσης. Η ηλεκτροχημική διάβρωση λαμβάνει χώρα όταν ένα μέταλλο τοποθετείται σε ένα διάλυμα (ή ηλεκτρολύτη) όπου και πραγματοποιείται η αντίδραση μεταξύ του μετάλλου και του διαλύματος. Αυτός ο τύπος διάβρωσης είναι ιδιαίτερα έντονος σε όξινα περιβάλλοντα και μπορεί να επιταχυνθεί με την παρουσία ιόντων χλωρίου που μπορεί να υπάρχουν στην στοματική κοιλότητα. Εκτεταμένη διάβρωση μπορεί να οδηγήσει σε αυξημένο πορώδες, μειωμένη αντοχή και απώλεια μεταλλικών προϊόντων στην στοματική κοιλότητα. Η αντίσταση στη διάβρωση μπορεί να επηρεαστεί και από τους διάφορους τρόπους κατασκευής των κραμάτων.⁵

2.4 Ιστορική Διαδρομή Σύνθεσης Οδοντιατρικών Κραμάτων για Μεταλλοκεραμική

Η παραγωγή των μεταλλικών αποκαταστάσεων σε οδοντοτεχνικά εργαστήρια γινόταν μέχρι και τα τελευταία χρόνια με τη παραδοσιακή μέθοδο χαμένου κεριού (lost wax process). Στα πρώτα χρόνια της εφαρμογής αυτής της τεχνικής, τα κράματα που χρησιμοποιούταν είχαν κυρίως ως βάση το χρυσό λόγω της καλής βιοσυμβατότητας και της αντοχής στη διάβρωση. Ωστόσο, με την αύξηση στην τιμή του χρυσού μειώθηκε η χρήση τους και ξεκίνησε η αναζήτηση διαφορετικών υλικών.⁷

Στη συνέχεια αντικαταστάθηκαν σταδιακά με αυτά που είχαν ως βάση το νικέλιο-χρώμιο (NiCr) και το κοβάλτιο-χρώμιο (CoCr). Η ποσότητα νικελίου στα κοινά κράματα μετάλλων που έρχονται σε άμεση επαφή με τους ιστούς, όπως είναι οι μεταλλοκεραμικές αποκαταστάσεις, όλο και μειώνεται σε σημείο που δεν συνιστώνται πλέον. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα κράματα νικελίου-χρωμίου φαίνεται να ευθύνονται για πιθανές αλλεργικές αντιδράσεις και καρκινικές επιδράσεις.⁵

Τα κράματα κοβαλτίου-χρωμίου είναι η αμέσως επόμενη επιλογή για ασθενείς που είναι αλλεργικοί στο νικέλιο. Είναι ένα κράμα κοινών μετάλλων που χρησιμοποιείται σε οδοντιατρικές προσθέσεις, το οποίο είχε αρχικά συσχετιστεί με την κατασκευή μεταλλικών σκελετών στην προσθετική. Σήμερα, η χρήση του επεκτείνεται και σε σταθερές προθέσεις κυρίως διότι είναι κράμα με σχετικά χαμηλό κόστος συγκριτικά με τα ευγενή μέταλλα και φέρει ιδιότητες κατάλληλες για οδοντιατρικές αποκαταστάσεις. Ωστόσο, έχουν το υψηλότερο εύρος τιμών ως προς το σημείο τήξης από όλα τα κράματα που υπόκεινται σε χύτευση, με εξαίρεση το τιτάνιο, γεγονός που τα καθιστά δύσκολα στο χειρισμό σε ένα οδοντοτεχνικό εργαστήριο.⁸

Τα κράματα κοβαλτίου-χρωμίου φαίνεται πως εμφανίστηκαν για πρώτη φορά στις αρχές του 1900 όταν ο Elwood Haynes πειραματιζόταν με την προσθήκη χρωμίου σε διάφορα μέταλλα όπως το κοβάλτιο. Στην πορεία, προστέθηκε το μολυβδαίνιο (Mo) και το βολφράμιο (W) με σκοπό να αυξήσει τη σκληρότητα και την αντοχή των κραμάτων. Έτσι λοιπόν, δημιουργήθηκε μία νέα κατηγορία κραμάτων πολύ ανθεκτικών στη φθορά που ονομάστηκαν στελλίτες. Κοντά στο 1930, σε ένα εργαστήριο της Νέας Υόρκης αναπτύχθηκε το πρώτο κράμα CoCrMo που μπορούσε να χρησιμοποιηθεί στην οδοντιατρική και λίγο μετά αναφέρθηκε η πρώτη γνωστή οδοντιατρική εφαρμογή για την κατασκευή μερικής οδοντοστοιχίας που αντικαθιστούσε το χρυσό.¹²

Τα τελευταία χρόνια, με την τεχνολογία να έχει αυξητικούς ρυθμούς και οι γνώσεις που μπορούν να αντληθούν να είναι αρκετές, τα κράματα κοβαλτίου-χρωμίου επιλέγονται εξαιτίας των ευνοϊκών τους ιδιοτήτων σε συνδυασμό με την αύξηση της τιμής του χρυσού και την αλλεργιογόνο επίδραση του νικελίου. Έτσι, έχουν καταστεί ως το πιο συνηθισμένο υλικό κατασκευής οδοντιατρικών αποκαταστάσεων.¹³ Τα κράματα αυτά έχουν καλύτερη κλινική απόδοση, είναι σχετικά οικονομικά σε σύγκριση με άλλα ευγενή κράματα και έχουν αρκετά καλές μηχανικές ιδιότητες όπως υψηλή αντοχή, σκληρότητα, υψηλό μέτρο ελαστικότητας και υψηλή αντίσταση στη διάβρωση.^{14,15}

2.5 Σύνθεση Οδοντιατρικών Κραμάτων Κοβαλτίου για Μεταλλοκεραμική

Σύμφωνα με τις προδιαγραφές της Αμερικάνικης Οδοντιατρικής Ομοσπονδίας (ADA) πρέπει να τηρούνται συγκεκριμένες συνθήκες όσον αφορά τη σύνθεση των κραμάτων

για να είναι κατάλληλα για τους ασθενείς χωρίς να δημιουργούν προβλήματα υγείας και να ανταποκρίνονται στις μηχανικές απαιτήσεις της στοματικής κοιλότητας.

Οι μηχανικές απαιτήσεις συντελούν στα σωστά αποτελέσματα των κλινικών μελετών, επομένως, σύμφωνα με το ASTM F75, στα κράματα κοβαλτίου-χρωμίου η αντοχή εφελκυσμού (Tensile Strength) πρέπει να είναι στα 450 MPa, η επιμήκυνση μεγαλύτερη από 8% και η σκληρότητα (Rockwell Hardness) 25-35 HRC.¹⁶

Πιο συγκεκριμένα, για το κράμα αυτό θα πρέπει η επιμήκυνση να κυμαίνεται στο 6-15%, το μέτρο ελαστικότητας στα 145-220 GPa και η μέγιστη εφελκυστική τάση στα 520-820 MPa.⁵

Επίσης, σύμφωνα με την προδιαγραφή No.14 της Αμερικάνικης Οδοντιατρικής Ομοσπονδίας (ANSI/ADA) το σύνολο των στοιχείων κοβαλτίου (Co), νικελίου (Ni) και χρωμίου (Cr) δεν θα πρέπει να είναι μικρότερο του 85% κ.β., ενώ το χρώμιο (Cr) λιγότερο από 20% κ.β. στην σύνθεση του οδοντιατρικού κράματος.

Με βάση το ASTM F75, η χημική σύσταση του κράματος CoCrMo θα πρέπει να περιλαμβάνει 27-30% κ.β. χρώμιο (Cr) και 5-7% κ.β. μολυβδαίνιο (Mo), ενώ το κοβάλτιο (Co) ρυθμίζεται αναλόγως σε ποσοστά έως 60% κ.β.¹⁶

- Το κοβάλτιο (Co) είναι ένα σκληρό μέταλλο με θερμοκρασία τήξης 1495°C που έχει καλή αντοχή στη διάβρωση, ενώ σε ποσοστό 33.9-60.2% κ.β. αυξάνει το μέτρο ελαστικότητας του κράματος¹⁷ όπως επίσης και την αντοχή και τη σκληρότητα του κράματος.⁵
- Το χρώμιο (Cr) ανήκει στα αυτοπαθητικοποιούμενα μέταλλα και υπάρχει σε ποσοστά 21.4-30.1% κ.β. για να αυξάνει την αντοχή λόγω του σχηματισμού καρβιδίων. Έχει θερμοκρασία τήξης 1875°C και δεν προσβάλλεται από το οξυγόνο ή από το νερό παρέχοντας έτσι στα κράματα καλή αντίσταση στη διάβρωση δημιουργώντας ένα λεπτό στρώμα οξειδίων που προστατεύει από την παθητικοποίηση.¹⁷ Όταν η περιεκτικότητά του σε ένα κράμα ξεπερνά το 30%, τότε το κράμα είναι δυσκολότερο να επεξεργαστεί ως χυτό και σχηματίζει μία εύθραυστη φάση, γνωστή και ως φάση σίγμα (σ). Επομένως, η περιεκτικότητά του δεν πρέπει να ξεπερνάει το 28-29%.⁵
- Το μολυβδαίνιο (Mo) σε ποσοστό 5-7% κ.β. αυξάνει την αντίσταση των κραμάτων στη διάβρωση. Στην επιφάνεια των κραμάτων αυτών σχηματίζεται ένα στρώμα οξειδίων Cr και Mo, γεγονός που τους προσδίδει αντιδιαβρωτική

ικανότητα, αν και έχουν υπάρξει αναφορές για απελευθέρωση των ιόντων τους στους ιστούς λόγω της πιθανής διάβρωσής τους.^{17,18}

- Το πυρίτιο (Si) σε πολύ μικρά ποσοστά <1% κ.β προστίθεται για να αυξήσει τη ρευστότητα του κράματος και να επιτευχθεί καλύτερη χύτευση.
- Η παρουσία του άνθρακα στα κράματα CoCrMo αυξάνει την σκληρότητά τους γεγονός που οφείλεται στη δημιουργία καρβιδίων. Στα κράματα αυτά όμως συνυπάρχουν δύο φάσεις, η κύρια μητρική φάση του κοβαλτίου (Co) και η φάση των καρβιδίων που προέρχονται κυρίως από το χρώμιο (Cr). Ανάλογα με το ποσοστό της διασποράς της φάσης των καρβιδίων επηρεάζεται η σκληρότητα και η μηχανική συμπεριφορά του κράματος και για αυτό τα κράματα με υψηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα έχουν καλή αντίσταση στη τριβή.⁵

2.6 Δομή Οδοντιατρικών Κραμάτων Κοβαλτίου για Μεταλλοκεραμική

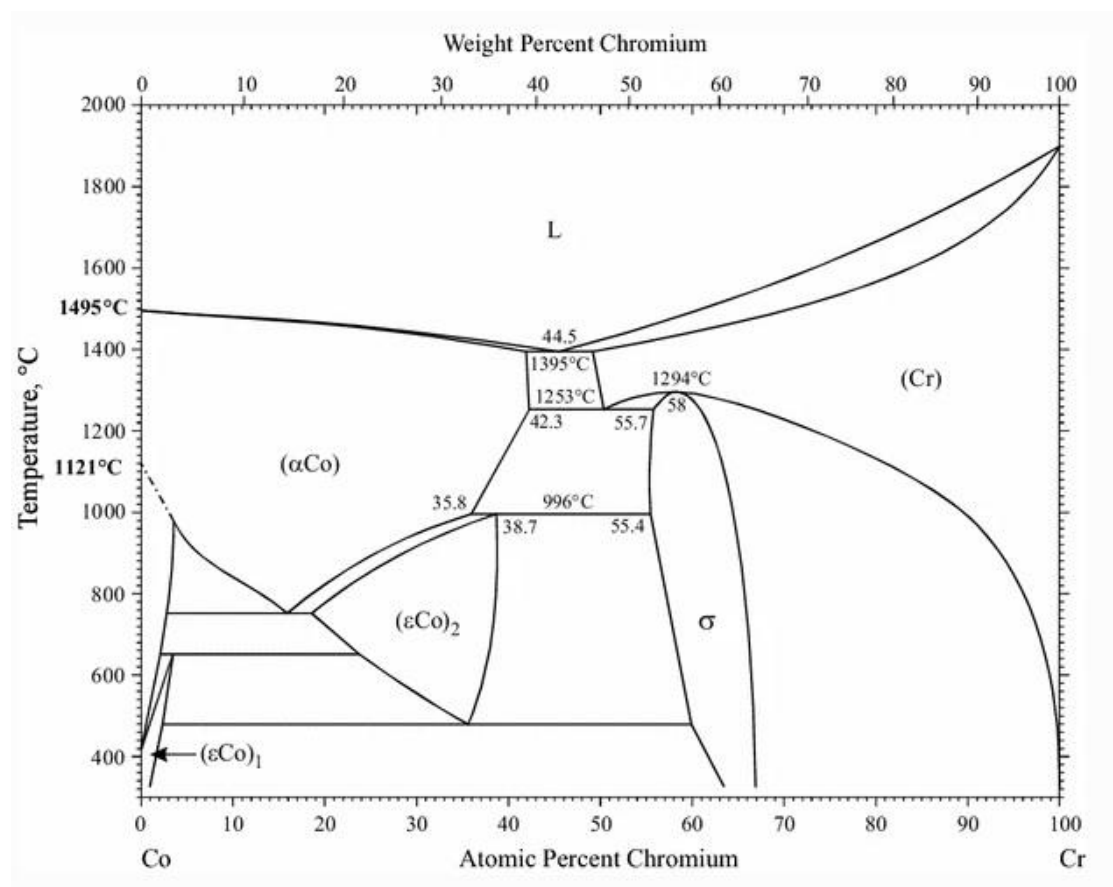
Από δομική άποψη, το κοβάλτιο φαίνεται να έχει μία φάση ϵ (hcp) σταθερή σε χαμηλές θερμοκρασίες και μία φάση γ (fcc) σταθερή σε υψηλότερες θερμοκρασίες, που αναλύονται και εξηγούνται πιο εκτεταμένα στη συνέχεια. Η προσθήκη χρωμίου βελτιώνει την αντίσταση του κράματος στη διάβρωση και στην οξειδωση, ενώ παράλληλα αυξάνει την σκληρότητα, την ολκιμότητα και την αντίσταση στη φθορά μέσω του σχηματισμού καρβιδίων. Επίσης, η προσθήκη μολυβδαινίου βελτιώνει και αυτή την αντίσταση στη διάβρωση και λειτουργεί ως ένα ενισχυτικό σχηματίζοντας ενδομεταλλική ένωση Co_3Mo (hcp).¹⁹

2.6.1 Μαρτενσιτικός Μετασχηματισμός Κοβαλτίου

Το κοβάλτιο συνήθως παρουσιάζει έναν συνδυασμό της ϵ (hcp) και της γ (fcc) φάσης σε θερμοκρασία δωματίου. Υπάρχει ένας αλλοτροπικός μετασχηματισμός φάσης στη θερμοκρασία ισορροπίας υπό σταθερή πίεση, όπου η ϵ φάση (hcp) ορίζεται ως φάση χαμηλής θερμοκρασίας και η γ φάση (fcc) ως φάση υψηλής θερμοκρασίας. Δηλαδή η γ φάση είναι μετασταθής σε θερμοκρασία δωματίου και θα υποστεί μαρτενσιτικό μετασχηματισμό κατά την παραμόρφωση λόγω τάσης.^{20,21}

Σύμφωνα με το διάγραμμα ισορροπίας φάσεων του κοβαλτίου-χρωμίου που απεικονίζεται στην Εικόνα 2.1, σε θερμοκρασίες άνω των 900°C η κυρίαρχη φάση

αναμένεται να είναι η γ που παρουσιάζει ολκιμότητα, ενώ σε θερμοκρασίες κάτω των 900°C αναμένεται να είναι η ϵ φάση που τείνει να είναι πιο ψαθυρή.



Εικόνα 2.1: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων κοβαλτίου-χρωμίου. ²²

Ο αλλοτροπικός μετασχηματισμός λοιπόν, δείχνει χαρακτηριστικά μαρτενσιτικού μετασχηματισμού. ²⁰ Ο μαρτενσιτικός μετασχηματισμός εμφανίζεται όταν γίνεται ταχεία ψύξη από την ωστενιτική περιοχή, δημιουργώντας έτσι μία νέα φάση τον μαρτενσίτη. Ο μετασχηματισμός αυτός χαρακτηρίζεται από το γεγονός ότι δεν μπορεί να κατασταλεί με ταχεία ψύξη ακόμα και αν χρησιμοποιηθούν πολύ υψηλοί ρυθμοί ψύξης και δεν χρειάζεται διάχυση. Τα προϊόντα μετασχηματισμού τείνουν να κληρονομούν τη σύνθεση της μητρικής φάσης δίνοντας έτσι τη δυνατότητα σε κάθε άτομο να διατηρήσει τα αρχικά γειτονικά άτομα. Οι μαρτενσιτικές αντιδράσεις είναι διατμητικές για να κινούνται τα άτομα πιο ομαδικά και να δημιουργούν καλύτερες αλλαγές σχήματος στην περιοχή του μετασχηματισμού. ²³

Στη συνέχεια παρατίθενται μερικοί κανόνες που ισχύουν σχεδόν σε κάθε μαρτενσιτικό μετασχηματισμό.²³

- Κατά την ψύξη, ο μετασχηματισμός ξεκινάει σε θερμοκρασία M_s η οποία είναι ανεξάρτητη από το ρυθμό ψύξης και μπορεί να ποικίλλει ανάλογα με το είδος των θερμικών και των μηχανικών κατεργασιών που έχει υποστεί το κράμα. Το εύρος τιμών για την θερμοκρασία έναρξης του μαρτενσίτη είναι από 692 K έως 661 K. Η διαφορά μεταξύ των θερμοκρασιών έναρξης του μαρτενσίτη M_s (fcc to hcp) και του ωστενίτη A_s (hcp to fcc) ονομάζεται θερμοκρασία υστέρησης.
- Όταν η πυρηνοποίηση δεν είναι συσχετισμένη με το χρόνο, ο μετασχηματισμός προχωράει κυρίως όσο η θερμοκρασία πέφτει κάτω από την M_s , οδηγώντας έτσι στον αθερμικό τύπο μαρτενσίτη. Ωστόσο, υπάρχουν περιπτώσεις στις οποίες η πυρηνοποίηση μπορεί να συμβεί ισοθερμικά. Σε αυτή την περίπτωση, οι μαρτενσιτικές βελόνες θα παρουσιάσουν ταχεία ανάπτυξη ακόμα και σε σταθερές θερμοκρασίες.
- Υπάρχει μία εξάρτηση της θερμοκρασίας έναρξης M_s και του μεγέθους των μαρτενσιτικών κόκκων από το μέγεθος των ωστενιτικών κόκκων. Όσο μικρότεροι είναι οι ωστενιτικοί κόκκοι, τόσο μικρότεροι θα είναι και οι μαρτενσιτικοί κόκκοι.
- Η έκταση του μετασχηματισμού μπορεί να μειωθεί κάνοντας χρήση πολύ υψηλών ρυθμών ψύξης ή διατηρώντας το κράμα σε ένα συγκεκριμένο εύρος θερμοκρασιών.

Ο μετασχηματισμός από τη γ φάση στην ϵ εκτελείται από την διάδοση των περιοδικά διατεταγμένων διαταραχών Shockley μέσω του κρυσταλλικού πλέγματος. Η έναρξη του μετασχηματισμού απαιτεί τη διάσπαση των διαταραχών ενός τμήματος του κρυσταλλικού πλέγματος σε δύο κομμάτια με περιοδικά διατεταγμένες διαταραχές Shockley. Η περιοχή αυτή μεταξύ των δύο τμημάτων ονομάζεται σφάλμα στοίβαξης (stacking fault).²⁰ Τα σφάλματα στοίβαξης είναι στην ουσία δισδιάστατα ελαττώματα που είναι επίπεδα και εμφανίζονται στις περιπτώσεις που υπάρχει σφάλμα στην κανονική ακολουθία στοίβαξης των ατόμων όπως για παράδειγμα κατά την ανάπτυξη του κρυστάλλου.²⁴

Η φάση γ στο κοβάλτιο έχει χαμηλή ενέργεια σφάλματος στοίβαξης (stacking fault energy) και διευκολύνει τις διδυμίες κατά την παραμόρφωση. Οι διδυμίες παίζουν

σημαντικό και καθοριστικό ρόλο στη μικροδομή του κράματος διότι η ύπαρξή τους μπορεί να ενισχύσει την εργοσκληρυνση αφού λειτουργούν ως ισχυρά εμπόδια στις κινήσεις των διαταραχών. Λόγω της ανάπτυξης είτε φύλλων (lamellae) είτε ενός δικτύου βελονοειδή μαρτενσίτη, η κίνηση και η διάδοση των διαταραχών σε μεγάλες αποστάσεις γίνεται εξαιρετικά δύσκολη και έτσι εμφανίζεται κυρίως στη γ φάση προσδίδοντας σκληρότητα στο μέταλλο λόγω της πλαστικής παραμόρφωσης.²¹ Η ικανότητα του μετάλλου ή του κράματος να παραμορφώνεται πλαστικά εξαρτάται από την ικανότητα των διαταραχών να κινούνται. Σε περίπτωση περιορισμού της κίνησής τους, το υλικό γίνεται πιο σκληρό και ισχυρό. Επιπλέον, όταν ξεκινά η δημιουργία ενός τοπικού λαιμού (local neck), οι μαρτενσίτες και οι διδυμίες που προκαλούνται από την καταπόνηση (strain-induced) αρχίζουν να σχηματίζονται συνήθως κοντά στο λαιμό οδηγώντας σε ταχεία εργοσκληρυνση.²¹ Είναι λοιπόν κατανοητό ότι οι μαρτενσίτες και οι διδυμίες παίζουν καθοριστικό ρόλο στον περιορισμό της διάδοσης των διαταραχών με αποτέλεσμα την ενίσχυση της σκληρότητας του υλικού.

Κεφάλαιο 3^ο: Τεχνικές Παρασκευής Κραμάτων CoCrMo

3.1 Συμβατικές Τεχνικές Παρασκευής

Τις προηγούμενες δεκαετίες, οι μεταλλικές οδοντιατρικές αποκαταστάσεις παρασκευαζόταν συνήθως με τη συμβατική μέθοδο χύτευσης (Conventional Casting) και με την τεχνική χύτευσης του χαμένου κεριού (lost wax). Η τεχνική της χύτευσης υπήρχε από πολύ παλιά και αποτελεί ακόμα και σήμερα την πιο διαδεδομένη μέθοδο κατασκευής οδοντοστοιχιών από κράμα κοβαλτίου-χρωμίου. Για κάποιο χρονικό διάστημα είχε πάψει να εφαρμόζεται μέχρι που ο William Taggart το 1907 την επανάφερε με την ονομασία τεχνική του χαμένου κεριού.²⁵

Η τεχνική χαμένου κεριού είναι μία αρχαία μέθοδος χύτευσης μετάλλων που βρίσκει εφαρμογή μέχρι και σήμερα με ελάχιστες αλλαγές στην διαδικασία της. Στην οδοντιατρική χρησιμοποιείται με σκοπό την κατασκευή ενός ακριβούς αντιγράφου ενός ή και περισσοτέρων δοντιών. Έτσι, λαμβάνεται το σχήμα και το μοτίβο του δοντιού με τη βοήθεια ενός μοντέλου κεριού και στη συνέχεια μετατρέπεται σε οδοντιατρικό κράμα μέσω χύτευσης λιωμένου μετάλλου.²⁶ Πιο αναλυτικά, στην τεχνική αυτή στόχος είναι η δημιουργία ενός χυτού μέσω της έγχυσης μετάλλου σε καλούπι, το οποίο δημιουργείται μετά από εξάχνωση του κέρινου προτύπου. Στην πραγματικότητα κατά τη χύτευση γίνεται προώθηση του ρευστοποιημένου κράματος μέσα στην ήδη προθερμασμένη πυροχωμάτινη μήτρα και ο ελεύθερος χώρος που αφήνεται από το κερί στη μήτρα/καλούπι γεμίζει με το κράμα που εισάγεται με φυγοκεντρική δύναμη ή πίεση.²⁵ Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται μέχρι και σήμερα διότι έχει απλό εξοπλισμό και χαμηλό κόστος. Στη διαδικασία αυτή όμως έχει παρατηρηθεί συρρίκνωση του μετάλλου κατά τη φάση της στερεοποίησης δημιουργώντας πόρους ή άλλα ελαττώματα στην κρυσταλλική δομή.²⁷

3.2 Ψηφιακές Τεχνικές Παρασκευής

Πλέον όμως έχουν προστεθεί και οι ψηφιακές μέθοδοι για την παρασκευή του μεταλλικού σκελετού, οι οποίες βασίζονται στη δημιουργία ενός τρισδιάστατου προτύπου και σε εντολή που δίνεται σε κατάλληλες συσκευές, να δομήσουν με αφαιρετικές ή προσθετικές τεχνικές το τελικό αντικείμενο χρησιμοποιώντας το υλικό επιλογής. Τέτοιες τεχνολογίες λειτουργούν με τη βοήθεια μηχανοποιημένης σχεδίασης και παραγωγής (Computer Aided Design/Computer Aided Manufacturing, CAD/CAM) που διακρίνεται σε αφαιρετική (Subtractive Manufacturing, SM) και σε

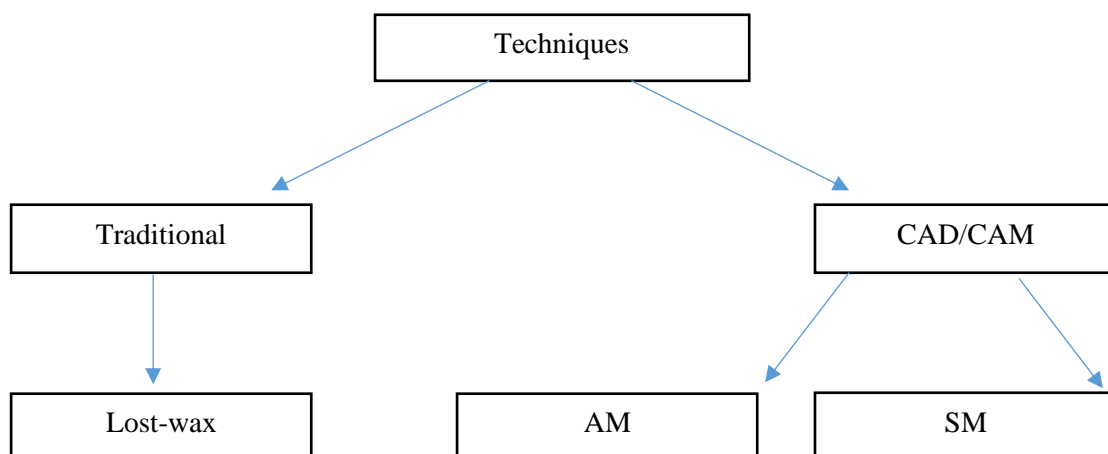
προσθετική (Additive Manufacturing, AM). Οι τεχνικές CAD/CAM αφορούν την τρισδιάστατη ψηφιακή σχεδίαση ή σάρωση της εργασίας με ειδικό πρόγραμμα στον υπολογιστή μέσω είτε της αφαιρετικής είτε της προσθετικής.

Τα συστήματα CAD αποτελούνται από ένα σαρωτή, ο οποίος αντιγράφει την επιφάνεια ενός αντικειμένου με μία δέσμη φωτός ή ακτίνων λέιζερ και την μετατρέπει σε ψηφιακά δεδομένα. Επίσης, αποτελείται και από το λογισμικό, το οποίο επεξεργάζεται το δεδομένα και τα αναπαράγει ψηφιακά.

Τα συστήματα CAM αποτελούνται από συσκευές κοπής μεταλλικών αλλά και μη μεταλλικών αντικειμένων, από συσκευές σύντηξης σκόνης κράματος με ακτίνες λέιζερ όπως είναι η SLS (Selective Laser Melting) και η DMLS (Direct Metal Laser Sintering) και από συσκευές έμμεσης τρισδιάστατης εκτύπωσης.²⁸

Τα πλεονεκτήματα των νέων τεχνικών φαίνεται να εκτοπίζουν με γρήγορο ρυθμό την τεχνική της χύτευσης στην κατασκευή των μεταλλικών σκελετών των προσθετικών εργασιών και όχι μόνο. Αρχικά, οι τεχνικές αυτές οδηγούν σε αποκαταστάσεις υψηλότερης ποιότητας και πιο ομοιόμορφης σύστασης εξαιτίας της χρήσης διαμορφωμένων μπλοκ υλικών και της τυποποίησης των διαδικασιών διαμόρφωσης των αποκαταστάσεων. Επιπλέον, ο μειωμένος χρόνος και το χαμηλότερο κόστος παραγωγής αποτελούν άλλο ένα πλεονέκτημα.²⁹ Παρακάτω, ο Πίνακας 3.1 παρουσιάζει τις κατηγορίες των τεχνικών που έχουν προαναφερθεί.

Πίνακας 3.1: Τεχνικές κατασκευής.



3.2.1 Additive Manufacturing (AM)

Η προσθετική (AM) είναι γνωστή και ως 3D printing και περιγράφει τις τεχνολογίες όπου κατασκευάζεται ένα τρισδιάστατο αντικείμενο προσθέτοντας στρώμα-στρώμα υλικού.^{30,31} Περιλαμβάνει την σύντηξη σκόνης σε κλίνη (Powder Bed Fusion, PBF) που αποτελείται από τις τεχνικές DMLS (Direct Metal Laser Sintering), SLS (Selective Laser Sintering), SLM (Selective Laser Melting) και EBM (Electron Beam Melting) που αφορούν κυρίως τα μέταλλα. Αντί να χρησιμοποιείται συνδετικό υλικό, η μέθοδος PBF χρησιμοποιεί είτε μία πηγή λέιζερ (DMLS, SLS, SLM) ή μία πηγή ηλεκτρονίων (EBM) για να γίνει απευθείας η επιλεκτική σύντηξη ή τήξη των στρωμάτων σκόνης σχηματίζοντας ένα συμπαγές κομμάτι.³²

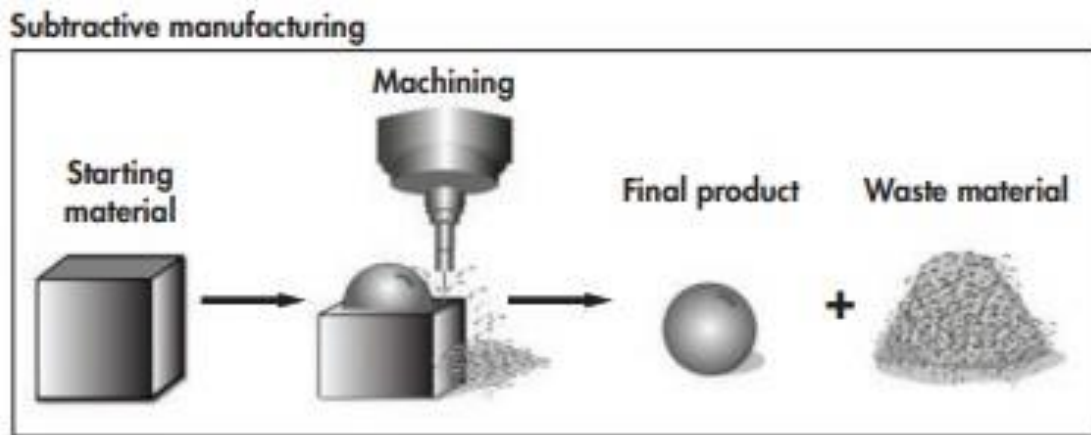
Η τεχνική SLM μπορεί να αναφερθεί και ως LPBF (Laser Powder Bed Fusion) καθώς είναι εμπορική ονομασία (trademark term). Το λέιζερ σαρώνει τη σκόνη του μετάλλου σύμφωνα με τα δεδομένα σε φέτες για να ληφθεί ένα πρώτο στρώμα προϊόντων. Οι σκόνες για την επόμενη στρώση καλύπτονται στο ήδη λιωμένο στρώμα και το λέιζερ συνεχίζει να σαρώνει έως ότου να ολοκληρωθεί η διαδικασία σχηματισμού του τελικού προϊόντος μέσω των δεδομένων CAD.³³ Η τεχνική DMLS, ανήκει στη μέθοδο PBF όπως έχει ήδη αναφερθεί, έχει εισαχθεί από την EOS GmbH με σκοπό την κατασκευή ελαφριών, σταθερών αλλά ταυτόχρονα πολύπλοκων γεωμετριών. Έτσι, είναι εφικτό να κατασκευαστεί ένα μεταλλικό κομμάτι απευθείας από τα μοντέλα CAD χρησιμοποιώντας σκόνη του επιθυμητού μετάλλου μέσω του φαινομένου προσθήκης στρώσης-στρώσης.^{34,35} Η τεχνική SLS ανήκει και αυτή στη μέθοδο PBF και χρησιμοποιείται κυρίως για πολυμερή. Στην τεχνική αυτή, μία κλίνη από σκόνη πολυμερούς, μετάλλου ή ρητίνης στοχεύεται μερικώς ή πλήρως από μία κατευθυντική πηγή θέρμανσης, όπως είναι το λέιζερ, με αποτέλεσμα να λειώνουν οι σκόνες και να εξάγεται ένα στερεοποιημένο και συμπαγές στρώμα τηγμένης σκόνης βασισμένο στα δεδομένα των μοντέλων CAD.^{36,37}

Συμπερασματικά λοιπόν, οι τεχνικές αυτές χρησιμοποιούν μία πηγή θερμότητας όπως το λέιζερ (laser) για να πραγματοποιηθεί η πυροσυσσωμάτωση των σωματιδίων σκόνης σε ένα στρώμα τη φορά μέχρι να ολοκληρωθεί το κομμάτι. Αποτελούν τις νέες πρωτοπόρες μεθόδους κατασκευής οδοντιατρικών αποκαταστάσεων, οι οποίες σιγά σιγά αρχίζουν και γίνονται ευρέως γνωστές και στα επόμενα χρόνια θα αντικαταστήσουν ολοκληρωτικά τις συμβατικές τεχνικές.¹³ Το πλεονέκτημα της

προσθετικής σε σχέση με την αφαιρετική μέθοδο κατασκευής είναι ότι παράγονται λιγότερα απόβλητα και άχρηστο υλικό.³⁸

3.2.2 Subtractive Manufacturing (SM)

Η αφαιρετική μέθοδος είναι ακριβώς το αντίθετο από την προσθετική μιας και για να επιτευχθεί η απαιτούμενη γεωμετρία πρέπει να αφαιρεθεί υλικό όπως απεικονίζεται και στην Εικόνα 3.1.^{31,39}



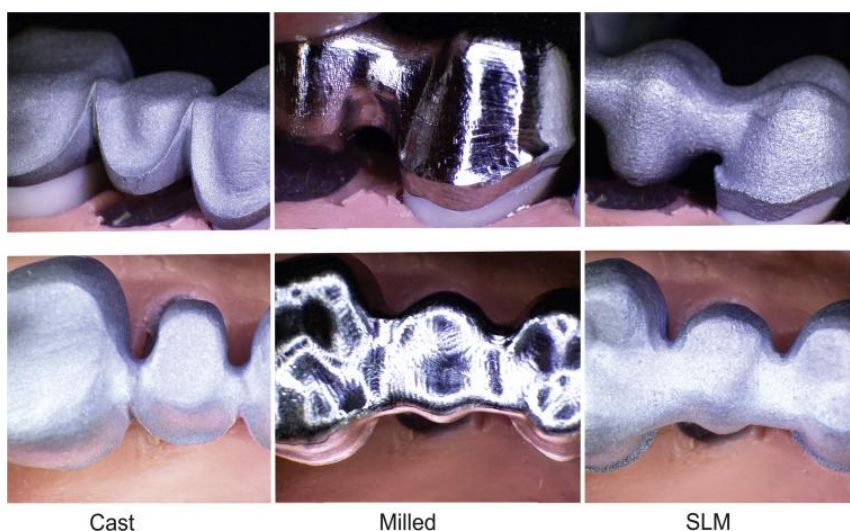
Εικόνα 3.1: Αφαιρετική μέθοδος κατασκευής δοκιμίων.

