

Rafael Hannula

MONOLIITTISTEN HAMMASPROTEESIEN 3D-TULOSTUS

Materiaalit, valmistus ja tulevaisuudennäkymät

Diplomityö
Tekniikan- ja luonnontieteiden tiedekunta
Ohjaajat: TkT Erkkä J. Frankberg
DI Teemu Vastamäki
Prof. Erkki Levänen
Tarkastajat: TkT Erkkä J. Frankberg
Prof. Jaakko Akola
Toukokuu 2022

TIIVISTELMÄ

Rafael Hannula: Monoliittisten hammasproteesien 3D-tulostus: materiaalit, valmistus ja tulevaisuudennäkymät
Diplomityö
Tampereen yliopisto
Teknisluonnontieteellisen diplomi-insinöörin tutkinto-ohjelma
Toukokuu 2022

Tässä työssä tutkitaan hammasteollisuuteen kehitettyjen keraamimateriaalien ominaisuuksia ja tuotantomenetelmiä. Työn tavoite on syventyä 3D-tulostamisen ominaispiirteisiin sekä tarkastella kuinka nämä suhteutuvat nykyisin käytössä olevien jyräntämenetelmien vahvuuksiin ja heikkouksiin.

Työ jakaantuu kahteen osaan. Suurin osa työstä on kirjallisuustutkimusta, jossa käydään läpi hammaskeraamien tuotantomenetelmiä, materiaaleja sekä analysoidaan niiden reaali maailman kestävyyttä. Työn toisessa osassa tavoitteena oli tulostaa keraamilietteestä hammasmalli. Tulostimena käytettiin monomeerilietteille kehitettyä tulostinta, jolla myös keraamilietteiden tulostaminen on teoriassa mahdollista.

Kirjallisuustutkimuksesta paljastui, että eri valmistajien zirkoniamateriaalien hydrotermisessä kestävyudessa oli suuria eroja. Täten pelkän staattisen lujuuden perusteella ei voida taata hyvää pitkäaikaiskestävyyttä. Kaksiosaisien laminaattikeraamien kestävyys viiden vuoden seurantajaksoilla on ollut noin 97 %. Monoliittisen zirkonian ja litiumsilikaatin kestävyys on puolestaan ollut n. 98 % (3,4 vuoden keskimääräinen seurantajakso). Käytännön kestävyyksissä ei havaita tilastollisesti merkittäviä eroja, vaikka purentatesteissä monoliittiset vaihtoehdot kestävät muruttamatta 4–10 kertaisia voimia laminoituihin nähden.

Työssä käsitellään myös sirontamalleja, sekä niiden tarkkuutta ennustaa valon vaimenemista ja leviämistä keraamilietteissä. Havaitaan, että Mie-teoria antaa hyviä tuloksia partikkelikoon ollessa lähellä käytettävän valon aallonpituutta. Mallin tarkkuus heikkenee huomattavasti, kun partikkelien halkaisija on alle kolmasosa aallonpituudesta. Teoreettisten mallien perusteella pystytään tekemään kvalitatiivisia ennustuksia mm. polymerisaatioleveydestä, mutta kvantitatiiviseen analyysiin käytetään semi-empiirisiä kaavoja.

3D-tulostuksessa yleisimpiä virhemekanismia ovat tulostekerrosten irtoaminen ja kappaleen halkeaminen sintrausprosessissa. Lujan ja rakenteellisesti eheän kappaleen tuottaminen on tasapainoilua keraamipitoisuuden, kerrosten välisen adheesio- ja viskositeetin välillä. 3D-tulostamalla on saavutettu n. 600–800 MPa taivutuslujuuksia, mikä on noin 50 % perinteisillä menetelmillä tuotettujen zirkonioiden lujuuslukemista. Tulostettujen kappaleiden lujuus ei tosin välttämättä ole sama jokaisen suunnan suhteen, vaan lujuus saattaa olla kertaluokkaa heikompi, mikäli vääntävä voima kohdistuu tulostekerrosten suuntaisesti.

Tutkimuksen kokeelliset tulokset eivät onnistuneet tavoitteiden mukaisesti. Pääasiallisiksi rajoittaviksi tekijöiksi osoittautuivat adheesio tulostusalustaan ja keraamipartikkelien (alumiinioksidi) aiheuttama voimakas sironta. Joko valoteho oli liian matala hyvän adheesio- muodostamiseksi tai se polymerisoi liettä myös suurelta alueelta kappalerajojen ulkopuolella. Kaiken kaikkiaan keraamiliete tarvitsi noin kymmenkertaisen valotusajan verrattuna puhtaaseen monomeerilietteeseen.

Avainsanat: hammas, keraami, 3D, tulostus, stereolitografia, tekohampaat, zirkoniumoksidi, materiaalit, sironta, lujuus, läpikuultavuus, litiumdisilikaatti, hammasproteesi

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck –ohjelmalla.

ABSTRACT

Rafael Hannula: 3D-printed monolithic dental restorations: materials, manufacturing and future prospects
Master of Science Thesis
Tampere University
Master's Degree Programme in Physics
May 2022

This work reviews the current state-of-the-art methods in ceramic monolithic restorations. Additional focus is directed examining novel printing methods that can potentially introduce a reduction in production costs.

Currently crown restorations are typically manufactured by milling. Traditionally the industry has favored a two-part structure using a glass ceramic veneer, but gradually the appearance of strong core materials has improved to a point, where they are viable as a monolithic restoration. As monolithic crowns have garnered acceptance, researchers have started to look for alternative methods of production. One of those alternatives is to polymerize a mix of monomer and ceramic powder layer by layer based on a 3D-model. This way you avoid some of the drawbacks present in milling like (1) the risk of producing crack precursors, (2) capital intensive tooling and (3) low raw materials efficiency.

However, 3D-printing introduces a slew of problems of its own. The primary restricting factor encountered in this study was poor adhesion to the printing platform and light scattering from the ceramic particles. Either the intensity of the light source wasn't enough to cause reliable adhesion, or it was so powerful that polymerization happened all around the resin basin floor. Overall, the ceramic suspension needed tenfold exposure time compared to the pure monomer.

In the scientific literature, delamination and crack formation during the sintering process are the usual failure mechanisms for 3D printed ceramics. Achieving a high-quality product is a balancing act between ceramic content, layer adhesion and the slurry viscosity. In all ceramic manufacturing, the primary method to improve strength is to maximize the solid loading. In 3D printing however, the catch is that high ceramic content tends to decrease the adhesion between the layers and increase delamination risk. To improve stickiness of the layers, a common tactic is to use a monomer that polymerizes into relatively soft substance and/or to use a longer monomer to limit polymerization shrinkage. The list of viable monomers is unfortunately reduced by the requirements for low viscosity. All in all, flexural strengths of 600 – 800 MPa have been achieved with printing, which is ~50 % of the comparable milled zirconia ceramics. The difference is also that the strength characteristics of 3D printed ceramics aren't necessarily uniform, and the material may be much weaker if stressed perpendicular to the printing direction.

The state-of-the art models about light scattering and their predictions about ceramic suspensions was also studied. Mie-theory gives good results when the particle diameter is close to the used wavelength. The accuracy reduces greatly when particle diameter is one third of the wavelength or smaller. Numerical models did produce qualitatively accurate predictions about the polymerization width, which increases as the spread between the respective refractive indices gets larger. Quantitative predictions about polymerization depth can be done with semi-empirical formulas.

Keywords: dental, ceramics, zirconia, zirconium oxide, stereolithography, materials, 3D, printing, scattering, strength, translucency, lithiumdisilicate, dental prostheses

The originality of this thesis has been checked using the Turnitin OriginalityCheck service.

SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO	1
2. RAKENNE	2
2.1 Hampaan rakenne	2
2.2 Hammaskeraamien rakenne	3
2.3 Hampaiden ja proteesien ulkonäkö	6
2.4 Materiaalien vertailu	7
3. VALON SIRONTA KERAAMIEN 3D-TULOSTUKSESSA	18
3.1 Tausta	18
3.2 Sironna ja valon vaimeneminen keraamilietteissä	22
3.3 Sironnan teoreettinen mallinnus keraamilietteissä	27
4. VALMISTUSPROSESSIT	35
4.1 Yleisiä periaatteita	35
4.2 Tuotantoketjut käytännössä	40
4.3 Stereolitografia	42
5. KERAAMIEN 3D-TULOSTUS	49
5.1 Työn taustat	49
5.2 Työn kuvaus	51
5.3 Analyysi	56
6. YHTEENVETO	58
LÄHTEET	61

KUVALUETTELO

Kuva 1. Ihmishampaan rakenne. Pääasialliset komponentit alhaalta ylös: leukaluu, ien, hammassementti, hammasluu, hammassementti ja kiille (tekstit suomennettu). Reprinted with permission from H. Chen ja Y. Liu, "Teeth", teoksessa *Advanced Ceramics for Dentistry*, Elsevier, 2014, ss. 5–21.

Kuva 2. Elektronimikroskooppikuvia hammasluusta kahdella eri suurennusasteella. Reprinted from C. Gaitan-Fonseca ym., "Chemical treatment of the intra-canal dentin surface: a new approach to modify dentin hydrophobicity", *J. Appl. Oral Sci.*, vsk. 21, nro 1, ss. 63–67, helmi 2013, doi: 10.1590/1678-7757201302168.

Kuva 3. Yleisimmät zirkoniumoksidin kristallirakenteet. Mustat pallot kuvaavat zirkonium-atomeita (face-centered-cubic asetelma) ja valkoiset happiatomeita. Reprinted with permission from (B. Basu, "Toughening of yttria-stabilised tetragonal zirconia ceramics", *Int. Mater. Rev.*, vsk. 50, nro 4, ss. 239–256, elo 2005)

Kuva 4. Witz et al. Zirkoniumoksidin faasit eri lämpötiloissa yttriapitoisuuden funktiona. Monokliininen (M), tetragonaalinen (T) ja kuutiollinen (C) faasi. Reprinted with permission from G. Witz, V. Shklover, W. Steurer, S. Bachegowda, ja H.-P. Bossmann, "Phase Evolution in Yttria-Stabilized Zirconia Thermal Barrier Coatings Studied by Rietveld Refinement of X-Ray Powder Diffraction Patterns", *J. Am. Ceram. Soc.*, vsk. 90, nro 9, ss. 2935–2940, 2007, doi: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01785.x>.

Kuva 5. Itseraportoitu hampaiden värivirhe (normaali – mieto – kohtalainen – vakava) ja tyytyväisyys hampaiden väriin (sininen = tyytyväinen, keltainen = tyytymätön, punainen = ei tyytyväinen eikä tyytymätön). Vastaajien määrä N = 3215. Reprinted with permission from (M. N. Alkhatib, R. Holt, ja R. Bedi, "Prevalence of self-assessed tooth discolouration in the United Kingdom", *J. Dent.*, vsk. 32, nro 7, ss. 561–566, syys 2004, doi: 10.1016/j.jdent.2004.06.002.)

Kuva 6. Zhang et al. a) elektronimikroskooppikuva zirkoniakiteiden rakenteesta ja b) kidekokojakauma. Reprinted with permission from "F. Zhang, H. Reveron, B. C. Spies, B. Van Meerbeek, ja J. Chevalier, "Trade-off between fracture resistance and translucency of zirconia and lithium-disilicate glass ceramics for monolithic restorations", *Acta Biomater.*, vsk. 91, ss. 24–34, kesä 2019, doi: 10.1016/j.actbio.2019.04.043."

Kuva 7. Flinn et al. monokliinisen faasin osuus (ylempi kuvaaja) ja kappaleiden lujuus (alempi kuvaaja) altistusajan funktiona. Reprinted with permission from B. D. Flinn, A.

J. Raigrodski, L. A. Mancl, R. Toivola, ja T. Kuykendall, "Influence of aging on flexural strength of translucent zirconia for monolithic restorations", *J. Prosthet. Dent.*, vsk. 117, nro 2, ss. 303–309, helmi 2017, doi: 10.1016/j.prosdent.2016.06.010.

Kuva 8. Monokliinisen faasin osuus näytteiden pinnassa hydrotermisen altistusajan funktiona. Sintrauslämpötilojen 1450°C ja 1550°C tulokset kuvissa a-c ja d-f vastaavasti. Musta viiva kuvaa näytteitä ilman alumiinia siinä missä punainen, sininen ja violetti kuvaavat alumiinipitoisuuksia 0,25 m-%, 2 m-% ja 5 m-% vastaavasti. Reprinted with permission from F. Zhang ym., "Critical influence of alumina content on the low temperature degradation of 2–3mol% yttria-stabilized TZP for dental restorations", *J. Eur. Ceram. Soc.*, vsk. 35, nro 2, ss. 741–750, helmi 2015, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.09.018.

Kuva 9. Monokliinisen faasin osuus syvyyden funktiona ja b) elektronimikroskooppikuva lämpöaltistuksen jälkeen (40 h, 134 °C). Reprinted with permission from F. Zhang ym., "Critical influence of alumina content on the low temperature degradation of 2–3mol% yttria-stabilized TZP for dental restorations", *J. Eur. Ceram. Soc.*, vsk. 35, nro 2, ss. 741–750, helmi 2015, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.09.018.

Kuva 10. Hydrotermisen rasituksen vaikutus keraamin läpikuultavuuteen. Y-akselilla läpikuultavuus ja X-akselilla aika-altistus. Reprinted with permission from N. Lümke-mann ja B. Stawarczyk, "Impact of hydrothermal aging on the light transmittance and flexural strength of colored yttria-stabilized zirconia materials of different formula-tions", *J. Prosthet. Dent.*, vsk. 125, nro 3, ss. 518–526, maaliskuu 2021, doi: 10.1016/j.prosdent.2020.01.016.

Kuva 11. Näytteiden taivutuslujuudet 3-pisteen-taivutustestissä ja lujuuksien hajonta (Weibullin moduuli). Korkea Weibullin moduuli kertoo pienestä testikappaleiden välisestä varianssista – tasalaatuisuuden mittari. Reprinted with permission from M. Wendler ym., "Chairside CAD/CAM materials. Part 2: Flexural strength testing", *Dent. Mater.*, vsk. 33, nro 1, ss. 99–109, tammi 2017, doi: 10.1016/j.dental.2016.10.008.

Kuva 12. Halkeaman etenemisnopeus suhteellisen rasituksen funktiona. $10^{(-12)}$ m/s on kirjallisuudessa käytetty staattisen tilan raja-arvo. Zirkonianäytteen kohdalla olevat kolme mustattua neliötä kuvaavat kolmea näytettä, jotka selvisivät ehjänä kaikki 500 000 sykliä. Reprinted with permission from M. Wendler, R. Belli, D. Valladares, A. Petschelt, ja U. Lohbauer, "Chairside CAD/CAM materials. Part 3: Cyclic fatigue parameters and lifetime predictions", *Dent. Mater.*, vsk. 34, nro 6, ss. 910–921, kesä 2018, doi: 10.1016/j.dental.2018.03.024.

Kuva 13. Zhang et al. [39] tutkimuskokoelma hammaskeraamien taivutuslujuudesta läpikuultavuuden funktiona. Renkaiden sisällä oleva alue kertoo 95 % varmuusalueen. Graafissa käytetyt värikoodit: Musta – zirkoniumoksidit, vaaleansininen – alumiinioksidit, punainen – litiumdisilikaatti, vaaleanpunainen – leusiittivahvisteinen lasikeraami, oranssi – posliinipohjainen, vihreä – lasivahvisteinen keraami, sininen – hartsikomposiitti, violetti – polymeerivahvisteinen keraami. Reprinted with permission from F. Zhang, H. Reveron, B. C. Spies, B. Van Meerbeek, ja J. Chevalier, "Trade-off between fracture resistance and translucency of zirconia and lithium-disilicate glass ceramics for monolithic restorations", *Acta Biomater.*, vsk. 91, ss. 24–34, kesä 2019, doi: 10.1016/j.actbio.2019.04.043.

Kuva 14. Ilie et al. keskimääräinen vapaa matka fotonilla ($\lambda=808$ nm) partikkelikoon funktiona (täyttöaste 0,1 til-%). Kiinteän aineen taitekerroin 1,80 ja väliaineen 1,49. Reprinted with permission from M. Ilie, J.-C. Kneip, S. Mattei, A. Nichici, C. Roze, ja T. Girasole, "Laser beam scattering effects in non-absorbent inhomogenous polymers", *Opt. Lasers Eng.*, vsk. 45, nro 3, ss. 405–412, maaliskuu 2007, doi: 10.1016/j.optlaseng.2006.07.004.

Kuva 15. Vasemmalla Buchner et al. litiumdisilikaatin taitekerroin valon aallonpituuden funktiona. Kirjainyhdistelmät TTA, TTB ja TTC kuvaavat kolmea erilaista lämpökäsittelyprosessia ja painelukemat lämpökäsittelyn aikana käytettyä painetta. Oikealla Jögi-aas et al. [68] zirkoniumoksidin, hafniumoksidin sekä näiden seosten taitekertoimet valon aallonpituuden funktiona. Kertoimet ilmaisevat kerrosten määrää ja ladontajärjestystä. Reprinted with permission from S. Buchner, M. B. Pereira, ja N. M. Balzaretto, "Behavior of the refractive index of lithium disilicate glass ceramic processed at high pressure and high temperature", *Opt. Mater.*, vsk. 34, nro 5, ss. 826–831, maaliskuu 2012, doi: 10.1016/j.optmat.2011.11.018. AND T. Jögi-aas, M. Kull, H. Seemen, P. Ritslaid, K. Kukli, ja A. Tamm, "Optical and mechanical properties of nanolaminates of zirconium and hafnium oxides grown by atomic layer deposition", *J. Vac. Sci. Technol. A*, vsk. 38, nro 2, s. 022406, maaliskuu 2020, doi: 10.1116/1.5131563.

Kuva 16. Krell et al. Mie-teorian ennustama huokoisten vaikutus (huokoisuus 0,01%) valon läpäisevyyteen taitekertoimella n ($\lambda=600$ nm), paksuus 1 mm. Reprinted with permission from A. Krell, J. Klimke, ja T. Hutzler, "Transparent compact ceramics: Inherent physical issues", *Opt. Mater.*, vsk. 31, nro 8, ss. 1144–1150, kesä 2009, doi: 10.1016/j.optmat.2008.12.009.

Kuva 17. Gentry ja Halloran tutkimus valon vaimenemisesta keraamilietteessä. X-akselilla alumiinioksidijauheen $d_{50}=1,54$ μm tilavuudellinen osuus lietteestä (Φ) ja Y-

akselilla vaimenemiskerroin A_d kuvaa vaimenemista syvyys-suuntaan ja A_w puolestaan leveys-suuntaan. Reprinted with permission from S. P. Gentry ja J. W. Halloran, "Light scattering in absorbing ceramic suspensions: Effect on the width and depth of photopolymerized features", *J. Eur. Ceram. Soc.*, vsk. 35, nro 6, ss. 1895–1904, kesä 2015, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.12.006.

Kuva 18. Gentry ja Halloran, kriittinen energiamäärä leveys-suuntaan (E_w) ja syvyys-suuntaan (E_d) alumiinioksidin tilavuusosuuden funktiona (Φ). Reprinted with permission from S. P. Gentry ja J. W. Halloran, "Light scattering in absorbing ceramic suspensions: Effect on the width and depth of photopolymerized features", *J. Eur. Ceram. Soc.*, vsk. 35, nro 6, ss. 1895–1904, kesä 2015, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.12.006.

Kuva 19. Jang et al. polymerisaatiosyvyys valotusajan funktiona. Keraamina kuutiollisen faasin zirkonia ($n = 2,15$). Reprinted with permission from K.-J. Jang, J.-H. Kang, J. G. Fisher, ja S.-W. Park, "Effect of the volume fraction of zirconia suspensions on the microstructure and physical properties of products produced by additive manufacturing", *Dent. Mater.*, vsk. 35, nro 5, ss. e97–e106, touko 2019, doi: 10.1016/j.dental.2019.02.001.

Kuva 20. Ilie et al. Valon ($\lambda=808$ nm) vaimenemista kuvaava kerroin (C_{ext}/v) hiukkaskoon funktiona (0,1 til-%). Käyrien ohessa olevat luvut ovat hiukkasten taitekerroin simulaatiossa (1,1; 1,2; 1,3; 1,7; 1,8; 1,9 ja 2,0). Väliaineen taitekerroin on 1,49. Reprinted with permission from M. Ilie, J.-C. Kneip, S. Matteï, A. Nichici, C. Roze, ja T. Girasole, "Laser beam scattering effects in non-absorbent inhomogenous polymers", *Opt. Lasers Eng.*, vsk. 45, nro 3, ss. 405–412, maaliskuu 2007, doi: 10.1016/j.optlaseng.2006.07.004.

Kuva 21. Ilie et al. Mallinnus säteen ($\lambda=808$ nm, normaalijakautunut $\sigma_w=1,0$ mm, sensorilla $w_0 \approx 1,7$) leviämisestä partikkelikoon funktiona. Käyrien ohessa niitä vastaavat taitekertoimet: sininen (1,9), oranssi (1,1), vihreä (1,8) ja vaaleanpunainen (1,2). Väliaineen taitekerroin on 1,49. Reprinted with permission from M. Ilie, J.-C. Kneip, S. Matteï, A. Nichici, C. Roze, ja T. Girasole, "Laser beam scattering effects in non-absorbent inhomogenous polymers", *Opt. Lasers Eng.*, vsk. 45, nro 3, ss. 405–412, maaliskuu 2007, doi: 10.1016/j.optlaseng.2006.07.004.

Kuva 22. Hříbalová ja Pabst [75], valon suhteellinen läpäisyteho aallonpituuden funktiona. Musta viiva kuvaa valon maksimaalista läpäisevyyttä, punainen viiva koetuloksia ja sininen viiva Mie-mallilla laskettuja arvoja. Piioksidin tilavuudellinen osuus näkyy kuvien vasemmassa alareunassa. Reprinted with permission from S. Hříbalová ja W.

Pabst, "Light scattering in monodisperse systems – from suspensions to transparent ceramics", J. Eur. Ceram. Soc., vsk. 40, nro 4, ss. 1522–1531, huhti 2020, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.11.053.

Kuva 23. Qian et al. mallinnus valon ($\lambda = 405$ nm, $\sigma = 1,0$ μm , keskipiste $x = 0,5$ μm) ete-nemisestä lietteessä. (a) Pelkkä polymeeri, (b) partikkelit tasaisen yhtenäisesti järjestäytyneenä, (c) partikkelit sattumanvaraisesti järjestäytyneenä, (d) eri kokoiset partikkelit sattumanvaraisesti järjestäytyneenä. Partikkelien keskimääräinen halkaisija $d_{50} = 400$ nm ja osuus 56 tilavuus-%. Värikartta kuvaa sähkökentän voimakkuutta paikan suhteen. Reprinted with permission from C. Qian, K. Hu, J. Li, P. Li, ja Z. Lu, "The effect of light scattering in stereolithography ce-ramic manufacturing", J. Eur. Ceram. Soc., vsk. 41, nro 14, ss. 7141–7154, marras 2021, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.07.017.

Kuva 24. Qian et al. valon ($\lambda = 405$ nm) eteneminen hypoteettisessa keraamilietteessä. Vasemmalla ylhäällä alumiinioksidi ($n_1 = 1,77$) ja oikealla ylhäällä kuutiollinen zirkonia ($n_1 = 2,15$), ja alhaalla vertailukohtana matalan taitekertoimen aine ($n_1 = 1,52$). Väliaineen taitekerroin on $n_2 = 1,46$. Värikartta kuvaa sähkökentän voimakkuutta paikan suhteen. Reprinted with permission from C. Qian, K. Hu, J. Li, P. Li, ja Z. Lu, "The effect of light scattering in stereolithography ce-ramic manufacturing", J. Eur. Ceram. Soc., vsk. 41, nro 14, ss. 7141–7154, marras 2021, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.07.017.

Kuva 25. Qian et al. mallinnus valon etenemisestä vaihtelevan karkeuden keraamilietteissä (piioksidi). Ylhäällä vasemmalla 20 μm / 3 μm partikkeliseos, ylhäällä oikealla 5 μm / 2 μm ja alhaalla 2 μm / 0,3 μm . Kaikissa seossuhteena on 60 til-% karkeampia- ja 40 til-% hienompia partikkeleita. Keraamin kokonaisuus lietteestä 56 til-%. Valokais-tan sisääntulo välillä 0 – 25 μm ja tarkasteluvälin pituus 50 μm . Värikartta kuvaa sähkökentän voimakkuutta paikan suhteen. Reprinted with permission from C. Qian, K. Hu, J. Li, P. Li, ja Z. Lu, "The effect of light scattering in stereolithography ce-ramic manufacturing", J. Eur. Ceram. Soc., vsk. 41, nro 14, ss. 7141–7154, marras 2021, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.07.017.

Kuva 26. Elektronimikroskooppikuva spray-kuivatusta ZrO_2 - jauheesta. Reprinted with permission from M. Trunec ja K. Maca, "Advanced Ceramic Processes", teoksessa Advanced Ceramics for Dentistry, Elsevier, 2014, ss. 123–150.

Kuva 27. (A) He et al. zirkoniumoksidijauheen yksittäiskiteitä ennen kuivausta läpivalaisuelektronimikroskoopilla kuvattuna, ja (B) hallitusti agglomeroitu jauhe partikkeli-kuivauksen jälkeen pyyhkäisyelektronimikroskoopilla kuvattuna. Reprinted with permis-

sion from J. He ym., "Investigation of inhomogeneity in powder injection molding of nano zirconia", *Powder Technol.*, vsk. 328, ss. 207–214, huhti 2018, doi: 10.1016/j.powtec.2017.12.075.

Kuva 28. Zakeri et al. havainnollistava kuva stereolitografiasta käänteisessä orientaati-ossa. Läpinäkyvän pohjan läpi tuleva valo kovettaa lietettä kerros kerrokselta. Kuvan tekstit suomennettu. S. Zakeri, M. Vippola, ja E. Levänen, "A comprehensive review of the photopolymerization of ceramic resins used in stereolithography", *Addit. Manuf.*, vsk. 35, s. 101177, loka 2020, doi: 10.1016/j.addma.2020.101177.

Kuva 29. Zhang et al., viskositeetti tilavuudellisen keraamipitoisuuden (ZrO₂) funktiona. Reprinted with permission from C. Zhang, Z. Jiang, L. Zhao, W. Guo, ja X. Gao, "Stability, rheological behaviors, and curing properties of 3Y–ZrO₂ and 3Y–ZrO₂/GO ceramic suspensions in stereolithography applied for dental implants", *Ceram. Int.*, vsk. 47, nro 10, ss. 13344–13350, touko 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.01.191.

Kuva 30. Baumgartner et al., viskositeetti leikkausnopeuden funktiona 30-, 40-, 50- ja 60 celsiusasteessa. Litiumdisilikaatin osuus lietteessä 54,3 til-%. Reprinted with permission from S. Baumgartner, R. Gmeiner, J. A. Schönherr, ja J. Stampfl, "Stereolithography-based additive manufacturing of lithium disilicate glass ceramic for dental applications", *Mater. Sci. Eng. C*, vsk. 116, s. 111180, marras 2020, doi: 10.1016/j.msec.2020.111180.

Kuva 31. Baumgartner et al. viskositeetin vaikutus keraamin pakkautumiseen. Huoneenlämpöisellä (vas.) ja 50 °C (oik.) lietteellä tulostetut kappaleet. Vasemmassa kuvassa näemme mittasuhteiden vääristymisen ja keraamin epätasaisen pakkautumisen vaikutukset kappaleen pinnan väriin. Reprinted with permission from S. Baumgartner, R. Gmeiner, J. A. Schönherr, ja J. Stampfl, "Stereolithography-based additive manufacturing of lithium disilicate glass ceramic for dental applications", *Mater. Sci. Eng. C*, vsk. 116, s. 111180, marras 2020, doi: 10.1016/j.msec.2020.111180.

Kuva 32. Wang et al., vasemmalla zirkoniumoksiditahnasta printattu ja oikealla kaupallisesta Zenostar (Wieland Dental) ZrO₂ -kappaleesta jyrsitty aihio. Demonstroi pinnan tekstuuria (jyrsintäjäljet kuvassa B) ja puhtaan 3Y-TZP (A) värieroa lisäaineelliseen (B) zirkoniumoksidiin. Reprinted with permission from W. Wang, H. Yu, Y. Liu, X. Jiang, ja B. Gao, "Trueness analysis of zirconia crowns fabricated with 3-dimensional printing", *J. Prosthet. Dent.*, vsk. 121, nro 2, ss. 285–291, helmi 2019, doi: 10.1016/j.prosdent.2018.04.012.

Kuva 33. Työn kokeellisessa osuudessa käytetyn 3D-tulostimen valolähteen aallonpituusjakauma. X-akselilla aallonpituus ja Y-akselilla intensiteetti (yksikötön luku).

Kuva 34. Tulostusaltaan pohjaan kiinnittynyt jäännös. Suorakulmion ääriiviivojen ympärillä näkyy ylimääräinen leviämä. Käytetyn lietteen alumiinioksidipitoisuus oli 12,5 til-%.

Kuva 35. Onnistunut testikappale parametreilla 20 s; 50 μm / 12 s; 50 μm [pohjakerrokset 2 kpl / muut], jossa epätasainen pohja.

Kuva 36. Keraamilietteen pohjana käytetyllä akryylilietteellä tulostettu suurempi kappale (~10 ml). Kerrospaksuus 50 μm , pohjakerroksen valotus 8 s ja muut kerrokset 1,5 s.

LYHENTEET JA MERKINNÄT

SD	Standard deviation eli keskihajonta. Normalisoidussa jakaumassa 68,3% tapahtumista osuvat yhden ja 95,5% kahden keskihajonnan vaihteluvälille
VdW	Van der Waals voimat
Y-TZP	Yttrialla stabiloitu tetragonaalinen zirkoniumoksidi (yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal). Tavanomaisesti yttrian osuus 3mol-%.
Zirkonia	Synonyymi zirkoniumoksidille (ZrO_2)

1. JOHDANTO

Modernit ikeneen istutettavat hammasproteesit ovat yleistymässä kovaa vauhtia. Esimerkiksi Yhdysvalloissa hammasimplanttien käyttö hampaita menettäneiden keskuudessa on yleistynyt 0,7 %:sta 5,7 %:iin vuosien 1999 ja 2015 välillä, ja nykyisellä trendillä osuus saavuttaisi 17 % vuoteen 2026 mennessä [1]. Keraamit ovat vakiintumassa implantteihin asennettävien kruunujen valmistusmateriaaliksi johtuen niiden normaalia hammasta muistuttavasta ulkonäöstä ja väristä. Tavoitteena on saavuttaa paras mahdollinen ulkonäkö yhdistettynä riittävään kestävyYTEEN ja kohtuulliseen hintaan. Johtuen hampaiden keskeisestä ulkonäöllisestä roolista, pienestäkin kehitysaskeleesta on mahdollista saada merkittävä taloudellinen hyöty. [2]

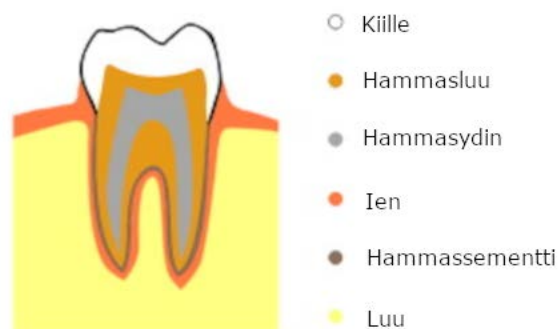
Perinteisesti keraamikruunut on valmistettu yhdistämällä zirkoniaydin ja lasikeraaminen päällyste [3]. Vähitellen markkinoille on kehitetty muutamia monoliittiseksi kruunuksi soveltuvia materiaaleja, kuten kuutiollinen yttrialla stabiloitu zirkonia ja litiumdisilikaatti, joissa hyvät lujuusominaisuudet yhdistyvät kohtuulliseen ulkonäköön [2]. Yleinen tapa hammaskruunujen valmistukseen on käyttää tietokoneavusteista jyrsijää. Menetelmä on toimiva, mutta sillä on muutamia heikkouksia, kuten (1) koneiden korkea yksikköhinta, (2) mahdollisuus mikrohalkeamien muodostumiseen sekä (3) korkea raaka-aineen hukkaprosentti, jotka tekevät menetelmästä hintavan myös loppukäyttäjälle [4 – 6]. 3D-tulostaminen välttää kaikki nämä ongelmat, mutta tuo mukanaan toisenlaisia haasteita, kuten kappaleen rakenteellisen eheyden säilyttäminen sidosaineita poistaessa [7]. Teoriassa tulostamiseen vaadittavat investoinnit ovat suhteellisen pienet, eikä koneessa myöskään ole nopeasti kuluvia osia. Klinikat voisivat tulostaa kruununsa itse ja säästää täten logistiikka- ja spesialistikuluissa. Tämän työn tavoitteena on antaa yleiskäsitys hammaskeraameista, tuotantomenetelmistä, sekä verrata nykyisiä tuotantotapoja 3D-tulostukseen.

Luvussa 2 erittelen nykyisten hammasproteeseissa käytettävien keraamimateriaalien ominaisuuksia sekä niiden käytännön kestävyyttä. Luvussa 3 analysoin sirontaa sekä sirontamallien kykyä ennustaa valon vaimenemista keraamilietteissä. Luvussa 4 painaudun keraamien valmistusmenetelmiin. Luvussa 5 käyn läpi työn kokeellisia tulosteita sekä niistä tehtyjä havainnoita. Viimeisessä luvussa kokoan yhteen työn suuntaviivat sekä kertaan pääasialliset havainnot.

