



# 3D tisk keramického materiálu $ZrO_2$ v matrici termoplastického polymeru na technologii FFF

## Diplomová práce

*Studijní program:* N0788A270004 – Inovační a průmyslové inženýrství  
*Studijní obor:* N0788A270004IPI – Inovační a průmyslové inženýrství  
*Autor práce:* **Bc. Lukáš Volejník**  
*Vedoucí práce:* Ing. Jiří Šafka, Ph.D.





## Zadání diplomové práce

# 3D tisk keramického materiálu ZrO<sub>2</sub> v matrici termoplastického polymeru na technologii FFF

*Jméno a příjmení:* **Bc. Lukáš Volejník**  
*Osobní číslo:* S20000259  
*Studijní program:* N0788A270004 Inovační a průmyslové inženýrství  
*Zadávací katedra:* Katedra výrobních systémů a automatizace  
*Akademický rok:* **2021/2022**

### Zásady pro vypracování:

Cílem diplomové práce je otestovat vybraný termoplastický polymerní materiál s příměsí keramiky na technologii FFF a to včetně následného debindingu a sintrace.

1. Rešerše a popis aktuálního stavu problematiky.
2. Návrh a příprava 3D dat testovacích vzorků.
3. Realizace návrhu technologií 3D tisku (FFF).
4. Realizace debindingu a sintrace dle zvolených parametrů.
5. Výbrusy, změření porozity, tvrdosti a vybraných mechanických vlastností.
6. Diskuse výsledků a závěr

Rozsah grafických prací:  
Rozsah pracovní zprávy:  
Forma zpracování práce:  
Jazyk práce:

dle potřeby  
max. 100 stran  
tištěná/elektronická  
Čeština



## Seznam odborné literatury:

Seznam doporučené literatury

- [1] GIBSON, I., D.W. ROSEN a B. STUCKER. *Additive manufacturing technologies: 3D printing, rapid prototyping and direct digital manufacturing*. ISBN: 9781493921126.
- [2] LIU, D., V.V. VALENCIA a A.B. BADIRU. *Additive manufacturing handbook*. CRC Press, Taylor and Francis Group, 2017. ISBN: 9781482264081.
- [3] BRYDSON, J. A. *Plastics materials*. Boston: Butterworths, 1989. ISBN: 0408007214.
- [4] CHEN, Zhangwei, Ziyong LI, Junjie LI, et al. *3D printing of ceramics: A review*. Journal of the European Ceramic Society. 2019. 661-687. ISSN 09552219. Dostupné z: doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2018.11.013
- [5] NÖTZEL, Dorit, Ralf EICKHOFF a Thomas HANEMANN. *Fused Filament Fabrication of Small Ceramic Components. Materials*. 2019. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma11081463
- [6] Příslušné mezinárodní normy

Vedoucí práce:

Ing. Jiří Šafka, Ph.D.  
Katedra výrobních systémů a automatizace

Datum zadání práce:

15. listopadu 2021

Předpokládaný termín odevzdání:

15. května 2023

prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld  
děkan

L.S.

Ing. Petr Zelený, Ph.D.  
vedoucí katedry

V Liberci dne 15. listopadu 2021

## Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li diplomovou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Diplomovou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé diplomové práce a konzultantem.

Současně čestně prohlašuji, že texty tištěné verze práce a elektronické verze práce vložené do IS STAG se shodují.

23. 5. 2022

Bc. Lukáš Volejník



## Poděkování

Touto cestou bych rád poděkoval paní Ing. Veronice Truxové za odborné vedení této práce, cenné rady a věcné připomínky. Dále bych chtěl poděkovat panu Ing. Jiřímu Šafkovi, Ph.D za odbornou pomoc rady při tvorbě práce.

## Abstrakt

Diplomová práce se zabývá otestováním bílého oxidu zirkoničitého od společnosti Zetamix na technologii FFF. V první části práce jsou popsány technologie zpracovávající oxid zirkoničitý, složení keramického materiálu určeného pro zpracování na technologii FFF, detailním popis post-processingu a možné aplikace. V druhé praktické části práce je provedený popis a zhotovení vlastních testů. Je zde popsán návrh a otestování parametrů 3D tisku, chemického debindingu, tepelného debindingu a sinterace, včetně návrhu testovacích vzorků. Dále je zde uvedený výčet základních vlastností materiálu, včetně smrštění a hmotnostního úbytku, seznam testů mechanických vlastností a popis analýzy vnitřní struktury. V závěru práce byly dosažené výsledky zhodnocené a porovnané s výsledky z teoretické části.

**Klíčová slova:** 3D tisk, FFF, oxid zirkoničitý,  $ZrO_2$ , keramika

## Abstract

This diploma thesis deals with processing and testing of white zirconia from company Zetamix on FFF technology. In the first part of the thesis describes the technologies processing zirconia processing zirconia, the composition of ceramic material intended for processing on FFF technology, a detailed description of post-processing and possible applications. In the second practical part of the thesis is a description and preparation of tests. It describes the suggestion and testing of 3D printing, chemical debinding, thermal debinding and sintering parameters, including design of test specimens. There is also a description of the material including shrinkage and weight loss, a description of tests of mechanical properties and description of internal structure analysis. At the end of the work, the achieved results were evaluated and compared with results from the theoretical part.

**Keywords:** 3D printing, FFF, zirconia,  $ZrO_2$ , ceramics

# Obsah

Seznam zkratek . . . . .	9
<b>1 Úvod</b>	<b>14</b>
<b>2 Teoretická část</b>	<b>15</b>
2.1 Konvenční zpracování oxidu zirkoničitého . . . . .	15
2.2 Zpracování oxidu zirkoničitého aditivní technologií . . . . .	17
2.2.1 Technologie FFF . . . . .	20
2.2.2 Technologie SLA a DLP . . . . .	21
2.2.3 Technologie IJP . . . . .	23
2.2.4 Technologie SLS/SLM . . . . .	25
2.3 Filament oxidu zirkoničitého . . . . .	27
2.3.1 Keramická složka . . . . .	27
2.3.2 Polymerní složka . . . . .	27
2.4 Post-processing . . . . .	29
2.4.1 Debinding . . . . .	29
2.4.2 Sintrace . . . . .	30
2.5 Aplikace . . . . .	31
<b>3 Praktická část</b>	<b>33</b>
3.1 Popis postupu experimentu . . . . .	33
3.2 Oxid zirkoničitý od společnosti Zetamix . . . . .	35
3.2.1 Chemické analýzy . . . . .	36
3.3 Příprava tiskárny, procesní parametry . . . . .	39
3.3.1 Otestování a úprava procesních parametrů od výrobce . . . . .	41
3.4 Chemický debinding . . . . .	44
3.4.1 Otestování parametrů chemického debindingu od výrobce . . . . .	44
3.4.2 Návrh a otestování nových parametrů chemického debindingu . . . . .	46
3.5 Tepelný debinding a sintrace . . . . .	50
3.6 Výsledky testů . . . . .	53
3.6.1 Tvrdost . . . . .	53
3.6.2 Smrštění . . . . .	56
3.6.3 Ohyb . . . . .	57
3.6.4 Porozita . . . . .	63
<b>4 Diskuze výsledků</b>	<b>71</b>

5 Závěr	73
Použitá literatura	79
Přílohy	81

## Seznam zkratk

<b>AM</b>	Additive Manufacturing (Aditivní technologie)
<b>3D</b>	Trojrozměrný
<b>CT</b>	Computed Tomography (Výpočetní Tomografie)
<b>CIM</b>	Ceramic Injection Molding (Keramické vstřikování)
<b>FFF</b>	Fused Filament Fabrication
<b>SLA</b>	Stereolithography (Stereolitografie)
<b>DLP</b>	Digital Light Processing
<b>SLM</b>	Selective Laser Melting
<b>SLS</b>	Selective Laser Sintering
<b>IJP</b>	Ink-Jet Printing
<b>UV</b>	Ultraviolet (Ultrafialové záření)
<b>TGA</b>	Thermal Gravimetric Analysis (Termogravimetrická analýza)
<b>FTIR</b>	Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (Infračervená spektroskopie)
<b>EDX</b>	Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (Elektronová mikroskopie)
<b>DSC</b>	Differential Scanning Calorimetry (Diferenční skenování kalorimetrie)
<b>ATR</b>	Attenuated Total Reflectance (Zeslabená úplná reflektance)

## Seznam obrázků

2.1	Popis technologie vstřikování keramiky [10]	17
2.2	Metody výroby keramické součásti pomocí AM [2]	19
2.3	Technologie AM využívané k výrobě keramických součástí [13]	20
2.4	Popis technologie FFF [19]	21
2.5	Popis technologie SLA - uspořádání směrem dolů [21]	22
2.6	Popis technologie DLP - uspořádání směrem nahoru [23]	23
2.7	Popis technologie IJP – nepřímá metoda [13]	24
2.8	Popis technologie IJP – přímá metoda [13]	25
2.9	Popis technologie SLS/SLM [28]	26
2.10	Složení keramického materiálu pro více krokové AM	28
2.11	Postup post-processingu [31]	31
2.12	Fázový diagram $ZrO_2$ [38]	31
2.13	Keramický můstek [41]	32
3.1	Postup experimentu	35
3.2	Snímek v různých fázích zpracování	37
3.3	Úprava G-codu	41
3.4	Porovnání popraskání vzorků po chem. debindingu a sintraci	45
3.5	Průběh spojených procesů	52
3.6	Vzorky zpracované při optimálních parametrech	52
3.7	Množství výplně použité pro testy tvrdosti	54
3.8	Ukázka vyhodnocovacího snímku pro měření tvrdosti	55
3.9	Výsledky zkoušky tvrdosti	56
3.10	Orientace tisku	58
3.11	Průběh tříbodového ohybu pro podélný směr se 100% výplní	59
3.12	Průběh tříbodového ohybu pro příčný směr se 100% výplní	60
3.13	Průběh tříbodového ohybu pro podélný směr s 90% výplní	61
3.14	Průběh tříbodového ohybu pro příčný směr s 90% výplní	62
3.15	Výsledky tříbodového ohybu	63
3.16	Ukázka separace vrstev po tříbodovém ohybu	63
3.17	CT vzorku po tisku	64
3.18	CT vzorku po chemickém debindingu	64
3.19	CT vzorku po sintraci	64
3.20	Příprava vzorku pro výbrusy	66
3.21	Porovnání CT (2,5 mm) a výbrusů pro vzorek T1.2 (2,59 mm)	68

3.22	Porovnání CT (2,5 mm) a výbrusů pro vzorek D1.2 (2,64 mm) . . . .	69
3.23	Porovnání CT (1,14 mm) a výbrusů vzorek S3.2 (1,26 mm) . . . . .	69
A.1	Výsledky infračervené spektroskopie . . . . .	82
A.2	Výsledky termogravimetrické analýzy . . . . .	83
A.3	Výsledky diferenciální skenovací kalorimetrie . . . . .	84

## Seznam tabulek

3.1	Parametry výplně pro testy tvrdosti . . . . .	34
3.2	Parametry výplně pro třibodový ohyb . . . . .	35
3.3	Složení bílého oxidu zirkoničitého od společnosti Zetamix [4]. . . . .	36
3.4	Vlastnosti bílého oxidu zirkoničitého od společnosti Zetamix [4] . . . . .	36
3.5	Chemické složení v různých fázích zpracování . . . . .	37
3.6	Procesní parametry udávané výrobcem [42] . . . . .	41
3.7	Stanovení minimální teploty . . . . .	43
3.8	Stanovení maximální teploty . . . . .	43
3.9	Porovnání procesních parametrů . . . . .	44
3.10	Parametry chemického debindingu udávané výrobcem [35] . . . . .	45
3.11	Výchozí procesní parametry pro testy chemického debindingu . . . . .	45
3.12	Parametry chemického debindingu pro test č.2 . . . . .	46
3.13	Parametry chemického debindingu pro test č.3 . . . . .	47
3.14	Procesní parametry pro test č.4 . . . . .	47
3.15	Parametry chemického debindingu pro test č.4 . . . . .	47
3.16	Parametry chemického debindingu pro test č.5 . . . . .	48
3.17	Parametry chemického debindingu pro test č.6 . . . . .	48
3.18	Hmotnosti vzorků – test č.7 . . . . .	49
3.19	Parametry chemického debindingu pro test č.7 . . . . .	49
3.20	Optimální parametry chemického debindingu . . . . .	49
3.21	Parametry tepelného debindingu udávané výrobcem [35] . . . . .	51
3.22	Parametry sintrace udávané výrobcem . . . . .	51
3.23	Výsledky tvrdosti pro 20 % výplně . . . . .	54
3.24	Výsledky tvrdosti pro 40 % výplně . . . . .	54
3.25	Výsledky tvrdosti pro 60 % výplně . . . . .	55
3.26	Výsledky tvrdosti pro 80 % výplně . . . . .	55
3.27	Hmotnostní úbytek a rozměrové smrštění . . . . .	57
3.28	Rozměry zkušebního tělesa typu B . . . . .	58
3.29	Výsledky třibodového ohybu pro podélný směr se 100% výplní . . . . .	58
3.30	Výsledky třibodového ohybu pro příčný směr se 100% výplní . . . . .	59
3.31	Výsledky třibodového ohybu pro podélný směr s 90% výplní . . . . .	60
3.32	Výsledky třibodového ohybu pro příčný směr s 90% výplní . . . . .	61
3.33	Porovnání průměrných pevností v ohybu pro různé typy vzorků . . . . .	63
3.34	Parametry výbrusů pro vzorky po tisku a chemickém debindingu . . . . .	66
3.35	Parametry výbrusů pro sintrované vzorky . . . . .	67



3.36	Výsledky výbrusů vzorků po tisku . . . . .	67
3.37	Výsledky výbrusů vzorků po chemickém debindingu . . . . .	67
3.38	Výsledky výbrusů vzorků po sintraci . . . . .	68
4.1	Porovnání parametrů chemického debindingu . . . . .	71
4.2	Porovnání mechanických vlastností . . . . .	72
B.1	Rozměry vzorků se 100% výplní v podélném směru . . . . .	86
B.2	Rozměry vzorků se 100% výplní v příčném směru . . . . .	86
B.3	Rozměry vzorků s 90% výplní v podélném směru . . . . .	86
B.4	Rozměry vzorků s 90% výplní v příčném směru . . . . .	86

# 1 Úvod

Diplomová práce se zabývá otestováním vybraného termoplastického materiálu s příměsí oxidu zirkoničitého aditivní technologií Fused Filament Fabrication (FFF). Testovaným materiálem je filament bílého oxidu zirkoničitého od společnosti Zetamix [1]. Tento materiál je vyvinutý pro zpracování aditivní technologií Fused Filament Fabrication. Cílem práce je ověření mechanických vlastností, analýza vnitřní struktury a navržení optimálních procesních parametrů potřebných pro zpracování technologií 3D tisku. Za tímto účelem je potřeba navrhnout vzorové součásti, které slouží k otestování materiálu. Pro detailní porozumění složení materiálu jsou provedeny chemické analýzy. Vzorové součásti slouží k otestování parametrů tisku, chemického debindingu, tepelného debindingu a sintrace. Testy mechanických vlastností jsou provedené na součástech zpracovaných při navržených optimálních parametrech. Na součástech je rovněž vyhodnoceno hmotností smrštění po chemickém a tepelném debindingu, ale i rozměrové smrštění po sintraci. Na závěr je provedena analýza vnitřní struktury vzorových součástí pomocí Výpočetní tomografie - (Computed Tomography - CT) a metalografických výbrusů.

Bílý oxid zirkoničitý je materiál ze skupiny oxidových keramik patřících do skupiny technických keramik. Technická keramika je syntetický materiál s polykrystalickou strukturou. V oblasti aditivní výroby je nejčastěji používaným keramickým materiálem oxid hlinitý ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) a oxid zirkoničitý ( $\text{ZrO}_2$ ), kterým se zabývá tato práce. Materiály se používají zejména z důvodu jejich vysoké houževnatosti, nízké ceny, relativně nízkých sintračních teplot a široké škály použití [2]. Oxid zirkoničitý je keramický materiál s proměnlivou krystalickou strukturou. Vnitřní krystalická struktura je závislá na teplotě. Sintrace probíhá při teplotě  $1450\text{ }^\circ\text{C}$ , při které dochází k přeměně monoklinické struktury na strukturu tetragonální. Jedná se o martenzitickou přeměnu, která způsobuje zpevnění materiálu [3]. Oxid zirkoničitý v čisté podobě je nestabilní a při přeměně vnitřních struktur dochází k nárůstu objemu materiálu, který může zapříčinit vznik trhlin. Z toho důvodu se do čistého oxidu zirkoničitého přidávají oxidy kovů, které napomáhají jeho stabilizaci [3]. Pro stabilizaci bílého oxidu zirkoničitého od společnosti Zetamix je používaný oxid yttritý ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) [4]. Yttriem stabilizovaný oxid zirkoničitý ( $\text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ ) má velmi dobré mechanické a chemické vlastnosti. Materiál má vysokou pevnost v ohybu, vysokou lomovou houževnatost a dobrou chemickou a tepelnou stabilitu. Součásti vyrobené z oxidu zirkoničitého mohou dosahovat pevnosti v tlaku až  $2000\text{ MPa}$  a pevnosti v tahu  $900\text{--}1200\text{ MPa}$ . Díky těmto vlastnostem a dobré biokompatibilitě se jedná o ideální materiál například pro oblast medicíny [5, 6].

## 2 Teoretická část

Teoretická část této práce se zabývá oblastmi zpracování oxidu zirkoničitého a jeho vlastností. Tato část je především zaměřena na zpracování oxidu zirkoničitého technologiemi aditivní výroby. Rovněž se zabývá popisem konvenčního zpracování oxidu zirkoničitého, konkrétněji technologií keramického vstřikování - (Ceramic Injection Molding - CIM). Konvenční zpracování je do práce zahrnuto z důvodu vytvoření obecné představy o zpracování materiálu. Dále se kapitola zabývá složením filamentu. Filament je druh materiálu používaný pro zpracování technologií Fused Filament Fabrication (FFF). V teoretické části je provedený detailní průzkum v oblasti složení materiálu, včetně složení pojiva a všech jeho částí. Kapitola se rovněž zabývá detailním popisem jednotlivých kroků post-processingu, jejichž provedení je nutné pro zpracování testovaného materiálu. V poslední části se kapitola zabývá průzkumem v oblasti možných aplikací oxidu zirkoničitého.

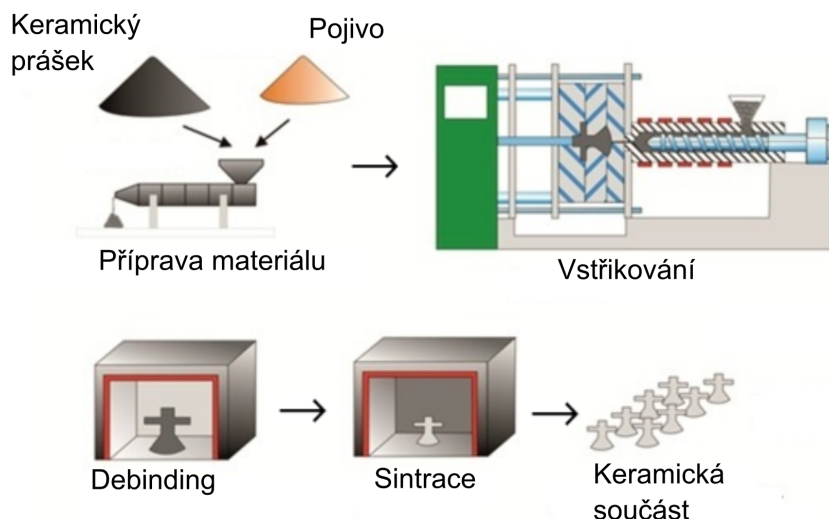
### 2.1 Konvenční zpracování oxidu zirkoničitého

Existuje několik konvenčních technologií, které se zabývají zpracováním oxidu zirkoničitého. Mezi tyto technologie patří například vstřikování, suché lisování, odlévání, vytlačování a další. Konvenčních technologií zpracovávající oxid zirkoničitý mají své výhody a nevýhody. Společnou nevýhodou všech konvenčních technologií zpracovávající oxid zirkoničitý je, nedostatečná efektivita zpracování. Hlavními nevýhodami je dlouhá doba zpracování, nízká přesnost, vysoké vstupní náklady a omezená možnost tvorby součástí s komplexní geometrií [5].

Velmi často používanou technologií pro konvenční zpracování oxidu zirkoničitého je technologie CIM [7]. Vstřikování keramiky je proces formování práškové metalurgie [8]. Jedná se o nejefektivnější technologii používanou pro sériovou výrobu keramických součástí s velmi dobrou kvalitou. Technologie je vhodná zejména pro výrobu rozměrově malých součástí [7]. Technologie keramického vstřikování umožňuje výrobu poměrně velkého množství různých geometrických tvarů. Zcela zásadním krokem při zpracování  $ZrO_2 \cdot Y_2O_3$  je volba materiálu a jeho složení. Pro zpracování oxidu zirkoničitého technologií keramického vstřikování je používán vícesložkový materiál. Složení materiálu lze rozdělit na dvě hlavní složky. První složkou je keramický prášek a druhou složkou je pojivo. Pojivo se může skládat z několika dalších složek, které umožňují zpracování technologií CIM. Hlavní složka pojiva může být tvořena například ethylenvinylacetátem v poměru

2:1 s kopolyamidem [7]. Dále se v pojivu objevují různá aditiva jako plastifikátor, změkčovadlo a zvlhčovadlo. Pro úspěšné zpracování materiálu je důležité zvolit správný poměr pojiva a keramického prášku. Keramický prášek tvoří hlavní hmotnostní část materiálu, a pro úspěšné zpracování materiálu musí tato složka splňovat určité požadavky. Těmito požadavky je zejména velikost keramických částic. Střední velikost částic může být 0,29  $\mu\text{m}$ . Při přípravě materiálu pro keramické vstřikování je důležitý správný poměr keramické složky a pojiva. Vysoké objemové množství keramického prášku zajistí vysokou hustotu „green body”, neboli zelené součásti viz obrázek 2.11. Zároveň součást obsahuje menší množství pojiva, které je potřeba odstranit v průběhu debindingu. Hmotnostní množství keramického prášku v materiálu je 87,22 % [7]. Zdroj [8] popisuje materiál, který jako hlavní složku pojiva používá palmový stearin a polyethylen v objemovém poměru 60:40. Objemové množství keramického prášku v tomto materiálu je 60 % a střední velikost částic je 13  $\mu\text{m}$ . Při promíchávání pojiva a keramického prášku je potřeba dosáhnout co nejvyšší homogenity. Zároveň dokonalým promícháním materiálu dochází ke snížení aglomerace keramických částic. Po dokonalém promíchání je materiál nařezaný na části o velikosti přibližně  $1 \times 1 \times 1 \text{ cm}^3$ . A v granulátoru jsou tyto nařezané části dále rozděleny na části o maximální velikosti 5 mm [9].

Pro vytvoření keramické součásti je potřeba po vstřikování provést post-processing, který se skládá z debindingu a sintrace. Proces debindingu slouží pro odstranění pojiva a sintrace slouží pro spečení keramických částic. Tyto operace slouží pro odstranění pojiva a spečení keramického prášku do jednoho celku. Tepelný debinding je prováděný při teplotě 400 °C. Pro provedení sintrace je vyžadována teplota 1400 °C. Obecný popis těchto procesů je znázorněn a popsán v kapitole 2.4. Při testování bylo dosaženo relativní hustoty 96,7 %, pevnosti v ohybu až 1254 MPa a tvrdosti dle Vickerse 10,8 GPa [9]. Druhý zdroj uvádí, že sintrované součásti s objemovým množstvím keramického prášku 60 % dosahovaly relativní hustoty 77,01 %. Sintrované vzorky tedy vykazují velmi dobré mechanické vlastnosti [8].