Στην κατηγορία της αφαιρετικής ανήκει και η τεχνική παρασκευής των δοκιμίων αυτής της διατριβής, soft milling. Η πρόοδος που έχει επιτευχθεί στην τεχνική αυτή επιτρέπει την κατασκευή κομματιών με δύσκολη και ανομοιόμορφη γεωμετρία.⁴⁰ Το πρώτο κατασκευαστικό στάδιο για μία σταθερή προσθετική αποκατάσταση είναι να σαρωθεί και να σχεδιαστεί η αποκατάσταση μέσω της αφαιρετικής μεθόδου. Υπάρχει ένα ευρύ φάσμα υλικών που είναι ικανοποιητικά για χρήση σε αυτή τη διαδικασία, η οποία μπορεί να εκτελεστεί σε πολύ περιορισμένο χρονικό πλαίσιο σε σύγκριση με τις παραδοσιακές μεθόδους κατασκευής.⁴¹ Ένα ακόμα πλεονέκτημα των αφαιρετικών μεθόδων είναι η λιγότερη καταπόνηση και φθορά των κοπτικών εργαλείων που χρησιμοποιούνται.²⁷

3.3 Τεχνική Soft Milling

Μία αφαιρετική τεχνική για την κατασκευή οδοντιατρικών αποκαταστάσεων CoCr είναι αυτή της τεχνικής soft milling. Το προτέρημά της σε σχέση με την παραδοσιακή μέθοδο χύτευσης (lost-wax) είναι η μείωση των παραμορφώσεων αλλά και του χρόνου, η μεγαλύτερη ακρίβεια και η απαλοιφή αρκετών βημάτων κατασκευής.³⁸ Η τεχνική κοπής του ευκατέργαστου μετάλλου χρησιμοποιεί ένα μπλοκ που έχει μηχανικές

ιδιότητες παρόμοιες με αυτού της παραδοσιακής τεχνικής χύτευσης, ελαχιστοποιώντας έτσι την καταπόνηση στις μηχανές φρεζαρίσματος και μειώνοντας το χρόνο. ²⁷ Ο μειωμένος χρόνος οφείλεται και στο γεγονός ότι οι βιομηχανικές συνθήκες για την παραγωγή προσχεδιασμένων αποκαταστάσεων είναι εξαιρετικά τυποποιημένες. ⁴² Στην παρακάτω εικόνα φαίνονται οι διαφορές των τριών μεθόδων κατασκευής αποκαταστάσεων όσο αναφορά το οπτικό αποτέλεσμα. ⁴³



Εικόνα 3.2: Οπτικό αποτέλεσμα τριών μεθόδων κατασκευής οδοντιατρικών προσθετικών αποκαταστάσεων. ⁴³

Η τεχνική αυτή είναι τεχνική κατασκευής κονιομεταλλουργίας, κατά την οποία αφαιρείται υλικό από ένα στερεό κενό ακατέργαστο μπλοκ που σχηματίζεται από σκόνης και οργανικό συνδετικό υλικό, συμπιέζεται και πυροσυσσωματώνεται. ⁴⁴ Χρησιμοποιείται ειδικά κατασκευασμένη πλάκα από το υλικό αυτό, οι μεταλλικοί κόκκοι της οποίας είναι συνδεδεμένοι μεταξύ τους με κερί ή πολυμερές υλικό. Η πλάκα αυτή τοποθετείται σε ειδικό μηχάνημα κοπής, όπου περιστρεφόμενα μηχανήματα με διαμάντι κόβουν τις αποκαταστάσεις από τα διαμορφωμένα μπλοκ υλικού. ¹⁵ Η κοπή γίνεται μέσω των οδηγιών σχεδίασης του υπολογιστή και το παραγόμενο αντικείμενο είναι λίγο μεγαλύτερο από τις πραγματικές διαστάσεις του επιθυμητού αντικείμενου διότι μετά την πυροσυσσωμάτωση θα υπάρξει μείωση όγκου. ^{44,45} Η συμπίεση και η πυροσυσσωμάτωση πραγματοποιούνται κάτω από αδρανής ατμόσφαιρα αργού για την αποφυγή οξειδώσεων και της δημιουργία πορώδους. ^{46,47} Κατά τη διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης, τα οργανικά συνδετικά υλικά εξαλείφονται πλήρως και τα σωματίδια της μεταλλικής σκόνης πυροσυσσωματώνονται επιτυχώς σε ένα πλήρως πυκνό σώμα μέσω της συρρίκνωσης του όγκου που είναι γύρω στο 10%.

⁴⁴ Με αυτόν τον τρόπο, επιτρέπεται η παραγωγή κραμάτων σε περιπτώσεις που απαιτούνται άριστες μηχανικές ιδιότητες και αψεγάδιαστη κρυσταλλική δομή. ^{48,49}

Συνοψίζοντας λοιπόν, έχει τα ίδια χαρακτηριστικά με την τεχνική της κοπής (milling) με μερικές διαφορές. Πρώτον, μετά την ψηφιακή σχεδίαση και την εντολή που αποστέλλεται στο μηχάνημα κοπής, αντί για την κλασική πλάκα μετάλλου, εισάγεται η πλάκα του ευκατέργαστου μετάλλου και έτσι το υλικό κόβεται με μεγάλη ευκολία από τα κοπτικά του μηχανήματος χωρίς να υποστούν φθορά. Δεύτερον, το πρόπλασμα κατασκευάζεται μεγαλύτερο, ενώ κατά τον σχεδιασμό υπολογίζεται η τοποθέτηση ειδικών δοκών που έχουν σκοπό να αποτρέψουν την παραμόρφωση της κατασκευής κατά την διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης, η οποία θα ακολουθήσει. ⁵⁰ Τρίτον, η κατασκευή τοποθετείται σε ειδικό έγκλειστρο και μετέπειτα σε κλίβανο, όπου επιτυγχάνεται η εξάχνωση του οργανικού συνδετικού υλικού και η σύντηξη των κόκκων ώστε να παραχθεί η τελικά επιθυμητή κατασκευή.

3.4 Θερμικές Κατεργασίες

Στην παρούσα διπλωματική, τα δοκίμια κοβαλτίου-χρωμίου-μολυβδαινίου υπέστην έναν κύκλο θερμικών κατεργασιών, που εξηγείται αναλυτικότερα σε επόμενο κεφάλαιο, με σκοπό τη διερεύνηση της επίδρασής τους στη μικροδομή και στην αντίσταση στη διάβρωση. Για την ύπαρξη του μαρτενσίτη θα πρέπει να έχει προϋπάρξει κάποια θερμική κατεργασία έτσι ώστε να ξεκινήσει η δημιουργία του.

Στην πράξη σχεδόν τίποτα δεν μπορεί να κατασκευαστεί χωρίς να υποστεί κάποια θερμική κατεργασία, καθώς είναι μία διαδικασία όπου το μέταλλο θερμαίνεται και εν συνεχεία ψύχεται κάτω από συγκεκριμένες παραμέτρους και ελέγχους με σκοπό τη βελτίωση των ιδιοτήτων του. Η μικροδομή και οι μηχανικές ιδιότητες των μετάλλων και των κραμάτων τους εξαρτώνται από τις θερμικές κατεργασίες. Οι θερμικές κατεργασίες μπορούν να κάνουν ένα μέταλλο πιο όλκιμο ή να ενισχύσουν την αντοχή του, να σκληρύνουν την επιφάνειά του αλλά και να αυξήσουν την αντίστασή του στη διάβρωση. Έτσι λοιπόν, με το πέρας της παρασκευής των κραμάτων, υπάρχει η δυνατότητα να επεξεργαστούν τα κράματα με διάφορες θερμικές κατεργασίες, οι οποίες εφαρμόζονται και για να μειωθούν ελαττώματα της κρυσταλλικής δομής απελευθερώνοντας τις παραμένουσες τάσεις και αποφεύγοντας τις παραμορφώσεις. ⁵¹

Από το διάγραμμα φάσης του κοβαλτίου-χρωμίου σε συνδυασμό με τον μαρτενσιτικό μετασχηματισμό που επεξηγήθηκαν προηγουμένως, εξάγεται το συμπέρασμα ότι σε

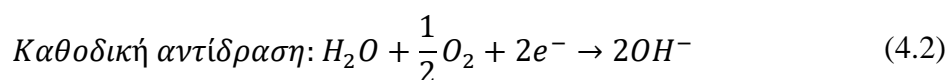
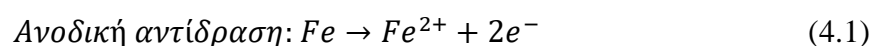
θερμοκρασίες κάτω των 900°C ενοείται ο μετασχηματισμός από γ σε ϵ φάση όμως συμβαίνει σπάνια κάτω από κανονικές συνθήκες ψύξης, παρόλο που η ϵ φάση είναι πιο σταθερή σε θερμοκρασία δωματίου.

Κεφάλαιο 4^ο: Ηλεκτροχημική Θεώρηση της Διάβρωσης

Στο παρόν κεφάλαιο αναλύεται η θεωρία της ηλεκτροχημικής θεώρησης της διάβρωσης καθώς είναι η βάση της θεωρίας της διάβρωσης. Η ηλεκτροχημεία είναι ο κλάδος της φυσικοχημείας που αφορά στη μελέτη χημικών αντιδράσεων που είτε καταναλώνουν είτε παράγουν ηλεκτρική ενέργεια. Τέτοιου είδους χημικές αντιδράσεις καλούνται ηλεκτροχημικές αντιδράσεις. Η διάβρωση των μετάλλων και η προστασία τους είναι και αυτές ηλεκτροχημικές διεργασίες.

4.1 Αντιδράσεις Οξειδοαναγωγής

Όταν ένα μέταλλο έρθει σε επαφή με έναν ηλεκτρολύτη, είτε αυτός είναι κάποιο υδατικό διάλυμα είτε είναι ακόμα και το έδαφος, μπορεί να διαβρωθεί. Η διάβρωση συνήθως είναι αποτέλεσμα ηλεκτροχημικής αντίδρασης η οποία περιλαμβάνει τη μεταφορά ηλεκτρονίων από το ένα αντιδρών στο άλλο. Η ανταλλαγή ηλεκτρονίων γίνεται με τις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής κατά την οποία ένα άτομο χάνει ένα ή και περισσότερα ηλεκτρόνια και ένα άλλο άτομο λαμβάνει αυτά τα ηλεκτρόνια. Οι αντιδράσεις της οξειδοαναγωγής ονομάζονται και ημιαντιδράσεις. Στη διάβρωση το μέταλλο διαβρώνεται ή οξειδώνεται και ένα άλλο στοιχείο ανάγεται. Η περιοχή όπου συμβαίνει η οξείδωση ονομάζεται άνοδος, ενώ η περιοχή όπου συμβαίνει η αναγωγή ονομάζεται κάθοδος. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η διάβρωση του χάλυβα όταν εκτίθεται στην ατμόσφαιρα παρουσία οξυγόνου. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι εξής:



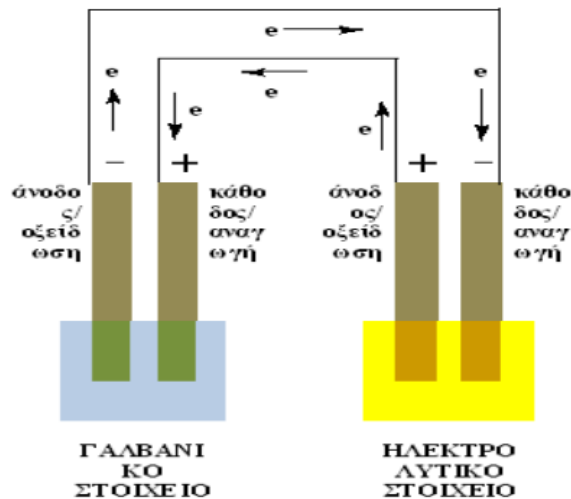
Οι δύο αυτές αντιδράσεις πραγματοποιούνται ταυτόχρονα και με τον ίδιο ρυθμό.⁵²

4.2 Ηλεκτροχημικό Κελί

Το ηλεκτροχημικό κελί είναι μία συσκευή στην οποία το ρεύμα, δηλαδή η ροή ηλεκτρονίων, παράγεται είτε μέσω μίας αυθόρμητης χημικής αντίδρασης, είτε χρησιμοποιείται για να ξεκινήσει μία μη αυθόρμητη χημική αντίδραση. Παρακάτω παρατίθενται οι δύο τύποι ηλεκτροχημικών κελιών που απεικονίζονται και στην Εικόνα 4.1⁵³:

- Το γαλβανικό κελί, στο οποίο παράγεται ηλεκτρικό ρεύμα μέσω μίας θερμοδυναμικά αυθόρμητης οξειδοαναγωγικής αντίδρασης και
- Το ηλεκτρολυτικό κελί, το οποίο χρησιμοποιεί ηλεκτρικό ρεύμα για την πραγματοποίηση μίας χημικής αντίδρασης όπως η διάσπαση του ηλεκτρολύτη.

52

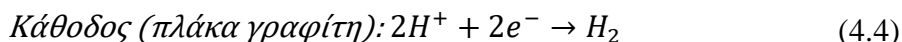
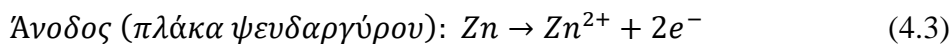


Εικόνα 4.1: Διαφορά γαλβανικού με ηλεκτρολυτικού κελιού.⁵³

4.3 Γαλβανικό Κελί

Το γαλβανικό κελί αποτελεί υποκατηγορία του ηλεκτροχημικού κελιού και αποτελείται από δύο ημιστοιχεία A και B, των οποίων τα ηλεκτρόδια (πόλοι του στοιχείου) συνδέονται εξωτερικά με αγωγό. Στον αγωγό μπορεί να συνδεθεί βολτόμετρο για να υπολογιστεί η διαφορά δυναμικού που αναπτύσσεται στο γαλβανικό στοιχείο ή αμπερόμετρο ώστε να υπολογιστεί η ένταση του ηλεκτρικού ρεύματος. Τα δύο διαλύματα ενώνονται με γέφυρα άλατος (εσωτερική σύνδεση). Η διαφορά δυναμικού που αναπτύσσεται μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων είναι η κινητήρια δύναμη των αντιδράσεων και έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση ηλεκτρικού ρεύματος στο εξωτερικό κύκλωμα αλλά και μέσα στα ημιστοιχεία και τη γέφυρα άλατος.^{52,54}

Χαρακτηριστικό παράδειγμα γαλβανισμού είναι η απλή μπαταρία. Η μπαταρία μπορεί να δημιουργηθεί τοποθετώντας μία πλάκα ψευδαργύρου και μία πλάκα γραφίτη σε έναν ηλεκτρολύτη όπως το διάλυμα H_2SO_4 με απουσία οξυγόνου. Οι δύο πλάκες συνδέονται μεταξύ τους με ένα σύρμα υψηλής αγωγιμότητας, το οποίο όταν συνδεθεί με ένα βολτόμετρο θα εμφανιστεί διαφορά δυναμικού. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι εξής:



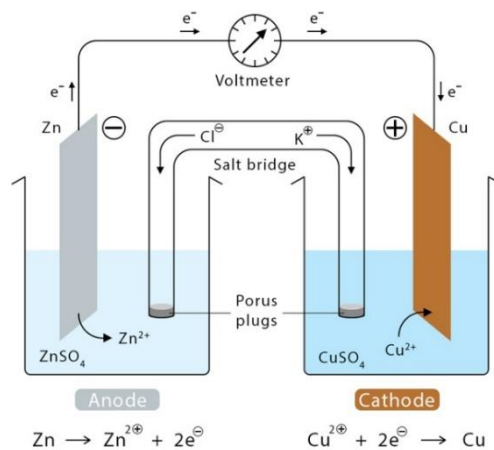
Η πλάκα του γραφίτη (κάθοδος) συμμετέχει στην αντίδραση αναγωγής ως καλός αγωγός του ηλεκτρισμού καθώς παρέχει την επιφάνειά της για να περάσουν τα ηλεκτρόνια από την άνοδο. Έτσι, τα κατιόντα Zn^{2+} που παράχθηκαν κατά την οξείδωση, αφήνουν το κρυσταλλικό πλέγμα και εισέρχονται στο υδατικό διάλυμα. Πάνω στην πλάκα του ψευδαργύρου υπάρχουν σε μεγάλη ποσότητα τα ηλεκτρόνια που απέβαλλε ο μεταλλικός ψευδάργυρος και η πλάκα του ψευδαργύρου (άνοδος) φορτίζεται αρνητικά. Επειδή όμως ο ψευδάργυρος είναι μέταλλο και συνεπώς ηλεκτρικός αγωγός, τα ηλεκτρόνια που απελευθερώνονται από την άνοδο άγονται μέσω της ανόδου στο αγώγιμο σύρμα και από εκεί στη κάθοδο.⁵²

Τα ιόντα H^{+} εγκαταλείπουν το διάλυμα και μετακινούνται στην πλάκα του γραφίτη η οποία φορτίζεται στιγμιαία θετικά. Τα ηλεκτρόνια που απελευθερώνονται από την άνοδο και πάνε στη κάθοδο οδηγούνται στη διεπιφάνεια καθόδου-διαλύματος όπου και ανάγουν τα ιόντα H^{+} προς σχηματισμό φυσαλίδων αέριου υδρογόνου. Η κίνηση των ελεύθερων ηλεκτρονίων από την άνοδο στη κάθοδο αποτελεί το ηλεκτρικό ρεύμα.⁵²

Όλα τα ηλεκτροχημικά κελιά όπως και τα γαλβανικά αποτελούνται απαραίτητα από τα τέσσερα παρακάτω τμήματα⁵⁵:

- Την άνοδο ή το ηλεκτρόδιο ανόδου
- Την κάθοδο ή το ηλεκτρόδιο καθόδου
- Την αγώγιμη σύνδεση μεταξύ των ηλεκτροδίων
- Τον ηλεκτρολύτη που έρχεται σε επαφή με τα δύο ηλεκτρόδια

Η απομάκρυνση ή η έλλειψη οποιουδήποτε από τα τέσσερα τμήματα του γαλβανικού στοιχείου θα σταματήσει τη διάβρωση. Στην Εικόνα 4.2 απεικονίζεται η διάταξη του γαλβανικού κελιού.



Εικόνα 4.2: Γαλβανικό κελί.

4.5 Ηλεκτρόδια Αναφοράς

Η ροή ρεύματος σε ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο αποδεικνύει την ύπαρξη διαφοράς δυναμικού από το ένα ηλεκτρόδιο στο άλλο. Η συγκεκριμένη διαφορά δυναμικού ονομάζεται ηλεκτρεγερτική δύναμη ή δυναμικό του στοιχείου. Σε ένα ηλεκτροχημικό σύστημα είναι δυνατή μόνο η μέτρηση της ηλεκτρεγερτικής δύναμης και όχι του δυναμικού κάθε ηλεκτροδίου. Η ηλεκτρεγερτική δύναμη στη διάβρωση εκφράζει την τάση για διάβρωση και μπορεί να μετρηθεί έμμεσα μετά από τη χρήση ηλεκτροδίων που ονομάζονται ηλεκτρόδια αναφοράς και η διαδικασία είναι η εξής: Το δυναμικό του ηλεκτροδίου ορίζεται ίσο με το μηδέν σε κάθε θερμοκρασία. Για τη μέτρηση του δυναμικού κάποιου ηλεκτροδίου χρησιμοποιείται ηλεκτροχημικό στοιχείο που περιέχει το συγκεκριμένο ηλεκτρόδιο και το ηλεκτρόδιο αναφοράς. Έτσι, η μετρούμενη ηλεκτρεγερτική δύναμη αποτελεί το δυναμικό του εξεταζόμενου ηλεκτροδίου στη συγκεκριμένη θερμοκρασία ⁵².

Το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου είναι πολύ δύσκολο να χρησιμοποιηθεί στο εργαστήριο για αυτό και χρησιμοποιούνται άλλα πρότυπα ηλεκτρόδια αναφοράς των οποίων το δυναμικό έχει μετρηθεί με ακρίβεια σε σχέση με το πρότυπο δυναμικό. Τα δυναμικά των ηλεκτροδίων που μετριοούνται με το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου καλούνται πρότυπα δυναμικά και τα πιο συνηθισμένα είναι: το πρότυπο ηλεκτρόδιο του υδρογόνου (SHE), το ηλεκτρόδιο καλομέλινα (SCE-Hg/HgCl₂), το ηλεκτρόδιο του χλωριούχου αργύρου (Ag/AgCl) και το ηλεκτρόδιο του θεικού υδραργύρου (SSE-Hg/HgSO₄). ⁵²

4.6 Δυναμικό Ισορροπίας

Η διαφορά δυναμικού μεταξύ δύο ηλεκτροδίων σε ένα αντιστρεπτό γαλβανικό κελί στις πρότυπες συνθήκες (1M, 25°C) ονομάζεται πρότυπο δυναμικό γαλβανικού στοιχείου (E^0) και δίνεται από τη παρακάτω εξίσωση:

$$\begin{aligned} E^0 &= E^0 \text{ κελιού} = E^0 \text{ αναγωγικής θέσης} - E^0 \text{ οξειδωτικής θέσης} \\ &= E^0 \text{ καθόδου} - E^0 \text{ ανόδου} \end{aligned} \quad (4.5)$$

Η διαφορά δυναμικού μεταξύ δύο ηλεκτροδίων σε ένα γαλβανικό κελί είναι η κινητήρια δύναμη που προκαλεί τη ροή του ρεύματος μεταξύ τους και εκφράζει τη θερμοδυναμική τάση του μετάλλου για διάβρωση.

Η κατάταξη των πρότυπων δυναμικών των μετάλλων δίνει την ηλεκτροχημική σειρά των μετάλλων όπως φαίνεται στο Πίνακα 4.1.

Πίνακας 4.1: Ηλεκτροχημική σειρά των μετάλλων.⁴⁶

Αντίδραση αναγωγής	E(V)
$Au^{3+} + 3e^- \rightarrow Au$	+1.420
$Pt^{2+} + 2e^- \rightarrow Pt$	+1.2
$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	+0.800
$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	+0.771
$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	+0.340
$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb$	-0.126
$Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn$	-0.136
$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$	-0.250
$Co^{2+} + 2e^- \rightarrow Co$	-0.277
$Cd^{2+} + 2e^- \rightarrow Cd$	-0.403
$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$	-0.440
$Cr^{3+} + 3e^- \rightarrow Cr$	-0.744
$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$	-0.763
$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$	-1.662
$Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg$	-2.363

$Na^+ + e^- \rightarrow Na$	-2.714
$K^+ + e^- \rightarrow K$	-2.924
$Li^+ + e^- \rightarrow Li$	-3.05

Από τον πίνακα συμπεραίνεται ότι όσο πιο αρνητικό είναι το ηλεκτροχημικό δυναμικό τόσο πιο εύκολα οξειδώνεται δηλαδή χάνει ηλεκτρόνια και σχηματίζει ιόντα και συνεπώς διαβρώνεται το μέταλλο. Επομένως, τα μέταλλα στο κάτω μέρος του πίνακα είναι περισσότερο επιδεκτικά στη διάβρωση από ότι τα μέταλλα στο πάνω μέρος του πίνακα. Άρα το πρόσημο και το μέγεθος του δυναμικού ενός ηλεκτροδίου εκφράζει τη επιδεκτικότητα του στοιχείου στη διάβρωση καθώς εάν $E^0 < 0$ τότε το μέταλλο έχει την τάση να διαβρώνεται σε πρότυπες συνθήκες, ενώ εάν $E^0 > 0$ τότε το μέταλλο δεν διαβρώνεται σε ισχυρά όξινα περιβάλλοντα σε σχέση με το ηλεκτρόδιο αναφοράς υδρογόνου.⁵²

Η ηλεκτροχημική σειρά των μετάλλων αναφέρεται σε ιδανικές συνθήκες οι οποίες εάν μεταβληθούν προκαλείται αλλαγή στο δυναμικό του κελιού. Για αυτό το λόγο χρησιμοποιείται ο νόμος του Nernst που υπολογίζει το δυναμικό του μετάλλου σε συνθήκες διαφορετικές από τις πρότυπες (1M, 25°C). Η ηλεκτρεγερτική δύναμη δηλαδή ενός γαλβανικού στοιχείου σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία και τη συγκέντρωση των ιόντων του διαλύματος υπολογίζεται από την εξίσωση Nernst.

Η εξίσωση σε γενική μορφή είναι η εξής:



και συνδέει την αλλαγή της ελεύθερης ενέργειας με τις ενεργότητες των προϊόντων και των αντιδρώντων.

$$K = \frac{[Z^\zeta]}{[\Psi^\psi]} * \frac{[\Omega^\omega]}{[X^\chi]} \quad (4.7)$$

Όπου $[X],[\Psi],[Z],[\Omega]$ οι ενεργότητες των ατόμων ή των ιόντων που παίρνουν μέρος στην αντίδραση.⁵²

4.7 Θερμοδυναμική και Κινητική της Διάβρωσης

Η θερμοδυναμική θεώρηση της διάβρωσης καθορίζει εάν μία αντίδραση μπορεί να πραγματοποιηθεί αυθόρμητα. Μία ηλεκτροχημική αντίδραση που ξεκινάει από την κατάσταση A και καταλήγει στην κατάσταση B είναι θερμοδυναμικά δυνατή μόνο όταν η μετάβαση από την A στην B κατάσταση έχει μείωση της ελεύθερης ενθαλπίας ΔG . Η ηλεκτρική τάση E του γαλβανικού στοιχείου συνδέεται άμεσα με τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας της αντίδρασης μέσω του τύπου:

$$\Delta G = -nFE \quad (4.8)$$

όπου n ο αριθμός των ανταλλασσόμενων ηλεκτρονίων,

F η σταθερά του Faraday ($F=96.500 \text{ Cb}$)

E το δυναμικό ισορροπίας μεταξύ των καταστάσεων A και B.

Η μετάβαση από την A στη B κατάσταση είναι δυνατή μόνο όταν η διαφορά των δυναμικών ισορροπίας μεταξύ τους είναι αρνητική, δηλαδή $E_A > E_B$. Όταν λοιπόν, $\Delta G < 0$ και $E > 0$ η αντίδραση είναι αυθόρμητη από αριστερά προς τα δεξιά, ενώ όταν $\Delta G > 0$ και $E < 0$ η αντίδραση είναι αυθόρμητη από δεξιά προς τα αριστερά και πραγματοποιείται διάβρωση.⁵⁶

Η παραπάνω εξίσωση σε συνδυασμό με την εξίσωση της ελεύθερης ενέργειας δίνει την εξίσωση που προκύπτει μεταξύ του δυναμικού του κελιού, της συγκέντρωσης των ιόντων και της θερμοκρασίας.⁵²

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\text{προϊόντων}}{\text{αντιδρώντων}} \quad (4.9)$$

Η κινητική της διάβρωσης μελετά τον μικροσκοπικό μηχανισμό της, δηλαδή την ταχύτητα και τις συνθήκες που επηρεάζουν τη δημιουργία και την εξέλιξη του φαινομένου, γεγονός που συμβάλει αποφασιστικά στην αντιμετώπισή του. Η ταχύτητα διάβρωσης μπορεί να μετρηθεί με τρεις τρόπους :

- Με μέτρηση απώλειας μάζας
- Με μέτρηση μείωσης του πάχους του μετάλλου ή με μέτρηση του βάθους εισχώρησης της διάβρωσης
- Με μέτρηση της πυκνότητας ρεύματος

Σε περίπτωση τοπικής διάβρωσης, μόνο ο δεύτερος τρόπος μπορεί να αποδειχθεί χρήσιμος.⁵²

Η απώλεια μάζας (m) ενός μετάλλου δίνεται από το νόμο του Faraday :

$$m = A * i_{corr} \frac{t}{nF} \quad (4.10)$$

Όπου :

- A το ατομικό βάρος
- i_{corr} η πυκνότητα του ρεύματος διάβρωσης
- n ο αριθμός ηλεκτρονίων
- F η σταθερά Faraday

Κεφάλαιο 5^ο: Διάβρωση

Από τις πιο σημαντικές ιδιότητες των μεταλλικών βιοϋλικών είναι η αντίσταση στο φαινόμενο της διάβρωσης διότι υψηλή αντίσταση στη διάβρωση σημαίνει ταυτόχρονα και υψηλή βιοσυμβατότητα. Έτσι λοιπόν, στο κεφάλαιο αυτό περιγράφεται το φαινόμενο της διάβρωσης, οι παράγοντες που προκαλούν τη διάβρωση στα μέταλλα και τα αποτελέσματα στην επιφάνειά τους.

5.1 Εισαγωγικά Διάβρωσης

Διάβρωση είναι η κατάρρευση ενός υλικού ή των ιδιοτήτων του εξαιτίας της αλληλεπίδρασης με το περιβάλλον. Είναι δηλαδή κάθε χημική αντίδραση οξειδοαναγωγής μεταξύ του υλικού και του περιβάλλοντος με το οποίο αλληλοεπιδρά. Συμβαίνει κυρίως στα μέταλλα διότι είναι θερμοδυναμικά ασταθή και είναι μία φυσική διεργασία που έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση ή την αύξηση του βάρους του διαβρωμένου αντικειμένου αλλά και την αλλοίωση των μηχανικών του ιδιοτήτων.

Έτσι εξηγείται και ο ορισμός της διάβρωσης ως «απώλεια υλικού». Το μέταλλο ή τα συστατικά του κράματος βρίσκονται σε μηδενική οξειδωτική βαθμίδα (Me^0), ενώ τα προϊόντα διάβρωσης σε υψηλότερη οξειδωτική βαθμίδα (Me^{n+}). Συνεπώς, κατά τη διάβρωση το μεταλλικό υλικό υπό την επίδραση του περιβάλλοντος χάνει ηλεκτρόνια, τα οποία δεσμεύονται από το οξυγόνο του περιβάλλοντος. Υπάρχει δηλαδή αύξηση του σθένους του μετάλλου κατά την ηλεκτροχημική αντίδραση και παρατηρείται μεταβολή της οξειδωτικής βαθμίδας του μετάλλου. Σε μορφή χημικής δράσης η προηγούμενη μεταβολή απαιτεί απόσπαση ηλεκτρονίων:



όπου n το σθένος του μετάλλου.

Άρα η διάβρωση είναι χημικά μια οξειδωτική δράση (απόσπαση ηλεκτρονίων) που δεν υφίσταται μόνη της αλλά συνοδεύεται από αντίστοιχη αναγωγική δράση (πρόσληψη ηλεκτρονίων) όπως π.χ. η παρακάτω:



Η διάβρωση συμβαίνει κατά κύριο λόγο στα μέταλλα διότι είναι θερμοδυναμικά ασταθή και όταν έρθουν σε επαφή με ένα οποιοδήποτε περιβάλλον (θαλάσσιο, ατμοσφαιρικό κλπ.) τότε έχουν την τάση να επιστρέφουν στην αρχική τους κατάσταση που υπάρχουν στη φύση, δηλαδή ως μεταλλεύματα.^{52,57}

Το αποτέλεσμα είναι η δημιουργία επιφανειακών στρωμάτων διάβρωσης, τα οποία είτε λειτουργούν ως παθητικά στρώματα είτε βοηθούν στην κατάρρευση του υλικού. Στην κατηγορία των μετάλλων υπάρχει μία ομάδα, αυτή των ευγενών μετάλλων όπως ο χρυσός και η πλατίνα, που διαβρώνονται με μεγάλη δυσκολία καθώς είναι θερμοδυναμικά σταθερά και υπάρχουν στη φύση με τη μορφή καθαρών μετάλλων. Διάβρωση συναντάται και στα πολυμερή αλλά σε πολύ μικρότερο βαθμό και κυρίως με τη μορφή της κατάρρευσης των ιδιοτήτων τους. Τα κεραμικά δεν διαβρώνονται διότι βρίσκονται σε θερμοδυναμικά σταθερή μορφή όπως αυτή των νιτριδίων, των οξειδίων και των σουφλιδίων. Ένας ακόμα λόγος για τον οποίο η διάβρωση συμβαίνει κυρίως στα μέταλλα και όχι στα κεραμικά ή τα πολυμερή είναι διότι η διάβρωση είναι μία ηλεκτροχημική αντίδραση ταυτόχρονης οξείδωσης και αναγωγής που απαιτεί ροή ηλεκτρονίων. Είναι γνωστό ότι τα κεραμικά και τα πολυμερή είναι κακοί αγωγοί του ηλεκτρισμού και για αυτό το λόγο δεν μπορούν να διαβρωθούν.⁵²

Η διάβρωση είναι ένα φαινόμενο με μεγάλη σημασία καθώς μπορεί να επηρεάσει την οικονομία, το περιβάλλον, την ασφάλεια αλλά και την υγεία των ανθρώπων. Όλα τα μέταλλα παθαίνουν διάβρωση και όλα τα περιβάλλοντα προξενούν διάβρωση. Η διάβρωση ενός μεταλλικού αντικειμένου εξαρτάται από τους παρακάτω παράγοντες :

- Χημική σύσταση και μικροδομή του μετάλλου
- Χημική σύσταση του περιβάλλον διάβρωσης
- Φυσικοί παράμετροι (π.χ. θερμοκρασία)
- Μηχανικοί παράμετροι (π.χ. εφελκυσμός)

Η διάβρωση μπορεί να έχει τρεις διαφορετικές συμπεριφορές ανάλογα με τις συνθήκες που επικρατούν.

- **Αδρανής:** Στην κατάσταση αυτή το μέταλλο δεν αντιδρά με τον ηλεκτρολύτη και δεν διαβρώνεται καθώς είναι θερμοδυναμικά σταθερό.
- **Ενεργητική ή δραστική:** Στην κατάσταση αυτή το μέταλλο αντιδρά με το περιβάλλον και διαβρώνεται σε σημείο που μπορεί να αποδυναμωθεί πλήρως και τα προϊόντα της διάβρωσης που σχηματίζονται διαχέονται μακριά από τη μεταλλική επιφάνεια.
- **Παθητική:** Στην κατάσταση αυτή το μέταλλο έχει αντιδράσει με το περιβάλλον και τα προϊόντα της διάβρωσης δημιουργούν ένα στρώμα πάνω στη μεταλλική επιφάνεια το οποίο επιβραδύνει το ρυθμό διάβρωσης του μετάλλου.