2. RAKENNE

2.1 Hampaan rakenne

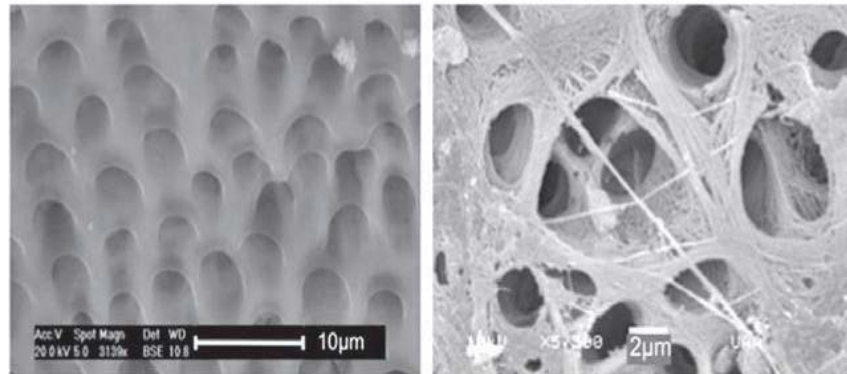
Hammas koostuu kolmesta osasta: kruunusta, juuresta sekä kaulasta. Kruunu on hampaan näkyvä osa, juuri on ikenessä peitossa oleva hammaskuoppaharjanteeseen kiinnittyvä osa, ja kaula sijaitsee näiden kahden osan risteyskohdassa. Kruunun päällimmäinen osa, kiille (kuva 1), on hampaan kovin osa, ja se koostuu pääosin nanoputkimaisista hydroksiapatiittikristalleista ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ – 96 % epäorgaanisia mineraaleja). Nämä halkaisijaltaan ja pituudeltaan noin 25 – 100 nm ja 0,1 – 100 μm kristalliputket ovat sitoutuneet verkkomaiseksi kimpuksi [8]. Vertailukohtana zirkoniaproteesien jyväkoko on usein 300 nm luokkaa eikä siinä ole samanlaista pidemmistä yksiköistä muodostuvaa verkkorakennetta [9]. Vaikka kiille on pääasiassa hydroksiapatiittia, se sisältää myös monia muita epäorgaanisia anioneita ja kationeita (esim. HCO_3^- , F^- , CO_3^{2-} , Na^+ , Mg^{2+} , K^+), jotka muodostavat aineelle tyypillisiä apatiittirakenteita. Fluoropatiitilla on korkeampi kiderakenteellinen symmetria kuin muilla apatiittiyhdisteillä, ja tämä luultavasti selittää sen rakenteellista lujuutta [10]. Fluorin korvautuminen toisella anionilla johtaa alhaisempaan symmetriaan ja heikompaan lujuuteen. Kiille on kaiken kaikkiaan haurasta ja halkeaa herkästi, mikäli hammasluu ei ole sitä tukemassa [8].



Kuva 1. Ihmishampaan rakenne. Pääsialliset komponentit alhaalta ylös: leukaluu, ien, hammassementti, hammasluu, hammassementti ja kiille. [8]

Kiilteen alla oleva kerros, hammasluu, sisältää n. 70 % mineraaleja, 20 % orgaanista ainetta ja 10 % vettä. Hammasluu on paljon pehmeämpää kuin kiille (kiilteen Knoop kovuus on noin 343 – 432 KHN ja hammasluulle 68 – 80 KHN), mutta joustavuutensa myötä se kestää veto- ja vääntövoimia kiillettä paremmin. Hammasluulla on muun luukudoksen tapaan huokoinen mikrorakenne (kuva 2), mutta se on selvästi normaalia

luukudosta tiheämpää [11, 12]. Hammasluun mineraalit koostuvat kiilteen tapaan hydroksiapatiittikristalleista, mutta kiilteen pitkiin kristalleihin verrattuna ne ovat lyhyitä ja epäsäännöllisiä. [8]



Kuva 2. Elektronimikroskooppikuvia hammasluusta kahdella eri suurennusasteella. [13]

Hammassementti peittää hampaan juuren ja ikenen väliosaa. Sen tehtävänä on ylläpitää hampaan ja ikenen välistä sidosta. Kaulan tietämällä hammassementti on paksuudeltaan 20 – 50 μm ja juuren huippukohtaan mennessä kerros saavuttaa 150 – 200 μm paksuuden. Hammassementti sisältää melko paljon orgaanista materiaalia (50 – 55 %), ja se onkin huomattavasti hammasluuta pehmeämpää. Hammassementtiä syntyy vähitellen lisää vanhan pintakerroksen menettäessä adhesio-ominaisuuksia. Muusta luukudoksesta poiketen hammassementti ei kuljeta sisällään verisuonia eikä hermoja. [8]

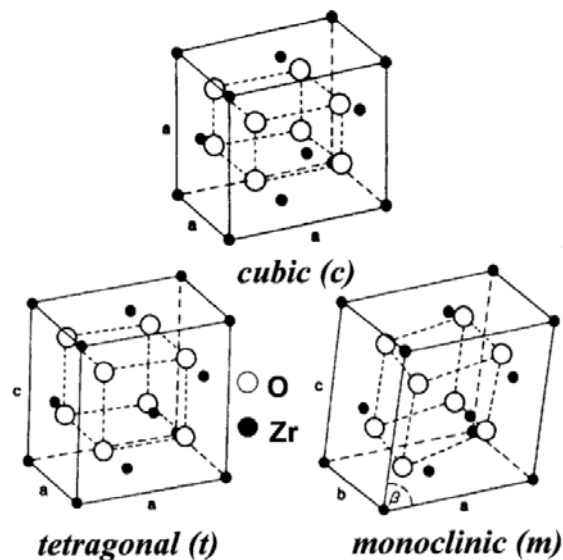
Hammasydin on pehmeä yhdistävä kerros, joka sisältää soluja, kuituja, hermoja, verisuonia, imusuonia ja muita mikrobiologisia komponentteja. Pääasiallisena solutyypinä fibroblastit, jotka ovat kollageenin ja rakenteellisten kuitujen tuottamiseen erikoistuneita soluja. Hammasytimen pääasiallinen tehtävä on muodostaa uutta hammasluuta ja funktionaalisesti hammasydin ja hammasluu ovat keskenään samaa systeemiä. Hammasytimen hermot aistivat ainoastaan kipua. Esimerkiksi paineen ja lämpötilan aistimukset jäävät muiden kudosten vastuulle, joten proteesilla korvaaminen vaikuttaa lähinnä kipuaistimukseen. [8]

2.2 Hammaskeraamien rakenne

Hammasproteeseja voidaan tuottaa lukuisista eri aineista. On perinteisiä muovi- ja metalliproteeseja, keraamin ja polymeerin seoksia sekä puhtaita keraameja [14]. Keraamit sinänsä sisältävät laajan joukon aineita. Tässä työssä käsittelemme pääasiallisesti zirkoniapohjaisia keraameja sekä litiumsilikaattia. Nämä materiaalit valikoituivat niiden lupaavien ominaisuuksien sekä laajan käytön vuoksi [2, 15]. Litiumsilikaatti on lasimatriisiin perustuva suhteellisen luja keraami, josta kyetään valmistamaan läpikuultavia ja

esteettisesti miellyttäviä proteeseja. Zirkoniumoksidi puolestaan on läpikuultavuudeltaan heikompi, mutta mekaanisesti lujempi vaihtoehto. Luvussa 2.4 esitellään myös muiden kilpailevien aineiden mekaanisia ominaisuuksia, mutta mikrorakenteeseen painuminen jätetään lukijan omalle vastuulle.

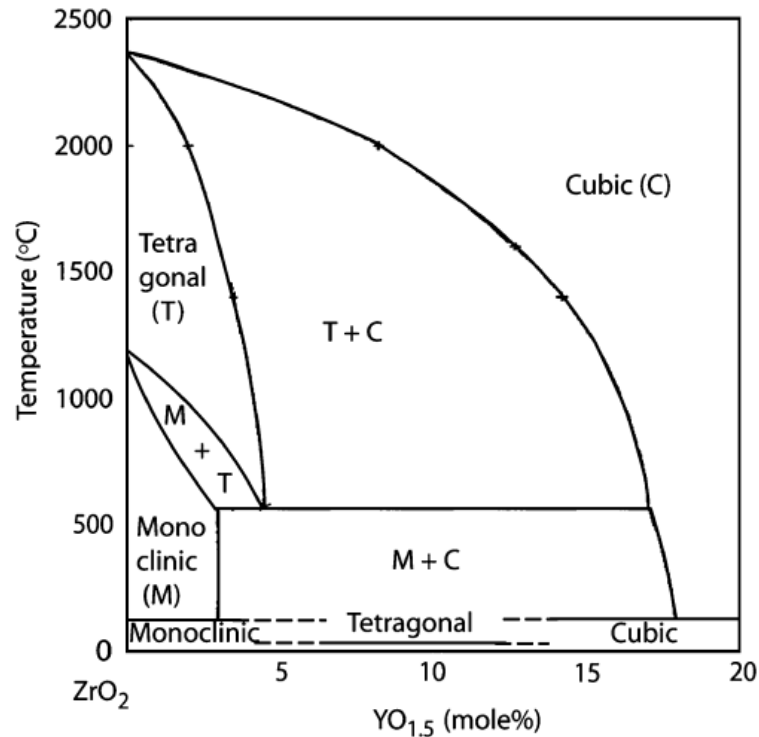
Zirkoniumoksidin mekaaninen kestävyys juontuu sen kiderakenteesta. Puhtaalla zirkoniumoksidilla on kolme pääasiallista faasia (kuva 3): huoneenlämmössä stabiili monokliininen (*m*), yli 1170 °C:ssa stabiili tetragonaalinen (*t*) ja yli 2370 °C:ssa stabiili kuutiollinen (*c*). Valitettavasti monokliininen faasi on suhteellisen hauras eikä täten sovellu hammaskeraamiksi. Tetragonaalinen faasi on luja, mutta stabiili lämpötila-alue on kaukana hampaiden käyttölämpötilasta (~37 °C). Sintrausprosessissa lämpötilat ovat usein 1500 °C luokkaa, jonka myötä ZrO_2 muuttuu tetragonaaliseen muotoon. Ilman lisäaineita tämä tetragonaalinen muoto ei ole pysyvä, vaan viilentyminen katalysoi faasimuutoksen takaisin monokliiniseen (kuva 4). Faasimuutoksessa ($t \rightarrow m$) tilavuus kasvaa n. 4,5 % [16]. Tilavuuden kasvaessa kiteen ja sen ympäristön välille syntyy jännitystiloja, kuten esimerkiksi silloin kun faasimuutos ei tapahdu kaikissa kiteissä samanaikaisesti, ja tämä voi säröyttää rakenteen. Tuloksena on hauras ja käyttökelvoton kappale. Faasimuutos on mahdollista välttää sintraamalla matalammalla lämpötilalla (esim. 900 °C), mutta tällöin aine jää heikkoon monokliiniseen faasiin, jonka ominaisuudet eivät riitä käyttöön hammaskeraamissa. [17]



Kuva 3. Yleisimmät zirkoniumoksidin kristallirakenteet. Mustat pallot kuvaavat zirkonium-atomeita (face-centered-cubic asetelma) ja valkoiset happiatomeita [18]

Tetragonaalinen faasi saadaan huoneenlämmössä jokseenkin stabiiliksi (metastabiili) lisäämällä zirkoniaan esimerkiksi yttriaa. Myös tämä doupattu rakenne saattaa mekaanisen, tai muun ulkoisen, kuormituksen vaikutuksesta muuntua takaisin monokliiniseksi

[19]. Muutosherkkyys kasvaa jyväkoon myötä. Alle 400 nm jyväkoon rakenteet ovat suhteellisen vakaita, mutta jyväkoon kasvaessa yli 1000 nm faasimuutokset ovat yleisiä (3 mol-% Y-TZP) [20, 21]. Tämä rajoittaa mm. minkälaisia zirkoniajauheita tulostusvaiheessa on mahdollista käyttää. Yli mikrometrin jauheet sirottavat valoa vähemmän ja helpottaisivat sitä kautta polymerisaatiota (luku 3).



Kuva 4. Witz et al. Zirkoniumoksidin faasit eri lämpötiloissa yttriapitoisuuden funktiona. Monokliininen (M), tetragonaalinen (T) ja kuutiollinen (C) faasi [19]

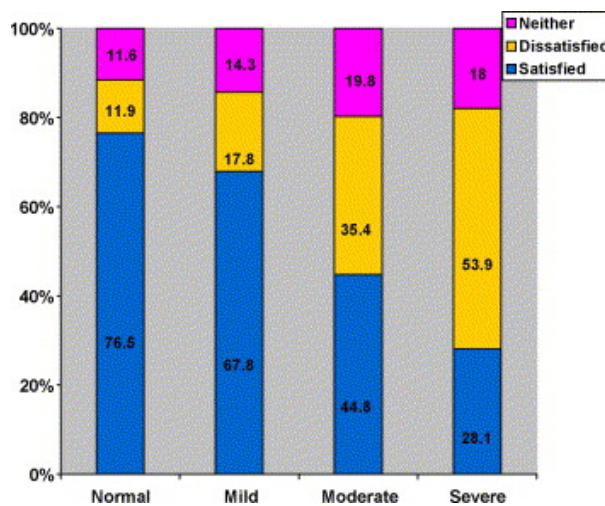
Lämpötilan ja mekaanisen kuorman lisäksi myös vesi aiheuttaa pitkällä aikavälillä $t \rightarrow m$ faasimuutoksia Y-TZP rakenteessa (alle 300 °C lämpötila). Mekanismia ei tunneta täysin, mutta usein esitetty hypoteesi tapahtumaketjusta on: (1) vesi reagoi ZrO_2 -pinnalla O^{2-} -ionien kanssa muodostaen OH^- -ioneja, (2) hydroksyyli-ionit kulkeutuvat syvemmälle rakenteeseen kiteiden rajapintoja pitkin ja (3) täyttävät vapaita O^{2-} -paikkoja. Tapahtumaketjun myötä rakenteellinen virheterveys ja sitä kautta $t \rightarrow m$ faasimuutoksen riski kasvaa. [17]

Ominaisuuksien optimoimiseksi pääasialliseen keraamiin lisätään usein muita oksideja (luku 2.4). Zirkonian kohdalla tavoite on tyypillisesti tetragonaalisen faasin stabilointi ja läpikuultavuuden/värin parantaminen. Toisinaan yritykset eivät rajoitu oksidien lisäämiseen, vaan rakennetta pyritään parantamaan lisäämällä tietyn muotoista oksidia. Esimerkiksi Magalhaes et al. demonstroivat 3 mol-% Y-TZP:n (3Y-TZP) ja titaanioksidista valmistettujen nanoputkien sekoitusta [22]. Nämä nanoputket olivat pituudeltaan ja ulkohalkaisijaltaan 200 nm / 20 nm, mikä on pienempi kokoluokka kuin kiilteen hydrok-

siapatiittiputkien 0,1 – 100 μm / 25 – 100 nm. Seossuhteina kokeiltiin 1-, 2- ja 5-tilavuusprosentin nanoputkipitoisuuksia (kappaleiden lukumäärä per testiryhmä $n = 30$). Kaikki sekoitukset olivat keskimääräiseltä lujuudeltaan $450 \text{ MPa} \pm 50$ (keskimääräinen keskihajonta 64 MPa), mikä jäi huomattavasti heidän valmistamiensa verrokkien lujuudesta 578 MPa (keskihajonta $SD = 62 \text{ MPa}$), ja vielä enemmän kaupallisista verrokki-kappaleista (867 MPa, $SD = 123 \text{ MPa}$). Titaanioksidin lisäys nosti kidekokoja maltillisesti (verrokki 279 nm, $SD = 117 \text{ nm}$; tutkimuskappale 5-tilavuus-% TiO_2 326 nm, $SD=143 \text{ nm}$). Laboratoriotestauksessa TiO_2 -seokset siis pärjäivät joko huonommin tai suurin piirtein yhtä hyvin kuin verrokkit. Mikroskooppinen kiderakenne ei myöskään vaikuta oleellisesti muuttuneen lisäyksen myötä.

2.3 Hampaiden ja proteesien ulkonäkö

Tyytymättömyys hampaiden ulkonäköön on yleistä. Esimerkiksi eräässä tutkimuksessa 28 % aikuisista (Iso-Britannia) koki tyytymättömyyttä hampaidensa ulkonäköä kohtaan [23], ja toisessa tutkimuksessa 50 % vastaajista (myös Iso-Britannia) raportoi värivirheestä ja merkittävä osa kertoi olevansa tyytymätön hampaidensa väriin (kuva 5) [24]. Samaan tapaan myös Euroopan ulkopuolella arvostetaan hampaiden esteettisyyttä. Esimerkiksi kiinalaisessa tutkimuksessa ($N = 405$) 48,9 %:lla todettiin värivirheitä ja 52,6 % raportoi olevansa tyytymätön hampaidensa väriin [25].



Kuva 5. Itseraportoitu hampaiden värivirhe (normaali – mieta – kohtalainen – vakava) ja tyytyväisyys hampaiden väriin (sininen = tyytyväinen, keltainen = tyytymätön, punainen = ei tyytyväinen eikä tyytymätön). Vastaajien määrä $N = 3215$ [24].

Hampaan väri riippuu pitkälti hammasluun väristä [26]. Battersby ja Battersby tutkimuksessa tietokonemalli kykeni ennustamaan hammaskompleksin värin melko tarkasti (keskimäärin 2 % heitto vaaleudessa ja 8 % värisävyssä) pelkästä hammasluun värیدا-

tasta [27]. Tutkimus käytti nautaeläinten hammaskiillettä. Ollakseen tehokas, valkaisu tulisi siis kyetä läpäisemään kiille ja vaikuttamaan hammasluuhun. Esimerkiksi vetyperoksidi on toimiva valkaisuaine, koska se kykenee osittain kulkeutumaan kiillekerroksen läpi [28]. Läpäisykyvyn varjopuolena on haitallisen kemikaalin mahdollinen kulkeutuminen hammasytimelle.

Valkaisuun tehoa ja turvallisuutta voidaan pyrkiä kehittämään muun muassa lisäaineilla. Esimerkiksi Torres et al. tutkivat vetyperoksidin kemiallista aktiivisuutta mangaani- ja rautasuoloilla sekä niiden vaikutusta valkaisuuteen sekä penetraatioon. Rautasulfaatti osoittautui hyödylliseksi aineeksi sekä valkaisuun tehostamiseen että läpäisykyvyn vähentämiseen. Tutkimus toteutettiin nautaeläinten hampaista jyrskyillä testikappaleilla. [29]

län myötä hampaat muuttuvat usein läpikuultavammaksi. Ilmiölle on esitetty useita osasyitä: (1) vanhentunut ja kutistunut hammasydin imee vähemmän valoa kuin nuori, (2) hiontakuluma heikentää hammasluuta tuottavien odontoblastien aktiivisuutta, (3) hammasluun huokoinen pintarakenne täyttyy osittain mineraaleilla ja (4) kuluman myötä kiille ohenee, jonka myötä hammas on läpikuultavampi. [8]

Rakenteen sirontaominaisuuksilla on suuri vaikutus läpikuultavuuteen. Valo siroaa voimakkaasti, mikäli valon aallonpituus ja jyvien rajapinnat ovat keskenään samaa koluokkaa (luku 3). Esimerkiksi 3Y-TZP:n 300 nm jyvätkoko päästää vain pienen määrän valonsäteistä lävitseen. Läpikuultavimmat ~1000 nm rakenteet ovat hauraita johtuen spontaanista $t \rightarrow m$ -faasimuutoksesta, ja kertaluokan verran näkyvän valon aallonpituuksia pienemmän (alle 50 nm) jyväkoon zirkoniaa taas on vaikea valmistaa. [20]

2.4 Materiaalien vertailu

Stabiloidut monoliittiset zirkoniaproteesit ovat mekaanisesti lujia, korroosionkestäviä ja biologisesti yhteensopivia [2]. Suurimpana heikkoutena on ulkonäkö. Muiden hampaiden keskellä olevan kruunun olisi hyvä näyttää samalta kuin ympäröivät hampaat ja suuremmissa restauroissa ulkonäön tulisi olla kauttaaltaan hyvä. Perinteisenä keinona on ollut yhdistää zirkoniaydin ja lasikeraaminen pinnoite. Teoriassa tämä ei ole optimaalista, sillä heikomman komponentin ominaisuudet määrittelevät pitkälti koko kompleksin kestävyys [30], ja kappaleiden välinen adheesio lisää systeemiin uuden virhemekanismin [31]. Esimerkiksi Zahran et al. [32] tutkimuksessa monoliittiset posliinikruunut (nimellinen lujuus 100 MPa) selvisivät kuormituksesta ilman halkeamia (N = 20), mutta kaksiosaisista (zirkonia + posliini) kruunuista kaikki joko halkesivat (40 %) tai sisälsivät näkyviä halkeamia (60 %). Syklinen kuormitus vastasi tutkimuksen kirjoitta-

jien mukaan kymmentä käyttövuotta (500 000 sykliä, 50 – 600 N, 20 Hz (ihmisen normaali ~1,7 Hz [33])), tosin tämä arvio riippuu siitä mikä oletetaan kuormitettujen syklien osuudeksi kokonaissykleistä normaalielämässä. Esim. jo tavanomainen 1400 syklin päivävauhti (n. 1 per minuutti) vastaa 511 000 sykliä vuodessa. Suuri osa purentasykleistä tapahtuu kuitenkin pienellä voimalla, ja täten kuormitettujen syklien määrää arvioidaan vertailemalla testien aiheuttamaa kulumaa käytännössä havaittuun kulumaan. Wiskott et al. [34] ehdottavat isoa 5 – 20 jakokerrointa, jolloin reaalimaailman 500 000 per vuosi vastaisi 25 000 – 100 000 purentakoneen sykliä. Sakaguchi et al. [35] puolestaan raportoivat, että heidän testeissä 300 000 koneen sykliä vastasi keskimäärin vain 1 vuoden ja 3 kuukauden kulumaa. Tällöin 500 000 syklkestävyys testeissä tarkoittaisi vain noin kahden vuoden käyttöikä. Mikä sitten onkaan testien ja reaalimaailman välinen vastaavuus, niin monoliittiset keraamit osoittautuivat päällystettyjä keraamikruunuja kestävämmiksi.

Päällystettyjen keraamikruunujen teoreettisesta kyseenalaisuudesta huolimatta niillä on saavutettu hyviä reaalimaailman tuloksia [36]. Örtorp et al. [37] raportoivat, että 5-vuoden seurantajaksoilla 88% proteeseista olivat täysin komplikaatiovapaita (yksittäisen hampaan proteesit). Kolgeci et al. [38] tutkimuksessa seitsemän vuoden kumulatiivinen selviytymistodennäköisyys oli 96,4 % (keskimääräinen seurantajakson pituus 3,2 vuotta – sekä yhden että useamman hampaan proteeseja). Pjetursson et al. [39] meta-analyysin regressiolaskelma arvioi 5-vuoden keskimääräiseksi selviytymistodennäköisyydeksi 97,6 % (95 % luottamusväli 94,3 – 99 %) (yksittäisen hampaan proteesit). Monoliittisille keraameille laajaa pitkän aikavälin kestävyysdataa ei ole, mutta alustavat tulokset ovat rohkaisevia. Mazza et al. meta-analyysissä [40] ($N_{LS_2} = 524$, $N_{ZrO_2} = 461$) monoliittisten zirkonia- ja litiumsilikaattiproteesien selviytymistodennäköisyydet olivat 98,3 % ja 98,7 % vastaavasti (95 % luottamusvälit 94 – 100 % ja 96 – 100 %). Keskimääräinen seuranta-aika oli 3,4 vuotta. Proteesikategorioiden (monoliittinen zirkonia, litiumsilikaatti, lasikeraamilla pinnoitettu zirkonia) käyttökestävyyden välillä ei havaita tilastollisesti merkittävää eroa.

Isossa kuvassa pyrkimyksenä on tarjota kestävä ja käyttöystävällinen tulos mahdollisimman edullisesti ja helpolla asennuksella. Litiumsilikaatti on kätevä materiaalipuolen virstanpylväs toimivasta kombinaatiosta hyvää ulkonäköä ja kohtuullista kestävyttä (taulukko 1). Kestävyyspuolella luonnollinen pyrkimys on yhdistää zirkonian lujuusominaisuudet ja litiumsilikaatin ulkonäkö. Eräs keino tähän on kasvattaa yttrian osuutta zirkoniarakenteessa (~5 mol-%), jolloin läpikuultavamman kuutiollisen faasin osuus kasvaa (kuva 4, luku 2.2). Läpikuultavuus johtuu mm. kuutiollisen faasin suuremmasta jyväkoosta, jonka myötä se sirottaa vähemmän valoa. Rakenteellisessa lujuudessa

päästään edelleen kohtuulliselle tasolle (taulukko 1). [2] Lisäksi on viitteitä siitä, että 5Y-TZP ja litiumsilikaatti mahdollisesti sietäisivät hydrotermistä rasitusta 3Y-TZP:tä paremmin, mistä syystä käytännön kestävyys saattaa olla lujuuslukeman olettaa parempi [41, 42].

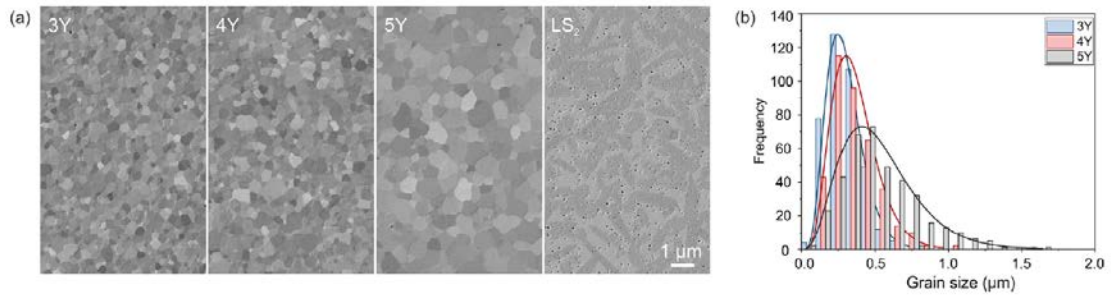
Taulukko 1. Yleisten keraamimateriaalien ominaisuuksia ja hammasverrokki [2], [43, 44]

Materiaali	Koostumus	Youngin moduuli (E - GPa)	Murtositkeys ($K_{1C} - MPa \cdot m^{\frac{1}{2}}$)	Lujuus ($\sigma - MPa$)
Perinteinen zirkoniumoksidi	3Y-TZP (alle 15 % kuutiolisessa faasissa)	200-210	3,5-4,5	~1200
Läpikuultavampi (high translucency)	4Y-PSZ (yli 25 % kuutiolisessa faasissa)	200-210	2,5-3,5	~800
Ultra läpikuultava (ultra high translucency)	5Y-PSZ (yli 50 % kuutiolisessa faasissa)	200-210	2,2-2,7	~600
Litiumsilikaatti lasikeraami	LS2 (4 massa-% ZrO_2)	100-110	2,0-2,5	~400
Kiille	Hydroksiapatiitti	60-120	0,7-1,3*	90-450
Hammasluu	n. 70 % hydroksiapatiitti	18-24	0,4-2,5**	230-370

*Ilmoitettu murtositkeys-luku perustuu mikroindentaatiomittauksiin. Taivutustesteissä on todettu suurempi vaihteluväli. Halkeaman alkuvaiheessa $0,5-0,8 MPa \cdot m^{\frac{1}{2}}$, mutta halkeaman kasvaessa $> 0,3$ mm syvyyteen murtositkeys kasvaa $2,0-4,5 MPa \cdot m^{\frac{1}{2}}$ lukemiin. [43]

**Suuri vaihtelu mittausten menetelmästä ja halkeaman syvyydestä riippuen.

Zhang et al. [45] analysoivat tutkimuksessaan syväluotaavasti läpikuultavampien zirkonioiden ominaisuuksia. Zirkoniakappaleet tuotettiin sintraamalla ne kaupallisista jauheista (Zpex, Zpex4, ZpexSmile – Tosoh, Japan). Vertailukohtana he käyttivät Wendler et al. [46] testituloksia kaupallisesta litiumdisilikaatista (Ivoclar Vivadent). Kuutiollisen faasin osuus oli 13 %, 37 % ja 58 % ja kontrastisuhde 0,54, 0,47, 0,36 (0,5 mm kappale) näytteille 3Y, 4Y ja 5Y vastaavasti. Litiumdisilikaatin (LS2) kontrastisuhde on 0,28, joten 5Y pääsee melko lähelle lasimatriisiin perustuvien aineiden läpinäkyvyyttä. Kappaleiden (3Y, 4Y, 5Y) keskimääräisiksi lujuuksiksi nelipistetestauksessa mitattiin 908 MPa, 928 MPa ja 534 MPa. Litiumdisilikaatin lujuus standardoidussa nelipistetäivutuskokeessa on puolestaan 462 MPa [46]. Lujuusarvot vastaavat pitkälti sitä mitä kidekokojakauman perusteella olettaisi (kuva 6). Toki on hieman yllättävää, että 4Y:n lujuus ei tilastollisesti eronnut 3Y lujuudesta, tosin kappaleiden välistä hajontaa mittaava weibullin moduuli oli 4Y- ja 5Y rakenteilla vain noin puolet 3Y:n ja litiumsilikaatin arvoista. 4Y- ja 5Y-kappaleet eivät siis olleet yhtä tasavahvoja kuin 3Y-kappaleet.

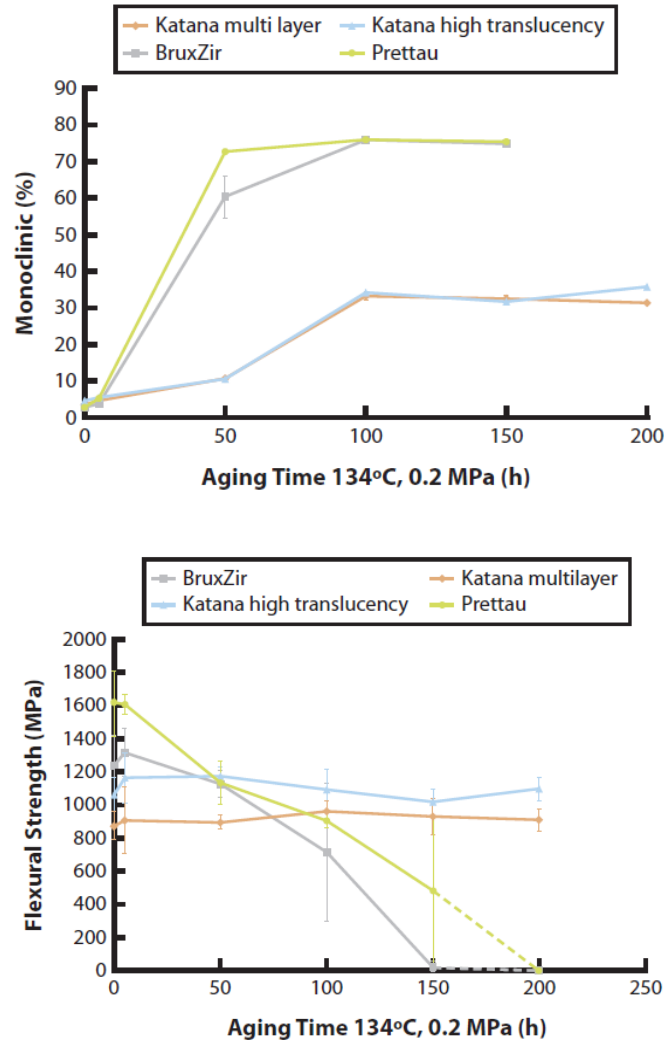


Kuva 6. Zhang et al. a) elektronimikroskooppikuva zirconiakiteiden rakenteesta ja b) kidekokojakauma. [45]

Todellisten käyttöolosuhteiden mallintaminen on jokseenkin hankalaa. Ensinnäkin purentakoneiden kohdistamat voimat ovat usein yksisuuntaisia. Toisekseen suun lämpötilan ja kemiallisen koostumuksen simuloiminen asettaa vaatimuksia purentakoneen käyttöolosuhteille. Näistä syistä johtuen monet tutkimukset käsittelevät vain toista kuormitusmekanismia tai mahdollisesti vuorottelevat näiden välillä [41, 42], [46, 47]. Takanobu et al. [48] kehittivät jo 2000-luvun taitteessa purentarobotin, jossa liikettä kyettiin ohjaamaan kuuden akselin suhteen. Tällä robotilla tosin pyrittiin purentaliikkeen mallintamiseen eikä niinkään materiaalien testaukseen. Materiaalipuolen kaupallisista vaihtoehtoista löytyy mm. kaksiakselisia testausrobotteja [49, 50]. Takanobun hengessä jotkut ovat kuitenkin alkaneet kehittämään materiaalirobotteja, jotka mahdollistaisivat monipuolisen ja realistisen olosuhdetestauksen. Esimerkiksi Qin et al. [51] kertovat rakentaneensa kuusiakselisen robotin, jonka purenta tapahtuu lämpötilakontrolloidussa tekosyljessä. Lämpötila kyetään nostamaan 20 °C-asteesta 37 °C-asteeseen alle kuuudessa minuutissa. Tällaiset purentakoneet ovat kuitenkin melko harvinaisia, ja niinpä on tyytyminen joko mekaanista tai hydrotermistä kuormitusta painottaviin tutkimuksiin.

Flinn et al. [52] vertailivat muutamien kaupallisten zirconiakeraamien hydrotermistä kestävyttä pitämällä niitä 134 °C vesihöyryssä (200 kPa) 200 tunnin ajan. Käytetyt testikappaleet olivat ohuita (mitat 22 x 3 x 0,2 mm) ja täten veden vaikutus yletyi lähes kaikkialle materiaaliin. Materiaalien kestävyyksissä ilmeni suuria eroja, vaikka ainesosuuksiltaan materiaalien koostumukset olivat melko lähellä toisiaan (massa-%-osuudet ilmoitettu kuvassa 7). BruxZir- ja Prettau-tuotteet hajosivat spontaanisti altistuksen aikana siinä missä altistus ei vaikuttanut Katana-tuotteiden lujuuteen lainkaan. Tämä kuvastaa pienten materiaalierojen suurta vaikutusta käytännön kestävyuteen.