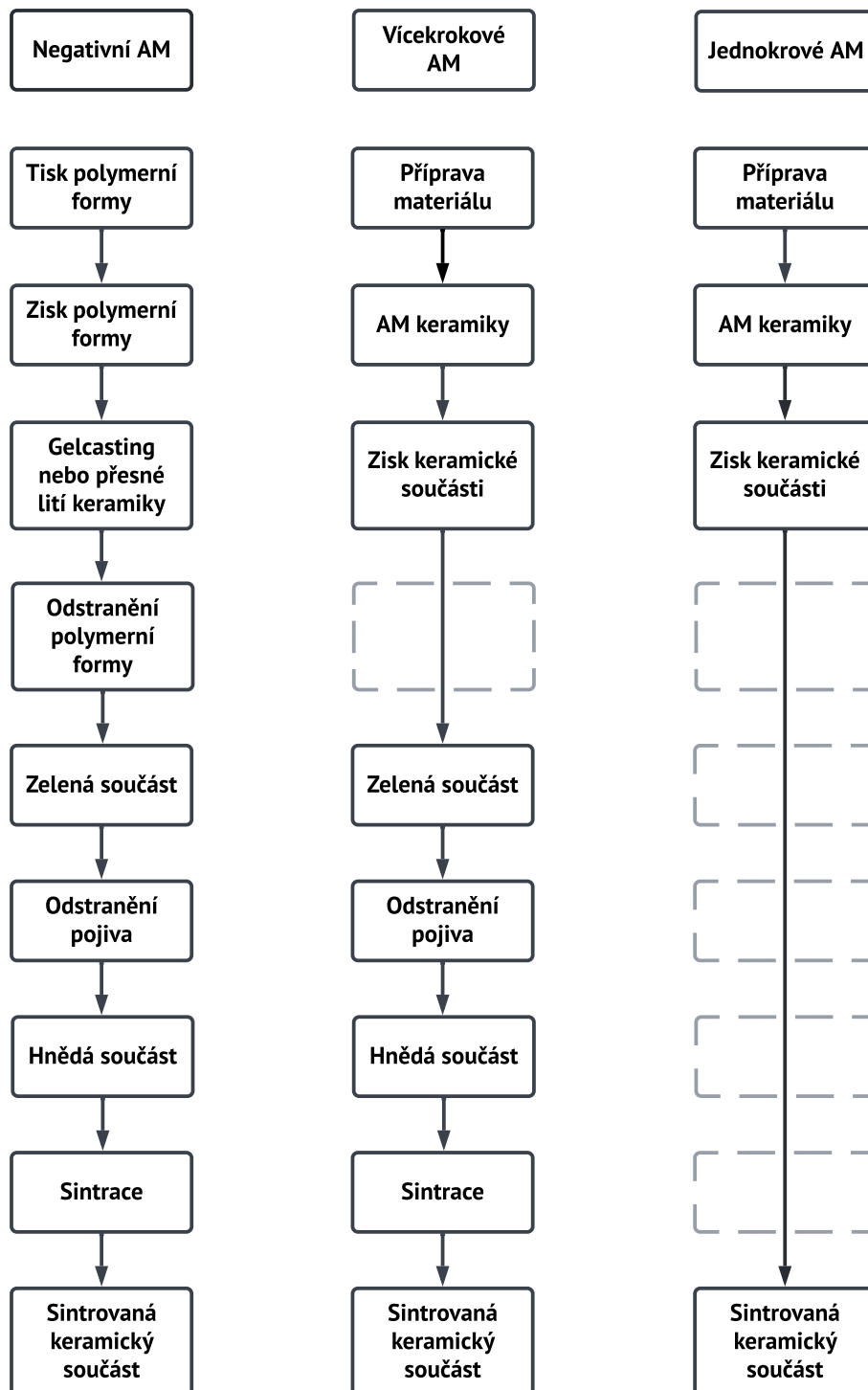


Obrázek 2.1: Popis technologie vstřikování keramiky [10]

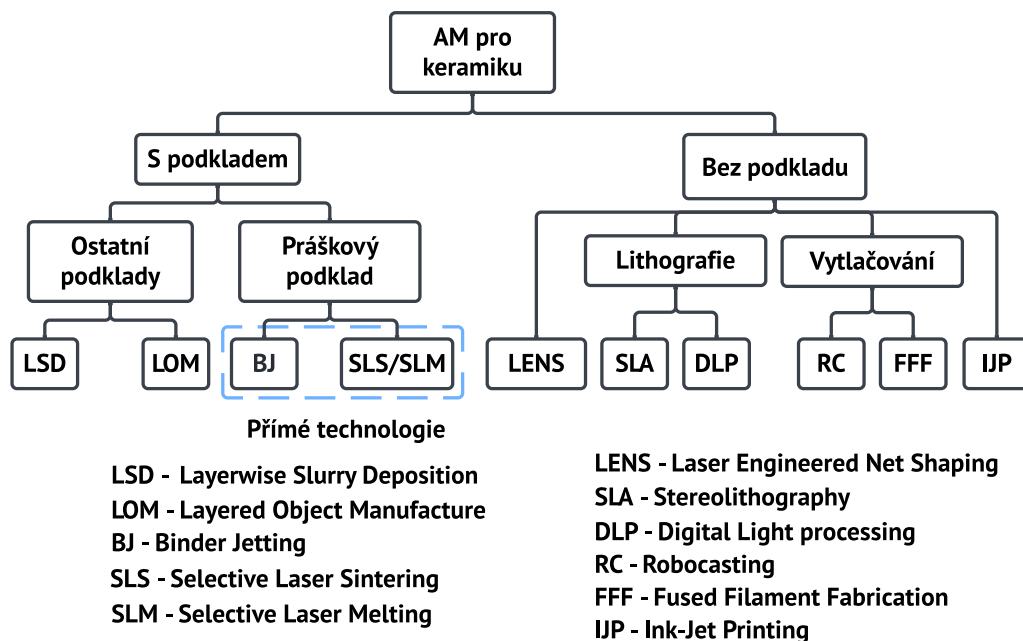
## 2.2 Zpracování oxidu zirkoničitého aditivní technologií

Aditivní technologie nabízí nové možnosti pro zpracování keramických materiálů. Jedná se o beztržkovou technologii pracující na principu nanášení materiálu vrstvu po vrstvě z 3D dat. V porovnání s konvenčními metodami nemají aditivní technologie téměř žádné geometrické omezení. To umožňuje vytvářet geometricky složité struktury bez použití drahého třískového obrábění [2]. Pro zpracování keramického materiálu se nejčastěji používají aditivní technologie Fused Filament Fabrication (FFF), Stereolithografie (SLA), Digital Light Processing (DLP), Selective Laser Sintering (SLS), Selective Laser Melting (SLM) a Ink-Jet Printing (IJP) [11]. Aditivní technologie pro výrobu keramických součástí je možné rozdělit do tří skupin podle kroků, které je potřeba během procesu provést. Jedná se o negativní aditivní technologie, více-krokové aditivní technologie a jednokrokové aditivní technologie. Rozdělení a postup jednotlivých technologií je znázorněný na obrázku 2.2. Negativní technologie jsou využívány k výrobě polymerní formy, která je použita pro gelové nebo tlakové lití. Následně je polymerní forma odstraněna a na součásti je provedený post-processing. Vícekrokové a jednokrokové technologie vyrábí přímo keramickou součást. U více-krokových technologií je potřeba na vytištěných součástech provést post-processing, který zajistí odstranění polymerní složky z materiálu a spečení keramických částic. U jednokrokových technologií je vyráběna keramická součást, která nevyžaduje provedení post-processingu [2]. V porovnání s konvenčními metodami nabízí spoustu výhod, ale také jisté nevýhody [5]. Největší nevýhodou je, že většina dílů vyrobených technologiemi aditivní výroby dosahuje nižší pevností v ohybu, než je dosaženo kon-

venčním zpracováním. Zpracováním materiálu technologií FFF je dosaženo řádově až třikrát menší pevnosti v ohybu než při použití konvenční technologie CIM [9, 12]. Oblast aditivní výroby je rychle rostoucí obor, kde se použití keramických materiálů stále zdokonaluje. Rozdělení aditivních technologií pro zpracování keramického materiálu uvádí norma ISO 17296. Jednokrokové aditivní technologie lze nazývat jako přímé technologie a více krokové technologie lze označit jako nepřímé [5].



Obrázek 2.2: Metody výroby keramické součásti pomocí AM [2]



Obrázek 2.3: Technologie AM využívané k výrobě keramických součástí [13]

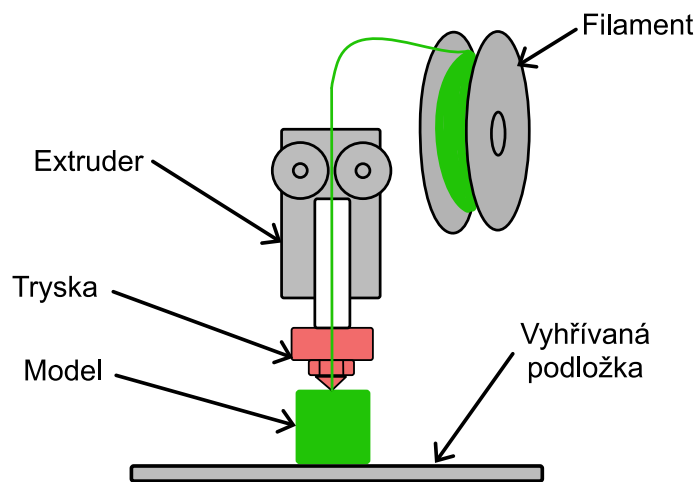
## 2.2.1 Technologie FFF

Technologie Fused Filament Fabrication (FFF) spadá dle normy ISO/ASTM 52900 do kategorie extruze materiálu, která pracuje na principu vytlačování nataveného materiálu skrze otvor trysky [14]. Materiál ve formě struny je odvíjený z cívky a jeho polymerní složka je v tiskové hlavě nahřata na teplotu natavení. Materiál je vytlačovaný skrz trysku a nanášený ve vrstvách na sebe. Po nanesení dochází k rychlému chladnutí tenké vrstvy, čímž vzniká výsledný tvar součásti. Pohyby tiskové hlavy a stavící desky v jednotlivých osách jsou řízeny počítačem na základě 3D dat. Výsledný tvar součásti je daný na základě vstupního 3D modelu součásti [15].

Pro tisk keramických materiálů technologií FFF, je používána směs keramiky v podobě prášku a polymerní složky, která slouží jako pojivo. Množství keramického prášku, které je ve filamentu obsaženo je 50-65 % z celkového objemu [16]. Úkolem polymerní složky je vázat na sebe keramické částice a umožňovat tvarování dílu. Vytisknuté díly, obsahující keramickou a polymerní složku se nazývají „green-bodies”, volně přeloženo jako zelené díly viz obrázek 2.11. Pro získání keramické součásti, je potřeba provést odstranění polymerní složky a zbylé keramické částice spéct, aby bylo dosaženo co nejvyšší hustoty. Procesy post-processingu se nazývají debinding a sintrace. Po odstranění polymerní složky vznikají „brown-bodies”, neboli hnědé díly viz obrázek 2.11. Sintrované součásti vyrobené technologií FFF dosahují srovnatelné hustoty, jako součásti vyrobené konvenčními metodami [17]. Výhodou technologie FFF je použití termoplastického materiálu pro účely pojiva. V porovnání s technologiemi SLA a DLP, které zpracovávají tekutý fotopolymerní



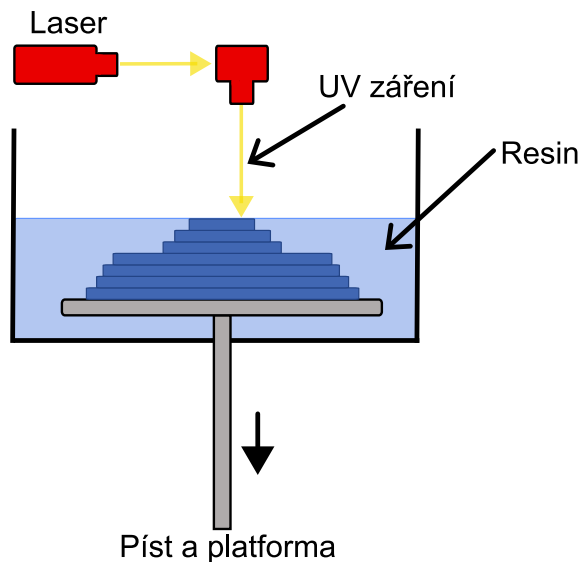
materiál, nevyžaduje termoplastický materiál speciální vlastnosti, čímž umožňuje snazší zpracování. Výhodou technologie FFF je možnost výroby velkých součástí. Zároveň je na trhu je velké množství cenově dostupných tiskáren využívající tuto technologii. Hlavní nevýhodou zpracování oxidu zirkoničitého technologií FFF je nutnost provedení post-processingu, který je časově náročný [18]. Technologie FFF umožňuje výrobu součástí z materiálu  $ZrO_2 \cdot Y_2O_3$  s velmi dobrými mechanickými vlastnostmi, nízkou porozitou a tetragonální vnitřní strukturou. Pro sintrovanou součást je dosažena pevnost v ohybu  $488,96 \pm 79,84$  MPa a tvrdost podle Vickerse  $11,52 \pm 0,57$  GPa. Porozita v řezu součástí se pohybuje v rozmezí 1-5 % a relativní hustota součástí dosahuje hodnoty 98,1 % [12].



Obrázek 2.4: Popis technologie FFF [19]

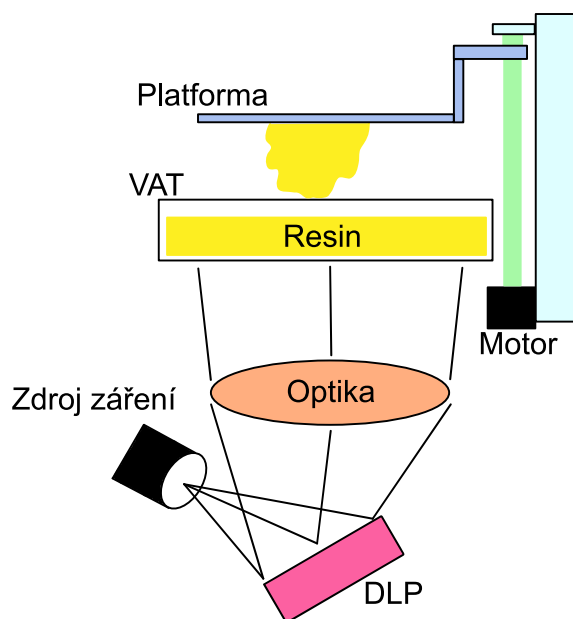
## 2.2.2 Technologie SLA a DLP

Technologie aditivní výroby Stereolithografie (SLA) spadá dle normy ISO/ASTM 52900 do kategorie VAT fotopolymerizace, která pracuje na principu vytvrzení tekutého fotopolymerního materiálu za pomoci světla [14]. Principem technologie SLA je vytvrzování fotopolymerního tekutého resinu pomocí světelného záření o vlnové délce UV spektra. Technologie SLA využívá pro vytvrzení materiálu počítačem ovládaný laser, který vyzařuje UV záření o vlnové délce blízké 400 nm. Technologie SLA a DLP se liší zařízením používaným jako zdroj záření. SLA využívá jako zdroj záření UV záření laser a DLP využívá jako zdroj UV záření projektor [20]. Technologie SLA je velmi důležitá metoda pro zpracování oxidu zirkoničitého v oblasti aditivních technologií. Díly vytištěné technologií SLA mají vysokou přesnost a dobrou kvalitu povrchu. V porovnání s technologiemi SLS nebo SLM, nevyžaduje technologie SLA vysokoenergetický laser [5].



Obrázek 2.5: Popis technologie SLA - uspořádání směrem dolů [21]

Technologie aditivní výroby Digital Light Processing (DLP) spadá dle normy ISO/ASTM 52900 do stejné kategorie jako technologie SLA, tedy VAT fotopolymerizace [14]. Technologie DLP pracuje na principu projekce světelného obrazu, která zajišťuje vytvrzení tekutého resinu. Projekcí obrazu o vlnové délce UV záření na hladinu resinu dochází k jeho vytvrzení v celé vrstvě najednou. Projekci je zajištěna DLP projektorem a mikrozrcadly, která usměřňují světlo vyzařované ze zdroje světla. Pohybem platformy v ose z je definována výška jedné vrstvy. Rozlišení dílu je definované velikostí jednoho pixelu na projektovaném obraze [22]. Technologie DLP i SLA používá dva způsoby uspořádání podle směru pohybu platformy. Prvním uspořádáním je pohyb platformy směrem nahoru viz obrázek 2.6. Při tomto uspořádání je v resinu potopena vždy pouze malá část stavěné součásti, proto je pro její stavbu možné využít i nižší hladinu resinu. Druhým uspořádáním je pohyb stavící platformy směrem dolů viz obrázek 2.5. Při tomto uspořádání je součást vždy celá potopená v resinu. Technologie SLS/DLP s uspořádáním směrem nahoru vyžadují pro tisk výrazně menší množství resinu v nádobě [5]. Výhodou uspořádání směrem dolů je, že při tvorbě složitější struktury není potřeba tvorba tak pevných podpor, jako při uspořádání směrem nahoru.



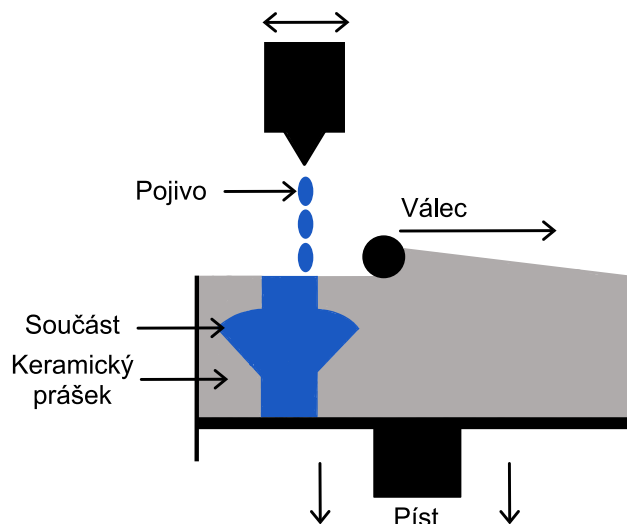
Obrázek 2.6: Popis technologie DLP - uspořádání směrem nahoru [23]

Technologie DLP má v porovnání s technologií SLA výhodu výrazně vyšší rychlosti tisku. To je zapříčiněno vytvrzováním celé vrstvy najednou [23]. Pro úspěšný tisk oxidu zirkoničitého technologiemi SLA a DLP je důležitá správná příprava resinu. Pro zpracování materiálu technologiemi SLA a DLP je důležité, aby měl připravený materiál nízkou viskozitu a adekvátní charakteristiku vytvrzení. Součástí vyrobené metodou VAT fotonpolymerizace je potřeba podrobit post-processingu, stejně jako součásti vyrobené technologií FFF. Technologie FFF, SLA i DLP spadají do kategorie vícezkrokových aditivních technologií, které vždy vyžadují provedení post-processingu [5]. Součásti vyrobené z oxidu zirkoničitého technologií SLA mají velmi dobré mechanické vlastnosti. Pro tyto součásti je dosaženo pevnosti v ohybu  $1154 \pm 182$  MPa a tvrdosti  $13,9 \pm 0,62$  GPa. Zároveň součásti dosahují hustoty až 99,3 % [5]. Součásti vyrobené technologií DLP rovněž dosahují velmi vysoké pevnosti  $731,11 \pm 48$  MPa a vysoké hustoty  $99,45 \pm 0,36$  %. Zásadní vliv na hustotu tekutého polymerního materiálu má jeho teplota při zpracování a promíchávání po celou dobu stavby modelu, které zajistí jeho homogenitu [24].

## 2.2.3 Technologie IJP

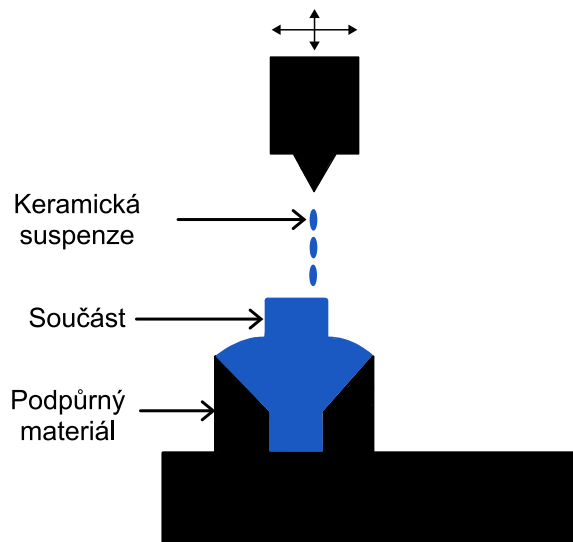
Technologie Ink-Jet Printing (IJP) patří dle normy ISO/ASTM 52900 do kategorie tryskání materiálu, která pracuje na principu tryskání kapek materiálu [14]. Technologie IJP vychází z principu známých inkoustových tiskáren. Pro výrobu keramických součástí je používáno několik metod IJP. První metodou je přímá metoda, která využívá tryskání pojiva skrze piezoelektrickou trysku, která distribuuje pojivo a nanáší jej do keramického prášku, čímž dochází ke spojení keramických částic. Jakmile je vrstva hotová, platforma s práškem se posune dolů o velikost jedné vrstvy a pomocí válce je nová vrstva prášku uhlazena. Tyto kroky se opakují stále

dokola, dokud není vytvořena celá součást. Nejdůležitějšími parametry procesu je schopnost pojiva tvořit kapku a pronikat do vrstvy keramického prášku a schopnost snadného a rovnoměrného rozprostření keramického prášku. Pro splnění této podmínky musí keramický prášek mít dostatečně velké částice. Naopak příliš velké částice způsobují problémy při sintraci, což má za příčinu velmi složitou výrobu součástí s vysokou hustotou. Nízká hustota součásti má za příčinu výrazné zhoršení mechanických vlastností [13].



Obrázek 2.7: Popis technologie IJP – nepřímá metoda [13]

Výrobu keramických dílu umožňuje také přímá metoda IJP, která se nazývá Direct Ink-Jet Printing. Pro tuto metodu je pojivo nahrazené keramickou hmotou, která je v podobě kapek nanášena přímo na platformu. Tato metoda odstraňuje složitosti spojené s tryskáním pojiva do keramického prášku. Navíc je touto metodou možné získat součást, která svými vlastnostmi odpovídá součásti vyrobené konvenční technologií. Velké omezení této technologie je nutnost tvorby podpůrné struktury pro komplexní tvary. Dalším omezením je složitost výroby součásti vyšší než je 1 cm [13]. Kritickým aspektem pro úspěšný tisk přímou metodou IJP je materiál s vhodnou viskozitou a velikostí částic. Používaný materiál se z pravidla skládá ze dvou částí. První částí je materiál na bázi vosku, a druhou součástí je keramická suspenze. Příkladem může být materiál, v jehož objemu je obsaženo 21 % oxidu zirkoničitého. Vytisknuté součásti z tohoto materiálu dosahují teoretické hustoty až 97,5 %, získávají homogenní strukturu a tisk je provedený bez zjevných známek deformací [5].



Obrázek 2.8: Popis technologie IJP – přímá metoda [13]

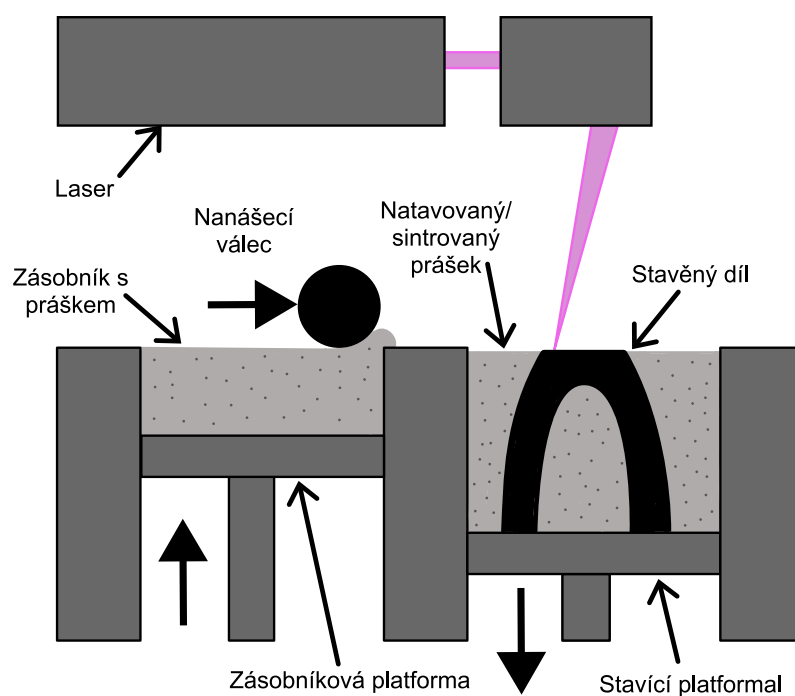
## 2.2.4 Technologie SLS/SLM

V předchozích kapitolách byly popsány technologie FFF, SLA DLP a IJP, které jsou řazené do skupiny více krokových aditivních technologií. Další technologie aditivní výroby, které lze využít pro zpracování oxidu zirkoničitého, jsou jednokrokové aditivní technologie. Příkladem jsou technologie Selective Laser Sintering (SLS) a Selective Laser Melting (SLM). Technologie používají pro tvorbu dílu keramický prášek nebo pastu. Jelikož se jedná o přímé metody, zpracovávaný materiál obsahuje pouze keramické částice bez pojiva. To umožňuje výrobu keramických součástí bez provedení post-processingu [25]. Obě tyto technologie spadají dle normy ISO/ASTM 52900 do kategorie Powder Bed Fusion, která využívá tepelnou energii k natavení vrstvy prášku [14].

Technologie Selective Laser Sintering používá pro částečné natavení tenké vrstvy keramického prášku laser. Technologie využívá jevu, který se nazývá sintrace, neboli slinování. Jedná se o metodu, kdy dochází k nahřátí materiálu na vysokou teplotu, nedochází však k jeho natavení, a vlivem difuze drobných keramických částic vzniká celistvá struktura [26]. Celý proces probíhá tak, že je nejprve pomocí válce nanášena tenká vrstva prášku. Tato vrstva určuje velikost jedné vrstvy, která je pro technologii SLS 50-300  $\mu\text{m}$ . Po nanášení tenké vrstvy prášku dochází k jeho sintraci pomocí laseru dokud nedojde ke vzniku celistvé struktury. Po dokončení procesu sjede platforma směrem dolů o velikost jedné vrstvy, válec ze zásobníku nabere nový prášek a znovu jej nanese v tenké vrstvě. Tento proces se automaticky opakuje do té doby, dokud není vytvořena celá součást [27]. Technologie SLS standardně používá převážně polymerní materiály, především polyamid s nejrůznějšími přísadami [28].

Technologie Selective Laser Melting je velmi podobná s technologií Selective Laser Sintering. Celý proces probíhá stejně, ovšem s pár odlišnostmi. Nejzásadnějším rozdílem je průběh tvorby celistvé vrstvy, pro kterou technologie SLM využívá natavení prášku. Z toho vyplývá nevýhoda potřeby vyšší energie, protože pro natavení prášku je potřeba dosáhnout vyšších teplot než pro sintraci. Standardně technologie SLM slouží ke zpracování kovových materiálu jako je nerezová ocel, titan nebo hliník [27]. Technologií SLM je možné získat hustší díly, než technologií SLS, protože SLM kompletně nataví nanesený prášek, čímž dojde k lepšímu spojení drobných keramických částic [29].

V oblasti zpracování oxidu zirkoničitého mají technologie SLS i SLM velké nevýhody. Těmito technologiemi není možné vyrábět uzavřené dutiny, protože z nich není možné odstranit nevytvrzený prášek. Rychlost laserového skenování pro technologie SLS a SLM je 50-500 mm/s. Z toho důvodu je doba zahřívání jednotlivých částí součásti velmi krátká. To způsobuje, že vyrobené součásti mají vysokou porozitu a pro většinu aplikací nedosahují adekvátních mechanických vlastností. Navíc je celá součást zatížena velkým tepelným gradientem z důvodu lokálního působení laserového paprsku. Pro keramické materiály se jedná o velký problém, protože mají nízkou odolnost vůči tepelným šokům [13].