Όσο πιο συμπαγές και συνεκτικό είναι το επιφανειακό στρώμα, τόσο πιο καλή είναι η προστασία του μετάλλου.⁵⁶

5.2 Μορφές Διάβρωσης

Η διάβρωση των μεταλλικών αντικειμένων έχει τις παρακάτω μορφές :

- Γενική ή Ομοιόμορφη Διάβρωση : Είναι η πιο απλή και συνηθισμένη μορφή διάβρωσης που οφείλεται στα γαλβανικά κελιά και προσβάλλει ολόκληρη την εκτεθειμένη επιφάνεια του μετάλλου με αποτέλεσμα να υπάρχει απώλεια μάζας από την επιφάνεια του μετάλλου.
- Γαλβανική Διάβρωση (Galvanic Corrosion) : Είναι μία επιταχυνόμενη μορφή διάβρωσης από την οποία προκαλείται σχηματισμός γαλβανικού κελιού. Αυτό συμβαίνει όταν δύο μέταλλα έρθουν σε επαφή ή ένα μέταλλο και ένας μη μεταλλικός αγωγός έρθουν σε επαφή μέσα σε έναν ηλεκτρολύτη με αποτέλεσμα να διαλυθεί το λιγότερο ευγενές μέταλλο, δηλαδή το μέταλλο που έχει μεγαλύτερη επιδεκτικότητα στη διάβρωση.
- Διάβρωση Οπών (Pit Corrosion) : Είναι από τις πιο συνηθισμένες μορφές τοπικής διάβρωσης και δημιουργείται από την τοπική διάλυση του παθητικού επιστρώματος (φιλμ) του μετάλλου, το οποίο έχει ως κυρίαρχο σκοπό να προστατεύει το μέταλλο από τη διάβρωση και από την παρουσία ιόντων χλωρίου όταν το δυναμικό ξεπεράσει μία τιμή.
- Διάβρωση Χαραγών (Crevice Corrosion) : Είναι και αυτή από τις συνηθέστερες μορφές τοπικής διάβρωσης, η οποία προκαλείται από το σχηματισμό ηλεκτροχημικών κελιών όταν υπάρχει οξυγόνο στην επιφάνεια του μετάλλου και μπορεί και αυτή επίσης να εκδηλωθεί με το σχηματισμό οπών στη διαβρωμένη επιφάνεια.
- Περικρυσταλλική Διάβρωση (Intergranular Corrosion) : Πραγματοποιείται κατά μήκος των ορίων των κόκκων κυρίως λόγω διαφορετικής σύστασης ή κατακρήμνισης φάσεων. Τυχόν θερμικές κατεργασίες μπορούν να προκαλέσουν διαφοροποίηση στη σύσταση στα όρια των κόκκων. Επιπλέον, περικρυσταλλική διάβρωση μπορεί να προκληθεί και από παραμένουσες τάσεις στα όρια των κόκκων.
- Τοπική Βιολογική Διάβρωση (Biological Corrosion) : Η παρουσία διάφορων ζωντανών μικροοργανισμών μπορεί να οδηγήσει στην εμφάνιση της βιολογικής

διάβρωσης λόγω της καταλυτικής δράσης των βακτηρίων σε καθοδικές αντιδράσεις ή λόγω της εξάντλησης του οξυγόνου σε μία αποικία μικροβίων.⁵²

5.2.1 Γενική ή Ομοιόμορφη Διάβρωση

Πρόκειται για το πιο κοινό είδος διάβρωσης και χαρακτηρίζεται γενικά από ηλεκτροχημική δράση που προχωράει ομοιόμορφα στο σύνολο ή στο μεγαλύτερο μέρος της εκτεθειμένης επιφάνειας. Αυτό οδηγεί στο σχηματισμό ενός ομοιόμορφου και περίπου ισοπαχούς στρώματος προϊόντος διάβρωσης στην εκτεθειμένη επιφάνεια του μετάλλου με αποτέλεσμα να υπάρχει απώλεια μάζας από την επιφάνεια του μετάλλου όπως φαίνεται και στην Εικόνα 5.1.⁵⁸ Εμφανίζεται συνήθως όταν το μέταλλο έρθει σε επαφή με οξύ ή με διάλυμα, οπότε προκαλεί λεπτύνση του μετάλλου που μπορεί να φτάσει μέχρι την ολική καταστροφή του. Υπάρχει όμως πιθανότητα να εμφανιστεί και σε ξηρή ατμόσφαιρα (οξειδωση σε υψηλές θερμοκρασίες) οπότε το προϊόν της διάβρωσης μπορεί να είναι είτε προστατευτικό είτε όχι.



Εικόνα 5.1: Γενική/ομοιόμορφη διάβρωση.⁵⁸

5.2.2 Γαλβανική Διάβρωση

Ο τύπος αυτός διάβρωσης συμβαίνει μεταξύ δύο ανόμοιων μετάλλων που βρίσκονται σε ένα διαβρωτικό ή αγώγιμο περιβάλλον που έχει διαφορά δυναμικού καθώς για να ξεκινήσει μία γαλβανική διάβρωση θα πρέπει τα μέταλλα να είναι μακριά στη γαλβανική σειρά. Η διαφορά δυναμικού προκαλεί ροή ηλεκτρονίων και συνεπώς αυξημένη ταχύτητα διάβρωσης του λιγότερα επιδεικτικού στη διάβρωση μετάλλου. Επίσης υπάρχει ελάττωση της ταχύτητας διάβρωσης του πιο επιδεικτικού στη διάβρωση μετάλλου και έτσι το λιγότερο ανθεκτικό γίνεται άνοδος, ενώ το πιο ανθεκτικό γίνεται κάθοδος. Στην πραγματικότητα το πιο ανθεκτικό διαβρώνεται πολύ

λίγο ή καθόλου. Στην Εικόνα 5.2 παρουσιάζεται η γαλβανική διάβρωση κοχλιών και περικοχλίων.⁵⁹



Εικόνα 5.2: Γαλβανική διάβρωση κοχλιών και περικοχλίων.⁵⁹

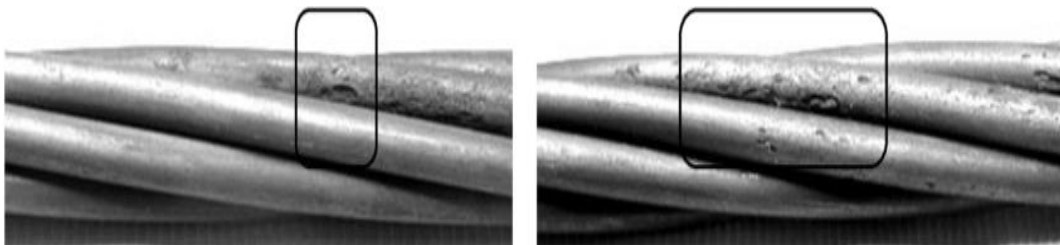
5.2.3 Τοπική Διάβρωση

Η διάβρωση σε χαραγές και η διάβρωση οπών αποτελούν τους δύο πιο συνηθισμένους τύπους τοπικής διάβρωσης. Είναι πιο επικίνδυνη μορφή διάβρωσης από ότι η ομοιόμορφη διότι τα προϊόντα διάβρωσης μπορούν να καλύψουν τις οπές που δημιουργούνται για αυτό δεν εντοπίζεται εύκολα και έγκαιρα.

5.2.4 Διάβρωση σε Χαραγές (Crevice Corrosion)

Η διάβρωση σε χαραγές μπορεί να συμβεί μεταξύ δύο επιφανειών του ίδιου μετάλλου ή κράματος όταν σχηματιστεί ένα στενό άνοιγμα ή σχισμή από το οποίο μπορεί να περάσει υγρό. Μπορεί να συμβεί στα περισσότερα μέταλλα κυρίως όμως σε αυτά που σχηματίζουν προστατευτικά φιλμ οξειδίων οπότε και παθητικοποιούνται καθώς τα παθητικά φιλμ σπάνε σε περιβάλλοντα πλούσια σε χλωριόντα. Συνήθως εμφανίζεται στα όρια καλυμμένων περιοχών κάτω από μονωτικά υλικά και επικαλύψεις. Η διάχυση του οξυγόνου είναι περιορισμένη μέσα στη σχισμή, οπότε το υπάρχον οξυγόνο καταναλώνεται γρήγορα με αποτέλεσμα το σύνολο της καθοδικής δράσης (αναγωγή οξυγόνου) να συμβαίνει ολοκληρωτικά στην ελεύθερη επιφάνεια ενώ μέσα στη σχισμή συμβαίνει κυρίως χωρίς διάλυση του μετάλλου. Το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό ως διαφορικός αερισμός. Αυτού του είδους η διάβρωση είναι καταστροφική για το υλικό

και για να προληφθεί πρέπει να γίνει χρήση αντιδιαβρωτικών υλικών όπως το χρώμιο ή να μειωθεί η επιθετικότητα του περιβάλλοντος όπως η μείωση της συγκέντρωσης των χλωριόντων.⁵² Στην Εικόνα 5.3 είναι ορατή η διάβρωση χαραγών στο μέταλλο στα κυκλωμένα σημεία.⁶⁰



Εικόνα 5.3: Διάβρωση σε χαραγές.⁶⁰

5.2.5 Διάβρωση Οπών (Pitting Corrosion)

Η διάβρωση οπών αποτελεί μορφή τοπικής διάβρωσης σε περιοχές με μειωμένη συγκέντρωση οξυγόνου και η εμφάνισή της έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία οπών στην επιφάνεια του μετάλλου. Το μέγεθος, και πιο συγκεκριμένα η διάμετρος, των οπών κυμαίνεται μεταξύ μερικών δεκάδων μικρομέτρων όμως η διάβρωση οπών μπορεί να αποτελέσει μία πολύ καταστροφική μορφή διάβρωσης. Πολλές φορές μπορεί να επεκταθεί στο εσωτερικό του μετάλλου ή του κράματος χωρίς να γίνει αντιληπτή και να δημιουργεί διατρήσεις σε πάρα πολύ μικρό χρονικό διάστημα. Όπως και η διάβρωση σε χαραγές έτσι και η διάβρωση οπών εμφανίζεται συχνά σε μέταλλα που παθητικοποιούνται όταν εκτεθούν σε περιβάλλοντα αλογονιδίων.⁵² Στην Εικόνα 5.4 είναι εμφανής η διάβρωση οπών σε όλο το μήκος του μετάλλου.⁶¹



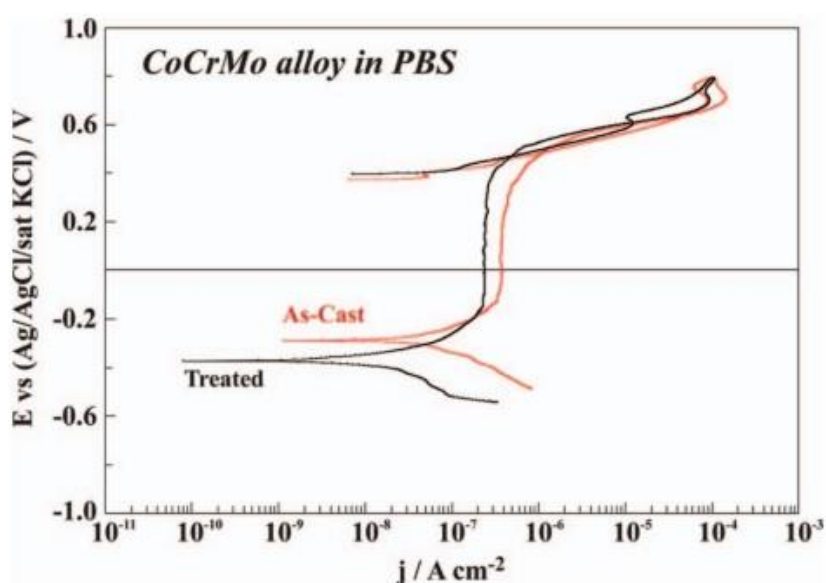
Εικόνα 5.4: Διάβρωση οπών.⁶¹

Κεφάλαιο 6^ο: Βιβλιογραφική έρευνα του κράματος κοβαλτίου-χρωμίου

Στο παρόν κεφάλαιο γίνεται μία μικρή βιβλιογραφική αναφορά στις μηχανικές ιδιότητες και στην αντίσταση στη διάβρωση που έχει αποδειχθεί ότι έχει το κράμα κοβαλτίου-χρωμίου παρασκευασμένο με διάφορες τεχνικές. Τα τελευταία χρόνια γίνεται μεγάλη προσπάθεια εύρεσης κατάλληλων τεχνικών κατασκευής που να πληρούν τις απαιτήσεις και τα πρότυπα για τη χρήση βιοϋλικών σε μεταλλοκεραμικές προσθετικές αποκαταστάσεις.

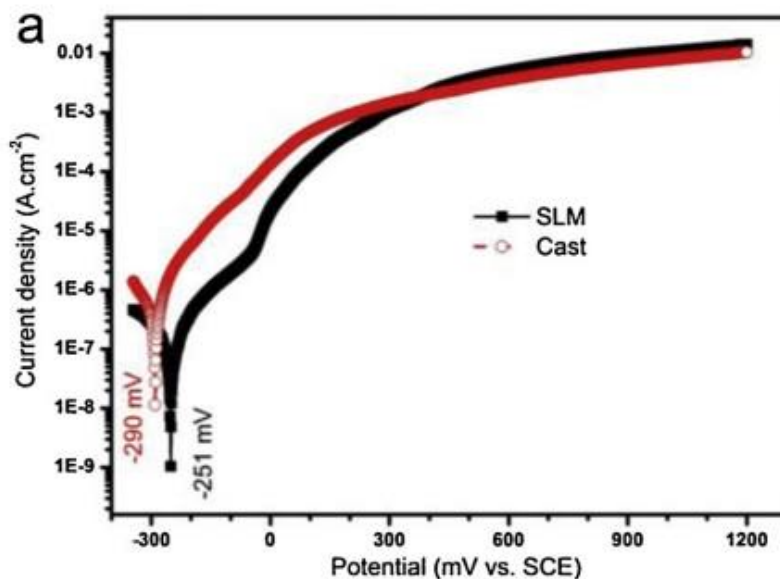
6.1 Συμπεριφορά σε διάβρωση οδοντιατρικών κραμάτων CoCr

Σύμφωνα με τους Bettini et al., τα χυτά δοκίμια έδειξαν ευγενέστερα δυναμικά σε σχέση με τα ίδια δοκίμια που είχαν υποστεί θερμική κατεργασία σε υδατικό διάλυμα PBS με pH 7.4 στους 37°C, γεγονός που φαίνεται στην Εικόνα 6.1.⁶²



Εικόνα 6.1: Καμπύλες ορθής ποτενσιοδυναμικής πόλωσης CoCrMo σε υδατικό διάλυμα PBS, pH 7.4.⁶²

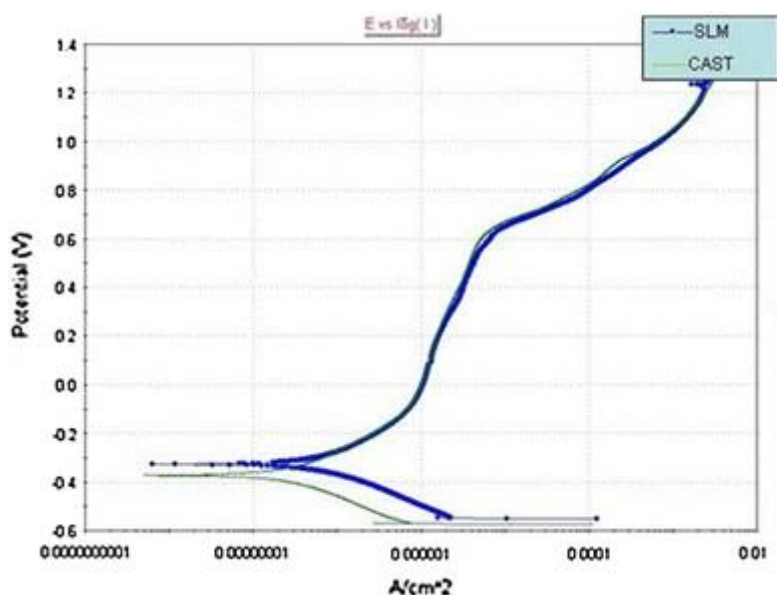
Στην περίπτωση όμως των χυτών και αυτών που κατασκευάστηκαν με SLM (Selective Laser Melting), τα δεύτερα φαίνεται να έχουν ευγενέστερο δυναμικό σε υδατικό διάλυμα 0.9% NaCl με pH 7.4 στους 37°C όπως παρατηρείται στην Εικόνα 6.2.⁶³



Εικόνα 6.2: Καμπύλες ορθής ποτενσιοδυναμικής πόλωσης CoCrMo σε υδατικό διάλυμα 0.9% NaCl, pH 7.4. ⁶³

Επιπλέον, οι Rylska et al., ανέφεραν ότι μεταξύ κραμάτων CoCr που ήταν κατασκευασμένα με τις τεχνικές SLM, MSM (milling of soft metal) και με χύτευση και είχαν υποστεί θερμική κατεργασία, τα SLM έδειξαν καλύτερη συμπεριφορά σε διάβρωση υδατικού διαλύματος 0.9% NaCl και στη συνέχεια ακολούθησαν τα MSM και τα χυτά. ⁶⁴ Παρόμοια σύγκριση έκαναν και οι Reclaru et al., καθώς μελέτησαν τη συμπεριφορά σε διάβρωση σε τεχνητό σάλιο δοκιμίων CoCrMo κατασκευασμένα με πέντε διαφορετικές τεχνικές, CAD/CAM milling, DMLS (Direct Metal Laser Sintering), SLM, EBM (Electron Beam Melting) και CAD/CAM milling που ακολούθηθηκε από πυροσυσσωμάτωση. Στην τελευταία τεχνική, παρατήρησαν ότι η παρουσία οργανικού συνδετικού υλικού και το τελικό στάδιο της πυροσυσσωμάτωσης του κράματος μπορεί να οδηγήσει σε προβλήματα σχετικά με τη διάβρωση. ⁶⁵ Οι Tuna et al., σύγκριναν μέσω ποτενσιοδυναμικών πολώσεων την αντίσταση σε διάβρωση δοκιμίων CoCr κατασκευασμένων με τις τεχνικές DMLS (laser sintering), CAD/CAM (milling) και με χύτευση. Βρήκαν λοιπόν ότι τα δοκίμια που κατασκευάστηκαν με τις δύο πρώτες τεχνικές εμφάνισαν υψηλότερη αντίσταση στη διάβρωση από ότι αυτά που ήταν χυτά. ¹³ Επιπλέον, οι Hu et al., σύγκριναν την αντίσταση σε διάβρωση σε υδατικό διάλυμα 0,9% NaCl δοκιμίων CoCrMoW SLM χωρίς να έχουν υποστεί θερμική κατεργασία, δοκιμίων SLM που έχουν υποστεί θερμική κατεργασία στους 750°C για 36 ώρες και δοκιμίων SLM στους 1200°C για 3 ώρες. Το αποτέλεσμα ήταν ότι το δυναμικό διάβρωσης των απλών δοκιμίων ήταν το πιο ευγενές, ενώ των δοκιμίων στους

1200°C το λιγότερο ευγενές. Όσο αναφορά την πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης, τα δοκίμια στους 750°C έχουν την μικρότερη τιμή, ενώ τα δοκίμια στους 1200°C έχουν σχεδόν το διπλάσιο ρυθμό διάβρωσης.⁶⁶ Οι Reclaru et al., μελέτησαν τρεις περιπτώσεις δοκιμίων CoCr: milling, sintering και SLS. Στην περίπτωση του sintering, μπορεί να προκύψουν προβλήματα στη διάβρωση εξαιτίας της παρουσίας συνδετικού υλικού στο τελικό στάδιο της πυροσυσσωμάτωσης. Ομοίως, στα SLS η φύση των δοκιμίων εξαιτίας της πούδρας μπορεί να προκαλέσει διάβρωση. Έτσι, βρήκαν ότι, η περίπτωση του milling είναι η καλύτερη επιλογή ως προς τη δομή και την αντίσταση στη διάβρωση, ενώ το SLS είναι η χειρότερη.⁶⁷ Στην έρευνα των Xin et al., έγινε σύγκριση δοκιμίων CoCr κατασκευασμένα με χύτευση και SLM και βρέθηκε ότι τα SLM είχαν πολύ καλύτερη αντίσταση στη διάβρωση καθώς ο ρυθμός διάβρωσής τους ήταν σχεδόν το 1/3 του ρυθμού των χυτών.⁶⁸



Εικόνα 6.3: Καμπύλες ορθής ποτενσιοδυναμικής πόλωσης δοκιμίων CoCr σε υδατικό διάλυμα τεχνητού σάλιου με pH = 7, στους 37 ± 0.5 °C.⁶⁸

6.2 Μηχανικές ιδιότητες οδοντιατρικών κραμάτων CoCr

Σε ότι αφορά στις μηχανικές ιδιότητες, τόσο τα δοκίμια CoCr κατασκευασμένα με laser sintering όσο και τα SM (soft-milled) βρέθηκαν κατάλληλα για χρήση σε μακροχρόνιες μεταλλικές προσθετικές αποκαταστάσεις. Παρόλα αυτά, η πρώτη κατηγορία φαίνεται να έχει καλύτερες μηχανικές ιδιότητες λόγω της έλλειψης πορώδους.²⁷ Επιπλέον, οι Wei et al., βρήκαν ότι δοκίμια CoCrMoW κατασκευασμένα με SLM παρουσιάζουν υπερέχουσες μηχανικές ιδιότητες σε σχέση με τα χυτά, και πιο συγκεκριμένα εμφανίζουν μεγαλύτερη σκληρότητα περίπου 70%.⁶⁹ Οι Markarian et al., έδειξαν ότι

δοκίμια CoCr κατασκευασμένα με SLM, MM (CNC Custom Machined) και AM (Milling Machine) ακολουθούν την παρακάτω φθίνουσα σειρά ως προς την σκληρότητα: SLM>MM>AM, ενώ την ως προς το μέτρο ελαστικότητας τα δεδομένα αλλάζουν και η κατάταξη έχει ως εξής: MM>SLM=AM.⁷⁰ Οι Qian et al., διερεύνησαν τις μηχανικές ιδιότητες του κράματος κοβαλτίου-χρωμίου-μολυβδαινίου κατασκευασμένο με SLM χρησιμοποιώντας δύο διαφορετικές παραμέτρους κατά τη διαδικασία της κατασκευής. Και οι δύο ομάδες είχαν την ίδια ισχύ λέιζερ αλλά διαφορετικές ταχύτητες σκαναρίσματος και πάχος στρώσεων. Η πρώτη ομάδα με το χαμηλότερο ρυθμό σκαναρίσματος και μικρότερο πάχος στρώσεων έχει πιο λεία τοπογραφία επιφάνειας και είναι καταλληλότερη για το επιφανειακό στρώμα των οδοντιατρικών αποκαταστάσεων. Η δεύτερη ομάδα με τη μεγαλύτερη ταχύτητα δόμησης που αυξάνει το πάχος των στρωμάτων είναι καταλληλότερη για την κατασκευή του εσωτερικού μέρους των αποκαταστάσεων. Για αυτό το λόγο, οι τιμές της αντοχής διαρροής (yield strength) αλλά και της μέγιστης εφελκυστικής τάσης (UTS) είναι υψηλότερες στην πρώτη ομάδα. Οι τιμές σκληρότητας όμως που εξήχθησαν σε Vickers δεν είχαν μεγάλες αποκλίσεις μεταξύ των δύο ομάδων.⁷¹ Μία άλλη έρευνα των Dolgov et al., έδειξε ότι οι μηχανικές ιδιότητες των δοκιμών CoCr SLM είναι καλύτερες σε σχέση με των χυτών εξαιτίας της μικροδομής. Τα δοκίμια SLM είχαν υψηλότερες τιμές στην αντοχή εφελκυσμού πιθανώς λόγω των λεπτών κόκκων και των επιμηκών κατακρημνισμάτων. Οι εναπομένουσες τάσεις καταπόνησης, λόγω μεθόδου κατασκευής και της πυροσυσσωμάτωσης, είναι η πιθανότερη αιτία για την αυξημένη σκληρότητα των SLM.⁷² Οι Han et al., απέδειξαν στην έρευνά τους ότι τα δοκίμια CoCr κατασκευασμένα με SLM είχαν πιο ενισχυμένες μηχανικές ιδιότητες, και πιο συγκεκριμένα σκληρότητα, και συγκρίσιμες τιμές της δύναμης του μέταλλο-κεραμικού δεσμού σε σύγκριση με τα χυτά και τα milling.⁷³ Σε άλλη έρευνα, οι Xin et al., απέδειξαν ότι τα δοκίμια CoCr με SLM είχαν μεγαλύτερες τιμές σκληρότητας από τα χυτά, 458 HV και 385 HV αντίστοιχα.⁶⁸

6.3 Θερμικές κατεργασίες οδοντιατρικών κραμάτων CoCr και επίδραση στη συμπεριφορά σε διάβρωση και στις μηχανικές ιδιότητες

Οι Lee et al., εξέτασαν τρεις κατηγορίες δοκιμών CoCr: χυτά, SLM και SLM-H (με θερμική κατεργασία). Βρήκαν λοιπόν ότι, τα χυτά είχαν την χαμηλότερη επιμήκυνση, τη χαμηλότερη μέγιστη εφελκυστική δύναμη αλλά και τη χαμηλότερη 0,2% εφελκυστική δύναμη. Η θερμική κατεργασία στα SLM-H φαίνεται να μην επηρέασε

σημαντικά τις μηχανικές ιδιότητες με εξαίρεση την αύξηση στην επιμήκυνση.⁷⁴ Σε έρευνα που πραγματοποιήθηκε από τους Zhang et al., έγινε σύγκριση τεσσάρων δοκιμίων κατασκευασμένα με SLM όμως μετά τη θερμική κατεργασία υπέστησαν διαφορετικές ανοπτήσεις. Στην πρώτη ομάδα, με ονομασία SLM900, τα δοκίμια ψυχράθηκαν για 2 λεπτά στους 900°C και η ανόπτηση έγινε στους 900°C για 30 λεπτά, 1 ώρα, 2 ώρες, 4 ώρες, 6 ώρες, 8 ώρες και 10 ώρες. Στη δεύτερη ομάδα, με ονομασία SLM750, τα δοκίμια ψυχράθηκαν για 2 λεπτά στους 750°C, η ανόπτηση έγινε στους 750°C για 30 λεπτά, 1 ώρα, 2 ώρες, 4 ώρες, 6 ώρες, 8 ώρες και 10 ώρες και στο τέλος εμβαπτίστηκαν σε νερό. Στην τρίτη ομάδα, με ονομασία SLM1200D, τα δοκίμια εμβαπτίστηκαν σε νερό απευθείας μετά την ανόπτηση στους 1200°C για 1 ώρα, ενώ στην τέταρτη ομάδα τα δοκίμια δεν υπέστησαν καμία θερμική κατεργασία. Βρέθηκε λοιπόν ότι, η μικροσκληρότητα αυξάνεται στους μεγαλύτερους χρόνους όμως η επιρροή των θερμικών κατεργασιών στην επιμήκυνση, στον εφελκυσμό και στην αντίσταση στη διάβρωση δεν είναι ακόμα ξεκάθαρη.⁷⁵ Σε έρευνα των Zeng et al., αποδείχθηκε ότι το ψήσιμο της πορσελάνης, σε δοκίμια CoCrMo κατασκευασμένα με SLM και με χύτευση, δεν έπαιξε σημαντικό ρόλο στην αντίσταση στη διάβρωση σε σύγκριση με τα δοκίμια που δεν υπέστησαν ψήσιμο πορσελάνης και στις δύο ομάδες.⁷⁶

6.4 Soft milling και οδοντιατρικά κράματα CoCr

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται ερευνητικά αποτελέσματα από κράματα κοβαλτίου-χρωμίου-μολυβδαινίου κατασκευασμένα με την τεχνική soft milling.

6.4.1 Συμπεριφορά σε διάβρωση κραμάτων SM

Οι Presotto et al., σύγκριναν τη συμπεριφορά σε διάβρωση τριών κραμάτων CoCr κατασκευασμένα με τις τεχνικές SLM, SMB (soft metal block) και με χύτευση. Τα SLM έδειξαν ευγενέστερο δυναμικό διάβρωσης με τα χυτά να ακολουθούν και τα SMB να είναι τα λιγότερο ευγενέστερα. Σε αντίθεση με το δυναμικό διάβρωσης, οι πυκνότητες διάβρωσης ρεύματος ακολουθούν την εξής αύξουσα σειρά: SMB<SLM<χυτά.¹⁵

6.4.2 Μηχανικές ιδιότητες κραμάτων SM

Οι Hong et al., παρουσίασαν την ύψιστη σημασία που έχει η κρυσταλλική δομή και η μικροδομή στην αντοχή στον εφελκυσμό διαφόρων διαθέσιμων εμπορικών κραμάτων

κατασκευασμένα με την τεχνική SM.⁷⁷ Επίσης, σύμφωνα με τους Al Jabbari et al., τα δοκίμια από SLM έχουν μεγαλύτερη σκληρότητα και έπειτα ακολουθούν αυτά από HM (hard milling), χύτευση και MSM. Στο μέτρο ελαστικότητας φαίνεται πως πάλι υψηλότερη τιμή έχουν τα SLM με τη διαφορά ότι ακολουθούν πρώτα τα MSM, HM και τέλος τα χυτά.⁷⁸ Οι Kim et al., σύγκριναν τέσσερις διαφορετικές μεθόδους κατασκευής του κράματος CoCrW και κατέληξαν σε μία φθίνουσα κατάταξη ως προς τις μηχανικές τους ιδιότητες που έχει ως εξής : SLM>SM>Casting>Milling.⁷⁹ Τα δοκίμια από SM έδειξαν αρκετά μεγαλύτερη επιμήκυνση, ενώ όσα κατασκευάστηκαν με 3D printing έδειξαν χαμηλότερη αντοχή σε σχέση με τα χυτά.⁸⁰ Οι Santos et al., βρήκαν ότι τα δοκίμια CoCrMo SLM έχουν καλύτερες μηχανικές ιδιότητες από τα CAD/CAM milling. Οι τιμές της σκληρότητας στα δοκίμια κατασκευασμένα με milling ήταν 350 HV ενώ στα SLM 400 HV και της μέγιστης εφελκυστικής τάσης ήταν 780MPa και 905MPa αντίστοιχα. Ο κύριος παράγοντας για τις καλύτερες μηχανικές ιδιότητες των SLM αποδίδονται στην υψηλότερη σχετική πυκνότητα.⁸¹ Οι Ayyildiz et al., εξέτασαν τις μηχανικές ιδιότητες δοκιμίων CoCr από πέντε διαφορετικές κατηγορίες: Group I (χυτά), Group II (milling), Group III (DMLS), Group IV (DMLS, annealed in argon), Group V (DMLS, annealed in atmospheric oxygen). Οι κατηγορίες III, IV και V υπέστησαν αμμοβολή από αερομεταφερόμενη τριβή με σωματίδια Al₂O₃ μετά την ανόπτηση. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων σκληρότητας αλλά και της εφελκυστικής δύναμης έδωσαν την ίδια φθίνουσα κατάταξη: Group III > Group I > Group II > Group V > Group IV.⁸²

6.4.3 Θερμικές κατεργασίες κραμάτων SM

Εκτός από τις έρευνες που έχουν αναφερθεί παραπάνω για την τεχνική soft milling, δεν υπάρχει εκτενής βιβλιογραφία που να δείχνει την επίδραση των θερμικών κατεργασιών στις μεταλλοκεραμικές αποκαταστάσεις που έχουν παρασκευαστεί με αυτήν την τεχνική. Οι Öñöral et al., εφάρμοσαν επαναλαμβανόμενους θερμικούς κύκλους σε κράματα CoCr κατασκευασμένα με χύτευση, με FHAM (Fully sintered Hard Alloy Milling), με PSAM (Presintered Soft Alloy Milling) και με SLS (Selective Laser Sintering) και βρήκαν ότι οι αποκαταστάσεις από PSAM είχαν την καλύτερη εφαρμογή.⁴⁷ Οι Ogunc et al., εφάρμοσαν και αυτοί επαναλαμβανόμενους κύκλους θερμικών κατεργασιών σε κράματα CoCr κατασκευασμένα με χύτευση, με SLS, με PSMM (Presintered Soft Metal Milling) και με PHMM (Post sintered Hard Metal

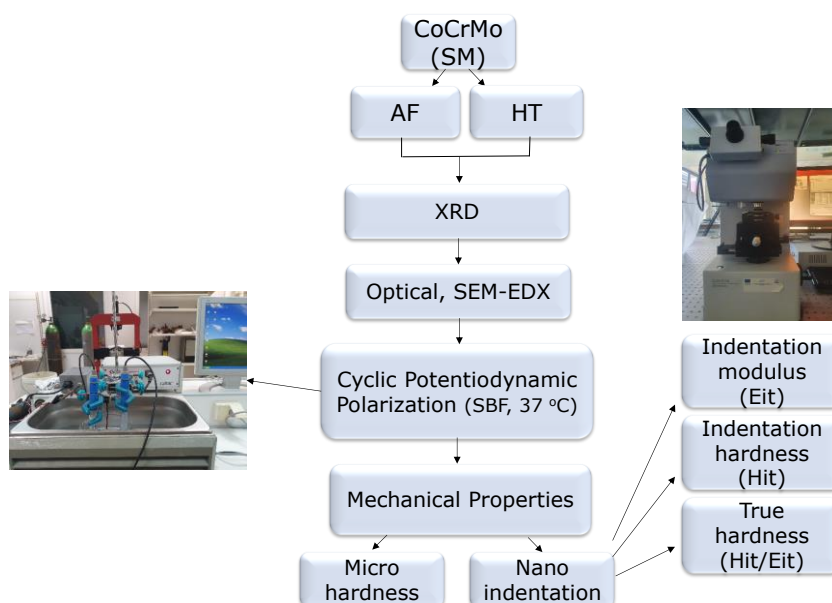
Millling). Βρήκαν λοιπόν ότι τα PSMM και SLS έδειξαν καλύτερη εσωτερική (internal) και οριακή (marginal) προσαρμογή από τα χυτά και τα PHMM.⁸³ Όσο πιο μικρή είναι η οριακή προσαρμογή στη διεπαφή των αποκαταστάσεων, τόσο πιο επιτυχημένες είναι. Αν δεν είναι εφικτό αυτό, υπάρχει περίπτωση να δημιουργηθούν περιοδοντικά προβλήματα, πολφίτιδα και τερηδόνα.⁵⁰ Οι Kocaağaoğlu et al., κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι τα laser sintered και τα soft milled κράματα CoCr εμφανίζουν καλύτερη οριακή προσαρμογή σε σύγκριση με τα χυτά μετά από επαναλαμβανόμενους θερμικούς κύκλους.⁸⁴

ΜΕΡΟΣ Β΄: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Κεφάλαιο 7^ο: Τεχνικές Μελέτης Μικροδομής και Μηχανικών Ιδιοτήτων CoCrMo

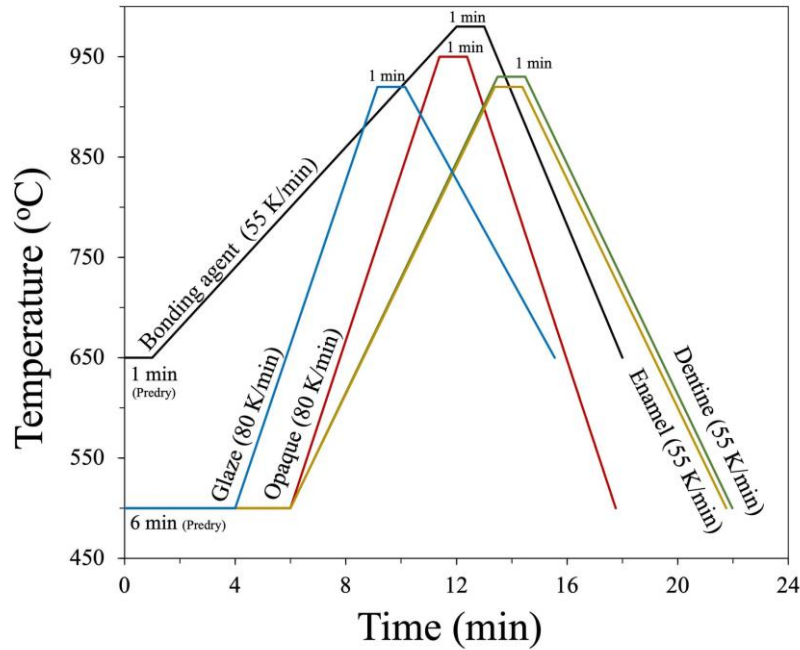
7.1 Διάγραμμα Πειραματικής Διαδικασίας

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζεται το διάγραμμα της πειραματικής διαδικασίας, όπως φαίνεται στην Εικόνα 7.1, που ακολουθήθηκε στην παρούσα εργασία. Όπως έχει ήδη εξηγηθεί, τα δοκίμια CoCrMo χωρίστηκαν σε δύο κατηγορίες (AF, HT) και εξετάστηκαν αρχικά με τη βοήθεια της περίθλασης των ακτίνων X. Στη συνέχεια, διεξήχθησαν τα πειράματα κυκλικής ποτενσιοδυναμικής πόλωσης και οι επιφάνειες των διαβρωμένων δοκιμίων εξετάστηκαν με τη βοήθεια της ηλεκτρονικής αλλά και της οπτικής μικροσκοπίας. Επίσης, πραγματοποιήθηκε ηλεκτροχημική προσβολή στα δοκίμια με σκοπό την εμφάνιση της μικροδομής τους και τέλος μετρήθηκαν οι μηχανικές τους ιδιότητες μέσω μετρήσεων indentation.