Group	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	ZrO ₂	HfO ₂
BruxZir	0.14 (0.17)	9.75 (1.22)	87.81 (1.16)	2.31 (0.18)
Katana HT	0.13 (0.10)	10.91 (0.73)	86.50 (0.85)	2.46 (0.26)
Katana ML	0.16 (0.10)	10.95 (0.29)	86.21 (0.59)	2.41 (0.27)
Prettau	0.11 (0.08)	8.27 (0.93)	89.28 (0.85)	2.34 (0.20)

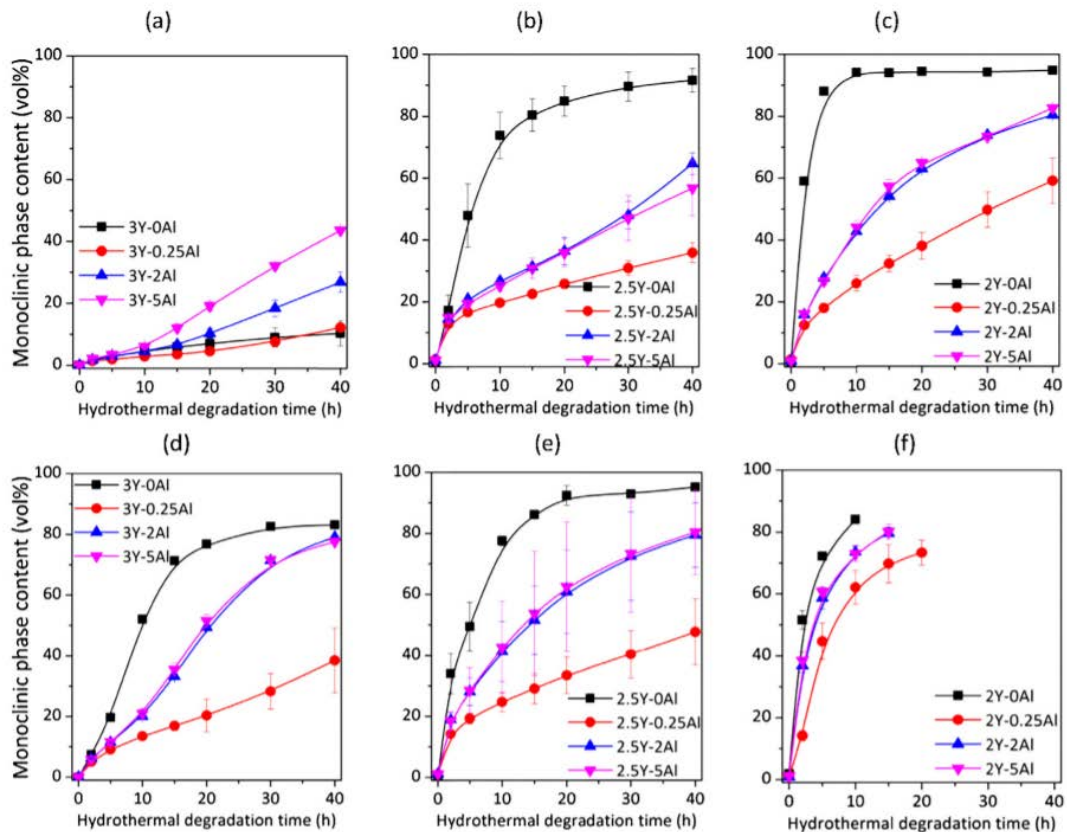


Kuva 7. Flinn et al. monokliinisen faasin osuus (ylempi kuvaaja) ja kappaleiden lujuus (alempi kuvaaja) altistusajan funktiona [52]

Cattani-Lorente et al. [53] tutkivat samaan tapaan hydrotermistä kuormitusta, mutta sisällyttivät mukaan verrokkeja, joita pidettiin 2 vuotta 37 °C:ssa vedessä. Lisäksi he koelivat kiillotetun (9 → 3 → 1 μm timanttiraetahnat) ja hiotun (timanttihionta, 600-karkeus eli n. 40 μm raekoko) pinnan eroa. Hiottu pinta kesti hydrotermistä räsitusta merkittävästi paremmin kuin kiillotettu pinta. Kiillotetuissa näytteissä monokliinisen faasin osuus nousi kahden vuoden aikana alle kolmesta prosentista 25 %:iin, mutta hioituissa osuus jäi noin viiteen prosenttiin. Korkean lämpötilan testauksessa (134 °C) kiillotettu näyte saavutti 50 % monokliinisen faasiosuuden reilussa 10 tunnissa, kun hiotulla

vastaavaan tilaan vaadittiin n. 60 tuntia. Kaikki näytteet olivat 3M Lava plus keraamia (92,6 m-% ZrO_2 , 5,1 m-% YO_2 , 1,6 m-% HfO_2 , pienet määrät pii- ja alumiinioksidia).

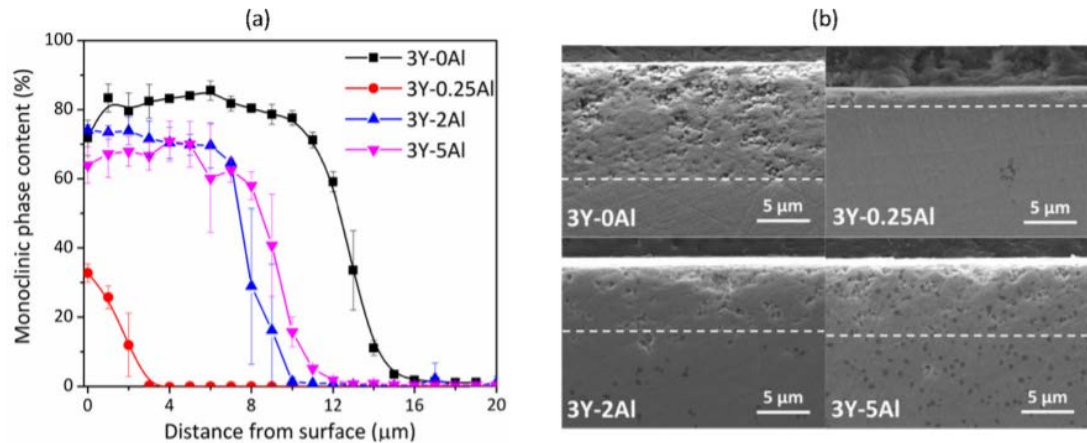
Alumiinioksidi on keskeinen lisäaine hydrotermisen kestävyuden parantamisessa. Tätä valottaa mm. Zhang et al. [54] tutkimus, jossa he selvittivät yttria- ja alumiinioksidipitoisuuden sekä sintrauslämpötilan (1450 °C / 1550 °C) vaikutuksia ZrO_2 hydrotermiseen degradaatioon (40 h, 134 °C). Jokaisella tutkimuksen parametrilla oli merkittävä vaikutus $t \rightarrow m$ faasimuutosten yleisyyteen. 2Y- ja 2,5Y-rakenteet muuttuivat monokliiniseksi nopeammin kuin 3Y-rakenne, ja alumiinioksidilla doupatut olivat verrokkeja kestävämpiä. Riippuvuus ei tosin ollut lineaarinen, sillä 0,25 m-% alumiinioksidipitoisuus osoitautui paremmaksi kuin 2 m-% ja 5 m-% pitoisuudet. Matalammassa lämpötilassa sintratut aihiot olivat puolestaan kestävämpiä kuin korkeammassa lämpötilassa tuotetut (kuva 8).



Kuva 8. Monokliinisen faasin osuus näytteiden pinnassa hydrotermisen altistusajan funktiona (134 °C). Sintrauslämpötilojen 1450 °C ja 1550 °C tulokset kuvissa a-c ja d-f vastaavasti. Musta viiva kuvaa näytteitä ilman alumiinioksidia. Punainen, sininen ja violetti kuvaavat alumiinioksidipitoisuuksia 0,25 m-%, 2 m-% ja 5 m-% vastaavasti [54].

Alumiinioksidin vaikutus näkyy konkreettisesti elektronimikroskooppikuvassa (kuva 9b). Niin alumiinioksidivapaassa kuin 2- ja 5 m-% näytteissä pintakerroksessa on merkittävä määrä huokoisuutta ($t \rightarrow m$ 4,5% tilavuudenmuutos [16]). Näytteiden faasikoostumus

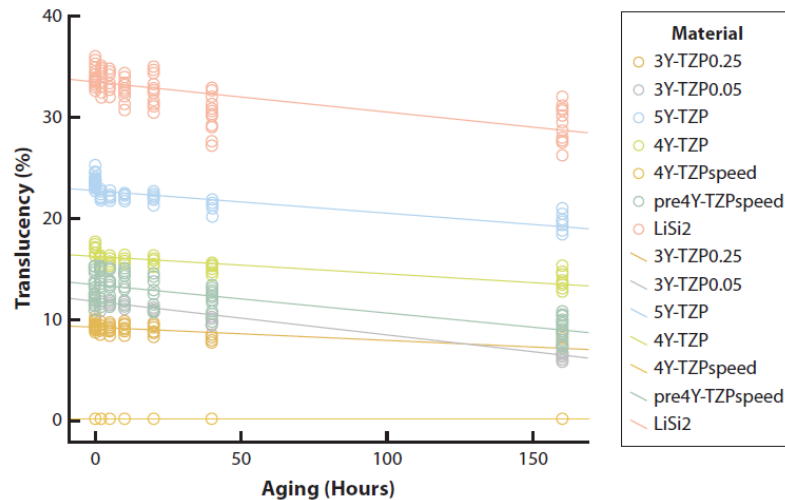
syvyyden funktiona arvioitiin Raman-spektroskopiolla (kuva 9a). Kaiken kaikkiaan 3Y rakenne soveltuu vesiympäristöön huomattavasti 2Y- ja 2,5Y rakenteita paremmin. Kuivissa olosuhteissa 2Y kuitenkin osoittaa huomattavasti parempaa murtositkeyttä kuin 2,5Y- ja 3Y-koostumukset (n. $8,5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{\frac{1}{2}}$ verrattuna $4 - 5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{\frac{1}{2}}$), johtuen suuremmasta tetragonaalisen faasin osuudesta. [54]



Kuva 9. a) Monokliinisen faasin osuus syvyyden funktiona ja b) elektronimikroskooppikuva lämpöaltistuksen jälkeen (40 h, 134 °C). [54]

Korkean lämpötilan testaus ei kuitenkaan aina kerro matalan lämpötilan suorituskyvystä. Wei ja Greimillard [55] tutkimuksessa pintaosaan lisättiin cerumia (n. 10 mol-% Ce) ja tämä muuntui monokliiniseksi 134 °C lämpötilassa n. 10 kertaa hitaammin kuin normaali 3Y-TZP verrokki. Yllättäen 37 °C testauksessa cerium-pinnoitetut kappaleet kuitenkin muuntuivat monokliiniseksi 3 kertaa verrokkeja nopeammin.

Hydroterminen kuormitus näyttäisi vaikuttavan jonkin verran keraamin väriin. Lümke-mann ja Stawarczyk [56] suorittivat laajan vertailun zirkoniaseosten (Amann Girrbach, Ceramill-sarja) ja litiumsilikaatin (Ivoclar Vivadent) välillä. 160 tunnin altistus 134 °C vesihöyrylle aiheutti pientä läpikuultavuuden vähenemistä (kuva 10). Hydrotermisellä rasi-tuksella oli tässä tutkimuksessa vain pieni vaikutus tai ei lainkaan vaikutusta taivutuslujuuteen (poikkeuksena pikasintrattu 4Y-TZP). Ilmeisesti Ceramill keraameissa korkean lämpötilan kestävyys on optimoitu myös 3Y-TZP koostumuksiin.

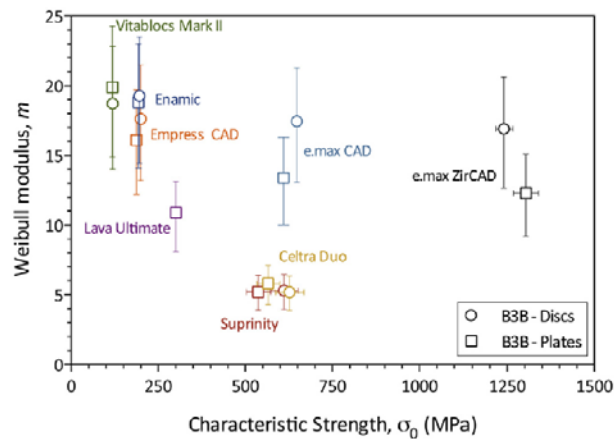


Kuva 10. Lümckemann ja Stawarczyk, hydrotermisen rasituksen vaikutus keraamin läpikuultavuuteen. Y-akselilla läpikuultavuus ja X-akselilla aika-altistus (134 °C vesihöyry) [56]

Abdulmajeed et al. [57] pyrkivät yhdistämään tutkimuksessa veden, lämpötilan ja mekaanisen rasituksen vaikutuksia. He myös testasivat kestävyyttä kahdella eri paksuudella (0,7- ja 1,2 mm). Purentasimulaatiossa sauva painoi 110 N voimalla (1,4 Hz) 1,2 miljoonaa sykliä (vastaa teoriassa 5 vuoden käyttöä) halkaisijaltaan 14 mm testiekikoihin (N=120). Simulaation aikana tekosyljen lämpötilaa vaihdeltiin 5 °C ja 55 °C välillä. 3Y-TZP kiekkoista yksikään ei särkynyt, 4Y-TZP särkyi 50 % / 0 % ja 5Y-TZP kiekkoista särkyi 70 % / 20 % (0,7 mm / 1,2 mm) vastaavasti. Purentasimulaation läpikäyneiden aihoiden (selvinneet yksilöt) taivutuslujuus oli yllättäen sama kuin kontrolliryhmän. Mikäli kappale siis selvisi halkeamatta, sen lujuusominaisuudet säilyivät samoina. Tämä kertoo osaltaan siitä, ettei lujuuden säilymisestä samana voida päätellä, että käytännön murtumatodennäköisyys pysyisi pienenä. Korkeampi lujuuslukema näyttäisi kertovan alhaisemmasta murtumatodennäköisyydestä, oli trendi laskeva tai ei. Tutkimuksessa käytetyt keraamit olivat Katana-mallistoa, jotka aiemmin esitellyssä Flinn et al. [52] tutkimuksessa osoittivat erinomaista hydrotermisen stressin sietokykyä.

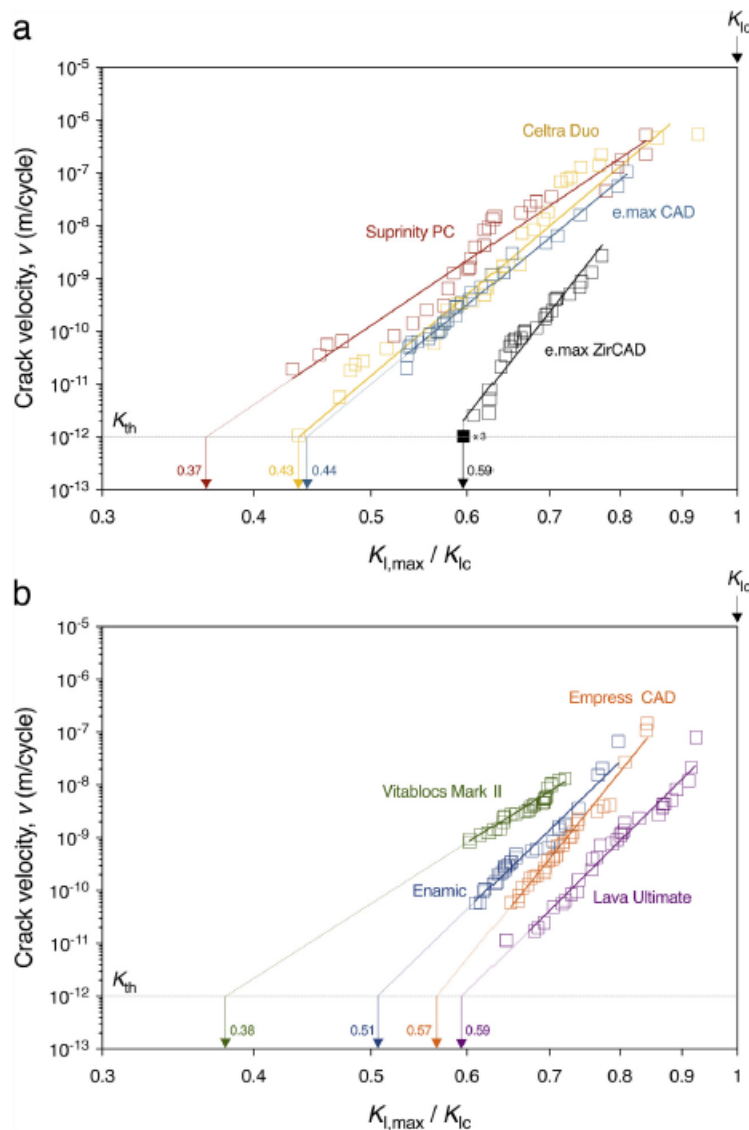
Vaihtoehdot eivät rajoitu ainoastaan zirkoniaan ja litiumsilikaattiin. Wendler et al. [46], [58] suorittivat laajan keraamimateriaalien vertailun, jossa oli mukana useita kaupallisia lasimatriisiin perustuvia proteesimateriaaleja. Testimateriaaleina 3Y-TZP (e.max ZirCAD), litiumsilikaatti (e.max CAD), kaksi litiumsilikaatti/fosfaatti lasikeraamia (Suprinity, Celtra Duo), leusiittipohjainen (Empress CAD), maasälpä vahvikkeinen alumiinisilikaattilasi (Vitablocs Mark II), polymeeriverkostolla vahvistettu lasi (Enamic) ja esipolymerisoituun hartsiin perustuva komposiitti (Lava Ultimate). Aineiden kestävyttä seurattiin vahinkoparametrien perusteella (fatigue parameters, sub critical crack growth), koska ne antavat kirjoittajien mukaan luotettavampia arvioita kuin staattisista kokeista saadut

taivutuslujuudet. Ylipäättään materiaalin luotettavuutta ei teoriassa voida arvioida keino-tekaisista lujuuden raja-arvoista, koska ne eivät ota huomioon kemiallisia ja mekaanisia vahinkomekanismeja. Tässä tapauksessa tutkijat aiheuttivat testikappaleeseen halkeaman indentaatioterällä, poistivat näkyvästi vahingoittuneen pinnan ja lopuksi kuvasivat kappaletta kuormituksen aikana halkeaman leviämisenopeuden mittaamiseksi.



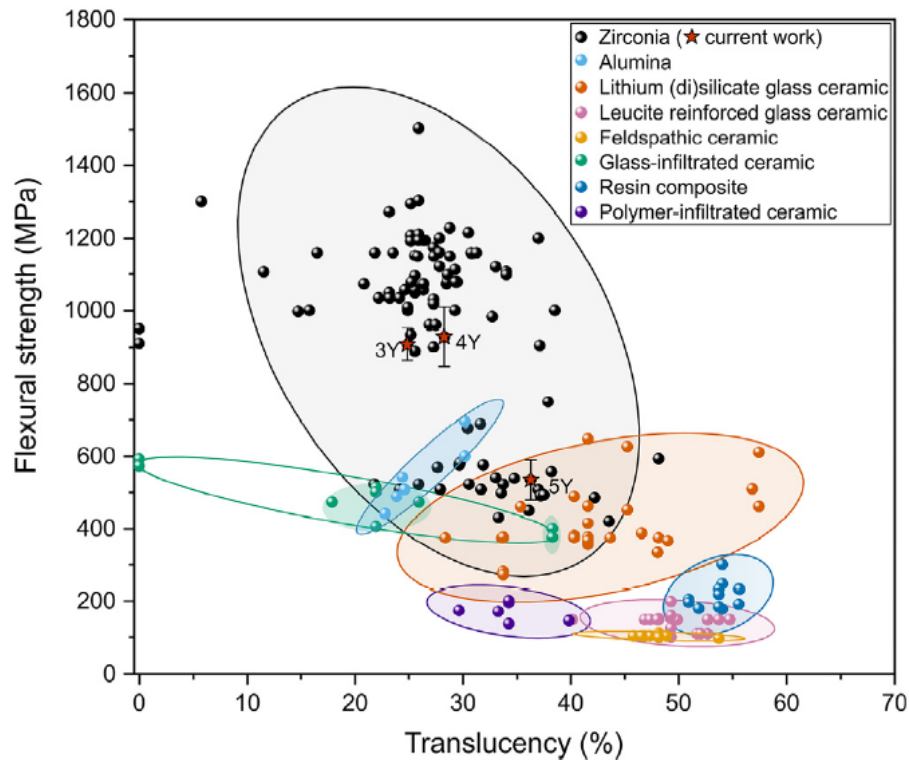
Kuva 11. Näytteiden taivutuslujuudet 3-pisteen-taivutustestissä ja lujuuksien hajonta (Weibullin moduuli). Korkea Weibullin moduuli kertoo pienestä testikappaleiden välisestä varianssista – tasalaatuisuuden mittari [46].

Näytteiden kuormitus mitoitettiin alustavien testitulosten mukaisesti. Ensimmäiselle testikappaleelle käytettiin testikuormitusta, joka oli 70 % kyseisen materiaalin taivutuslujuudesta (kuva 11). Riippuen rikkoutumisen nopeudesta testikuormitusta joko laskettiin tai nostettiin seuraavalle kappaleelle. Tätä jatkettiin, kunnes ainakin 3 testikappaletta kesti testauksen ensimmäiset syklit, mutta rikkoutui 500 000 syklin aikana. Hartsikomposiiteille käytettiin 5 Hz ja muille 10 Hz sykliataajuutta (432 000/pv ja 864 000/pv vastaavasti). Kaikille testimateriaaleille tämä kuormituslukema löytyi väliltä 57,5 % - 75 % kolmipistetaivutuksen lujuudesta. Taivutuslujuus ennusti täten melko hyvin kappaleiden rikkoutumisen toistuvassa rasituksessa. Parasta suhteellista suorituskykyä osoittivat 3Y-TZP (e.max ZirCAD, n. 1200 MPa) ja esipolymerisoitu harts (Lava Ultimate, n. 300 MPa), ja suhteellisesti heikoiten menestyivät alumiinisilikaatti (Vita Mark II – n. 120 MPa) ja litium-/fosfaattisilikaatit (Suprinity, Celtra Duo, e.max CAD - n. 550 MPa) (kuva 12). Tämän perusteella Lava Ultimate saattaisi käytännön kestävydessä päästä lähelle litiumsilikaatteja, vaikka sen taivutuslujuus on paljon heikompi. Zirkoniassa puolestaan yhdistyi sekä korkein taivutuslujuus, että erinomainen suhteellinen rasituksen sietokyky. Lyhyen tutkintajakson vuoksi on kuitenkin vaikea vetää varmoja käytännön johtopäätöksiä. Esimerkiksi testiympäristön vesi (37 °C) tuskin ehtii aiheuttaa reaali maailman käyttöä vastaavaa hydrotermistä rasitusta yhden vuorokauden aikana.



Kuva 12. Halkeaman etenemisnopeus suhteellisen rasituksen funktiona. Kuvassa a korkeamman ja kuvassa b matalamman taivutuslujuuden aineet. 10^{-12} m/s on kirjallisuudessa käytetty staattisen tilan raja-arvo. Zirkonianäytteen kohdalla ovat kolme mustattua neliötä kuvaavat kolmea näytettä, jotka selvisivät ehjänä kaikki 500 000 sykliä [58].

Materiaalityypin teoreettiset ominaisuudet kertovat karkealla tasolla minkälaisiin lujuuslukemiin onnistuneella tuotantoprosessilla on mahdollista päästä. Zhang et al. [45] kokosivat tutkimuksessaan hammaskeraameista saatuja lujuus- ja läpikuultavuusarvoja. Kuvassa näkyy konkreettisesti kuinka laajalla skaalalla zirkoniumoksidien ja litiumdisiliikaattien lujuudet ja läpikuultavuudet eroavat toisistaan (kuva 13). On myös oleellista minimoida tuotettujen kappaleiden välinen hajonta näiden muuttujien suhteen. Suuri hajonta kappaleiden lujuuksissa nostaa ennenaikaisen hajoamisen todennäköisyyttä, ja sitä kautta työllistää hammaslääkäreitä.



Kuva 13. Zhang et al. [45] tutkimuskokoelma hammaskeraamien taivutuslujuudesta läpikuultavuuden funktiona. Renkaiden sisällä oleva alue kertoo 95 % varmuusalueen. Graafissa käytetyt värikoodit: Musta – zirkoniumoksidit, vaaleansininen – alumiinioksidit, punainen – litiumdisilikaatti, vaaleanpunainen – leusiittivahvisteinen lasikeraami, oranssi – posliinipohjainen, vihreä – lasivahvisteinen keraami, sininen – hartsikomposiitti, violetti – polymeerivahvisteinen keraami.

Proteesimateriaalien kestävyys johtuu kaiken kaikkiaan monesta tekijästä. Materiaalikategorian taivutuslujuudet antavat osviittaa, mutta riippuen käytetyn materiaalin tuotantoon liittyvistä yksityiskohdista (tarkka koostumus, sintrauslämpötila, hionta ym.), käytännön kestävyys voi vaihdella suuresti [16, 52]. On myös huomionarvoista, että materiaalien ominaisuudet ovat sidoksissa käyttökohteeseen. Hammasproteesien kohdalla asennukseen liittyvät kiinteät kustannukset ovat perinteisesti isot, ja täten kestävyden maksimointiin ollaan valmiita uhraamaan paljon resursseja. Mikäli asennus olisi edullisempaa, tällöin proteesin hinta muodostaisi suuremman osan kokonaiskustannuksista, ja paine valmistuskustannusten pienentämiseksi kasvaisi.

3. VALON SIRONTA KERAAMIEN 3D-TULOSTUKSESSA

3.1 Tausta

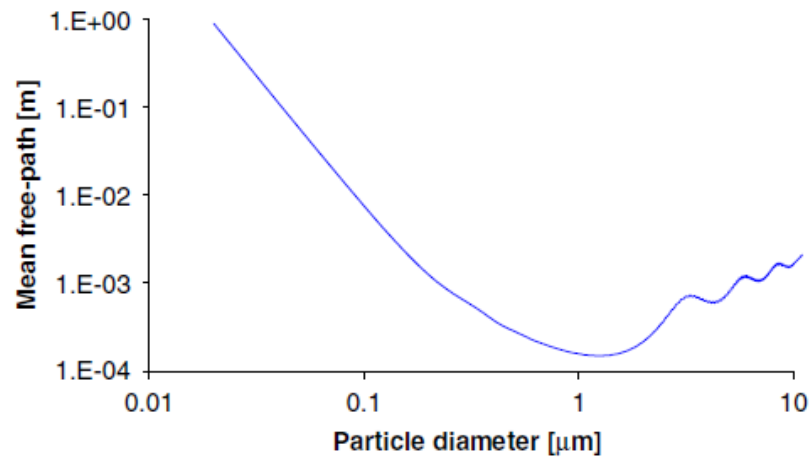
Sironta on prosessi, jossa säteily muuttaa suuntaansa johtuen väliaineen epäyhteisyyksistä. Sironnan mallintamiseen käytettävä malli valitaan tutkittavan sironnan tyyppin, kokoluokan ja dominoivan sironnemekanismin mukaan. Valon elastinen atomiskaalan sironta voidaan mallintaa melko tarkasti Rayleigh-sironnan mallilla. Vastaavasti sädeoptiikan teorioilla voidaan ennustaa valon taittuminen (diffraktio) systeemeissä, jossa objektit ovat valon aallonpituutta huomattavasti suurempia. Kun objektit ovat kooltaan samaa luokkaa valon aallonpituuden kanssa, kuten keraamilietteiden 3D-tulostuksessa yleensä on, approksimaatiot eivät ole yhtä tarkkoja eivätkä yksinkertaisia. Esimerkiksi yleisesti käytetyssä Mie-sironnan mallissa valonsädettä sirottavat objektit ovat homogeenisia ja optisesti isotrooppisia palloja (tosin myös muita muotoja käsittelevien approksimaatioiden kehittämiseksi on tehty paljon työtä [59]). Mie-teorian ratkaisu yhden sirottajan tapauksessa on muodoltaan kaksi ääretöntä sarjaa ja useamman sirottajan tapauksessa tilanne on tätäkin monimutkaisempi. Van Hulst [60] esittää kirjassaan käytännöllisen approksimaation yhden partikkelin aiheuttamalle sironnalle, joka saadaan kaavasta

$$I = \frac{I_0(i_1+i_2)}{2k^2a^2}, \quad (1)$$

missä I on sironneen valon intensiteetti, I_0 on tulevan valon intensiteetti, k on aaltoluku $\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)$, a on tulevan säteen etäisyys sirottavan pallon keskilinjasta ja i -arvot kuvaavat intensiteetin kohtisuuraa (i_1) ja yhdensuuntaista (i_2) komponenttia valon etenemistason suhteen. i -arvot voidaan katsoa taulukosta tai laskea tietokoneella, kun tiedetään partikkelin taitekerroin (n), säteen tulokulma (θ) sekä sirottavan partikkelin piirin ja aallonpituuden välinen suhdeluku $\left(x = \frac{2\pi r}{\lambda}\right)$. Tämä suhdeluku x on Van Hulstin mukaan tärkein Mie-sironnan voimakkuutta määrittävä tekijä, vaikka sen vaikutusta ei voida suoraan nähdä kaavassa 1. Suhdeluvussa käytettävä aallonpituus vastaa aallonpituutta väliaineessa, eli mikäli väliaineena on merkittävästi tyhjiötä optisesti tiheämpi aine, niin tällöin $x = \frac{2\pi r n_{\text{väliaine}}}{\lambda_{\text{tyhjiö}}}$. Yleisellä tasolla näemme kaavasta 1, että vaimeneminen voimis-

tuu eksponentiaalisesti etäisyyden kasvaessa. Eli valo vaimenee partikkelin reunasta 4x voimakkaammin kuin reunan ja keskikohdan puolivälistä. [60]

Jos oletetaan sirontatapahtumien olevan toisistaan riippumattomia, voidaan tilannetta mallintaa esim. Monte Carlo menetelmällä, eli tarkastellaan satunnaisista paikkakoordinaateista lähetettyjen fotonien etenemistä mallinnympäristössä. Esimerkiksi Ilie et al. [61] käyttivät tutkimuksessaan Monte Carlo menetelmän ja Mie-teorian yhdistelmää. Tutkimuksesta nähdään muun muassa kuinka 808 nm valon vapaa matka riippuu partikkelikoosta (keraamipitoisuus 0,1 til-%). Havaintoina, että (1) aine on optisesti homogeeninen pienellä hiukkaskoolla, (2) vapaa matka on lyhimmillään partikkeleiden läpimitan ollessa hieman aallonpituutta suurempia, ja (3) partikkelikoon kasvaessa selvästi aallonpituutta suuremmaksi vapaa matka kasvaa aaltoilevasti (kuva 14). [62]



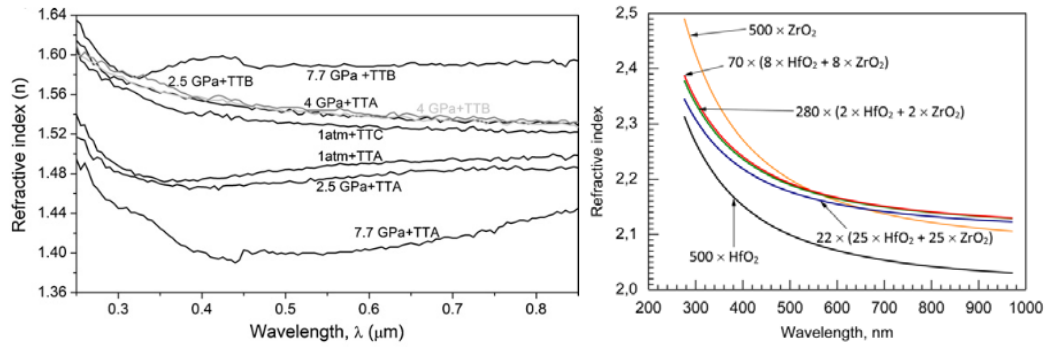
Kuva 14. Ilie et al. [61] keskimääräinen vapaa matka fotonilla ($\lambda = 808 \text{ nm}$) partikkelikoon funktiona (täyttöaste 0,1 til-%). Kiinteän aineen taitekerroin 1,80 ja väliaineen 1,49

Sironta vaikuttaa aineiden ulkonäköön siinä missä muutkin optiset ominaisuudet (heijastuminen, taittuminen ym.). Voimakkaasti sirottava pinta näyttäytyy kiillottoman mattapintaisena. Valo leviää sironnan vaikutuksesta aineessa heijastumisen sijaan. Vastaavasti vähän sirottava pinta näyttäytyy kiiltävänä. Valonsäteet heijastuvat peilimäisesti ilman leviämistä [63]. Hammaskeraamien kohdalla pyrkimyksenä on muistuttaa luonnollista hammasta, missä läpikuultavuus ja sirottavuus yhdistyvät sopivassa suhteessa [64].