Obrázek 2.9: Popis technologie SLS/SLM [28]

## 2.3 Filament oxidu zirkoničitého

Pro 3D tisk oxidu zirkoničitého technologií FFF je používaný materiál ve formě vlákna, tedy filamentu. Filament oxidu zirkoničitého je multikomponentní materiál, který se skládá z polymerní a keramické složky. Pro technologie FFF jsou používané vysoce plněné polymery, které obsahují 45-65 % objemového množství keramické složky [25]. Takovým materiálem je i bílý oxid zirkoničitý, kterým se zabývá tato práce [4].

### 2.3.1 Keramická složka

Keramický prášek, který je používaný při výrobě filamentu pro technologii FFF, je velmi podobný tomu, který se používá pro materiály určené k technologii CIM. Charakteristika keramického prášku zásadně ovlivňuje tokové vlastnosti. Pro technologii FFF je charakteristika prášku zcela zásadní, protože při špatně nastavené charakteristice není materiál možné tisknout. Základní charakteristika materiálu má dvě vlastnosti, velikost částic a objemové množství částic v materiálu [25].

Pro vysoce plněné materiály platí, že velikost částic ovlivňuje viskozitu a objemové množství částic ovlivňuje tuhost materiálu. S rostoucí velikostí částic dochází ke zvýšení viskozity, která způsobuje větší odpor při průtoku tryskou. Pro technologii FFF se jedná o kritickou vlastnost. Vyšší viskozita materiálu znamená vyšší průtočný odpor, čímž dochází k riziku ucpání trysky, které znamená přerušování tisku [25, 30]. Zdroj [18] uvádí střední velikost částic 0,5  $\mu\text{m}$ . Naopak v odborné literatuře [31] je uvedená velikost keramických částic 0,4-0,5  $\mu\text{m}$ .

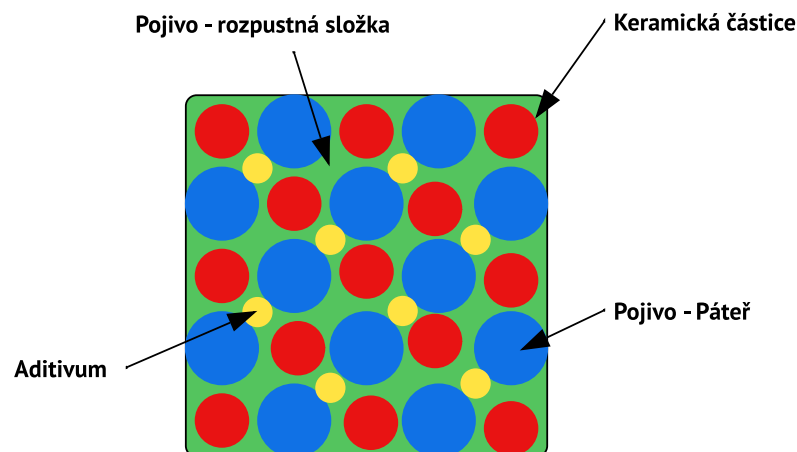
Objemové množství částic zásadně ovlivňuje mechanické vlastnosti filamentu, především pak jeho tvrdost a poddajnost. S rostoucím objemovým množstvím částic roste tvrdost materiálu a zároveň klesá jeho poddajnost. To platí pouze do určitého objemového množství částic. Při překročení této hranice dochází ke snížení tvrdosti a zvýšení křehkosti materiálu. Při výrobě materiálu je potřeba najít kompromis mezi tvrdostí, poddajností a křehkostí materiálu. Tyto vlastnosti musí splňovat požadavky na materiál definované technologií zpracování [25, 32].

### 2.3.2 Polymerní složka

Polymerní složka materiálu slouží jako pojivo keramických částic a má zásadní vliv na celý proces a kvalitu dílu. Přítomnost polymerní složky je při výrobě keramických součástí nežádoucí. Z toho důvodu je potřeba provést její odstranění pomocí debindingu. Složení pojiva je možné rozdělit do tří složek. První složkou je hlavní komponenta pojiva, která tvoří 50-90 % celého objemu pojiva a je odstraněna během první fáze debindingu. Pro tuto složku se nejčastěji používají polymery s nízkou viskozitou (vosky), materiály rozpustné ve vodě (polyethylenglykol) nebo

materiály podléhající katalytické degradaci (polyoxymethylen). Druhou složkou je „backbone”, neboli páteř. Tato složka zajišťuje tvarovou stálost součásti po odstranění hlavní složky v první fázi debindingu. K odstranění Páteř tvoří 0-50 % z celkového objemu pojiva a je odstraňována tepelným působením. Používané materiály pro páteř jsou polyolefiny (polypropylen, polyethylen), které jsou odolné vůči většině rozpouštědel používaných v první fázi debindingu. Třetí a poslední složkou pojiva jsou aditiva, která napomáhají rozprostření keramické složky v pojivu, což zabraňuje fázové separaci a aglomeraci keramických částic. Aditiva tvoří 0-10 % z celkového objemu pojiva. Nejčastěji používaným aditivem je kyselina stearová, která rozprostření keramických částic usnadňuje [25].

Polymerní složka materiálu musí splňovat určité vlastnosti, které jsou nezbytné pro zpracování oxidu zirkoničitého technologií FFF. Jednou z důležitých vlastností, je správná homogenita materiálu. Ta je zajištěna správnou kompatibilitou mezi polymerní a keramickou složkou. Správná homogenita materiálu zabraňuje separaci fází. Druhou důležitou vlastností je viskozita materiálu, která zajišťuje bezproblémový průtok nahřátého materiálu skrz trysku při působení minimálních odporů. U vysoce plněných polymerních sloučenin, jakým je oxid zirkoničitý, je obtížné této vlastnosti dosáhnout. To je způsobeno vysokou aglomerací submikronových prášků, která zvyšuje průtočný odpor. Dalšími důležitými vlastnostmi jsou flexibilita a pevnost materiálu. Tyto vlastnosti zajišťují bezproblémové navíjení a odvíjení materiálu z cívky [17]. Poslední a neméně důležitým požadavkem polymerní složky, je dobrá adheze k tiskové podložce. Adheze by měla být dostatečně vysoká, aby model zůstal po celou dobu tisku připevněný k tiskové podložce. Zároveň nesmí být adheze příliš vysoká, aby při odstraňování modelu z tiskové podložky nedošlo k jejímu poškození [33].



Obrázek 2.10: Složení keramického materiálu pro vícekrokové AM



## 2.4 Post-processing

Tato kapitola se zabývá popisem post-processingu keramických součástí vyráběných 3D tiskem. Součásti vyráběné z vysoce plněných materiálů víceřadovými aditivními technologiemi vyžadují provedení post-processingu. Pro keramické materiály je post-processing rozdělený na dvě části. Prvním krokem je provedení debindingu, při kterém dochází k odstranění polymerního pojiva z dílu. Druhým krokem je provedení sintrace, při které dochází vlivem působení tepla ke spečení keramických částic a vytvoření celistvé struktury. Po provedení post-processingu by měl být získán díl z oxidu zirkoničitého bez zjevných prasklin s minimální porozitou a s vysokou hustotou [17]. Na součástech podrobených post-processingu je možné pozorovat úbytek hmotnosti a rozměrové smrštění. Úbytek hmotnosti je způsoben odstraněním pojiva během debindingu. Smrštění je způsobené spečením keramických částic, čímž dojde k úbytku pórů a celkovému smrštění součásti [34].

### 2.4.1 Debinding

Debinding je část post-processingu, při které dochází k odstranění pojiva ze součásti. Průběh debindingu závisí na složení pojiva daného materiálu. Pro jednosložkovou pojiva je možné provést pouze tepelný debinding. Pro dvou a více složkovou pojiva je potřeba provést chemický debinding a tepelný debinding. Použití tepelného debindingu pro odstranění jednosložkového pojiva z modelu je časově velmi náročný proces. Použitím vícesložkového pojiva je proces rozdělen na více částí, čímž dojde ke snížení časových nároků na tepelný debinding a tím ke zkrácení času celého procesu. Z toho důvodu se nejčastěji využívají vícesložková pojiva, která vyžadují postupné odstranění jednotlivých složek pojiva a vyžadují menší časovou náročnost, než jednosložková pojiva [25]. V průběhu chemického debindingu vzniká v modelu více pórů, které zajistí snazší odchod plynů při tepelném debindingu [34]. V této práci je testovaným materiálem bílé zirkonium od společnosti Zetamix, které obsahuje pojivo na bázi polyolefinu, tudíž vyžaduje provedení dvoufázového debindingu. Z toho důvodu je práce zaměřena především na popis chemického debindingu a tepelného debindingu [35].

Chemický debinding je proces, při kterém dochází působením chemických reakcí k rozpuštění první složky pojiva. Proces chemického debindingu začíná ponořením modelu do nádoby s rozpouštědlem. Typ rozpouštědla se liší v závislosti na hlavní složce pojiva použité v materiálu. Při ponoření dochází ke kontaktu rozpouštědla s molekulami pojiva, které se začínají postupně zvětšovat. Rozpouštědlo a polymerní část pojiva mezi sebou vytvoří větší síly, než jsou mezimolekulární síly polymeru, čímž dochází k jeho rozpuštění. Rozpuštěný polymer odchází ze součástí vlivem působení kapilárních sil a difuze [17]. Rozpuštěním hlavní složky pojiva vznikají malé póry, které s narůstajícím časem v rozpouštědle zvětšují své množství i velikost. Po odstranění hlavní složky pojiva je součást velmi křehká, proto zůstává v modelu druhá složka pojiva neboli páteř, která slouží jako podpora pro částice ke-

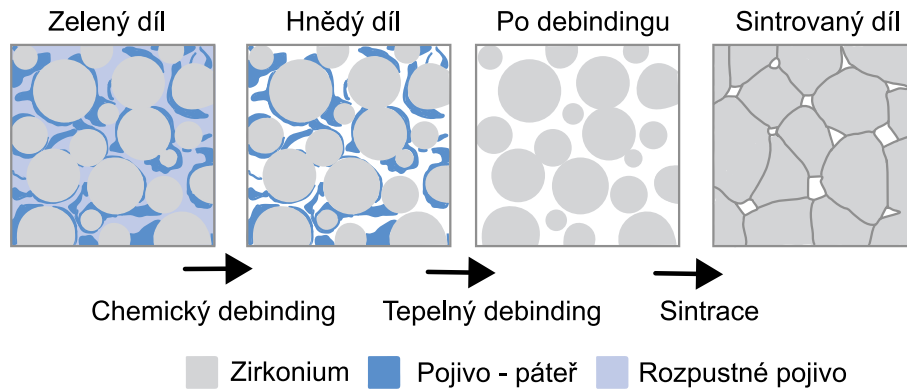
ramického materiálu a zajišťuje větší pevnost součásti po první fázi debindingu [34].

Tepelný debinding představuje nejpoužívanější způsob odstranění polymerní složky z pojiva, protože se jedná o relativně nenáročnou metodu. Principem tepelného debindingu je postupné zahřívání součásti na teplotu, během které dochází k postupnému odstranění pojiva. Tepelný debinding může být prováděn v inertní atmosféře nebo v atmosféře s okolním prostředím. Inertní atmosféra je z pravidla používána pro pojiva s větší molekulární hmotností. Největší nevýhodou celého procesu je velmi vysoká časová náročnost a riziko vzniku deformací. Pro tento proces existují dva přístupy. Prvním přístupem je zahřátí pojiva na teplotu zkapalnění, čímž dojde ke snížení viskozity a odstranění pojiva z modelu za působení kapilárních sil. Druhým přístupem je zahřátí součásti a odpaření pojiva. Tento způsob se využívá zejména pro součásti, na kterých byl již provedený chemický debinding. Proces tepelného debindingu využívá pro odstranění pojiva mechanismy vypaření, tepelné degradace a oxidační degradace. Působením tepelné degradace dochází k rozpadu polymerních molekul, které jsou difuzí vytlačované na povrch součásti, kde se vypařují. Přítomností kyslíku v okolní atmosféře dochází k oxidační degradaci polymerního pojiva na povrchu součásti. Oxidace polymeru probíhá pouze na povrchu součásti, protože prostupu hlouběji do součásti zabraňuje difuze kyslíku a pojiva a také difuze vznikající tepelnou degradací [36].

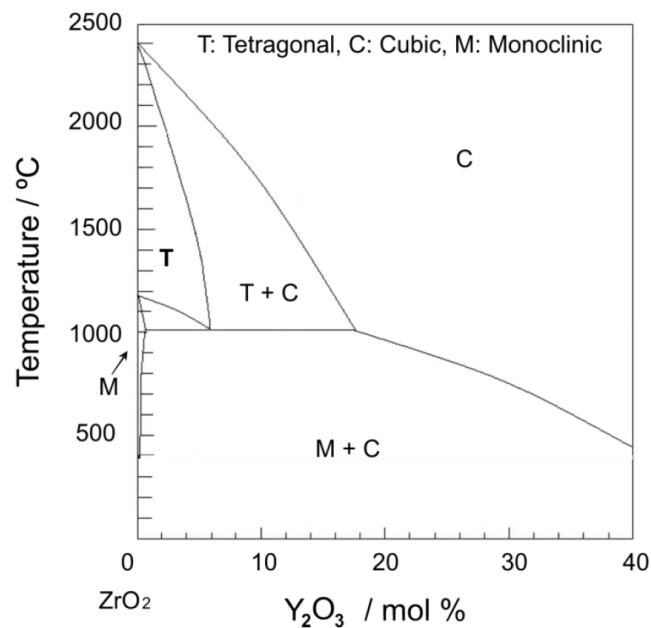
## 2.4.2 Sintrace

Sintrace je posledním krokem post-processingu. Sintrace, nebo také slinování, je tepelný proces, při kterém dochází ke spojení drobných částic keramiky vlivem působení difuze vznikající v důsledku vysoké teploty [26]. Výsledkem je eliminace pórů vzniklých při chemickém a tepelném debindingu. Odstraněním porézní struktury dochází ke spojení keramických částic, čímž je dosaženo celistvé struktury s nízkou porozitou. Vznikem celistvé struktury dochází rovněž ke zpevnění celého dílu. Proces sintrace je prováděn v peci, ve které je postupně zvyšována teplota. Důležitým parametrem sintrace je rychlost ohřevu. Ohřev by měl být prováděn velmi pomalu, aby došlo k rovnoměrnému rozptýlení tepelné energie a tím komplexnímu zahřátí celé struktury součásti. Pokud by ohřev součásti byl příliš rychlý, součást absorbuje velké množství tepelné energie, která může zapříčinit vznik trhlin [5]. Dalším důležitým parametrem je teplota sintrace. Pro zirkonium se běžně používá teplota v rozmezí 50-60 % teploty tání, přičemž teplota tání zirkonia je 2715 °C. Proces sintrace je možné rozdělit do tří, po sobě jdoucích kroků. V prvním kroku dochází k postupnému ohřevu součásti. Druhým krokem, je setrvání na teplotě sintrace, aby mohlo dojít ke spojení keramických částic. Třetím krokem je postupné ochlazení součásti na pokojovou teplotu [31]. Vlivem působení vysokých teplot dochází během procesu sintrace k růstu zrn a k přetvoření vnitřní struktury. Pro vytvoření keramiky s vysokou hustotou, je potřeba provádět kontrolovaný růst zrn, jelikož vlastnosti keramického materiálu s polykrystalickou strukturou jsou zásadně ovlivňovány jeho mikrostrukturou [37]. Pro dosažení tetragonální struktury pro  $ZrO_2 \cdot Y_2O_3$  stabilizovaný 3 % mol yttria je součástí potřeba sintrovat při teplotě 1000-1500 °C. To je

možné pozorovat z fázového diagramu viz obrázek 2.12 [38]. Při přeměně z monoklinické struktury na tetragonální strukturu dochází k martenzitické přeměně, která způsobuje zpevnění materiálu [3]. Nastavení teplot a časového ohřevu závisí na konkrétním materiálu, z toho důvodu nelze určit univerzální hodnoty, podle kterých je možné nastavit klíčové parametry sintrace [31, 37].



Obrázek 2.11: Postup post-processingu [31]



Obrázek 2.12: Fázový diagram ZrO<sub>2</sub> [38]

## 2.5 Aplikace

Základními vlastnostmi oxidu zirkoničitého určeného pro aditivní technologie je tvrdost, křehkost, tepelná odolnost a korozivzdornost. Od těchto vlastností se rovněž odvíjí i jeho oblast použití. Možnosti použití keramických součástí vyrobených aditivními technologiemi jsou velmi široké, příkladem může být letecký průmysl,

zdravotnictví a automobilový průmysl [39]. Konvenční technologie pro zpracování oxidu zirkoničitého fungují dobře již mnoho let, mají ovšem určitá omezení, které je možné eliminovat použitím aditivními technologiemi. Konvenční technologie zpracování součástí z oxidu zirkoničitého mohou být například vstřikování, různé druhy odlévání, stlačování nebo obrábění. Jak již bylo zmíněno, konvenční metody zpracování oxidu zirkoničitého mají jistá omezení, jimiž je dlouhá doba výroby, vysoké náklady, vysoká míra opotřebení nástrojů, nízká přesnost a omezená možnost výroby komplexních a tvarově složitých součástí. Stále více se rozrůstající výzkum v oblasti výroby keramických součástí použitím aditivních technologií prokazuje odstranění limitů, které jsou způsobeny konvenčním zpracováním. Při použití aditivních technologií dochází ke snížení ceny kusové výroby, zvýšení přesnosti a možnost výroby složitých a komplexních součástí [5].

Yttriem stabilizovaný oxid zirkoničitý má díky svým mechanickým vlastnostem, korozivzdornosti, odolnosti vůči opotřebení a biokompatibilitě široké využití v oblasti medicíny. Ta využívá technologie aditivní výroby pro výrobu kloubních náhrad a díky své bílé barvě i pro výrobu zubních implantátů. Klinické studie prokázali, že oxid zirkoničitý má vyšší biokompatibilitu než standardní titanové implantáty. Použití aditivních technologií se rozšiřují možnosti aplikací oxidu zirkoničitého v medicíně a to především díky schopnosti vyrábět geometricky složitější tvary viz obrázek 2.13 [5, 40]. Jak již bylo napsáno v úvodu kapitoly 2.5, oxid zirkoničitý je možné využít i v leteckém a automobilovém průmyslu. Hlavní výhodou použití aditivních technologií v průmyslu je velmi vysoká tvarová flexibilita. Příkladem může být návrh jádra turbínových lopatek na základě výkonu bez ohledu na omezení, které mají konvenční metody zpracování [5]. V těchto průmyslových odvětví je možné materiál použít pro výrobu odlehčených turbínových lopatek, ochranných obalů pro senzory v nepříznivém prostředí, filtrů a vysoce namáhaných ventilových komponentů určených pro korozivní a abrazivní kapaliny [2, 31].



Obrázek 2.13: Keramický můstek [41]

## 3 Praktická část

V praktické části je práce zaměřena na otestování parametrů tisku, chemického debindingu a sintrace. V této části práce je provedený návrh a otestování parametrů. V rámci otestování materiálu jsou provedené chemické analýzy, jejichž úkolem je definovat složení a chování materiálu při určitých tepelných podmínkách. Na závěr je provedené testy mechanických vlastností, analýza vnitřní struktury a definování míry smrštění v důsledku sintrace.

### 3.1 Popis postupu experimentu

Tato kapitola se zabývá popisem postupu experimentu. Pro definování vlastností materiálu byl experiment rozdělený do několika částí. V první části experimentu byl provedený návrh vzorových součástí, návržení a otestování procesních parametrů. Vzorky rovněž slouží pro návrh a otestování nových parametrů chemického debindingu, tepelného debindingu a sintrace. Pro tisk vzorků byla použita tiskárna Prusa i3 MK3S+ od české společnosti Prusa Research. Prvním krokem při testování procesních parametrů, bylo ověření parametrů udávaných výrobcem materiálu. Při testování byla zjištěna nefunkčnost parametrů, proto bylo přistoupeno k návržení nových procesních parametrů. Cílem nastavení procesních parametrů bylo vytvoření testovací součásti bez trhlin, deformací, s dobrou rozměrovou přesností, vysokou hustotou a s vysokou adhezí mezi vrstvami. Po úspěšném dokončení první části bylo možné přejít na další část experimentu.

V druhé části experimentu došlo k otestování parametrů chemického debindingu. Chemický debinding byl prováděn v acetonu, který byl umístěn do nádoby s možnou regulací teploty. V této části bylo potřeba postupovat obezřetně, protože aceton má nízký bod varu. Z toho důvodu bylo důležité udržovat teplotu acetonu pod 50 °C. Pro první testy byly použity parametry udávané výrobcem. Cílem bylo nastavení parametrů chemického debindingu tak, aby bylo možné zpracovávat vzorky se 100% výplní bez zjevných známek trhlin a jiných deformací. Při chemickém debindingu musí být dle výrobce dosaženo hmotnostního úbytku materiálu alespoň 5 %. Tím je zaručeno odstranění hlavní složky pojiva ze vzorku. Pro určení hmotnostního úbytku materiálu byl testovaný vzorek zvážený před vložením do acetonové lázně a po chemickém debindingu. Nalezením optimálních parametrů bylo možné přejít k další fázi experimentu.

Ve třetí fázi se experiment zaměřil na tepelné zpracování vzorků. Tedy provedení tepelného debindingu a sintrace. Pro provedení testů byla potřeba vysokoteplotní pec. Tepelný debinding má za úkol odstranit zbylé množství pojiva, a sintrace má za úkol spéct keramické částice, aby vznikla celistvá struktura. Prvním krokem bylo otestování parametrů tepelného debindingu a sintrace udávaných výrobcem. Cílem tepelného zpracování bylo vytvořit sintrované vzorky bez zjevných známek trhlin. Toho bylo v průběhu otestování parametrů od výrobce dosaženo a nebylo potřeba provádět úpravu parametrů. V průběhu sintrace docházelo k rozměrovému smrštění vzorků. Pro definování rozměrového smrštění bylo provedeno měření vzorků po tisku a po sintraci.

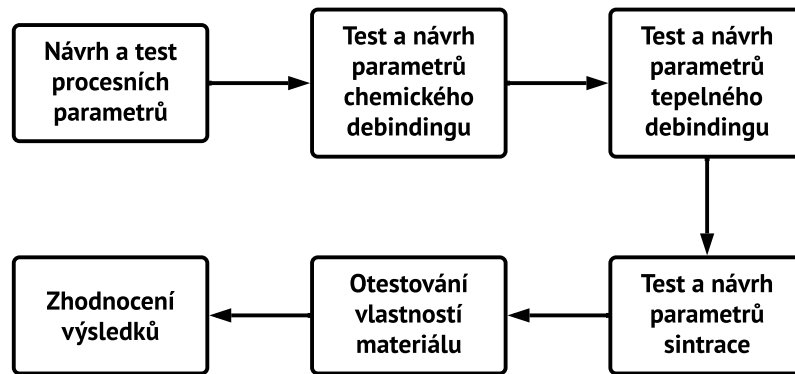
Ve čtvrté fázi experimentu byly otestované mechanické vlastnosti a vnitřní struktura vzorových součástí. Pro tyto testy byly připravené testovací vzorky o rozměrech, které testy vyžadovaly. V rámci práce bylo navrženo otestování tvrdosti a pevnosti v ohybu. Pro stanovení tvrdosti byla navržena metoda podle Vickerse. Pro otestování tvrdosti byla připravena sada vzorků s odlišným množstvím výplně. Tato výplň byla tisknuta při parametrech uvedených v tabulce 3.1. Pro stanovení pevnosti v ohybu byl navržený třibodový ohyb. Pevnost v ohybu byla testována pro vzorky s 90% výplní a 100% výplní. Parametry výplně pro třibodový ohyb jsou znázorněné v tabulce 3.2. Pro průzkum vnitřní struktury bylo použito CT a metalografické výbrusy. Cílem těchto analýz bylo detekovat vnitřní strukturu vzorků a definovat jejich porozitu. Diagram postupu experimentu je zobrazený na obrázku 3.1.

Parametry	Sada 1	Sada 2	Sada 3	Sada 4
Množství výplně [%]	20	40	60	80
Vzor výplně	Plástev	Plástev	Plástev	Plástev
Úhel výplně	45°	45°	45°	45°
Počet perimetrů	2	2	2	2
Počet plných spodních vrstev	5	5	5	5
Počet plných horních vrstev	5	5	5	5
Vzor výplně horní a dolní vrstvy	Monotóní	Monotóní	Monotóní	Monotóní

Tabulka 3.1: Parametry výplně pro testy tvrdosti

Parametry	Sada 1	Sada 2	Sada 3	Sada 4
Množství výplně [%]	90	90	100	100
Vzor výplně	Přímočará	Přímočará	Přímočará	Přímočará
Úhel výplně	45°	45°	45°	45°
Směr tisku	Příčný	Podélný	Příčný	Podélný
Počet perimetrů	2	2	2	2
Počet plných spodních vrstev	5	5	5	5
Počet plných horních vrstev	5	5	5	5
Vzor výplně horní a dolní vrstvy	Monotóní	Monotóní	Monotóní	Monotóní

Tabulka 3.2: Parametry výplně pro tříbodový ohyb



Obrázek 3.1: Postup experimentu

## 3.2 Oxid zirkoničitý od společnosti Zetamix

Bílý oxid zirkoničitý od společnosti Zetamix je keramický materiál ve formě filamentu, který je určený pro zpracování aditivní technologií FFF. Jedná se o vícesložkový materiál skládající se z keramické části a polymerního pojiva. Keramickou složkou je 3 % mol yttriem stabilizovaný oxid zirkoničitý. Jeho chemické označení je  $ZrO_2 \cdot Y_2O_3$ . Keramická složka zirkonium se ve filamentu nachází ve formě prášku a jeho částice jsou menší než  $1,0 \mu m$ . Pro spojení keramických částic je používáno pojivo na bázi polyolefinů. Polyolefiny jsou termoplastické materiály, které umožňují tisk keramického materiálu pomocí technologie FFF [4]. Pro „zelené díly“ je potřeba provést post-processing, pomocí kterého je odstraněna polymerní složka pojiva a tím je získána keramická součást. Post-processing se dělí do tří fází. První fází je chemický debinding, jehož úkolem je zajistit rozpuštění pojiva v rozpouštědle. Pro bílé zirkonium od společnosti Zetamix je jako rozpouštědlo použitý aceton. V druhé fázi, když je odstraněna větší část pojiva, je potřeba odstranit jeho zbylé množství. To je provedeno pomocí tepelného debindingu. Poslední a třetí fází post-processingu je sintrace. Procesem sintrace dochází ke spečení keramických částic a je získána keramická součást s vysokou hustotou [35]. V tabulkách 3.3 a 3.4, jsou udávány vlastnosti bílého oxidu zirkoničitého od společnosti Zetamix.



