



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

FYZIKÁLNE-CHEMICKÁ CHARAKTERIZÁCIA SUSPENZIÍ S OXIDOM ZIRKONIČITÝM VHODNÝCH PRE STEREOLITOGRAFICKÚ TLAČ

PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERIZATION OF SUSPENSIONS BASED ON ZIRCONIUM OXIDE FOR THE
USE IN STEREOLITHOGRAPHIC PRINTING SYSTEMS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Patrik Sokola

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Michal Kalina, Ph.D.

BRNO 2023

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1820/2022 Akademický rok: 2022/23
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Bc. Patrik Sokola**
Studijní program: Chemie a technologie materiálů
Studijní obor: bez specializace
Vedoucí práce: **Ing. Michal Kalina, Ph.D.**

Název diplomové práce:

Fyzikálně–chemická charakterizácia suspenzií s oxidom zirkoničitým vhodných pre stereolitografickú tlač

Zadání diplomové práce:

- 1) Vypracovať literárnu rešerš obsahujúcu princípy základných fyzikálne – chemických metód charakterizácie pre keramické suspenzie vhodných pre 3D tlač.
- 2) Pripraviť, experimentálne stanoviť a diskutovať sedimentačnú, reologickú a optickú vhodnosť keramických suspenzií s použitím činidla Disperbyk.
- 3) Materiálovo charakterizovať a diskutovať vhodnosť suspenzií na 3D vytlačených testovacích objektoch (relatívna hustota, Vickersova tvrdosť, defektnosť vzoriek...).

Termín odevzdání diplomové práce: 8.5.2023:

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

Bc. Patrik Sokola
student

Ing. Michal Kalina, Ph.D.
vedoucí práce

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2023

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
děkan

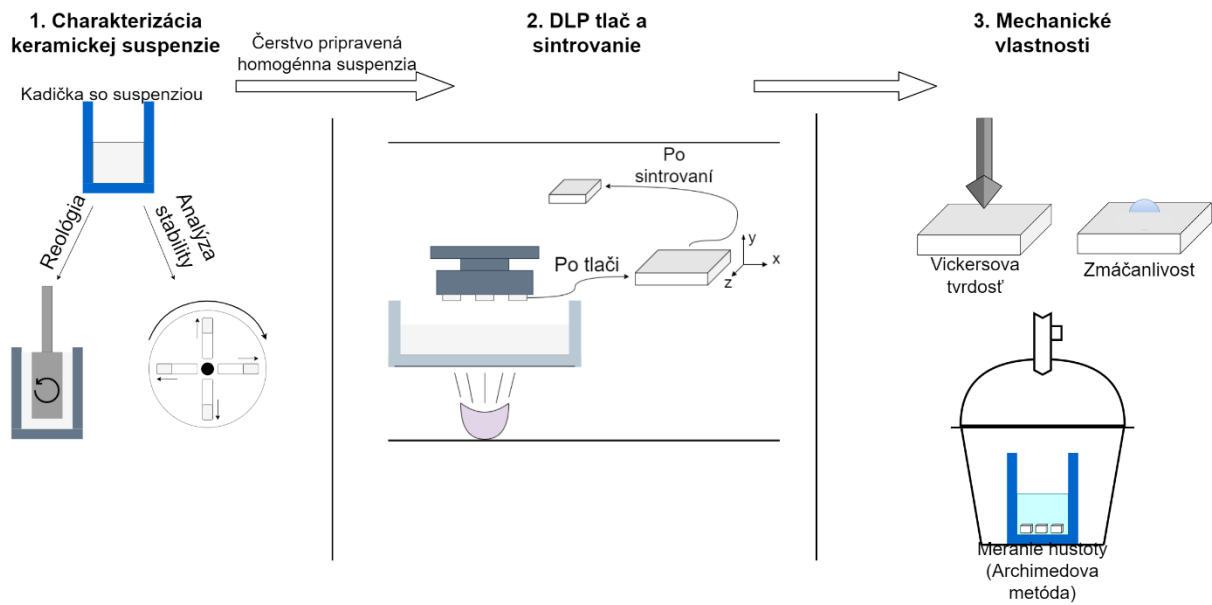
ABSTRAKT

Predložená diplomová práca sa zaoberá optimalizáciou a charakterizáciou suspenzií s oxidom zirkoničtým stabilizovaným trojmolárnym yttriom ($d_{50} = 300$ nm) za použitia činidiel Disperbyk – 103 a Disperbyk – 111. Kinetická stabilita a vhodné reologické vlastnosti sú dôležitými prerekvizitami pre úspešnú stereolitografickú tlač. Hlavným cieľom práce bolo nájsť vhodnú suspenziu pre praktické 3D aplikácie, nájsť korelácie medzi vykonanými analýzami a potvrdiť vhodnosť pripravených suspenzií mechanickými testami vysokoteplotne spracovaných 3D tlačených telies. V rámci optickej analýzy vykonanej pomocou infračervenej spektrometrie s Fourierovou transformáciou (FTIR) bolo potvrdené, že oba druhy činidla sa úspešne adsorbujú na povrch prášku. V rámci kinetickej stability suspenzií vykonanej pomocou analytickej odstredivky bolo zistené, že činidlo Disperbyk – 103 je vhodným kandidátom pre tvorbu vysoko stabilných keramických suspenzií. Vzhľadom na namerané a publikované výsledky možno považovať analýzu stability za komplementárnu analýzu k tradičnej analýze pre posúdenie suspenzií – reologickému meraniu. Analýza veľkosti častíc potvrdila, že Disperbyk – 103 zabraňuje aglomeráciám v celom skúmanom rozsahu, zatiaľ čo Disperbyk – 111 vykazoval klesajúci trend strednej veľkosti častíc so stúpajúcim obsahom činidla. Činidlo Disperbyk – 103 vykazovalo pri vysokom plnení keramikou (30 obj. %) hodnoty dynamickej viskozity vhodné pre 3D tlač keramiky (0,93 Pa·s) na rozdiel od činidla Disperbyk – 111, ktoré pri rovnakom plnení už nie je možné považovať za vhodné pre prípravu suspenzií, kvôli vyššej hodnote dynamickej viskozity (3,09 Pa·s). Stereolitograficky vytlačené a vysokoteplotne spracované vzorky pre oba typy činidiel boli podrobené mechanickým testom. Vzorky obsahujúce činidlo Disperbyk – 103 dosahovali vysokú Vickersovu tvrdosť (1299–1315 HV), relatívnu hustotu (98,2%) a nízku defektnosť potvrdenú snímkami zo skenovacieho elektrónového mikroskopu. Vzorky obsahujúce Disperbyk – 111 bolo možno posúdiť ako defektné už vizuálne, pričom defektnosť mikroštruktúry bola potvrdená aj mikroskopicky. Okrem toho dosahovali nižšiu Vickersovu tvrdosť (951–1037 HV) aj nižšie hodnoty relatívnej hustoty (92,8%). Najväčším prínosom publikácie je poskytnutie doposiaľ nepublikovaného pohľadu na analýzu stability ako na výhodný nástroj pre posúdenie keramických suspenzií.