Εικόνα 7.1: Διάγραμμα πειραματικής διαδικασίας.

Με σκοπό την διερεύνηση επίδρασης της θερμικής κατεργασίας ως προς την αντίσταση στη διάβρωση και την μικροσκληρότητα, τα δοκίμια HT υπέστησαν τις εξής διαδικασίες που παρουσιάζονται στην Εικόνα 7.2 και πιο αναλυτικά στον Πίνακα 7.1.



Εικόνα 7.2: Θερμικές κατεργασίες του κράματος CoCrMo.

Πίνακας 7.1: Κύκλοι θερμικών κατεργασιών σύμφωνα με τον κατασκευαστή.

Κύκλοι	Preheating	Firing
Bonding agent fire	650 °C, 1 min	980 °C, 55 K/min, 1 min
Opaque fire	500 °C, 6 min	950 °C, 80 K/min, 1 min
Dentine fire	500 °C, 6 min	930°C, 55 K/min, 1 min
Enamel fire	500 °C, 6 min	920°C, 55 K/min, 1 min
Glaze fire	500 °C, 4 min	920°C, 80 K/min, 1 min

7.2 Μεταλλογραφική Προετοιμασία

Η μεταλλογραφική προετοιμασία έχει ως σκοπό την απαραίτητη επεξεργασία της επιφάνειας των δοκιμίων για να είναι εφικτή η σωστή παρατήρηση της μικροδομής τους μέσω οπτικής μικροσκοπίας και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν έχουν άριστες μηχανικές ιδιότητες αλλά και βιοσυμβατότητα για αυτό και βρίσκουν εφαρμογή εκτός από τον ιατρικό κλάδο, για αντικαταστάσεις ισχύος και γονάτου, και στον οδοντιατρικό κλάδο, για την κατασκευή σκελετών προσθετικών εργασιών όπως είναι οι γέφυρες και οι στεφάνες.^{85,86} Έτσι λοιπόν, το κράμα που χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση του πειραματικού μέρους ήταν το οδοντιατρικό κράμα κοβαλτίου-χρωμίου-μολυβδαινίου που απεικονίζεται στην Εικόνα 7.3 με σύσταση σύμφωνη με το DIN EN ISO 22674 όπως περιγράφεται στον Πίνακα 7.2.



Εικόνα 7.3: Δοκίμιο CoCrMo.

Πίνακας 7.2: Ποσοστιαία σύσταση κράματος.

Ποσοστιαία σύσταση κατά βάρος %	Co	Cr	Mo	Si	Fe	Mn	C	Organic binder
	66	28	5	<1	<1	<1	<0.1	1-2

Στην συνέχεια, αναλύεται η μεταλλογραφική προετοιμασία των δοκιμίων καθώς και οι διαδικασίες που πραγματοποιήθηκαν για την διεξαγωγή των πειραμάτων. Αρχικά, τα στάδια που ακολουθήθηκαν για να γίνει σωστά η μεταλλογραφική προετοιμασία είναι τα ακόλουθα:

- Κοπή δοκιμίων: Η κοπή των δοκιμίων CoCrMo πραγματοποιήθηκε μέσω υγρής κοπής με τη βοήθεια του κοπτικού μηχανήματος Accutom-5 της Struers που απεικονίζεται στην Εικόνα 7.4. Κατά τη διαδικασία αυτή, χρησιμοποιήθηκε ένας πολύ λεπτός κοπτικός δίσκος με μεγάλη σκληρότητα που έκανε διαμήκης τομές με ταχύτητα 0,002 m/sec ενώ ταυτόχρονα το κοπτικό χρησιμοποιούσε νερό και λιπαντικό υγρό για να τελειοποιήσει τις κοπές.



Εικόνα 7.4: Μηχάνημα υγρής κοπής Struers.

- Εγκιβωτισμός: Τα συγκεκριμένα δοκίμια ήταν δύσκολα στο χειρισμό εξαιτίας των μη ομοιόμορφων και δυσανάλογων διαστάσεων και για αυτό το λόγο χρειάστηκε να εγκιβωτιστούν. Τα δείγματα εγκιβωτίστηκαν σε φαινολική ρητίνη, ώστε να «προστατευθούν» και να είναι πιο εύκολη η περαιτέρω επεξεργασία τους. Ο εγκιβωτισμός πραγματοποιήθηκε στη συσκευή θερμού εγκιβωτισμού Labopress 1 της Struers (Εικόνα 7.5) και η ρητίνη που χρησιμοποιήθηκε ήταν φαινολική της εταιρίας Presi. Τα δοκίμια τοποθετήθηκαν στο μηχάνημα όπου καλύφθηκαν με την αναγκαία ποσότητα ρητίνης και στη συνέχεια θερμάνθηκαν στους 180 °C για περίπου 10 min υπό πίεση 25-35 kN.



Εικόνα 7.5: Μηχάνημα εγκιβωτισμού Struers.

- Λείανση/Στίλβωση: Οι δύο αυτές τεχνικές αποσκοπούν στην εξάλειψη των ανωμαλιών της επιφάνειας μέσω της σταδιακής απομάκρυνσης υλικού από την επιφάνεια των δοκιμίων. Η λείανση πραγματοποιείται με τη βοήθεια ειδικών αδιάβροχων λειαντικών χαρτιών όπου με την παράλληλη χρήση νερού απομακρύνεται το υλικό με αποτέλεσμα την μείωση της τραχύτητας της επιφάνειας. Στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιήθηκαν χαρτιά λείανσης 120 έως 2400 grit. Η στίλβωση πραγματοποιείται με σκοπό να εξαλειφθούν οι χαρακιές που έχει αφήσει η λείανση και να γίνει πιο στιλπνή και καθαρή η επιφάνεια σαν καθρέφτης. Έτσι, χρησιμοποιούνται πανιά στίλβωσης μικρής κοκκομετρίας καθώς και σπρέι με αδαμάντινους κόκκους της τάξης των 6,3 και 1 μm. Τόσο η λείανση όσο και η στίλβωση έλαβαν χώρα στο μηχάνημα της Buehler το οποίο φαίνεται στην Εικόνα 7.6.



Εικόνα 7.6: Μηχάνημα λείανσης/στίλβωσης Buehler.

- Ηλεκτροχημική προσβολή: Χρησιμοποιείται στη μεταλλογραφία για την αποκάλυψη της μικροδομής του μετάλλου ή του κράματος. Η γυαλισμένη επιφάνεια εμβάπτιζεται με το κατάλληλο αντιδραστήριο για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα ανάλογα με το υλικό που εξετάζεται. Κατά την εμβάπτιση, τα όρια κόκκων διαβρώνονται από το αντιδραστήριο με αποτέλεσμα την εμφάνιση και την απεικόνιση των χαρακτηριστικών της μικροδομής κάνοντας χρήση της οπτικής μικροσκοπίας. Στην παρούσα διατριβή, για να επιτευχθεί η εμφάνιση της μικροδομής των κραμάτων πραγματοποιήθηκε ηλεκτροχημική προσβολή (electrochemical etching) με τη χρήση μπαταρίας 6V. Στους πόλους της μπαταρίας συνδέθηκαν κροκοδειλάκια, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για να

περάσει το ρεύμα στο υπό εξέταση δοκίμιο σε συνδυασμό με το αντιδραστήριο για να κλείσει το κύκλωμα. Το αντιδραστήριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν διάλυμα $\text{HCl}/\text{HNO}_3/\text{FeCl}_3$ σε αναλογία 40ml/ 1ml/ 13gr και παρέμεινε σε επαφή με το δοκίμιο για 10 sec στο δοκίμιο με τη θερμική κατεργασία και για 15 sec στο δοκίμιο χωρίς θερμική κατεργασία.

7.3 Οπτική Μικροσκοπία

Η οπτική μικροσκοπία αποτελεί το βασικό αντικείμενο της μεταλλογραφίας καθώς είναι μια πολύ σημαντική μέθοδος παρατήρησης και ερμηνείας της μικροδομής των υλικών. Ως πηγή ακτινοβολίας χρησιμοποιείται συνήθως λευκό φως, ενώ η διακριτική ικανότητα είναι περίπου 200 nm (μεγεθυντική ικανότητα: X1000) και το βάθος πεδίου είναι περίπου της ίδιας τάξης μεγέθους. Μέσω της οπτικής μικροσκοπίας είναι δυνατόν:

- Να ερευνηθεί τυχόν διάβρωση του μετάλλου ή του κράματος.
- Να εντοπιστούν ρωγμές, πόροι (πορώδες), οξειδία και κατακρημνίσματα.
- Να προσδιοριστεί το μέγεθος και το σχήμα των κόκκων αλλά και οι διαφορετικές φάσεις που μπορεί να υπάρχουν.
- Να γίνει έλεγχος για τη σωστή συγκόλληση μεταλλικών ελασμάτων.

Το οπτικό μικροσκόπιο που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διατριβή για την παρατήρηση της μικροδομής των δοκιμίων ήταν τύπου Leica DM-4000 και απεικονίζεται στην Εικόνα 7.7. Οι δυνατότητες μεγέθυνσης του μικροσκοπίου ήταν X50, X100, X200, X500, X1000 ενώ το μικροσκόπιο ήταν συνδεδεμένο με υπολογιστή, που είχε εγκατεστημένο κατάλληλο λογισμικό της Leica. Στο οπτικό μικροσκόπιο ελέγχθηκαν δοκίμια που είχαν υποστεί διάβρωση και δοκίμια προ και μετά ηλεκτροχημικής προσβολής με σκοπό να γίνει παρατήρηση της μικροδομής τους.



*Εικόνα 7.7: Οπτικό
μικροσκόπιο Leica DM-
4000.*

7.4 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία (Electron Microscopy)

Η ικανότητα των οπτικών μικροσκοπίων περιορίζεται λόγω της φύσης του φωτός σε επίπεδα μεγεθύνσεων έως X1000 και σε διακριτική ικανότητα έως 0,2 μm . Στις αρχές της δεκαετίας του '30 υπήρχε ήδη η ανάγκη για εξέταση του εσωτερικού του κυττάρου (πυρήνας, μιτοχόνδρια κλπ.) που απαιτούσε μεγεθύνσεις μεγαλύτερες του X10000. Αυτό οδήγησε στην ανακάλυψη και στην εφαρμογή των ηλεκτρονικών μικροσκοπίων. Το πρώτο είδος ηλεκτρονικού μικροσκοπίου ήταν το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης ή διαπερατότητας (Transmission Electron Microscope, TEM) ενώ ακολούθησε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscope, SEM).

7.4.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM)

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) είναι μία από τις σύγχρονες και ευέλικτες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής μεγάλου αριθμού υλικών. Η SEM συνθέτει την εικόνα της επιφάνειας του δείγματος, δηλαδή επιτρέπει την τοπογραφική μελέτη των επιφανειών, συλλέγοντας κυρίως τα δευτερογενή και οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια. Έτσι λοιπόν, ένα από τα πιο ισχυρά και αποτελεσματικά όργανα για τη μελέτη της μικροδομής των υλικών είναι το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, το οποίο επιτρέπει τη μεγεθυσμένη απεικόνιση

ενός αντικειμένου (δείγματος) με διακριτική ικανότητα της τάξης του nm, μέσω της αλληλεπίδρασής του με μια δέσμη ηλεκτρονίων.⁵⁶

Η μελέτη των δοκιμίων έλαβε χώρα στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, τύπου JEOL 6510, ενώ το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης ήταν συνδεδεμένο με σύστημα στοιχειακής ανάλυσης διερχόμενης ενέργειας ακτίνων X τύπου EDX (Oxford Instruments). Εξετάστηκαν λοιπόν διαβρωμένα δοκίμια και τομές των διαβρωμένων δοκιμίων με σκοπό να παρατηρηθεί η διάβρωση τόσο στην επιφάνεια αλλά όσο και στο εσωτερικό των δοκιμίων σε περίπτωση που είχε προχωρήσει σε αυτό. Επίσης, εξετάστηκαν και δοκίμια προ και μετά ηλεκτροχημικής προσβολής για να εξεταστεί η μικροδομή τους.

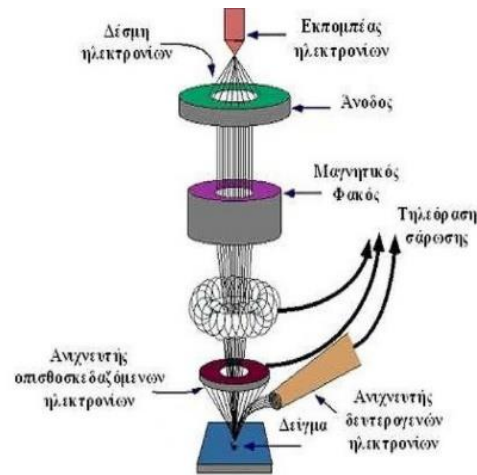
Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα όργανο που λειτουργεί όπως περίπου και ένα οπτικό μικροσκόπιο μόνο που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως, για να εξετάσει αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα. Η δέσμη πρωτογενών ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος και από την αλληλεπίδραση αυτή προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό. Από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή (secondary) και οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες X και ηλεκτρόνια Auger. Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Έτσι παρέχονται πληροφορίες που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και στη σύσταση της επιφάνειας του υπό εξέταση δείγματος. Εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων X (EDX) που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη των ηλεκτρονίων, μπορεί να γίνει ημι-ποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού, ενώ μπορεί να αναγνωρίσει προϊόντα διάβρωσης στην επιφάνεια του μετάλλου.⁵⁶

7.4.1.1 Οργανολογία SEM

Τα βασικά δομικά χαρακτηριστικά της μεθόδου SEM όπως φαίνονται και στην Εικόνα 7.8 είναι⁸⁷:

- Το σύστημα δημιουργίας της ηλεκτρονικής δέσμης (electron gun) συνήθως από σύρμα βολφραμίου που τοποθετείται σε ένα κύλινδρο Wehnelt.
- Τα συστήματα μαγνητικών φακών που εστιάζουν τη δέσμη.
- Ο θάλαμος τοποθέτησης του δείγματος (δειγματοφορέας)

- Το σύστημα υψηλού κενού υπό το οποίο λειτουργεί ολόκληρη η ηλεκτρονική διάταξη.
- Τα ηλεκτρονικά συστήματα συγκέντρωσης και επεξεργασίας πληροφοριών.

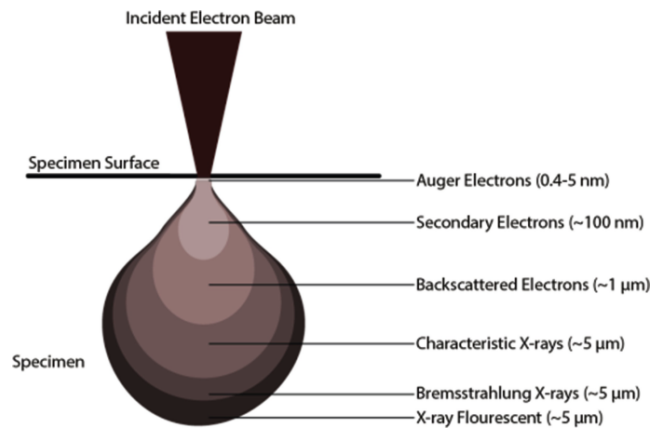


Εικόνα 7.8: Διάταξη/Οργανολογία SEM. ⁸⁷

Κατά τη χρήση της μεθόδου SEM, η στήλη παραγωγής και εστίασης ηλεκτρονίων πρέπει να βρίσκεται υπό κενό για να μπορεί να παραχθεί και να διατηρηθεί σταθερή η δέσμη ηλεκτρονίων. Διότι διαφορετικά τα ηλεκτρόνια θα συγκρούονται με τα μόρια του αέρα και θα απορροφούνται. ⁵⁶

7.4.1.2 Αλληλεπιδράσεις Δέσμης-Δείγματος

Η βασική αρχή λειτουργίας περιλαμβάνει την ακτινοβολία του δείγματος με μία εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων. Η περιοχή στην οποία τα ενεργητικά ηλεκτρόνια αλληλοεπιδρούν με το υλικό, εναποθέτεται ενέργεια και παράγονται δευτερεύουσες μορφές ακτινοβολίας, ονομάζεται όγκος αλληλεπίδρασης. Το συνολικό σχήμα-δάκρυ του όγκου αλληλεπίδρασης φαίνεται στην Εικόνα 7.9 ⁸⁸, η οποία δείχνει τα είδη πιθανών σημάτων και το βάθος του δείγματος από το οποίο μπορούν να προέλθουν.



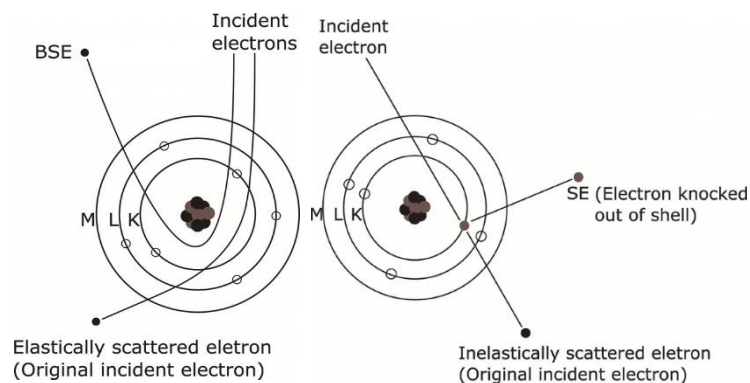
Εικόνα 7.9: Σχήμα όγκου αλληλεπίδρασης. ⁸⁸

Το μέγεθος του δακρύου εξαρτάται από το ατομικό βάρος των ατόμων στο δείγμα και την τάση επιτάχυνσης, η οποία είναι ανάλογη της έντασης της δέσμης ηλεκτρονίων. ⁵⁶

Η διεύθυνση της δέσμης στο δείγμα καθορίζεται από τις εξής παραμέτρους :

- Το πλήθος των ηλεκτρονίων που υπάρχουν στη δέσμη (Emission Current).
- Το μέγεθος της διαμέτρου της δέσμης (Spot Size).
- Την ταχύτητα ή την ενέργεια των ηλεκτρονίων (Accelerating Voltage).
- Το είδος του δείγματος.

Οι αλληλεπιδράσεις που συμβαίνουν μεταξύ του δείγματος και της δέσμης ηλεκτρονίων παρουσιάζονται στην Εικόνα 7.10 ⁸⁸.



Εικόνα 7.10: Ελαστική και μη ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων. ⁸⁸

7.4.1.3 Ηλεκτρόνια Auger

Τα ηλεκτρόνια Auger προέρχονται από την αλληλεπίδραση των πρωτογενών ηλεκτρονίων και των υποστοιβάδων των επιφανειακών ατόμων σε βάθος έως 1nm. Το

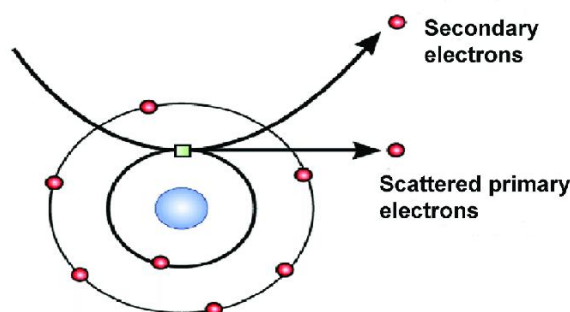
προσπίπτον ηλεκτρόνιο διεγείρει ένα ηλεκτρόνιο από εσωτερική στοιβάδα ηλεκτρονίων, ενώ η οπή που μένει στον φλοιό γεμίζει γρήγορα με ένα ηλεκτρόνιο που μεταπίπτει από στοιβάδα που βρίσκεται σε υψηλότερη στάθμη ενέργειας. Η διαφορά της ενέργειας εκπέμπεται είτε με μορφή ενός φωτονίου ακτίνων X ή μεταφέρεται σε ένα άλλο ηλεκτρόνιο. Το φάσμα που προκύπτει είναι κατάλληλο για στοιχειακές χημικές αναλύσεις της επιφάνειας του υλικού. ⁸⁹

7.4.1.4 Δευτερογενή Ηλεκτρόνια (Secondary Electrons)

Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια προέρχονται από τις ανελαστικές συγκρούσεις των πρωτογενών ηλεκτρονίων με τα άτομα των επιφανειακών στρωμάτων (βάθους έως 10 nm), είναι χαμηλής ενέργειας (50eV) και εκπέμπονται κοντά στην επιφάνεια του δείγματος καθώς αυτά που εκπέμπονται από μεγαλύτερο βάθος απορροφούνται ευκολότερα από τη μάζα του δείγματος. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια δίνουν πληροφορίες για την επιφανειακή τοπογραφία του δείγματος και με αυτόν τον τρόπο, η εικόνα που εξάγεται δείχνει καθαρά τις πτυχώσεις, τις κυρτώσεις και ανωμαλίες του δείγματος. Η φωτεινότητα της εικόνας είναι συνάρτηση του βάθους (όσο πιο βαθιά βρίσκεται ένα σημείο, τόσο λιγότερα δευτερογενή ηλεκτρόνια μπορούν να δραπέτεύσουν από αυτό). Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια παράγονται με δύο κυρίως τρόπους :

- Όταν η δέσμη εισέρχεται στην επιφάνεια.
- Όταν η οπισθοσκεδαζόμενη δέσμη εξέρχεται από την επιφάνεια.

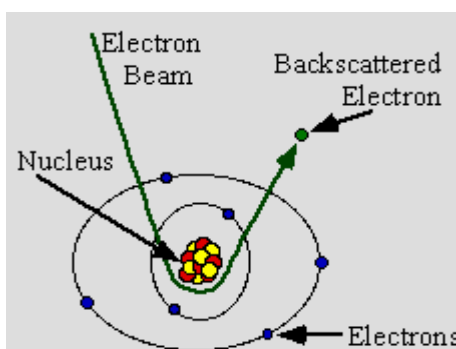
Όταν λοιπόν υπάρχει μεγάλη εκπομπή οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, υπάρχει συνήθως και μεγάλη εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων. ⁵⁶ Στην Εικόνα 7.11 ορίζονται τα δευτερογενή ηλεκτρόνια. ⁹⁰



Εικόνα 7.11: Δευτερογενή ηλεκτρόνια. ⁹⁰

7.4.1.5 Οπισθοσκεδαζόμενα Ηλεκτρόνια (Backscattered Electrons)

Είναι τα ηλεκτρόνια που προέρχονται από τις ελαστικές συγκρούσεις μεταξύ των πρωτογενών ηλεκτρονίων και των ατόμων των επιφανειακών στρωμάτων (βάθους έως 100 nm). Τα ηλεκτρόνια ταξιδεύουν προς τυχαίες κατευθύνσεις μέσα στο δείγμα και συγκρούονται με τα άτομα του δείγματος. Εκείνα τα ηλεκτρόνια που σκεδάζονται προς τα πίσω με γωνία 180° λέγονται οπισθοσκεδαζόμενα και παρουσιάζονται στην Εικόνα 7.12.⁹¹ Τα βασικά χαρακτηριστικά τους είναι ότι εμφανίζουν μεγαλύτερη ενέργεια από 5-50 keV και εκπέμπονται από το δείγμα από μεγαλύτερο βάθος. Η αλλαγή του ποσοστού των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό Z και διαφοροποιεί την εικόνα του αποτελέσματος αφού τα βαρύτερα στοιχεία και συνεπώς οι φάσεις τους εμφανίζονται λαμπρότερες από αυτές των πιο ελαφριών στοιχείων.⁵⁶



Εικόνα 7.12: Οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια.⁹¹

7.5 Περίθλαση Ακτίνων X (XRD)

Στη παρούσα διατριβή για την διεξαγωγή των πειραμάτων περίθλασης ακτίνων X χρησιμοποιήθηκε το μηχάνημα XRD- κόνεως του Δικτύου Εργαστηρίων Υποστήριξης Έρευνας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων σύμφωνα με τις εξής παραμέτρους : Ni-filtered Cu K α radiation ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), 2θ range 20-100°, standard split, step size 0,0004°/s. Επιπλέον, το ποσοστό βάρους της φάσης ϵ στα κράματα υπολογίστηκε από τις εντάσεις (I) των κορυφών ϵ (10 $\bar{1}1$) και γ (111) σύμφωνα με την εξίσωση των Sage and Gillaud,

$$wt. \% (hcp) = \frac{I_{(10\bar{1}1)\epsilon}}{I_{(10\bar{1}1)\epsilon} + 1.5I_{(111)\gamma}} \quad (8.1)$$

Η περίθλαση ακτίνων X (X Ray Diffraction) προσεγγίζεται από την περίθλαση Bragg όπου όταν μία δέσμη ακτίνων X προσπέσει σε ένα άτομο τότε αυτή αλληλοεπιδρά με

το νέφος των ηλεκτρονίων του ατόμου με αποτέλεσμα να πραγματοποιείται ελαστική σκέδαση και το άτομο να εκπέμπει πίσω την προσπίπτουσα ακτινοβολία με την ίδια συχνότητα. Όταν η δέσμη εισέλθει στο υλικό, η εισερχόμενη ακτινοβολία σκεδαζόμαστε από τα άτομα του κρυστάλλου και εξέρχεται η σκεδαζόμενη ακτινοβολία.

Η πιο σημαντική ερευνητική χρήση της περίθλασης των ακτίνων X είναι μέσω της τεχνικής της μεθόδου κόνεως. Το δείγμα δεν είναι απαραίτητο να βρίσκεται σε μορφή σκόνης για να εξετασθεί, απλά οι κόκκοι του το αποτελούν πρέπει να είναι μικρού μεγέθους της τάξεως ολίγων μικρών (μm).

Η τεχνική της περίθλασης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τους εξής λόγους ⁹²:

- Ποιοτική ανάλυση

Υπάρχουν βάσεις δεδομένων στις οποίες είναι καταγεγραμμένος ένας μεγάλος αριθμός κρυσταλλογραφικών δεδομένων για τις γνωστές κρυσταλλογραφικές δομές, που χρησιμοποιούνται ως μέτρο σύγκρισης. Έτσι, γίνεται προσδιορισμός των ενώσεων που υπάρχουν σε ένα υλικό, μετρίεται η γωνία 2θ και η ένταση των ισχυρών κορυφών και συγκρίνονται με τα πιθανά αποτελέσματα κάνοντας χρήση κατάλληλου λογισμικού μέσω των διαγραμμάτων περίθλασης.

- Ποσοτική ανάλυση

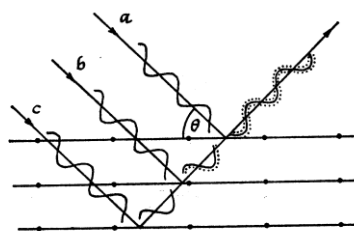
Σε κάθε διάγραμμα η κάθε κρυσταλλική φάση έχει τις δικές ανακλάσεις. Η ένταση των ανακλάσεων που παρέχουν δύο ή και περισσότερες φάσεις στο ίδιο διάγραμμα εξαρτάται από τη συγκέντρωση που κατέχουν μέσα στο υλικό και με βάση αυτό υπολογίζεται το ποσοστό της κάθε φάσης.

- Ανάλυση της κρυσταλλικής δομής

Οι πληροφορίες που προέρχονται από το διάγραμμα περίθλασης σχετίζονται με τις σταθερές τις κυψελίδας του κάθε κρυστάλλου μέσω του προσδιορισμού των γωνιών ανάκλασης και η ένταση των κορυφών στο διάγραμμα δίνει τη δυνατότητα υπολογισμού της κρυσταλλικής δομής.

7.5.1 Περίθλαση Bragg (Bragg Diffraction) και Νόμος Bragg (Bragg's Law)

Ο Bragg απέδειξε ότι οι ακτίνες X συμπεριφέρονται ως δημιουργοί της απεικόνισης της κρυσταλλικής δομής όταν αυτές περιθλώνονται σε ένα κρύσταλλο. Αν οι ακτίνες X πέσουν σε ένα επίπεδο ατόμων με γωνία πρόσπτωσης θ , οι ακτίνες θα διαπεράσουν τα στρώματα των ατόμων και θα δώσουν την απεικόνιση τους όπως φαίνεται στην Εικόνα 7.13. ⁹³



Εικόνα 7.13: Γωνίες πρόσπτωσης θ .⁹³

Οι περιθλώμενες ακτίνες που βρίσκονται σε φάση πρέπει να ικανοποιούν τον νόμο του Bragg : $n\lambda = 2d\sin\theta$, όπου ⁹²:

n : ακέραιος αριθμός,

λ : το μήκος κύματος των ακτίνων X,

d : η απόσταση μεταξύ των επιπέδων των ατόμων

θ : η συμπληρωματική της γωνίας πρόσπτωσης.

Με τη μέτρηση και την καταγραφή της έντασης της εξερχόμενης ακτινοβολίας μέσω κατάλληλων πειραματικών διατάξεων παράγεται το διάγραμμα περίθλασης (diffraction pattern) το οποίο παρουσιάζει κορυφές (peaks) με μέγιστες τιμές έντασης σε χαρακτηριστικές τιμές γωνίας περίθλασης (scattering angle) που ονομάζονται ανακλάσεις Bragg ((Bragg reflections), οι οποίες αντιστοιχούν στους Δείκτες Miller $\{hkl\}$. Έτσι, αντλούνται πληροφορίες σχετικά με τη σύσταση του υλικού που εξετάζεται.⁹² Ο νόμος του Bragg είναι αναγκαία αλλά όχι πάντα ικανή συνθήκη για να συμβεί περίθλαση. Στον Πίνακα 7.3 παρουσιάζονται οι συστηματικές απουσίες ανακλάσεων ανάλογα με τον τύπο πλέγματος⁹⁴.

Πίνακας 7.3: Περιπτώσεις ύπαρξης περίθλασης.⁹⁴

Τύπος πλέγματος	Δεν παρατηρείται περίθλαση όταν :	Παρατηρείται περίθλαση όταν :
Θεμελιώδες (P)	Δεν υπάρχει περιορισμός	Δεν υπάρχει περιορισμός
Χωροκεντρωμένο (I)	$h + k + l =$ περιττός αριθμός	$h + k + l =$ άρτιος αριθμός
Εδροκεντρωμένο (F)	Όταν οι δείκτες είναι και άρτιοι και περιττοί	Όταν όλοι οι δείκτες είναι μόνο άρτιοι ή μόνο περιττοί
Εξαγωνικό μέγιστης πυκνότητας (HCP)	$(h + 2k) = 3n$ και $l =$ περιττός (n είναι ακέραιος)	Σε όλες τις άλλες περιπτώσεις

7.6 Μηχανικές Ιδιότητες

Για τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων των μετάλλων σε μικρότερες κλίμακες χρησιμοποιούνται διάφορες τεχνικές. Η σκληρότητα ενός στερεού υλικού μπορεί να οριστεί ως η αντίσταση σε μία μόνιμη αλλαγή σχήματος όταν εφαρμοστεί σταθερή θλιπτική δύναμη. Επομένως, οι μετρήσεις σκληρότητας αντικατοπτρίζουν την αντίσταση ενός υλικού στην πλαστική παραμόρφωση και με τη βοήθεια της διείδυσης αποτελούν την πλειοψηφία των διαδικασιών που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της σκληρότητας ενός υλικού. Ανάλογα με το βάθος διείδυσης χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες : στη μακρο, στη μικρο και στη νανο.⁹⁵ Οι μετρήσεις σκληρότητας είτε σε μικρο είτε σε νανο κλίμακα καθορίζουν την αντίσταση του υλικού στην διείδυση του διαμαντένιου Indender σε σχήμα πυραμίδας όπως αποτυπώνεται και στο ίχνος που αφήνει. Για να πραγματοποιηθούν όμως οι μετρήσεις σκληρότητας τόσο στην μικρο όσο και στην νανο κλίμακα, έπρεπε να είναι εμφανή τα όρια των κόκκων. Έτσι λοιπόν, πραγματοποιήθηκε ηλεκτροχημική προσβολή με σκοπό την εμφάνιση των κόκκων και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε η εξέταση των δοκιμίων ως προς τη σκληρότητα.

Το μηχάνημα που απεικονίζεται στην Εικόνα 7.15 χρησιμοποιήθηκε για τις πειραματικές μετρήσεις μικροσκληρότητας της διπλωματικής και είναι το SHIMADZU (HMV-200) του Εργαστηρίου Εφαρμοσμένης Μεταλλουργίας του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών.



*Εικόνα 7.14:
Μηχάνημα μέτρησης
μικροσκληρότητας
SHIMADZU.*

Έγιναν 6 μετρήσεις ανά δοκίμιο σε τρία δοκίμια ανά κατηγορία. Οι τιμές που εξήλθαν από τις μετρήσεις μικροσκληρότητας των δοκιμίων είχαν μονάδα μέτρησης Vickers

(HV) και ήταν αποτέλεσμα του βάθους που διείσδυσε ο Indenter κάτω από ένα συγκεκριμένο φορτίο σε καθορισμένο χρόνο όπως ορίζονται στον Πίνακα 7.4.

Πίνακας 7.4: Πειραματικές παράμετροι μικροσκληρότητας.