Název	Bílý oxid zirkoničití
Chemická značka	ZrO <sub>2</sub> · Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Množství pojiva vol %	50
Množství pojiva wt %	14
Množství zirkonia vol %	50
Množství pojiva wt %	86

Tabulka 3.3: Složení bílého oxidu zirkoničitého od společnosti Zetamix [4].

Hustota [g/cm <sup>3</sup> ]	3,5
Průtočné množství [g/10 min]	50
Objemová rychlost [cm <sup>3</sup> /10 min]	14
Absorpce vlhkosti za 24 hodin [%]	<0,1
Absorpce vlhkosti za 7 dní [%]	<0,3
Tvrdość (HV10) [GPa]	10
Pevnost v ohybu [MPa]	600-1000

Tabulka 3.4: Vlastnosti bílého oxidu zirkoničitého od společnosti Zetamix [4]

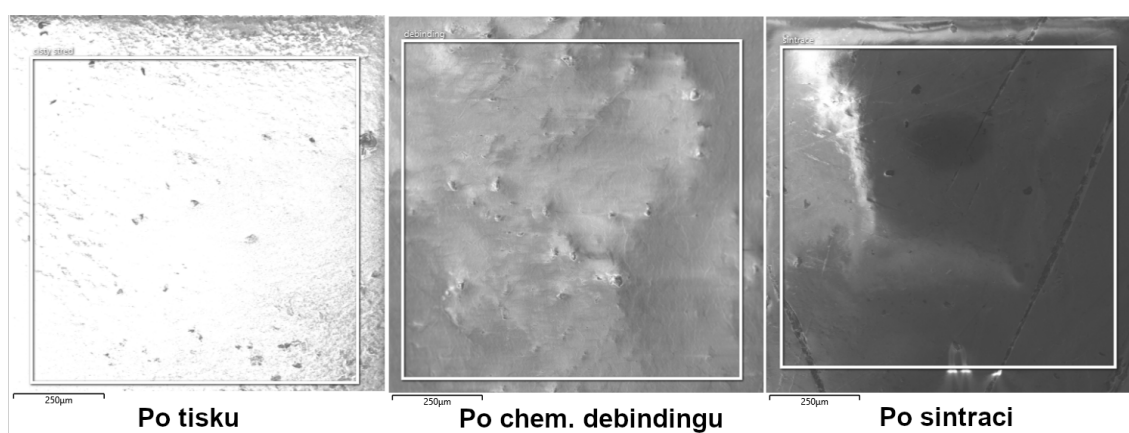
### 3.2.1 Chemické analýzy

V rámci otestování vlastností bílého oxidu zirkoničitého byly provedené chemické analýzy. Cílem těchto analýz bylo zjistit chování materiálu při různých teplotách a analyzovat složení pojiva. Výrobce udává pouze základní složení materiálu. Jako keramická složka je definovaný oxid zirkoničitý stabilizovaný yttriem. Výrobce definuje i přesné množství stabilizátoru a jedná se tak o přesný popis keramické složky. Naopak složka pojiva je definovaná velmi obecně. Výrobce udává, že pojivo je na základu polyolefinu. Jedná se o kategorii syntetický polymerů, mezi které patří termoplasty i kaučky. Ze základních požadavků na vlastnosti pojiva bylo možné určit, že se s největší pravděpodobností jedná o termoplast. Přesnější definování této složky však nebylo bez provedení analýzy možné. Pro porozumění složení materiálu a jeho chování byla provedena Elektronová mikroskopie (EDX), Termogravimetrická analýza (TGA), Infračervená spektroskopie (FTIR) a Diferenční skenování kalorimetrie (DSC).

Prvním krokem analýzy materiálu, bylo zjištění chemického složení pomocí elektronové mikroskopie. Tato analýza spočívá v detekci charakteristického rentgenového záření. Principem analýzy je vystřelení elektronu dopadajícího na měřený vzorek, od kterého se odrazí zpět do detekčního zařízení nebo předá svou energii elektronu v jiné hladině, který vyrazí ven z obalu. V důsledku toho, že se jedná o povrchovou metodu byl zkoumaný malý vzorek o velikosti přibližně 1 mm získaný ze středu vzorku. Výsledky analýzy jsou uvedené v tabulce 3.5. Výsledky ukázaly, že materiál po tisku obsahuje nejvíce uhlíku a kyslíku. Uhlík a kyslík zde reprezentuje polymerní pojivo, které tento typ analýzy nedokáže identifikovat. Oba



tyto prvky jsou velmi lehké, z toho důvodu nebylo možné tímto typem analýzy určit jejich přesné množství a hodnoty jsou velmi orientační. Dalším detekovaným prvkem byl zirkonium, které v materiálu reprezentuje keramickou složku. Dále bylo detekované malé množství yttria, které je používáno pro stabilizaci zirkonia a hafnium, které může být použito jako aditivní složka materiálu. Po provedení chemického debindingu byl v analýze detekován úbytek uhlíku. To bylo způsobené odstraněním polymerního pojiva. Zároveň se zvětšilo množství zirkonia kvůli změně poměru s ostatními prvky. Výsledky rovněž prokázaly, že po provedení sintrace došlo k nárůstu kyslíku a dalšímu úbytku uhlíku. Úbytek uhlíku je způsoben odstraněním zbytkového množství pojiva tepelným debindingem. Nárůst kyslíku je způsoben oxidací, ke které dochází v průběhu sintrace. Zdánlivý úbytek zirkonia je zapříčiněn opět změnou poměrů prvků.



Obrázek 3.2: Snímek v různých fázích zpracování

Chem. prvek	Po tisku	Po debindingu	Po sintraci
Zr [%]	11,4	20,3	14,2
O [%]	23,7	33,4	47
C [%]	63,8	44,3	37,4
Y [%]	0,6	1,1	0,8
Hf [%]	0,1	0,2	0,2
Al [%]	0,1	0,5	0,3
K [%]	-	0,1	-
Na [%]	0,1	0,1	0,1

Tabulka 3.5: Chemické složení v různých fázích zpracování

Druhým krokem bylo provedení infračervené spektroskopie, jejímž úkolem bylo zjistit jakým druhem polyolefinu je tvořeno pojivo. FTIR analýza využívá infračervené světlo, které je vyslané směrem ke vzorku. Následně je měřené množství absorbovaného a odraženého světla, které slouží pro identifikaci materiálu. Pro analýzu bylo použito zařízení Thermo Scientific Molecular Spectroscopy využívající

odrazovou techniku ATR. Analýza byla provedena při parametrech 32 skenů, rozlišení  $4\text{ cm}^{-1}$ , v rozsahu vlnočtu  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ . Pro tuto analýzu bylo možné naměřit pouze vzorek po tisku a vzorek po chemickém debindingu. Vzorek po provedené sintrace nebylo možné analyzovat, protože nebylo možné detekovat změny stavů molekul, které jsou pro identifikaci materiálu potřebné. Na obrázku A.1 jsou zobrazené výsledky výsledky infračervené spektroskopie. Z těchto výsledků bylo možné určit, že pojivo je tvořené polyethylenem. Výsledek analýzy ukázal, že polymerní pojivo je tvořené polyethylenem. Analýza rovněž ukázala, že vzorek po tisku (čistý) absorboval více infračerveného záření než vzorek po chemickém debindingu. To bylo způsobené úbytkem pojiva, ke kterému docházelo v průběhu chemického debindingu.

Třetím krokem bylo provedení diferenciální skenovací kalorimetrie. Jedná se o metodu, při které se zkoumají tepelné vlastnosti materiálů. Metoda slouží k určení teplot tání a krystalizace materiálů. Metoda je vhodná pro průzkum polymerů, z toho důvodu bylo touto metodou zkoumané polymerní pojivo obsažené v materiálu. Analýza probíhala v rozsahu teplot  $0\text{--}260\text{ °C}$  v atmosféře dusíku. Na obrázku A.3 jsou uvedené výsledky a parametry DSC analýzy. Na tomto obrázku bylo možné pozorovat analýzu materiálu po tisku, po provedení debindingu a po provedení sintrace. Výsledky analýzy obsahovaly dvě křivky. Horní křivku znázorňující tání materiálu, tedy endotermický proces a dolní křivku znázorňující krystalizaci, tedy exotermický proces. Vyhodnocením endotermické křivky (čistý) materiálu po tisku bylo zjištěno, že polymerní pojivo obsahuje dva druhy materiálu. První materiál má teplotu tání  $50,5\text{ °C}$  a druhý má teplotu tání  $96,22\text{ °C}$ . Na exotermické křivce materiálu po tisku se objevily dvě krystalizace. Jedna krystalizace probíhala při teplotě  $86,29\text{ °C}$  a druhá probíhala při teplotě  $46,20\text{ °C}$ . Tento fakt potvrzuje poznatek z endotermické křivky, která říká, že se v materiálu nachází dva druhy materiálu s odlišnou teplotou tání a teplotou krystalizace. Jedním z těchto materiálů je polyethylen, který byl detekovaný FTIR analýzou. Druhý materiál nebylo možné analýzou FTIR detekovat. Na základě rešerše a nízké teploty tání by se mohlo jednat o určitý druh vosku. Endotermický proces pro vzorek po provedení chemického debindingu detekoval pouze jednu teplotu tání. Tato teplota tání odpovídá přibližně  $135\text{ °C}$ , tedy teplotě tání polyethylenu. Naopak exotermické křivce jsou detekované dvě teploty krystalizace, které byly velmi blízko teplotám krystalizace v materiálu po tisku. Pro materiál, na kterém byla provedená sintrace nebylo možné na endotermické a exotermické křivce pozorovat žádnou změnu. Touto analýzou není možné dosáhnout dostatečných teplot pro ovlivnění keramického materiálu. Naopak provedení analýzy potvrdilo, že po dokončení tepelného debindingu a sintrace se v materiálu nenacházela žádná polymerní složka, která by mohla v teplotním rozsahu analýzy ovlivněná.

Čtvrtým a posledním krokem bylo provedení termogravimetrické analýzy. Analýza se zabývá změnou hmotnosti v závislosti na teplotě a času. Test probíhal na zařízení Thermal Analysis System TGA 2 od společnosti Mettler Toledo. Analýza probíhala v rozsahu teplot  $50\text{--}800\text{ °C}$ . Analýza nejdříve probíhala v atmosféře dusíku do  $600\text{ °C}$ , poté byla atmosféra změněná na kyslík. Výsledek analýzy je

zobrazený na obrázku A.2. Výsledek analýzy znázorňuje výstupy materiálu po tisku, materiálu po chemickém debindingu a materiálu po sintraci. Na křivce (čistý) reprezentující materiál po tisku bylo možné pozorovat úbytek materiálu o velikosti 13,87 % při střední teplotě 369,92 °C. Při teplotě 600 °C, kdy byla atmosféra přepnuta z dusíku na kyslík došlo k dalšímu úbytku materiálu o 1,08 %. Změna atmosféry způsobila vypálení uhlíkových částic, které bylo možné odstranit pouze v oxidační atmosféře. Na křivce reprezentující materiál po provedení chemického debindingu bylo možné vidět úbytek materiálu o velikosti 6,44 % při střední teplotě 400 °C. Opět po přepnutí na oxidační atmosféru došlo k dalšímu úbytku materiálu o velikosti 0,53 %. Na křivkách znázorňující materiál po tisku a materiál po chemickém debindingu bylo vidět, že k úbytku materiálu docházelo již při teplotě nad 80 °C. Na křivce znázorňující sintrovaný materiál bylo možné vidět, že nedocházelo k žádnému úbytku materiálu. Pouze při přepnutí na oxidační atmosféru došlo k velmi malému, téměř zanedbatelnému úbytku o velikosti 0,16 %.

### 3.3 Příprava tiskárny, procesní parametry

Tato kapitola se zabývá popisem přípravy tiskárny, otestováním procesních parametrů navržených výrobcem a úpravou těchto parametrů. Bílý oxid zirkoničitý od společnosti Zetamix vyžaduje důkladnou přípravu tiskárny. Prvním krokem při přípravě tiskárny je správná volba podávacího zařízení, které vede materiál do extruderu. Podávací zařízení by mělo být zvoleno takové, aby nedocházelo během tisku k poškození filamentu. Ideální variantou je drážkované hnací zařízení. Druhým krokem je důkladné vyčištění extruderu, zejména před dlouhým tiskem. Nečistoty v extruderu mohou zapříčinit ucpání trysky a přerušování tisku. Třetím krokem je kontrola průchodnosti trysky. Průchodnost trysky je možné ověřit zahřátím materiálu a jeho vytlačení. Čtvrtým krokem je volba a příprava tiskového povrchu. Od výrobce je doporučeno použití skleněné desky, která zajistí dostatečnou přilnavost povrchu [4].

Výše uvedené kroky jsou doporučené od výrobce. Pro tisk nemohla být použita skleněná deska. Pro experimenty byl použit hladký tiskový plát, který je dodáván k tiskárně Prusa i3 MK3S+. Při prvních pokusech bylo zjištěno, že materiál má na tiskový plát horší přilnavost. Pro vyšší spolehlivost tisku byla na tiskový plát umístěna papírová páska, která zajistila vyšší adhezi stavěného dílu k podložce. Tato metoda fungovala velmi dobře v průběhu celého experimentu. Druhou hlavní změnou byla výměna přitlačné pružiny v podávacím zařízení za pružinu s menší přitlačnou silou. Původní pružina byla příliš silná a drážkované podávací kolo působilo na materiál příliš velkým tlakem a poškozovalo jej. Třetí téměř nutnou podmínkou bylo použití trysky správného průměru. Pro celý experiment je používána tryska o průměru 0,4 mm.

Pro první testy byly použity procesní parametry navržené výrobcem viz tabul-

ka 3.6. V různých slicerech je možné nastavit velké množství parametrů. Slicer je software sloužící pro přípravu 3D dat určených pro 3D tisk. Společnost Zetamix udává pro tisk bílého oxidu zirkoničitého pouze základní parametry, které dle jejich testů fungují. Doporučená výška jedné vrstvy je 0,1 mm, výrobce zároveň dodává, že výšku vrstvy je možné zvětšit. Musí být dodržena podmínka, že výška jedné vrstvy nesmí být menší než 0,07 mm. Pro tisk první vrstvy je používána výška 0,2 mm, která zajišťuje dostatečnou adhezi materiálu k tiskové podložce. Druhým nastavovaným parametrem je šířka extruze, která je závislá na průměru trysky. V tomto experimentu je používán průměr trysky 0,4 mm. Pro tento průměr je výrobcem doporučená šířka extruze 0,44 mm. Větší šířka extruze pomůže zajistit lepší adhezi mezi jednotlivými vrstvami. Dalším parametrem je počet perimetrů, který udává tloušťku stěny. Výrobce doporučuje použití 2-3 perimetrů. Tloušťka stěny je při použití třech perimetrů 1,2 mm. Zásadním parametrem pro takto křehké materiály je retrakce. Retrakce má za úkol zabránit samovolnému vytékání materiálu při tisku. Výrobcem doporučená rychlost retrakce je 20 mm/s [42].

Dalšími nastavovanými parametry jsou procento výplně, tvar výplně a počet spodních a horních vrstev. Možné tvary výplně jsou plástev, mřížka, gyroid, přímočará výplň, kubická výplň atd. Možností nastavení výplně je spousta a každá z těchto výplní má vliv na mechanické vlastnosti součásti. Spodní a horní vrstvy jsou vždy celistvé. Výrobcem doporučené množství výplně je 50 %. Pro zajištění celistvých a pevných vrstev výrobce doporučuje použití alespoň pěti spodních a horních vrstev. Kritickým parametrem po tisku z oxidu zirkoničitého je chlazení. Pro první vrstvu je vždy chlazení vypnuté, to je z důvodu lepší adheze první vrstvy. Pro všechny ostatní vrstvy je vždy chlazení zapnuto na 100 %. Zásadním parametrem je teplota trysky. Tato teplota ovlivňuje hned několik věcí. Při příliš nízké teplotě hrozí ucpání trysky a zároveň je riziko, že nedojde k dobré adhezi mezi jednotlivými vrstvami. Příliš vysoká teplota naopak způsobí velké tečení materiálu, a vytisknuté součásti budou nekvalitní. Doporučená teplota tisku od výrobce je 170 °C. Druhou nastavovanou teplotou je teplota tiskové podložky. Zde výrobce udává hodnotu 60 °C pro získání nejvyšší možné adheze k tiskové podložce. Druhým kritickým parametrem je rychlost tisku. Rychlost tisku velmi zásadně ovlivňuje kvalitu dílu, náchylnost k ucpávání trysky a celkově rozměrovou nepřesnost tisknuté součásti. Doporučená rychlost tisku od výrobce je 20-30 mm/s. Tato rychlost poskytuje dle výrobce kompromis mezi rychlostí a kvalitou.

Teplota trysky [°C]	170
Teplota podložky [°C]	60
Rychlost tisku [mm/s]	20-30
Výška vrstvy [mm]	0,1
Výška první vrstvy [mm]	0,2
Šířka extruze [mm]	0,44
Rychlost ventilátoru [%]	100
Počet parimetrů [-]	2-3
Množství výplně [%]	50
Rychlost retrakce [mm/s]	20

Tabulka 3.6: Procesní parametry udávané výrobcem [42]

Před zahájením testu bylo potřeba připravit první vzorky pro otestování. Z toho důvodu byl navržený model krychle o rozměrech 10×10×10 mm. Tato velikost modelu byla navržena s ohledem na úsporu času a materiálu a zároveň s ohledem na hardwarové možnosti tiskárny. Model v CAD formátu byl vyexportovaný do formátu STL, který umožňoval nahrání modelu do sliceru, ve kterém probíhá nastavení procesních parametrů. Pro přípravu dat pro tisk je používán PrusaSlicer, který byl vyvinutý společností Prusa Research a je dokonale kompatibilní s používanou tiskárnou. Před zahájením testu bylo potřeba změnit minimální teplotu, při které tiskárna umožňuje extruzi materiálu. Teplotu bylo možné změnit ve sliceru úpravou G-codu, do kterého byl přidán řádek s příkazem M302 S120. Tento příkaz nastavil minimální teplotu pro extruzi na hodnotu 120 °C viz obrázek 3.3.

**Začátek G-code**

```

M862.3 P "[printer_model]" ; printer model check
M862.1 P [nozzle_diameter] ; nozzle diameter check
M115 U3.9.2 ; tell printer latest fw version
G90 ; use absolute coordinates
M83 ; extruder relative mode
M302 S120
M104 S[first_layer_temperature] ; set extruder temp
M140 S[first_layer_bed_temperature] ; set bed temp
M190 S[first_layer_bed_temperature] ; wait for bed temp
M109 S[first_layer_temperature] ; wait for extruder temp

```

Obrázek 3.3: Úprava G-codu

### 3.3.1 Otestování a úprava procesních parametrů od výrobce

Tato kapitola se zabývá otestování procesních parametrů udávaných od výrobce a jejich úpravou pro potřeby otestování vlastností materiálu. V prvních testech byly otestované procesní parametry doporučené od výrobce. Testy ukázaly nedostatečnou funkčnost těchto parametrů. Vytisknuté vzorky vykazovaly různé známky

defektů, jako podextrudování, zastavení extruze nebo porušení materiálu v extruderu. Z toho důvodu bylo nutné přejít k úpravě procesních parametrů. V tomto kroku bylo potřeba stanovit jednotlivé překážky a identifikovat jejich příčinu. Při identifikaci bylo zjištěno, že porušení materiálu způsobuje retrakce zajišťující posuv materiálu v extruderu během tisku. Z toho důvodu bylo provedeno vypnutí retrakce v průběhu tisku. Pro složitější modely může toto nastavení způsobit větší tvorbu stringů. Pro účely testu však není tento jev podstatný. Pro ostatní překážky byla identifikovaná jako hlavní příčina teplota trysky a rychlost tisku. Z důvodu úspory času byla rovněž provedená změna výšky vrstvy. Pro všechny testy byla použita výška vrstvy 0,2 mm. Rychlost tisku byla pro testy snížena na 15 mm/s. Množství vnitřní výplně bylo upraveno na 100 % z důvodu testů vyžadujících vzorky s plnou výplní. Pro vzorky se 100% výplní byl vždy použitý přímočarý vzor výplně s úhlem 45°. V průběhu testování procesních parametrů a post-processingu se ukázalo, že vzorky obsahující 100% výplň jsou nejobtížněji zpracovatelné. Při průzkumu zdrojů od výrobce byla zjištěná odlišnost v informacích o nastavení optimálních parametrů. Ve zdroji [42] je uváděna teplota podložky 60 °C, naopak ve zdroji [35] je uváděná teplota 40 °C. Na základě úvahy byla pro testy zvolena střední hodnota 50 °C. Všechny ostatní parametry doporučené výrobcem byly zachované. S upravenými parametry byl provedený test, který měl za cíl určit definovat minimální a maximální teplotu tisku a zároveň sloužil pro definování optimální teploty tisku. Pro test byl zvolený model o rozměrech 10×10×10 mm. Tento vzorek byl vytisknutý při různých teplotách. Počáteční teplotou trysky, byla teplota udávaná výrobcem, tedy 170 °C. Pro zjištění minimální možné teploty tisku byl každý vzorek tisknutý se snižující se teplotou vždy o 5 °C. Pro zjištění maximální teploty byl aplikovaný stejný postup, pouze s narůstající teplotou.

Na základě výsledků testu byla určena minimální teplota tisku 145 °C. Při této teplotě došlo k ucpání trysky důsledkem nízké teploty. Druhou částí bylo definování maximální teploty. Zde bylo dosaženo maximální teploty 200 °C. Teplotu bylo možné nadále zvyšovat, ale vzorky již při této teplotě vykazovaly známky přeextrudování. Z experimentu bylo vyhodnoceno, že nejlepší kvalitu tisku vykazují vzorky v teplotním rozsahu 160-190 °C. Pro následující experimenty byla zvolena teplota 170 °C. Teplotní škály pro definování minimální a maximální teploty je uvedena v tabulkách 3.7 a 3.8 .



Číslo vzorku	1	2	3	4	5	6
Teplota trysky [°C]	170	165	160	155	150	145
Teplota podložky [°C]	50	50	50	50	50	50
Rychlost tisku [mm/s]	15	15	15	15	15	15
Výška vrstvy [mm]	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Výška první vrstvy [mm]	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Šířka extruze [mm]	0,44	0,44	0,44	0,44	0,44	0,44
Rychlost ventilátoru [%]	100	100	100	100	100	100
Počet parimetrů [-]	2	2	2	2	2	2
Množství výplně [%]	100	100	100	100	100	100
Rychlost retrakce [mm/s]	0	0	0	0	0	0

Tabulka 3.7: Stanovení minimální teploty

Číslo vzorku	1	2	3	4	5	6	7
Teplota trysky [°C]	170	175	180	185	190	195	200
Teplota podložky [°C]	50	50	50	50	50	50	50
Rychlost tisku [mm/s]	15	15	15	15	15	15	15
Výška vrstvy [mm]	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Výška první vrstvy [mm]	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Šířka extruze [mm]	0,44	0,44	0,44	0,44	0,44	0,44	0,44
Rychlost ventilátoru [%]	100	100	100	100	100	100	100
Počet parimetrů [-]	2	2	2	2	2	2	2
Množství výplně [%]	100	100	100	100	100	100	100
Rychlost retrakce [mm/s]	0	0	0	0	0	0	0

Tabulka 3.8: Stanovení maximální teploty

Při následujících testech, které měly za cíl otestovat parametry chemického de-bindingu bylo zjištěno, že navržené parametry pro teplotu trysky a rychlost tisku byly nedostatečné. Na testovaných vzorcích docházelo po provedení chemického de-bindingu k separaci vrstev již po pár minutách v acetonové lázni. Tento jev naznačoval nízkou adhezi mezi jednotlivými vrstvami. Z toho důvodu bylo potřeba upravit již zmíněné procesní parametry. Na základě těchto poznatků byla teplota trysky zvýšena na 190 °C a rychlost byla snížena na 10 mm/s. Druhou komplikací zjištěnou v průběhu experimentů byla nedostatečná adheze podložky při přípravě větších vzorků. Tento problém vznikl při přípravě vzorků pro ohybovou zkoušku. Na základě těchto poznatků byla zvýšena teplota tiskové podložky z 50 °C na 60 °C. Takto upravené procesní parametry zajišťovaly optimální podmínky pro nejrůznější druhy modelů, množství výplně a všechny fáze post-processingu, které bylo potřeba provést pro výrobu keramické součásti. V tabulce 3.9 je možné vidět porovnání parametrů od výrobce a optimálních parametrů pro tiskárnu Prusa i3 MK3S+.