ABSTRACT

The presented diploma thesis deals with the optimization and characterization of suspensions with zirconium oxide stabilized by trimolar yttrium ($d_{50} = 300$ nm) using Disperbyk – 103 and Disperbyk – 111 reagents. Kinetic stability and appropriate rheological properties are important prerequisites for successful stereolithographic printing. The main goal of the work was to find a suspension suitable for practical 3D applications, to find a correlation between the performed analyses and to confirm the suitability of the prepared suspensions by mechanical tests of high-temperature processed 3D printed bodies. As part of the optical analysis performed using Fourier transform infrared spectrometry (FTIR), it was confirmed that both types of agents are successfully adsorbed on the powder surface. As part of the kinetic stability of suspensions performed using an analytical centrifuge, it was found that the agent Disperbyk - 103 is a suitable candidate for the creation of highly stable ceramic suspensions. Considering the measured and published results, the stability analysis can be considered as a complementary analysis to the traditional analysis for the assessment of suspensions - rheological measurement. Particle size analysis confirmed that Disperbyk - 103 prevents agglomerations in the entire investigated range, while Disperbyk - 111 showed a decreasing trend in mean particle size with increasing agent content. Reagent Disperbyk – 103 showed values of dynamic viscosity suitable for 3D printing of ceramics (0.93 Pa·s) when filled with ceramics (30 vol.%), in contrast to Reagent Disperbyk – 111, which can no longer be considered suitable at the same filling for the preparation of suspensions, due to the higher value of dynamic viscosity (3.09 Pa·s). Stereolithographically printed and high-temperature processed samples for both types of reagents were subjected to mechanical tests, and samples containing the Disperbyk-103 reagent achieved high Vickers hardness (1299–1315 HV), relative density (98.2%) and low defectivity confirmed by scanning electron microscope images, which determined the given agent as a suitable adept for 3D printing. The samples containing Disperbyk – 111 could be assessed as defective already visually, while the defectiveness of the microstructure was also confirmed microscopically. In addition, they achieved lower Vickers hardness (951–1037 HV) and lower values of relative density (92.8%). The greatest contribution of the publication is the provision of a hitherto unpublished view of stability analysis as a useful tool for the assessment of ceramic suspensions.

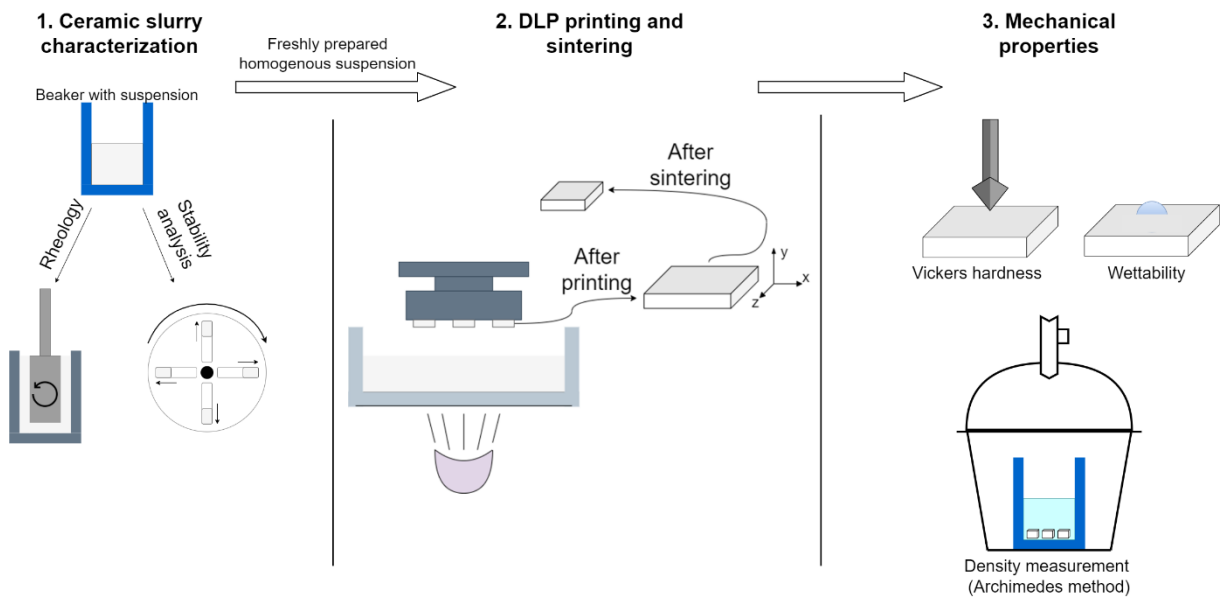
GRAFICKÝ ABSTRAKT



KLÚČOVÉ SLOVÁ

keramika; kinetická stabilita; viskozita; DLP tlač; Disperbyk; mechanické vlastnosti

GRAPHICAL ABSTRACT



KEY WORDS

ceramics; kinetic stability; viscosity; DLP printing; Disperbyk; mechanical properties

SOKOLA, Patrik. *Fyzikálne-chemická charakterizácia suspenzií s oxidom zirkoničtým vhodných pre stereolitografickú tlač*. Brno, 2023.

Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/148045>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Michal Kalina.