Load	4.903 N (HV 0.5)
Dwell time	30 sec

Όσο αναφορά τις μετρήσεις στην κλίμακα νανο, πραγματοποιήθηκαν στο μηχάνημα SHIMADZU (DUH-211S) του Εργαστηρίου Εφαρμοσμένης Μεταλλουργίας του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών και απεικονίζεται στην Εικόνα 7.16. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με παρόμοιο τρόπο διεξαγωγής και χρήσης του μηχανήματος όπως στην κλίμακα μικρο. Στην κλίμακα νανο, ο αισθητήρας ανίχνευσης βάθους είναι έτσι κατασκευασμένος ώστε να μετράει τις μηχανικές ιδιότητες πολύ μικρών τμημάτων του υλικού. Η διαφορά όμως στην κλίμακα νανο είναι ότι ως αποτέλεσμα της κάθε μέτρησης λαμβάνεται μία καμπύλη δύναμης-μετατόπισης που αποτελεί το μηχανικό αποτύπωμα του υλικού. Από αυτό, είναι δυνατόν να υπολογιστούν περαιτέρω μηχανικές ιδιότητες του υλικού στην κλίμακα νανο, εκτός από την σκληρότητα, όπως το μέτρο ελαστικότητας αλλά και η πλαστική παραμόρφωση.⁹⁶



Εικόνα 7.15: Μηχάνημα μέτρησης σκληρότητας SHIMADZU στην κλίμακα νανο.

Το μέτρο ελαστικότητας (indentation modulus, Eit), η νανοσκληρότητα (indentation hardness, Hit) και η αναλογία Hit/Eit βρέθηκαν μέσω nano indentation tests σύμφωνα με τις παραμέτρους του Πίνακα 7.5 και πραγματοποιήθηκαν τουλάχιστον 15 μετρήσεις ανά δοκίμιο σε σύνολο τριών δοκιμίων ανά κατηγορία.

Πίνακας 7.5: Πειραματικές παράμετροι σκληρότητας στην κλίμακα νανο.

Indenter	Standard Berkovich
Test force	1.96 mN
Test depth	0.5 μm
Loading speed	10 mN/sec

Κεφάλαιο 8^ο: Υλικά και Μεθοδολογία Ηλεκτροχημικών Μετρήσεων

Στο παρόν κεφάλαιο περιγράφονται τα πειραματικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή του πειραματικού μέρους της παρούσας διατριβής. Η επιλογή των υλικών έγινε με βάση την τάση που υπάρχει στην οδοντιατρική για χρήση των συγκεκριμένων υλικών στην μεταλλοκεραμική αποκατάσταση αλλά και την βιοσυμβατότητα που έχουν.

8.1 Γαλβανοστάτης - Ποτενσιοστάτης

Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή των ηλεκτροχημικών μετρήσεων ήταν ο γαλβανοστάτης – ποτενσιοστάτης Gill AC 1044 της εταιρίας ACM Instruments σε συνδυασμό με το αντίστοιχο λογισμικό για τη λήψη, την αξιολόγηση και την ερμηνεία των αποτελεσμάτων. Ο γαλβανοστάτης ρυθμίζει αυτόματα το πολωμένο ρεύμα για τον έλεγχο του δυναμικού και καταγράφει την πυκνότητα του ρεύματος που περνάει μέσα από το σχηματιζόμενο κελί. Η συσκευή όμως μπορεί να λειτουργήσει και με εναλλασσόμενη παροχή ρεύματος και για αυτό χρησιμοποιείται βοηθητικό καλώδιο πολύ ευγενούς δυναμικού ώστε να μην μολυνθεί ο ηλεκτρολύτης από τα ιόντα του μετάλλου. Συνήθως για αυτή τη δουλειά επιλέγονται ηλεκτρόδια πλατίνας ή γραφίτη ως βοηθητικά.

8.2 Ηλεκτρόδια

8.2.1 Ηλεκτρόδιο Αναφοράς

Στην παρούσα διατριβή ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιήθηκε αυτό του χλωριούχου αργύρου Ag/AgCl το οποίο αποτελείται από ένα σύρμα αργύρου επικαλυμμένο με χλωριούχο άργυρο. Το σύρμα εμπεριέχεται μέσα σε ένα γυάλινο σωλήνα που στο κάτω άκρο του φέρει ένα πορώδες γυάλινο πώμα, ενώ το σύρμα είναι συνήθως βουτηγμένο σε κορεσμένο διάλυμα KCl. Σε περιπτώσεις σύγκρισης, όλα τα μετρούμενα δυναμικά δίνονται με βάση τη παρακάτω σχέση:

$$E_{Ag/AgCl} = E_{SCE} + 200mV \quad (8.1)$$

8.2.2 Βοηθητικό Ηλεκτρόδιο

Ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρόδιο πλατίνας που είναι και το πιο συνηθισμένο στις μετρήσεις και φυλάσσεται και αυτό σε κορεσμένο διάλυμα KCl συγκέντρωσης 3.0 M.

8.2.3 Ηλεκτρόδιο Εργασίας

Ως ηλεκτρόδιο εργασίας χρησιμοποιήθηκε το δοκίμιο κοβαλτίου-χρωμίου-μολυβδαινίου, στο οποίο έγινε κόλληση καλωδίου στο ένα άκρο του δοκιμίου με sealant για να γίνει διέλευση ρεύματος που επιβεβαιώνεται με τη χρήση πολυμέτρου.

8.2.4 Ηλεκτρολύτης

Για την υλοποίηση των ποτενσιοδυναμικών πολώσεων εγκιβωτίστηκαν δείγματα κοβαλτίου-χρωμίου-μολυβδαινίου και ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιήθηκε το υδατικό διάλυμα SBF (Simulated Body Fluid) με $\text{pH} \approx 7.4 \pm 0.1$ στους 37°C . Η σύσταση του διαλύματος στα 1000ml νερού ήταν η εξής : 7.996g NaCl, 0.350g NaHPO_4 , 0.224g KCl, 0.228g K_2HPO_4 , 0.305g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 40 ml 1N-HCl, 0.278g CaCl_2 , 0.071g Na_2SO_4 , 6.057g $\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$.⁹⁷ Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε αεριζόμενα διαλύματα, δηλαδή σε επαφή με το περιβάλλον για πιο αποτελεσματική προσομοίωση των συνθηκών. Για την διεξαγωγή των ηλεκτροχημικών μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε ποτήρι ζέσεως 500 ml με σκοπό οι όγκοι του διαλύματος σε κάθε πείραμα να παραμένουν οι ίδιοι. Επιπλέον, το νερό που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή του SBF ήταν απιονισμένο για να μην επηρεαστεί η αγωγιμότητα του διαλύματος, ενώ για να παραμείνει σταθερή η τιμή του pH του διαλύματος χρησιμοποιήθηκε HCl για να ρυθμιστεί στο 7.4. Η Εικόνα 8.1 παρουσιάζει την πειραματική διάταξη των ηλεκτροχημικών πειραμάτων.



Εικόνα 8.1: Διάταξη ηλεκτροχημικού πειράματος.

8.3 Διεξαγωγή Ηλεκτροχημικών Μετρήσεων

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την ολοκλήρωση των ηλεκτροχημικών μετρήσεων ήταν η εξής: Αρχικά τα δοκίμια εγκιβωτίστηκαν με ρητίνη και στη συνέχεια έγινε λείανση και στίλβωση στην επιφάνειά τους μέχρι να φαίνεται σαν καθρέφτης. Στο πίσω μέρος της επιφάνειας προς έκθεση έγινε κόλληση του καλωδίου του εγκιβωτισμένου δοκιμίου με τη χρήση αλουμινοταινίας για να πραγματοποιηθεί η διέλευση του ρεύματος. Η επιβεβαίωση της σωστής κόλλησης γινόταν με τη χρήση πολυμέτρου. Έπειτα, με τη βοήθεια του sealant καλύφθηκε όλο το δοκίμιο, πλην της υπό εξεταζόμενης επιφάνειας, με σκοπό να αποφευχθεί η επαφή του δοκιμίου με τον ηλεκτρολύτη. Για την περαιτέρω αποφυγή εμφάνισης διάβρωσης χρησιμοποιήθηκε ταινία από Teflon, με την οποία έγινε περιτύλιξη του δοκιμίου αφήνοντας πάλι εκτός την υπό εξέταση επιφάνεια.

Οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν για τα ηλεκτροχημικά πειράματα ήταν οι παρακάτω:

- Ο χρόνος ισορροπίας του ανοιχτού κυκλώματος ήταν 1h (3600 sec).
- Το εύρος πόλωσης ξεκινούσε από τα -500 mV και έφτανε τα 1000 mV ως προς το E_{rest} .
- Ο ρυθμός σάρωσης ήταν τα 10 mV/min.
- Όλα τα αποτελέσματα των δυναμικών αναφέρονται με βάση το δυναμικό αναγωγής του Ag/AgCl ($E_{Ag/AgCl} = E_{SHE} + 200$ mV).

Οι πολώσεις ξεκινούν με το πέρας της 1h του σταδίου της ισορροπίας κατά την οποία σταθεροποιείται το δυναμικό διάβρωσης και καταγράφεται η πυκνότητα του ρεύματος χωρίς την επιβολή επιπρόσθετου ρεύματος από τον γαλβανοστάτη. Εξαιτίας της επαναληψιμότητας που είναι απαραίτητη, κάθε μέτρηση έλαβε χώρα τουλάχιστον 3 φορές ώστε να εξασφαλιστεί η επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων.

8.4 Κυκλικές Ποτενσιοδυναμικές Καμπύλες

Η συμπεριφορά σε διάβρωση των κραμάτων αξιολογήθηκε με κυκλικές ποτενσιοδυναμικές πολώσεις. Η ποτενσιοδυναμική πόλωση είναι η πιο διαδεδομένη μέθοδος πόλωσης για την αξιολόγηση της αντίστασης σε διάβρωση μετάλλων και κραμάτων. Στην ποτενσιοδυναμική πόλωση, το δυναμικό του ηλεκτροδίου μεταβάλλεται με ένα σταθερό ρυθμό με την ταυτόχρονη εφαρμογή ρεύματος στον ηλεκτρολύτη. Στην ανοδική πόλωση το δυναμικό μεταβάλλεται σε υψηλότερες τιμές,

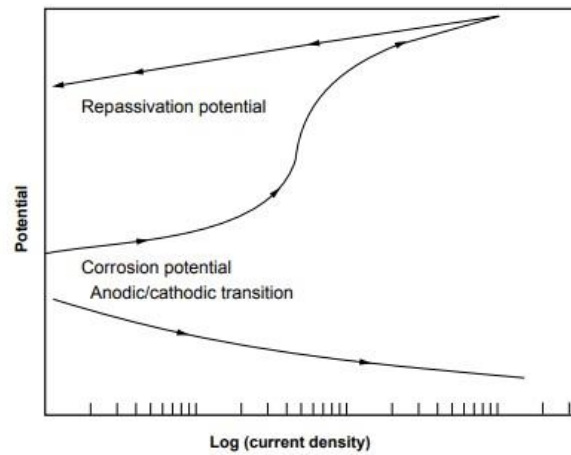
καθιστώντας το μελετώμενο κράμα την άνοδο που διαβρώνεται. Στην καθοδική πόλωση το μελετώμενο κράμα πολώνεται σε χαμηλότερα δυναμικά και άρα ηλεκτρόνια προστίθενται στην επιφάνειά του, με αποτέλεσμα σε κάποιες περιπτώσεις να προκαλείται εναπόθεση. Μια σημαντική παραλλαγή της ποτενσιοδυναμικής πόλωσης είναι η κυκλική ποτενσιοδυναμική πόλωση. Στην κυκλική ποτενσιοδυναμική πόλωση, η ανοδική και η καθοδική πόλωση λαμβάνουν χώρα με κυκλικό τρόπο. Στα διαγράμματα δημιουργούνται βρόγχοι στην περιοχή όπου το τμήμα της ορθής και της ανάστροφης καμπύλης δεν αλληλεπικαλύπτονται. Οι βρόγχοι αυτοί ονομάζονται βρόγχοι υστέρησης και μπορεί να έχουν είτε θετικό είτε αρνητικό πρόσημο. Η υστέρηση αυτή λοιπόν, δημιουργείται από τη διαφορά στην πυκνότητα του ρεύματος μεταξύ της ορθής και της ανάστροφης στην ίδια τιμή δυναμικού. Μέσω την κυκλικής πόλωσης μπορεί να αξιολογηθεί η επιδεκτικότητα του μετάλλου σε τοπική διάβρωση καθώς δημιουργείται ο βρόγχος υστέρησης, αναμεσα στην ορθή και την ανάστροφη πόλωση. Αυτό συμβαίνει σε περιπτώσεις όπου για τις ίδιες τιμές δυναμικού, η ανάστροφη πόλωση αντιστοιχεί σε υψηλότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος σε σχέση με την ορθή. Η ύπαρξη του λεγόμενου αρνητικού βρόγχου υστέρησης, είναι ένδειξη ότι έχει λάβει χώρα διάβρωση οπών. Επιπρόσθετα, όσο μεγαλύτερος είναι ο αρνητικός βρόγχος υστέρησης και η μεγάλη διαφορά στις τιμές μεταξύ των δυναμικών E_{corr} και E_a/c_{α} , τόσο πιο έντονη είναι η διάβρωση οπών. Αν όμως το δυναμικό επαναπαθητικοποίησης, δηλαδή το δυναμικό που αντιστοιχεί στο σημείο που η ανάστροφη πόλωση τέμνει την ορθή, είναι πιο ευγενές σε σχέση με το δυναμικό διάβρωσης, το εξεταζόμενο μέταλλο θα επιδείξει αντίσταση στην τοπική διάβρωση.⁹⁸

Επομένως, η θετική υστέρηση δημιουργείται λόγω πόλωσης σε ευγενέστερα δυναμικά (για το ίδιο ρεύμα) που κάνουν την επιφάνεια πιο παθητική, ενώ η αρνητική υστέρηση δείχνει την επιφάνεια λιγότερο παθητική και πιο ευάλωτη σε μορφές τοπικής διάβρωσης. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η θετική υστέρηση σημαίνει και μεγαλύτερη αντίσταση σε διάβρωση οπών.

Η τεχνική της κυκλικής ποτενσιοδυναμικής πόλωσης για μελέτες διάβρωσης αναπτύχθηκε κατά τη δεκαετία του 1960 και εξελίχθηκε τελικά σε μία αρκετά απλή τεχνική. Το ρεύμα που εφαρμόζεται στο υπό εξέταση ηλεκτρόδιο αυξάνεται με συνεχή ρυθμό σε σχέση με ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς με τη χρήση ποτενσιοστάτη. Το ρεύμα αυξάνεται πρώτα στην ανοδική κατεύθυνση και τερματίζει σε κάποια επιλεγμένη τιμή ρεύματος, η οποία μπορεί να είναι το δυναμικό διάβρωσης. Η συμπεριφορά της

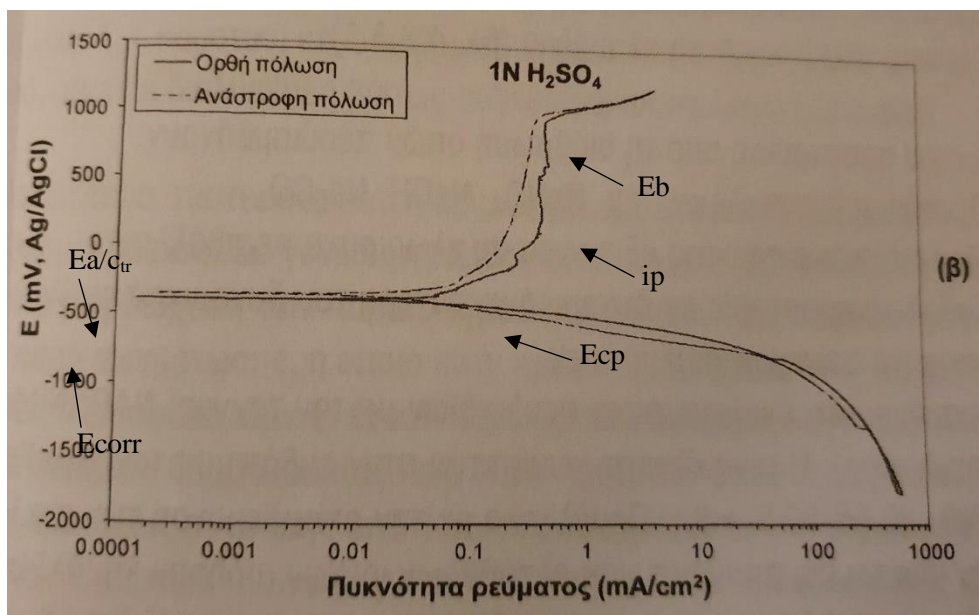
διάβρωσης μπορεί να προβλεφθεί από τη μορφή των καμπυλών πόλωσης (Εικόνα 8.2).

98



Εικόνα 8.2: Τυπική καμπύλη πόλωσης κράματος που παθητικοποιείται πλήρως με χαμηλή επιδεκτικότητα σε μορφές διάβρωσης.⁹⁸

Στην παρούσα εργασία, τα ηλεκτροχημικά μεγέθη που υπολογίστηκαν από τις καμπύλες πόλωσης φαίνονται στην Εικόνα 8.3 και είναι το δυναμικό διάβρωσης (E_{corr}), το δυναμικό μετάβασης από την ανοδική στην καθοδική κατάσταση ($E_{a/c_{tr}}$), το δυναμικό κατάρρευσης (E_b), το δυναμικό κρίσιμης παθητικοποίησης (E_{cp}), η πυκνότητα ρεύματος παθητικοποίησης (i_p) και η πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης (i_{corr}) που υπολογίζεται με διαφορετικό τρόπο και όχι από το διάγραμμα.



Εικόνα 8.3: Μεγέθη κυκλικών ποτενσιοδυναμικών πολώσεων.⁵²

Το Ecorr είναι το δυναμικό διάβρωσης του μετάλλου ή του κράματος κατά την ορθή πόλωση. Το δυναμικό μετάβασης από την ανοδική στην καθοδική κατάσταση (E_a/c_{tr}), είναι το δυναμικό στο οποίο η πυκνότητα ρεύματος μεταβάλλεται από ανοδική σε καθοδική κατά την ανάστροφη πόλωση. Η διαφορά ανάμεσα στο δυναμικό μετάβασης από την ανοδική στην καθοδική κατάσταση και το δυναμικό διάβρωσης μπορεί να δώσει περαιτέρω πληροφορίες για την αντίσταση του κράματος σε μορφές τοπικής διάβρωσης.

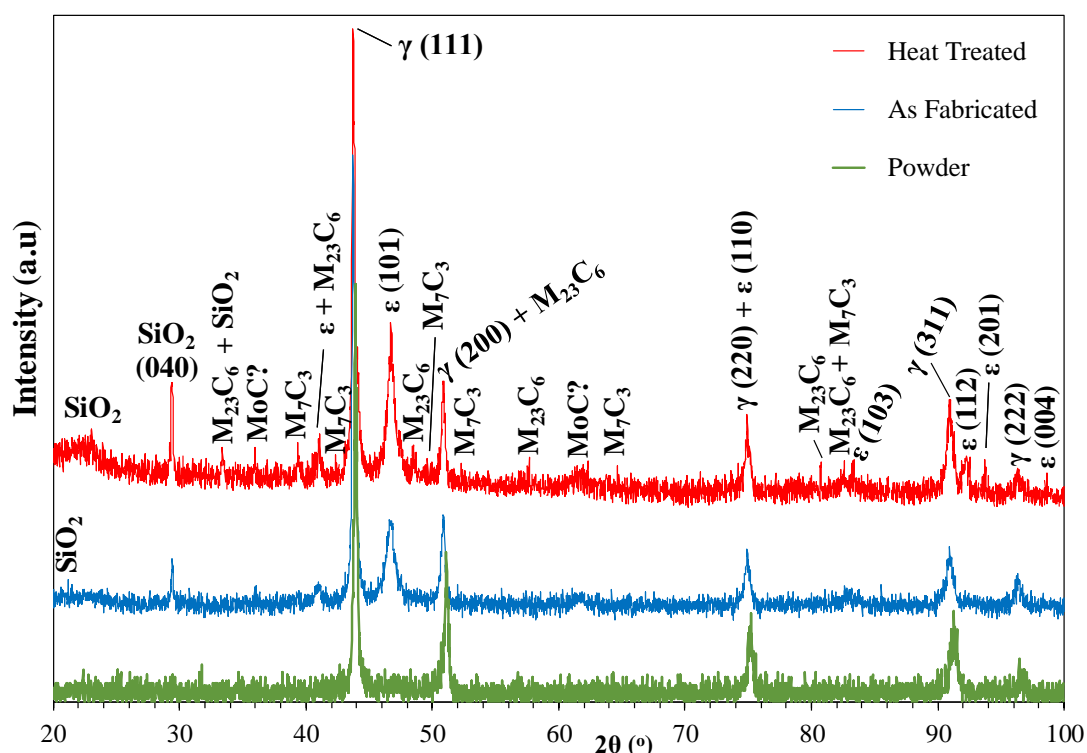
Η πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης υπολογίστηκε με την εφαρμογή της μεθόδου Tafel. Μέσω της ανάλυσης γραμμικής απόκρισης (μέθοδος ελαχίστων τετραγώνων) υπολογίστηκε η εξίσωση Tafel της καθοδικής αντίδρασης από τα διαγράμματα $E - \log(i)$. Το εύρος της πυκνότητας ρευμάτων (i , mA/cm²), αντιστοιχούσε σε δυναμικά 50 mV χαμηλότερα από το δυναμικό διάβρωσης, και εκτεινόταν σε εύρος μίας τάξης μεγέθους. Η γραμμική προσομοίωση γινόταν αποδεκτή μόνο αν ο συντελεστής γραμμικής απόκλισης ήταν μεγαλύτερος από 0,98. Η ανάλυση γραμμικής απόκρισης ξεκινούσε σε αρκετά μεγάλα δυναμικά που διέφεραν από το δυναμικό ηρεμίας πάνω από 50 mV με σκοπό να αποφευχθεί η απόκλιση από συμπεριφορές που μοιάζουν με Tafel και υπάρχουν σε χαμηλές τιμές εφαρμοζόμενου ρεύματος. Επιπλέον, εφαρμόστηκε χαμηλός ρυθμός σάρωσης (10mV/min) προκειμένου να διασφαλιστεί αργή αντίδραση του ηλεκτροδίου που προκαλεί την ενεργοποίηση της πόλωσης στο εύρος δυναμικού της γραμμικής ανάλυσης.⁹⁹

ΜΕΡΟΣ Γ΄: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Κεφάλαιο 9^ο: Επίδραση των Θερμικών Κατεργασιών στη Μικροδομή

9.1 Αποτελέσματα και Συζήτηση Περίθλασης Ακτίνων X CoCrMo

Στην Εικόνα 9.1 απεικονίζεται το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για το κράμα κοβαλτίου-χρωμίου-μολυβδαινίου που παρασκευάστηκε με την μέθοδο soft milling. Οι τρεις καταστάσεις που παρουσιάζονται είναι οι εξής: ως σκόνη (powder), πριν τη θερμική κατεργασία (As Fabricated, AF) και μετά τη θερμική κατεργασία (Heat Treated, HT).



Εικόνα 9.1: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X του κράματος CoCrMo.

Στο διάγραμμα περίθλασης του κράματος φαίνεται η παρουσία των δύο αλλότροπων φάσεων του κοβαλτίου (Co). Η πρώτη φάση ονομάζεται fcc (γ -Co) και είναι σταθερή σε υψηλές θερμοκρασίες, ενώ η δεύτερη φάση ονομάζεται hcp (ϵ -Co) και είναι σταθερή σε χαμηλές θερμοκρασίες. Η απουσία της ϵ -Co από την σκόνη υποδεικνύει ότι η ϵ φάση σχηματίστηκε κατά την παρασκευή των δοκιμίων με την τεχνική soft milling. Είναι γνωστό ότι ο μετασχηματισμός από fcc σε hcp, γνωστός και ως μαρτενσιτικός μετασχηματισμός, μπορεί να προέλθει μέσω τριών περιπτώσεων. Η πρώτη περίπτωση είναι αθερμικά μέσω μείωσης των θερμοκρασιών όπου η γ φάση είναι σταθερή. Η δεύτερη περίπτωση είναι ισοθερμικά μέσω γήρανσης σε θερμοκρασιακό εύρος 650-950°C και η τρίτη περίπτωση είναι μέσω πρόκλησης

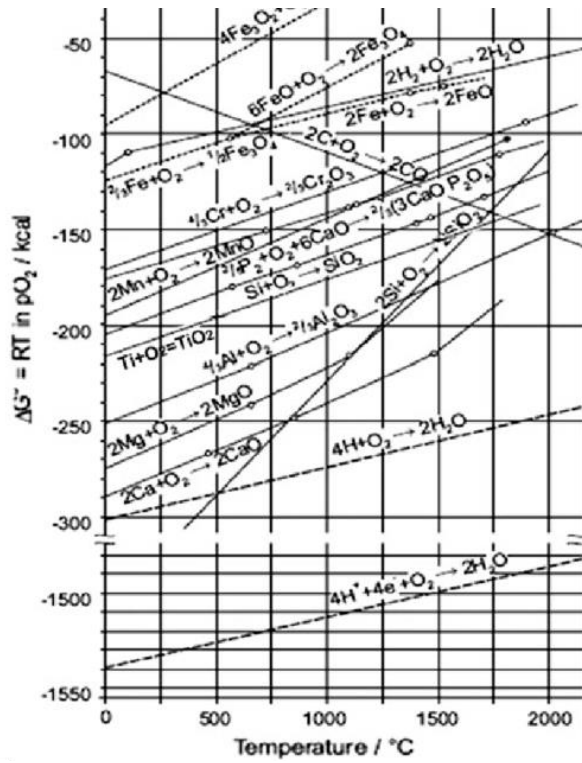
πλαστικής παραμόρφωσης/καταπόνησης.^{100,101} Στην περίπτωση των δοκιμίων AF, η πλαστική παραμόρφωση/καταπόνηση που οφείλεται στην τεχνική soft milling φαίνεται να είναι η πιο πιθανή αιτία για τον μαρτενσιτικό μετασχηματισμό.¹⁰⁰ Η σύγκριση των αναλογιών της πρωτογενούς κορυφής ϵ $\{(10\bar{1}1)\}$ προς την πρωτογενή κορυφή γ $\{(111)\}$ αποδεικνύει ότι τα δοκίμια HT έχουν μεγαλύτερη παρουσία μαρτενσίτη καθώς βρέθηκε ότι είναι 9% στο AF και 20% στο HT μέσω της εξίσωσης των Sage and Gillaud (8.1).

Η αύξηση του ποσοστού του μαρτενσίτη στα HT συμβαίνει πιθανότατα εξαιτίας της γήρανσης στις θερμοκρασίες των θερμικών κύκλων. Η ένδειξη αυτή μπορεί να ενισχυθεί από την αξιοσημείωτη αύξηση της έντασης των κορυφών $\{\gamma (220) + \epsilon (10\bar{1}1)\}$ στα δοκίμια HT λαμβάνοντας υπόψιν ότι αυτή η κορυφή είναι αρκετά ισχυρή στο περιθλασίγραμμα της ϵ -Co ($I=80$) και ασθενής στο περιθλασίγραμμα της γ -Co ($I=25$). Επίσης, στο περιθλασίγραμμα παρατηρείται αύξηση καρβιδίων στο HT σε πολλά σημεία, γεγονός που επηρεάζει τις μηχανικές ιδιότητες και θα εξηγηθεί σε παρακάτω κομμάτι.

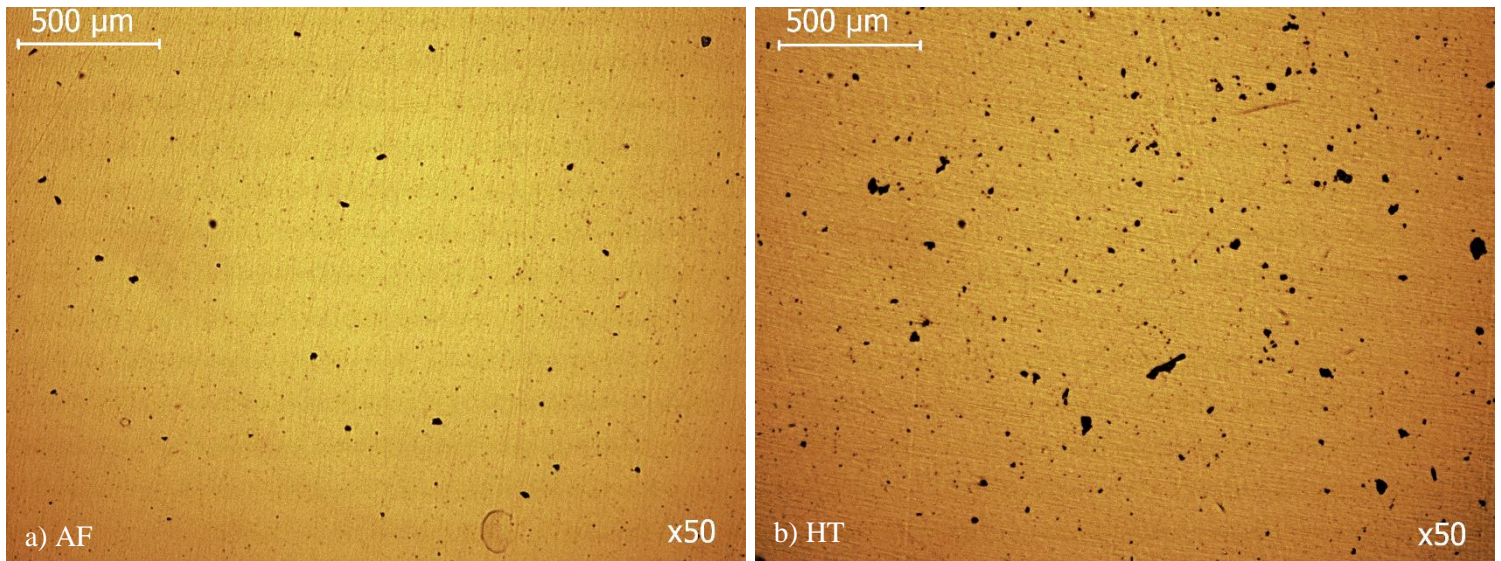
9.2 Αποτελέσματα και Συζήτηση Μελέτης Μικροδομής Δοκιμίων CoCrMo

Η Εικόνα 9.3 απεικονίζει τη στιλβωμένη επιφάνεια των δοκιμίων AF και HT από το οπτικό μικροσκόπιο ενώ η Εικόνα 9.4 από το SEM. Και στις δύο εικόνες είναι ορατό πως στην επιφάνεια και των δύο δοκιμίων υπάρχουν μαύρα στίγματα που μοιάζουν με πόρους. Στα στίγματα αυτά πραγματοποιήθηκε ανάλυση EDX για περαιτέρω μελέτη. Στην Εικόνα 9.5 φαίνεται ότι οι πόροι τελικά είναι οξειδία του πυριτίου, των οποίων η παρουσία μπορεί να δικαιολογηθεί από τον αρχικό σχηματισμό πορώδους. Η τεχνική soft milling προκάλεσε διάχυτη κατανομή των πόρων που αποδίδεται στη συσσώρευση μεταλλικής σκόνης κατά την σύντηξη και την εξάτμιση οργανικού συνδέσμου.⁷⁸

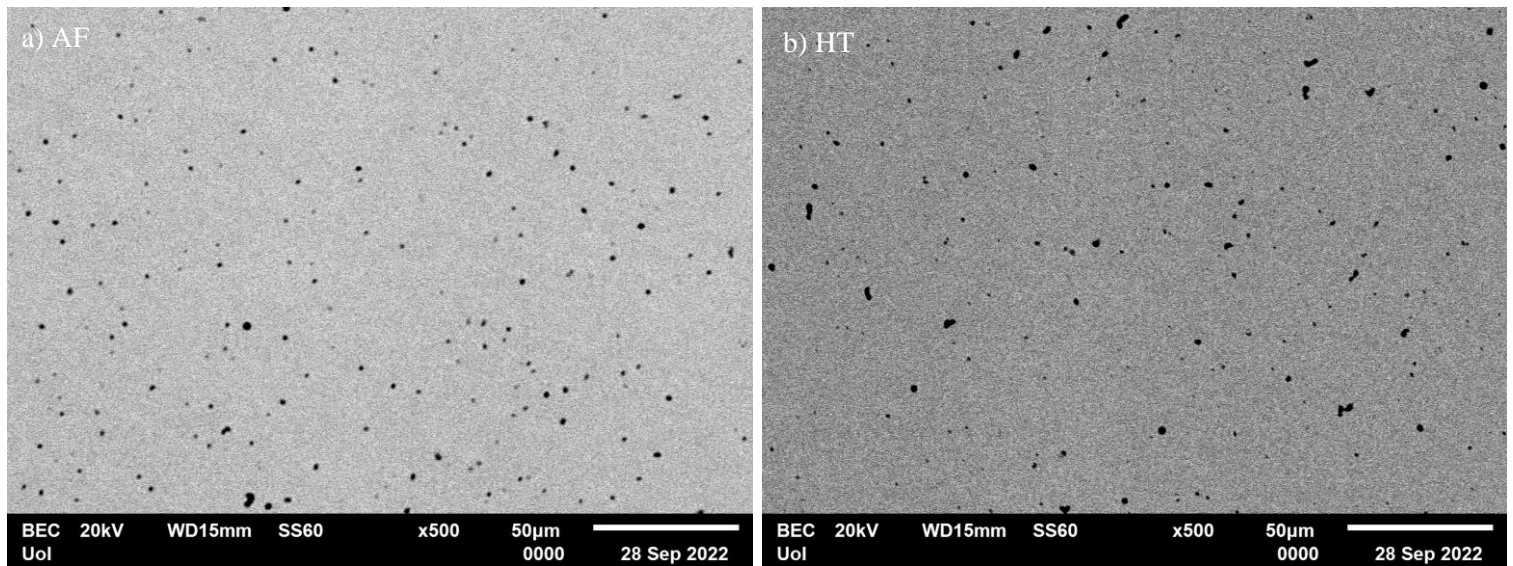
Η παρουσία του οξειδίου του πυριτίου στους πόρους είναι αποτέλεσμα της διάχυσης του οξυγόνου και του πυριτίου σε αυτούς καθώς διευκολύνεται από τις υψηλές θερμοκρασίες που αναπτύσσονται κατά την τεχνική milling. Στο υπό εξέταση κράμα, το πυρίτιο είναι το πιο ελαφρύ στοιχείο και επιπλέον έχει τη μεγαλύτερη συγγένεια με το οξυγόνο και για αυτό είναι πιο εύκολη η διάχυσή του.¹⁰² Στο διάγραμμα του Ellingham, που απεικονίζεται στην Εικόνα 9.2, φαίνεται ότι η ελεύθερη ενέργεια ΔG της οξειδωσης του Si είναι πιο αρνητική από τις τιμές της ελεύθερης ενέργειας ΔG των οξειδώσεων των Co, Cr και Mo.¹⁰³



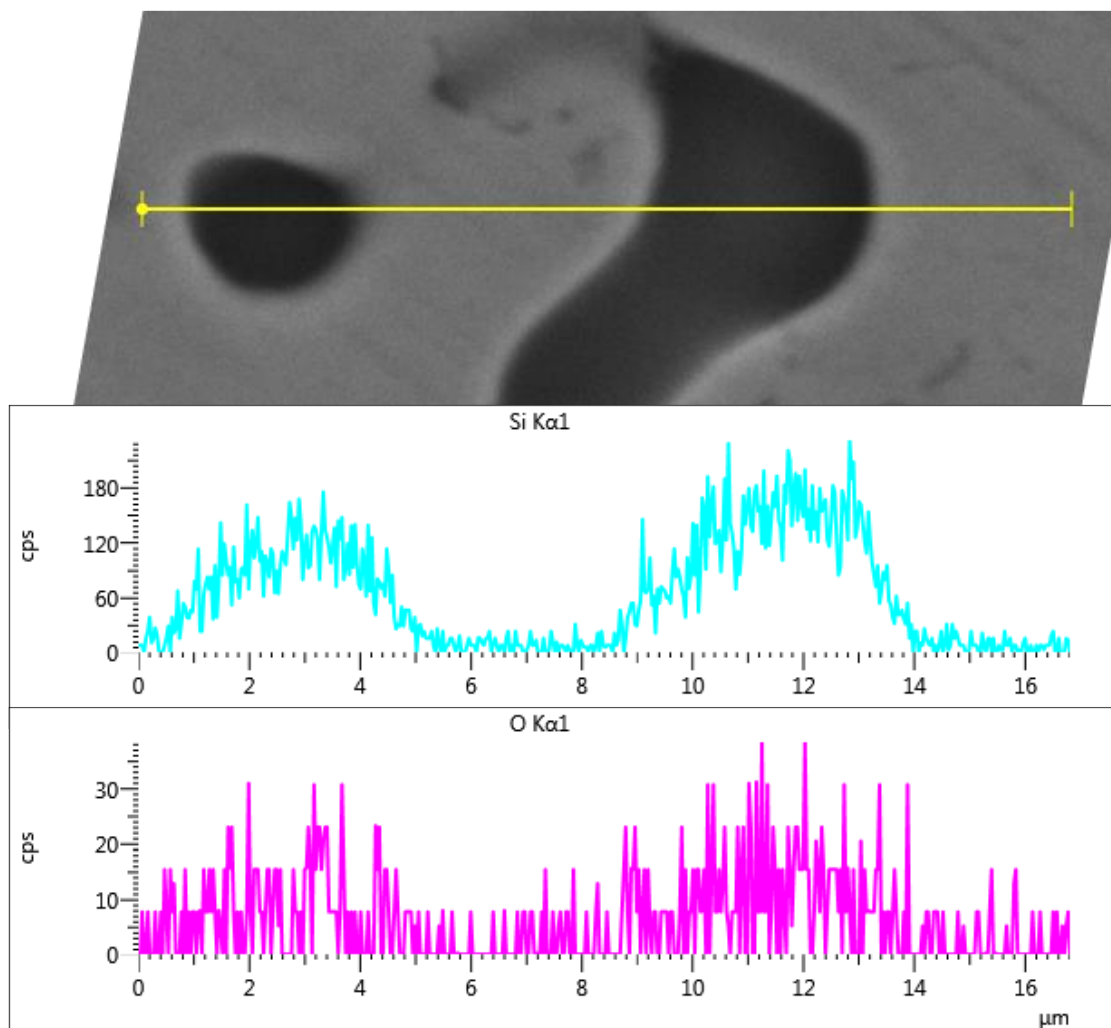
Εικόνα 9.2: Διάγραμμα Ellingham.¹⁰³



Εικόνα 9.3: CoCrMo a) AF και b) HT από οπτικό μικροσκόπιο.