	Parametry výrobce	Optimální parametry
Teplota trysky [°C]	170	190
Teplota podložky [°C]	60	60
Rychlost tisku [mm/s]	20-30	10
Výška vrstvy [mm]	0,1	0,2
Výška první vrstvy [mm]	0,2	0,2
Šířka extruze [mm]	0,44	0,44
Rychlost ventilátoru [%]	100	100
Počet parimetrů [-]	2-3	2
Množství výplně [%]	50	20-100
Rychlost retrakce [mm/s]	20	0

Tabulka 3.9: Porovnání procesních parametrů

### 3.4 Chemický debinding

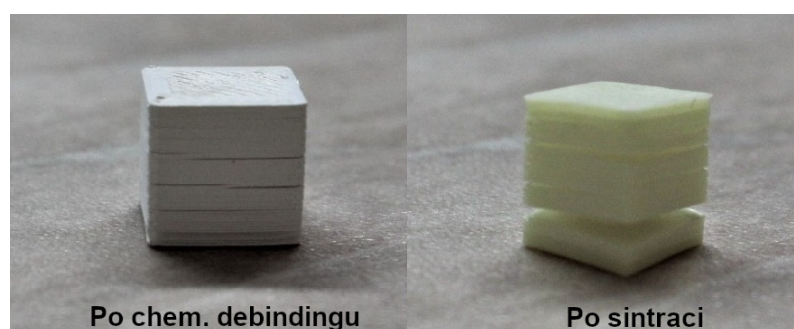
V této kapitole se práce zabývá otestováním parametrů chemického. Prvním krokem bylo otestování parametrů udávaných od výrobce. V případě dosažení neuspokojivých výsledků, bylo potřeba přejít k návrhu a otestování nových parametrů s ohledem na testované modely. Velkou roli při testování parametrů chemického debindingu hrálo procentuální množství vnitřní výplně. V průběhu testů bylo zjištěno, že nejobtížněji nastavitelné parametry chemického debindingu byly pro vzorky obsahující 100 % výplň. Vzorky se 100% výplní mají plný materiál v celém svém objemu. Naopak vzorky s nižším množstvím výplně obsahují plný materiál pouze na svých stranách. Plný materiál v celém objemu měl negativní vliv na odchod rozpuštěného pojiva. Cílem chemického debindingu bylo zajistit vytvoření porézní struktury, která usnadní odchod zbylého množství pojiva z vnitřní struktury v průběhu tepelného debindingu.

#### 3.4.1 Otestování parametrů chemického debindingu od výrobce

Po úpravě a otestování procesních parametrů bylo možné přejít k otestování chemického debindingu. Pro otestování chemického debindingu byl navržený model ve tvaru krychle o velikosti 10×10×10 mm s výplní 100 % a 50 %. Jedná se tedy o stejný model, který byl použitý pro otestování procesních parametrů. Pro první test byly zvolené vzorky zpracované při teplotě trysky 170 °C a rychlosti tisku 15 mm/s. Pro otestování parametrů byly vytištěné dva vzorky se 100% výplní a dva vzorky s 50% výplní. Ty byly ponechané v acetonové lázni při parametrech udávaných výrobcem znázorněné v tabulce 3.10. Vzorky s 50% výplní nejevily po vytažení z acetonové lázně známky trhlin ani jiných deformací. Naopak na vzorcích obsahující 100% výplň se začaly během schnutí objevovat trhliny. Po



dokonalém vyschnutí byly tyto vzorky značně deformované. Pro úspěšné provedení ostatních testů navržených v této práci bylo potřeba optimalizovat parametry chemického debindingu pro vzorky obsahující 100% výplň. Cílem bylo nastavení chemického debindingu tak, aby po jeho dokončení testované vzorky neobsahovali žádné zjevné praskliny. V případě provedení tepelného debindingu a sintraci na deformovaných vzorcích, by tepelné působení způsobilo zvětšení těchto deformací. Na obrázku 3.4 je na levé straně znázorněno popraskání vzorků po chemickém debindingu a na pravé straně po provedení sintraci. Dalším důvodem pro úpravu parametrů chemického debindingu je velmi obtížné udržení acetonu na teplotě 40 °C. V tabulce 3.11 jsou znázorněné výchozí procesní parametry použité pro vzorky určené k otestování chemického debindingu.



Obrázek 3.4: Porovnání popraskání vzorků po chem. debindingu a sintraci

Čas [h]	Teplota [°C]
6	40

Tabulka 3.10: Parametry chemického debindingu udávané výrobcem [35]

Teplota trysky [°C]	170
Teplota podložky [°C]	50
Rychlost tisku [mm/s]	15
Výška vrstvy [mm]	0,2
Výška první vrstvy [mm]	0,2
Šířka extruze [mm]	0,44
Rychlost ventilátoru [%]	100
Počet parimetrů [-]	2
Množství výplně [%]	50 a 100
Rychlost retrakce [mm/s]	0

Tabulka 3.11: Výchozí procesní parametry pro testy chemického debindingu

### 3.4.2 Návrh a otestování nových parametrů chemického debindingu

Pro návrh a otestování nových parametrů chemického debindingu byl použitý stejný model, jako pro otestování parametrů od výrobce. Pro zpracování byly použité parametry uvedené v tabulce 3.11. Pro otestování nových parametrů byly připravené vždy nejméně tři vzorky. Pro test č.2 byly navrženy nové parametry debindingu s nižší dobou trvání a s nižší teplotou acetonové lázně. Teplota byla snížena na 30 °C a doba trvání byla snížena na 2 hodiny. Po provedení testu bylo možné na vzorcích pozorovat vznik trhliny. Tyto trhliny vznikly v průběhu schnutí, kdy testované vzorky přišly do kontaktu s okolní atmosférou. V průběhu chemického debindingu by měly vzorky ztratit alespoň 5 % své hmotnosti. Toho nebylo provedením tohoto testu dosaženo. Následné vážení vzorků ukázalo hmotnostní úbytek přibližně 2 %. Příčinou nízkého hmotnostního úbytku vzorků byla pravděpodobně nedostatečná doba trvání. V důsledku toho neproběhl chemický proces rozpouštění pojiva do konce. Nedokončené rozpouštění pojiva mělo za následek vznik trhlin při reakci s okolní atmosférou. Pro další test bylo navrženo výrazně navýšený doby trvání chemického debindingu.

Čas [h]	Teplota [°C]
2	30±3

Tabulka 3.12: Parametry chemického debindingu pro test č.2

Pro třetí test byla navržena úprava parametrů chemického debindingu. Tato úprava spočívala v prodloužení doby trvání chemického debindingu. Po důkladném zvážení bylo navrženo prodloužení této doby na 24 hodin. Parametry použité pro tento test jsou uvedené v tabulce 3.13. Procesní parametry použité pro přípravu vzorku byly totožné s testem č.2. Během testu docházelo k nepravidelnému ohřevu. Ten byl automaticky spouštěný pomocí termostatu, vždy když teplota topného tělíska klesla pod teplotu 30 °C. V důsledku toho vznikl stav, kdy teplota acetonové lázně byla odlišná od teploty topných tělísek a aceton byl zahříván na příliš vysokou teplotu. Následkem bylo ohřívání a ochlazování acetonové lázně v rozmezí 25-40 °C, a v důsledku toho nebylo možné dosáhnout konstantní teploty. Vzorky byly po dokončení testu deformované a první trhliny se začaly objevovat již po 6 hodinách. Zvážení vzorků po dokončení testu prokázalo pozitivní vliv na rozpouštění pojiva a hmotnostní úbytek vzorků. Pro testované vzorky byl pozorovaný hmotnostní přibližně 4 %. Po detailním průzkumu bylo zjištěno, že trhliny vznikaly vždy v místě styku jednotlivých vrstev. Toto pozorování bylo použito pro navržení dalšího testu.

Čas [h]	Teplota [°C]
24	25-40

Tabulka 3.13: Parametry chemického debindingu pro test č.3

Na základě poznatků z testu č.3 bylo zjištěno, že by příčinou vzniku trhlin mohla být špatná adheze mezi vrstvami. V důsledku toho byl navržený test č.4, jehož cílem bylo dosažení vyšší adheze vrstev v závislosti na teplotě tisku. Pro tento test byly připravené vzorky s teplotou tisku 170 °C a 190 °C viz tabulka 3.14. V důsledku velkých teplotních výkyvů při zahřívání acetonové lázně bylo navrženo snížení teploty na teplotu 25 °C, tedy pokojovou teplotu, při které nebylo potřeba provádět ohřev. Parametry debindingu jsou udávány v tabulce 3.15. Před vyjmutím vzorků z acetonu bylo na vzorcích tisknutých při teplotě 170 °C možné pozorovat vznik trhlin. Na vzorcích tisknutých při teplotě 190 °C tyto trhliny nebyly pozorovány. Po vyjmutí a vyschnutí vzorků bylo možné pozorovat trhliny na všech vzorcích. Hlavním rozdílem bylo, že na vzorcích vytisknutých při teplotě 190 °C nevznikly trhliny již v průběhu chemického debindingu, ale až v průběhu schnutí. Výsledek testu ukázal, že vzorky s vyšší teplotou tisku mají vyšší adhezi vrstev. Parametry chemického debindingu nebyly pro tento test nastavené optimálně. Hmotnostní úbytek byl pro různé teploty tisku velmi podobný. Tudiž bylo možné konstatovat, že zvýšení teploty tisku nemělo vliv na hmotnostní úbytek materiálu. Zároveň bylo dosaženo podobného procentuálního úbytku jako v testu č.3. Pro další posun v práci bylo potřeba navrhnout test pro optimalizaci parametrů chemického debindingu.

	Výchozí parametry	Upravené parametry
Teplota trysky [°C]	170	190
Teplota podložky [°C]	50	50
Rychlost tisku [mm/s]	15	15
Výška vrstvy [mm]	0,2	0,2
Výška první vrstvy [mm]	0,2	0,2
Šířka extruze [mm]	0,44	0,44
Rychlost ventilátoru [%]	100	100
Počet parimetrů [-]	2	2
Množství výplně [%]	100	100
Rychlost retrakce [mm/s]	0	0

Tabulka 3.14: Procesní parametry pro test č.4

Čas [h]	Teplota [°C]
24	25

Tabulka 3.15: Parametry chemického debindingu pro test č.4

V předchozím testu byl zjištěn pozitivní dopad zvýšené teploty tisku na adhezi vrstev a tím i chemický debinding. Pro optimalizaci parametrů chemického debindingu byl navržený test č.5, ve kterém měl každý vzorek odlišnou dobu trvání chemického debindingu. Cílem tohoto testu bylo nalezení optimální doby trvání chemického debindingu. Vzorky pro tento testy byly připravené při upravených procesních parametrech se zvýšenou teplotou tisku a zároveň bylo navržené snížení rychlosti tisku na 10 mm/s. Snížení rychlosti tisku mělo za následek zvýšení adheze mezi vrstvami a tudíž snížení náchylnosti tvořit trhliny. Doba chemického debindingu byla pro každý vzorek odlišná. Parametry chemického debindingu pro jednotlivé vzorky jsou udávány v tabulce 3.16. Po dokončení testu bylo na jejich povrchu možné pozorovat vznik trhlín k jejichž tvorbě došlo ve fázi schnutí. Z výsledku bylo možné pozorovat nedostatečnou dobu trvání chemického debindingu. V této fázi bylo rozhodnuto dále neupravovat procesní parametry z důvodu dosažení minimální rychlosti tisku a maximální teploty tisku pro daný materiál. Pro další test byla navržena úprava parametrů chemického debindingu.

Čas [h]	Teplota [°C]
24	25
48	25
72	25

Tabulka 3.16: Parametry chemického debindingu pro test č.5

Na základě výsledků testu č.5 byly pro nový test navržené upravené parametry chemického debindingu. Pro test č.6 bylo navrženo zvýšení doby chemického debindingu na 96 hodin. Nové parametry jsou v tabulce 3.17. Procesní parametry pro tvorbu vzorků byly totožné s testem č.5. Po dokončení chemického debindingu nevykazovaly testované vzorky žádné známky vzniku trhlín ani jiných deformací. Na základě toho bylo možné test č.5 vyhodnotit jako úspěšný a takto nastavené parametry chemického debindingu byly hodnocené jako funkční. V rámci nalezení optimálních parametrů chemického debindingu byla navržena možnost nalezení časového extrému těchto parametrů.

Čas [h]	Teplota [°C]
96	25

Tabulka 3.17: Parametry chemického debindingu pro test č.6

Pro nalezení časového maxima parametru chemického debindingu byl navržený test č.7, pro který bylo vytvořeno pět vzorků při stejných procesních parametrech jaké byly použité v testu č.5 a testu č.6. Pro tento test byla navržena úprava doby trvání chemického debindingu viz tabulka 3.19. Před vyjmutím testovaných vzorků z acetonové lázně bylo možné na dvou z pěti vzorků pozorovat trhliny. Po vyjmutí a dokonalém vyschnutí vzorků se trhliny na zmiňovaných vzorcích zvětšily.

Naopak zbylé tři vzorky nevykazovaly žádné známky vzniku trhlin a deformací. Na popraskaných vzorcích nebylo před provedením chemického debindingu možné pozorovat žádnou odlišnost. Jediná odlišnost, která byla na deformovaných vzorcích (1 a 4) nalezena je nižší hmotnost před provedením chemického debindingu, než měly nepopraskané vzorky viz tabulka 3.18. To bylo pravděpodobně způsobené drobným podextrudováním vzorků, které nebylo v průběhu tisku možné pozorovat a projevilo se až po zvážení vzorků a provedení chemického debindingu.

Vzorek	Hmotnost po tisku [g]	Hmotnost po chem. debindingu [g]
1	3,38	3,13
2	3,56	3,31
3	3,44	3,22
4	3,28	3,06
5	3,37	3,18

Tabulka 3.18: Hmotnosti vzorků – test č.7

Čas [h]	Teplota [°C]
168	25

Tabulka 3.19: Parametry chemického debindingu pro test č.7

Na základě předchozích testů byly stanovené funkční parametry chemického debindingu s ohledem na vzorky obsahující 100% výplň 3.17. Na základě těchto parametrů byl provedený chemický debinding vzorků obsahující 100% výplň určených pro otestování tvrdosti materiálu. Po dokončení chemického debindingu vznikly trhliny dvou ze tří připravovaných vzorků. Tyto trhliny vznikly v průběhu schnutí. Na základě znalostí z předchozích testů bylo zřejmé, že proces rozpouštění pojiva neproběhl do konce a bylo potřeba znovu upravit parametry chemického debindingu 3.20. Tyto parametry již fungovaly podle očekávání. Vzorky po dokončení nevykazovaly známky deformací a mohli být použité pro testy tvrdosti. Parametry chemického debindingu, které byly použité pro přípravu vzorků určených pro testy tvrdosti bylo možné vyhodnotit jako optimální. V průběhu přípravy vzorků pro další testy byla pozorovaná jistá nahodilost výsledků při těchto parametrech. Tato nahodilost byla pozorovaná již v testu č.7. Pro přípravu vzorků pro další testování bylo vždy připraveno více vzorků než vyžadoval test, aby občasná nahodilost vzniku trhlin neovlivnila provedení ostatních testů.

Čas [h]	Teplota [°C]
120	25

Tabulka 3.20: Optimální parametry chemického debindingu

### 3.5 Tepelný debinding a sintrace

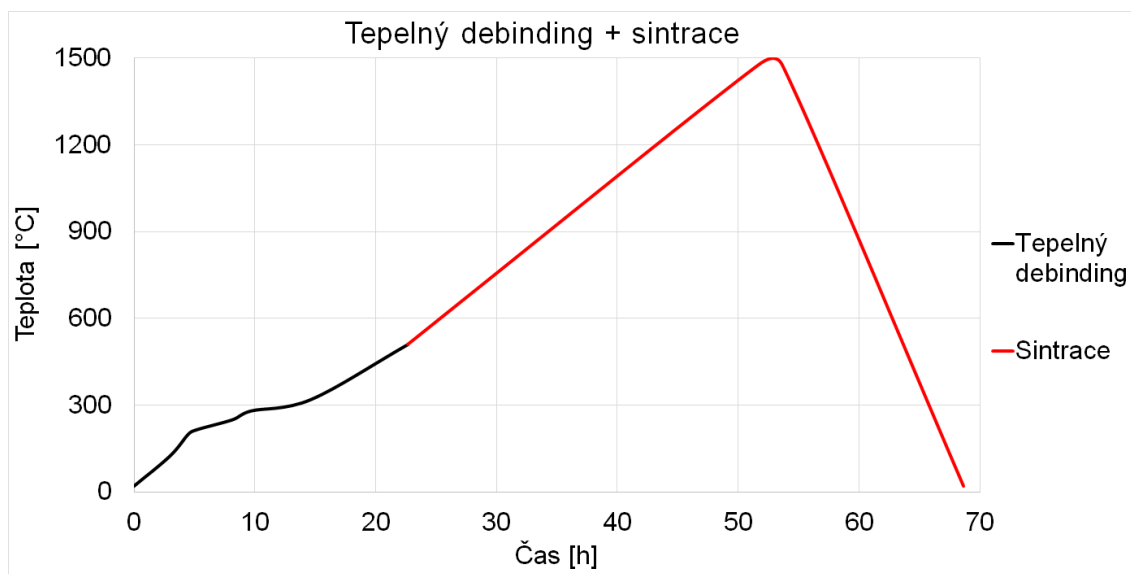
Tato kapitola se zabývá otestováním tepelných procesů v rámci post-processingu. Jak již název napovídá jedná se o tepelný debinding a sintraci. Pro otestování tepelného debindingu a sintrace byly použité totožné vzorky, které byly použité pro otestování chemického debindingu a neměly po jeho provedení viditelné známky vzniku trhlin a jiných deformací. Výrobce v materiálovém listu udává provedení tepelného debindingu a provedení sintrace separátně. Parametry tepelného debindingu udávané výrobcem jsou uvedeny v tabulce 3.21. V tabulce 3.22 jsou uvedené parametry udávané výrobcem pro provedení sintrace. Z důvodu úspory času potřebného k ochlazení mezi tepelným debindingem a sintrací bylo navrženo spojení obou procesů do jednoho. Při spojení byly zachované parametry tepelného debindingu udávané od výrobce. Pro parametry sintrace byla změněna pouze počáteční teplota sintrace, která byla stanovena na základě konečné teploty tepelného debindingu 510 °C. Průběh spojeného procesu je znázorněn na obrázku 3.5.

Segment	Počáteční teplota [°C]	Koncová teplota [°C]	Rychlost ohřevu [°C/h]	Doba ohřevu [min]	Celková doba ohřevu [h]
0		20		0	0
1	20	125	35	180	3
2	125	200	50	90	4:30
3	200	215	22	40	5:10
4	215	250	11	180	8:10
5	250	280	20	90	9:40
6	280	320	8	300	14:40
7	320	510	24	480	22:40

Tabulka 3.21: Parametry tepelného debindingu udávané výrobcem [35]

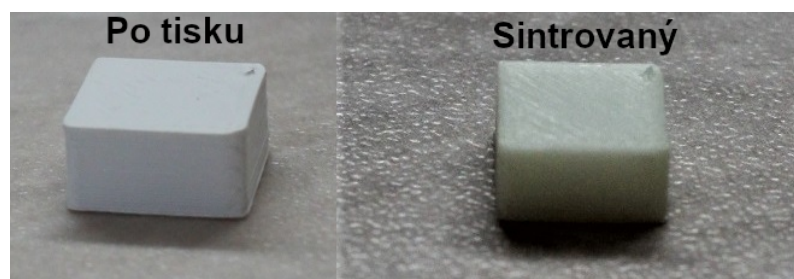
Segment	Počáteční teplota [°C]	Koncová teplota [°C]	Rychlost ohřevu [°C/h]	Doba ohřevu [min]	Celková doba ohřevu [h]
1	20	1475	50	1740	29
2	1475	1475	0	120	31
3	1475	20	100	900	46

Tabulka 3.22: Parametry sintrace udávané výrobcem



Obrázek 3.5: Průběh spojených procesů

Pro otestování parametrů tepelného debindingu a sintrance byly použité vzorky, na kterých byl úspěšně provedený chemický debinding. Vzorky před vložením do pece nevyžadovaly speciální přípravu, pouze opatrnou manipulaci, protože po chemickém debindingu byly velmi křehké. Po vyjmutí z pece byl provedený detailní průzkum vzorků. Na první pohled bylo možné pozorovat jejich výrazné smrštění a změnu barvy. Změnu barvy povrchu vzorků má pravděpodobně za následek oxidace, ke které dochází během tepelného debindingu. Zároveň na nich nebyly zjevné známky deformace nebo defektů. Tímto mohly být parametry pro tepelný debinding a sintraci udávané od výrobce prohlášené na optimální. Potvrzením dobře nastavených parametrů byla později příprava vzorků pro zkoušku pevnosti v ohybu. Tyto vzorky měly ve všech osách rozdílné rozměry. Po dokončení tepelných procesů nejevil ani tento typ vzorků žádné známky deformace. Díky velmi dobrému nastavení parametrů tepelného debindingu a sintrance bylo v rámci práce ušetřeno mnoho času. Optimálních nastavení těchto parametrů bývá z pravidla velmi zdlouhavý proces, zejména z důvodu vysoké časové náročnosti tepelného debindingu a sintrance a nutnosti provedení chemického debindingu.



Obrázek 3.6: Vzorky zpracované při optimálních parametrech



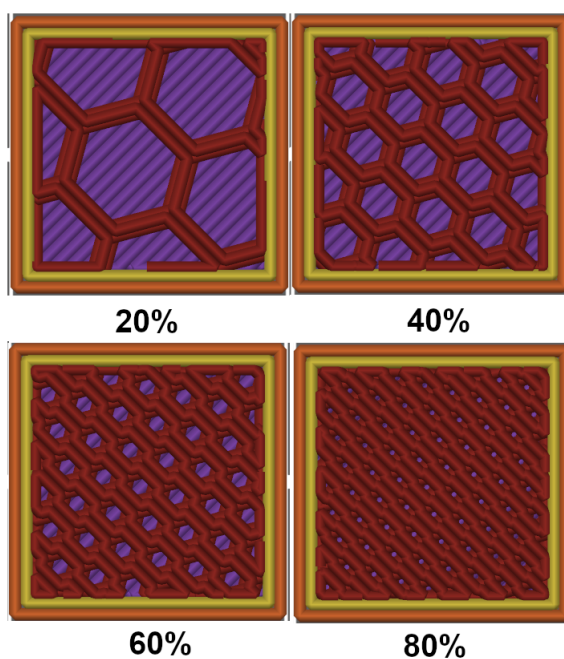
## 3.6 Výsledky testů

Tato kapitola se zabývá vyhodnocením vlastností zkoumaného materiálu. V rámci kapitoly byla provedena řada testů, jejichž cílem bylo na testovaných vzorcích vyhodnotit tvrdost, pevnost v ohybu, smrštění, hmotnostní úbytek a porozita. Dílčím cílem této kapitoly bylo porovnání vlastností materiálu v různých fázích zpracování. Porovnávány byly vzorové součásti po tisku, po chemickém debindingu a po sintraci.

### 3.6.1 Tvrdost

Pro stanovení tvrdosti materiálu byl navržen soubor testů, který byl prováděný na vzorcích o rozměrech  $10 \times 10 \times 5$  mm. Tyto vzorky byly vytištěné s různým množstvím výplně. Pro experiment bylo připraveno 5 vzorků od každé výplně. Pro soubor testů byly vytvořené vzorky s vnitřní výplní 20-80 %. Vnitřní výplň měla tvar plástve. Tento tvar je doporučený od výrobce. Množství výplně je znázorněno na obrázku 3.7. Parametry výplně pro vzorky tvrdosti jsou uvedeny v tabulce 3.1. Zvolené procentuální množství výplně bylo 20 %, 40 %, 60 % a 80 %. Rozstup po 20 % byl zvolený z důvodu toho, že se jedná o dostatečně velký rozdíl, při kterém bylo možné pozorovat vliv množství výplně na tvrdost součásti. Pokud by byl zvolený rozstup například 5 %, vliv výplně na tvrdost by nemusel být dostatečně patrný. Tisk vzorků byl provedený při optimálních parametrech uvedených v tabulce 3.9 Na vytištěných vzorcích byl provedený chemický debinding, tepelný debinding a sintrace při optimálních parametrech. Použité parametry chemického debindingu jsou uvedeny v tabulce 3.20 , parametry tepelného debindingu jsou uvedené v tabulce 3.21 a parametry sintrace jsou uvedené v tabulce 3.22 Pro určení tvrdosti byl navržený test podle Vickerse dle normy ČSN EN 843-4.

Metoda testu tvrdosti podle Vickerse je univerzální metoda vhodná pro různé materiály, proto její použití bylo navržené i pro tento experiment. Metoda využívá indentor ve tvaru rovnostranného jehlanu s vrcholovým úhlem  $136^\circ$ . Indentor je definovanou silou vtlačeny do zkušebního vzorku, kde touto silou působí po definovanou dobu. Poté je indentor odstraněný a jsou změřené vzdálenosti diagonál po vtisku, ze kterých je spočítaná průměrná hodnota. Z průměrné hodnoty diagonál a střední hodnoty síly je poté počítaná tvrdost. Vzorec pro výpočet tvrdosti je  $HVF = 1,8544 \cdot F/d^2$ , kde HV F je zatížení v kilogramech, F je zatížení silou nebo hmotností a d je průměrná délka úhlopříček. Pro experiment byla zvolená zátěž 10 kg, po vynásobení tíhovým zrychlením  $9,807 \text{ mm/s}^2$  je získané silové zatížení 98,07 N. Doba výdrže byla dle normy zvolená 10 s. Měření bylo prováděno na zařízení od společnosti Struers. Výsledky vypočítané zařízením počítá se zatížením v kilogramech. Pro získání zatížení v MPa bylo potřeba výsledné zatížení vynásobit tíhovým zrychlením. Pro porovnávání s výsledky z teoretické části bylo potřeba provést přepočít na GPa.