Tetragonaalinen zirkonia on anisotrooppinen aine, eli sen rakenne ei ole symmetrinen kaikkien suuntien suhteen. Optisen epäsymmetrisyyden takia säteen taittuminen riippuu myös polarisaatiosuunnasta ja valo kahtaistaittuu. Tämä eroaa kuutiollisesta faasista, joka on optisesti symmetrinen ja tasalaatuisen läpikuultava. Jyrsimismenetelmällä tuotetuissa proteeseissa käytetään usein zirkonian tetragonaalista faasia johtuen sen

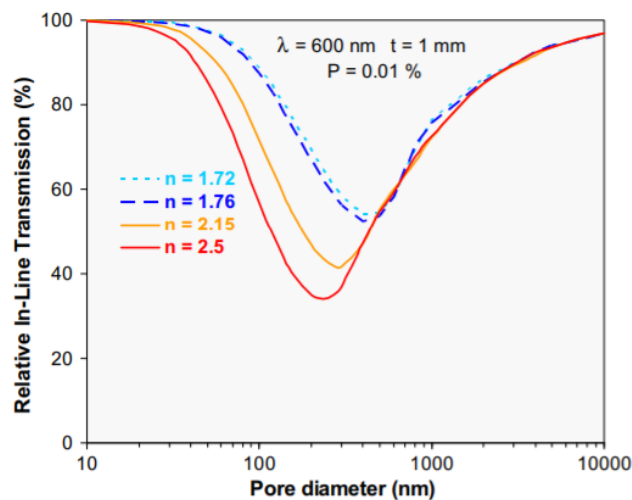
lujuudesta (luku 2.4). Tetragonaalinen faasi kuitenkin absorboi merkittävän osan tulevasta säteilystä eikä se täten sovellu optimaalisesti valopolymerisaatiota käyttäviin tuotantomenetelmiin. [65]

Aineiden optisten ominaisuuksien määrittelyä monimutkaistavat niissä käytettävät lisäaineet (esim. yttria, alumiini, hafnium), joiden taitekerroin eroaa merkittävästi zirkonian taitekertoimesta. Esimerkiksi 400 nm valon suhteen, mikä vastaa tämän työn kokeellisessa osassa käytettyä aallonpituutta, zirkoniumoksidin taitekerroin on n. 2,3, yttriumoksidin 1,9 ja alumiinioksidin 1,8 [66], [67]. Aineen sisäiset erot taitekertoimissa aiheuttavat kokonaisuheijastumista kiteiden rajapinnoilla, ja täten valo vaimenee enemmän kuin taitekertoimiltaan homogeenisemmassa materiaalissa. Yleisellä tasolla sekä valmistusmenetelmät että tulostamisessa käytettävä aallonpituus vaikuttavat merkittävästi keraamin taitekertoimeen. Esimerkiksi Buchner et al. [68] valmistivat tutkimuksessaan litiumdisilikaattia muutamalla erilaisella lämpö- ja painekäsittelyprosessilla, ja tuotanterien väliset taitekertoimet erosivat jopa n. 15 % (kuva 15, vas.). Ainoa ero TTA ja TTB prosessien välillä oli TTA:n matalampi nukleaatiolämpötila ($T_{TTA} = 445\text{ °C}$, $T_{TTB} = 500\text{ °C}$, pitoaika 2 h). Valmistuslämpötilalla on myös merkittävä vaikutus hammasproteeseissa käytettyjen oksidien taitekertoimeen. Mudavakkat et al. [69] valmistivat yttriumoksidikalvoja magnetroni sputteroinnilla lämpötilavälillä 20 – 500 °C. Taitekerroin kasvoi lämpötilan noustessa. 20 °C, 100 °C, 300 °C ja 500 °C lämpötiloissa kasvatettujen näytteiden taitekertoimet olivat 1,75, 1,89, 1,95 ja 1,97 vastaavasti ($\lambda = 400\text{ nm}$). Korkean lämpötilan yttriumoksidikalvon taitekerroin on melko lähellä yksikristallista yttriaa, jonka taitekertoimeksi mitattiin n. 1,99 ($\lambda = 400\text{ nm}$). Zirkonian taitekertoimen ja aallonpituuden välistä riippuvuutta havainnollistaa Jögiaas et al. [70] tutkimus, jossa he valmistivat zirkonium- ja hafniumoksidikappaleita atomikerroskasvatuksella. Menetelmällä saavutetaan suhteellisen yhtenäinen ja sitä kautta vertailukelpoinen rakenne. Näemme mm., että taitekerroin pienenee voimakkaasti aallonpituuden kasvaessa, ja ettei ZrO₂/HfO₂ ladontatapojen välillä näytä olevan merkittäviä eroja (25 tai 2 peräkkäistä kerrosta per aine) (kuva 15, oik.).



Kuva 15. Vasemmalla Buchner et al. [68] litiumdisilikaatin taitekerroin valon aallonpituuden funktiona. Kirjainyhdistelmät TTA, TTB ja TTC kuvaavat kolmea erilaista lämpökäsittelyprosessia ja painelukemat lämpökäsittelyn aikana käytettyä painetta. Oikealla Jögiaas et al. [70] zirkoniumoksidin, hafniumoksidin sekä näiden seosten taitekertoimet valon aallonpituuden funktiona. Kertoimet ilmaisevat kerrosten määrää ja ladontajärjestystä.

Valon kulkuun vaikuttavat myös sintrattujen keraamirakenteiden sisältämät huokoiset [71]. Huokoisten sirottava vaikutus on merkittävä, mikäli huokoisten koko on valon aallonpituuden kokoluokkaa. Esimerkiksi Mie-sironnan mallilla laskettuna 0,01 % huokoisuusaste 300 nm keskihalkaisijalla vaimentaa reilut 50 % materiaalin läpi menevästä 600 nm valosta yhden millimetrin matkalla ($n_{ZrO_2} = 2,15$) (kuva 16).



Kuva 16. Krell et al. Mie-teorian ennustama huokoisten vaikutus (huokoisuus 0,01%) valon läpäisevyyteen taitekertoimella n ($\lambda = 600 \text{ nm}$), paksuus 1 mm [71]

Tämän työn kokeellisessa osassa käytimme pääasiassa keskihalkaisijaltaan 200 nm alumiinioksidijauhetta ja valolähdettä, jonka efektiivinen aallonpituus oli 412 nm. Monomeerin taitekerroin oli noin 1,50. Käytännössä sironnan aiheuttama vaimeneminen näkyi siten, että tarvittava valotusaika yhtä 50 μm kerrosta kohden oli keraamilietteilte noin 10-kertainen verrattuna puhtaaseen monomeerilietteeseen (lisätietoja luvussa 5).

3.2 Sironta ja valon vaimeneminen keraamilietteissä

Lietteen polymerisaatio tapahtuu riippuen siitä ylittääkö valon energia tarvittavaan kynnyksenergiaan (kriittinen energia E_c). Usein halutaan selvittää syvyyden raja-arvo polymerisaatiolle (curing depth C_d), eli missä pisteessä tuleva energia on suuruudeltaan sama kuin kynnyksenergia. Täten syvyyden (C_d) jälkeen energia ei enää riitä polymerisaation aloittamiseen. Vaikuttavia muuttujia ovat (1) valoteho, (2) monomeeriin mahdollisesti lisätyn inertin väriaineen absorptio-ominaisuudet, (3) inhibiittorien sidontakapasiteetti happiradikaaleille, (4) fotoinitiaattorin määrä ja absorbanssi valolähteen aallonpituusalueella, ja (5) keraamipartikkeleiden aiheuttama sironta ja absorptio. Halloran esittelee artikkelissaan yksinkertaisen mallin kynnyksenergian (E_c) approksimointiin [65]

$$E_c = \frac{(1-\Phi)hv}{\Omega} (\gamma_Q Q + \gamma_O O + \gamma_D c_D) \left(\frac{1}{\epsilon_p c_p} \right). \quad (2)$$

Kaavassa Φ on keraamin tilavuusosuus, hv fotonin energia, Ω kertoo kuinka monta vapaata radikaalia fotoinitiaattori vapauttaa absorboitua fonia kohden, Q on kinonin inhibiittorien konsentraatio, O on happi-inhibiittorien konsentraatio, c_D on väriaineen konsentraatio, c_p on fotoinitiaattorin konsentraatio, γ_Q ja γ_O kuvaavat inhibiittorien tehokkuutta poistaa radikaaleja, γ_D kuvaa väriaineen absorptiotehokkuutta ja ϵ_p puolestaan fotoinitiaattorin absorptiotehokkuutta. Malli ennustaa, että inhibiittorien ja väriaineen lisääminen kasvattaa kynnyksenergiaa lineaarisesti ja puolestaan fotoinitiaattorin lisääminen tai sen vaihtaminen korkeamman absorbanssin initiaattoriin laskee sitä. Malli myös näyttää, että keraamin määrän lisääntyessä kriittinen energiamäärä laskee, johtuen keraamin laimentavasta vaikutuksesta (keraami on valmiiksi kiinteää, ei yhtä paljon polymerisoitavaa kerroksessa Δd).

Kynnyksenergian avulla saadaan laskettua polymerisaatiosyvyys Beerin ja Lambertin laista

$$C_d = D_p \ln \left(\frac{E_0}{E_c} \right), \quad (3)$$

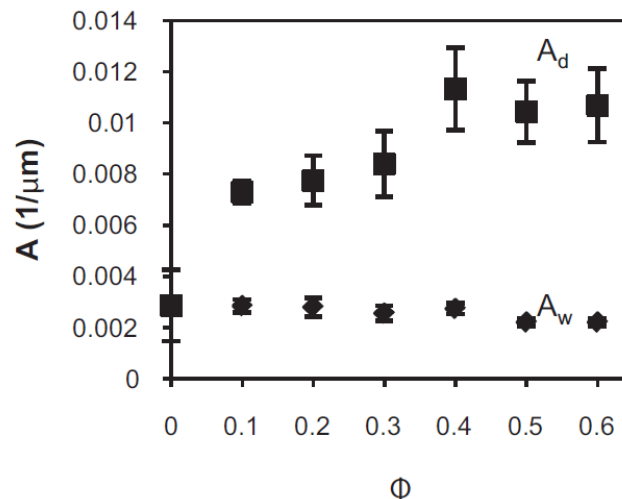
missä E_0 on valon intensiteetti lietteen pinnalla ja D_p on kokeellinen lietekohtainen arvo, joka kertoo millä matkalla valon intensiteetti vaimenee $1/e$ (36,8 %) osaan alkuperäisestä. Käytännön esimerkkinä Zhang et al. [72] mittasivat tutkimuksessaan 60 til-% $3Y - ZrO_2$ ($d_{50} = 0,5 \mu m$) lietteen ominaisuuksia, ja he mittasivat D_p arvoksi $17,2 \pm 0,5 \mu m$ ja kriittiseksi energiaksi $4,80 \pm 0,62 \text{ mJ/cm}^2$. Kokeellisessa osassa käytimme pääasiassa $50 \mu m$ kerrospaksuutta, joten tällä matkalla vastaava zirkoniumliete vaimentaisi valotehon 5,5 %:iin alkuperäisestä. Zhang et al. tekivät tutkimuksensa laserilla kovettaen halkaisijaltaan pientä $40 \mu m$ ympyrää ($1,26 * 10^{-5} \text{ cm}^2$ alue) korkeilla 200 –

500 mW valotehoilla ($\lambda = 355 \text{ nm}$). Tämä eroaa suuresti tässä työssä käyttämästämme printteristä, jonka teho oli seitsemän kertaluokkaa (10^{-7}) matalampi pinta-alayksikköä kohden (oletusteho $3,8 \text{ mW/cm}^2$).

Syvyyskohtainen energiamäärä ($E_d = E_c$) voidaan ratkaista kaavasta 3 vaihtamalla termien paikkoja ($E_0 = \frac{tP}{A}$, $C_d = d$), jolloin saadaan:

$$E_d = \frac{tP}{A} * 1/e^{\frac{d}{D_p}}, \quad (4)$$

missä t on valotusaika, $\frac{P}{A}$ on pinta-ala kohtainen valoteho (W/m^2) ja d on syvyys. Laitteemme oletustehoa ($3,8 \text{ mW/cm}^2$) ja tyypillistä 20 sekunnin valotusaikaa käyttäessä energia-annos zirkonialietteelle ($D_p = 17,2 \mu\text{m}$) olisi $50 \mu\text{m}$ syvyydellä kaavasta 4 laskettuna noin $4,2 \text{ mJ/cm}^2$, mikä ylittää melko lähelle Zhang et al. ilmoittamaa kriittistä energiaa ($E_c = 4,80 \pm 0,62 \text{ mJ/cm}^2$). Kerrosten välisen tarttumisen takaamiseksi energia-annoksen tulisi kuitenkin olla sen verran suuri, että laskennallinen kriittinen syvyys ylittää selvästi kerrospaksuuden. Ohjaaja mainitsi, että esimerkiksi Lithoz GmbH keraamiprintterillä tulostettaessa teoreettisen polymerisaatiosyvyyden olisi hyvä olla kaksinkertainen käytettyyn kerrospaksuuteen nähden ($C_d \approx 2d$). Eli 20 s valotusaika mahdollisesti riittäisi $25 \mu\text{m}$ kerrospaksuuteen, mutta $50 \mu\text{m}$ käytännön paksuuteen tarvittaisiin mahdollisesti $100 \mu\text{m}$ syvyyttä vastaava arvo, joka olisi 423 sekuntia ($D_p = 17,2 \mu\text{m}$).



Kuva 17. Gentry ja Halloran [73] tutkimus valon vaimenemisesta keraamilietteessä. X-akselilla alumiinioksidijauheen $d_{50} = 1,54 \mu\text{m}$ tilavuudellinen osuus lietteestä (Φ) ja Y-akselilla vaimenemiskerroin A . A_d kuvaa vaimenemistä syvyyssuuntaan ja A_w puolestaan leveyssuuntaan

Gentry ja Halloran [73] tutkimuksessa puolestaan tutkittiin keraamipitoisuuden vaihtelun vaikutusta valon ($\lambda = 365 \text{ nm}$) vaimenemiseen. Muuttujana he käyttivät D_p :n kään-

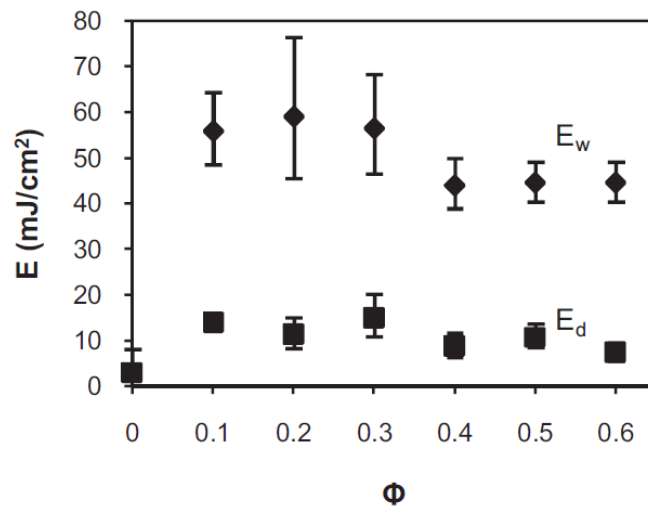
teislukua $A = \frac{1}{D_p}$ (vaimenemiskerroin - attenuation factor). Keraamina he käyttivät suhteellisen isokokoista alumiinioksidijauhetta ($d_{50} = 1,54 \mu m$). Tämän työn kokeissa havaitsimme, että keskihalkaisijaltaan yli mikrometrin jauheeseen liete polymerisoitui huomattavasti voimakkaammin kuin pääasiallisesti käytetyllä $d_{50} = 200 nm$ jauheella. Tämä on merkittävää, sillä lujuusominaisuuksien optimoinnin kannalta on usein hyödyllistä käyttää pienemmän hiukkaskoon jauhetta [74]. Gentry ja Halloran tutkimuksen yleisenä havaintona on, että vaimeneminen lisääntyy voimakkaasti jo pienellä keraamipitoisuudella, ja kasvaa hiljalleen keraamia lisääessä (kuva 17). Kun tutkimuksen tulokset käännetään D_p lukemiksi, niin 10 til-% lietteen D_p on noin $140 \mu m$ ja 60 til-% lietteen vastaavasti noin $95 \mu m$. Tämä eroaa valtavasti Zhang et al. [72] tutkimuksesta, jossa jauheena oli $500 nm$ zirkoniumoksidi (molemmissa tutkimuksissa $\lambda \approx 360 nm$).

Toinen ohjaajani mittasi tämän työn kokeellisessa osuudessa käytetyn lietteen (50 til-% Al_2O_3 , $d_{50} = 200 nm$) kriittiseksi energiaksi (E_c) $4,2 mJ/cm^2$ ja vaimenemisvakion (D_p) arvoksi $87,4 \mu m$ ($\lambda = 405 nm$). Läpäisevyys on siis samaa luokkaa kuin Gentry ja Halloran käyttämällä alumiinioksidilietteellä. Käytännön valotusajoissa havaittiin kuitenkin yllättävän suuria eroja. Haarukoimalla havaittiin, että $25 \mu m$ ja $50 \mu m$ kerrospaksuuksilla minimivalotukset olivat noin 4 s ja 12 s vastaavasti (alumiinioksidipitoisuus vain 12,5 til-%, vrt. D_p mittauksen 50,0 til-%). Mikäli D_p arvo on $87,4 \mu m$ olettaisimme valotusaikojen olevan huomattavasti lähempänä toisiaan. Kerrosten väliseen adheesioon vaadittava ylivalotus on mahdollisesti noin $d = \frac{1}{2} C_d$, mikä tarkoittaa, että $25 \mu m$ ja $50 \mu m$ kerrosten tulostamiseen soveltuvat laskennalliset polymerisaatiosyvyydet olisivat n. $50 \mu m$ ja $100 \mu m$ vastaavasti. Kaavasta 4 lasketut syvyydeksienergiat näille kahdelle skenaariolle ovat $E_{50\mu m, t=4 s} = 8,6 mJ/cm^2$ ja $E_{100\mu m, t=12 s} = 14,5 mJ/cm^2$. Liete-kohtainen kriittinen energia pysyy samana, joten joko läpäisevyys D_p on mitattua matalampi (energiat olisivat samat, jos $D_p \approx 44 \mu m$) tai kerrospaksuuden kasvattaminen vaikeuttaa adheesiota oletettua enemmän (esim. jos $25 \mu m$ ja $50 \mu m$ paksuuksille tarvittaisiin n. $100 \mu m$ ja $200 \mu m$ C_d arvot vastaavasti) (taulukko 2). Kuten mainittua, tulosteissa käytetyn lietteen alumiinioksidipitoisuus oli vain 12,5 til-%, jonka läpäisevyys pitäisi olla merkittävästi 50 til-% lietettä parempi [73]. Täten käytännön valotusaikojen tulisi olla 50 til-% laskennallista oletamaa lyhyempiä, mutta tätä ei havaita.

Taulukko 2. *Energiamäärä eri syvyyksillä kahdella eri valotusajalla (4 s ja 12 s). Valolähteen teho on $3,8 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ja lietteelle mitattu D_p arvo on $87,4 \mu\text{m}$.*

	$E_0 = 15,2 \text{ mJ}/\text{cm}^2, (t = 4\text{s})$	$E_0 = 45,6 \text{ mJ}/\text{cm}^2, (t = 12\text{s})$
$25 \mu\text{m}$	$11,4 \text{ mJ}/\text{cm}^2$	$34,3 \text{ mJ}/\text{cm}^2$
$50 \mu\text{m}$	$8,6 \text{ mJ}/\text{cm}^2$	$25,7 \text{ mJ}/\text{cm}^2$
$75 \mu\text{m}$	$6,4 \text{ mJ}/\text{cm}^2$	$19,3 \text{ mJ}/\text{cm}^2$
$100 \mu\text{m}$	$4,8 \text{ mJ}/\text{cm}^2$	$14,5 \text{ mJ}/\text{cm}^2$
$125 \mu\text{m}$	$3,6 \text{ mJ}/\text{cm}^2$	$10,9 \text{ mJ}/\text{cm}^2$
$150 \mu\text{m}$	$2,7 \text{ mJ}/\text{cm}^2$	$8,2 \text{ mJ}/\text{cm}^2$
$200 \mu\text{m}$	$1,5 \text{ mJ}/\text{cm}^2$	$4,6 \text{ mJ}/\text{cm}^2$

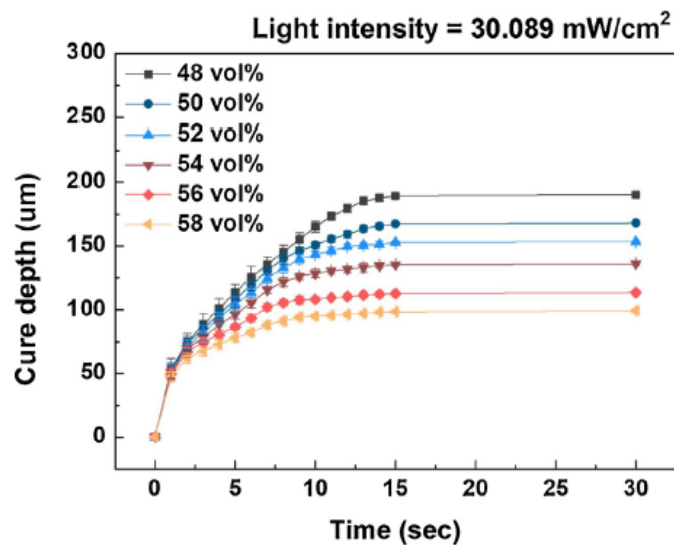
Toinen oleellinen havainto Gentry ja Halloran tutkimuksesta [73] on, että kriittinen energiamäärä ei muuttunut tilastollisesti merkittävästi keraamipitoisuuden kasvaessa (kuva 18). Tämä päti sekä leveyssuuntaan (E_w arvo noin $50 \text{ mJ}/\text{cm}^2$) että syvyyssuuntaan (E_d arvo noin $10 \text{ mJ}/\text{cm}^2$). Kriittistä energiaa mallintavan kaavan mukaan (kaava 2) kriittisen energian tulisi laskea lineaarisesti keraamipitoisuuden kasvaessa. Tuloksissa on havaittavissa heikko laskeva trendi, mutta kuten mainittua se ei ole tilastollisesti merkittävä.



Kuva 18. Gentry ja Halloran [73], kriittinen energiamäärä leveyssuuntaan (E_w) ja syvyyssuuntaan (E_d) alumiinioksidin tilavuusosuuden funktiona (Φ).

Jang et al. [75] tutkimus pyrki selvittämään keraamipitoisuuden (48 – 58 til-%) vaikutusta valotukseen ja lopputuotteiden lujuteen. Valolähteen ($\lambda = 375 - 425 \text{ nm}$) teho oli suhteellisen korkea $30 \text{ mW}/\text{cm}^2$, mistä syystä jo yhden sekunnin valotusaika riitti po-

lymerisoimaan n. 50 µm kerroksen kaikilla testatuilla lietteillä (kuva 19). Merkittävin polymerisaatioon liittyvä ero lietteiden välillä havaittiin kovettuneen aineksen kyvyssä vaimentaa valoa. Kuten edellä mainitusta Gentry ja Halloran tutkimuksesta nähdään, niin kriittinen energiamäärä pysyy suurin piirtein vakiona keraamiosuuden kasvaessa. Täten 99 µm kerros 58 til-% lietettä ja 190 µm kerros 48 til-% lietettä vaimentavat valoa suurin piirtein saman verran (kuva 19). Jang et al. mittasivat myös leviämisen kokoa valotetun alueen ulkopuolella, ja havaitsivat leviämisen kasvavan lineaarisesti zirkoniapitoisuuden suhteen. 48 til-% ja 58 til-% lietteillä leviämät olivat 28,6 % ja 36,9 % vastavasti (30 s valotus). Tämä eroaa jonkin verran Gentry ja Halloran tutkimuksesta, jossa alumiinioksidipitoisuuden kasvatus ei aiheuttanut merkittävää muutosta leveys-suuntaiseen vaimenemiseen. Ehkä syynä on zirkonian korkeampi taitekerroin. Monomeerin ja keraamin taitekertoimien suhde nousee lähes 1,5:teen zirkoniumoksidia käytettäessä (ZrO_2 $n_1 / n_2 = 1,47$, Al_2O_3 $n_1 / n_2 = 1,21$).



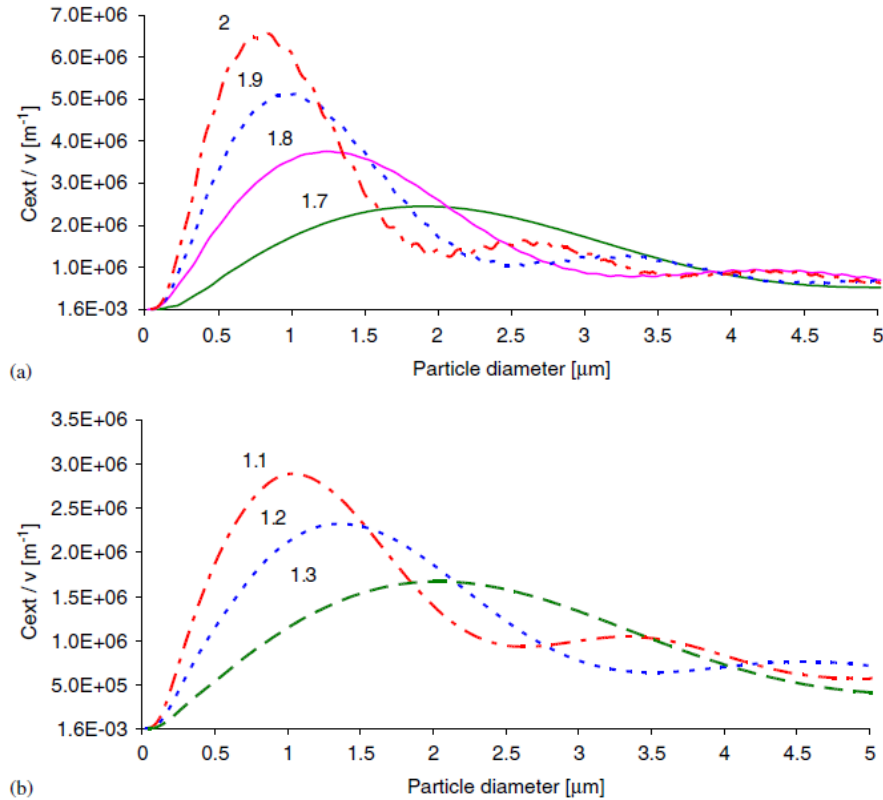
Kuva 19. Jang et al. [75] polymerisaatiosyvyys valotusajan funktiona. Keraamina kuutiollisen faasin zirkonia ($n = 2,15$).

Keraamiosuuden kasvattaminen Jang et al. tutkimuksessa vaikutti lopputuotteiden lujuuteen ratkaisevasti. Taivutuslujuus nousi lineaarisesti 94 MPa (48 til-%) lujuudesta 675 MPa (58 til-%) lujuuteen. 48 – 52 til-% lietteistä valmistetuissa kappaleissa esiintyi mikrohalkeamia, mikä saattaa osittain johtua nopeasta sidosaineiden poistosta (4 h). Toisinaan termiseen sideaineen poistoon käytetään jopa useita vuorokausia [76], ja siten on mielenkiintoista nähdä, että Jang et al. käyttivät neljän tunnin prosessia. Mikä sitten onkaan lämpökäsittelyn vaikutus, niin prosessi näytti toimivan ainakin korkeimman keraamipitoisuuden lietteistä valmistetuille kappaleille. Kaiken kaikkiaan mahdollisimman korkea keraamipitoisuus näyttäytyy ensiarvoisen tärkeänä kappaleen lujuuteen vaikuttavalta muuttujalta. Keraamipitoisuuden nostoa rajoittaa viskositeetin eksponentti-

aalinen kasvu (luku 4.3) [72]. Esimerkiksi tässä Jang et al. tutkimuksessa viskositeetit olivat n. 600, 2800 ja 9000 $mPa \cdot s$ keraamipitoisuuksille 48-, 54- ja 58 til-% vastaavasti, ja yritykset pykälän sakeamman 60 til-% lietteen tulostamiseksi epäonnistuivat.

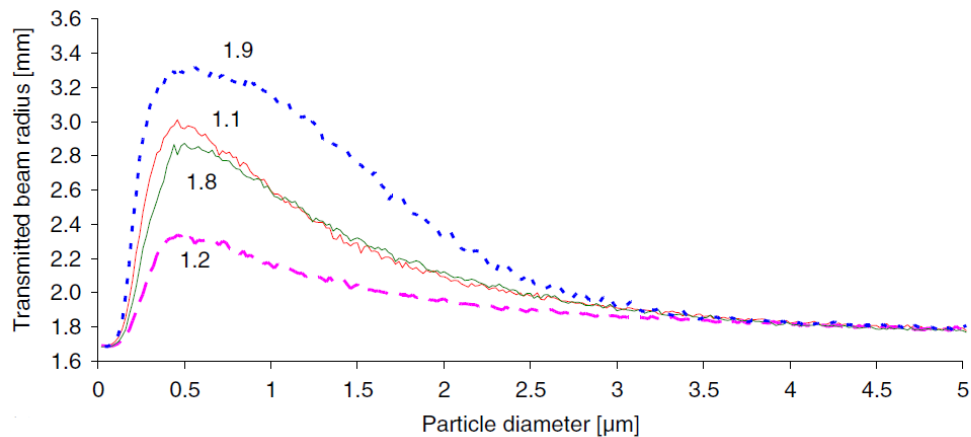
3.3 Sironnan teoreettinen mallinnus keraamilietteisissä

Ilie et al. [61] mallinsivat Mie-teorian ja Monte Carlo menetelmän yhdistelmällä valon ($\lambda = 808 \text{ nm}$) etenemistä sirottavia partikkeleita sisältävässä polymeerissa. Polymeerin taitekerroin oli 1,49 ja partikkeleiden konsentraatio 0,1 til-%. Simulaatiossa käytiin läpi hiukkaskokoväli 0,02 – 100 μm vaihdellen partikkelien taitekerrointa. Yleisenä sirontaan liittyvänä huomiona havaittiin, että hiukkaskoon ollessa alle $\lambda/10$ materiaali on optisesti lähes homogeeninen ja toisaalta hiukkaskoon kasvaessa 20λ -tasolle diffraktiomekanismi nousee dominoivaksi. Sirontamaksimin paikka elää riippuen partikkelien ja substraatin välisestä taitekertoimien suhteesta $\left(\frac{n_{\text{partikkeli}}}{n_{\text{väliaine}}}\right)$, ja mitä kauempana suhdeluku on 1:stä, sen pienemmällä partikkelikoolta sirontamaksimi sijaitsee (kuva 20). Esimerkiksi alumiinioksidin (1,8) ja zirkoniumoksidin taitekertoimilla (2,2) sirontamaksimit olisivat noin $1,4\lambda$ ja $0,7\lambda$ vastaavasti. Piikin amplitudi puolestaan kasvaa partikkelin taitekertoimen kasvaessa. Esimerkiksi partikkelin taitekertoimella 2,0 vaimenemisen huippuarvo on n. 75 % suurempi kuin taitekertoimella 1,8.



Kuva 20. Ilie et al. [61] Valon ($\lambda = 808 \text{ nm}$) vaimenemista kuvaava kerroin (C_{ext}/v) hiukkaskoon funktiona (0,1 til-%). Käyrien ohessa olevat luvut ovat hiukkasten taitekerroin simulaatiossa (1,1; 1,2; 1,3; 1,7; 1,8; 1,9 ja 2,0). Väliaineen taitekerroin on 1,49.

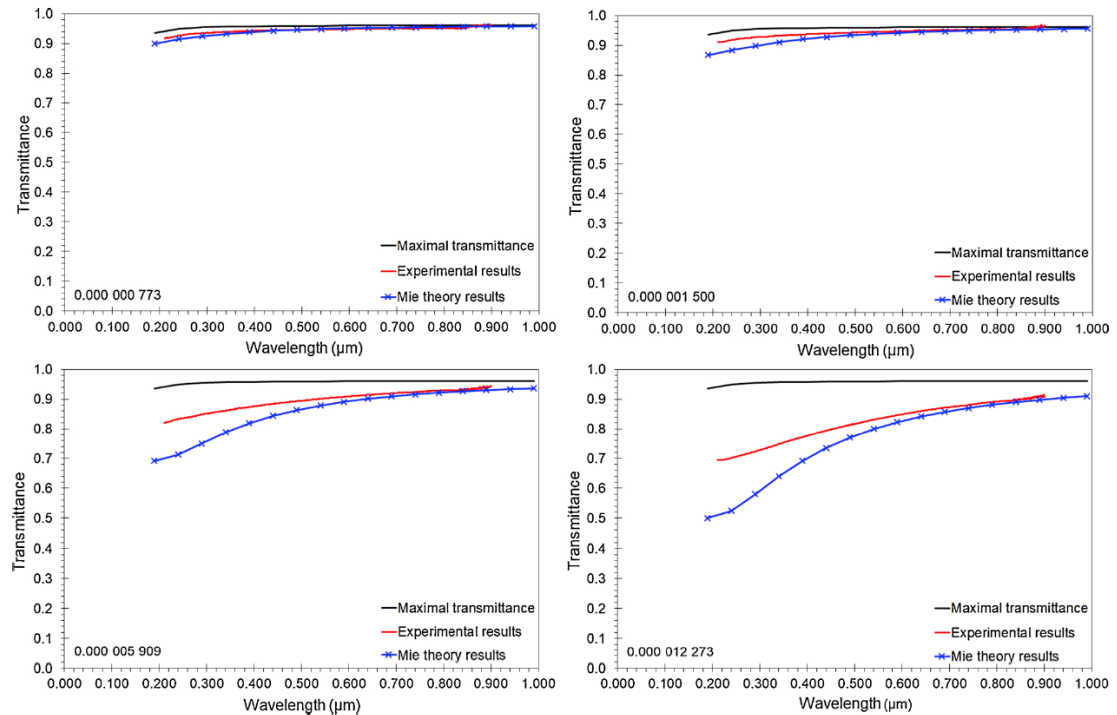
Valon leviäminen lietteessä alkuperäistä valotettua aluetta suuremmaksi, riippuu sirotavien partikkelien taitekertoimesta ja niiden koosta. Mitä korkeampi taitekerroin ja mitä lähempänä partikkelikoko on $0,5 \mu\text{m}$:iä, sitä enemmän säde leviää (kuva 21). Tämän työn kokeellisissa lietteissä jauheen keskimääräinen partikkelikoko oli 200 nm , monomeeriseoksen taitekerroin $n = 1,5$ ja alumiinioksidin $1,77$. Ilie et al. tutkimuksen pohjalta voisi arvioida vaimenemisen olevan suurimmillaan partikkelikoolla $1,6\lambda = 1,6 * 408 \text{ nm} = 653 \text{ nm}$. Tämä saattaa osaltaan selittää miksi tämän työn kokeelliset tulokset keskikokoisella jauheella ($d_{50} = 500 - 800 \text{ nm}$) eivät onnistuneet. Taitekertoimen $1,8$ ekstinktiokäyrän perusteella (kuva 20) 200 nm ($0,5\lambda$) partikkelikoolla vaimeneminen olisi luultavasti $n. 40 \%$ 653 nm partikkelikoon huippuarvosta. Merkittävänä eroavaisuutena on, että Ilie et al. mallinsivat $0,1 \text{ til-\%}$ pitoisuutta, mikä on kaukana 3D-tulostettavien lietteiden keraamipitoisuuksista. Kiintoainepitoisuuden kasvaessa partikkelien väliset etäisyydet pienenevät ja sitä kautta todennäköisyys toisistaan riippumattomiin sirontatapahtumiin pienenee, mikä hankaloittaa mallinnusta. [61]



Kuva 21. Ilie et al. [61] Mallinnus säteen ($\lambda = 808 \text{ nm}$, normaalijakautunut $\sigma_w = 1,0 \text{ mm}$, sensorilla $w_0 \approx 1,7$) leviämisestä partikkelikoon funktiona. Käyrien ohessa niitä vastaavat taitekertoimet: sininen (1,9), oranssi (1,1), vihreä (1,8) ja vaaleanpunainen (1,2). Väliaineen taitekerroin on 1,49.