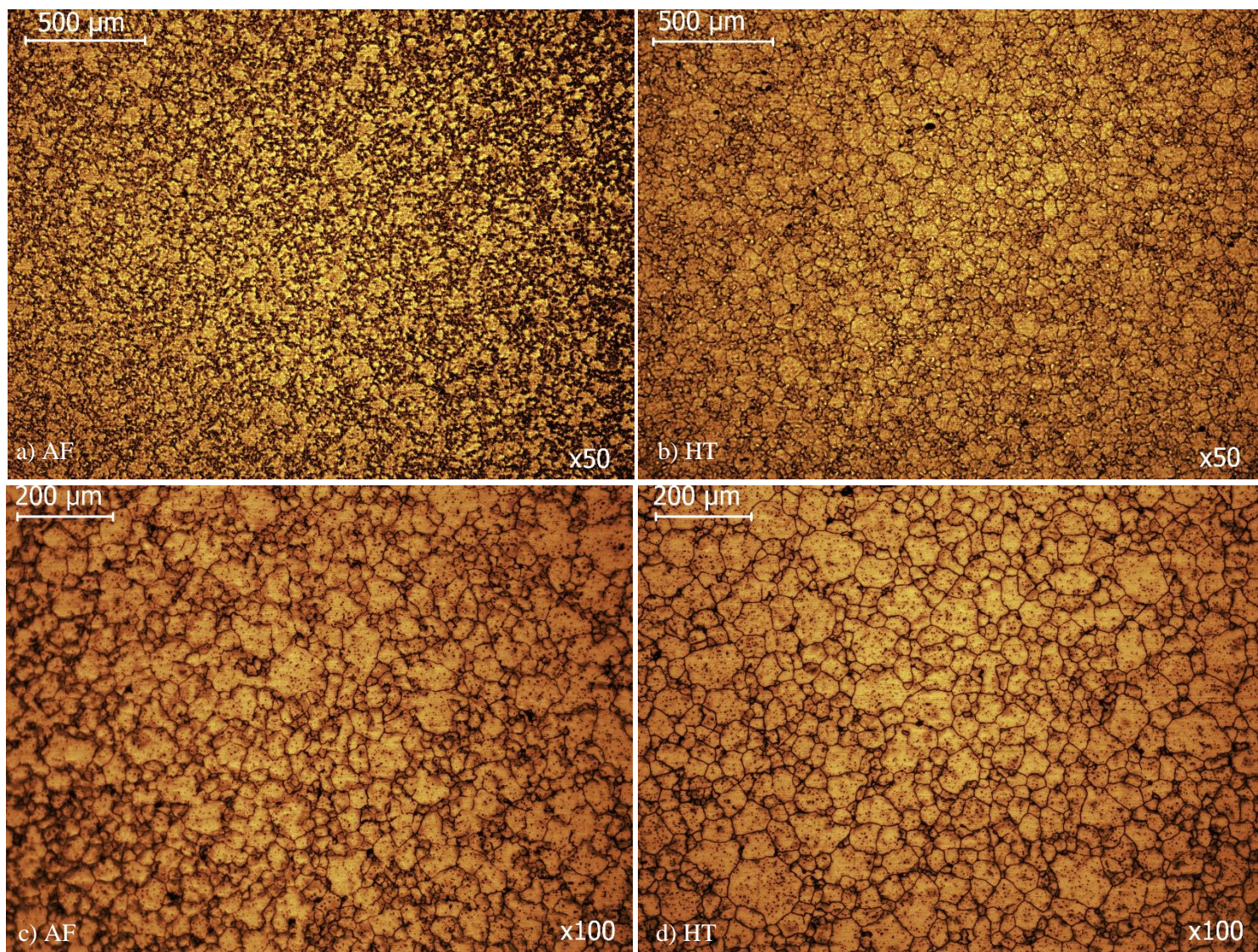
Εικόνα 9.4: Μικροδομή του α) AF και β) HT από SEM.



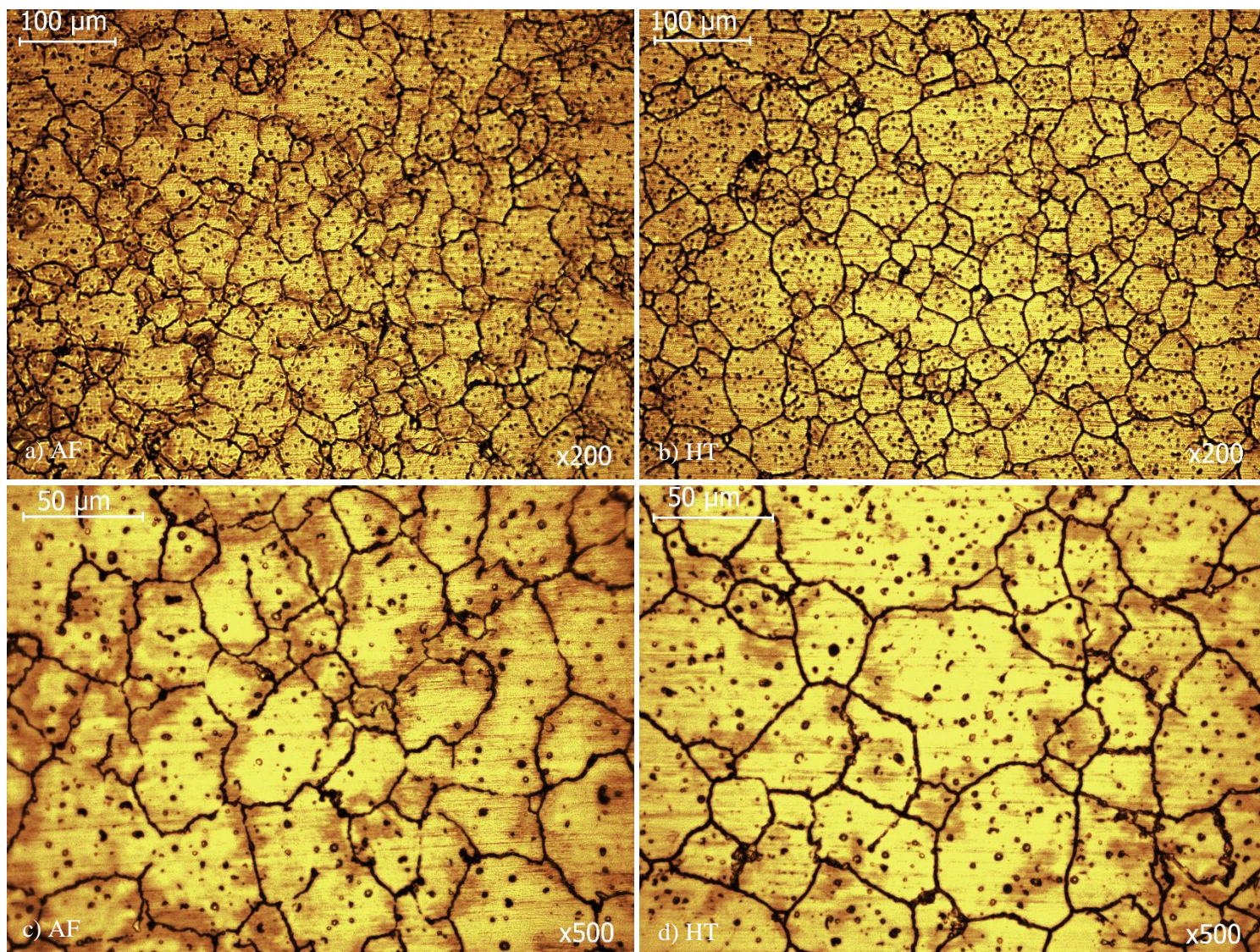
Εικόνα 9.5: Κατακρημνίσματα SiO_2 στο δοκίμιο AF και EDX line scanning.

9.3 Αποτελέσματα και Συζήτηση Μελέτης Μικροδομής Δοκιμίων CoCrMo μετά από Ηλεκτροχημική Προσβολή

Με το πέρας της ηλεκτροχημικής προσβολής, έγινε χρήση του οπτικού μικροσκοπίου όπου και διαπιστώθηκε η μικροδομή του δοκιμίου. Όπως φαίνεται στις Εικόνες 9.6 και Εικόνα 9.7, η μικροδομή των AF και HT είναι παρόμοια.

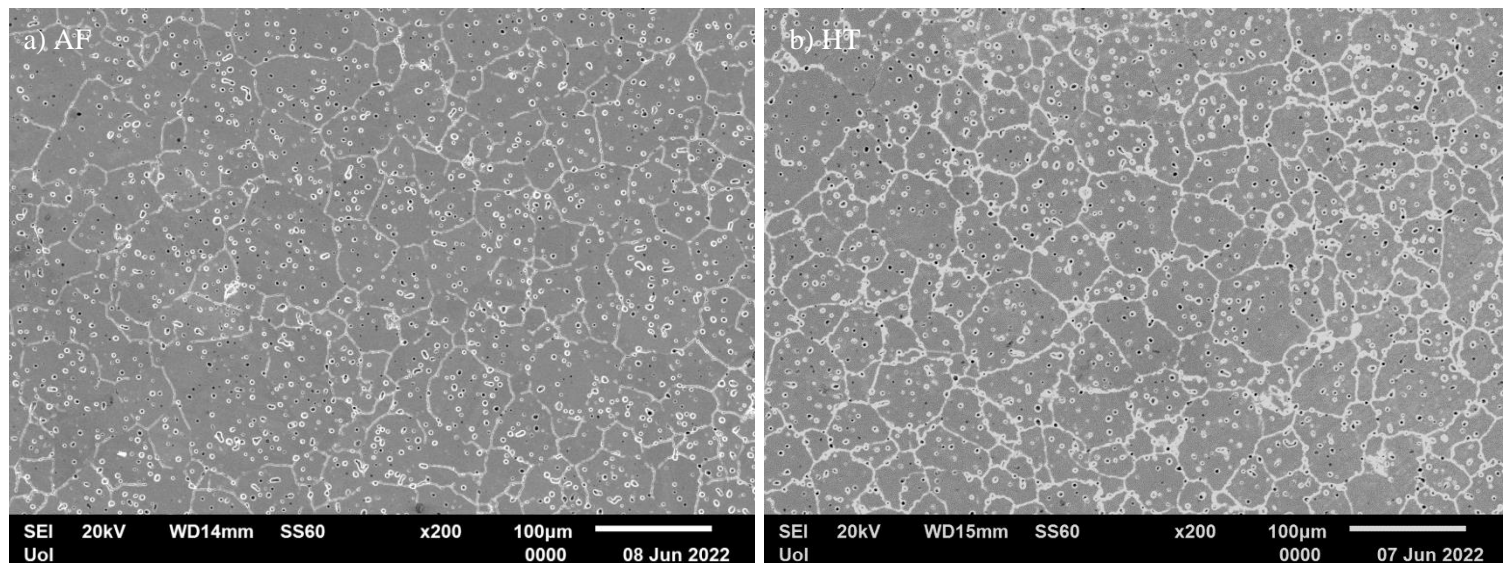


Εικόνα 9.6: Μικροδομή επιφάνειας CoCrMo AF (a,c) και HT (b,d) μετά από ηλεκτροχημική προσβολή σε μεγέθυνση x50 και x100 από οπτικό μικροσκόπιο.



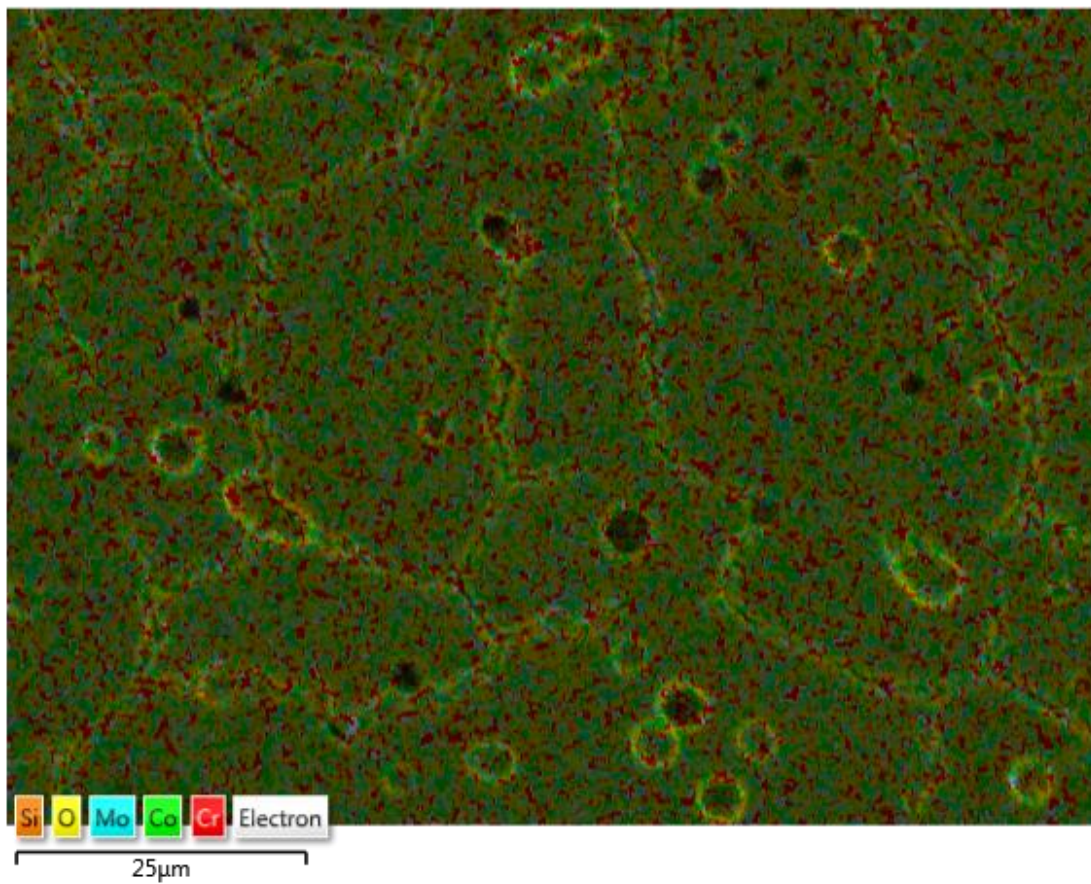
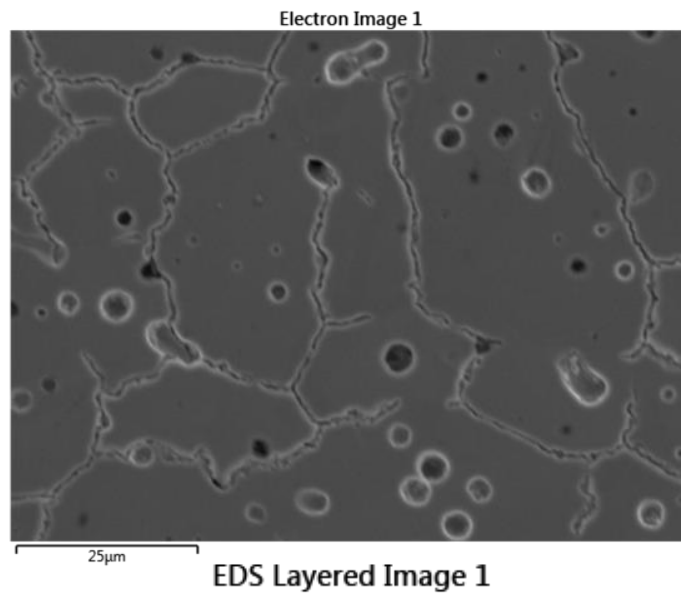
Εικόνα 9.7: Μικροδομή επιφάνειας CoCrMo AF (a,c) και HT (b,d) μετά από ηλεκτροχημική προσβολή σε μεγέθυνση x200 και x500 από οπτικό μικροσκόπιο.

Στη συνέχεια παρουσιάζεται η Εικόνα 9.8 από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο όπου και επιβεβαιώνεται η αρχική υπόθεση πως δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφορές εκτός από μία ελαφρά αύξηση στο μέγεθος των κόκκων στο HT λόγω της ανόπτησης κατά τη θερμική κατεργασία. Οι μεγεθύνσεις είναι αρκετά μικρές για να υπάρξει μία γενικευμένη όψη της επιφάνειας.



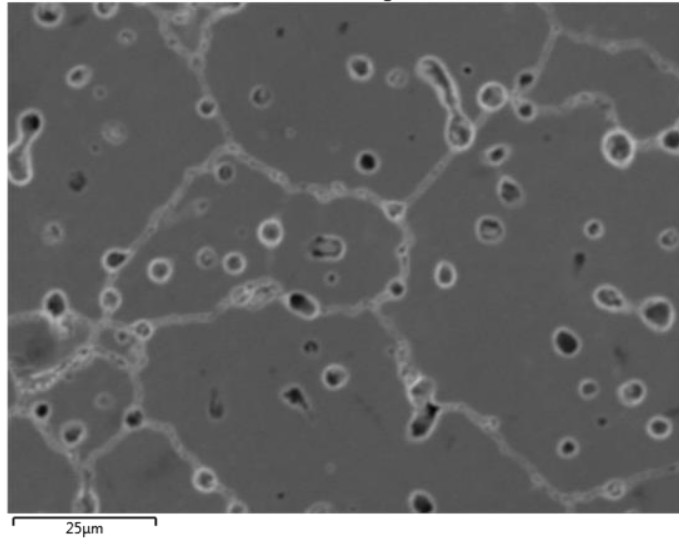
Εικόνα 9.8: Μικροδομή επιφάνειας CoCrMo a) AF και b) HT μετά από ηλεκτροχημική προσβολή από SEM.

Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε EDX στα δοκίμια AF και HT μετά από την ηλεκτροχημική προσβολή για να διαπιστωθεί η ύπαρξη τυχόν κατακρημνισμάτων στα όρια των κόκκων. Διαπιστώθηκε πως υπάρχουν ελαφρώς αυξημένες συγκεντρώσεις μολυβδαινίου (Mo) και χρωμίου (Cr) κατά μήκος των ορίων των κόκκων και στα δύο δοκίμια AF και HT όπως φαίνεται στις Εικόνα 9.9 και Εικόνα 9.10 αντίστοιχα. Το μολυβδαίνιο και το χρώμιο είναι γνωστοί σταθεροποιητές καρβιδίων υποδηλώνοντας ότι στα όρια κόκκων συσσωρεύονται καρβίδια τύπου $(Mo,Cr)_6C$ και/ή $(Mo,Cr)_{23}C_6$. Τα καρβίδια τύπου $M_{23}C_6$ μπορούν να σχηματιστούν στα όρια των κόκκων με τη μορφή σφαιριδίων ή πλακιδίων.¹⁰⁴ Το λεπτόκοκκο μέγεθος των καρβιδίων σε συνδυασμό με τη παρουσία της φάσης ε (μαρτενσίτη) ενισχύουν την πιθανότητα υπεροχής των καρβιδίων τύπου $M_{23}C_6$ που σχετίζεται με την αποσταθεροποίηση της γ φάσης και συνεπώς της δημιουργίας της ε φάσης κατά τη σύντηξη και τη θερμική κατεργασία.¹⁰⁵

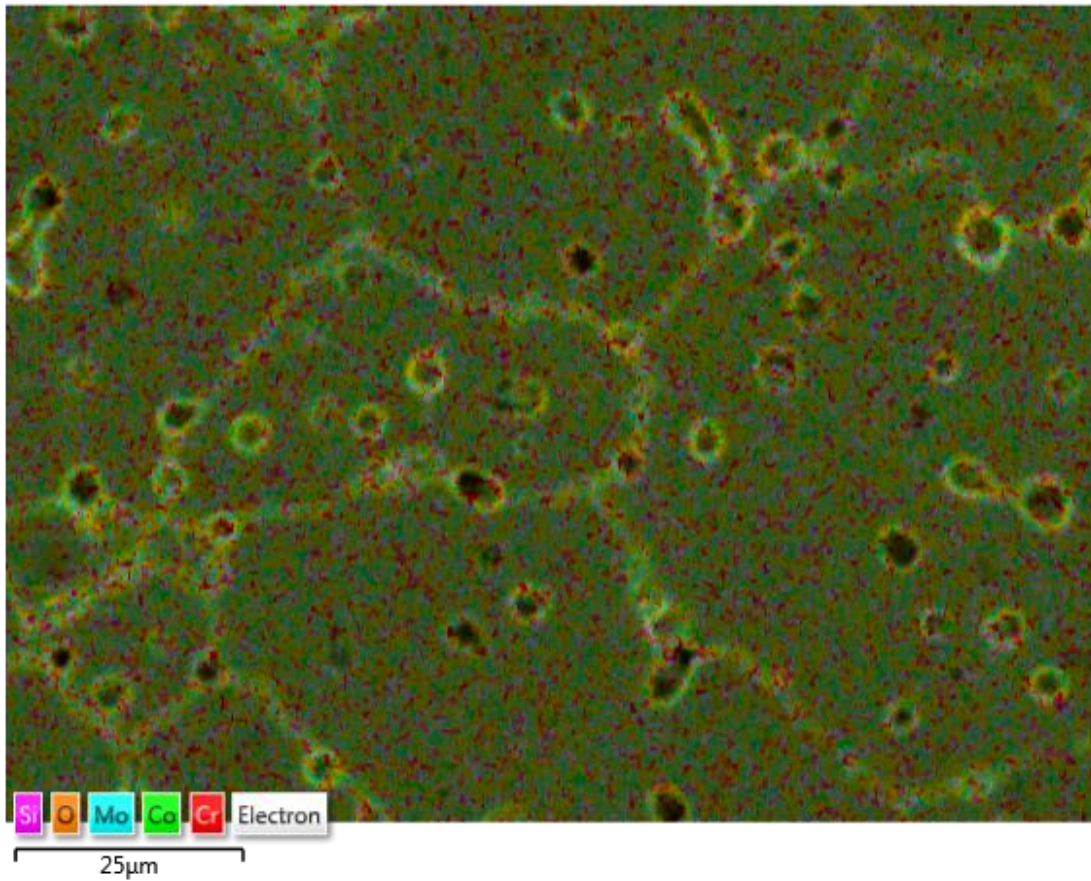


Εικόνα 9.9: Στοιχειακή ανάλυση του δοκιμίου AF με απεικονιζόμενη την αυξημένη παρουσία Mo και Cr.

Electron Image 1



EDS Layered Image 1

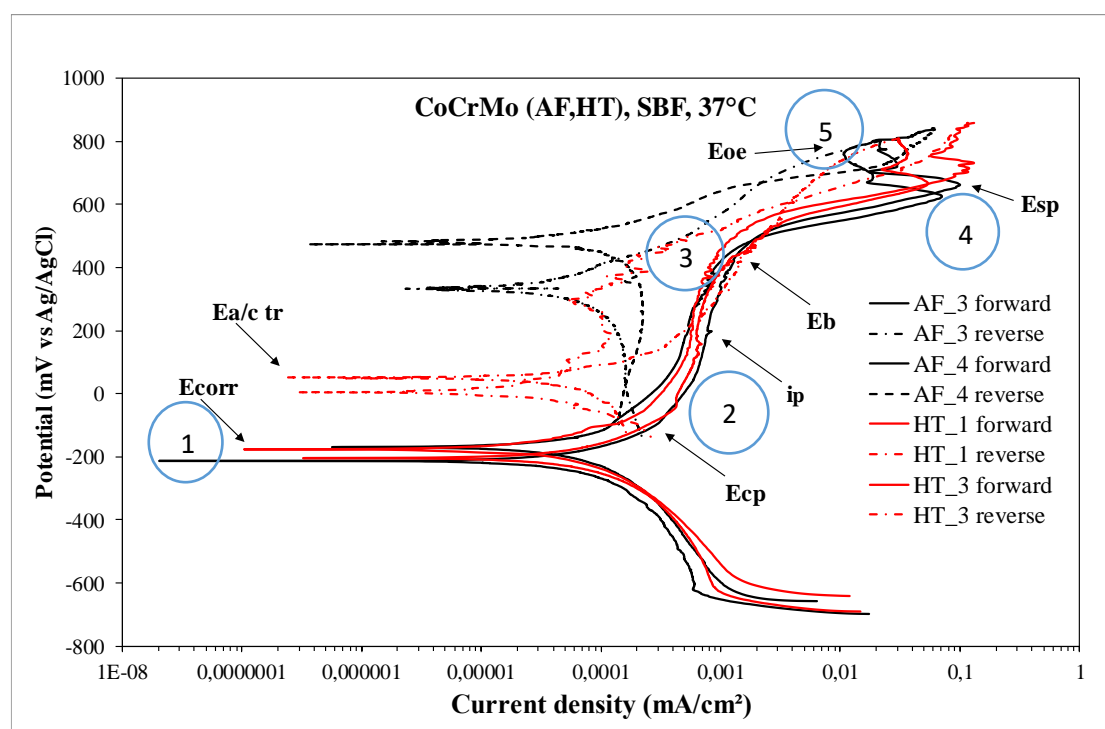


Εικόνα 9.10: Στοιχειακή ανάλυση του δοκιμίου HT με απεικονιζόμενη την αυξημένη παρουσία Mo και Cr.

9.4 Αποτελέσματα Ηλεκτροχημικών Μετρήσεων CoCrMo

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των ηλεκτροχημικών μετρήσεων του οδοντιατρικού κράματος κοβαλτίου-χρωμίου-μολυβδαινίου όπου και μελετήθηκε η συμπεριφορά του στη διάβρωση. Στις παρακάτω εικόνες απεικονίζονται οι καμπύλες κυκλικής ποτενσιοδυναμικής πόλωσης για το κράμα κοβαλτίου-χρωμίου-μολυβδαινίου που παράχθηκε με την τεχνική soft milling όπως έχει παρασκευαστεί (As Fabricated) και μετά από θερμική κατεργασία (Heat Treated) σε υδατικό διάλυμα SBF σε θερμοκρασία 37°C.

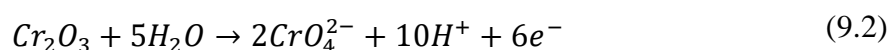
Στην Εικόνα 9.11 συγκρίνονται χαρακτηριστικές καμπύλες κυκλικής πόλωσης των AF και HT δοκιμίων. Επίσης, παρουσιάζονται τα ηλεκτροχημικά μεγέθη των καμπύλων πόλωσης του κράματος κοβαλτίου-χρωμίου-μολυβδαινίου. Οι θετικοί βρόγχοι υστέρησης υποδεικνύουν τη μη επιδεκτικότητα του κράματος σε μορφές τοπικής διάβρωσης. Οι καμπύλες κυκλικής πόλωσης προ και μετά θερμικής κατεργασίας εμφανίζουν μεγάλη ομοιότητα, γεγονός που υποδεικνύει παρόμοιους μηχανισμούς διάβρωσης και στις δύο περιπτώσεις όπως αποδεικνύεται στην Εικόνα 9.11.



Εικόνα 9.11: Επεξήγηση καμπύλων ποτενσιοδυναμικής πόλωσης σε υδατικό διάλυμα SBF.

Το ανοδικό κομμάτι των καμπυλών ορθής πόλωσης μπορεί να χωριστεί σε πέντε στάδια.

1. Το πρώτο στάδιο είναι εκεί όπου πραγματοποιείται η ενεργή διάβρωση ($E_{\text{corr}} \rightarrow E_{\text{cp}}$) και οφείλεται στη διάλυση του κοβαλτίου.¹⁰⁶ Σε διαλύματα όπως το SBF, που χρησιμοποιήθηκε στην εργασία αυτή, το κοβάλτιο έχει παρατηρηθεί ότι διαλύεται πλήρως και τα πιθανά οξειδία της επιφάνειας γίνονται οξειδία χρωμίου.¹⁰⁷
2. Στο δεύτερο στάδιο, η πυκνότητα ρεύματος τείνει να σταθεροποιηθεί σε ένα εύρος δυναμικού περίπου ίσο με 400 mV στην κλίμακα της τάξης του 0,001 της πυκνότητας ρεύματος και το δυναμικό αλλάζει από δυναμικό παθητικοποίησης σε δυναμικό κατάρρευσης ($E_{\text{cp}} \rightarrow E_{\text{b}}$). Στο στάδιο αυτό, σχηματίζεται ένα λεπτό παθητικό φιλμ οξειδίων πάνω στην επιφάνεια του κράματος που είναι κυρίως Cr_2O_3 . Η αντίδραση αυτή φαίνεται ότι συμβαίνει στο πρώτο στάδιο της οξείδωσης του χρωμίου όπου τα οξειδία Cr_2O_3 αντιδρούν με το νερό υποδηλώνοντας την αποδόμηση τους μέσω της εξάτμισης της ένωσης.¹⁰⁶ Έχει βρεθεί ότι, το κράμα CoCrMo σχηματίζει οξειδία ή παθητικό φιλμ οξειδίων, τύπου Cr_2O_3 στην επιφάνεια του, το οποίο συμβάλει στην διατήρηση της αντίστασης στη διάβρωση ενάντια στην υποβάθμιση του κράματος.^{107,108}
3. Στο τρίτο στάδιο, μετά το δυναμικό κατάρρευσης, παρατηρείται μία αύξηση της πυκνότητας ρεύματος για δύο περίπου τάξεις μεγέθους ($E_{\text{b}} \rightarrow E_{\text{sp}}$) και η βασικότερη αντίδραση που συμβαίνει είναι η εξής¹⁰⁸:



Σύμφωνα με τον Pourbaix, η μεταπαθητική διάλυση του χρωμίου (εξίσωση 9.2) συμβαίνει παρουσία χλωριδίων σε δυναμικό 200 mV, ενώ στη παρούσα διατριβή στα 400 mV. Αυτή η διαφορά οφείλεται στο γεγονός ότι η μεταπαθητική διάλυση του χρωμίου έχει ξεκινήσει σε δυναμικά χαμηλότερα του E_{b} όπως υποστηρίζεται από την ελαφριά αυξητική τάση του i_{corr} στην παθητική περιοχή.¹⁰⁹ Επίσης, το κράμα της διατριβής είναι πιο πολύπλοκο και για αυτό οι τιμές που εξάγονται διαφέρουν από το διάγραμμα Pourbaix.