Prehlásenie

Prehlasujem, že diplomovú prácu som vypracoval samostatne a pod vedením pána Ing. Michala Kalinu, Ph.D. Všetky použité literárne zdroje som správne a úplne citoval. Diplomová práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty chemickej VUT a môže byť použitá ku komerčným účelom iba so súhlasom vedúceho diplomovej práce a dekana FCH VUT.

.....
Podpis študenta

PodĎakovanie

Na tomto mieste by som sa veľmi rád poďakoval svojmu vedúcemu práce, pánovi Ing. Michalovi Kalinovi, Ph.D., za jeho obrovskú podporu a motiváciu v mojej výskumnej činnosti a za jeho trpezlivosť a ochotu pri konzultáciách o predloženej diplomovej práci. Menovite by som za pomoc pri tvorbe diplomovej práce chcel poďakovať pánovi Ing. Jirímu Smilkovi, Ph.D. za jeho neoceniteľné rady z oblasti reológie a pánovi doc. Ing. Davidovi Salamonovi, Ph.D., že predložená práca vôbec mohla vzniknúť vďaka materiálovej podpore ústavu CEITEC a jeho ochote podporiť ma v nápadе na vlastnú tému diplomovej práce. V neposlednom rade ďakujem mojej rodine a priateľom za podporu pri písaní práce.

OBSAH

1 ÚVOD	9
2. TEORETICKÁ ČASŤ.....	10
2.1 Chémia, fyzika a mechanika oxidu zirkoničitého	10
2.2 Sedimentácia	14
2.2.1 Fyzikálne – chemická podstata sedimentácie.....	14
2.1.2 Stabilita a stabilizácia suspenzií	15
2.1.3 Sedimentácia a stabilita keramických suspenzií	18
2.3 Problematika optických vlastností a FTIR analýza.....	22
2.3.1 Metodika FTIR analýzy	22
2.3.2 FTIR analýza látok obsahujúcich čínidlo Disperbyk	24
2.4 Reológia	26
2.4.1 Viskozita a šmykové napätie	27
2.4.2 Reológia keramických suspenzií obsahujúcich čínidlo Disperbyk	28
3. EXPERIMENTÁLNA ČASŤ	32
3.1 Použité chemikálie	32
3.2 Použité prístroje.....	32
3.3 Príprava vzoriek	32
3.4 Analýza prášku	33
3.4.1 SEM snímky	33
3.4.2 BET izoterma	34
3.5 Sedimentačný test.....	34
3.6 Analýza stability.....	34
3.7 Meranie distribúcie častíc.....	34
3.8 FTIR analýza	34
3.9 Reologická charakterizácia vzoriek.....	35
3.10 3D spracovanie a mechanika telies	35
3.10.1 Stereolitografická tlač.....	35
3.10.2 Vysokoteplotné spracovanie	35
3.10.3 Meranie hustoty	35
3.10.4 Meranie tvrdosti podľa Vickersa	36
3.10.5 SEM analýza vzoriek	36
3.10.6 Meranie zmáčavého uhlu	37
4. VÝSLEDKY A DISKUSIA	38
4.1 Charakterizácia zirkónového prášku	38

4.2 Stabilita a sedimentácia suspenzií	38
4.2.1 Sedimentačný test.....	38
4.2.2 Stabilita suspenzií.....	39
4.1.4 Meranie distribúcie veľkosti častíc a polydisperzity.....	43
4.3 FTIR analýza suspenzií	47
4.4 Reologické vlastnosti suspenzií	50
4.5 Mechanické vlastnosti sintrovaných telies	57
5. ZÁVER.....	62
6. POUŽITÉ ZDROJE	64
7. ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK	79

1 ÚVOD

3D tlač materiálov je prudko sa rozvíjajúca technológia získavajúca nezameniteľné miesto pri formácií nielen polymérnych, ale aj kovových či keramických materiálov. V rámci 3D tlače oxidových keramických materiálov (hlavne korund a oxid zirkoničitý) je populárnou technikou pre formáciu takýchto objektov stereolitografia, resp. DLP (z ang. *Digital Light Processing*) tlač [1–4]. DLP tlač (tiež nazývaná mikrostereolitografia) je aditívna technológia, ktorá je používaná k tlači fotovytvrdivých častí (tradične obsahujúcich fotovytvrdivú živicu) vrstvu po vrstve pomocou UV svetla [5,6].