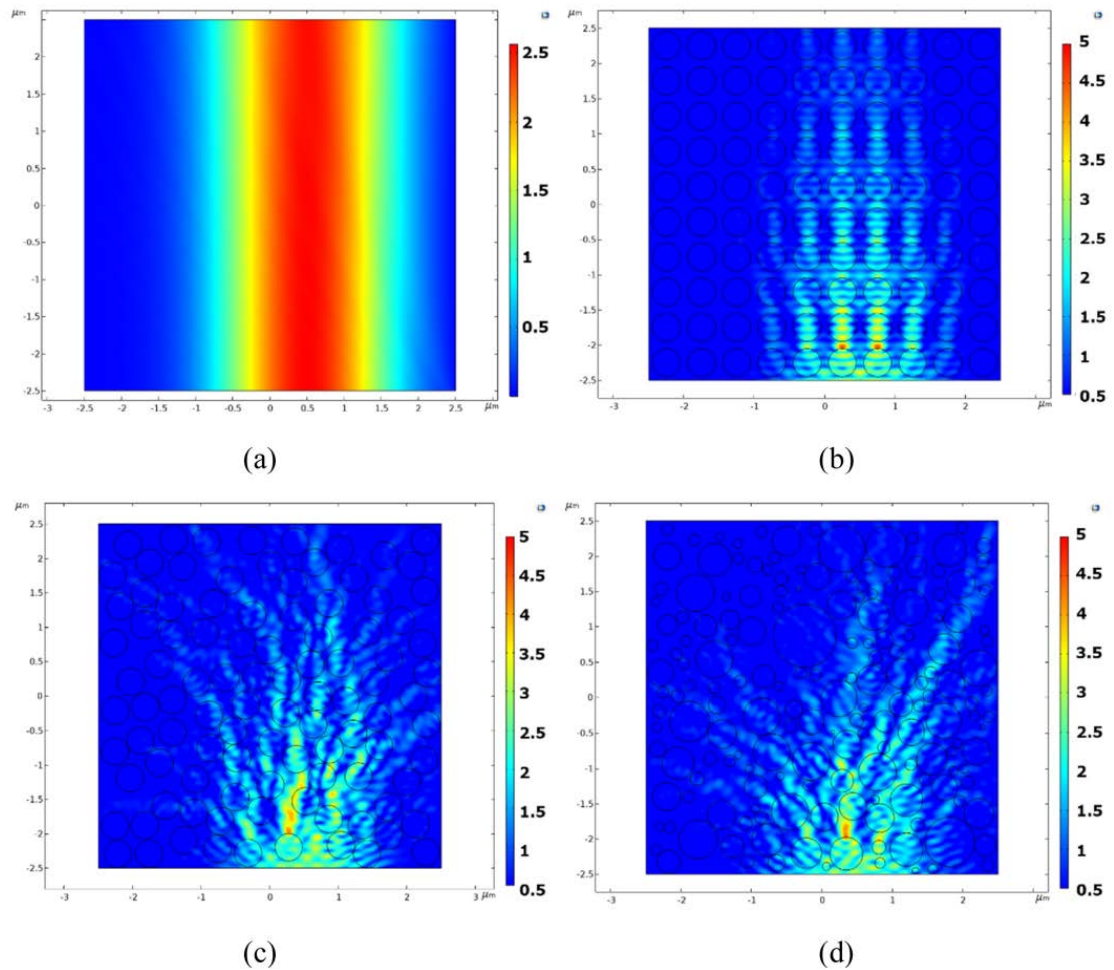
Numeerisen mallin tarkkuuden tutkimiseksi Ilie et al. kohdistivat 808 nm laserin 3 mm paksuisiin polymeerilevyihin, jonka sisällä oli halkaisijaltaan 5,5 μm piioksidipartikkeleita ($n_{800\text{nm}} = 1,43$). Partikkeleiden konsentraatio levyissä 1 ja 2 olivat 2,38- ja 4,75 til-% vastaavasti. Mitatut läpäisytehot olivat 78 % ja 65 %, siinä missä malli ennusti 83 % ja 67 % läpäisyä vastaavasti. Malli kykeni täten kohtuullisesti ennustamaan isojen piioksidipartikkeleiden vaikutuksen. Valitettavasti he eivät testanneet vaimenemista tämän työn kannalta relevantilla 0,1 – 1,0 μm kokoalueella, eivätkä suuremman taitekertoimen materiaaleilla. Mie-teorian mallien validoimiseen käytetään piioksidia, koska se on yksi harvoista materiaaleista, joka täyttää Mie-teorian lähtöolettamukset: optinen isotrooppisuus ja pallomainen rakenne [77].

Hříbalová ja Pabst [77] vertailivat Mie-mallin ja mittaustulosten välisiä eroja stereolitoğrafian kannalta relevantilla kokoalueella. He sekoittivat mahdollisimman samankokoisia piioksidipartikkeleita ($d_{50} = 1,03 \mu\text{m}$, $d_{90} - d_{10} = 0,05 \mu\text{m}$) veteen ja mittasivat vaimenemista 10 mm matkalla. Piioksidin tilavuusosuudet tutkimuksessa olivat 0,0000773 til-%; 0,0001500 til-%; 0,0005909 til-% ja 0,0012273 til-%. Tilavuudelliset osuudet olivat näin matalat, jotta voidaan tutkia valon reaalikäyttäytymistä mahdollisimman yksinkertaisessa ja Mie-teorian oletuksia vastaavassa käytännön tilanteessa (hiukkaset tasaisesti jakautuneet, sirontatapahtumat riippumattomia). Teoreettinen malli oli lähimpänä todellisuutta aallonpituuden ollessa lähellä hiukkaskokoa (n. 1,0 μm), mutta esimerkiksi 200 nm valolla ($\lambda = \frac{d_{50}}{5}$) Mie-teoria ennusti vaimenemisen olevan jopa 70 % havaittua suurempaa (kuva 22).



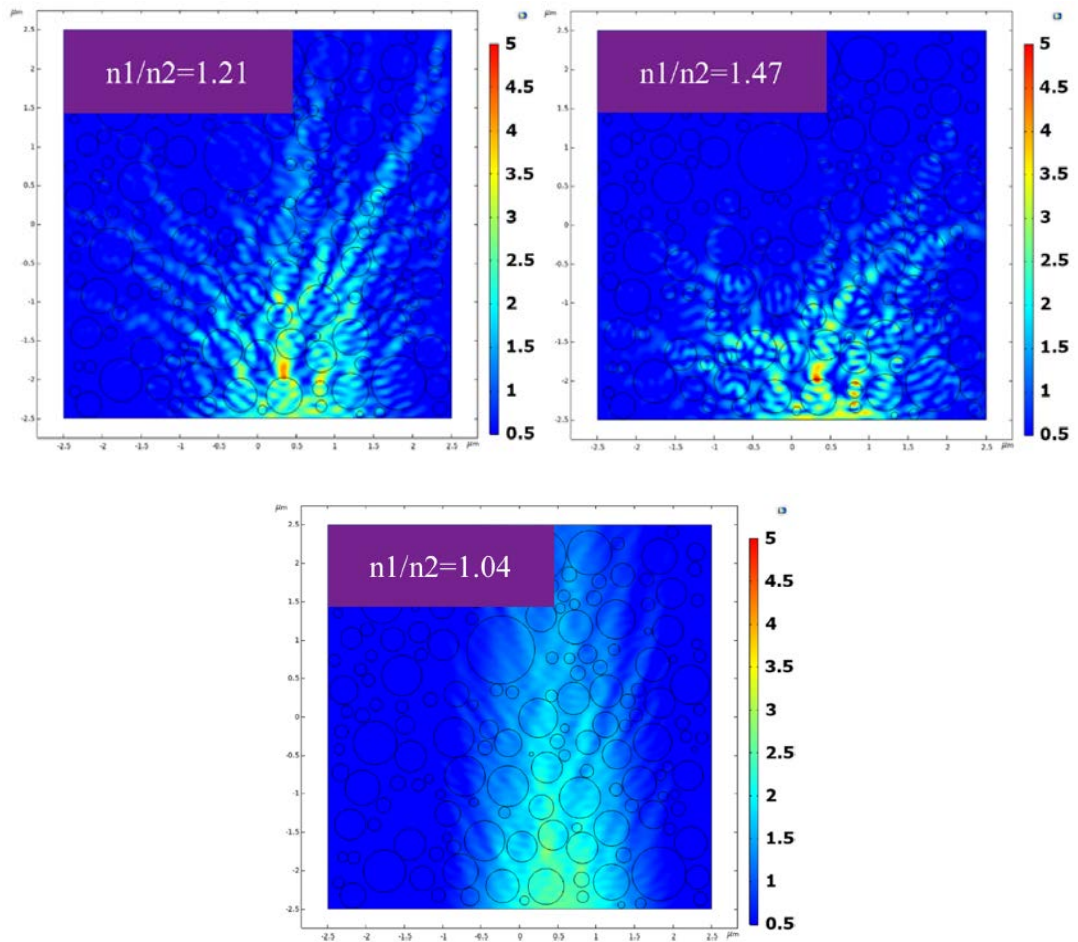
Kuva 22. Hřibalova ja Pabst [77], valon suhteellinen lapaisyteho aallonpituuden funktiona. Musta viiva kuvaa valon maksimaalista läpäisevyyttä, punainen viiva koetuloksia ja sininen viiva Mie-mallilla laskettuja arvoja. Piioksidin tilavuudellinen osuus näkyy kuvien vasemmassa alareunassa.

Yksinkertaisissa tapauksissa sirontamallit vastaavat siis kohtalaisesti todellisuuden mitaustuloksia. Korkean tilavuusosuuden keraamilietteita koskevaa mallinnusta, jossa tuloksia vertailtaisiin todellisuuteen ei löydy. Mallit ovat joko käytännön tuloksista johdettuja kaavoja (esim. [72, 73], [78 – 80]) tai yleisiä partikkeleiden ja aukkojen sirottavaan vaikutukseen liittyviä tutkimuksia (esim. [81 – 84]). Kirjallisuudesta löytyi kuitenkin yksi uunituore tutkimus, jossa tutkijat simuloivat keraamilietteita, joskin mallin vastaavuus kokeellisiin tuloksiin on hataralla pohjalla. Qian et al. [85] mallinsivat valon etenemistä keraamipartikkeleiden ja monomeerin seoksessa elementtimenetelmällä (finite element method). Innoittajana Westbeek et al. [86] tutkimus, joka demonstroi elementtimenetelmien soveltuvuutta valopolymerisaation mallinnukseen. Qian et al. asettivat väliaineen taitekertoimeksi 1,46 ja alumiinioksidille 1,77, jolloin väliaineen ja hiukkasten välinen taitekertoimien suhde on 1,21. Tama vastaa monelta osin taman työn kokeellisessa osassa käyttämämme lietteen koostumusta. Keraamin täyttöaste simulaatiossa oli 56 til-%. Kuvista nahdaan, kuinka valon sähkökenttä säteen keskikohdassa putoaa 5 μm matkalla murto-osaan ($\sim 2,5 \rightarrow \sim 1$) alkuperäisestä (kuvat 23b-d). Tama tarkoittaisi, että D_p arvo olisi selvästi alle kymmenen mikrometriä, mikä on paljon matalampi kuin mitä esimerkiksi tässä työssä tehdyt kokeet ja Zhang et al. [72] tutkimus osoittavat.



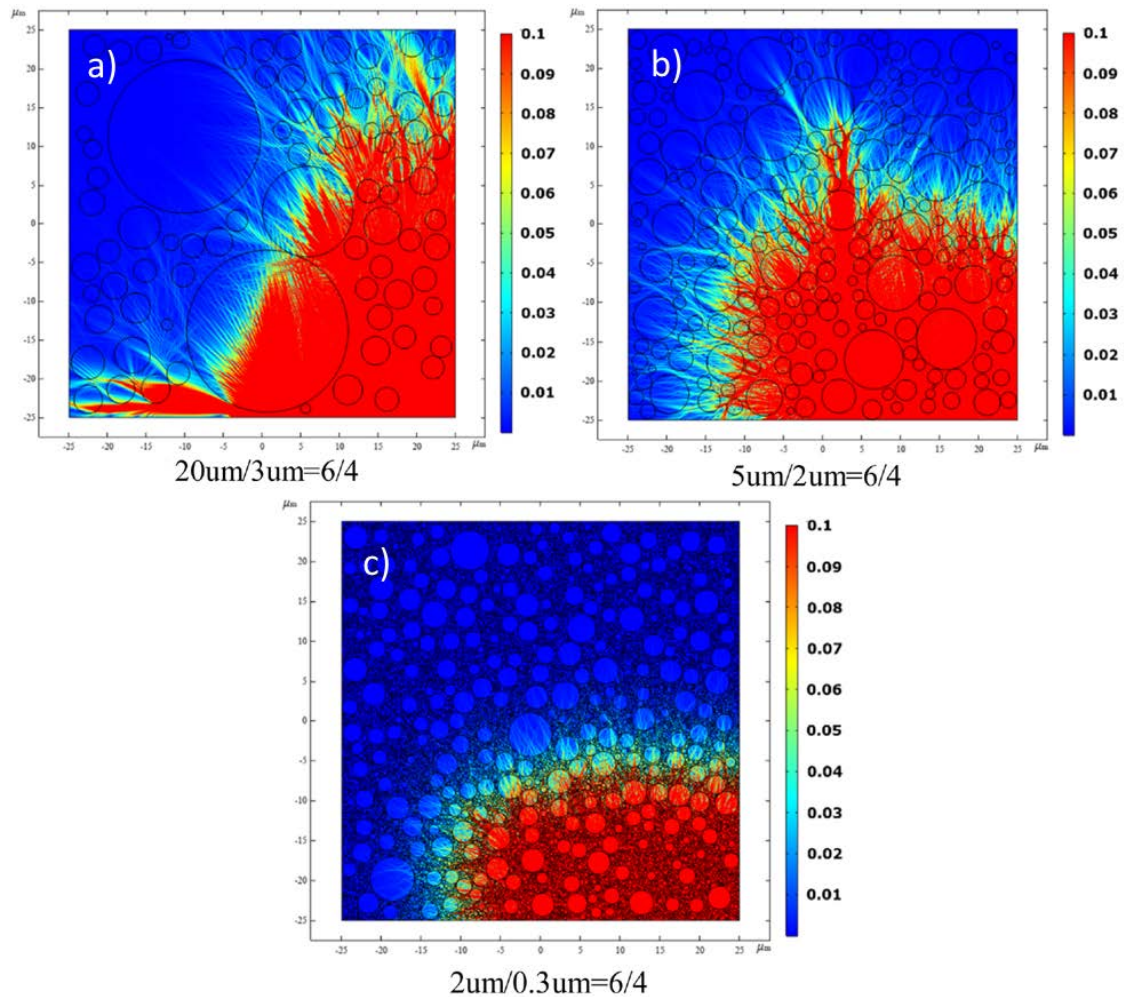
Kuva 23. Qian et al. [85] mallinnus valon ($\lambda = 405 \text{ nm}$, $\sigma = 1,0 \text{ }\mu\text{m}$, keskipiste $x = 0,5 \text{ }\mu\text{m}$) etenemisestä lietteessä. (a) Pelkkä polymeeri, (b) partikkelit tasaisen yhtenäisesti järjestäytyneenä, (c) partikkelit sattumanvaraisesti järjestäytyneenä, (d) eri kokoiset partikkelit sattumanvaraisesti järjestäytyneenä. Partikkeliin keskimääräinen halkaisija $d_{50} = 400 \text{ nm}$ ja osuus 56 tilavuus-%. Värikartta kuvaa sähkökentän voimakkuutta paikan suhteen.

Mikäli alumiinioksidin sijasta käytettäisiin kuutiollista zirkoniasia, niin valon läpäisevyys heikkenee huomattavasti johtuen zirkonian korkeammasta taitekertoimesta [65]. Tämä näkyy visuaalisesti Qian et al. mallinnuksessa (kuva 24). Vasemmalla alumiinioksidin taitekerrointa vastaava tilanne, missä valo vaimenee huomattavasti vähemmän kuin zirconiapartikkeleilla (oikea). Alimmaisessa kuvassa nähdään hypoteettinen tilanne, jossa partikkelien taitekerroin eroaa vain hieman väliaineen taitekertoimesta. Valo leviää vähemmän ja etenee pidemmälle.



Kuva 24. Qian et al. [85] valon ($\lambda = 405 \text{ nm}$) eteneminen hypoteettisessa keraamilietteessä. Vasemmalla ylhäällä alumiinioksidi ($n_1 = 1,77$) ja oikealla ylhäällä kuutiollinen zirkonia ($n_1 = 2,15$), ja alhaalla vertailukohtana matalan taitekertoimen aine ($n_1 = 1,52$). Väliaineen taitekerroin on $n_2 = 1,46$. Värikartta kuvaa sähkökentän voimakkuutta paikan suhteen.

Qian et al. myös mallinsivat valon ($\lambda = 405 \text{ nm}$) etenemistä vaihtelevilla partikkelikokojakaumilla. Ensimmäisessä kuvassa (kuva 25a) karkeat partikkelit (SiO_2) ovat isoja ($20 \mu\text{m} = 49,4 * \lambda$) ja valon taittuminen partikkeleiden reunoista on isossa roolissa. Partikkelien pienentyessä ja kokojakauman kaventuessa valaistun alueen rajapinta muodostuu selvärajaisemmaksi (kuva 25b – c). Tällöin valo leviää enemmän, mutta ei etene yhtä pitkälle. Tämä vastaa tämän työn kokeellisia havaintoja, missä suurehkon partikkelikoon ($d_{50} = 3,1 \mu\text{m}$) liete kovettui huomattavasti nopeammin kuin hienon partikkelikoon ($d_{50} = 0,20 \mu\text{m}$) liete.



Kuva 25. Qian et al. [85] mallinnus valon etenemisestä vaihtelevan karkeuden keraamilietteissä (piiksidit). Ylhäällä vasemmalla $20\ \mu\text{m} / 3\ \mu\text{m}$ partikkeliseos, ylhäällä oikealla $5\ \mu\text{m} / 2\ \mu\text{m}$ ja alhaalla $2\ \mu\text{m} / 0,3\ \mu\text{m}$. Kaikissa seossuhteena on 60 til-% karkeampia- ja 40 til-% hienompia partikkeleita. Keraamin kokonaisosuus lietteestä 56 til-%. Valokaistan sisääntulo välillä $0 - 25\ \mu\text{m}$ ja tarkasteluvälin pituus $50\ \mu\text{m}$. Värkartta kuvaa sähkökentän voimakkuutta paikan suhteen.

Tutkimuksen lopussa Qian et al. esittelevät piiksidistä (partikkeliseos 60 / 40 %; $10\ \mu\text{m} / 2,5\ \mu\text{m}$) tulostettuja kappaleita ja vahvistavat simulaatioiden perusteella tehtyjä kvalitatiivisia havaintoja. He esimerkiksi toteavat tulostusreunan karkearajaisuuden vastaavan mallin ennustuksia. Tarkempaan kvantitatiiviseen analyysiin, missä ennustettaisiin esimerkiksi valotusajan raja-arvoa tietyn kriittisen energian saavuttamiseksi, ei ryhdytä. Mallinnuksesta esitettyjen kuvien perusteella voi todeta, että mallinnus luultavasti liioittelee vaimenemista. Kuten sanottua Qian et al. mallin ennustama vaimeneminen on paljon suurempaa kuin esim. Zhang et al. [72] tutkimuksessa ja jää vielä enemmän Gentry ja Halloran [73] lietteen D_p arvoista ($\sim 90\ \mu\text{m}$).

Kaiken kaikkiaan teoreettisten mallien ennustukset ovat tällä hetkellä liian kaukana todellisuudesta, jotta niistä olisi hyötyä keraamilietteiden kehityksessä. Kokeet homogee-

nisilla ja isotrooppisilla piioksidipartikkeleilla kuitenkin osoittavat, että Mie-teoria antaa päteviä ennustuksia partikkelikoon ollessa samaa luokkaa aallonpituuden kanssa. Joh-tuen aihealueen uutuudesta, malleja ei luultavasti ole ehditty vielä soveltaa keraamiliet-teisiin. Aika näyttää minkälainen rooli teoreettisilla malleilla tulee olemaan keraamiliet-teiden ja valon välisen vuorovaikutusta koskevan ymmärryksen kehittämisessä.

4. VALMISTUSPROSESSIT

4.1 Yleisiä periaatteita

Monoliittisen keraamikappaleen valmistuksessa käydään tyypillisesti läpi seuraavanlaiset vaiheet: (1) keraamijauheen synteesi tai muokkaus prosessiin sopivaksi, (2) jauheen lisääineistaminen kuivana tai liuottimeessa (3) jauheen prosessointi muotoonsa, esimerkiksi 3D-tulostamalla (4) aihion kuivattaminen ja sidosaineen poisto, (5) sintraus ja (6) työstö mittatarkaksi tai sopivaan pinnanlaatuun. Valmistuksen kahdessa ensimmäisessä vaiheessa tekninen keraami joko syntetisoidaan kemiallisesti tai se erotetaan mineraalista. Saadun keraamijauheen koostumus muokataan esimerkiksi jauhamalla ja seulomalla se muotoilumenetelmän kannalta sopivaan kokojakaumaan. Jauhetta saatetaan mm. jauhaa lisää, sekoittaa liuottimeen ja siihen lisätään kaikki valitun muodonantomenetelmän tarvitsemat lisäaineet, kuten paakkuuntumisenesto- eli dispergointiaineet ja muut pintakäsittelyaineet. Kolmannessa vaiheessa jauhe valmistetaan haluttuun muotoon valitulla muodonantomenetelmällä. Tiivis ja tasainen partikkelien pakkautuminen on edellytys lujalle kappaleelle [87]. Neljännessä vaiheessa jauhepartikkelien pakkaamisen ja muodonannon yhteydessä käytetyt lisäaineet, liuottimet ja sidosaineet poistetaan. Lopuksi huokoinen aihio sintrataan korkeassa lämpötilassa, jolloin se saavuttaa lopullisen tiheydensä ja ominaisuutensa. Sintrauksen tai osittaisen sintrauksen jälkeen kappale voidaan vielä työstää mittatarkasti muotoonsa esim. timanttityökaluilla, ja pintaa saatetaan vielä muokata esim. kiillottamalla tai etsaamalla se haluttuun karkeuteen. [88]

Koska suurten keraamisten yksittäiskiteiden tuottaminen on suhteellisen kallista ja hidasta, niin keraamit useimmiten valmistetaan monikiteisiksi jauheprosessilla. Lähtöjauheen mikrorakenne koostuu alkuun vaihtelevan kokoisista ja muotoisista agglomeraateista, jotka koostuvat pienempien yksittäiskiteiden kokoelmista. Mikäli jauhetta käytetään sellaisenaan, niin aine pakkautuu erikokoisten agglomeraattien takia epätasaisesti, mistä seurauksena voi olla vääntymiä, huokoisuutta tai jopa halkeamia. Fysikaalisella tasolla epätasainen agglomeroituminen pohjautuu erilaisiin tarttumisen mekanismeihin, kuten (1) Van der Waals (VdW) voimiin, (2) veden vetysidoksiin, (3) kapillaarivoimiin, (4) ympäristöstä tarttuviin epäpuhtauksiin ja (5) mikrotason esintraantumiseen. Nämä voidaan VdW-voimia lukuun ottamatta eliminoida asianmukaisella prosessiteknikalla. Valitettavasti VdW-voimat riittävät yksistään katalysoimaan agglomeraatiota ja

niinpä on käytettävä paakkuuntumisenesto- eli dispersioagenttia. Tämä mahdollistaa suuremman kiintoainepitoisuuden käytön lietteissä, ilman että viskositeetti nousee käytetyn prosessin suhteen liian korkeaksi. Tyypillinen liuottimen kanssa käytettävä dispersioagentti vuoraa partikkelit polymeerilla (esim. happaman ympäristön polyethyleenimine (PEI) [89] tai veteen liuotettu akryylipolymeerin ammoniumsuola [90]). Vaihtoehtoja dispersioagenteiksi on lukemattomia. Zürcher ja Graule [91] vertailevat tutkimuksessaan kahtatoista eri vaihtoehtoa (monenlaisia amiineja, karboksyylihappoja ja alkoholeja). Tyypillinen dispersioagenttien konsentraatio liikkuu 0,1 massa-% ja 2,0 m-% välillä. Esimerkiksi PEI:tä käytettäessä optimaalinen 3Y-TZP tiheys saavutetaan n. 0,5 m-% pitoisuudella [92]. [88]

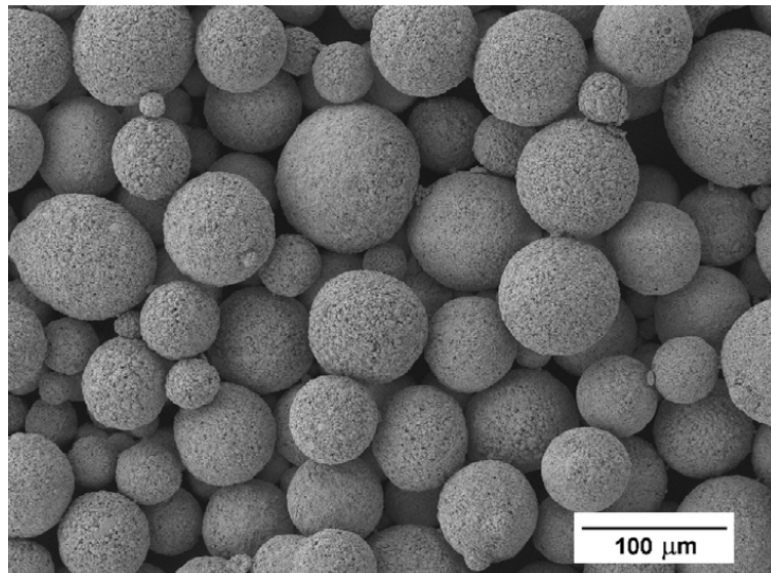
Dispersioagenttien käytön lisäksi jauhe täytyy jauhatta alhaisen viskositeetin saavuttamiseksi, sillä polymeeri vähentää partikkeleiden agglomeroitumista, mutta ei hajota jo olemassa olevia agglomeraatteja. Jauhantalaitteita voidaan käyttää mm. seuraaviin prosessivaiheisiin: (1) partikkelien koon pienennys, (2) agglomeraattien hajottaminen, (3) partikkelien pinnoitus lisäaineilla, (4) kaksifaasisen jauheiden sekoitus, (5) jauheen ja sitoja-aineen sekoitus ja (6) partikkelien sekoittaminen/stabilointi liuottimeen. Jauhantalaite on tyypillisesti pyörivä astia, jonka sisällä on jauhavia keraamikappaleita (esim. palloja tai lieriöitä). Vaihtoehtoisesti voidaan käyttää staattista astiaa, jonka sisällä on sekoituskäsi eli ns. atriittori. Molemmissa tapauksissa mekanismina on hiontakappaleiden, seinämien ja partikkelien väliset törmäykset. [88]

Jauhantalaitteiden varjopuolena on, että ne saattavat sekoittaa jauheeseen merkittäviä määriä epäpuhtauksia. Epäpuhtauksia syntyy esimerkiksi kuulien ja astioiden kulumisesta, ja erityisesti jos samaa myllyä käytetään useiden erilaisten keraamijauheiden tai materiaalien käsittelemiseen. Puhtausvaatimus korostuu, mikäli tuotetta käytetään suorassa kuduskontaktissa (esim. implantit) [93].

Kun jauheelle on tehty tarvittavat toimenpiteet, aine muotoillaan aihioiksi (ns. vihreän tilan kappaleet). Pääasiallisena tavoitteena on homogeeninen rakenne, jossa virhe koko on mahdollisimman pieni. Lisäksi kappaleen sopivalla koolla tähdätään jyrkimistarpeen minimointiin. Muotoilun pääasialliset kategoriat ovat (1) kuivamuotoilu, (2) kostea muotoilu (3) plastinen muotoilu sekä (4) tulostamalla toteutettu muotoilu. Kuivissa muotoilumenetelmissä jauhe puristetaan muotoonsa. Yksinkertaisimmillaan aine puristetaan yksiakselisella männällä (uniaxial pressing). Tämä soveltuu erityisesti ohuiden kappaleiden muotoiluun. Paksummilla kappaleilla partikkelien tiheys jää epätasaiseksi, ja sintrausvaiheessa matalamman tiheyden alueet kutistuvat korkean tiheyden alueita enemmän. Tuloksena rakenteellisia virheitä, taipumista ja halkeamia. Astetta monimutkaisempi metodi on puristaa ainetta hydrostaattisesti kaikista suunnista (isostatic pres-

sing). Jauhe puristuu joustavan kumi- tai muovimuotin sisällä. Koska veden sisässä tapahtuvaa prosessia on suhteellisen vaikea automatisoida, on kehitetty myös kuivan ympäristön menetelmiä. Näissä muotin ja paine-elementtien koko on tarkkaan suunniteltu tietyille mittasuhteille. [88]

Kuivapainomenetelmien yleisenä haasteena on kuivien partikkelien heikko liikkuvuus. Jotta partikkelit täyttäsivät muotin tasaisesti, niistä muodostetaan spray kuivaamalla isompia 20 – 250 µm palloja (kuva 26). Pakkautuessa pallot muovautuvat täyttämään niiden väliset tyhjiöt. Spray kuivaaminen on ohjattua agglomerointia, jossa agglomeraattien kokojakauma on sopivan kapea, mikä parantaa jauheen virtaavuutta verrattuna sekalaisen kokojakauman raakajauheisiin. Orgaaniset lisäaineet (3 – 5 massa-%) varmistavat, että pallot ovat riittävän plastisia homogeenisen rakenteen muodostamiseksi. [88]



Kuva 26. Elektronimikroskooppikuva spray-kuivatusta ZrO_2 -jauheesta [88].

Kosteissa muotoilumenetelmissä keraamijauhe sekoitetaan liuottimeen. Liuoksesta keraamipartikkelit voidaan pakata tiiviisti joko huokoiselle pinnalle (slip casting) tai valaa muottiin (gel casting). Slip casting menetelmässä liuos kaadetaan huokoiseen astiaan, jonka reunoille jauhepartikkelit imeytyvät kapillari-imun seurauksena tiiviiksi kerrokseksi. Ylimääräinen neste kaadetaan astiasta pois, ja jäljelle jäänyt reunoja päällystävä aine kuivataan ja otetaan talteen. Muottivalussa aineen ympärille muodostetaan geeli, joka säilyttää muotilla määritellyn muodon kuivaamisen aikana. Optimaalisessa liuoksessa korkea keraamikonsentraatio yhdistyy riittävän matalaan viskositeettiin. Matala viskositeetti mahdollistaa aineen tasaisen pakkautumisen. [88]

Plastisissa menetelmissä keraami-lisäaine-seosta muotoillaan sideaineen plastisen muodonmuutoksen alueella. Kahtena päähaarana injektio muotin käyttö (ruiskuvalu) tai aineen pursottaminen (ekstruusio). Ruiskuvalussa keraamijauhe sekoitetaan termoplastiseen sitoja-aineeseen sekä muihin lisäaineisiin, joilla optimoidaan seoksen plastisia ominaisuuksia. Tämä plastinen aines jaetaan erillisiksi jyviksi, jotta ne sopivat injektio koneen raaka-aineeksi. Kone lämmittää aineksen ja se painetaan muottiin. Jäähdyntynyt kappale poimitaan muotista ja siirretään jatkokäsittelyyn. Ruiskuvalu soveltuu parhaiten pienten ja monimutkaisten keraamiosien massatuotantoon. Tuotantovolyymien tulee olla korkea johtuen koneiden ja muottien korkeasta yksikköhinnasta. Toinen rajoittava tekijä on sidosaineen poiston hankaloituminen kappaleen paksuuden kasvaessa. Trunec et al. [94] tutkimus esittää seinämävahvuuden käytännölliseksi maksimiarvoksi 10mm. Esimerkiksi He et al. [95] valmistavat tutkimuksessaan mitoiltaan 50 mm x 10 mm x 6 mm suorakulmaisia särmiöitä. Heidän käyttämästä injektio massasta noin 45 tilavuus-% oli zirkoniumoksidia ja loput lisäaineita. [88]

Pursotusmenetelmissä keraami puristetaan suuttimesta, jonka mittasuhteet määrittelevät lopputuotteen poikkileikkauksen. Vihreän tilan kappaleen pituus määräytyy jatkuvassa pursotuksessa aihion katkaisuvälistä. Ruiskuvalun tapaan sidosaineiden konsentraatio on suuri, sillä pursotetun massan tulee olla tarpeeksi jäykkää säilyttääkseen muotonsa. Lisäaineiden poisto on ruiskuvalun tapaan merkittävin valmistusmenetelmän käyttökohteita rajoittava tekijä. [88]

Tulostustekniikoissa vihreä kappale muodostetaan tulostamalla se kerros kerrokselta ilman muotti- tai leimasinvälineitä. Kappaleen malli rakennetaan tietokoneohjelmalla, ja leikataan jokaista kerrosta vastaavaksi tulostusinformaatioksi. Menetelmää käsitellään syvällisemmin luvussa 4.3.