Obrázek 3.7: Množství výplně použité pro testy tvrdosti

Číslo měření	Vzorek 1	Vzorek 2	Vzorek 3	Vzorek 4	Vzorek 5
1	1295	1447	1294	1325	1502
2	1428	1211	1487	1423	1371
3	1586	1352	1398	1394	1355
4	1324	1449	1368	1331	1441
5	1397	1357	1348	1256	1390
Průměrná tvrdost měření	1406	1369	1379	1346	1412
Průměrná tvrdost vzorků	1382±27				
Průměrná tvrdost vzorků	13,55 GPa				

Tabulka 3.23: Výsledky tvrdosti pro 20 % výplně

Číslo měření	Vzorek 1	Vzorek 2	Vzorek 3	Vzorek 4	Vzorek 5
1	1406	1458	1405	1485	1529
2	1366	1486	1206	1404	1338
3	1403	1521	1372	1357	1462
4	1390	1456	1541	1363	1456
5	1505	1436	1414	1328	1395
Průměrná tvrdost měření	1414	1472	1388	1387	1395
Průměrná tvrdost vzorků	1411±35				
Průměrná tvrdost vzorků	13,84 GPa				

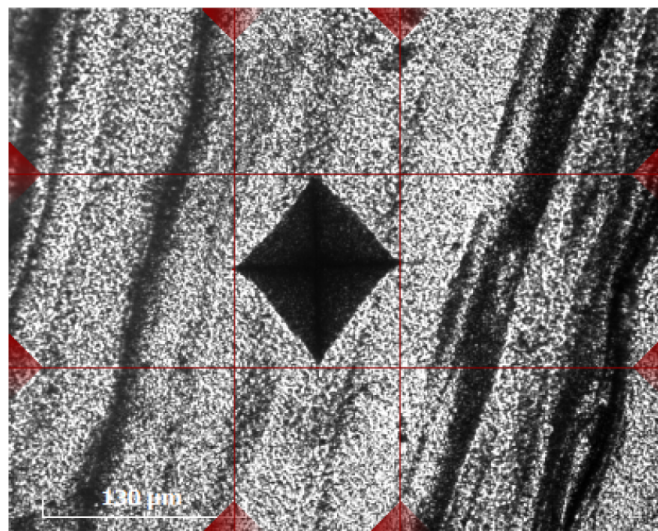
Tabulka 3.24: Výsledky tvrdosti pro 40 % výplně

Číslo měření	Vzorek 1	Vzorek 2	Vzorek 3	Vzorek 4	Vzorek 5
1	1418	1504	1413	1311	1456
2	1340	1380	1444	1403	1436
3	1425	1441	1362	1341	1378
4	1446	1346	1423	1430	1387
5	1404	1518	1532	1419	1448
Průměrná tvrdost měření	1407	1438	1434	1391	1421
Průměrná tvrdost vzorků	1418±20				
Průměrná tvrdost vzorků	13,91 GPa				

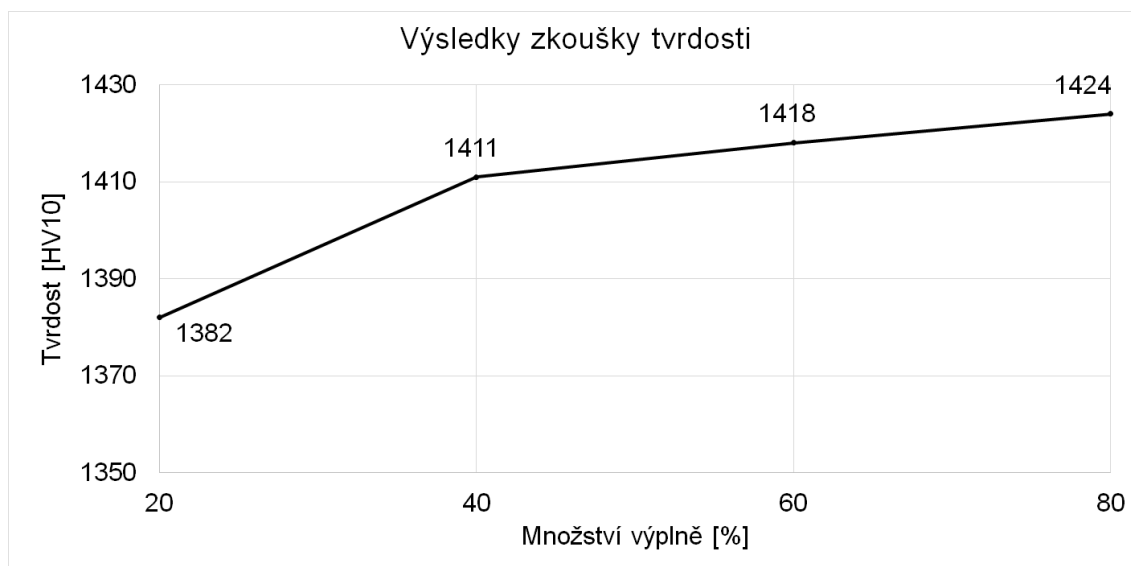
Tabulka 3.25: Výsledky tvrdosti pro 60 % výplně

Číslo měření	Vzorek 1	Vzorek 2	Vzorek 3	Vzorek 4	Vzorek 5
1	1436	1497	1416	1430	1425
2	1361	1520	1387	1407	1447
3	1359	1406	1424	1399	1413
4	1397	1295	1400	1510	1418
5	1456	1417	1420	1510	1454
Průměrná tvrdost měření	1402	1427	1409	1451	1431
Průměrná tvrdost vzorků	1424±19				
Průměrná tvrdost vzorků	13,97 GPa				

Tabulka 3.26: Výsledky tvrdosti pro 80 % výplně



Obrázek 3.8: Ukázka vyhodnocovacího snímku pro měření tvrdosti



Obrázek 3.9: Výsledky zkoušky tvrdosti

Z výsledků měření tvrdosti uvedených na obrázku 3.9 je možné pozorovat, že největší tvrdost byla naměřená pro vzorky obsahující 80% výplň. Na těchto vzorcích byl zjištěná průměrná tvrdost 1424 HV10. Naopak nejmenší naměřená tvrdost byla 1382 HV10, která byla naměřená pro vzorky s 20% výplní. Na základě provedených testů bylo možné konstatovat, že s rostoucí výplní součásti zvětšuje jeho tvrdost. Je nutné podotknout, že tento fakt platí pouze pro výše definované parametry a pro odlišné parametry se materiál může chovat odlišně.

### 3.6.2 Smrštění

V této kapitole se práce zaměřila na otestování hmotnostního úbytku a rozměrového smrštění, ke kterému docházelo v důsledku provedení post-processingu. Tyto změny byly rovněž popsány od výrobce, který udává rozměrové smrštění  $21,2 \pm 1$  % v osách x, y, a z a hmotnostní úbytek po chemickém debindingu alespoň 5 %. Zároveň neudává celkový úbytek materiálu po provedení všech částí post-processingu. V rámci otestování materiálu bylo potřeba definovat míru smrštění materiálu při optimálních parametrech navržených v této práci. Pro měření a vážení byly použity modely o rozměrech  $10 \times 10 \times 10$  mm a  $10 \times 10 \times 5$  mm s různým množstvím výplně. Vytisknuté vzorky byly zváženy na váze s přesností 0,1 g na 100 g a změřené posuvným měřidlem. Vzorky byly znovu zváženy po provedení chemického debindingu. Díky tomu bylo možné stanovit procentuální úbytek materiálu po chemickém debindingu a tím určit zda proces rozpouštění pojiva proběhl úspěšně. Měření posuvným měřidlem nebylo v této fázi prováděno, protože několik pokusů o měření prokázalo velmi nízké až zanedbatelné smrštění, které by neposkytlo žádná relevantní data s ohledem na přesnost měření. Procentuální určení úbytku materiálu po chemickém debindingu bylo prováděno na vzorcích, které nejevily známky deformace. Po dokončení tepelného debindingu a sintrace byly rovněž

vzorky zváženy a navíc změřeny. Z výsledků měření bylo možné stanovit průměrné hodnoty a jejich výběrové směrodatné odchylky viz tabulka 3.27. Výsledkem byl průměrný hmotnostní úbytek materiálu po chemickém debindingu  $6,3\pm 0,52$  %, celkový hmotnostní úbytek po tepelném debindingu  $14,92\pm 0,77$  % a rozměrové smrštění po sintraci  $20,1\pm 0,31$  %.

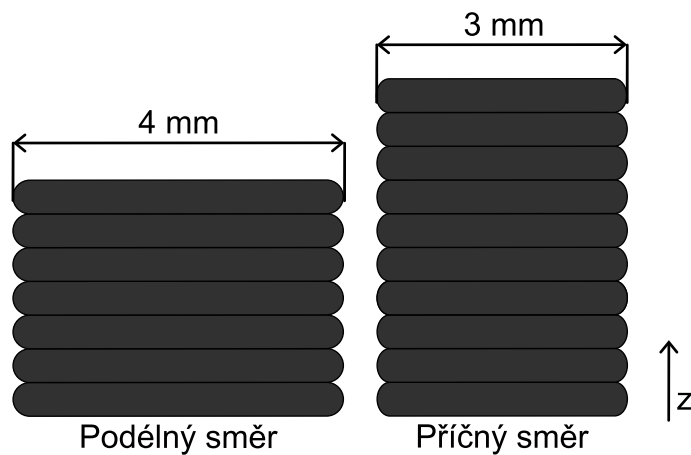
Vzorek	Po chem. debindingu [%]	Po tep. debindingu [%]	Smrštění [%]
1	7,02	14,61	20,43
2	6,40	15,12	20,45
3	5,64	14,24	20,15
4	6,25	15,0	20,37
5	6,51	15,38	19,73
6	5,59	13,66	20,3
7	5,78	15,03	19,67
8	6,79	14,81	19,83
9	6,71	16,46	19,93
Průměr	$6,3\pm 0,52$	$14,92\pm 0,77$	$20,1\pm 0,31$

Tabulka 3.27: Hmotnostní úbytek a rozměrové smrštění

### 3.6.3 Ohyb

Pro stanovení pevnosti v ohybu byl provedený test, ve kterém byla na sintrovaných vzorcích proveden test tříbodového ohybu. Test pevnosti v ohybu byl navržený podle normy ČSN EN 843-1. Tato norma udává dva rozměry normovaných zkušebních těles. Pro test bylo zvoleno zkušební těleso typu B. Rozměry tělesa jsou udávány v tabulce 3.28. Pro dosažení požadovaných rozměrů bylo potřeba počítat s rozměrovým smrštěním, ke kterému docházelo v průběhu sintrace. Z předchozích experimentech bylo zjištěno, že rozměrové smrštění tělesa je  $20,1\pm 0,31$ %. Na základě tohoto údaje byly rozměry určené normou zvětšené o 20 %, aby po dokončení sintrace rozměry zkušebního tělesa odpovídaly normě. Tato hodnota byla zvolená s ohledem na přesnost tiskárny. Jediným rozměrem, který nebyl zvětšený o 20 % je délka zkušebního tělesa. Norma uvádí, že délka může být větší nebo rovna 45 mm. Z toho důvodu byla navržená délka zkušebního tělesa před vypálením 70 mm. Skutečné rozměry vzorků po provedení sintrace jsou uvedené v tabulkách B.1, B.2, B.3 a B.4. Pro test bylo navrženo porovnání pevnosti ohybu vzorků v závislosti na orientaci vrstev a množství vnitřní výplně. Na základě toho byly připravené vzorky se 100% výplní a 90% s orientací vrstev v podélném a příčném směru viz obrázek 3.10. Plná výplň vzorků byla pod úhlem 45°. Detailní parametry výplně jsou uvedené v tabulce 3.2. Od každého typu bylo připraveno pět vzorků pro statistické určení pevnosti v ohybu. Testy zkušebních těles byly prováděné na zařízení Tinius Olsen H2K5T. Pro provedení zkoušky byla zvolena velikost podpurného válečku o velikosti 5 mm, vzdálenost podpor 40 mm a rychlost posuvu stroje byla 0,015 mm/s. Tato rychlost byla zvolená experimentálně, jak

doporučuje norma.



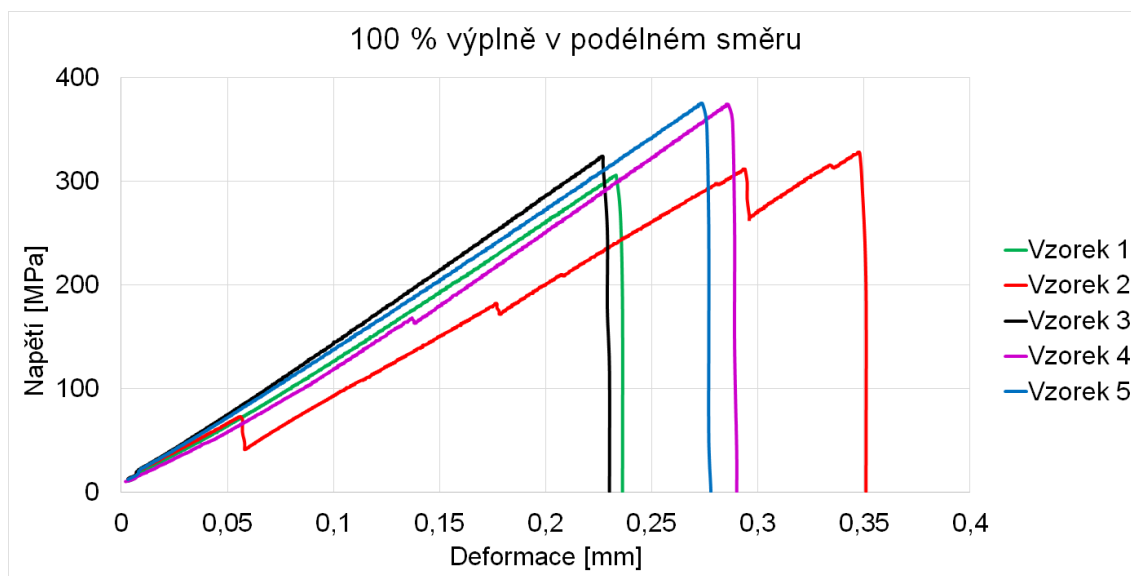
Obrázek 3.10: Orientace tisku

	Délka [mm]	Šířka [mm]	Tloušťka [mm]
Rozměry požadované normou	$\geq 45$	$4,0 \pm 0,2$	$3,0 \pm 0,2$
Rozměry před vypálením	70	4,8	3,6

Tabulka 3.28: Rozměry zkušebního tělesa typu B

Vzorek	Deformace [mm]	Napětí [MPa]
1	0,233	306
2	0,348	328
3	0,227	324
4	0,286	374
5	0,274	375
Průměr	0,274	342
Odchylka	0,049	31,3

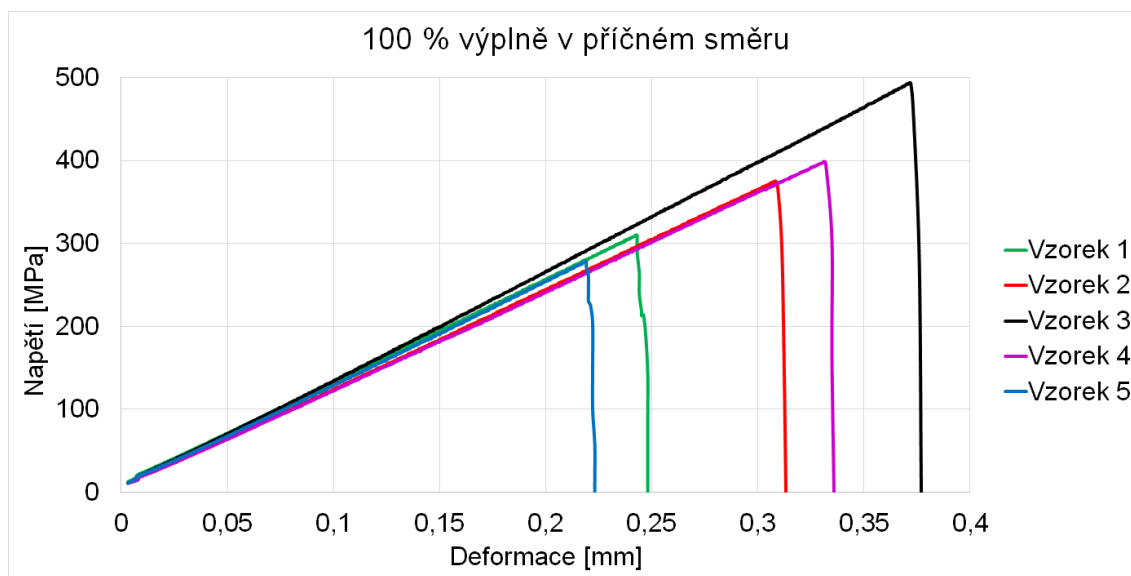
Tabulka 3.29: Výsledky tříbodového ohybu pro podélný směr se 100% výplní



Obrázek 3.11: Průběh tříbodového ohybu pro podélný směr se 100% výplní

Vzorek	Deformace [mm]	Napětí [MPa]
1	0,243	310
2	0,308	376
3	0,372	494
4	0,332	399
5	0,219	278
Průměr	0,295	371
Odchylka	0,063	84,3

Tabulka 3.30: Výsledky tříbodového ohybu pro příčný směr se 100% výplní

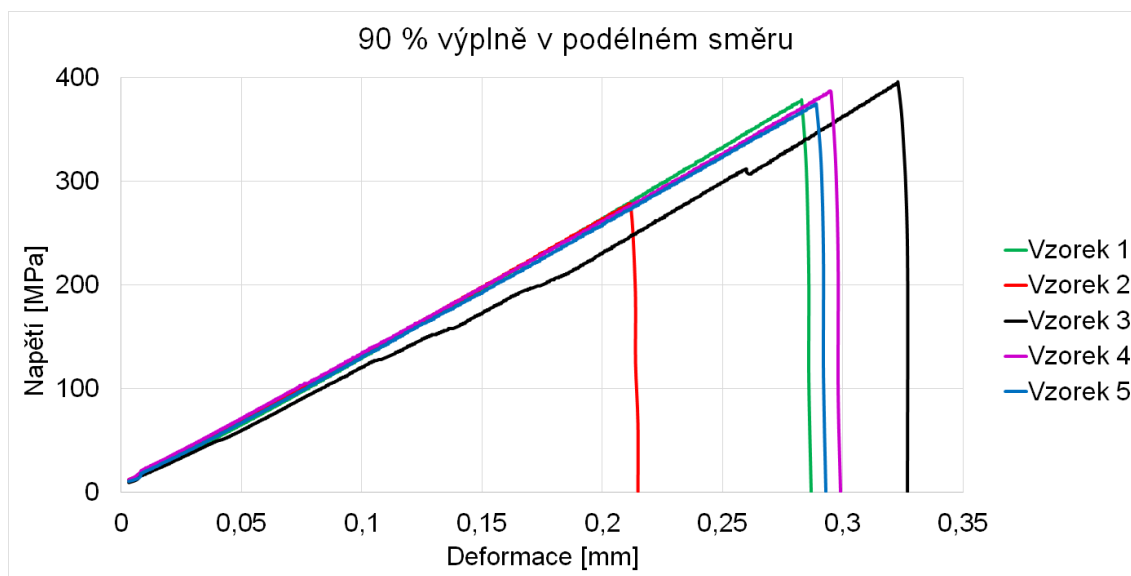


Obrázek 3.12: Průběh tříbodového ohybu pro příčný směr se 100% výplní

Vzorek	Deformace [mm]	Napětí [MPa]
1	0,283	379
2	0,212	278
3	0,323	396
4	0,295	387
5	0,289	375
Průměr	0,280	363
Odchylka	0,041	48,1

Tabulka 3.31: Výsledky tříbodového ohybu pro podélný směr s 90% výplní

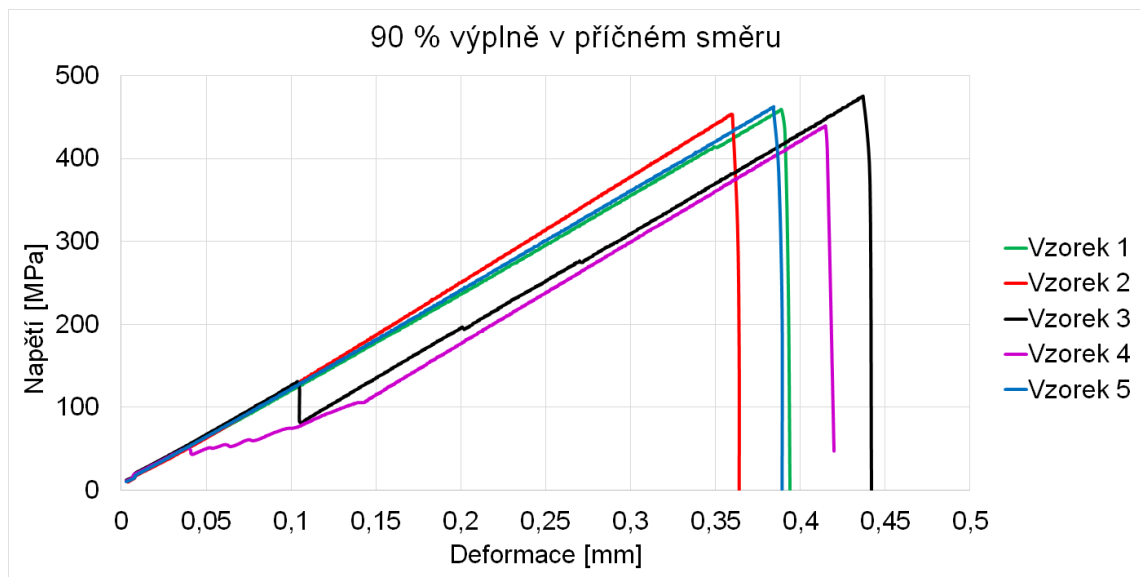




Obrázek 3.13: Průběh tříbodového ohybu pro podélný směr s 90% výplní

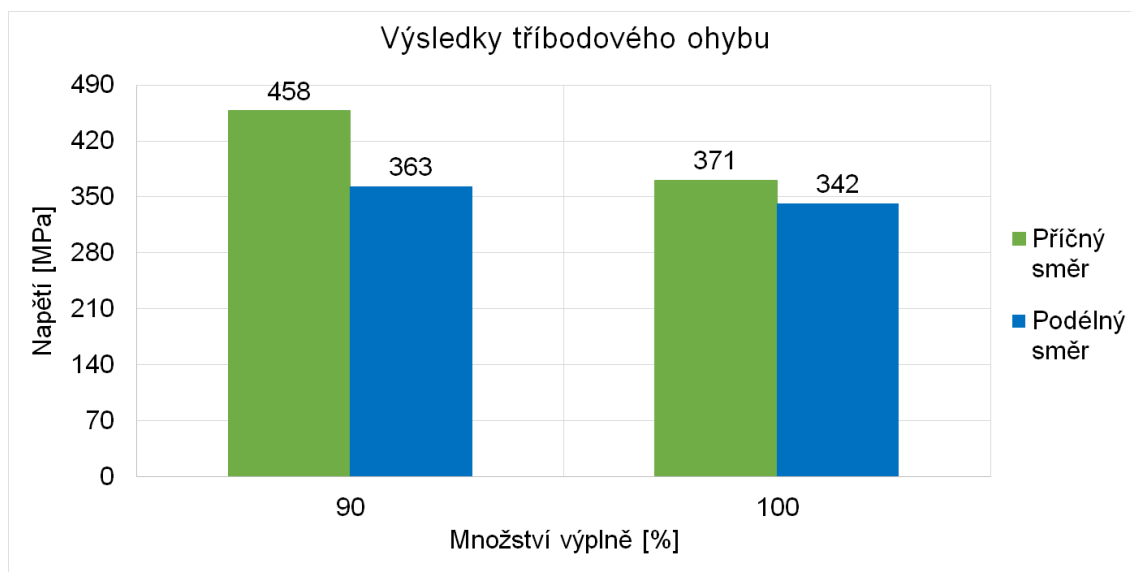
Vzorek	Deformace [mm]	Napětí [MPa]
1	0,389	459
2	0,36	453
3	0,437	476
4	0,415	440
5	0,384	463
Průměr	0,397	458
Odchylka	0,03	13

Tabulka 3.32: Výsledky tříbodového ohybu pro příčný směr s 90% výplní



Obrázek 3.14: Průběh tříbodového ohybu pro příčný směr s 90% výplní

Z výsledků tříbodového ohybu bylo možné vyčíslit, že nejmenší průměrnou pevnost v ohybu měly vzorky se 100% výplní tisknuté v podélném směru viz obrázek 3.15. Pro tyto vzorky byla naměřená průměrná pevnost v ohybu  $342 \pm 31$  MPa. Na obrázku 3.11 znázorňující průběh testu je možné na vzorcích 2 a 4 pozorovat vznik deformací před úplným zlomením vzorku. Tyto deformace vznikaly v důsledku nedostatečné adheze mezi jednotlivými vrstvami a následnou separací těchto vrstev při působení zatížení. Naopak nejvyšší průměrná pevnost v ohybu byl naměřena u vzorků s 90% výplní tisknutých v příčném směru viz obrázek 3.15. Pro tento typ vzorků byla naměřená průměrná pevnost v ohybu  $458 \pm 13$  MPa. I na tomto typu vzorků bylo možné na některých vzorcích (3 a 4) pozorovat vznik separace vrstev v důsledku zatížení viz obrázek 3.14. Tento jev se neobjevil pouze u vzorků se 100% výplní tištěných v příčném směru. Dále bylo možné vyhodnotit, že vzorky tištěné v příčném směru dosahovali větších průměrných pevností v ohybu než vzorky tištěné v podélném směru. Zároveň bylo pozorováno, že vzorky s 90% výplní měly vyšší pevnost v daném směru než vzorky se 100% výplní. To bylo pravděpodobně způsobené orientací vnitřní výplně, která byla pro vzorky se 100% výplní pod úhlem  $45^\circ$ . Při odlišné orientaci vnitřní výplně by při testování pevnosti v ohybu bylo pravděpodobně dosaženo rozdílných výsledků. Porovnání průměrných pevností v ohybu je znázorněné v tabulce 3.33. Ukázka separace vrstev je zobrazena na obrázku 3.16.