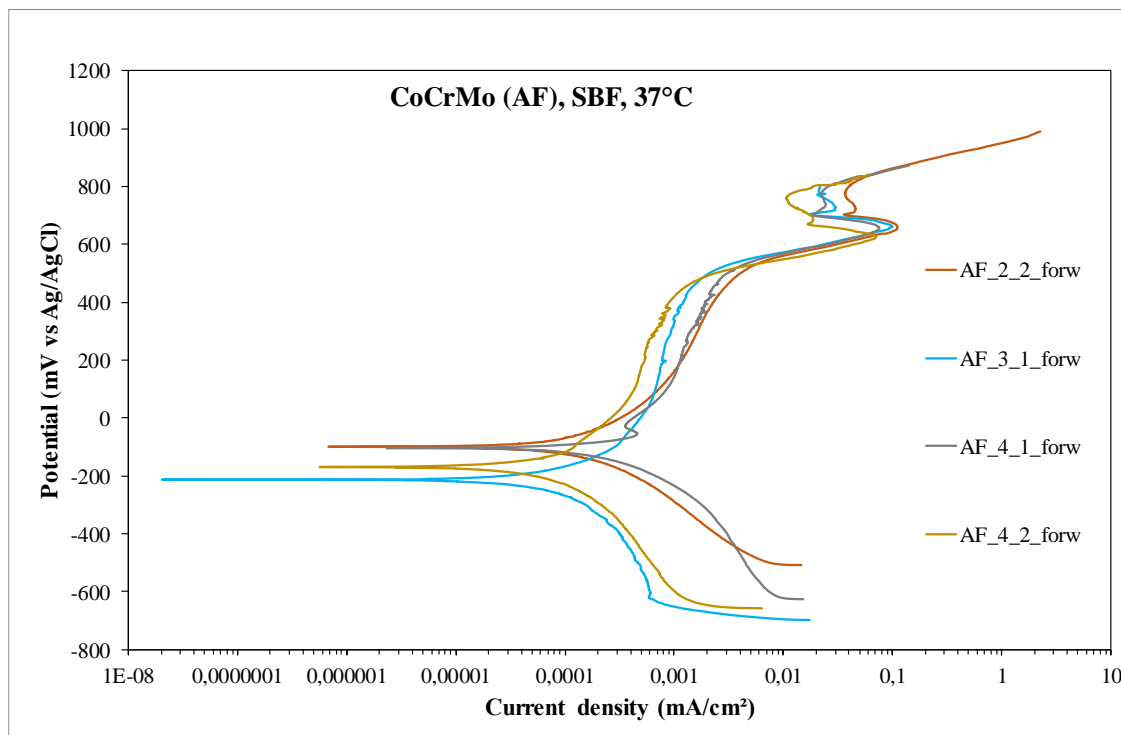
4. Στο τέταρτο στάδιο συμβαίνει μείωση της πυκνότητας ρεύματος λόγω της δευτερογενούς παθητικοποίησης (secondary passivation) σε πολύ μικρότερο εύρος δυναμικών από ότι η πρωτογενής παθητικοποίηση ($E_{\text{sp}} \rightarrow E_{\text{oe}}$). Αυτό

παρατηρείται όταν διαταράσσεται το επιφανειακό προστατευτικό φιλμ οξειδίων με αποτέλεσμα να απελευθερώνονται μεταλλικά ιόντα και να συνεχίζεται η διάβρωση μέχρι να αναγεννηθεί το φιλμ και έτσι να σταματήσει η απελευθέρωση των ιόντων. Η ποσότητα των απελευθερωμένων ιόντων εξαρτάται από το χρόνο αναγέννησης του φιλμ.¹⁰⁷

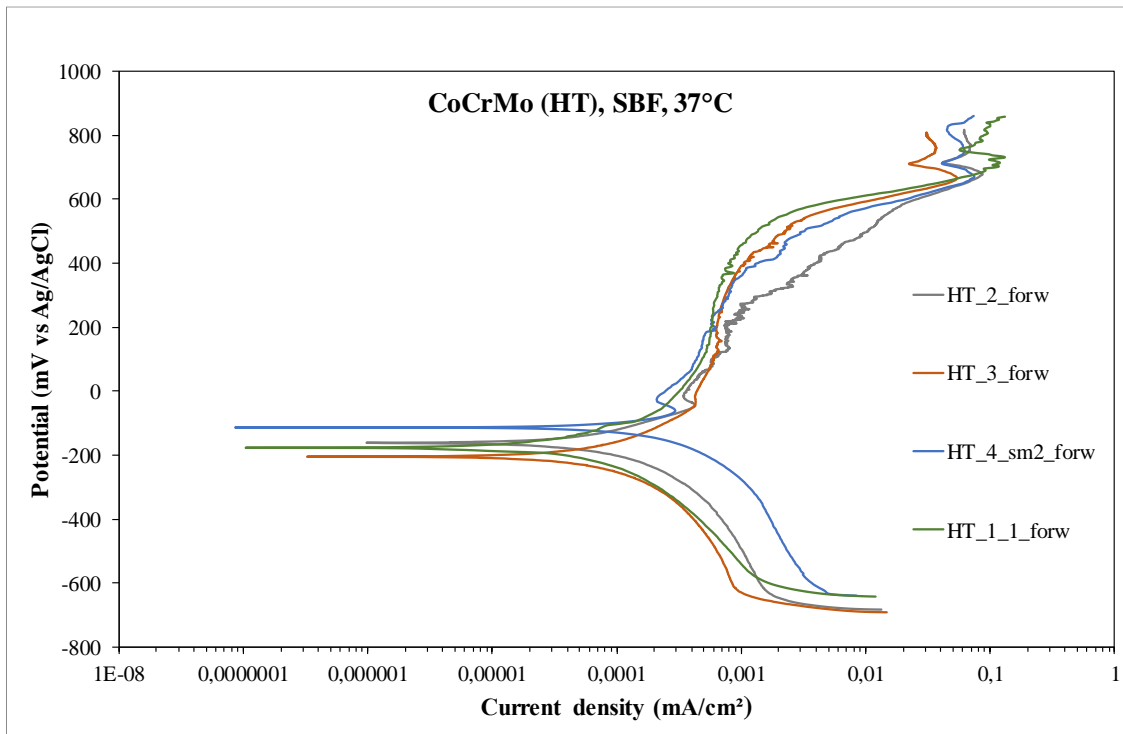
5. Στο πέμπτο και τελευταίο στάδιο, πραγματοποιείται απότομη αύξηση της πυκνότητας ρεύματος λόγω της έκλυσης οξυγόνου (Oxygen Evolution) με τις εξής αντιδράσεις:



Στην Εικόνα 9.12 απεικονίζονται οι καμπύλες κυκλικής ποτενσιοδυναμικής πόλωσης του κράματος κοβαλτίου-χρωμίου-μολυβδαινίου πριν την θερμική κατεργασία, ενώ στην Εικόνα 9.13 απεικονίζονται οι καμπύλες κυκλικής ποτενσιοδυναμικής πόλωσης του ίδιου κράματος μετά την θερμική κατεργασία.



Εικόνα 9.12: Σύγκριση ορθών καμπυλών πόλωσης του κράματος CoCrMo AF που παρασκευάστηκε με την τεχνική *soft milling* πριν τη θερμική κατεργασία σε υδατικό διάλυμα SBF.



Εικόνα 9.13: Σύγκριση ορθών καμπυλών πόλωσης του κράματος CoCrMo HT που παρασκευάστηκε με την τεχνική soft milling μετά τη θερμική κατεργασία σε υδατικό διάλυμα SBF.

Ο Πίνακας 9.1 παρουσιάζει συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα των τιμών των ηλεκτροχημικών μετρήσεων του κράματος CoCrMo που παρασκευάστηκε με την τεχνική soft milling πριν και μετά τη θερμική κατεργασία. Οι τιμές του CoCrMo_As Fabricated αποτελούν μέσο όρο 5 μετρήσεων, ενώ οι τιμές του CoCrMo_HT αποτελούν μέσο όρο 4 μετρήσεων. Και στις δύο περιπτώσεις, οι τιμές των ηλεκτροχημικών μετρήσεων είναι παρόμοιες, γεγονός που επαληθεύεται από τις καμπύλες και από την μικροδομή τους καθώς έχουν ίδιες φάσεις. Οι εξαιρετικά χαμηλές τιμές του ρεύματος διάβρωσης (i_{corr}) σε συνδυασμό με τους ρυθμούς διάβρωσης, δείχνουν ότι και τα δύο είδη δοκιμίων εμφανίζουν υψηλή αντίσταση στη γενική/ομοιόμορφη διάβρωση. Επιπλέον, η παρουσία του SiO_2 , που έχει ήδη αποδειχθεί, φαίνεται να επιδρά θετικά στην αντίσταση των δοκιμίων στη διάβρωση καθώς «γεμίζουν» τους πόρους/οπές δημιουργώντας μία προστασία ενάντια στην διείσδυση του ηλεκτρολύτη στο εσωτερικό.

Μία μικρότερη τιμή στο ρυθμό διάβρωσης του HT δεν είναι δυνατόν να επιβεβαιωθεί καθώς η διαφορά πέφτει μέσα στο εύρος του στατιστικού λάθους, όπως δείχνουν οι

τυπικές αποκλίσεις στον Πίνακα 9.1, μπορεί όμως να εξηγηθεί από την ελαφριά αύξηση του μεγέθους των κόκκων του HT.

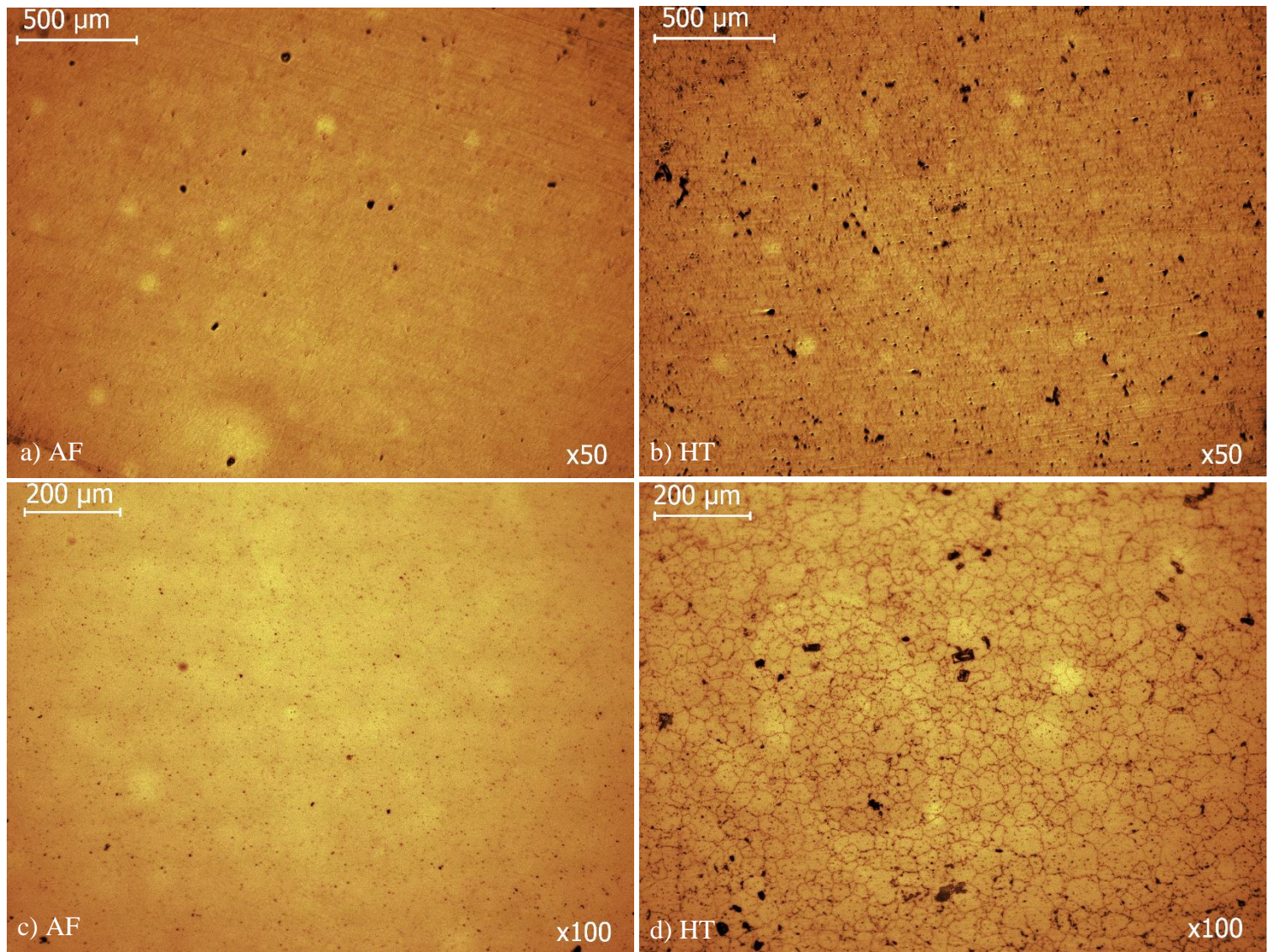
Το δυναμικό μετάβασης από την ανοδική στην καθοδική πόλωση ($E_{ac/tr}$) είναι ευγενέστερο από το δυναμικό διάβρωσης (E_{corr}) σχεδόν σε όλες τις πειραματικές μετρήσεις εξηγώντας έτσι τον πιθανό σχηματισμό πιο ευγενών προϊόντων διάβρωσης στην επιφάνεια των κραμάτων κατά την ανάστροφη πόλωση αλλά και την αντίσταση σε μορφές διάβρωσης όπως η τοπική. Από τον αριθμό των δοκιμών που υπέστησαν τελικά τοπική διάβρωση (AF: 2 από τα 10 και HT: 3 από τα 10) μπορεί να διαπιστωθεί η επίδραση των οξειδίων του πυριτίου. Σε αυτές τις περιπτώσεις, είναι πολύ πιθανό το πυρίτιο να μην κάλυψε πλήρως τους πόρους της επιφάνειας και να διείσδυσε ο ηλεκτρολύτης σε αυτές δημιουργώντας έτσι μία εσωτερική διασύνδεση του πορώδους. Τα σωματίδια του πυριτίου δεν αναμένονται να έχουν μεγάλη επίδραση στην τοπική διάβρωση της μήτρας λόγω του στρογγυλού σχήματος που αποτρέπει το σχηματισμό κελιών τάσεων.

Πίνακας 9.1: Αποτελέσματα τιμών ηλεκτροχημικών μετρήσεων των δοκιμών AF και HT.

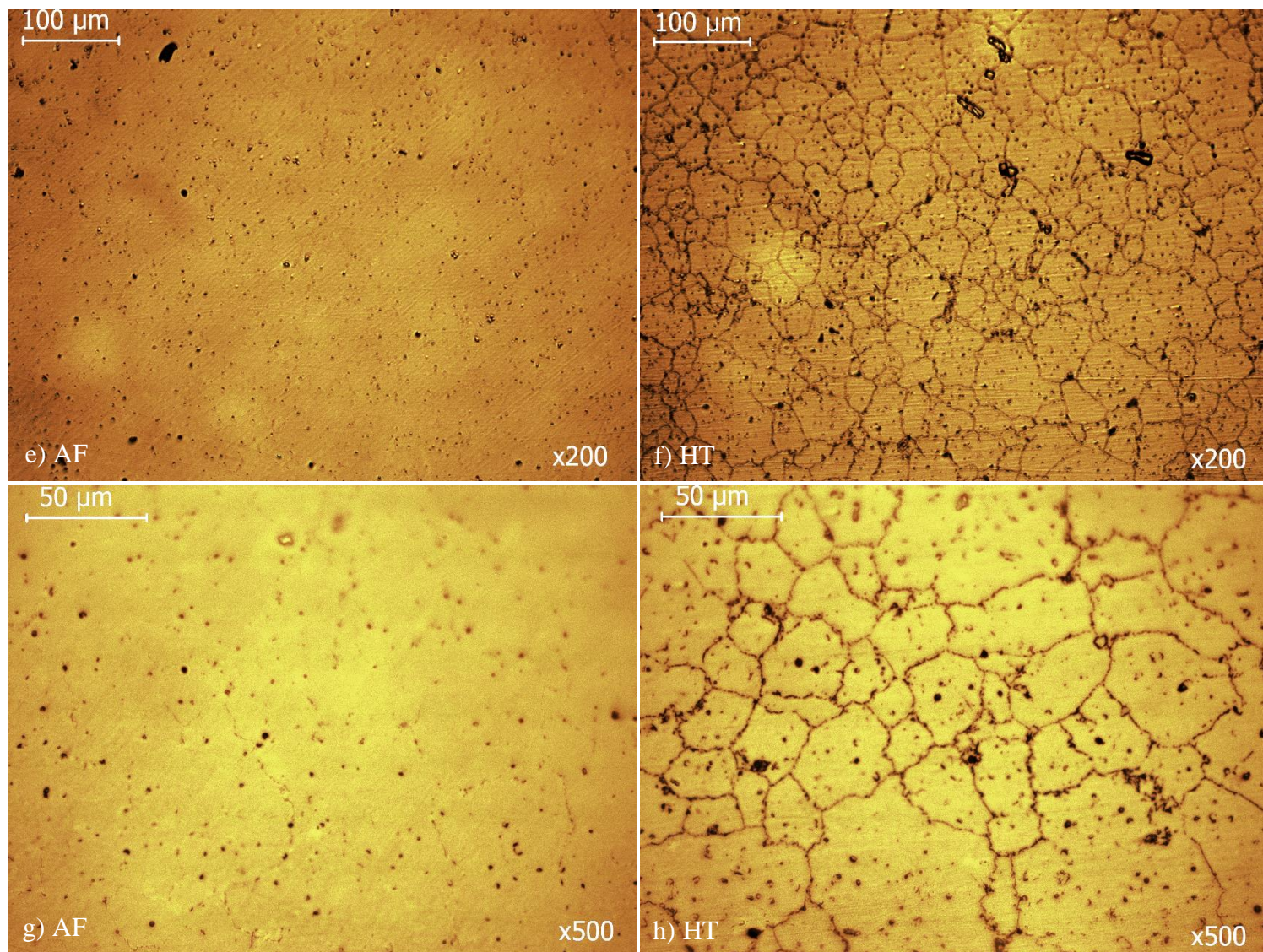
Alloy	E_{corr} (mV, Ag/AgCl)	E_b (mV, Ag/AgCl)	i_{corr} (mA/cm ²)	i_p (mA/cm ²)	r_{corr} (mm/y)	Pit
AF	-191±31	514±31	$3.1 \times 10^{-4} \pm 0.8 \times 10^{-4}$	$8 \times 10^{-4} \pm 2 \times 10^{-4}$	0.0030±0.0008	No (8/10)
HT	-190±39	487±23	$2.1 \times 10^{-4} \pm 0.6 \times 10^{-4}$	$7 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-4}$	0.0021±0.0006	No (7/10)

9.5 Αποτελέσματα Μελέτης Μικροδομής Δοκιμών CoCrMo μετά από Κυκλικές Ποτενσιοδυναμικές Πολώσεις

Με το πέρας των ποτενσιοδυναμικών πολώσεων, εξετάστηκε η μικροδομή των δοκιμών CoCrMo με τη βοήθεια της οπτικής μικροσκοπίας. Στις Εικόνες 9.14 και 9.15 παρουσιάζονται οι εικόνες του οπτικού μικροσκοπίου, όπου στο δοκίμιο HT είναι εμφανή τα ορίων των κόκκων μετά το τέλος της κυκλικής ποτενσιοδυναμικής πόλωσης.

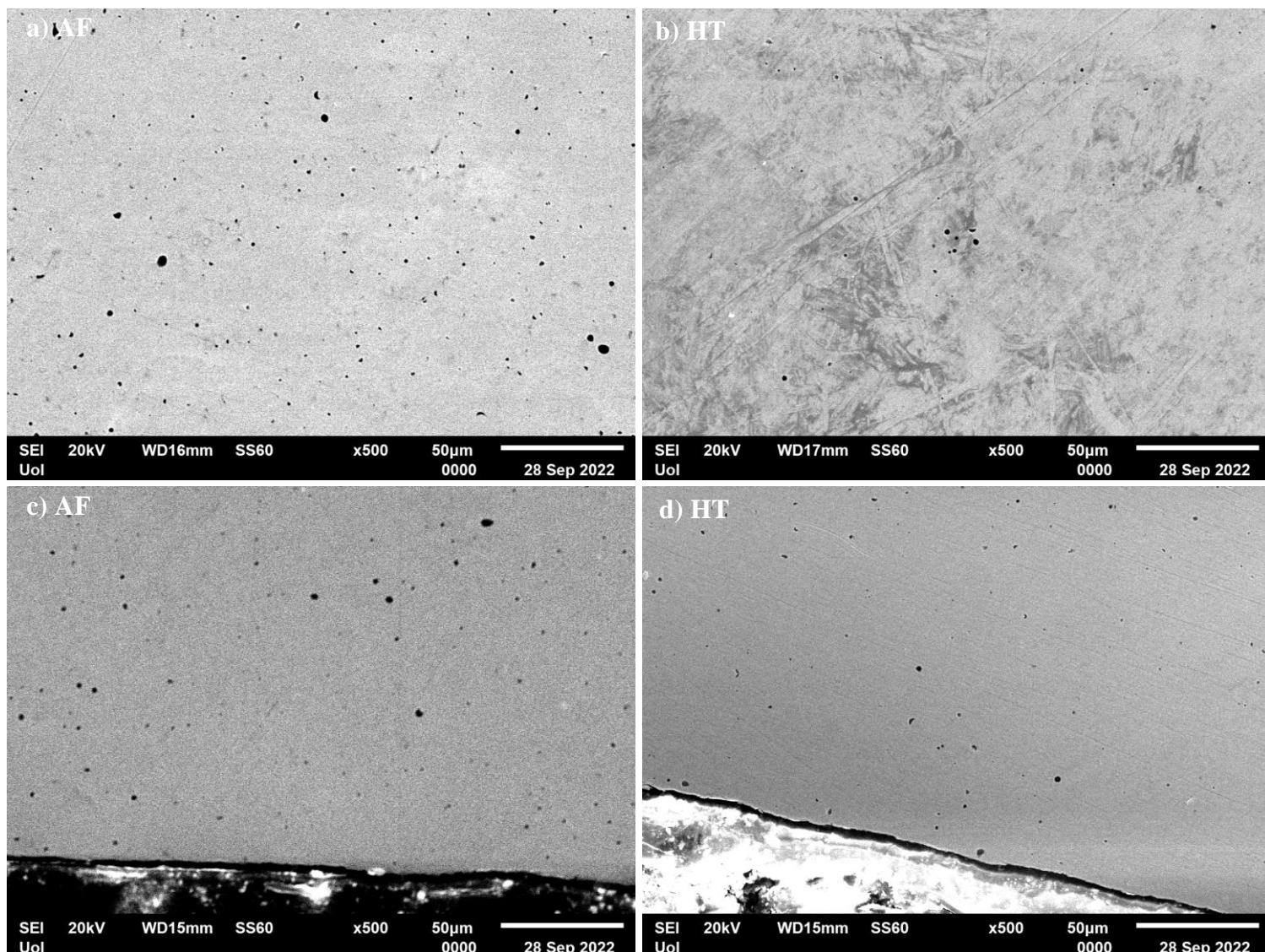


Εικόνα 9.14: Μικροδομή διαβρωμένης επιφάνειας CoCrMo AF (a,c) και HT (b,d).



Εικόνα 9.15: Μικροδομή διαβρωμένης επιφάνειας CoCrMo AF (e,g) και HT (f,h).

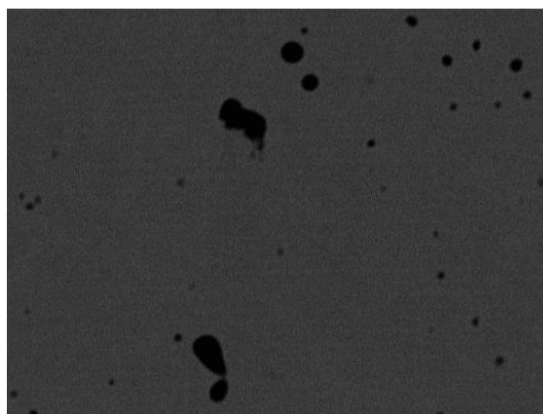
Τόσο στις εικόνες από το οπτικό αλλά και στις εικόνες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο που παρατίθενται παρακάτω, δεν υπάρχουν ορατά σημάδια διάβρωσης. Στην Εικόνα 9.16 απεικονίζονται οι διαβρωμένες επιφάνειες και οι τομές των δοκιμών στις οποίες δεν παρατηρούνται προϊόντα ή ίχνη διάβρωσης, έχοντας έτσι μία επιφάνεια άθικτη από διάβρωση αποδεικνύοντας τον μη σχηματισμό γαλβανικών κελιών στη διεπαφή της μήτρας με τα σωματίδια SiO_2 .



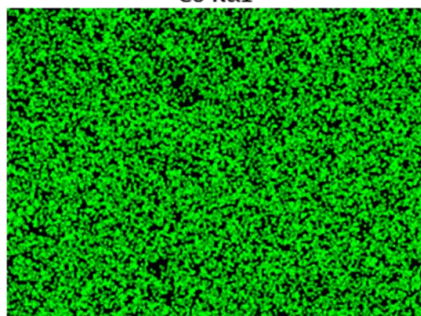
Εικόνα 9.16: Διαβρωμένη επιφάνεια και τομή του AF (a,c) και του HT (b,d) μετά απο κυκλική ποτενσιοδυναμική πόλωση σε υδατικό διάλυμα SBF.

Πραγματοποιήθηκε EDX στις διαβρωμένες επιφάνειες των AF και HT με σκοπό της επαλήθευση των οξειδίων του πυριτίου στις επιφάνειες που είχε βρεθεί στις γυαλισμένες επιφάνειές τους. Από τις δύο παραπάνω εικόνες (Εικόνα 9.17 και Εικόνα 9.18) αποδεικνύεται ότι οι μαύροι πόροι τόσο στο AF όσο και στο HT είναι οξείδια του πυριτίου όπως έχει ήδη αναφερθεί, όμως δεν παρατηρείται ούτε εδώ κάποιο ίχνος προϊόντων διάβρωσης.

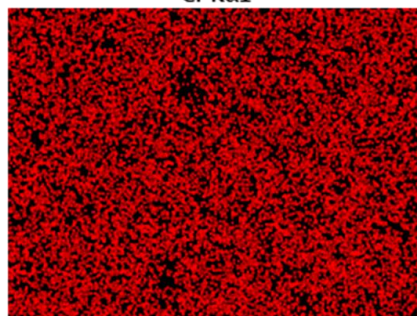
Electron Image 5



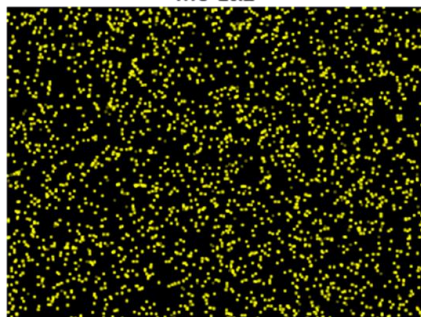
Co Kα1



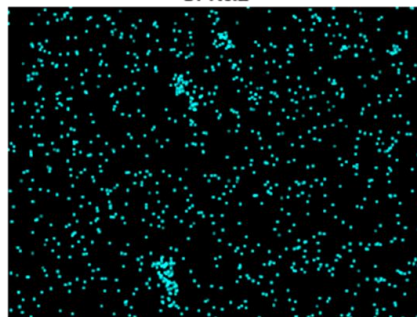
Cr Kα1



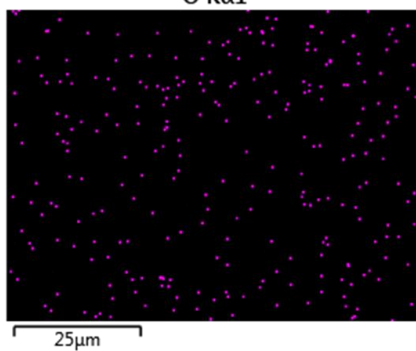
Mo Lα1



Si Kα1

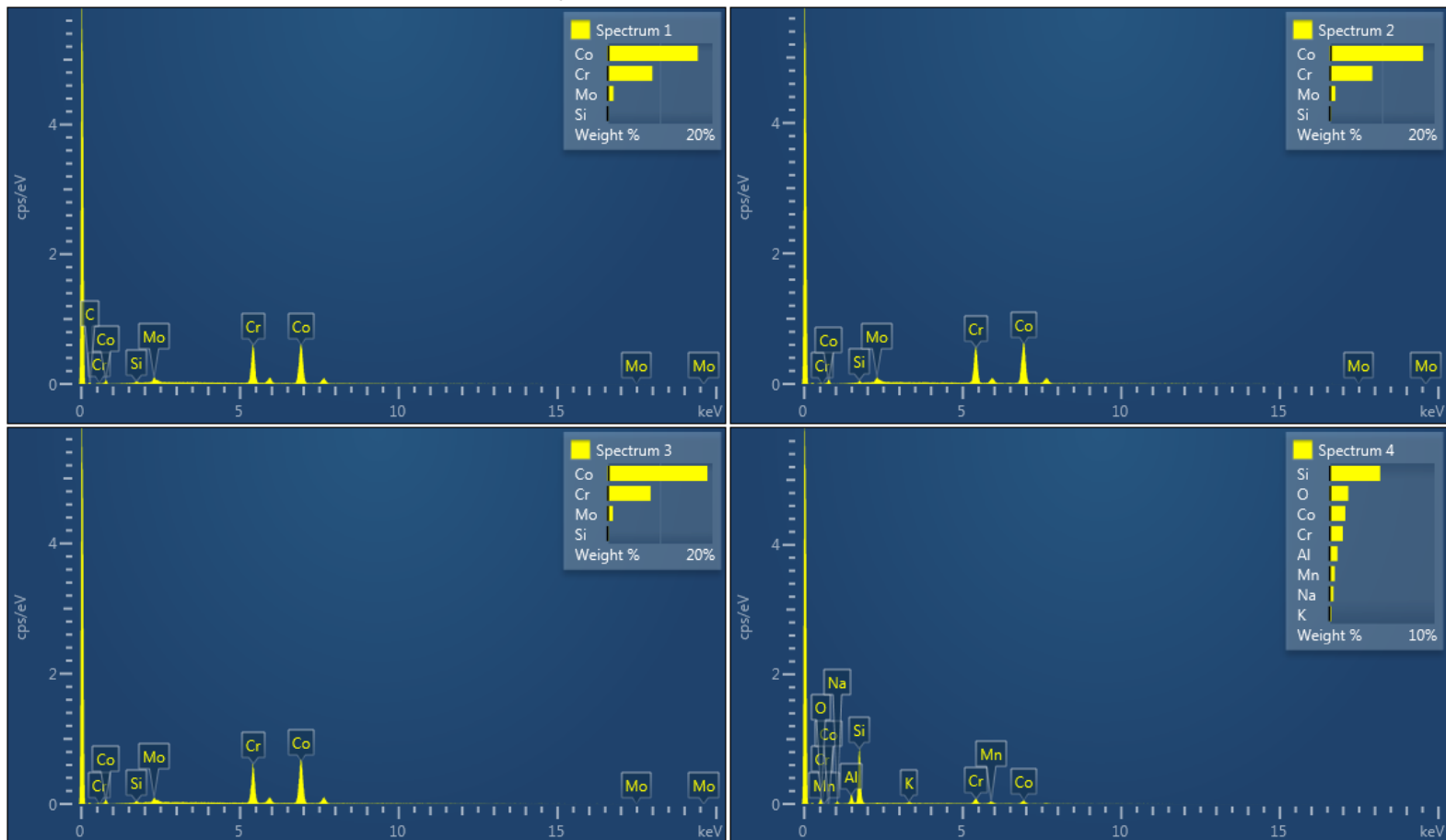
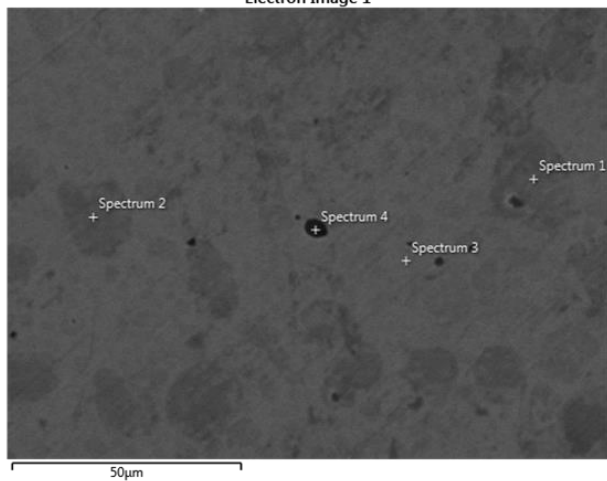


O Kα1



Εικόνα 9.17: Στοιχειακή χαρτογράφηση της διαβρωμένης επιφάνειας του κράματος CoCrMo AF μετά από κυκλική ποτενσιοδυναμική πόλωση σε υδατικό διάλυμα SBF.

Electron Image 1



Εικόνα 9.18: Στοιχειακή ανάλυση της διαβρωμένης επιφάνειας του κράματος CoCrMo HT μετά από κυκλική ποτενοδυναμική πόλωση σε υδατικό διάλυμα SBF.

9.6 Αποτελέσματα Μηχανικών Ιδιοτήτων CoCrMo

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται οι μηχανικές ιδιότητες του κράματος προ και μετά θερμικής κατεργασίας (AF, HT) αντίστοιχα που βρέθηκαν μέσω indentation.

Τα δοκίμια HT παρουσιάζουν υψηλότερη μικροσκληρότητα (microhardness) σε σύγκριση με τα δοκίμια AF όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 9.2. Αυτό οφείλεται στην αυξημένη παρουσία της ϵ -Co φάσης, η οποία έχει μικρότερο αριθμό ανεξάρτητων συστημάτων ολίσθησης από την γ -Co φάση και επομένως μικρότερη ολκιμότητα αλλά μεγαλύτερη σκληρότητα.¹¹⁰ Παρόλα αυτά, οι τιμές του AF και του HT είναι συγκρίσιμες με αυτές που υπάρχουν στη βιβλιογραφία για δοκίμια κοβαλτίου-χρωμίου-μολυβδαινίου κατασκευασμένα με CAD/CAM milled και CAD/CAM milled/conventionally πυροσσωματωμένα.¹¹¹

Οι τιμές του μέτρου ελαστικότητας/διείσδυσης (indentation modulus, Eit) είναι συγκρίσιμες με αυτές που αναφέρονται στην βιβλιογραφία και μέτρια έως πολύ πιο υψηλές από αυτές άλλων κραμάτων CoCrMo κατασκευασμένα με τεχνική Milling, μετρημένες όμως μέσω δοκιμών εφελκυσμού.^{77,112}

Επίσης, είναι πολύ υψηλότερες από τις τιμές των χυτών και των SLM κατά μερικές δεκάδες GPa αλλά πολύ κοντά στις τιμές εμφυτευμάτων του κράματος κοβαλτίου-χρωμίου που χρησιμοποιείται ως υπόστρωμα για να ψεκάζεται θερμικά υδροξυαπατίτη.^{113,114} Από τον Πίνακα 9.2 φαίνεται λοιπόν ότι ξεπερνούν τις απαιτήσεις του ASTM F75 (210-250 MPa), που απευθύνεται σε (μη ολοκληρωμένα) χυτά για χειρουργικές εφαρμογές εμφυτευμάτων από Co-28Cr-6Mo.

Οι τιμές της σκληρότητας στην κλίμακα νανο (Indentation hardness, Hit) είναι συγκρίσιμες με αυτές των δοκιμών κοβαλτίου-χρωμίου που είναι κατασκευασμένα με SLM και χύτευση καθώς και με των δοκιμών που ψεκάζονται θερμικά με υδροξυαπατίτη.^{113,114} Είναι όμως πολύ χαμηλότερες περίπου 0.4-1.6 GPa από αυτές των δοκιμών που έχουν κατεργασμένη επιφάνεια (TIG-treated).¹¹⁵

Μέσω των μετρήσεων διείσδυσης στην κλίμακα νανο εξάγονται τα εξής συμπεράσματα για τα δοκίμια HT:

- Έχουν καλύτερη αντίσταση σε αναστρέψιμη παραμόρφωση καθώς έχουν υψηλότερο μέτρο διείσδυσης (indentation modulus).

- Έχουν καλύτερη αντίσταση σε αναστρέψιμη αλλά και σε μη αναστρέψιμη παραμόρφωση καθώς έχουν υψηλότερη σκληρότητα (indentation hardness).
- Έχουν καλύτερη αντίσταση στην πλαστική παραμόρφωση καθώς έχουν υψηλότερη αναλογία Hit/Eit (πραγματική σκληρότητα).

Το μέτρο διείδυσης θα μπορούσε να είναι ελαφρώς διαφορετικό από το Young modulus διότι είναι ένας μέσος όρος των ελαστικών ιδιοτήτων σε έναν συγκεκριμένο όγκο δειγμάτων ενώ το μέτρο Young είναι κατευθυντικό. Σε ισότροπα όμως υλικά θα πρέπει να είναι το ίδιο. Η σκληρότητα που μετριέται στην κλίμακα νανο μέσω διείδυσης είναι ένα υβριδικό μέτρο της αντίστασης ενός υλικού σε μη αναστρέψιμες και αναστρέψιμες παραμορφώσεις έτσι ώστε μία αλλαγή στο συντελεστή που έχουν οι μετρήσεις διείδυσης να τις επηρεάζει.¹¹⁶ Η αναλογία Hit/Eit μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να προσδιορίσει την αντίσταση σε μη αναστρέψιμες παραμορφώσεις και μπορεί να οριστεί και ως δείκτης πλαστικότητας. Οι μεγάλες τιμές δείχνουν την υπεροχή της αναστρέψιμης παραμόρφωσης, ενώ μικρές τιμές, όπως στην περίπτωση της διατριβής, υποδηλώνουν την υπεροχή της μη αναστρέψιμης παραμόρφωσης.¹¹⁷ Η υψηλή αναλογία Hit/Eit υποδεικνύει επίσης και υψηλή αντίσταση στη φθορά.¹¹³

Πίνακας 9.2: Αποτελέσματα τιμών μετρήσεων σκληρότητας στις κλίμακες μικρο και νανο.