Kun vihreän tilan kappale on muodostettu, siitä poistetaan liuottimet, sitoja-aineet, dispersioagentit ja muut lisäaineet. Ennen kuivattamista kappaleesta saatetaan poistaa matalan kiehumispisteen liuottimia pitämällä kappaletta toisessa liuotimessa. Kun tämä on tehty, kappaleesta poistetaan loput liuottimet maltillisella lämmittämällä ja kaasun kierrättämällä. Kuivattamisen ensimmäisessä vaiheessa kuivumistahti on vakio. Kapillaarivoimat kuljettavat nestettä kappaleen pinnalle sitä mukaa kuin sitä haihtuu. Liuottimen poistuessa kappaleen partikkelit pääsevät lähikontaktiin ja rakenne jäykistyy. Saavutetaan kriittinen nestepitoisuus, jossa haihtuminen kasvattaa nesteen suhteellista osuutta kappaleen sisäosissa, ja haihtuminen hidastuu. Isot huokoiset tyhjentyvät ensimmäiseksi. Pienemmät taskut pysyvät korkeamman kapillaarijännityksen myötä saturoituneena, koska ne imevät nestettä suuremmista huokoisista. Kuivumisen viimeisessä vaiheessa neste on kappaleessa erillisinä taskuina, ja kulkeutuminen pin-

nalle katkeaa. Haihtuminen tapahtuu kappaleen sisällä, josta se kulkeutuu kaasuna ensin pinnalle ja lopulta pois kappaleesta. Yleisenä riskinä on liian nopean kuivumisen aiheuttama rakenteellinen kuormitus. Rakenteen tilavuus pienenee kuivuessa, ja täten jos vierekkäisten alueiden väliset kosteuserot ovat suuret, kappale saattaa vääntyä tai haljeta. Riski on suurempi tiheissä rakenteissa, johtuen kapillaarivoimien heikentyneestä kyvystä kuljettaa kosteutta. [88]

Kuivatuksen jälkeen kappaleesta poistetaan sidosaineet. Tämä on kriittinen vaihe erityisesti plastisissa menetelmissä, joissa sidosaine täyttää kaikki rakenteen huokoiset. Yleisin menetelmä sidosaineen poistoon on terminen käsittely. Riippuen lisäaineiden koostumuksesta terminen poisto tapahtuu kolmella eri mekanismilla: (1) haihtuminen, (2) terminen hajoaminen ja (3) hapettumisen aiheuttama hajoaminen. Alhaisen molekyyli­massan aineet poistuvat yleensä suoraan kaasuna. Korkeamman molekyyli­massan polymeerit hajoavat ensin termisesti osiin ja haihtuvat sitten kaasuna. Sama pätee hapen vaikutuksesta hajoaviin yhdisteisiin. Yhdisteiden kulkeutuminen rakenteen pinnalle on hidas prosessi ja täten käytettävä lämpötila on yleensä selvästi yhdisteiden kiehumispisteen alapuolella. Täten vältetään kuplien ja muiden rakenteellisten virheiden syntyminen. Pyrkimyksenä on minimoida prosessiin kuluva aika vaarantamatta rakenteellista eheyttä. [88]

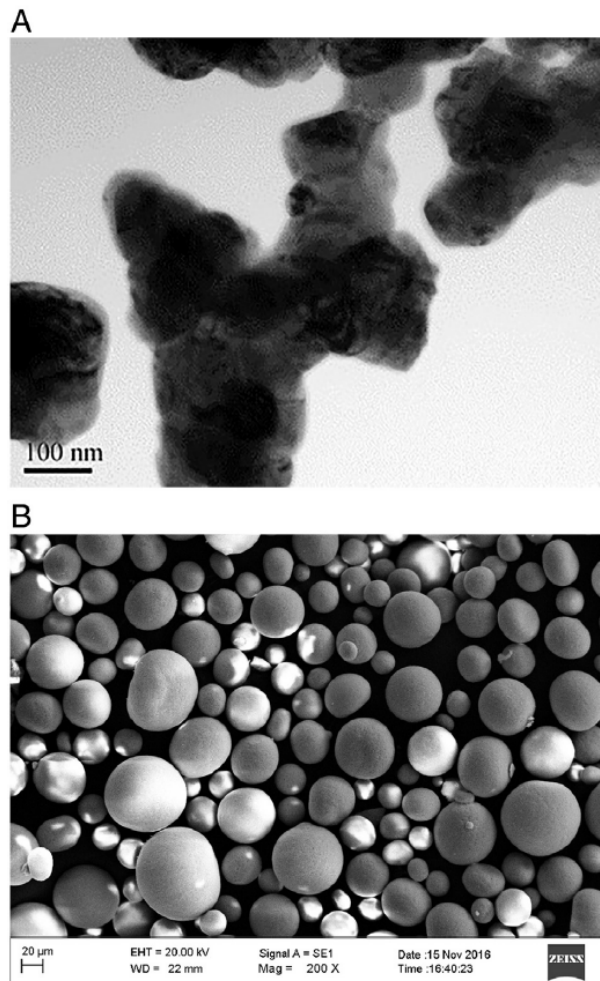
Lopuksi kappale sintrataan. Sintrauksen yleisenä ideana on sulauttaa erilliset aine­partikkelit yhteen, ja luoda niiden välille vahva kemiallinen sidos diffuusiomekanis­mien avulla sulamislämpötilaa matalammassa lämpötilassa. Lämpökäsittely siirtää systeemin pinnan energian irreversiibelisti matalammalle energiatasolle eli sintrauksen aikana yhteen pakatun jauheen pinta-ala pienenee. Seurauksena jyvien väliset huokoiset pienenevät, tiheys lähestyy aineen teoreettista tiheyttä ja lujuusominaisuudet parantuvat. Sintraus jaotellaan tavanomaisesti paineettomaan- ja paineavustettuun sintraukseen. Paineavusteiset metodit ovat kalliimpia, mutta niillä on mahdollista saavuttaa etuja aineen lujuudessa ja läpikuultavuudessa. Normaalisissa sintrauksissa kappale asetetaan uuniin tai joissain tapauksissa mikroaaltouuniin, jossa se lämmitetään esim. 1400 °C lämpötilaan (tyypillinen lämmitysnopeus normaalissa uunissa on ~10 °C / min). Zirkoniumoksidin tapauksessa tyypillinen sintrausaika, eli pitoaika maksimilämpötilassa, on joitakin tunteja, mutta myös nopeampia sintrausaikoja on kokeiltu. Riippuen lisäai­nesekeituksesta sekä sintrattavasta aineesta, nopea sintraus saattaa parantaa tai heikentää kappaleen ominaisuuksia [56]. Jotkin yhdistelmät hyötyvät hitaasta kaksivaiheisesta sintrausprosessista. Tyypillisessä kaksivaiheisessa menettelyssä uunin lämpötilaa nostetaan, kunnes näytteen tiheys on n. 75 - 92 % sen teoreettisesta tiheydestä (tämä lämpötila esim. ~1300 °C). Seuraavaksi lämpötila lasketaan vuorokauden ajaksi

matalampaan 1000 °C lämpötilaan, jossa kappale saavuttaa lopullisen tiheyden [96]. Lämmitys- ja jäädytysprosesseja optimoimalla voidaan kaiken kaikkiaan saavuttaa merkittäviä rakenteellisia etuja [97].

Mahdolliset paineavusteiset menetit käyttävät yleensä joko isostaattista (50 - 200 MPa argon) tai yksiakselisella männällä tuotettua painetta. Käytännössä ahiot esisintrataan esim. 100 MPa vahvuuteen, jotta jyrshintä olisi taloudellisempaa. Kappaleiden lopulliset lujuudet vaihtelevat riippuen prosessin yksityiskohdista. Furuya et al. [98] esittelevät hot isostatic pressing (HIP) menetelmällä tuotettuja kiekkoja, joiden lujuudet olivat hi-ontamenetelmästä riippuen 1500-1900 MPa, ja osoittavat hyvää korkean lämpötilan kestävyyttä. Roulet et al. [99] puolestaan vertaavat heidän slip casting- menetelmän paremmuutta verrattuna state-of-the-art HIP-menetelmiin. Heidän tutkimuksessaan HIP-verrokki osoittivat noin 1200 MPa lujuutta, kun taas paineettomalla slip casting- menetelmällä päästiin 1700 MPa lujuuteen. Suurin mikrotason ero oli, että slip casting- kappaleiden kiteet olivat pienempiä ja lisäksi kiteiden kokohajonta oli pienempi. Paineavusteiset menetit eivät siis yksiselitteisesti tuota parempia keraameja. Se on kuitenkin vakiintunut menetelmä, jolla saadaan hyvälaatuista keraamia kohtuulliseen hintaan [88]. On huomionarvoista, että Roulet et al. tutkimuksessa ei raportoida kuivumisaajoista tai muista tuotannon tehokkuuteen vaikuttavista tekijöistä. Täten menetelmien paremmuudesta ei tämän perusteella voida tehdä yksi-yhteen vertailua.

4.2 Tuotantoketjut käytännössä

Tässä luvussa käyn läpi muutamia valmistusprosesseja tuotantovaiheiden demonstroimiseksi. He et al. [95] valmistivat keraamikappaleet ruiskuvalumenetelmällä. Alkuun zirkoniajauhe asetettiin veteen (67 m-% keraamipitoisuus), jotta dispersioagentit (polypropyleeni akryylihapo 1,2 m-% ja polyvinyylialkoholi 0,8 m-%) saadaan tarttumaan tasaisesti partikkelien pinnoille. Seuraavaksi seos kuivattiin spray kuivaamalla, mistä tuloksena kokoluokaltaan 10 – 60 µm jyviä (kuva 27). Nämä jyvät sekoitettiin sidosaineseokseen (parafiinivaha, korkean tiheyden polyetyleni, polypropyleeni ja steariinihapo) lopullisen injektiomassan tuottamiseksi (ZrO_2 45 tilavuus-%).



Kuva 27. (A) He et al. zirkoniumoksidijauheen yksittäiskiteitä ennen kuivausta läpivalaisuelektronimikroskoopilla kuvattuna, ja (B) hallitusti agglomeroitu jauhe partikkelikuivauksen jälkeen pyyhkäiselektronimikroskoopilla kuvattuna [95].

Raaka-aine lämmitettiin injektio-koneessa 155 celsiusasteeseen, minkä jälkeen se puristettiin 100 MPa paineella 30 °C muottiin. Injektiovaiheen ja muotissa pidon ajat olivat 5- ja 10 sekuntia vastaavasti. Lisäaineiden poisto toteutettiin kahdessa vaiheessa. Alkuun kappaleita pidettiin 4 tuntia trikloroetyleenissä liuottimien poistamiseksi, minkä jälkeen sitoja-aineet häivytettiin vähitellen termisellä käsittelyllä. Lopuksi aihiot sintrattiin 1475 °C lämpötilassa. Sintrauksessa kappaleen tilavuus pieneni 21 %, mikä on tyypillinen lukema ruiskuvalussa. Lopputuotteet osoittivat kohtuullista taivutuslujuutta (~800 MPa), mutta elektronimikroskopia paljasti merkittävää vaihtelua kappaleiden pintojen eheydessä. Prosessi ei siis ollut tasalaatuinen.

Zhang et al. [54] tuottivat Y-TZP keraamin alkutekijöistään sekoittamalla ZrO_2 -jauheen ja typpihapossa käsitellyn yttriumoksidin (yttriumtrinitraatti - $Y(NO_3)_3$) keskenään. Sekoittaminen toteutettiin kuulamylyssä keraamisilla hiontapalloilla (aika 24 h, lisäaineenä etanoli). Saatu seos kalsinoitiin pitämällä sitä puoli tuntia 800 °C uunissa. Tämän jäl-

keen tehtiin vielä toinen vastaava sekoitusyksi, mutta pidemmällä sekoitusajalla (48 h). Lopuksi aihiot muotoiltiin käyttäen isostaattista puristinta (300 MPa), ja sintrattiin paineettomasti 1450 – 1550 °C lämpötilassa (2 h). Koska ainoa lisäaine oli helposti haihtuva etanoli, prosessissa vältettiin teknisesti hankala ja kappaleiden rakenteellisen eheyden vaarantava sidosaineiden poisto.

Hammasaihioiden valmistus hoidetaan usein tehtaalla, ja ainoastaan jysintä sekä lopullinen sintraus suoritetaan paikallisesti. Markkinoilla on myös vaihtoehtoja, jotka soveltuvat jysintään niiden lopullisessa muodossaan, ja täten sintrausvälineitä ei tarvita. Esimerkiksi Wendler et al. [46] tutkimuksen materiaaleista suurin osa (5/8) oli tällaisia. Tosin nämä materiaalit olivat selvästi heikompia kuin sintrauksen vaativat zirkonia ja litiumsilikaatti. Mielenkiintoisena poikkeuksena esikristallisoitu litiumfosfaattilasikeraami (Celtra Duo) osoitti lähes samaa lujuutta kuin erillisen kristallisaatioprosessin vaativa litiumsilikaatti (e.max CAD). Chavali et al. [100] vertailivat materiaalikohtaista jysinnän nopeutta, ja hieman yllättäen esikristallisoitu Celtra Duo ei ollut merkittävästi hitaampi jysittävä kuin litiumsilikaatti. Molempien silikaattien jysintä oli kuitenkin noin kolme kertaa polymeeriverrokkeja (Lava Ultimate, Enamic – ks. sivut 14 – 16) hitaampaa.

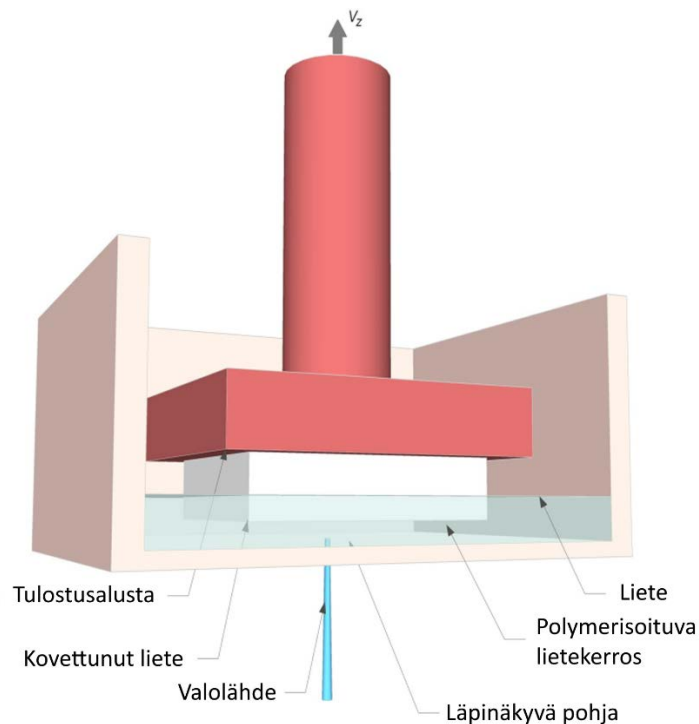
Esintrattujen aihoiden jysintä on suhteellisen tasalaatuinen metodi hammasproteesien tuottamiseksi. Proteesien yksilöinnistä ei aiheudu lisäkustannuksia, koska jysintä suoritetaan kappale kerrallaan. Prosessin heikkoja kohtia ovat fysikaalisen stressin katalysoimat mikrohalkeamat, jysintärobottien korkea hinta sekä suuri raaka-aineen hukkaprosentti [6]. Esimerkiksi zirkoniaraka-aineesta noin 95 % päätyy kierrätykseen kelpaamattomaksi jätteeksi [101].

4.3 Stereolitografia

Stereolitografialla, eli valokovetus altaassa-menetelmällä, aihio muodostetaan kerros kerrokselta. Raaka-aineena käytetään yleensä valolla kovettavaa nestemäistä monomeeria. Mikäli tarkoituksena on tuottaa muovin sijasta keraamikappale, niin monomeerin sekaan lisätään keraamijauhetta. Jauhe on kemiallisesti inerttiä ja vaikuttaa lähinnä aineen viskositeettiin ja optisiin ominaisuuksiin (sironna keraamipartikkeleista). Tulostamisen merkittävin vahvuus on, että kappaleet tuotetaan valmiiksi haluttuun muotoon, jolloin niitä ei tarvitse jysiä. Jysintä on resurssi-intensiivinen prosessi, jossa kappaleeseen kohdistuu ylimääräistä mekaanista kuormitusta. Stereolitografian suurimmat haasteet puolestaan liittyvät sidosaineiden poistoon sekä mikrorakenteen epähomogeenisuuteen. Hammasproteesit käyttökohteena vaativat tuotteelta tasaisen korkeaa laatua, mikä ei tällä hetkellä ole stereolitografisilla menetelmillä kustannustehokkaasti mahdollista. [102]

Stereolitografiassa kerrokset kovettava valo kohdistetaan joko kappaleen ylä- tai alapuolelta. Ylä-orientaatiossa alusta lasketaan aina yhden kerrospaksuuden verran lietteen pinnan alle, minkä jälkeen kerros kovetetaan. Menetelmän haaste on, että lietteen viskositeetin tulee olla suhteellisen matala, jotta kerroksista saadaan ohuita ja tasaläpisiä. Lisärajoitteena altaan syvyys määrittää kappaleen maksimaalisen korkeuden. Menetelmä myös vaatii melko suuren määrän lietettä tulostuksen aloittamiseksi, sillä allas tulee täyttää vähintään tulostettavan kappaleen korkeuteen.

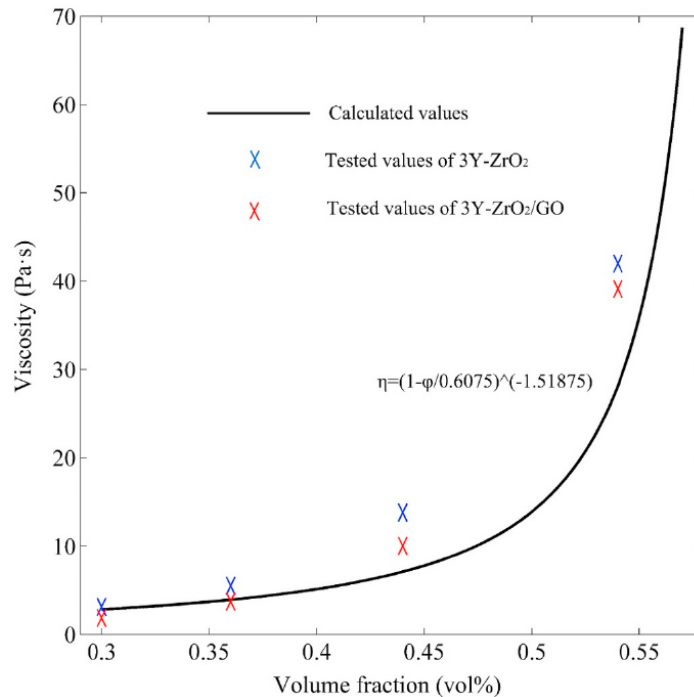
Käänteisessä orientaatiossa kappaleen tulostusalusta on ylösalaisin ja kovetus tapahtuu lietealtaan läpinäkyvän pohjan läpi (kuva 28). Alusta painetaan lähelle altaan pohjaa, siten että pohjan ja alustan väliin jää halutun kerrospaksuuden verran lietettä. Kerros kovetetaan, minkä jälkeen alustaa nostetaan, jolloin nestemäinen liete pääsee virtaamaan alustan alle uutta kerrosta varten. Tätä toistetaan, kunnes kappale on valmis. Tämän työn kokeelliset tulosteet tehtiin käänteisen orientaation tulostimella.



Kuva 28. Zakeri et al. [103] havainnollistava kuva stereolitografiasta käänteisessä orientaatiossa. Läpinäkyvän pohjan läpi tuleva valo kovettaa lietettä kerros kerrokselta. Kuvan teksti suomennettu.

Käänteisen orientaation pääasialliset vahvuudet ovat kerrospaksuuden tarkkuus sekä mahdollisuus käyttää korkeamman viskositeetin lietteitä. Tämä on erityisen oleellista keraameja tulostaessa, sillä keraamisen täyteaineen lisääminen moninkertaistaa viskositeetin. Esimerkiksi Zhang et al. tutkimuksessa 54 til-% keraamilietteen viskositeetti oli yli kymmenkertainen verrattuna 30 til-% keraamilietteeseen (kuva 29) [72]. Käänteisen orientaation haasteena on tulosteen tarttuminen lietealtaan pohjaan. Täten on tärkeää

tehdä pohjasta mahdollisimman hylkivä (esim. Teflon-pinnoite), ja toisaalta alustan ja tulosteen rajapinnasta sopivan tarttuva. Alustan ja aineen rajapinnan tulisi olla jäykkä, mutta mahdollistaa kappaleen irrotus tulostuksen päätteeksi. Myös lietteen puhdistus alustasta tulisi olla kohtuullisen helppoa.



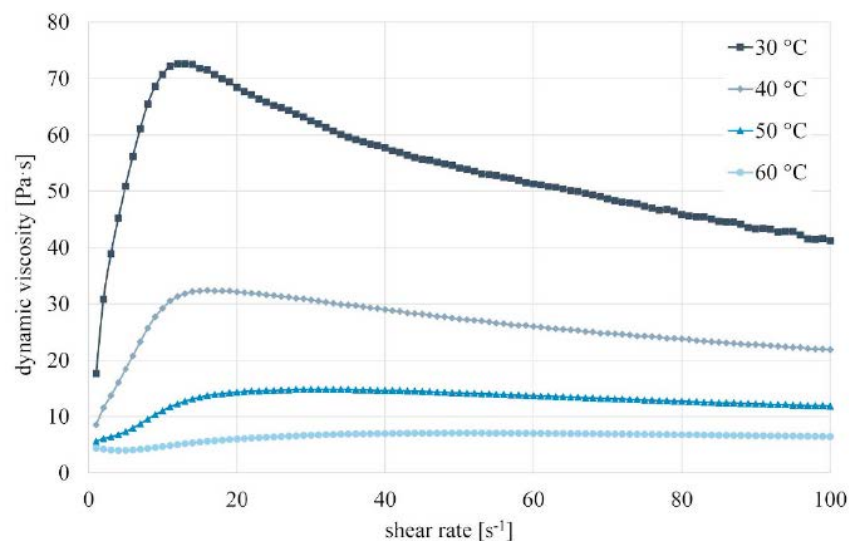
Kuva 29. Zhang et al. [72], viskositeetti tilavuudellisen keraamipitoisuuden (ZrO_2) funktiona.

Muovikappaleita tulostaessa liete koostuu pääosin keskipituisista korkeahkon viskositeetin oligomeereista, joiden sekaan on lisätty jonkin verran monomeerejä viskositeetin madaltamiseksi. Koska nämä aineet eivät yksistään muutu polymeereiksi, seoksessa on lisäksi jonkin verran fotoinitiaattoria, joka valon vaikutuksesta muodostaa polymerisaatiota katalysoivia happiradikaaleja. Reaktiossa halutaan periaatteessa käyttää mahdollisimman paljon oligomeereja, koska lietteen polymerisoituessa väljät VdW-voimat korvautuvat kovalenttisilla sidoksilla, mistä aiheutuu tilavuuden pienentyminen. Mitä enemmän lietteessä on pitkäketjuisia molekyyliä, sen lähempänä lopputuotteen tilavuus on lietteen tilavuutta. Kutistuminen halutaan minimoida, koska se heikentää sekä alustan ja tulosteen välistä että tulostekerrosten keskinäistä adheesiota [104]. Käytetty oligomeeri myös määrittelee pitkälti tulostetun muovin fysikaalisia ominaisuuksia. [103]

Keraamien tulostuksessa painotetaan toisenlaisia asioita. Oligomeerit olisivat hyödyllisiä kutistumisen minimoimiseksi, mutta niiden viskositeetti on liian korkea, jotta ne soveltuisivat pääasialliseksi komponentiksi keraamijauheiden kanssa. Täten lietteen sidosaineet ovat lähinnä matalan viskositeetin monomeereja. Adheesion lisäksi tärkeä

optimointikysymys on sidosaineen poiston vaikutus rakenteeseen. Mikäli suuri osa käytetystä polymeeristä hajoaa monomeerikaasuiksi samanaikaisesti (matala aktivoitumisenergia), niin tällöin nopea kaasun muodostuminen saattaa aiheuttaa liiallista rakenteellista kuormitusta ja voi jopa johtaa kappaleen säröilyyn tai halkeamiseen. Kolmantena keraamilietteiden erityispiirteenä muovitulosteisiin nähden on agglomeraation rajoittaminen dispersioagenteilla (ks. luku 4.1). Yleisen tason tavoitteena on tuottaa mahdollisimman luja kappale kohtuullisella työmäärällä ja prosessointiajalla. Eräs merkittävimmistä lujuuteen vaikuttavista tekijöistä on keraamijauheen osuus lietteessä. Tavanomaisesti mitä enemmän lietteessä on keraamia, sen tiiviimpi aihio ja lujempi lopputuote [75]. Toisaalta liian tiiviisti pakatussa rakenteessa monomeerikaasujen diffuusio saattaa olla epäkäytännöllisen hidasta [76]. Usein tulostekerrosten välinen adheesio on kuitenkin rajoittava tekijä. Täyteaineen osuuden kasvaessa kerrokset eivät välttämättä enää tartu kunnolla toisiinsa, minkä seurauksena tuloste joko epäonnistuu tai lopputuote osoittaa haurautta tulostuslinjojen suhteen [104].

Baumgartner et al. [105] tutkimuksen keraamilietteessä litiumdisilikaatin (LS2) tilavuudellinen osuus oli 54,3 % (73,0 m-%). Sidosaaineiden määrä seoksessa oli n. 26 m-% (dimetakrylaatti 7,30 m-%, trifunktionaalinen akrylaatti 9,20 m-%, polypropyleeni glykoli 9,445 m-%) ja lisäaineina dispersioagentti (1,00 m-%), fotoinitiaattori (0,05 m-%) ja valon absorptiota tehostava aine (0,0025 m-%). Useita sidosaaineita sekoittamalla pyritään optimoimaan kerrosten tarttuvuutta, viskositeettia, jähmettymisen nopeutta sekä sidosaaineiden poistoon liittyviä hankaluuksia.



Kuva 30. Baumgartner et al. [105] viskositeetti leikkausnopeuden funktiona 30-, 40-, 50- ja 60 celsiusasteessa. Litiumdisilikaatin osuus lietteessä 54,3 til-%.

Mahdollistaakseen korkean keraamiosuuden (54,3 til-%) liete lämmitettiin 50 °C lämpötilaan, jolloin viskositeetti on vain noin kolmasosa huoneenlämpöisen lietteen visko-

siteetista (kuva 30). Huoneenlämpöistä liettä käytettäessä kiinteä aine pakkautui epätasaisesti. Kappaleen keskiosaan tarttui suurempi määrä ainetta kuin reunoille (kuva 31). Lämmitetyn lietteen viskositeetti on sekin melko suuri, sillä esimerkiksi Jang et al. tutkimuksessa jähmeimmän toimivan lietteen viskositeetti oli $9,0 \text{ Pa} \cdot \text{s}$. Kerrospaksuudella oli merkittävä vaikutus lopputuotteen lujuuteen. $25 \mu\text{m}$ ja $50 \mu\text{m}$ kerrospaksuuksilla tulostettujen kappaleiden keskimääräiset lujuudet olivat $\sim 430 \text{ MPa}$ ja $\sim 350 \text{ MPa}$ vastaavasti ($N=28$, pinnat hiottu). Lujuudessa päästiin täten kohtalaisen lähelle kaupallisia litiumsilikaatteja (esim. Wendler et al. $\sim 600 \text{ MPa}$ [46]).

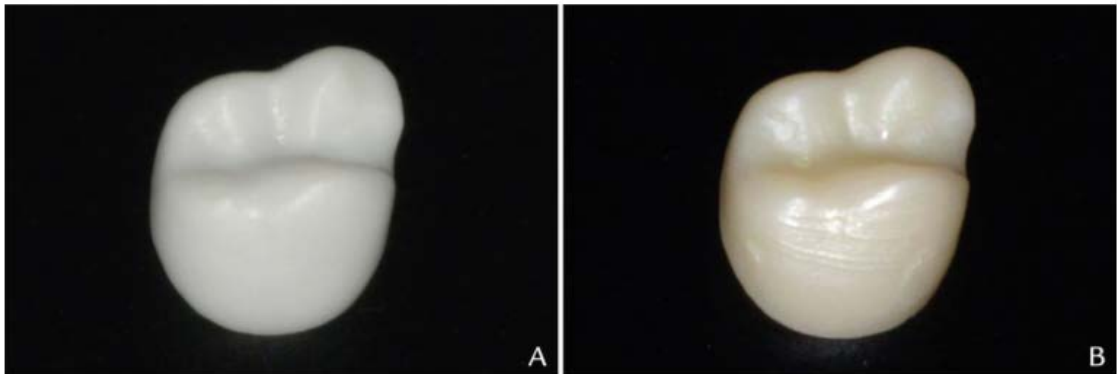
Vertailukohtana keraamitulosteille Zimmerman et al. [106] tekivät laajan tutkimuksen, jossa he vertailivat useita CAD/CAM polymeerikomposiitteja (kilpailevia materiaalivaihtoehtoja), ja mukana oli myös kaupallisesta lietteestä tulostettu verrokki (3D Harz). Tämä tulostettu polymeerikomposiitti kesti vastaavia taivutusvoimia kuin CAD/CAM-komposiitit (lujuudet n. $200 - 300 \text{ MPa}$). Taivutuslujuuksista ei kuitenkaan voi vetää selviä johtopäätöksiä käytännön kestävydestä. Esimerkiksi Wendler et al. tutkimuksessa mukana olleiden komposiittimateriaalien degradaationopeuksissa oli suuria eroja [58]. Osa materiaaleista kestää pitkäaikaista rasitusta lähellä maksimilujuutta, osa ei. Täten pelkästä taivutuslujuuksista on hankala sanoa yltääkö tulostetun polymeerikomposiitin kestävyys jyrstyneiden komposiittien tasolle.



Kuva 31. Baumgartner et al. viskositeetin vaikutus keraamin pakkautumiseen. Huoneenlämpöisellä (vas.) ja $50 \text{ }^\circ\text{C}$ (oik.) lietteellä tulostetut kappaleet. Vasemmassa kuvassa näemme mittasuhteiden vääristymisen ja keraamin epätasaisen pakkautumisen vaikutukset kappaleen pinnan väriin [105].

Mitä tulee tulostuksen tarkkuuteen, niin Baumgartner et al. tulostivat yksinkertaistetun hammasmallin (takahammas) ja vertasivat aihion mittasuhteita CAD-tiedostoon. Keskimääräinen virhe pysyi $50 \mu\text{m}$ sisällä, joka kirjoittajien mukaan vastaa hammasproteesien tarkkuudelle asetettuja vaatimuksia. Sintrauksen yhteydessä kappaleet kutistuivat keskimäärin $24,1 \%$ leveyssuunnassa ja $23,3 \%$ pystysuunnassa (tulostussuunta), mikä on samaa luokkaa kuin plastisilla menetelmillä yleensä [95]. Wang et al. [107] tulostivat hammasmalleja suurikokoisiin luurestoraatioihin tarkoitetulla laitteella (ZrO_2 -keraami). Tulostettujen ja jyrstyneiden aihoiden (5-akselinen jyrstintäkone) tarkkuudet olivat keskenään samaa luokkaa ($P < 0,05$). Molemmat menetelmät tuottivat aihioita n. $30 - 50 \mu\text{m}$

tarkkuudella, mikä vastaa hammasproteesien käytön vaatimuksia. Hyvänä puolena on, että tämä tarkkuus saavutetaan ilman jyrinnästä aiheutuvaa kuormitusta kappaleen pintaan (kuva 32).



Kuva 32. Wang et al. [107], vasemmalla zirkoniumoksiditahnasta printattu ja oikealla kaupallisesta Zenostar (Wieland Dental) ZrO_2 -kappaleesta jyritytty aihio. Demonstroi pinnan tekstuuria (jyritynjäljet kuvassa B) ja puhtaan 3Y-TZP (A) värieroa lisäaineelliseen (B) zirkoniumoksidiin.