Obrázek 3.15: Výsledky tříbodového ohybu

Typ	Napětí [MPa]
100 % podélný	342±31
100 % příčný	371±84
90 % podélný	363±48
90 % příčný	458±13

Tabulka 3.33: Porovnání průměrných pevností v ohybu pro různé typy vzorků

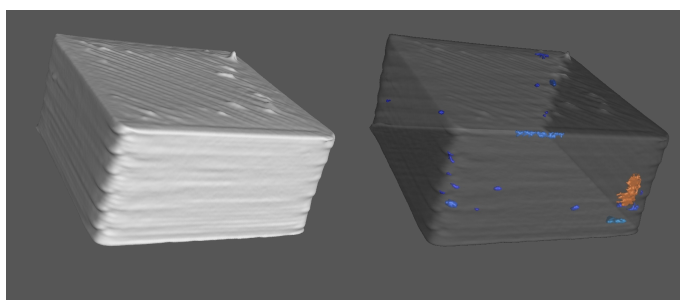


Obrázek 3.16: Ukázka separace vrstev po tříbodovém ohybu

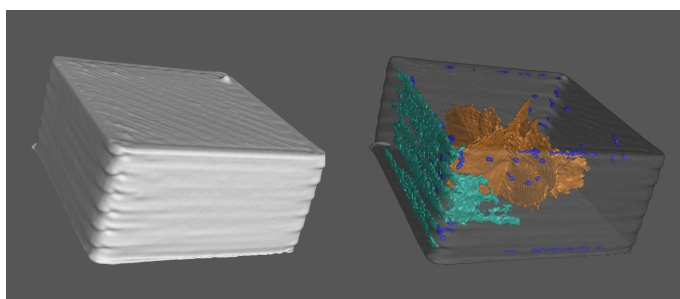
### 3.6.4 Porozita

V této kapitole se práce zabývá analýzou vnitřní struktury materiálu po tisku, chemickém debindingu a sintraci. Pro analýzu vnitřní struktury vzorků byly použité metody CT a metalografické výbrusy.

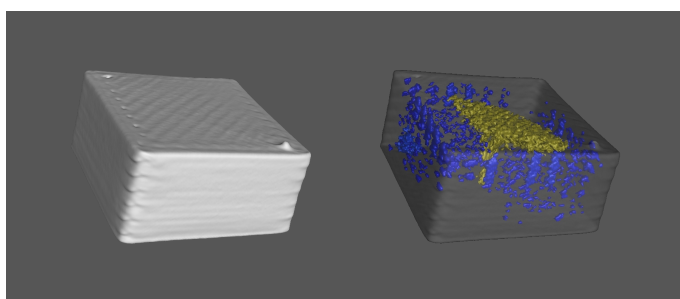
Metoda CT pracuje na principu prozáření vzorku rentgenovým zářením. Zdrojem rentgenového záření je rentgenka a záření je zachytávané pomocí detektoru. Vložený vzorek je postupně otáčený a ozařovaný. Při každém otočení dojde ke vzniku snímku. Výsledný obraz je tvořený z matematické rekonstrukce těchto snímků. Jedná se o nedestruktivní metodu, která umožňuje naskenovaný vzorek zobrazit v sérii řezů. Analýza byla provedena na stroji Metrotom 1500. Pro analýzu byly použité vzorky o rozměrech 10×10×5 mm. Analýza metodou CT byla provedena na vzorcích po tisku, chemickém debindingu a sintraci. Analýza probíhala při napětí 185 kV, proudu 380  $\mu$ A a vzdálenost rentgenky od vzorku byla 200 mm. Výsledky prozáření včetně analýzy vnitřní struktury jsou zobrazené na obrázcích 3.17, 3.18 a 3.19.



Obrázek 3.17: CT vzorku po tisku



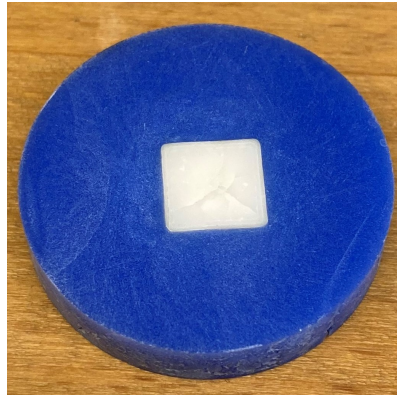
Obrázek 3.18: CT vzorku po chemickém debindingu



Obrázek 3.19: CT vzorku po sintraci

Z výsledků na obrázku 3.17 je možné pozorovat, že vzorek po tisku obsahuje malé množství pórů. Ty se objevily v oblasti spojení perimetrů s vnitřní výplní. Vzorek po chemickém debindingu obsahoval ve svém středu velkou trhlinu a větší množství pórů než vzorek po tisku viz obrázek 3.18. Největší porozita vznikala opět v místě spojení perimetrů s vnitřní výplní. Výsledek CT vzorku po sintraci ukazuje vznik trhliny uprostřed vzorku viz obrázek 3.19. Zároveň je možné pozorovat velké množství pórů v místě styku vnitřní struktury a perimetrů. Trhliny uprostřed vzorků po chemickém debindingu a po sintraci obsahovaly trhliny. To bylo způsobeno nedokonalým nastavením parametrů chemického debindingu. V důsledku toho se trhliny objevily také na sintrovaném vzorku. Velké množství malých pórů na okraji sintrovaného vzorku značí, že proces sintrace nebyl provedený dokonale.

Pro metalografické výbrusy bylo potřeba provést přípravu vzorků. Vzorky byly zalité do minerálem plněného akrylátu VariDur 200 modré barvy viz obrázek 3.20. Prášek a tekutina byly smíchány v poměru 2:1. Pro urychlení schnutí směsi byla použita pec s nastavenou teplotou 60 °C. Zalité vzorky byly v peci 30 minut, aby došlo k dokonalému vytvrzení směsi. Pro vybroušení a vyleštění vzorků byla použita metalografická bruska, která umožňuje brousit až 6 vzorků o velikosti 40 mm najednou. Na vzorcích byly provedeny výbrusy ve třech vrstvách. Parametry výbrusů použité v průběhu testu jsou znázorněné v tabulkách 3.34 a 3.35 Pro vybroušení a vyleštění vzorků byly použité tři různé zrnitosti brusných kotoučů. První a největší vrstva byla odebrána brusným kotoučem se zrnitostí 120. Následně byly postupně použité dva kotouče pro vyleštění vzorků se zrnitostí 1200 a 2000. V prvním výbrusu sintrovaných vzorků byl použitý také brusný kotouč se zrnitostí 500. Od této zrnitosti bylo pro další výbrusy opuštěno, protože testy ukázaly, že tento krok nebyl potřebný. Vzorky i bez použití brusného kotouče se zrnitostí 500 byly dobře vyleštěné pro vyhodnocení. U vzorků po tisku a chemickém debindingu byl pro druhý výbrus proveden velký odběr materiálu na přesný rozměr. Z toho důvodu byly všechny cykly zopakovány 3x. Vyleštěné vzorky byly prozkoumané pod mikroskopem s pětinasobným zvětšením a následně byla provedena analýza porozity. V tabulkách 3.36, 3.37 a 3.38 jsou uvedené dosažené výsledky. Porovnání obou metod je znázorněné na obrázcích 3.21 3.22 a 3.23 Vzorky byly označovány vždy počátečním písmenem procesu, T – tisk, D – chemický debinding a S – sintrace. První číslo v označení je číslo vzorku a druhé číslo v označení udává číslo vybroušené vrstvy.



Obrázek 3.20: Příprava vzorku pro výbrusy

Č.výbrusu	Cyklus	Zrnitost	Přítlak [N]	Otáčky [RMP]	Čas [min]
1	1	120	396	300	10
1	2	1200	396	300	10
1	3	2000	396	300	10
1	4	2000	396	300	10
2	1	120	396	300	10
2	2	120	396	300	10
2	3	120	396	300	10
2	4	1200	396	300	10
2	5	1200	396	300	10
2	6	1200	396	300	10
2	7	2000	396	300	10
2	8	2000	396	300	10
2	9	2000	396	300	10
3	1	120	396	300	10
3	2	1200	396	300	10
3	3	2000	396	300	10

Tabulka 3.34: Parametry výbrusů pro vzorky po tisku a chemickém debindingu

Č.výbrusu	Cyklus	Zrnitost	Přítlak [N]	Otáčky [RMP]	Čas [min]
1	1	120	396	300	10
1	2	120	396	300	10
1	3	500	396	300	10
1	4	1200	396	300	10
1	5	2000	396	300	10
2	1	120	396	300	10
2	2	1200	396	300	10
2	3	2000	396	300	10
3	1	120	396	300	10
3	2	1200	396	300	10
3	3	2000	396	300	10

Tabulka 3.35: Parametry výbrusů pro sintrované vzorky

Označení	Hloubka výbrusu [mm]	Porozita [%]
T1.1	1,02	0,25
T1.2	2,59	0,43
T1.3	3,55	0,44
T2.1	1,31	0,27
T2.2	2,76	0,39
T2.3	3,82	0,22
T3.1	1,41	0,42
T3.2	2,86	0,36
T3.3	3,89	0,17
Průměr	-	0,33±0,09

Tabulka 3.36: Výsledky výbrusů vzorků po tisku

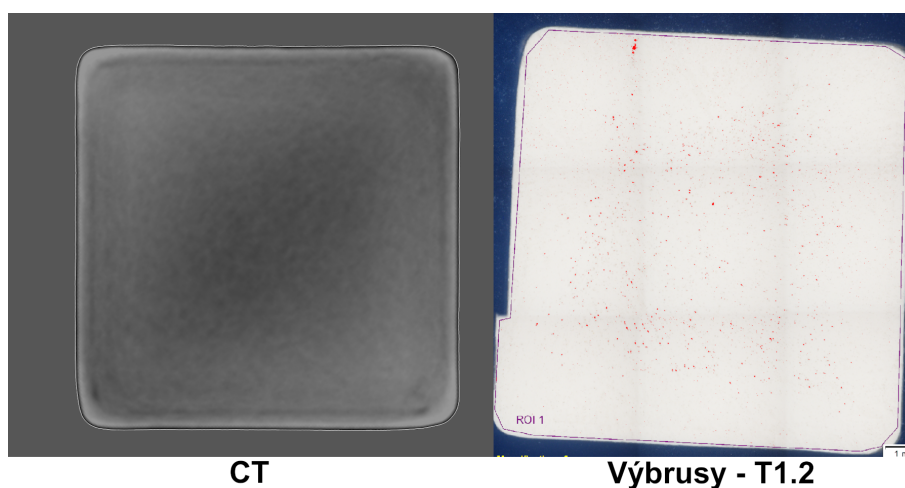
Označení	Hloubka výbrusu [mm]	Porozita [%]
D1.1	1,17	0,54
D1.2	2,64	0,88
D1.3	3,9	0,36
D2.1	1,04	0,61
D2.2	2,75	0,35
D2.3	3,74	0,3
D3.1	1,03	0,84
D3.2	2,62	1,08
D3.3	3,65	0,34
Průměr	-	0,59±0,28

Tabulka 3.37: Výsledky výbrusů vzorků po chemickém debindingu

Označení	Hloubka výbrusu [mm]	Porozita [%]
S1.1	0,98	1,31
S1.2	1,39	3,59
S1.3	2,61	1,19
S2.1	0,78	1,01
S2.2	1,25	1,77
S2.3	2,27	2,23
S3.1	0,85	1,21
S3.2	1,26	1,07
S3.3	2,14	3,21
Průměr	-	1,84±0,97

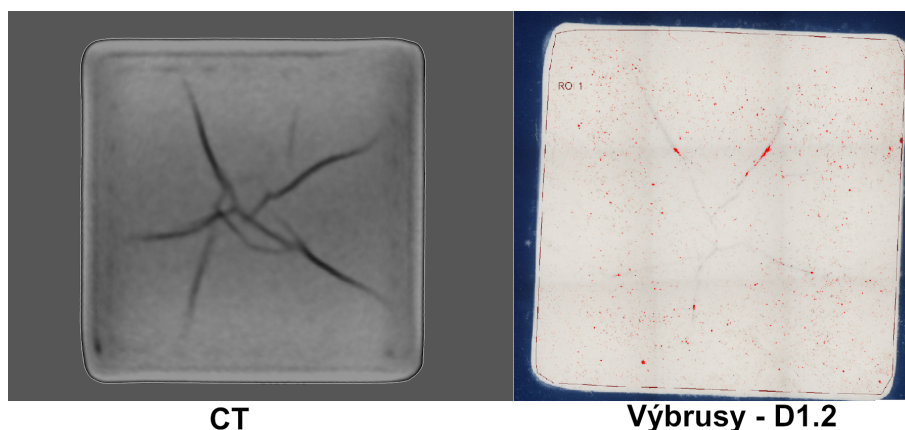
Tabulka 3.38: Výsledky výbrusů vzorků po sintraci

Z výsledků zobrazených v tabulkách 3.36, 3.37 a 3.38 je možné pozorovat nárůst porozity v průběhu post-processingu. Vzorky po tisku dosahovaly průměrné porozity  $0,33\pm 0,09\%$ . U vzorků, na kterých byl provedený chemický debinding bylo možné pozorovat nárůst průměrné porozity na  $0,59\pm 0,28\%$ . Tento nárůst porozity je logický z důvodu odstranění hlavní složky pojiva. Vzorky po sintraci dosahovaly porozity  $1,84\pm 0,97\%$ , tedy největší porozity ze všech testovaných vzorků. Výsledky porozity vzorků po chemickém debindingu a sintraci byly ovlivněny vznikem trhlin uprostřed vzorků, které vyhodnocovací program vnímal jako póry. Trhliny vznikly v důsledku nedokonalého nastavení parametrů chemického debindingu. Sintrovaný díl i přes vznik trhlin dosahuje velmi dobré porozity.

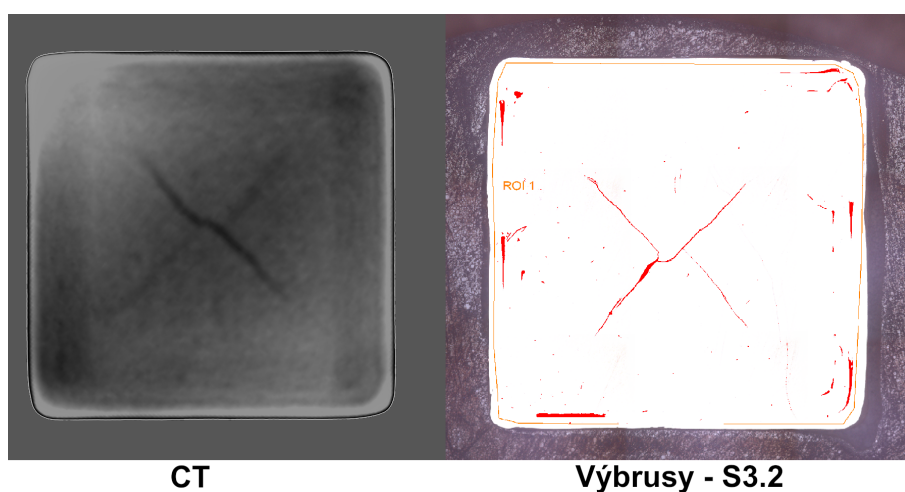


Obrázek 3.21: Porovnání CT (2,5 mm) a výbrusů pro vzorek T1.2 (2,59 mm)





Obrázek 3.22: Porovnání CT (2,5 mm) a výbrusů pro vzorek D1.2 (2,64 mm)



Obrázek 3.23: Porovnání CT (1,14 mm) a výbrusů vzorek S3.2 (1,26 mm)

V další části bylo provedeno porovnání metody CT a metalografických výbrusů. Pro vzorek po tisku byl vytvořený CT snímek v hloubce 2,5 mm. Při provádění výbrusu stejného vzorku byla snaha se tomuto rozměru co nejvíce přiblížit. Pro vzorek T1.2 bylo dosaženo hloubky výbrusu 2,59 mm. Z obrázku 3.21 je možné vidět, že snímek metalografického výbrusu odhalil porozitu, kterou nebylo možné na CT snímku zachytit. Pro vzorek, na kterém byl provedený chemický debinding, byl vytvořený CT snímek rovněž v hloubce 2,5 mm. Pro porovnání byl stejný vzorek D1.2 vybroušený do hloubky 2,64 mm. Na obrázku 3.22 je možné pozorovat trhlinu, která je na CT velmi výrazná. Provedení výbrusů nepotvrdilo přítomnost tak velké trhliny, jaká je zobrazena na snímku z CT. Přesnější představu o reálném stavu udávají výbrusy, takže je možné, že při CT došlo k určitému zkreslení rozměrů. Posledním porovnání CT a metalografických výbrusů je sintrovaný vzorek. Pro sintrovaný vzorek byl vytvořený CT snímek v hloubce 1,14 mm. Na stejném vzorku S3.2 bylo dosaženo hloubky výbrusu 1,26 mm. Z obrázku 3.23 bylo možné pozorovat, že metoda CT zaznamenává větší trhlinu než metalografické

výbrusy. Zároveň výbrusy odhalily další porozitu v oblasti spojení perimetrů a vnitřní výplně, kterou metoda CT nedokázala plně vykreslit. Tím bylo potvrzeno, že metoda CT zkresluje rozměrové výsledky vnitřní struktury. Na základě toho bylo možné konstatovat, že metoda CT je vhodná pro vytvoření obecné představy o vnitřní struktuře vzorku. Pro detailní analýzu a vyhodnocení porozity je vhodnější provést metalografické výbrusy, protože tato představa je přesnější a lépe odpovídá realitě.

## 4 Diskuze výsledků

Tato kapitola se zabývá porovnáním nastavených parametrů s parametry od výrobce. Dále je zde zpracované porovnání dosažených výsledků s výsledky od výrobce a výsledky popsány v kapitolách 2.1 a 2.2. Prvním porovnáním je porovnání procesních parametrů udávaných výrobcem. Tyto parametry jsou znázorněné v tabulce 3.9. Prvním rozdílným parametrem je teplota trysky. Teplota byla pro optimální parametry stanovena na 190 °C. Druhým rozdílným parametrem je rychlost tisku. Tento parametr byl snížený na 10 mm/s. Parametry byly změněny na základě testů a změna zajišťovala v průběhu testů lepší adhezi vrstev. Dalším změněným parametrem byla rychlost retrakce. Pro navržené optimální parametry bylo provedené úplně vypnutí retrakce. To bylo provedeno z důvodu křehkosti materiálu.

Testy chemického debindingu vedly rovněž k úpravě parametrů udávaných výrobcem. Toto porovnání je znázorněné v tabulce 4.1. Z výsledků je možné vyčíst, že testování parametrů zapříčinilo výraznou změnu těchto parametrů. Z důvodu složitého ohřevu a velkého rizika s ním spojeným, byla teplota lázně 40 °C snížena na pokojovou teplotu 25 °C. Se snížením teploty bylo potřeba prodloužit čas v lázni. Ten byl pro testované vzorky nastavený na hodnotu 120 hodin. Tento čas u testovaných vzorků zajistil dostatečné rozpouštění pojiva.

	Čas [h]	Teplota [°C]
Parametry udávané výrobcem	6	40
Optimální parametry	120	25

Tabulka 4.1: Porovnání parametrů chemického debindingu

Pro tepelný debinding a sintraci nebyla prováděna žádná úprava. Tyto parametry se v průběhu testu osvědčily a při testech nevznikaly v této oblasti žádné problémy. Jedinou změnou oproti návrhu výrobce, bylo spojení obou procesů. Výrobce udává provedení obou procesů separátně. Pro účely práce byly tyto procesy spojeny a výsledkem byl jejich funkční stav.

Druhým porovnáním je smrštění. Rozměrové smrštění udávané výrobcem je  $21,2 \pm 1$  %. V rámci práce bylo na testovaných vzorcích pozorované rozměrové smrštění  $20,1 \pm 0,31$  %. Výrobce rovněž udává, že hmotnostní úbytek by měl být

po chemickém debindingu větší než 5 %. V práci bylo dosaženo průměrného hmotnostního úbytku po chemickém debindingu  $6,3 \pm 0,52$  % a celkový úbytek po tepelném debindingu byl  $14,92 \pm 0,77$  %. Z tohoto hlediska byla podmínka rozpuštění alespoň 5 % pojiva splněna.

Třetím porovnáním je porovnání mechanických vlastností. Mechanické vlastnosti jsou porovnané s údaji od výrobce a s jednotlivými technologiemi popisovaných v teoretické části práce. Pro účely porovnání jsou diskutované pouze nejvyšší dosažené hodnoty. V tabulce 4.2 je možné vidět hodnoty mechanických vlastností. Výrobce udává tvrdost 10 GPa. Dosažená tvrdost v práci byla přibližně o 4 GPa vyšší. Zároveň dosažená pevnost v ohybu je v rozmezí hodnot udávaných výrobcem. Materiál dosahuje podobných hodnot, jaké jsou uvedené v kapitole 2.2.1. V práci bylo dosaženo vyšší tvrdosti přibližně o 2,5 GPa. Dále bylo možné pozorvat, že bílý oxid zirkoničitý zpracovaný technologií FFF nedosahuje ani zdaleka pevnosti v ohybu, jako při zpracování technologií SLA nebo konvenční technologií CIM.

	Výrobce	Dosažené	FFF	SLA	CIM
Tvrdost [GPa]	10	13,97	11,52	13,9	10,8
Ohyb [MPa]	400-1000	458	488,96	1154	1254

Tabulka 4.2: Porovnání mechanických vlastností

## 5 Závěr

V práci byl otestovaný keramický materiál bílé zirkonium od společnosti Zetamix. Zpracování materiálu ve formě filamentu bylo provedeno technologií 3D tisku FFF.

První testy ukázaly, že parametry tisku a chemického debindingu udávané výrobcem nepřinesly uspokojivé výsledky. Výrobce neudává parametry tisku a chemického debindingu pro součásti se 100% výplní. Z toho důvodu byl provedený návrh a otestování parametrů tisku a chemického debindingu tak, aby bylo možné takovou součást vyrobit. V průběhu testování parametrů chemického debindingu byla největší překážkou nízká adheze vrstev. V důsledku toho docházelo v průběhu chemického debindingu k jejich separaci a tím ke vzniku trhlin. Tento problém se podařilo vyřešit optimalizací parametrů tisku a parametrů chemického debindingu.

Po optimalizaci procesních parametrů bylo možné přejít k otestování vlastností materiálu. V rámci chemických analýz bylo zjištěno, že se pojivo skládá ze dvou materiálů. Prvním materiál je polyethylen. Druhý materiál nebylo možné identifikovat. Na základě předpokladu je možné, že se jedná o určitý druh vosku. Pomocí měření bylo stanoveno rozměrové smrštění sintrované součásti  $20,1 \pm 0,31$  %. Zároveň bylo měřené hmotnostní smrštění v průběhu zpracování materiálu, které bylo  $6,3 \pm 0,52$  % po provedení chemického debindingu. Celkový hmotnostní úbytek po provedení tepelného debindingu byl  $14,92 \pm 0,77$  %.

V rámci otestování materiálu byly provedeny testy mechanických vlastností. V rámci práce byla otestována tvrdost a pevnost v ohybu. Při testování bylo dosaženo tvrdosti 13,97 GPa. V rámci vyhodnocení testů tvrdosti bylo zjištěno, že s rostoucím množstvím výplně roste tvrdost součásti. Při testování byla zjištěna pevnost v ohybu 458 MPa. Zároveň bylo zjištěno, že vzorky s nižším množstvím vnitřní výplně dosahují vyšší pevnosti v daném směru tisku, než vzorky s vyšším množstvím výplně. Rovněž vzorky tištěné v příčném směru dosahují lepší pevnosti v ohybu, než vzorky tištěné v podélném směru. V poslední části práce byla zkoumána vnitřní struktura materiálu. V rámci toho byla provedena analýza CT a metalografické výbrusy. Při těchto analýzách bylo zjištěno, že materiál po chemickém debindingu a sintraci obsahoval vnitřní trhliny. Zároveň bylo zjištěno, že metoda CT není z důvodu přesnosti vhodná pro detailní analýzu vnitřní struktury. Pomocí metalografických výbrusů byla stanovena porozita vzorků po tisku  $0,33 \pm 0,09$  %, po chemickém debindingu  $0,59 \pm 0,28$  % a po sintraci  $1,84 \pm 0,97$  %. Výsledky výbrusů ukázaly možnost optimalizace parametrů chemického debindingu a sintrace. Pro

další výzkum by bylo zajímavé provést optimalizaci chemického debindingu a znovu provést ohybové zkoušky. Pro tyto testy by bylo vhodné připravit vzorky s orientací výplně  $0^\circ$  a  $90^\circ$  a porovnat vliv orientace výplně na pevnost v ohybu.