Alloy	Microhardness (HV)	Indentation hardness, Hit (GPa)	Indentation modulus, Eit (GPa)	True hardness (Hit/Eit)
CoCrMo_AF	288±8	6.2±0.7	251±28	0.024±0.003
CoCrMo_HT	337±22	7.4±0.5	275±25	0.027±0.003

Επομένως, από τον Πίνακα 9.2 φαίνεται ότι τα δοκίμια HT έχουν υψηλότερες τιμές στο μέτρο ελαστικότητας και στην σκληρότητα της κλίμακας μικρο και νανο. Η αύξηση αυτή οφείλεται και στην αυξημένη παρουσία καρβιδίων που εντοπίστηκαν στο περιθλασίγραμμα και είναι ωφέλιμη διότι έτσι μειώνονται οι καταπονήσεις που ασκούνται στην πορσελάνη, μειώνεται η παραμόρφωση του μεταλλικού υποστρώματος κατά τη διάρκεια της ψύξης της πορσελάνης και καταστέλλεται η ελαστική παραμόρφωση του μεταλλικού υποστρώματος κατά τη διάρκεια της μάζησης.¹¹⁸ Όλα αυτά συντελούν στη προστασία του εύθραυστου κεραμικού υλικού

από σπασίματα, γεγονός που επιτρέπει τον σχεδιασμό προσθετικής αποκατάστασης κοβαλτίου-χρωμίου-μολυβδαινίου με πολύ μικρό πάχος.^{5,118}

Σε ότι αναφορά την κλινική απόδοση των αποτελεσμάτων, τόσο τα δοκίμια AF όσο και τα HT ανταποκρίνονται στις απαιτήσεις για αντίσταση στη διάβρωση καθώς έχουν υψηλή αντίσταση στη γενική αλλά και σε τοπική μορφές διάβρωσης. Επιπλέον, ανταποκρίνονται και στις μηχανικές απαιτήσεις διότι έχουν μέτρο ελαστικότητας μεγαλύτερο από 200 GPa και οι τιμές της μικροσκληρότητάς τους έγκεινται στο εύρος 200-350 HV.⁵

Κεφάλαιο 10^ο: Συμπεράσματα

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή έχει ως στόχο την ανάλυση της επίδρασης θερμικής κατεργασίας στο οδοντιατρικό κράμα κοβαλτίου-χρωμίου-μολυβδαινίου που έχει παρασκευαστεί με την τεχνική soft milling ως προς τις μηχανικές του ιδιότητες και συμπεριφορά του στη διάβρωση. Τα κυριότερα συμπεράσματα που εξήχθησαν από αυτή τη διατριβή είναι τα εξής:

- 1) Και το AF και το HT έχουν μήτρα κοβαλτίου που αποτελείται από δύο φάσεις, τις γ (fcc-Co) και ϵ (hcp-Co), ενώ έχουν διεσπαρμένους πόρους σε όλη τους την επιφάνεια που «γεμίζουν» από οξείδιο του πυριτίου.
- 2) Η θερμική κατεργασία οδήγησε σε αύξηση του μεγέθους των κόκκων και σε κατακρήμνιση καρβιδίων.
- 3) Με το πέρας των κυκλικών ποτενσιοδυναμικών πολώσεων, τα δύο κράματα AF και HT έχουν πολύ χαμηλούς ρυθμούς γενικής διάβρωσης (0.0030 ± 0.0008 mA/cm²) και 0.0021 ± 0.0006 mA/cm² αντίστοιχα), χαμηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης ($3.1 \times 10^{-4} \pm 0.8 \times 10^{-4}$ mA/cm² και $2.1 \times 10^{-4} \pm 0.6 \times 10^{-4}$ mA/cm² αντίστοιχα) και υψηλή αντίσταση σε μορφές τοπικής διάβρωσης.
- 4) Οι κύκλοι θερμικών κατεργασιών οδήγησαν σε αύξηση των μηχανικών ιδιοτήτων των δοκιμίων. Τα δοκίμια HT εμφανίζουν αύξηση στη μικροσκληρότητα (337 ± 22 HV) σε σχέση με τα δοκίμια AF (288 ± 8 HV). Παρόμοια αύξηση δείχνουν και οι τιμές της σκληρότητας στην κλίμακα νανο όπου από 6.2 ± 0.7 GPa στα δοκίμια AF έφτασε 7.4 ± 0.5 GPa στα δοκίμια HT. Το μέτρο ελαστικότητας αυξήθηκε από 251 ± 28 GPa σε 275 ± 25 GPa, ενώ η πραγματική σκληρότητα που δείχνει την αντίσταση στην πλαστική παραμόρφωση αυξήθηκε από 0.024 ± 0.003 σε 0.027 ± 0.003 .
- 5) Όλα τα παραπάνω αποτελούν δείγματα ότι η θερμική κατεργασία δεν επηρέασε ούτε θετικά ούτε αρνητικά την αντίσταση στη διάβρωση όμως αύξησε τις τιμές των μηχανικών ιδιοτήτων των δοκιμίων HT.
- 6) Έτσι, φαίνεται πως η τεχνική κατασκευής είναι αξιόπιστη για την κατασκευή προσθετικών μεταλλοκεραμικών αποκαταστάσεων κοβαλτίου-χρωμίου-μολυβδαινίου που ανταποκρίνονται στις απαιτήσεις της στοματικής κοιλότητας.

Μελλοντική Μελέτη

Οι προτάσεις για μελλοντική έρευνα που παρουσιάζονται στη συνέχεια, θα μπορούσαν να δώσουν μία πιο σφαιρική εικόνα ως προς τη διάβρωση του κράματος κοβαλτίου-χρωμίου-μολυβδαινίου. Θα πρέπει να εξεταστεί εάν οι ιδιότητες που υπάρχουν στις in vitro δοκιμές είναι το ίδιο ικανοποιητικές και στην in vivo κλινική προσθετική όχι μόνο με την τεχνική soft milling αλλά και με άλλες τεχνικές τρισδιάστατης εκτύπωσης.

Ορισμένες μελέτες που θα μπορούσαν να πραγματοποιηθούν είναι:

- Διεξαγωγή κυκλικών ποτενσιοδυναμικών πολώσεων σε περιβάλλοντα με χαμηλότερο pH ως προσομοίωση φλεγμονής.
- Εφαρμογή διαφόρων θερμικών κατεργασιών με σκοπό την εύρεση της επίδρασής τους στη μικροδομή.
- Δοκιμές φθοράς με στόχο τη διερεύνηση της επίδρασής της σε εφαρμογές αποκατάστασης άκρων.
- Σύγκριση με διάφορες τεχνικές κατασκευής μεταλλοκεραμικών αποκαταστάσεων (π.χ. τεχνικές τρισδιάστατης εκτύπωσης) ως προς τις μηχανικές τους ιδιότητες αλλά και ως προς τη βιοσυμβατότητα με τη στοματική κοιλότητα.

Βιβλιογραφία

1. Στάπα-Μουρτζίνη Μ. Μορφολογία Δοντιών. Ίδρυμα Ευγενίδου; 1997.
2. Χριστοφής Σ. Εφαρμογή της μεθόδου των πεπερασμένων στοιχείων σε μοντέλο πλήρους οδοντοστοιχίας με ορθοδοντικά συρματα. Διπλωματική εργασία. Εθνικό μετσόβιο πολυτεχνείο σχολή μηχανολογών μηχανικών; 2008.
3. hopkinsmedicine.org.
https://www.hopkinsmedicine.org/otolaryngology/specialty_areas/oral_maxillofacial_surgery_dentistry/conditions_treatments/treatments/crowns_bridges_cast_restorations.html
4. www.nhs.uk. <https://www.nhs.uk/live-well/healthy-body/dental-treatments/>
5. Sakaguchi RL, Powers JM. *Craig's Restorative Dental Materials*. 13th ed. Elsevier/Mosby; 2012.
6. Callister d. William, Rethwisch g. David. Επιστήμη και τεχνολογία των υλικών. 9η. Τζιόλας; 2016.
7. Dobrzański, L. A., Reimann, Ł. Influence of Cr and Co on hardness and corrosion resistance CoCrMo alloys used on dentures. *J Achiev Mater Manuf*. 2011;49(2):193-199.
8. Barazanchi A, Li KC, Al-Amleh B, Lyons K, Waddell JN. Mechanical Properties of Laser-Sintered 3D-Printed Cobalt Chromium and Soft-Milled Cobalt Chromium. *Prosthesis*. 2020;2(4):313-320.
9. Καλτσιδης Γ. Η επίδραση του είδους της θερμικής πηγής και του τύπου της μηχανής χυτευσης στην επιφανειακή πορώση των αργυροπαλλαδιούχων κραμάτων (πειραματική μελέτη). Διδακτορική διατριβή. Αριστοτελείο πανεπιστήμιο θεσσαλονίκης τμήμα οδοντιατρικής; 2007.
10. Qiu J, Yu WQ, Zhang FQ, Smales RJ, Zhang YL, Lu CH. Corrosion behaviour and surface analysis of a Co-Cr and two Ni-Cr dental alloys before and after simulated porcelain firing. *Eur J Oral Sci*. 2011;119(1):93-101. doi:10.1111/j.1600-0722.2011.00791.x
11. Wataha JC, Drury JL, Chung WO. Nickel alloys in the oral environment. *Expert Rev Med Devices*. 2013;10(4):519-539. doi:10.1586/17434440.2013.811868
12. Cramer SD, Covino, Jr. BS. *ASM Handbook, Volume 13B, Corrosion: Materials*. Vol 13B.; 2005.
13. Tuna SH, Pekmez NÖ, Kürkcüoğlu I. Corrosion resistance assessment of Co-Cr alloy frameworks fabricated by CAD/CAM milling, laser sintering, and casting methods. *J Prosthet Dent*. 2015;114(5):725-734. doi:10.1016/j.prosdent.2015.02.031

14. Tuna SH, Karaca E, Aslan İ, Pekkan G, Pekmez NÖ. Evaluation of corrosion resistance of Co-Cr alloys fabricated with different metal laser sintering systems. *J Adv Prosthodont*. 2020;12(3):114-123. doi:10.4047/jap.2020.12.3.114
15. Presotto AGC, Cordeiro JM, Presotto JGC, et al. Feasibility of 3D printed Co–Cr alloy for dental prostheses applications. *J Alloys Compd*. 2021;862(5):158-171. doi:https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158171
16. ASTM F75 CoCr Alloy.
<https://static.treatstock.com/static/fxd/wikiMaterials/Cobalt-Chrome/files/arcam-astm-f75-cobalt-chrome.pdf>
17. Al Jabbari YS. Physico-mechanical properties and prosthodontic applications of Co-Cr dental alloys: a review of the literature. *J Adv Prosthodont*. 2014;6(2):138-145. doi:10.4047/jap.2014.6.2.138
18. Αναστασοπουλου I, Δριτσα Β, Θεοφανιδης Θ, Υφαντης Δ, Υφαντης Κ. Βιοϋλικά - εφαρμογές. Kallipos; 2015.
19. Barucca G, Santecchia E, Majni G, et al. Structural characterization of biomedical Co–Cr–Mo components produced by direct metal laser sintering. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*. 2015;15(1):263-269. doi:doi.org/10.1016/j.msec.2014.12.009
20. Bauer R, Jäggle EA, Baumann W, Mittemeijer EJ. Kinetics of the Allotropic hcp-fcc Phase Transformation in Cobalt. *Phil Mag*. 2011;91(3):437-457. doi:10.1080/14786435.2010.525541
21. Wu X, Tao N, Hong Y, Lu J, Ku K. $\gamma \rightarrow \varepsilon$ martensite transformation and twinning deformation in fcc cobalt during surface mechanical attrition treatment. *Scr Mater*. 2005;52(7):547-551. doi:doi.org/10.1016/j.scriptamat.2004.12.004
22. Okamoto H. Supplemental Literature Review of Binary Phase Diagrams: Ag-Yb, Al-Co, Al-I, Co-Cr, Cs-Te, In-Sr, Mg-Tl, Mn-Pd, Mo-O, Mo-Re, Ni-Os, and V-Zr. *JPED*. 2016;37(6):726-737.
23. Magnee A, Drapier JM, Dumont J, Goutsouradis D, Habraken L. *Cobalt Monograph Series Cobalt-Containing High-Strength Steels*. CENTRE D'INFORMATION DU COBALT; 1974.
24. Davis JR, ASM International, eds. *Metals Handbook*. Desk ed., 2nd ed. ASM International; 1998.
25. Κολλιας Π. Τα κραματα co–cr και η χρηση τους στην κατασκευη των σκελετων των μερικων οδοντοστοιχιων. Διπλωματικη Εργασια. Πανεπιστημιο Δυτικης Αττικης; 2021.
26. The Editors of Encyclopaedia Britannica. lost-wax process metal casting. <https://www.britannica.com/technology/lost-wax-process>
27. Barazanchi A. Evaluation of 3D Printed and Soft Milled Cobalt Chromium Alloy for Prosthodontic Applications. UNIVERSITY of OTAGO; 2018.

28. Μουχταριδη Χ. Συγκριτική μελέτη της αντοχής του μεταλλοκεραμικού δεσμού μεταξύ οδοντιατρικής πορσελάνης αστριών και οδοντιατρικών κραμάτων Co-Cr με διαφορετικές τεχνικές κατασκευής των μεταλλικών υποστρωμάτων. Μεταπτυχιακή διατριβή. Εθνικόν και Καποδιστριακόν Πανεπιστήμιον Αθηνών Τμήμα Οδοντιατρικής; 2019.
29. Vojdani M, Torabi K, Atashkar B, Heidari H, Ardakani MT. A Comparison of the Marginal and Internal Fit of Cobalt- Chromium Copings Fabricated by Two Different CAD/CAM Systems (CAD/ Milling, CAD/ Ceramill Sintron). *J Dent (Shiraz)*. 2016;17(4):301-308.
30. Sames WJ, List FA, Pannala S, Dehoff RR, Babu SS. The metallurgy and processing science of metal additive manufacturing. *Int Mater Rev*. 2016;61(5):315-360. doi:10.1080/09506608.2015.1116649
31. Mace A, Khullar P, Bouknight C, Gilbert JL. Corrosion properties of low carbon CoCrMo and additively manufactured CoCr alloys for dental applications. *Dent Mater*. 2022;38(7):1184-1193. doi:10.1016/j.dental.2022.06.021
32. Zhang X, Liou F. Introduction to additive manufacturing. In: *Additive Manufacturing*. Elsevier; 2021:1-31. doi:10.1016/B978-0-12-818411-0.00009-4
33. Takaichi A, Suyalatu, Nakamoto T, et al. Microstructures and mechanical properties of Co–29Cr–6Mo alloy fabricated by selective laser melting process for dental applications. *J Mech Behav Biomed Mater*. 2013;21:67-76. doi:10.1016/j.jmbbm.2013.01.021
34. Thakur A, Mehlwal S, Minhas N, Sharma V. Influence of tool rotational speed on the microstructural characterization and mechanical properties of friction stir welded Al-Si10Mg parts produced by DMLS additive manufacturing process. *Mater Sci Eng B*. 2022;278:115612. doi:10.1016/j.mseb.2022.115612
35. Metal 3D Printing - The DMLS Technology. <https://www.eos.info>. <https://www.eos.info/en/industrial-3d-printing/additive-manufacturing-how-it-works/dmls-metal-3d-printing>
36. Dizon JRC, Espera AH, Chen Q, Advincula RC. Mechanical characterization of 3D-printed polymers. *Addit Manuf*. 2018;20:44-67. doi:10.1016/j.addma.2017.12.002
37. What is Selective Laser Sintering (SLS)? <https://www.protolabs.com>. <https://www.protolabs.com/resources/design-tips/designing-for-selective-laser-sintering/>
38. Yildirim B. Effect of porcelain firing and cementation on the marginal fit of implant-supported metal-ceramic restorations fabricated by additive or subtractive manufacturing methods. *J Prosthet Dent*. 2020;124(4):476.e1-476.e6. doi:10.1016/j.prosdent.2020.03.014
39. Véronneau S, Torrington G, Hlavka J. 3D Printing: Downstream Production Transforming the Supply Chain. RAND Corporation; 2017. doi:10.7249/PE229

40. van Noort R. The future of dental devices is digital. *Dent Mater.* 2012;28(1):3-12. doi:10.1016/j.dental.2011.10.014
41. Haddadi Y, Ranjkesh B, Isidor F, Bahrami G. Marginal and internal fit of crowns based on additive or subtractive manufacturing. *Biomater Investig Dent.* 2021;8(1):87-91. doi:10.1080/26415275.2021.1938576
42. Daou EE. Effect of ceramic layering on the fit of cobalt-chromium alloy 3-unit fixed dental prostheses fabricated by additive, soft milling, and casting technologies. *J Prosthet Dent.* 2021;126(1):130.e1-130.e7. doi:10.1016/j.prosdent.2021.03.033
43. Øilo M, Nesse H, Lundberg OJ, Gjerdet NR. Mechanical properties of cobalt-chromium 3-unit fixed dental prostheses fabricated by casting, milling, and additive manufacturing. *J Prosthet Dent.* 2018;120(1):156.e1-156.e7. doi:10.1016/j.prosdent.2017.12.007
44. Stawarczyk B, Eichberger M, Hoffmann R, et al. A Novel CAD/CAM Base Metal Compared to Conventional CoCrMo Alloys: An in-vitro Study of the Long-term Metal-ceramic Bond Strength. *Oral Health Dent Manag.* 2014;13(2):446-452. doi:10.4172/2247-2452.1000607
45. Park JK, Kim HY, Kim WC, Kim JH. Evaluation of the fit of metal ceramic restorations fabricated with a pre-sintered soft alloy. *J Prosthet Dent.* 2016;116(6):909-915. doi:10.1016/j.prosdent.2016.03.024
46. Kim EH, Lee DH, Kwon SM, Kwon TY. A microcomputed tomography evaluation of the marginal fit of cobalt-chromium alloy copings fabricated by new manufacturing techniques and alloy systems. *J Prosthet Dent.* 2017;117(3):393-399. doi:10.1016/j.prosdent.2016.08.002
47. Önöral Ö, Ulusoy M, Seker E, Etikan İ. Influence of repeated firings on marginal, axial, axio-occlusal, and occlusal fit of metal-ceramic restorations fabricated with different techniques. *J Prosthet Dent.* 2018;120(3):415-420. doi:10.1016/j.prosdent.2017.11.022
48. Freitas BX de, Nunes CA, dos Santos C. Sintering behaviour of Co-28%Cr-6%Mo compacted blocks for dental prosthesis. *J Mater Res Technol.* 2019;8(2):2052-2062. doi:10.1016/j.jmrt.2018.12.020
49. Reclaru L, Eschler PY, Lerf R, Blatter A. Electrochemical corrosion and metal ion release from Co-Cr-Mo prosthesis with titanium plasma spray coating. *Biomaterials.* 2005;26(23):4747-4756. doi:10.1016/j.biomaterials.2005.01.004
50. Örtorp A, Jönsson D, Mouhsen A, Vult von Steyern P. The fit of cobalt-chromium three-unit fixed dental prostheses fabricated with four different techniques: A comparative in vitro study. *Dent Mater.* 2011;27(4):356-363. doi:10.1016/j.dental.2010.11.015

51. Yan X, Xu YX, Wu Y, Lin H. Effects of heat treatment on metal-ceramic combination of selective-laser-melted cobalt-chromium alloy. *J Prosthet Dent.* 2018;120(2):319.e1-319.e6. doi:10.1016/j.prosdent.2018.05.012
52. Λεκατου Α. Η διαβρωση και προστασια των μεταλλων με απλα λογια. Νημερτης; 2013.
53. Ηλεκτρολυση, ηλεκτρολυτες και γαλβανικα στοιχεια*. <http://kodipheet.chem.uoi.gr/contents/Electrolysis,%20electrolytes,%20galvanic%20cells.pdf>
54. Καραντώνης Α. Βασικές Αρχές Ηλεκτροχημείας. Kallipos; 2015.
55. www.chemistrylearner.com. <https://www.chemistrylearner.com/galvanic-cell.html>
56. Τριανταφυλλίδης ΓΚ. *Μεταλλογνωσια*. 3η. Τζιόλας; 2016.
57. Υφαντης ΔΚ. Υλικα διαβρωση και προστασια θεωρια και ασκησεις.; 2008.
58. Alhaboubi N. Performance of cathodic protection for pipe lines. Μεταπτυχιακη Διατριβη. Al-Nahrain University; 2014. doi:10.13140/RG.2.1.2157.2884
59. Harkin M. Galvanic Corrosion, And What To Do About It. Published 2017. <https://facilityexecutive.com/2017/06/galvanic-corrosion-what-to-do-about-it/>
60. Priya P, Pillai R, Arulkumar P, Godara A. Corrosion initiation in 7-wire strands used in prestressed concrete structures.; 2016.
61. Abramek K, Stoeck T, Osipowicz T. Statistical Evaluation of the Corrosive Wear of Fuel Injector Elements Used in Common Rail Systems. *Strojnicki Vestn.* 2015;61(2):91-98. doi:10.5545/sv-jme.2014.1687
62. Bettini E, Leygraf C, Lin C, Liu P, Pan J. Influence of Grain Boundaries on Dissolution Behavior of a Biomedical CoCrMo Alloy: In-Situ Electrochemical-Optical, AFM and SEM/TEM Studies. *J Electrochem Soc.* 2012;159(9):C422-C427. doi:10.1149/2.056209jes
63. Dong X, Sun Q, Zhou Y, et al. Influence of microstructure on corrosion behavior of biomedical Co-Cr-Mo-W alloy fabricated by selective laser melting. *Corros Sci.* 2020;170(1):108688. doi:10.1016/j.corsci.2020.108688
64. Rylska D, Januszewicz B, Sokołowski G, Sokołowski J. Corrosion Resistance of Cr-Co Alloys Subjected to Porcelain Firing Heat Treatment—In Vitro Study. *Processes.* 2021;9(4):636. doi:10.3390/pr9040636
65. Reclaru L, Ardelean L. Alternative Processing Techniques for CoCr Dental Alloys. In: *Encyclopedia of Biomedical Engineering Biomaterials: Science and Engeneering.* ; 2018:1-15.

66. Hu Y, Dong C, Kong D, et al. Effects of post-production heat treatment on the mechanical and corrosion behaviour of CoCrMoW alloy manufactured through selective laser melting. *Mater Today Commun.* 2021;29:102994. doi:10.1016/j.mtcomm.2021.102994
67. Reclaru L, Ardelean LC. CoCr Based Alloys in Current Dental Prosthetic Applications. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng.* 2018;416:012039. doi:10.1088/1757-899X/416/1/012039
68. Xin X zhen, Chen J, Xiang N, Wei B. Surface Properties and Corrosion Behavior of Co–Cr Alloy Fabricated with Selective Laser Melting Technique. *Cell Biochem Biophys.* 2013;67(3):983-990. doi:10.1007/s12013-013-9593-9
69. Wei W, Zhou Y, Liu W, Li N, Yan J, Li H. Microstructural Characterization, Mechanical Properties, and Corrosion Resistance of Dental Co-Cr-Mo-W Alloys Manufactured by Selective Laser Melting. *J Mater Eng Perform.* 2018;27(10):5312-5320. doi:10.1007/s11665-018-3520-6
70. Markarian RA, Galles DP, França FMG. Dental implant-abutment fracture resistance and wear induced by single-unit screw-retained CAD components fabricated by four CAM methods after mechanical cycling. *J Prosthet Dent.* 2022;128(3):450-457. doi:10.1016/j.prosdent.2020.08.052
71. Qian B, Saeidi K, Kvetková L, Lofaj F, Xiao C, Shen Z. Defects-tolerant Co-Cr-Mo dental alloys prepared by selective laser melting. *Dent Mater.* 2015;31(12):1435-1444. doi:10.1016/j.dental.2015.09.003
72. Dolgov N, Dikova T, Dzhendov D, Pavlova D, Simov M. Mechanical Properties of Dental Co-Cr Alloys Fabricated via Casting and Selective Laser Melting. *Int J “Materials Sci Non-Equilib Phase Transform.* Published online June 21, 2016:3-7
73. Han X, Sawada T, Schille C, et al. Comparative Analysis of Mechanical Properties and Metal-Ceramic Bond Strength of Co-Cr Dental Alloy Fabricated by Different Manufacturing Processes. *Materials.* 2018;11(10):1801. doi:10.3390/ma11101801
74. Lee WF, Wang JC, Hsu CY, Peng PW. Microstructure, mechanical properties, and retentive forces of cobalt-chromium removable partial denture frameworks fabricated by selective laser melting followed by heat treatment. *J Prosthet Dent.* 2022;127(1):115-121. doi:10.1016/j.prosdent.2020.06.038
75. Zhang M, Yang Y, Song C, Bai Y, Xiao Z. An investigation into the aging behavior of CoCrMo alloys fabricated by selective laser melting. *J Alloys Compd.* 2018;750:878-886. doi:10.1016/j.jallcom.2018.04.054
76. Zeng L, Xiang N, Wei B. A comparison of corrosion resistance of cobalt-chromium-molybdenum metal ceramic alloy fabricated with selective laser melting and traditional processing. *J Prosthet Dent.* 2014;112(5):1217-1224. doi:10.1016/j.prosdent.2014.03.018

77. Hong MH, Lee DH, Hanawa T, Kwon TY. Comparison of microstructures and mechanical properties of 3 cobalt-chromium alloys fabricated with soft metal milling technology. *J Prosthet Dent.* 2022;127(3):489-496. doi:10.1016/j.prosdent.2020.07.037
78. Al Jabbari YS, Barmpagadaki X, Psarris I, Zinelis S. Microstructural, mechanical, ionic release and tarnish resistance characterization of porcelain fused to metal Co–Cr alloys manufactured via casting and three different CAD/CAM techniques. *J Prosthodont Res.* 2019;63(2):150-156. doi:10.1016/j.jpor.2018.10.008
79. Kim HR, Jang SH, Kim YK, et al. Microstructures and Mechanical Properties of Co-Cr Dental Alloys Fabricated by Three CAD/CAM-Based Processing Techniques. *Materials.* 2016;9(7). doi:10.3390/ma9070596
80. Jang SH, Lee DH, Ha JY, Hanawa T, Kim KH, Kwon TY. Preliminary Evaluation of Mechanical Properties of Co-Cr Alloys Fabricated by Three New Manufacturing Processes. *Int J Prosthodont.* 2015;28:396-398. doi:10.11607/ijp.4298
81. Santos C dos, Habibe AF, Simba BG, Lins JFC, Freitas BX de, Nunes CA. CoCrMo-base Alloys for Dental Applications Obtained by Selective laser melting (SLM) and CAD/CAM Milling. *Mater Res.* 2020;23(2):e20190599. doi:10.1590/1980-5373-mr-2019-0599
82. Ayyıldız S, Soylu EH, İde S, et al. Annealing of Co-Cr dental alloy: effects on nanostructure and Rockwell hardness. *J Adv Prosthodont.* 2013;5(4):471. doi:10.4047/jap.2013.5.4.471
83. Ogunc A, Yildirim Avcu G. Effect of repeated firings on the marginal and internal adaptation of implant-supported metal-ceramic restorations fabricated with different thicknesses and fabrication methods. *J Prosthet Dent.* 2021;125(3):504.e1-504.e6. doi:10.1016/j.prosdent.2020.10.021
84. Kocaağaoğlu H, Albayrak H, Kılınç H, Gumus H. Effect of repeated ceramic firings on the marginal and internal adaptation of metal ceramic restorations fabricated with different CAD-CAM technologies. *J Prosthet Dent.* 2017;118(5). doi:10.1016/j.prosdent.2016.11.020
85. Ghiban A, Moldovan P. Study of corrosion behavior under simulated physiological conditions of the dental CoCrMoTi alloys. *UPB Sci Bull Ser B Chem Mater Sci.* 2012;74(1).
86. Takaichi A, Kajima Y, Kittikundecha N, et al. Effect of heat treatment on the anisotropic microstructural and mechanical properties of Co–Cr–Mo alloys produced by selective laser melting. *J Mech Behav Biomed Mater.* 2020;102:103496. doi:10.1016/j.jmbbm.2019.103496
87. Πελλης Σ. Published 2014. http://physiclessons.blogspot.com/2013/11/blog-post_927.html

88. A Beginners' Guide to Scanning Electron Microscopy. Springer Science+Business Media; 2018.
89. UoC. Διάλεξη 7η. Published 2011.
https://www.materials.uoc.gr/el/undergrad/courses/ETY248/2011/notes/2011/lecture_7.pdf
90. Bobić N, Totovski L, Jelisavac L, et al. The gelatinization of nitrocellulose by primary stabilizers. *Adv Technol.* 2017;6(2):31-37. doi:10.5937/savteh1702031B
91. Backscattered Electrons.
<https://www.mse.iastate.edu/research/microscopy/how-does-the-sem-work/high-school/how-the-sem-works/backscattered-electrons/>
92. Μπεαζή - Κατσιωτή Μ. Ειδικά Κεφάλαια Ανόργανης Χημείας. Kallipos; 2015.
93. Στεργιούδη Γ, Βραδής Α. Προσδιορισμός κρυσταλλικής δομής με την μεθοδο σκεδασης ακτινων X (XRD, X RAYS DIFFRACTION).
94. X-ray Diffraction and Selection Rules. Published 2022.
https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Introduction_to_Solid_State_Chemistry/06%3A_Recitations/6.16%3A_X-ray_Diffraction_and_Selection_Rules
95. Broitman E. Indentation Hardness Measurements at Macro-, Micro-, and Nanoscale: A Critical Overview. *Tribol Lett.* 2016;65(1):23. doi:10.1007/s11249-016-0805-5
96. *ASM Handbook. 8: Mechanical Testing and Evaluation.* 2. print. ASM International; 2007.
97. Bellini D, Cencetti C, Meraner J, Stoppoloni D, D'Abusco AS, Matricardi P. An in situ gelling system for bone regeneration of osteochondral defects. *Eur Polym J.* 2015;72:642-650. doi:10.1016/j.eurpolymj.2015.02.043
98. Roberge PR. *Handbook of Corrosion Engineering.* McGraw-Hill; 2000.
99. Lekatou A, Sfikas AK, Karantzalis AE, Sioulas D. Microstructure and corrosion performance of Al-32%Co alloys. *Corros Sci.* 2012;63:193-209. doi:10.1016/j.corsci.2012.06.002
100. Kajima Y, Takaichi A, Kittikundecha N, et al. Effect of heat-treatment temperature on microstructures and mechanical properties of Co–Cr–Mo alloys fabricated by selective laser melting. *Mater Sci Eng A.* 2018;726:21-31. doi:10.1016/j.msea.2018.04.048
101. Lashgari HR, Zangeneh Sh, Hasanabadi F, Saghafi M. Microstructural evolution during isothermal aging and strain-induced transformation followed by isothermal aging in Co-Cr-Mo-C alloy: A comparative study. *Mater Sci Eng A.* 2010;527(16):4082-4091. doi:10.1016/j.msea.2010.03.018

102. Robino CV. Representation of mixed reactive gases on free energy (Ellingham-Richardson) diagrams. *Metall Mater Trans B*. 1996;27(1):65-69. doi:10.1007/BF02915078
103. Sabat KC, Rajput P, Paramguru RK, Bhoi B, Mishra BK. Reduction of Oxide Minerals by Hydrogen Plasma: An Overview. *Plasma Chem Plasma Process*. 2014;34(1):1-23. doi:10.1007/s11090-013-9484-2
104. ASM international, ed. *ASM handbook*. ASM international; 1991.
105. Karantzalis AE, Lekatou A, Diavati E. Effect of Destabilization Heat Treatments on the Microstructure of High-Chromium Cast Iron: A Microscopy Examination Approach. *J Mater Eng Perform*. 2009;18(8):1078-1085. doi:10.1007/s11665-009-9353-6
106. Milošev I, Strehblow HH. The composition of the surface passive film formed on CoCrMo alloy in simulated physiological solution. *Electrochimica Acta*. 2003;48(19):2767-2774. doi:10.1016/S0013-4686(03)00396-7
107. Hanawa T. Metal ion release from metal implants. *Mater Sci Eng C*. 2004;24(6-8):745-752. doi:10.1016/j.msec.2004.08.018
108. Oje AM, Ogwu AA, Rahman SU, Oje AlexI, Tsendzughul N. Effect of temperature variation on the corrosion behaviour and semiconducting properties of the passive film formed on chromium oxide coatings exposed to saline solution. *Corros Sci*. 2019;154:28-35. doi:10.1016/j.corsci.2019.04.004
109. Lekatou A, Tsouli S. Cyclic Polarization of Corrugated Austenitic Stainless Steel Rebars in Acid Rain: Effect of Fly Ash, pH and Steel Type. *Corros Mater Degrad*. 2022;3(1):75-100. doi:10.3390/cmd3010005
110. Kurosu S, Matsumoto H, Chiba A. Isothermal Phase Transformation in Biomedical Co-29Cr-6Mo Alloy without Addition of Carbon or Nitrogen. *Metall Mater Trans A*. 2010;41(10):2613-2625. doi:10.1007/s11661-010-0273-8
111. Al Jabbari YS, Koutsoukis T, Barmpagadaki X, Zinelis S. Metallurgical and interfacial characterization of PFM Co–Cr dental alloys fabricated via casting, milling or selective laser melting. *Dent Mater*. 2014;30(4):e79-e88. doi:10.1016/j.dental.2014.01.008
112. Yu JM, Kang SY, Lee JS, Jeong HS, Lee SY. Mechanical Properties of Dental Alloys According to Manufacturing Process. *Materials*. 2021;14(12). doi:10.3390/ma14123367
113. Fu W, Liu S, Jiao J, et al. Wear Resistance and Biocompatibility of Co-Cr Dental Alloys Fabricated with CAST and SLM Techniques. *Materials*. 2022;15(9). doi:10.3390/ma15093263
114. Saber-Samandari S, Berndt CC, Gross KA. Selection of the implant and coating materials for optimized performance by means of nanoindentation. *Acta Biomater*. 2011;7(2):874-881. doi:10.1016/j.actbio.2010.09.023

115. Sahami-Nejad M, Lashgari HR, Zangeneh S, Kong C. Determination of residual stress on TIG-treated surface via nanoindentation technique in Co-Cr-Mo-C alloy. *Surf Coat Technol.* 2019;380:125020. doi:10.1016/j.surfcoat.2019.125020
116. Labonte D, Lenz AK, Oyen ML. On the relationship between indentation hardness and modulus, and the damage resistance of biological materials. *Acta Biomater.* 2017;57:373-383. doi:10.1016/j.actbio.2017.05.034
117. Sakai M. The Meyer hardness: A measure for plasticity? *J Mater Res.* 1999;14(9):3630-3639. doi:10.1557/JMR.1999.0490
118. Dimitriadis K, Lekatou AG, Sfikas AK, et al. Influence of Heat-Treatment Cycles on the Microstructure, Mechanical Properties, and Corrosion Resistance of Co-Cr Dental Alloys Fabricated by Selective Laser Melting. *J Mater Eng Perform.* 2021;30(7):5252-5265. doi:10.1007/s11665-021-05738-9