Eräs stereolitografian vahvuus on, että tulosteen materiaalia voidaan teoriassa vaihtaa kerroksittain (tulostuskone, jossa useita lietealtaita). Perinteisissä bulkkimenetelmissä materiaali on homogeeninen eikä esim. aineen kovuuden kerroskohtainen optimointi ole mahdollista. Tulostamiseen vaaditut välineet ovat myös ruohonjuuritasolla suhteellisen edullisia. Pääasialliset komponentit ovat tarkasti liikkuva ohjelmoitava alusta, lieteallas ja valolähde. Komponenttien kuluma on suhteellisen vähäistä ja niitä on mahdollista tuottaa massana. [102], [108]

Mitä tulee tuotannon heikkouksiin, niin nykyisellään sidosaineiden poisto on hidasta (jopa useita vuorokausia) ja monomeerikaasujen diffuusio saattaa vahingoittaa rakennetta. Termisessä käsittelyssä tulisi pystyä yhdistämään suuri tuotantovolyymi ja tasainen lämpötilajakauma uunin sisällä. Pienten erien tuottaminen on epäkäytännöllisen hidasta, mutta toisaalta isossa uunissa lämpötilan jakautumista on hankalampi kontrolloida. Epätasainen lämpötilajakauma saattaa vääristää kappaleiden mittasuhteita ja aiheuttaa vääntymiä [76]. Rakenteellisiin virheisiin taas ei ole varaa johtuen asennus- ja korjausoperaatioiden korkeasta hinnasta. Niin kauan kuin proteesien asennus tapahtuu kalliiden specialistien toimesta, tulostettujen proteesien kestävyys tulee yltää samaan suuruusluokkaan kilpailijoidensa kanssa (luku 2.4). Pienenä valmistuksen lisähankaluutena on tarve tukirakenteille ja tulostetun kappaleen irrotukselle tukirakenteesta, minkä yhteydessä kappale saattaa vahingoittua. Kaiken kaikkiaan stereolitografia saattaa osoittautua tarkoituksenmukaiseksi hammasproteesien tuotantomenetelmäksi.

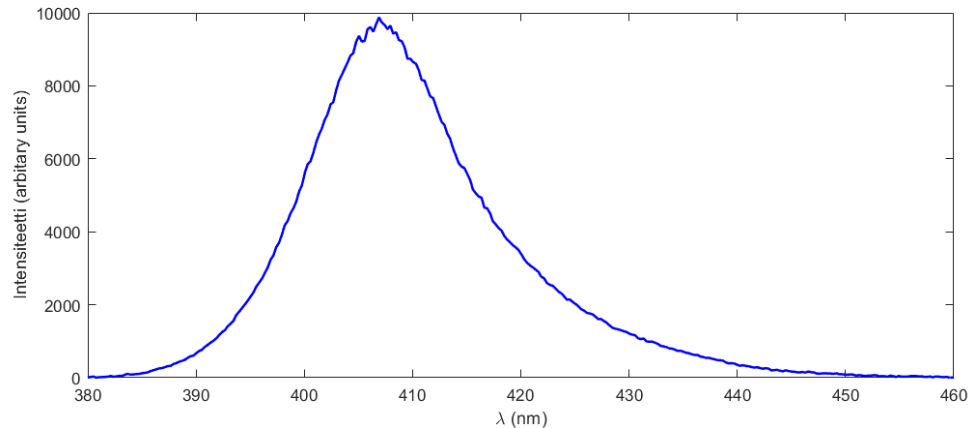
Käytännön kestävyteen ja laajan skaalan kustannustehokkuuteen liittyy kuitenkin vielä sen verran paljon tuntematonta, että tulevaisuudennäkymät ovat epävarmat. [102]

5. KERAAMIEN 3D-TULOSTUS

5.1 Työn taustat

Työn kokeellisen osuuden tavoitteena oli tulostaa hammasmalli keraamilietteestä stereolitografisella, eli valokovetus altaassa -tyyppisellä, 3D-tulostuslaitteella, joka on alun perin kehitetty monomeerien tulostamiseen. Tämä tavoite ei täyttynyt, mutta laitteen toiminta ja keraamilietteiden käyttöön liittyvät rajoitukset tulivat tutuiksi työn aikana. Tässä luvussa kuvatut tutkimukset tehtiin 25.5.2021 - 30.9.2021 välisenä aikana. Työssä havaitut keraamilietteen tulostamista rajoittavat tekijät olivat (1) tulosteen adheesio tulostusalueeltaan, (2) valon heikentynyt kyky läpäistä liete, (3) valon leviäminen lietteessä, (4) taustavalon aiheuttama ylimääräinen kovettuminen, ns. ylipolymerisaatio, (5) liian matala/korkea tulostuslämpötila, (6) isompien kappaleiden irtoaminen tulostusalueelta tulostuksen aikana, (7) kuplien ja muiden epähomogeenisuuksien muodostuminen kappaleiden sisälle ja (8) tulostekerrosten epätasainen kovettuminen jälkivalokovetuksessa. Sidosaineen poiston ja sintrauksen haasteisiin ei tässä työssä syvennytä, koska prosessi ei edennyt näihin työvaiheisiin. Yleinen kuvaus sidosaineen poistosta ja sintrauksesta löytyy luvusta 4.3.

Tulostamisen lähtöpiste on tulostettavan keraamilietteen kehittäminen ja valolähteen valinta. Tässä tapauksessa valolähde määräytyi käytössä olevan koneen mukaisesti. Valolähteen oletusteho oli 3,8 mW/cm², piikkiaallonpituus 408 nm ja efektiivinen aallonpituus 412 nm (kuva 33). Lietteeseen valikoitui fotoinitiaattori, joka soveltuu 425 nm ja sitä pienemmille aallonpituuksille. Polymerisaatio tapahtuu fotoinitiaattorista vapautuvien happiradikaalien katalysoimana. Radikaalit avaavat monomeerimolekyylien päädyistä kaksoissidoksia, jotka reagoivat keskenään. Radikaalimekanismin vahvuus on, että polymerisaatio on nopeaa ja tarkasti kontrolloitavissa. Kovettuminen loppuu heti, mikäli fotonien energia ei ole riittävä.



Kuva 33. Työn kokeellisessa osuudessa käytetyn 3D-tulostimen valolähteen aallonpituusjakauma. X-akselilla aallonpituus ja Y-akselilla intensiteetti (yksikötön luku).

Puhtaisiin muovilietteisiin valitaan usein keskipitkiä oligomeerejä, koska tällöin muoviaiho on usein jäməkampi ja akryylin kokema kutistuminen kovettumisen yhteydessä on pienempi. Jian et al. [109] mittasivat seitsemän erilaisen akryylin kutistumista, joista lyhytketjuisimpien kutistuminen oli noin 12 - 18 %, siinä missä pidempiketjuisempien kutistuminen oli noin 6 - 12 %. Kutistuminen halutaan yleensä minimoida, koska se heikentää pohjakerroksen adheesiota tulostusalustaan ja aiheuttaa mekaanista kuormitusta [104], [110].

Keraamitulosteissa ollaan pakotettuja käyttämään pääasiassa lyhytketjuisia matalan viskositeetin monomeerejä, jotta lietteestä ei tule keraamin lisäämisen myötä liian jähmeää (kuva 29, luku 4.3). Kutistumista voidaan vähentää muun muassa lisäämällä lietteeseen valokovetuksen kannalta inertejä aineita [110]. Onneksi lujuusvaatimukset vihreän tilan kappaleelle eivät ole kummoiset. Tulostetun aihion tulee lähinnä kestää irrotus tulostusalustasta sekä normaali käsittely seuraavaan prosessivaiheeseen siirryttäessä. Sidosaineen poistossa oleellisin polymeerin ominaisuus puolestaan on lämmön aiheuttama polymeeriverkon hajoaminen ja hajoamistuotteiden haihtuvuus. Kaiken kaikkiaan monomeerillä tulisi olla (1) matala viskositeetti, (2) pehmeä polymerisäätiotuote ja (3) sopiva hajoamisprofiili lämmityksessä.

Kun valolähde, monomeeri ja fotoinitiaattori ovat selvillä, on aika valita tulostamiseen sopiva keraamijauhe ja agglomeraatiota hillitsevä dispersioagentti. Sironnan minimoimiseksi olisi hyvä, jos keraamipartikkelit olisivat kooltaan joko selvästi valon aallonpituutta suurempia tai pienempiä (luku 2). Suurten partikkelien (>1 μm) käyttöä rajoittaa niiden kerrostuminen, eli sedimentoituminen, tulostusaltaan pohjalle ja lopputuotteen suhteellinen heikkous (zirkoniasa käytettäessä altistus $t \rightarrow m$ faasimuutokselle). Täten pyritään käyttämään mahdollisimman pienen hiukkaskoon jauhetta. Alle 100 nm ke-

raamijauheiden tuottaminen suuressa skaalassa on toistaiseksi vaikeaa ja kallista, mistä syystä esimerkiksi tässä työssä käytimme keskihalkaisijaltaan 200 nm jauhetta ($d_{50} = 200$ nm, $d_{10} = 100$ nm, $d_{90} = 400$ nm). Lisäksi on huomioitava, että alle 100 nm jauheissa myös tulostuksen kannalta riittävän alhaisen viskositeetin saaminen suurella kiintoainepitoisuudella vaikeutuu [111]. Dispersioagentin konsentraatio käytetyssä lietteessä oli 2 tilavuus-%.

5.2 Työn kuvaus

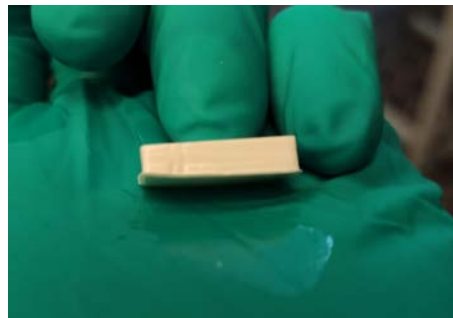
Kokeellinen työ aloitettiin tutustumalla laitteeseen tulostamalla kappaleita kaupallisesta muovilietteestä. Ensimmäiset tulosteet onnistuivat mainiosti, mutta yllättäen osa myöhemmistä tulosteista jäi tulostusvadin pohjassa olevaan muovikalvoon kiinni. Tämä johtui mahdollisesti muovikalvoon syntyneistä mikroaurioista, jotka lisäsivät kalvon ja kovettuneen muovin välistä adheesiota. Siirryimme puhtaasta muovista suoraan keraamilietteeseen (50 til-% alumiinioksidi). Tällä lietteellä yritimme tulostaa kymmeniä kertoja erilaisilla valotusajoilla, mutta yksikään tuloste ei onnistunut. Jokaisen tulostuksen päätteeksi lietealtaan pohjassa oli valon vaikutuksesta polymerisoitunut jäännös (kuva 34).



Kuva 34. Tulostusaltaan pohjaan kiinnittynyt jäännös. Suorakulmion ääriviivojen ympärillä näkyy ylimääräinen leviämä. Käytetyn lietteen alumiinioksidipitoisuus oli 12,5 til-%.

Tulosteen ja alustan välisen adheesion parantamiseksi päällystimmme alustan metalliepoksilla. Tämä ei kuitenkaan auttanut, joten kokeilimme palata lähtöruutuun tulostamalla taas muovilietettä. Yllättäen muoviliete ei enää tulostunut useista yrityksistä huolimatta. Poltimme metalliepoksin tulostusalustasta irti, ja sen jälkeen muovitulosteet onnistuivat normaaliin tapaan. Seuraavaksi halusin kokeilla kuinka keraamilietteen pohjana olevan akryylin ja fotoinitiaattorin sekoitus toimii ilman keraamijauhetta, ja tällä tavoin saada vertailukohta keraamitulosteille. Tulostaminen onnistui välittömästi (50 μ m kerrospaksuus, valotusajat pohjakerroksille [2 kpl] 12 s ja muut kerrokset 2 s), joten tulostamisen ongelmat näyttäisivät johtuvan keraamista.

Seuraava ajatus oli haarukoida tulostuksen onnistumista useilla eri keraamipitoisuuksilla. Sekoitin 12,5 til-%, 25 til-% ja 37,5 til-% liuokset. Aloitin 12,5 til-% liuoksella ja onnistuneita konfiguraatioita olivat mm. 20 s; 50 μm / 4 s; 25 μm ja 20 s; 50 μm / 12 s; 50 μm (pohjakerrokset [aika; kerrospaksuus] / muut). Kaikki yritykset 15 sekunnin tai sitä lyhyemmällä pohjavalotuksella epäonnistuivat. Onnistuneet kappaleet eivät olleet mittasuhteiltaan täydellisiä. Sivustoissa esiintyi epätasaisuutta ja pohjan mittasuhteissa oli vääristymiä (kuva 35). Keraamiset testikappaleet myös irtosivat alumiinialustasta huomattavasti muovisia herkemmin. Muovikappaleita tarvitsi usein väännellä useasta suunnasta, kun taas keraamipalikoiden irrottamiseen riitti kevyt vääntövoima yhdestä reunasta.



Kuva 35. Onnistunut testikappale parametreilla 20 s; 50 μm / 12 s; 50 μm [pohjakerrokset 2 kpl / muut], jossa epätasainen pohja.

Luonnollinen jatkumo oli kokeilla tulostamista jähmeämmällä 25 til-% liuoksella. Valitettavasti yksikään tuloste ei onnistunut. Kokeilin yhä pidempiä ja pidempiä valotuksia aina 90 s / 12 s saakka (pohja 50 μm / muut 25 μm). Myös 25 μm pohjakerroksilla yritetyt tulosteet epäonnistuivat. Tulos oli jokseenkin yllättävä, joten päätin kokeilla toisella keraamijauheella (keskihalkaisija 500 - 800 nm), jos ongelma olisikin jauheessa. Sekoitin valmiiksi pari erilaista konsentraatiota ja aloitin 12,5 til-% liuoksesta. Valitettavasti yksikään tuloste ei onnistunut. Päätin lopulta palata lähtöruutuun ja kokeilla uudestaan 200 nm jauheesta valmistettua 12,5 til-% seosta. Yllättäen tulosteet epäonnistuivat myös tällä lietteellä, vaikka parametrin olivat täsmälleen samat kuin aiemmin onnistuneissa tulosteissa. Toistettavuudessa on siis merkittäviä ongelmia. Ehkä muovikalvon tarttuvuus oli lisääntynyt tai alumiinialustan puolestaan vähentynyt. Kokeilin vielä alkuperäistä pidemmällä valotuksilla, mutta myös nämä tulosteet epäonnistuivat.

Näiden testitulosten demoralisoimana palasin keraamivapaaseen lietteeseen. Heti ensimmäinen testikappale onnistui. Tarttuvuuden ongelmat eivät siis olleet tarpeeksi vakavia ylettyäkseen muoviprintteihin. Muoviprintit olivat mittasuhteiltaan tarkkoja, mutta niiden sisällä oli toisinaan ilmakuplia. Jälkikäsitteilyn myötä (altistus n. 400 nm valolle jäljellä olevien monomeerien polymerisoimiseksi) ulkomuodon kerrosteisuus tuli koros-

tetusti näkyviin, kappaleiden sisäosat halkeilivat (muutama isompi kappale halkesi), ja ulkopinta muuttui sileästä epätasaiseksi. Onnistuneissa 12,5 til-% tulosteissa halkeamia ja epätasaisuuksia ei näkynyt yhtä paljon ulospäin, johtuen valkoisesta täyteaineesta, mutta luultavasti rakenne on samankaltainen.

Seuraavaksi sekoitin laimean 6,25 til-% liuoksen. Kokeilin alkuun kahta konfiguraatiota, joilla 12,5 til-% seos oli aikaisemmin tulostunut. Näistä ensimmäinen (20 s; 50 μm / 4 s; 25 μm) ei tulostunut (kaksi yritystä eri tulostuskohdista), mutta jälkimmäinen (30 s; 50 μm / 12 s; 50 μm) tulostui. Tästä onnistumisesta rohkaistuneena päätin kokeilla isompaa (tilavuudeltaan n. 10 ml printtiä). Tuloste lähti käyntiin, mutta keskeneräinen kappale romahti kesken kaiken altaaseen. Tein lisätestejä, joiden perusteella kovettuneen lietteen ja alumiinialustan välinen adheesio näyttäisi riittävän noin 4 ml ja sitä pienempien kappaleiden tulostamiseen (pohjan pinta-ala n. 5 cm^2).

Huomattuani, että tulosteen onnistuminen saattaa vaihdella riippuen tulostuspaikasta, päätin tehdä lisätestausta aiemmin kokeillulla isomman hiukkaskoon jauheella (d50 = 500 - 800 nm, 12,5 til-% seos). Hypoteesinä oli, että tulostusvadin pohja saattaa olla kuluneista kohdista liian tarttuvaa. Tulostuspaikan vaihdoksista riippumatta tulosteet epäonnistuivat. Valotusajat olivat korkeimmillaan 40 s / 18 s. Seuraava tutkimuskohde oli identifioida, että mitä tapahtuu, jos keraamipartikkelien koko olisi paljon käytettävän valon aallonpituutta korkeampi – täten vähentäen sironnan vaikutuksia. Heti ensimmäinen printti ison partikkelikoon 12,5 til-% liuoksella onnistui (d50 = 3100 nm, valotusajat 30 s / 12 s). Yllättäen toinen printti täsmälleen samoilla parametreillä epäonnistui. Huomasin, että keraami oli ehtinyt kasaantua tulostusvadin pohjaan (n. 1 h aika), mikä luultavasti esti tulostumisen. Siirryin tulostamaan suoraan paksummalla 25 til-% seoksella. Tällä kertaa liete kovettui jonkin verran koko tulostusvadin alueelta (valotus 30 s / 14 s), eli pelkkä taustavalo riitti katalysoimaan polymerisaation. Kokeilin täten lyhentää valotusaikoja, mutta tulosteet epäonnistuivat. Yleisenä havaintona, että tulostusjäätteen adheesio tulostusvadin pohjaan oli paljon voimakkaampi ison hiukkaskoon keraamilietteellä. Kaiken kaikkiaan ison partikkelikoon lietteellä polymerisaatio oli paljon voimakkaampaa, mikä kertoo sironnan dominoivasta roolista vaimenemisen mekanismina.

Valon vaimenemisen tutkimiseksi tulisi tietää vaimeneminen keraamivapaassa lietteessä. Tämä olisi kannattanut selvittää heti aluksi, mutta aloitimme optimistisesti suoraan keraamilietteistä. Selvitin haarukoimalla, että minimivalotus pohjakerrokselle on 3 sekuntia ja muille kerroksille vastaavasti 1,25 sekuntia (50 μm kerrospaksuus). Muovilietteellä myös suuremmat kappaleet tulostuvat ongelmitta (kuva 36). Vertailukohtana keraamilietteellä (12,5 til-%) normaalien kerrosten minimivalotukset ovat olleet 12 sekun-

tia (50 μm) ja 4 sekuntia (25 μm). Keraamiliete näyttäisi siis tarvitsevan noin 10 kertaisen valotusajan.



Kuva 36. Keraamilietteen pohjana käytetyllä akryylilietteellä tulostettu suurempi kappale (~10 ml). Kerrospaksuus 50 μm , pohjakerroksen valotus 8 s ja muut kerrokset 1,5 s.

Tehtyjen testien perusteella keraamikappaleiden tarttuminen tulostusalustaan vaikuttaisi olevan merkittävin rajoittava tekijä. Tulostaminen ei onnistu edes hyväksi havaituilla parametreillä tasalaatuisesti, ja onnistuneissakin tulosteissa adheesio alumiiniseen tulostusalustaan on heikko. Kokeilimme täten vaihtaa tulostusalustan materiaalin lasiin. Valitettavasti substraatin vaihtaminen osoittautui työlääksi johtuen koneen kapeasta kalibraatioalueesta. Tarkoituksena oli kokeilla useita eri materiaaleja, mutta tämän työn puitteissa ehdittiin kokeilla ainoastaan ikkunalasin kaltaista materiaalia. Lasi osoittautui huonoksi alusmateriaaliksi. Yksikään yrittämäni tuloste ei tarttunut.

Alkuperäinen syy optimismiin tulostuksen sujuvuudesta oli, että ohjaajani oli käynyt yhteistyöyrityksen luona tulostamassa 50 til-% keraamilietteellä, ja pienten kappaleiden tulostus oli onnistunut. Yrityksen luona käytetyssä koneessa valolähteen edessä oleva filteri päästi noin 8 kertaa vähemmän valotehoa lävitse. Päätimme vieraillla yrityksen luona uudelleen selvittääksemme mistä on kyse. Hypoteesi oli, että vanha filteri mahdollisesti lämpenee käytettäessä ja lämpötila saattaa parantaa keraamin adheesiota. Kokeilimme aluksi samalla koneella ja parametreillä, joilla tulosteet olivat aiemmin onnistuneet (pohja 50 s / muut 15 s, kerrospaksuus 50 μm , 50 til-% liete). Valoteho säädettiin lähelle maksimia, jolloin se on noin puolet koneen oletustehosta uuden filterin

kanssa (noin 2,0 mW/cm²). Tulosteet eivät onnistuneet tällä eivätkä myöskään kaksinkertaisella pohjakerroksen valotuksella (100 s / 15 s, 50 µm). Seuraavaksi kokeilimme lietteen lämmittämistä kuumailmapuhaltimella, ja tuloksena osittainen onnistuminen (parametrit edelleen 100 s / 15 s, 50 µm). Isommat kappaleet (pohjan pinta-ala noin 0,5 cm²) eivät tulostuneet, mutta pieni tikku (pohja noin 2 mm x 2 mm) tulostui. Seuraavaksi kokeilimme tulostusta uudella filttterillä, ja asetimme siinäkin tehon lähelle maksimia, jolloin se oli noin 4x verrattuna oletustehoon (~16 mW/cm², parametrit 100 s / 15 s, 50 µm). Tällä kertaa kaikki kappaleet tulostuivat, mutta liete oli kovettunut koko alumiinialustan alueelta ohueksi kalvoksi. Tulostuneiden kappaleiden ympärillä oli myös melko suuret leviämät. Aiemmissa testeissä leviämiä on näkynyt vain altaan pohjaan kiinnittyneissä jäämissä. Tällä kertaa energia oli tarpeeksi suuri vaikuttaakseen myös tulostuneiden kappaleiden mittasuhteisiin, eli sironnut valo aiheutti ylipolymerisaatiota, eli kovettumista mallin mittojen yli. Joka tapauksessa oli hienoa saada 50 til-% keramiilietteestä jokseenkin onnistuneita tulosteita.

Palasin laboratorioon nämä kokemukset rikkaampana ja kokeilin alkuun pykälän laimeammalla 37,5 til-% liuoksella. Tavoitteena löytää sopiva tasapaino valotehdon ja valotusaikojen välille. Laajan leviämisen sivutuotteena on, että allas täyttyy osittain polymerisoituneella lietteellä. Täten liete täytyy vaihtaa ja tulostusvati tiskata perusteellisesti jokaisen tulostuksen välissä, mikä tekee prosessista tehotonta. Ennen jokaista tulostustapahtumaa lämmitin lietettä kuumailmapuhaltimella muutamia minutteja, siten että lämpötila oli huomattavasti kädenlämpöä korkeampi (n. 40 – 50 °C).

Aloitin tulostuksen käyttämällä n. 2,5 kertaista valotehoa oletustehoon nähden (9,7 mW/cm²), sillä aiemmalla 4x valoteholla tulosteet levisivät epäkäytännöllisen paljon. Tällä teholla pieni n. 2 mm x 2 mm tikku tulostui, mutta isommat kappaleet eivät kiinnittyneet alustaan (parametrit 20 s / 6 s, 50 µm). Vaikka valotusaika oli yli tuplasti aiempaa lyhyempi (15 s → 6 s) tulostusvadin pohjassa oli noin 3 cm x 4 cm polymerisoitunut kalvo. Ylimääräisen polymerisaation rajoittamiseksi kokeilin madaltaa valotehoa entisestään (~1,8x oletusteho, 6,8 mW/cm²). Astian pohja ei enää polymerisoitunut taustavalosta, mutta yksikään kappale ei enää tulostunut. Ohjaaja kommentoi, että lietteen koostumusta tarvinee miettiä uudelleen. Mahdollisesti lisätä inhibiittoria, vaihdella fotoinitiaattorin määrää tai kokeilla toista fotoinitiaattoria. Inhibiittori sallisi suuremman valotehdon käyttämisen ilman leviämistä. Lisäksi 3D-tulostimen sisään tulisi rakentaa tarkka lämpötilaa kontrolloiva laite, jotta ympäristö tulosteiden välillä olisi vertailukelpoinen. Kuumailmapuhallinta käyttäessä lämpötila tulostuksen alussa on epätarkka eikä lämpötilaa voi myöskään ylläpitää tulostuksen aikana. Kokeellisen tutkimuksen perusteella lämpötilalla näyttäisi olevan ratkaiseva vaikutus tulostekerrosten tarttumiseen. Muuta-

ma tulostunut kappale näytti jäävän tulostussuunnan suhteen vajaaksi. Kerrokset eivät syystä tai toisesta enää tarttuneet n. 20 min tulostamisen jälkeen. On myös mahdollista, että tulostuksen katkeaminen johtui lämpötilan sijasta vadin pohjaan kerääntyneistä jäänteistä. Toteutin loppuvaiheen (kuumailmapuhaltimella lämmitetty liete) tulosteet siten, että yritin tulostaa samalla kertaa viittä pinta-alaltaan eriävää tikkua. Tällöin viereisten tikkujen ympärille kerääntyvä polymerisaatiojäännös saattaa levitä vielä tulostuvan tikun alueelle, esimerkiksi jos vain pienimmän pohjapinta-alan tikku on enää tulostusmassa, ja häiritä tämän tulosteen etenemistä. Jälkikäteen ajateltuna olisi kannattanut tulostaa vain yhtä kappaletta kerrallaan.

5.3 Analyysi

Keraamilietteellä tulostaminen osoittautui monessa mielessä haasteelliseksi. Valon kyky läpäistä keraamiliete osoittautui puutteelliseksi ja adheesio tulostusalustaan oli heikko. Laitteeseen myös tarvitsisi integroida lämmitin tasalaatuisen tulostusympäristön takaamiseksi. Lisäksi välineiden puhdistus keraamilietteestä on suhteellisen työlästä, eikä se onnistu pelkällä vedellä ja tiskiaineella.

Ensisijainen ongelma on tulosteen kiinnittyminen alustaan. Muihin prosessivaiheisiin ei päästä, jos kappale ei edes lähde tulostumaan. Ehkäpä tilanne ratkeaa adheesiota parantavalla aineella, kuten alumiinille tarkoitetulla pohjamaalilla tai etsauskäsittelyllä, vaihtamalla alustan materiaalia tai tekemällä siihen tarttuvan pintakuvioinnin. On myös mahdollista, että tulostusvadin pohjassa käytettävä teflonmuovi tarttuu liiaksi polymerisoituneeseen keraamilietteeseen. Tiskatessa ja tulostusjäänteitä irrottaessa huomasi, että jäänteiden tarttuminen oli merkittävästi voimakkaampaa keraami- kuin muovilietteillä.

Valotuksen energiaa olisi myös hyvä kasvattaa, koska nopea kerrosten valotus johtaa yleensä homogeenisempaan rakenteeseen, ja vähentää tulostamiseen kuluva aikaa. Tämä täytyy saavuttaa ilman, että taustavalo tai sironnut valo polymerisoisi lietettä halutun alueen ulkopuolelta. Yksi keino leviämisen hillitsemiseksi on aiemmassa luvussa mainittu inhibiittorin käyttäminen. Toinen mahdollinen tapa on käyttää kapeamman aallonpituusjakauman valolähdettä ja valita fotoinitiaattori siten, että sironneiden fotonien energia jäisi kynnyksenergian alapuolelle.

Lopuksi on mainittava, että alumiinioksidin lujuusominaisuudet eivät riitä hammasproteeseihin, vaan tulisi käyttää esim. yttriällä stabiloitua zirkoniaa. Zirkonia tuo mukanaan muutamia lisähaasteita. Zirkoniumoksidin (1) taitekerroin on alumiinioksidia korkeampi, (2) sen sintrauksen yhteydessä läpikäymät faasimuutokset aiheuttavat rakenteellisia

jännitystiloja, ja (3) liete on alumiinioksidipohjaisia jähmeämpää. Täten (1) sironnan vaikutus on suurempi, (2) vaatimukset delaminaation jälkeiselle rakenteelliselle eheydelle ovat tiukemmat, ja (3) viskositeetin minimointi nousee suurempaan rooliin (esim. lietteen lämmitys – luku 4.3).

6. YHTEENVETO

Keraamiproteesit valmistetaan nykyään pääasiassa zirkoniasta, litiumdisilikaatista tai zirkoniaytimen ja lasikeraamisen päällysteen yhdistelmästä. Zirkonia on mekaanisesti luja, korroosionkestävä ja biologisesti yhteensopiva keraami, jonka suurin heikkous hammasproteesien osalta on sen läpikuultamaton ulkonäkö. Litiumdisilikaatti on ulkonäöllisesti miellyttävä ja kohtuulliset lujuusominaisuudet omaava lasikeraami. Monoliittisten zirkonia- ja litiumdisilikaattikruunujen reaali maailman kestävyyydestä on tässä vaiheessa vasta melko vähänlaisesti näyttöä (meta-analyysin otanta $N \approx 500$), mutta alustavat tulokset ovat lupaavia (n. 98 % kestävyys 3 vuoden seurantajaksolla). Laminoitujen keraamihampaiden murtuminen laboratoriotesteissä näyttää määrittyvän ydintä heikomman pintamateriaalin perusteella, mutta käytännön tulokset osoittavat hyvää n. 97 % kestävyyttä viiden vuoden seurantajaksolla.

Todellisen käyttökestävyyden ennustaminen laboratoriotestien perusteella on haasteellista. Pitkän aikavälin testaus purentakoneessa on resurssi-intensiivistä, ja tästä syystä hydrotermiset ja mekaaniset testit tehdään yleensä erikseen. Vesi saattaa olla mukana mekaanista kestävyyttä mitattaessa, mutta ajallinen altistus on tällöin suhteellisen lyhyt. Esimerkiksi 5 Hz taajuudella syklimäärä on 432 000/vrk, jolloin altistuksen kokonaisaika on maksimissaan joitain vuorokausia. Testien perusteella voidaan tehdä karkeita johtopäätöksiä, joiden perusteella voi poissulkea sopimattomia materiaaleja, mutta kestävyserojen selvittäminen kahden kilpailukykyisen materiaalin välillä on vaikeaa. Testeissä muun muassa havaittiin suuria eroja zirkoniamateriaalien välillä. Joidenkin laatu- ja lujuus romahti hydrotermisessä rasituksessa, kun taas toisten lujuus pysyi lähestulkoon samana. Materiaalien käytännön kestävyys saattaa siis vaihdella suuresti riippuen jauheen koostumuksen, tuotantoprosessin ja siitä johtuvan zirkonian faasirakenteen yksityiskohdista.

Keraamin yleiset valmistusvaiheet ovat: (1) keraamijauheen synteesi tai muokkaus prosessiin sopivaksi, (2) jauheen lisäaineistaminen kuivana tai liuottimessa (3) jauheen prosessointi muotoonsa (4) aihion kuivattaminen ja sidosaineen poisto, (5) sintraus ja (6) työstö mittatarkaksi tai sopivaan pinnanlaatuun. Tapoja kunkin vaiheen toteuttamiseksi on useita. Perinteisessä aihion valmistuksessa keraamipartikkelien optimaalinen pakkaaminen on yleensä ratkaisevin työvaihe. Plastisissa menetelmissä puolestaan sidosaineiden poisto on haastavin työvaihe, koska sidosaine täyttää kaikki raken-

teen huokokset. Stereolitografia on plastisiin menetelmiin kuuluva metodi, jossa rakenteen kerrosteisuus aiheuttaa lisähaasteita kappaleen eheydelle. Stereolitografian etu on kyky tuottaa kappaleita ilman muotteja, ja sitä kautta kappaleiden valmistuskustannukset eivät riipu niiden yksilöllisyydestä.

Keraamiaihioiden tulostaminen on haastavaa. Keraamipartikkelit (1) sirottavat ja absorboivat valoa, (2) nostavat lietteen viskositeettia sekä (3) heikentävät tulostuskerrosten välistä adheesiota toisiinsa ja tulostusalustaan. Kokeellisen työn tavoitteena oli tuottaa kokonainen hammasmalli, mutta tässä ei onnistuttu. Suurimmaksi rajoittavaksi tekijäksi osoittautui heikko adheesio tulostusalustaan. Matalilla (12,5 til-%) keraamipitoisuuksilla onnistuttiin tulostamaan muutamia yksinkertaisia testikappaleita, mutta prosessi ei ollut luotettava. Tulostus saattoi välillä onnistua ja välillä epäonnistua samoilla tulostusparametreilla. Lietteiden lämpötilaa ja valoenergiaa nostamalla kyettiin tulostamaan pieniä aihioita (pohjan mitat 2 x 2 mm) myös korkean keraamipitoisuuden (50 til-%) lietteestä. Näissä tulosteissa esiintyi merkittävää leviämää ja taustavalon oli polymerisoinut lietteen koko tulostusvadin alueelta.

Keraamipartikkelien aiheuttamalla sironnalla ja absorptiolla on suuri rooli valon vaimenemisessa. Vaimenemista mitataan vakiolla D_p , joka määrittää matkan, jossa intensiteetti laskee $1/e$ osaan alkuperäisestä. Tämän työn kokeellisissa tulosteissa 12,5 til-% lietteen minimivalotukset onnistuneille tulosteille olivat 4 s (25 μm) ja 12 s (50 μm). Keraamilietteiden pohjana toimineen monomeerin minimivalotus oli puolestaan 1,25 s (50 μm). Keraamilietteelle tarvittiin siis noin 10-kertainen valotusaika monomeerilietteeseen nähden.

Tutkimusartikkeleissa havaitaan samankaltainen trendi. Matalan pitoisuuden keraamilietteessä vaimeneminen on heti paljon voimakkaampaa kuin puhtaassa monomeerissä, ja vaimeneminen kasvaa hiljalleen keraamipitoisuuden noustessa. Kappaleen ympärille muodostuvassa leviämässä havaittiin positiivinen riippuvuus zirkoniapitoisuuden suhteen, mutta alumiinioksidilietteellä vastaavaa ei havaittu. Syvyys suunnassa zirkonia näyttäisi vaimentavan valoa paljon voimakkaammin kuin alumiinioksidi. Tämä vastaa Mie-teorian pohjalle rakennettujen mallien kvalitatiivisia ennustuksia, joiden mukaan korkeampi taitekerroin voimistaa leviämistä ja vaimenemista.