## Použitá literatura

- [1] *Zetamix* [online]. 2020 [cit. 17. 05. 2022]. Dostupné z: <https://zetamix.fr/en/produit/white-zirconia-filament/>.
- [2] LAKHDAR, Y.; TUCK, C.; BINNER, J.; TERRY, A.; GOODRIDGE, R. Additive manufacturing of advanced ceramic materials. *Progress in Materials Science*. 2021, roč. 116, s. 100736. ISSN 0079-6425. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100736>.
- [3] *Creep in ceramics*. 2017. ISBN 9783319508252. ISSN 09250042. Dostupné z DOI: 10.1007/978-3-319-50826-9\_4.
- [4] *White Zirconia Zetamix Filament: Datasheet* [online]. 6 rue des Frênes, 91160 Ballainvilliers, France [cit. 13. 04. 2021]. Dostupné z: <https://zetamix.fr/en/produit/white-zirconia-filament/>.
- [5] ZHANG, Xiuping; WU, Xin; SHI, Jing. Additive manufacturing of zirconia ceramics: a state-of-the-art review. *Journal of Materials Research and Technology*. 2020, roč. 9, č. 4, s. 9029–9048. ISSN 22387854. Dostupné z DOI: 10.1016/j.jmrt.2020.05.131.
- [6] MANICONE, Paolo Francesco; ROSSI IOMMETTI, Pierfrancesco; RAFFAELLI, Luca. An overview of zirconia ceramics: Basic properties and clinical applications. *Journal of Dentistry*. 2007, roč. 35, č. 11, s. 819–826. ISSN 03005712. Dostupné z DOI: 10.1016/j.jdent.2007.07.008.
- [7] GADOW, Rainer; KERN, Frank. Pressureless sintering of injection molded zirconia toughened alumina nanocomposites. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 2006, roč. 114, č. 1335, s. 958–962. ISSN 13486535. Dostupné z DOI: 10.2109/jcersj.114.958.
- [8] ZAINUDIN, M.; ISMAIL, M. H.; SHAARI, N. S.; MANAP, M. F.A.; YAHAYA, M. Microstructural and physical properties of yttria stabilized zirconia (YSZ) prepared by ceramic injection moulding (CIM). In: IOP Publishing Ltd, 2021, sv. 2051. ISSN 17426596. Dostupné z DOI: 10.1088/1742-6596/2051/1/012049.
- [9] WITH, G. de; WITBREUK, P. N.M. Injection moulding of zirconia (Y-TZP) ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. 1993, roč. 12, č. 5, s. 343–351. ISSN 09552219. Dostupné z DOI: 10.1016/0955-2219(93)90003-A.
- [10] *Ceramic-injection-molding*. Dostupné také z: <http://www.jiangsutech.com/ceramic-injection-molding>.

- [11] BHATIA, Akash; SEHGAL, Anuj Kumar. Additive manufacturing materials, methods and applications: A review. *Materials Today: Proceedings*. 2021. ISSN 2214-7853. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.04.379>.
- [12] RANE, Kedarnath; FARID, Muhammad Asad; HASSAN, Waqar; STRANO, Matteo. Effect of printing parameters on mechanical properties of extrusion-based additively manufactured ceramic parts. *Ceramics International*. 2021, roč. 47, č. 9, s. 12189–12198. ISSN 0272-8842. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.01.066>.
- [13] FEILDEN, Ezra. *Additive manufacturing of ceramics and ceramic composites via robocasting*. 2017. ISBN 3297732989. Dostupné také z: <https://spiral.imperial.ac.uk/handle/10044/1/55940>.
- [14] KIANIAN, Babak. *Wohlers Report 2016: 3D Printing and Additive Manufacturing State of the Industry, Annual Worldwide Progress Report: Chapter title: The Middle East*. 21. vyd. Wohlers Associates, Inc., 2016. ISBN 978-0-9913332-2-6. Dostupné také z: <https://www.worldcat.org/title/wohlers-report-2016-3d-printing-and-additive-manufacturing-state-of-the-industry-annual-worldwide-progress-report/oclc/948549886>.
- [15] DORČIAK, Filip; VAŠKO, Milan; HANDRIK, Marián; BÁRNIK, František; MAJKO, Jaroslav. Tensile test for specimen with different size and shape of inner structures created by 3D printing. *Transportation Research Procedia*. 2019, roč. 40, s. 671–677. ISSN 2352-1465. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.trpro.2019.07.095>. TRANSCOM 2019 13th International Scientific Conference on Sustainable, Modern and Safe Transport.
- [16] IYER, S.; MCINTOSH, J.; BANDYOPADHYAY, A.; LANGRANA, N.; SAFARI, A.; DANFORTH, S. C.; CLANCY, R. B.; GASDASKA, C.; WHALEN, P. J. Microstructural characterization and mechanical properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> formed by fused deposition of ceramics. *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 2008, roč. 5, č. 2, s. 127–137. ISSN 1546542X.
- [17] CANO, Santiago; GONZALEZ-GUTIERREZ, Joamin; SAPKOTA, Janak; SPOERK, Martin; ARBEITER, Florian; SCHUSCHNIGG, Stephan; HOLZER, Clemens; KUKLA, Christian. Additive manufacturing of zirconia parts by fused filament fabrication and solvent debinding: Selection of binder formulation. *Additive Manufacturing*. 2019, roč. 26, s. 117–128. ISSN 22148604. Dostupné z DOI: [10.1016/j.addma.2019.01.001](https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.01.001).
- [18] ABEL, Johannes; SCHEITHAUER, Uwe; JANICS, Thomas; HAMPEL, Stefan; CANO, Santiago; MÜLLER-KÖHN, Axel; GÜNTHER, Anne; KUKLA, Christian; MORITZ, Tassilo. Fused filament fabrication (FFF) of metal-ceramic components. *Journal of Visualized Experiments*. 2019, roč. 2019, č. 143. ISSN 1940087X. Dostupné z DOI: [10.3791/57693](https://doi.org/10.3791/57693).
- [19] *Fused filament fabrication* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001 [cit. 13. 04. 2021]. Dostupné z: [https://reprap.org/wiki/Fused\\_filament\\_fabrication](https://reprap.org/wiki/Fused_filament_fabrication).



- [20] JONES, Perry; GRAHAM, John. Three-Dimensional Printing Technology. *Journal of clinical orthodontics*. 2020, č. June. Dostupné také z: [https://www.researchgate.net/publication/265692065%7B%5C\\_%7DThree-dimensional%7B%5C\\_%7Dprinting%7B%5C\\_%7Dtechnology](https://www.researchgate.net/publication/265692065%7B%5C_%7DThree-dimensional%7B%5C_%7Dprinting%7B%5C_%7Dtechnology).
- [21] BRIGHENTI, Roberto; COSMA, Mattia Pancrazio; MARSAVINA, Liviu; SPAGNOLI, Andrea; TERZANO, Michele. Laser-based additively manufactured polymers: a review on processes and mechanical models. *Journal of Materials Science*. 2021, roč. 56. Dostupné z DOI: 10.1007/s10853-020-05254-6.
- [22] HATZENBICHLER, M.; GEPPERT, M.; GRUBER, S.; IPP, E.; ALMEDAL, R.; STAMPFL, J. DLP-based light engines for additive manufacturing of ceramic parts. *Emerging Digital Micromirror Device Based Systems and Applications IV*. 2012, roč. 8254, č. February 2012, s. 82540E. ISBN 9780819488978. ISSN 0277786X. Dostupné z DOI: 10.1117/12.907113.
- [23] AGASHE, Kustubh; SACHDEVA, Amit; CHAVAN, Sachinshankarrao. 3D Printing And Advance Material Technology. *International Journal of Grid and Distributed Computing*. 2020, roč. 13, s. 1899–1936.
- [24] WANG, Jia Chang; DOMMATI, Hitesh. Fabrication of zirconia ceramic parts by using solvent-based slurry stereolithography and sintering. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2018, roč. 98, č. 5-8, s. 1537–1546. ISSN 14333015. Dostupné z DOI: 10.1007/s00170-018-2349-3.
- [25] GONZALEZ-GUTIERREZ, Joamin; CANO, Santiago; SCHUSCHNIGG, Stephan; KUKLA, Christian; SAPKOTA, Janak; HOLZER, Clemens. Additive Manufacturing of Metallic and Ceramic Components by the Material Extrusion of Highly-Filled Polymers: A Review and Future Perspectives. *Materials*. 2018, roč. 11, č. 5. ISSN 1996-1944. Dostupné z DOI: 10.3390/ma11050840.
- [26] GROSSIN, David et al. A review of additive manufacturing of ceramics by powder bed selective laser processing (sintering / melting): Calcium phosphate, silicon carbide, zirconia, alumina, and their composites. *Open Ceramics*. 2021, roč. 5, č. February. ISSN 26665395. Dostupné z DOI: 10.1016/j.oceram.2021.100073.
- [27] WONG, Kaufui V.; HERNANDEZ, Aldo. A Review of Additive Manufacturing. *ISRN Mechanical Engineering*. 2012, roč. 2012, č. January, s. 1–10. Dostupné z DOI: 10.5402/2012/208760.
- [28] LEGUTKO, S. Additive techniques of manufacturing functional products from metal materials. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2018, roč. 393, č. 1. ISSN 1757899X. Dostupné z DOI: 10.1088/1757-899X/393/1/012003.
- [29] KLOCKE, Fritz; ARNTZ, Kristian; TELI, Mahesh; WINANDS, Kai; WEGENER, Maximilian; OLIARI, Stella. State-of-the-art Laser Additive Manufacturing for Hot-work Tool Steels. *Procedia CIRP*. 2017, roč. 63, s. 58–63. ISSN 22128271. Dostupné z DOI: 10.1016/j.procir.2017.03.073.

- [30] KUKLA, Christian; GONZALEZ-GUTIERREZ, Joamin; DURETEK, Ivica; SCHUSCHNIGG, Stephan; HOLZER, Clemens. Effect of particle size on the properties of highly-filled polymers for fused filament fabrication. *AIP Conference Proceedings*. 2017, roč. 1914, č. December 2017. ISBN 9780735416062. ISSN 15517616. Dostupné z DOI: 10.1063/1.5016795.
- [31] HUANG, Rui; EL RASSI, Joseph; KIM, Myoeum; JO, Kwang Ho; LEE, Sang Kyu; MORSCHER, Gregory N.; CHOI, Jae Won. Material extrusion and sintering of binder-coated zirconia: Comprehensive characterizations. *Additive Manufacturing*. 2021, roč. 45, č. March, s. 102073. ISSN 22148604. Dostupné z DOI: 10.1016/j.addma.2021.102073.
- [32] GONZALEZ-GUTIERREZ, Joamin; CANO, Santiago; SCHUSCHNIGG, Stephan; HOLZER, Clemens; KUKLA, Christian. Highly-filled Polymers for Fused Filament Fabrication. 2018.
- [33] SPOERK, Martin; GONZALEZ-GUTIERREZ, Joamin; SAPKOTA, Janak; SCHUSCHNIGG, Stephan; HOLZER, Clemens. Effect of the printing bed temperature on the adhesion of parts produced by fused filament fabrication. *Plastics, Rubber and Composites*. 2018, roč. 47, č. 1, s. 17–24. ISSN 17432898. Dostupné z DOI: 10.1080/14658011.2017.1399531.
- [34] HWANG, K. S.; LIN, H. K.; LEE, S. C. Thermal, solvent, and vacuum debinding mechanisms of PIM compacts. *Materials and Manufacturing Processes*. 1997, roč. 12, č. 4, s. 593–608. ISSN 10426914. Dostupné z DOI: 10.1080/10426919708935169.
- [35] *Sas, N., France, B. (2020)-upravil: addtext1* [online]. addtext2 [cit. 13. 04. 2021]. Dostupné z: <https://zetamix.fr/>.
- [36] TRUNEC, Martin; CIHLÁŘ, Jaroslav. Removal of thermoplastic binders from ceramic green bodies. *Ceramics - Silikaty*. 1997, roč. 41, č. 2, s. 67–80. ISSN 08625468.
- [37] DARMAWAN, Bobby Aditya; FISHER, John G.; TRUNG, Doan Thanh; SAKTHIABIRAMI, Kumaresan; PARK, Sang Won. Two-step sintering of partially stabilized zirconia for applications in ceramic crowns. *Materials*. 2020, roč. 13, č. 8. ISSN 19961944. Dostupné z DOI: 10.3390/MA13081857.
- [38] Transformaciones de fase en recubrimientos de barrera térmica de zirconia estabilizada con yttria depositados mediante aspersion por plasma atmosférico. *DYNA (Colombia)*. 2014, roč. 81, č. 185, s. 13–18. ISSN 00127353. Dostupné z DOI: 10.15446/dyna.v81n185.33409.
- [39] Extrusion-based additive manufacturing of yttria-partially-stabilized zirconia ceramics. *Ceramics International*. 2020, roč. 46, č. 4, s. 5020–5027. ISSN 02728842. Dostupné z DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.10.245.

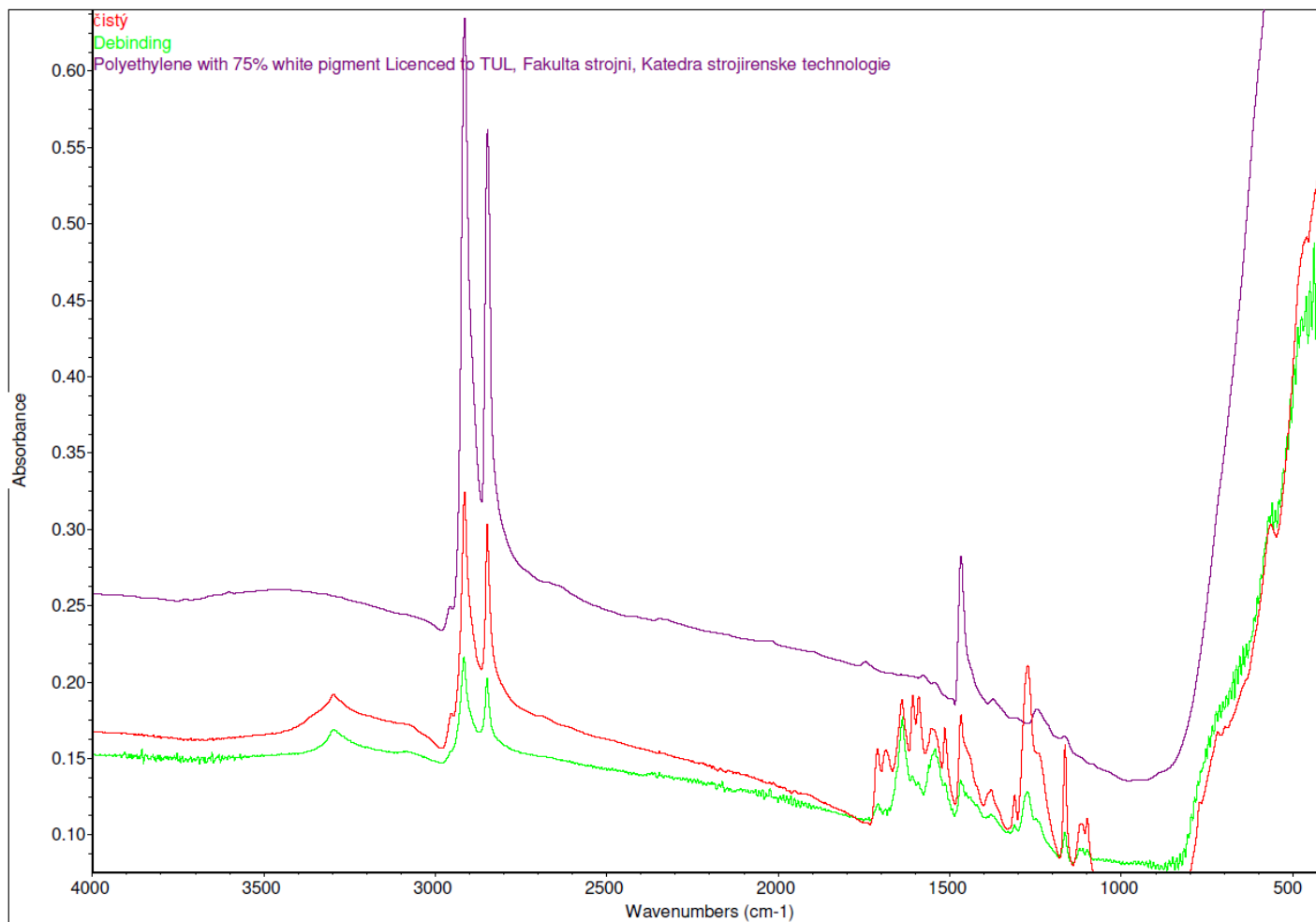
- [40] GROSSIN, David et al. A review of additive manufacturing of ceramics by powder bed selective laser processing (sintering / melting): Calcium phosphate, silicon carbide, zirconia, alumina, and their composites. *Open Ceramics*. 2021, roč. 5, s. 100073. ISSN 2666-5395. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2021.100073>.
- [41] FU, Le; ENGQVIST, Håkan; XIA, Wei. Glass-Ceramics in Dentistry: A Review. *Materials*. 2020, roč. 13. Dostupné z DOI: [10.3390/ma13051049](https://doi.org/10.3390/ma13051049).
- [42] CALAN, Guillaume de. *Zetamix demo*. 2020. Dostupné také z: <https://www.youtube.com/watch?v=vOsU3lDTYao>.

# Přílohy

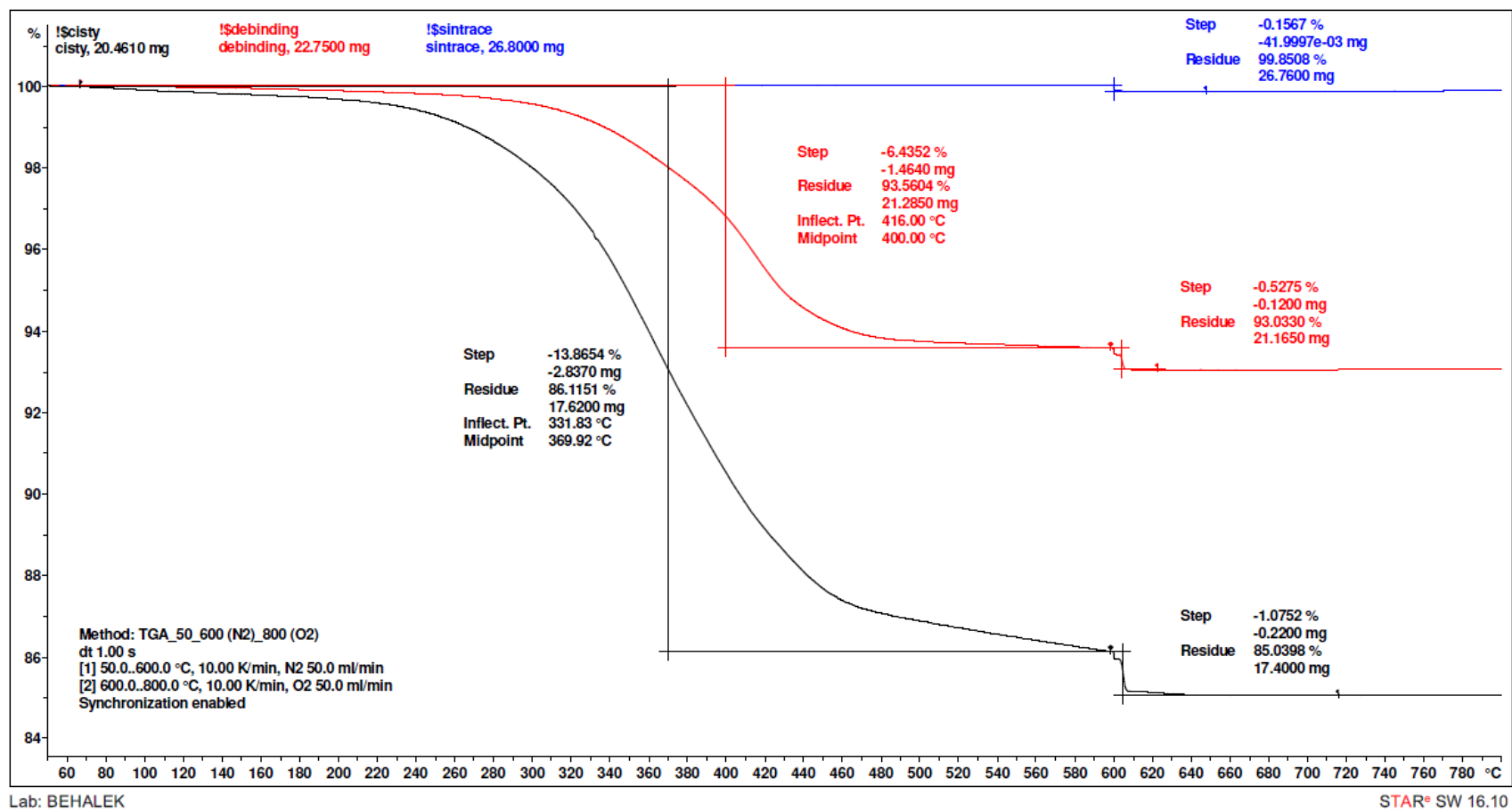
A	Výsledky chemických analýz	81
B	Rozměry sintrovaných vzorků pro tříbodový ohyb	85

## **A Výsledky chemických analýz**

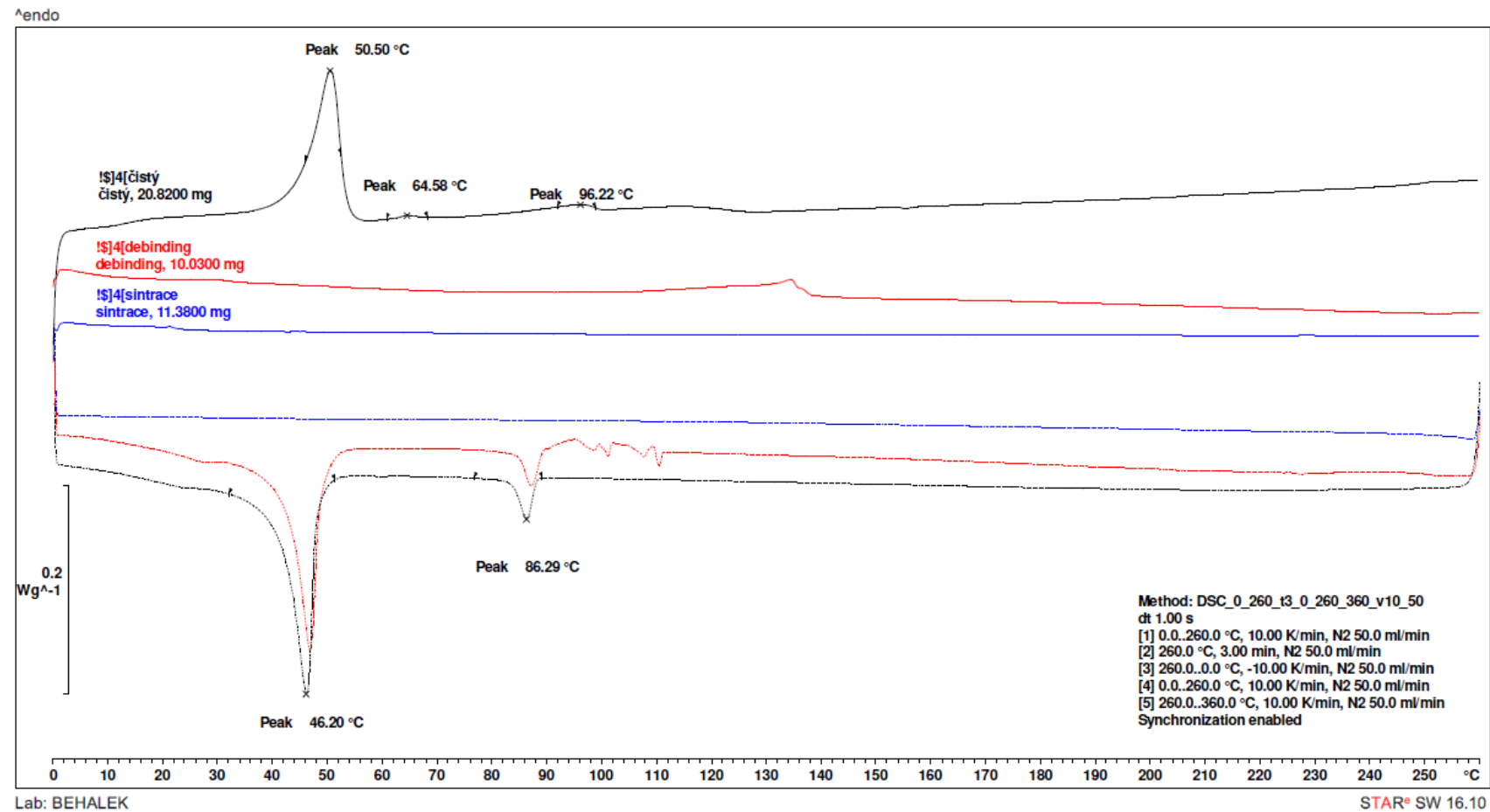
V této příloze jsou uvedené výsledky chemických analýz. Tyto analýzy byly provedeny na vzorcích po tisku, chemickém debindingu a sintraci. Jsou zde uvedené výsledky infračervené spektroskopie, termogravimetrické analýzy a diferenciální skenovací kalorimetrie .



Obrázek A.1: Výsledky infračervené spektroskopie



Obrázek A.2: Výsledky termogravimetrické analýzy



Obrázek A.3: Výsledky diferenciální skenovací kalorimetrie



## **B Rozměry sintrovaných vzorků pro tříbodový ohyb**

V této kapitole jsou uvedené rozměry sintrovaných vzorků použitých pro tříbodový ohyb. Kromě rozměrů vzorků je zde rovněž uvedené zatížení, které na jednotlivé vzorky působilo. Tyto hodnoty byly použity pro výpočet napětí.

Číslo vzorku	Šířka [mm]	Tloušťka [mm]	Síla [N]
1	3,95	2,87	166,19
2	3,83	2,91	177,34
3	3,86	2,84	168,20
4	3,89	2,86	198,58
5	3,93	2,92	209,47

Tabulka B.1: Rozměry vzorků se 100% výplní v podélném směru

Číslo vzorku	Šířka [mm]	Tloušťka [mm]	Síla [N]
1	3,86	2,93	171,15
2	4,02	3,02	229,82
3	3,99	3,03	301,86
4	3,95	3,05	244,21
5	3,85	3,01	161,66

Tabulka B.2: Rozměry vzorků se 100% výplní v příčném směru

Číslo vzorku	Šířka [mm]	Tloušťka [mm]	Síla [N]
1	3,91	2,95	214,66
2	3,95	3,00	164,73
3	3,95	2,89	212,99
4	3,91	2,92	215,12
5	4,01	2,91	212,13

Tabulka B.3: Rozměry vzorků s 90% výplní v podélném směru

Číslo vzorku	Šířka [mm]	Tloušťka [mm]	Síla [N]
1	3,99	3,02	278,22
2	3,85	3,00	261,85
3	3,92	3,04	287,14
4	3,90	3,03	262,62
5	3,92	3,06	282,97

Tabulka B.4: Rozměry vzorků s 90% výplní v příčném směru