Mie-teorian lähtökohdaksi on valon elastinen törmäys optisesti isotrooppiseen palloon. Mallin pätevyyttä on testattu sirottamalla valoa piioksidista, joka on muodoltaan ja rakenteeltaan lähellä teorian oletuksia. Mie-teoria antaa hyviä tuloksia aallonpituuden ja partikkelikoon ollessa lähellä toisiaan. Partikkelikoon pienentyessä alle kolmasosaan aallonpituudesta, malli alkaa liioittelemaan sironnan määrää. Kaiken kaikkiaan teoret-

tiset mallit ovat nykyisellään vielä kehitysasteella eivätkä kokeellisten tulosten pohjalta rakennetut kaavatkaan ole järin tarkkoja. Keraamien 3D-tulostaminen on siis monen tekijän suhteen vasta matkansa alkutaipaleella.

LÄHTEET

- [1] H. W. Elani, J. R. Starr, J. D. Da Silva, ja G. O. Gallucci, "Trends in Dental Implant Use in the U.S., 1999–2016, and Projections to 2026", *J. Dent. Res.*, vsk. 97, nro 13, ss. 1424–1430, joulu 2018, doi: 10.1177/0022034518792567.
- [2] Y. Zhang ja B. R. Lawn, "Novel Zirconia Materials in Dentistry", *J. Dent. Res.*, vsk. 97, nro 2, ss. 140–147, helmi 2018, doi: 10.1177/0022034517737483.
- [3] J. Z. Shen ja T. Kosmač, Toim., *Advanced ceramics for dentistry*, 1st ed. Waltham, MA: Elsevier/BH, 2014.
- [4] T. Miyazaki ja Y. Hotta, "CAD/CAM systems available for the fabrication of crown and bridge restorations: CAD/CAM systems", *Aust. Dent. J.*, vsk. 56, ss. 97–106, kesä 2011, doi: 10.1111/j.1834-7819.2010.01300.x.
- [5] C. P. Zucuni, L. F. Guilardi, M. P. Rippe, G. K. R. Pereira, ja L. F. Valandro, "Fatigue strength of yttria-stabilized zirconia polycrystals: Effects of grinding, polishing, glazing, and heat treatment", *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vsk. 75, ss. 512–520, marras 2017, doi: 10.1016/j.jmbbm.2017.06.016.
- [6] E. Adolfsson ja J. Z. Shen, "Defect Minimization in Prosthetic Ceramics", teoksessa *Advanced Ceramics for Dentistry*, Elsevier, 2014, ss. 359–373. doi: 10.1016/B978-0-12-394619-5.00017-1.
- [7] H. Wu *ym.*, "Effect of the particle size and the debinding process on the density of alumina ceramics fabricated by 3D printing based on stereolithography", *Ceram. Int.*, vsk. 42, nro 15, ss. 17290–17294, marras 2016, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.08.024.
- [8] H. Chen ja Y. Liu, "Teeth", teoksessa *Advanced Ceramics for Dentistry*, Elsevier, 2014, ss. 5–21. doi: 10.1016/B978-0-12-394619-5.00002-X.
- [9] C. Piconi, S. G. Condo, ja T. Kosmač, "Alumina- and Zirconia-based Ceramics for Load-bearing Applications", teoksessa *Advanced Ceramics for Dentistry*, Elsevier, 2014, ss. 219–253. doi: 10.1016/B978-0-12-394619-5.00011-0.
- [10] H. Chen *ym.*, "Synthesis of Fluorapatite Nanorods and Nanowires by Direct Precipitation from Solution", *Cryst. Growth Des.*, vsk. 6, nro 6, ss. 1504–1508, kesä 2006, doi: 10.1021/cg0600086.
- [11] A. D. Lalayiannis *ym.*, "Studying bone mineral density in young people: The complexity of choosing a pQCT reference database", *Bone*, vsk. 143, s. 115713, helmi 2021, doi: 10.1016/j.bone.2020.115713.
- [12] "Density of Bone - The Physics Factbook". <https://hypertextbook.com/facts/2002/AnnaYarussskaya.shtml> (viitattu 7. huhtikuuta 2021).
- [13] C. Gaitan-Fonseca *ym.*, "Chemical treatment of the intra-canal dentin surface: a new approach to modify dentin hydrophobicity", *J. Appl. Oral Sci.*, vsk. 21, nro 1, ss. 63–67, helmi 2013, doi: 10.1590/1678-7757201302168.
- [14] J. Zhao ja X. Wang, "Dental Prostheses", teoksessa *Advanced Ceramics for Dentistry*, Elsevier, 2014, ss. 23–49. doi: 10.1016/B978-0-12-394619-5.00003-1.
- [15] B. E. Pjetursson, I. Sailer, M. Zwahlen, ja C. H. F. Hämmerle, "A systematic review of the survival and complication rates of all-ceramic and metal-ceramic reconstructions after an observation period of at least 3 years. Part I: single crowns", *Clin. Oral Implants Res.*, vsk. 18, ss. 73–85, kesä 2007, doi: 10.1111/j.1600-0501.2007.01467.x.
- [16] M. N. Aboushelib, H. Wang, C. J. Kleverlaan, ja A. J. Feilzer, "Fatigue behavior of zirconia under different loading conditions", *Dent. Mater.*, vsk. 32, nro 7, ss. 915–920, heinä 2016, doi: 10.1016/j.dental.2016.03.012.
- [17] J. Chevalier, L. Gremillard, A. V. Virkar, ja D. R. Clarke, "The Tetragonal-Monoclinic Transformation in Zirconia: Lessons Learned and Future Trends", *J. Am. Ceram. Soc.*, vsk. 92, nro 9, ss. 1901–1920, syys 2009, doi: 10.1111/j.1551-2916.2009.03278.x.
- [18] B. Basu, "Toughening of yttria-stabilised tetragonal zirconia ceramics", *Int. Mater. Rev.*, vsk. 50, nro 4, ss. 239–256, elo 2005, doi: 10.1179/174328005X41113.
- [19] G. Witz, V. Shklover, W. Steurer, S. Bachegowda, ja H.-P. Bossmann, "Phase Evolution in Yttria-Stabilized Zirconia Thermal Barrier Coatings Studied by Rietveld Refinement of X-

- Ray Powder Diffraction Patterns”, *J. Am. Ceram. Soc.*, vsk. 90, nro 9, ss. 2935–2940, 2007, doi: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01785.x>.
- [20] D. Salamon, ”Advanced Ceramics”, teoksessa *Advanced Ceramics for Dentistry*, Elsevier, 2014, ss. 103–122. doi: 10.1016/B978-0-12-394619-5.00006-7.
- [21] J. Jetter, J. Rohmer, M. Wegner, ja E. Quandt, ”Fabrication of stable monoclinic zirconia-based ceramics”, *Ceram. Int.*, vsk. 47, nro 6, ss. 8692–8696, maaliskuu 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.11.093.
- [22] A. P. R. Magalhães ym., ”Effects of Y-TZP blank manufacturing control and addition of TiO₂ nanotubes on structural reliability of dental materials”, *Ceram. Int.*, vsk. 44, nro 3, ss. 2959–2967, helmikuu 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.11.048.
- [23] A. J. Qualtrough ja F. J. Burke, ”A look at dental esthetics”, *Quintessence Int. Berl. Ger.* 1985, vsk. 25, nro 1, ss. 7–, 1994.
- [24] M. N. Alkhatib, R. Holt, ja R. Bedi, ”Prevalence of self-assessed tooth discolouration in the United Kingdom”, *J. Dent.*, vsk. 32, nro 7, ss. 561–566, syyskuu 2004, doi: 10.1016/j.jdent.2004.06.002.
- [25] J. XIAO, X. D. ZHOU, W. C. ZHU, B. ZHANG, J. Y. LI, ja X. XU, ”The prevalence of tooth discolouration and the self-satisfaction with tooth colour in a Chinese urban population”, *J. Oral Rehabil.*, vsk. 34, nro 5, ss. 351–360, 2007.
- [26] J. J. ten Bosch ja J. C. Coops, ”Tooth Color and Reflectance as Related to Light Scattering and Enamel Hardness”, *J. Dent. Res.*, vsk. 74, nro 1, ss. 374–380, tammi 1995, doi: 10.1177/00220345950740011401.
- [27] P. D. Battersby ja S. J. Battersby, ”Measurements and modelling of the influence of dentine colour and enamel on tooth colour”, *J. Dent.*, vsk. 43, nro 3, ss. 373–381, maaliskuu 2015, doi: 10.1016/j.jdent.2014.11.003.
- [28] S. R. Kwon, U. Oyoyo, ja Y. Li, ”Effect of light activation on tooth whitening efficacy and hydrogen peroxide penetration: An in vitro study”, *J. Dent.*, vsk. 41, ss. e39–e45, elokuu 2013, doi: 10.1016/j.jdent.2012.12.003.
- [29] C. R. G. Torres, A. Wiegand, B. Sener, ja T. Attin, ”Influence of chemical activation of a 35% hydrogen peroxide bleaching gel on its penetration and efficacy—In vitro study”, *J. Dent.*, vsk. 38, nro 10, ss. 838–846, loka 2010, doi: 10.1016/j.jdent.2010.07.002.
- [30] M. Guazzato, K. Proos, L. Quach, ja M. Vincent Swain, ”Strength, reliability and mode of fracture of bilayered porcelain/zirconia (Y-TZP) dental ceramics”, *Biomaterials*, vsk. 25, nro 20, ss. 5045–5052, syyskuu 2004, doi: 10.1016/j.biomaterials.2004.02.036.
- [31] M. Aboushelib, N. Dejager, C. Kleverlaan, ja A. Feilzer, ”Microtensile bond strength of different components of core veneered all-ceramic restorations”, *Dent. Mater.*, vsk. 21, nro 10, ss. 984–991, loka 2005, doi: 10.1016/j.dental.2005.03.013.
- [32] M. Zahran, O. El-Mowafy, L. Tam, P. A. Watson, ja Y. Finer, ”Fracture Strength and Fatigue Resistance of All-Ceramic Molar Crowns Manufactured with CAD/CAM Technology”, *J. Prosthodont.*, vsk. 17, nro 5, ss. 370–377, heinäkuu 2008, doi: 10.1111/j.1532-849X.2008.00305.x.
- [33] A. WODA, A. MISHHELLANY, ja M.-A. PEYRON, ”The regulation of masticatory function and food bolus formation”, *J. Oral Rehabil.*, vsk. 33, nro 11, ss. 840–849, 2006, doi: <https://doi.org/10.1111/j.1365-2842.2006.01626.x>.
- [34] H. W. Wiskott, J. I. Nicholls, ja U. C. Belser, ”Stress fatigue: basic principles and prosthodontic implications”, *Int. J. Prosthodont.*, vsk. 8, nro 2, ss. 105–116, 1995.
- [35] R. L. Sakaguchi, W. H. Douglas, R. DeLong, ja M. R. Pintado, ”The wear of a posterior composite in an artificial mouth: a clinical correlation”, *Dent. Mater.*, vsk. 2, nro 6, ss. 235–240, joulukuu 1986, doi: 10.1016/S0109-5641(86)80034-3.
- [36] Y. U. Aslan, A. Uludamar, ja Y. Özkan, ”Clinical performance of pressable glass-ceramic veneers after 5, 10, 15, and 20 years: A retrospective case series study”, *J. Esthet. Restor. Dent.*, vsk. 31, nro 5, ss. 415–422, syyskuu 2019, doi: 10.1111/jerd.12496.
- [37] A. Örtorp, M. L. Kihl, ja G. E. Carlsson, ”A 5-year retrospective study of survival of zirconia single crowns fitted in a private clinical setting”, *J. Dent.*, vsk. 40, nro 6, ss. 527–530, kesäkuu 2012, doi: 10.1016/j.jdent.2012.02.011.
- [38] L. Kolgeci, E. Mericske, A. Worni, P. Walker, J. Katsoulis, ja R. Mericske-Stern, ”Technical Complications and Failures of Zirconia-Based Prostheses Supported by Implants Followed Up to 7 Years: A Case Series”, *Int. J. Prosthodont.*, vsk. 27, nro 6, ss. 544–552, marraskuu 2014, doi: 10.11607/ijp.3807.
- [39] B. E. Pjetursson, N. A. Valente, M. Stradling, M. Zwahlen, S. Liu, ja I. Sailer, ”A systematic review of the survival and complication rates of zirconia-ceramic and metal-ceramic single

- crowns”, *Clin. Oral Implants Res.*, vsk. 29, nro S16, ss. 199–214, loka 2018, doi: 10.1111/clr.13306.
- [40] L. C. Mazza, C. A. A. Lemos, A. A. Pesqueira, ja E. P. Pellizzer, ”Survival and complications of monolithic ceramic for tooth-supported fixed dental prostheses: A systematic review and meta-analysis”, *J. Prosthet. Dent.*, s. S0022391321000652, maaliskuu 2021, doi: 10.1016/j.prosdent.2021.01.020.
- [41] S.-R. Ha ja Y.-S. Choi, ”Effect of hydrothermal aging on dental multilayered zirconia for monolithic restorations: An in vitro study”, *Ceram. Int.*, s. S0272884221006763, maaliskuu 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.03.013.
- [42] J. Pitta, J. Hjerpe, F. Burkhardt, V. Fehmer, P. Mojon, ja I. Sailer, ”Mechanical stability and technical outcomes of monolithic CAD/CAM fabricated abutment-crowns supported by titanium bases: An in vitro study”, *Clin. Oral Implants Res.*, vsk. 32, nro 2, ss. 222–232, 2021, doi: 10.1111/clr.13693.
- [43] S. Bechtel, S. Habelitz, A. Klocke, T. Fett, ja G. A. Schneider, ”The fracture behaviour of dental enamel”, *Biomaterials*, vsk. 31, nro 2, ss. 375–384, tammi 2010, doi: 10.1016/j.biomaterials.2009.09.050.
- [44] R. L. Sakaguchi, J. L. Ferracane, ja J. M. Powers, Toim., *Craig’s restorative dental materials*, Fourteenth edition. St. Louis, Missouri: Elsevier, 2019.
- [45] F. Zhang, H. Reveron, B. C. Spies, B. Van Meerbeek, ja J. Chevalier, ”Trade-off between fracture resistance and translucency of zirconia and lithium-disilicate glass ceramics for monolithic restorations”, *Acta Biomater.*, vsk. 91, ss. 24–34, kesä 2019, doi: 10.1016/j.actbio.2019.04.043.
- [46] M. Wendler *ym.*, ”Chairside CAD/CAM materials. Part 2: Flexural strength testing”, *Dent. Mater.*, vsk. 33, nro 1, ss. 99–109, tammi 2017, doi: 10.1016/j.dental.2016.10.008.
- [47] G. K. R. Pereira, L. F. Guilardi, K. S. Dapieve, C. J. Kleverlaan, M. P. Rippe, ja L. F. Valandro, ”Mechanical reliability, fatigue strength and survival analysis of new polycrystalline translucent zirconia ceramics for monolithic restorations”, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vsk. 85, ss. 57–65, syyskuu 2018, doi: 10.1016/j.jmbbm.2018.05.029.
- [48] H. Takanobu, T. Maruyama, A. Takanishi, K. Ohtsuki, ja M. Ohnishi, ”Mouth opening and closing training with 6-DOF parallel robot”, teoksessa *Proceedings 2000 ICRA. Millennium Conference. IEEE International Conference on Robotics and Automation. Symposia Proceedings (Cat. No.00CH37065)*, 2000, vsk. 2, ss. 1384–1389 vsk.2.
- [49] ”Chewing Simulator CS-4.8”, *SD Mechatronik*. <https://sd-mechatronik.de/en/products/chewing-simulator-cs-4-8/> (viitattu 14. huhtikuuta 2021).
- [50] ”Chewing simulator – compression-torsion-fatigue test on dental products”, *Chewing simulator – compression-torsion-fatigue test on dental products*. <https://www.zwickroell.com/industries/medicalpharmaceutical/dental-industry/chewing-simulator/> (viitattu 14. huhtikuuta 2021).
- [51] W. Qin, M. Cong, D. Liu, ja X. Ren, ”A robotic chewing simulator supplying six-axis mandibular motion, high occlusal force, and a saliva environment for denture tests”, *Proc. Inst. Mech. Eng. [H]*, ss. 9544119211005600–9544119211005600, 2021.
- [52] B. D. Flinn, A. J. Raigrodski, L. A. Mancl, R. Toivola, ja T. Kuykendall, ”Influence of aging on flexural strength of translucent zirconia for monolithic restorations”, *J. Prosthet. Dent.*, vsk. 117, nro 2, ss. 303–309, helmi 2017, doi: 10.1016/j.prosdent.2016.06.010.
- [53] M. Cattani-Lorente, S. Durual, M. Amez-Droz, H. W. A. Wiskott, ja S. S. Scherrer, ”Hydrothermal degradation of a 3Y-TZP translucent dental ceramic: A comparison of numerical predictions with experimental data after 2 years of aging”, *Dent. Mater.*, vsk. 32, nro 3, ss. 394–402, maaliskuu 2016, doi: 10.1016/j.dental.2015.12.015.
- [54] F. Zhang *ym.*, ”Critical influence of alumina content on the low temperature degradation of 2–3mol% yttria-stabilized TZP for dental restorations”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vsk. 35, nro 2, ss. 741–750, helmi 2015, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.09.018.
- [55] C. Wei ja L. Gremillard, ”Surface treatment methods for mitigation of hydrothermal ageing of zirconia”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vsk. 39, nro 14, ss. 4322–4329, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.06.013>.
- [56] N. Lümke ja B. Stawarczyk, ”Impact of hydrothermal aging on the light transmittance and flexural strength of colored yttria-stabilized zirconia materials of different formulations”, *J. Prosthet. Dent.*, vsk. 125, nro 3, ss. 518–526, maaliskuu 2021, doi: 10.1016/j.prosdent.2020.01.016.

- [57] A. Abdulmajeed, T. Sulaiman, A. Abdulmajeed, S. Bencharit, ja T. Närhi, "Fracture Load of Different Zirconia Types: A Mastication Simulation Study", *J. Prosthodont.*, vsk. 29, nro 9, ss. 787–791, joulu 2020, doi: 10.1111/jopr.13242.
- [58] M. Wendler, R. Belli, D. Valladares, A. Petschelt, ja U. Lohbauer, "Chairside CAD/CAM materials. Part 3: Cyclic fatigue parameters and lifetime predictions", *Dent. Mater.*, vsk. 34, nro 6, ss. 910–921, kesä 2018, doi: 10.1016/j.dental.2018.03.024.
- [59] M. I. Mishchenko, L. D. Travis, ja A. A. Lacis, *Scattering, absorption, and emission of light by small particles*. Cambridge ; New York: Cambridge University Press, 2002.
- [60] H. C. van de Hulst, *Light scattering by small particles*. New York: Dover Publications, 1981.
- [61] M. Ilie, J.-C. Kneip, S. Matteï, A. Nichici, C. Roze, ja T. Girasole, "Laser beam scattering effects in non-absorbent inhomogenous polymers", *Opt. Lasers Eng.*, vsk. 45, nro 3, ss. 405–412, maaliskuu 2007, doi: 10.1016/j.optlaseng.2006.07.004.
- [62] C. F. Bohren ja D. R. Huffman, *Absorption and scattering of light by small particles*. Weinheim: Wiley-VCH, 2004.
- [63] S. Ignell ja M. Rigdahl, "Angle-resolved light scattering from textured injection-molded plastics", *J. Appl. Polym. Sci.*, vsk. 124, nro 2, ss. 1624–1633, huhti 2012, doi: 10.1002/app.35164.
- [64] M.-S. Cho, B. Yu, ja Y.-K. Lee, "Opalescence of all-ceramic core and veneer materials", *Dent. Mater.*, vsk. 25, nro 6, ss. 695–702, kesä 2009, doi: 10.1016/j.dental.2008.11.013.
- [65] J. W. Halloran, "Ceramic Stereolithography: Additive Manufacturing for Ceramics by Photopolymerization", *Annu. Rev. Mater. Res.*, vsk. 46, nro 1, ss. 19–40, heinäkuu 2016, doi: 10.1146/annurev-matsci-070115-031841.
- [66] D. L. Wood, K. Nassau, ja T. Y. Kometani, "Refractive index of Y2O3 stabilized cubic zirconia: variation with composition and wavelength", *Appl Opt*, vsk. 29, nro 16, ss. 2485–2488, kesä 1990, doi: 10.1364/AO.29.002485.
- [67] "Refractive Index of Al2O3 for Thin Film Thickness Measurement". <https://www.filmetrics.com/refractive-index-database/Al2O3> (viitattu 22. huhtikuuta 2021).
- [68] S. Buchner, M. B. Pereira, ja N. M. Balzaretta, "Behavior of the refractive index of lithium disilicate glass ceramic processed at high pressure and high temperature", *Opt. Mater.*, vsk. 34, nro 5, ss. 826–831, maaliskuu 2012, doi: 10.1016/j.optmat.2011.11.018.
- [69] V. H. Mudavakkat, V. V. Atuchin, V. N. Kruchinin, A. Kayani, ja C. V. Ramana, "Structure, morphology and optical properties of nanocrystalline yttrium oxide (Y2O3) thin films", *Opt. Mater.*, vsk. 34, nro 5, ss. 893–900, maaliskuu 2012, doi: 10.1016/j.optmat.2011.11.027.
- [70] T. Jögiaas, M. Kull, H. Seemen, P. Ritslaid, K. Kukli, ja A. Tamm, "Optical and mechanical properties of nanolaminates of zirconium and hafnium oxides grown by atomic layer deposition", *J. Vac. Sci. Technol. A*, vsk. 38, nro 2, s. 022406, maaliskuu 2020, doi: 10.1116/1.5131563.
- [71] A. Krell, J. Klimke, ja T. Hutzler, "Transparent compact ceramics: Inherent physical issues", *Opt. Mater.*, vsk. 31, nro 8, ss. 1144–1150, kesä 2009, doi: 10.1016/j.optmat.2008.12.009.
- [72] C. Zhang, Z. Jiang, L. Zhao, W. Guo, ja X. Gao, "Stability, rheological behaviors, and curing properties of 3Y–ZrO2 and 3Y–ZrO2/GO ceramic suspensions in stereolithography applied for dental implants", *Ceram. Int.*, vsk. 47, nro 10, ss. 13344–13350, toukokuu 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.01.191.
- [73] S. P. Gentry ja J. W. Halloran, "Light scattering in absorbing ceramic suspensions: Effect on the width and depth of photopolymerized features", *J. Eur. Ceram. Soc.*, vsk. 35, nro 6, ss. 1895–1904, kesä 2015, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.12.006.
- [74] S. Chen, C.-S. Wang, W. Zheng, J.-M. Wu, C.-Z. Yan, ja Y.-S. Shi, "Effects of particle size distribution and sintering temperature on properties of alumina mold material prepared by stereolithography", *Ceram. Int.*, vsk. 48, nro 5, ss. 6069–6077, maaliskuu 2022, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.11.145.
- [75] K.-J. Jang, J.-H. Kang, J. G. Fisher, ja S.-W. Park, "Effect of the volume fraction of zirconia suspensions on the microstructure and physical properties of products produced by additive manufacturing", *Dent. Mater.*, vsk. 35, nro 5, ss. e97–e106, toukokuu 2019, doi: 10.1016/j.dental.2019.02.001.
- [76] T. Vastamäki, *Stereolithography 3D-Printing of Ceramics, Master Thesis work, Teemu Vastamäki*. Materiaalioppi – Materials Science, 2019.
- [77] S. Hříbalová ja W. Pabst, "Light scattering in monodisperse systems – from suspensions to transparent ceramics", *J. Eur. Ceram. Soc.*, vsk. 40, nro 4, ss. 1522–1531, huhti 2020, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.11.053.

- [78] M. L. Griffith ja J. W. Halloran, "Freeform Fabrication of Ceramics via Stereolithography", *J. Am. Ceram. Soc.*, vsk. 79, nro 10, ss. 2601–2608, elo 2005, doi: 10.1111/j.1151-2916.1996.tb09022.x.
- [79] V. Tomeckova ja J. W. Halloran, "Cure depth for photopolymerization of ceramic suspensions", *J. Eur. Ceram. Soc.*, vsk. 30, nro 15, ss. 3023–3033, marras 2010, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2010.06.004.
- [80] J. Tarabeux, V. Pateloup, P. Michaud, ja T. Chartier, "Development of a numerical simulation model for predicting the curing of ceramic systems in the stereolithography process", *J. Eur. Ceram. Soc.*, vsk. 38, nro 11, ss. 4089–4098, syys 2018, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.03.052.
- [81] W. Pabst, J. Hostaša, ja L. Esposito, "Porosity and pore size dependence of the real in-line transmission of YAG and alumina ceramics", *J. Eur. Ceram. Soc.*, vsk. 34, nro 11, ss. 2745–2756, syys 2014, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2013.12.053.
- [82] L. Kuna, J. Mangeri, E. P. Gorzkowski, J. A. Wollmershauser, ja S. Nakhmanson, "Mesoscale modeling of light transmission modulation in ceramics", *Acta Mater.*, vsk. 193, ss. 261–269, heinä 2020, doi: 10.1016/j.actamat.2020.03.040.
- [83] C. Leiner *ym.*, "Multiple interfacing between classical ray-tracing and wave-optical simulation approaches: a study on applicability and accuracy", *Opt. Express*, vsk. 22, nro 13, s. 16048, kesä 2014, doi: 10.1364/OE.22.016048.
- [84] C. Pecharromán, G. Mata-Osoro, L. A. Díaz, R. Torrecillas, ja J. S. Moya, "On the transparency of nanostructured alumina: Rayleigh-Gans model for anisotropic spheres", *Opt. Express*, vsk. 17, nro 8, s. 6899, huhti 2009, doi: 10.1364/OE.17.006899.
- [85] C. Qian, K. Hu, J. Li, P. Li, ja Z. Lu, "The effect of light scattering in stereolithography ceramic manufacturing", *J. Eur. Ceram. Soc.*, vsk. 41, nro 14, ss. 7141–7154, marras 2021, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.07.017.
- [86] S. Westbeek, J. J. C. Remmers, J. A. W. van Dommelen, ja M. G. D. Geers, "Multi-scale process simulation for additive manufacturing through particle filled vat photopolymerization", *Comput. Mater. Sci.*, vsk. 180, s. 109647, heinä 2020, doi: 10.1016/j.commatsci.2020.109647.
- [87] F. F. Lange, "Densification of powder compacts: An unfinished story", *J. Eur. Ceram. Soc.*, vsk. 28, nro 7, ss. 1509–1516, tammi 2008, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.12.016.
- [88] M. Trunec ja K. Maca, "Advanced Ceramic Processes", teoksessa *Advanced Ceramics for Dentistry*, Elsevier, 2014, ss. 123–150. doi: 10.1016/B978-0-12-394619-5.00007-9.
- [89] M. Aboras, A. Muchtar, C. H. Azhari, N. Yahaya, ja J. C. W. Mah, "Enhancement of the microstructural and mechanical properties of dental zirconia through combined optimized colloidal processing and cold isostatic pressing", *Ceram. Int.*, vsk. 45, nro 2, Part A, ss. 1831–1836, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.072>.
- [90] S. Tekeli ja U. Demir, "Colloidal processing, sintering and static grain growth behaviour of alumina-doped cubic zirconia", *Ceram. Int.*, vsk. 31, nro 7, ss. 973–980, 2005, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2004.10.011>.
- [91] S. Zürcher ja T. Graule, "Influence of dispersant structure on the rheological properties of highly-concentrated zirconia dispersions", *J. Eur. Ceram. Soc.*, vsk. 25, nro 6, ss. 863–873, 2005, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.05.002>.
- [92] N. F. Amat, A. Muchtar, N. Yahaya, ja M. J. Ghazali, "Effect of Dispersant Agent Amount in Colloidal Processing of Zirconia Dental Ceramic", *Adv. Mater. Res.*, vsk. 622–623, ss. 215–219, joulu 2012, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.622-623.215.
- [93] N. Kajiwara, C. Masaki, T. Mukaibo, Y. Kondo, T. Nakamoto, ja R. Hosokawa, "Soft Tissue Biological Response to Zirconia and Metal Implant Abutments Compared With Natural Tooth: Microcirculation Monitoring as a Novel Bioindicator", *Implant Dent.*, vsk. Publish Ahead of Print, loka 2014, doi: 10.1097/ID.0000000000000167.
- [94] M. Trunec ja J. Cihlár, "Thermal debinding of injection moulded ceramics", *J. Eur. Ceram. Soc.*, vsk. 17, nro 2–3, ss. 203–209, tammi 1997, doi: 10.1016/S0955-2219(96)00108-2.
- [95] J. He *ym.*, "Investigation of inhomogeneity in powder injection molding of nano zirconia", *Powder Technol.*, vsk. 328, ss. 207–214, huhti 2018, doi: 10.1016/j.powtec.2017.12.075.
- [96] K. Maca, V. Pouchly, ja P. Zalud, "Two-Step Sintering of oxide ceramics with various crystal structures", *J. Eur. Ceram. Soc.*, vsk. 30, nro 2, ss. 583–589, tammi 2010, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2009.06.008.
- [97] M. R. Kaizer, P. C. Gierrhmuehlen, M. B. dos Santos, S. S. Cava, ja Y. Zhang, "Speed sintering translucent zirconia for chairside one-visit dental restorations: Optical, mechanical,

- and wear characteristics”, *Ceram. Int.*, vsk. 43, nro 14, ss. 10999–11005, loka 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.05.141.
- [98] K. Furuya, S. Takemoto, S. Yamashita, H. Sekine, Y. Yajima, ja M. Yoshinari, ”Low-temperature degradation of high-strength Y-TZP (Yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal)”, *Dent. Mater. J.*, vsk. 39, nro 4, ss. 577–586, 2020, doi: 10.4012/dmj.2019-090.
- [99] J.-F. Roulet, K. L. Schepker, A. Truco, H.-C. Schwarz, ja M. G. Rocha, ”Biaxial flexural strength, crystalline structure, and grain size of new commercially available zirconia-based ceramics for dental appliances produced using a new slip-casting method”, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vsk. 114, s. 104180, helmi 2021, doi: 10.1016/j.jmbbm.2020.104180.
- [100] R. Chavali, A. H. Nejat, ja N. C. Lawson, ”Machinability of CAD-CAM materials”, *J. Prosthet. Dent.*, vsk. 118, nro 2, ss. 194–199, elo 2017, doi: 10.1016/j.prosdent.2016.09.022.
- [101] D. Kuscer ja J. Z. Shen, ”Advanced Direct Forming Processes for the Future”, teoksessa *Advanced Ceramics for Dentistry*, Elsevier, 2014, ss. 375–390. doi: 10.1016/B978-0-12-394619-5.00023-7.
- [102] A. Barazanchi, K. C. Li, B. Al-Amleh, K. Lyons, ja J. N. Waddell, ”Additive Technology: Update on Current Materials and Applications in Dentistry”, *J. Prosthodont.*, vsk. 26, nro 2, ss. 156–163, 2017, doi: 10.1111/jopr.12510.
- [103] S. Zakeri, M. Vippola, ja E. Levänen, ”A comprehensive review of the photopolymerization of ceramic resins used in stereolithography”, *Addit. Manuf.*, vsk. 35, s. 101177, loka 2020, doi: 10.1016/j.addma.2020.101177.
- [104] Z. Xing, W. Liu, Y. Chen, ja W. Li, ”Effect of plasticizer on the fabrication and properties of alumina ceramic by stereolithography-based additive manufacturing”, *Ceram. Int.*, vsk. 44, nro 16, ss. 19939–19944, marras 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.07.259.
- [105] S. Baumgartner, R. Gmeiner, J. A. Schönherr, ja J. Stampfl, ”Stereolithography-based additive manufacturing of lithium disilicate glass ceramic for dental applications”, *Mater. Sci. Eng. C*, vsk. 116, s. 111180, marras 2020, doi: 10.1016/j.msec.2020.111180.
- [106] M. Zimmermann, A. Ender, G. Egli, M. Özcan, ja A. Mehl, ”Fracture load of CAD/CAM-fabricated and 3D-printed composite crowns as a function of material thickness”, *Clin. Oral Investig.*, vsk. 23, nro 6, ss. 2777–2784, kesä 2019, doi: 10.1007/s00784-018-2717-2.
- [107] W. Wang, H. Yu, Y. Liu, X. Jiang, ja B. Gao, ”Trueness analysis of zirconia crowns fabricated with 3-dimensional printing”, *J. Prosthet. Dent.*, vsk. 121, nro 2, ss. 285–291, helmi 2019, doi: 10.1016/j.prosdent.2018.04.012.
- [108] J. W. Stansbury ja M. J. Idacavage, ”3D printing with polymers: Challenges among expanding options and opportunities”, *Dent. Mater.*, vsk. 32, nro 1, ss. 54–64, tammi 2016, doi: 10.1016/j.dental.2015.09.018.
- [109] Y. Jian, Y. He, T. Jiang, C. Li, W. Yang, ja J. Nie, ”Polymerization shrinkage of (meth)acrylate determined by reflective laser beam scanning”, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vsk. 50, nro 13, ss. 923–928, heinä 2012, doi: 10.1002/polb.23086.
- [110] E. Johansson, O. Lidström, J. Johansson, O. Lyckfeldt, ja E. Adolfsson, ”Influence of Resin Composition on the Defect Formation in Alumina Manufactured by Stereolithography”, *Materials*, vsk. 10, nro 2, s. 138, helmi 2017, doi: 10.3390/ma10020138.
- [111] Z. Chen, J. Li, C. Liu, Y. Liu, J. Zhu, ja C. Lao, ”Preparation of high solid loading and low viscosity ceramic slurries for photopolymerization-based 3D printing”, *Ceram. Int.*, vsk. 45, nro 9, ss. 11549–11557, kesä 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.03.024.