Efektivita pri použití DLP tlače keramických materiálov závisí od mnohých parametrov, ako je doba osvetlenia, hrúbka vrstvy alebo dynamická viskozita tlačeného média, ktorá by nemala presiahnuť limit $3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ pri šmykovej rýchlosti 10 s^{-1} [7]. Keramické suspenzie pre DLP tlač obsahujú keramický prášok (s vhodnými vlastnosťami akými sú malý špecifický povrch a vhodná slinutelnosť) a fotovytvrdivú živicu [8,9].

Suspenzie bez prídavku dispergačného činidla presahujú uvedený viskozitný limit a dosahujú vysoko viskóznou, občas až kašovitú konzistenciu. Medzi často využívané činidlá pre redukciju hodnoty viskozity patria napríklad rôzne druhy činidla Disperbyk [10], kyselina olejová [11]; kyselina steárová [12] alebo činidlá Triton[®] [13]. Zníženie hodnoty viskozity dovoľuje vyššie objemové plnenie príslušným keramickým práškom. Nemenej dôležitým faktorom je aj kinetická stabilita suspenzií. Nestabilné suspenzie, ktoré obsahujú nechcený sedimentačný gradient spôsobujú delamináciu a rozpad vzoriek počas procesu sintrovania [14]. Stabilitu negatívne ovplyvňujú najmä dva faktory, a to je sedimentácia spôsobená gravitáciou a flokulácia spôsobená interakciou častíc.

V teoretickej časti diplomovej práce je stručne popísaný oxid zirkoničitý a jeho využitie v DLP tlači a ďalej princípy stability suspenzie, reológie a optickej analýzy so zameraním na vplyv činidiel pri 3D spracovaní na tieto fyzikálne – chemické procesy. V praktickej časti boli vykonané fyzikálne – chemické analýzy suspenzií obsahujúce činidlá Disperbyk – 103 a Disperbyk – 111 v rôznych koncentráciách, ktoré boli následne porovnané medzi sebou aj s dostupnou literatúrou. Suspenzie s najlepšimi vlastnosťami boli vytlačené na stereolitografickej tlačiarni a podrobené mechanickým testom.

Motiváciou k napísaniu predloženej práce je snaha pokračovať v atraktívnej téme stereolitografickej tlače keramických materiálov, ktorá bola nastolená už v bakalárskej práci autora [15]. V bakalárskej práci bolo dosiahnuté plnenie oxidom zirkoničitým 20 obj. %, v predloženej práci ide o hodnotu 30 obj. % a vlastnosti suspenzií nameraných v tejto práci naznačujú možnosť v budúcnosti pracovať s plnením až ku 40 obj. %. Výsledky dosiahnuté v diplomovej práci boli motiváciou k napísaniu článku *Kinetic stability and rheological properties of photosensitive zirconia suspensions for DLP printing* [16], publikovaného v prestížnom časopise *Ceramics International*. Dosiahnutá miera poznania snáď inšpiruje a posunie vpred ďalšie perspektívne výskumy v tejto oblasti.

2. TEORETICKÁ ČASŤ

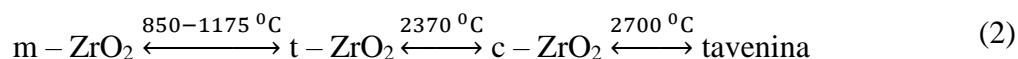
2.1 Chémia, fyzika a mechanika oxidu zirkoničitého

Oxid zirkoničitý (ZrO_2) je polymorfný materiál s bodom topenia $2710\text{ }^\circ\text{C}$ [17]. Výrobnou surovinou je minerál zirkón (ZrSiO_4). Oxid zirkoničitý je možné vyrobiť reakciou zirkónu s vápnom v tepelnom rozsahu $1200\text{--}1500\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 4 hodín, tak ako znázorňuje rovnica (1). Vzniknutý oxid zirkoničitý má čistotu $\approx 91\%$, preto sa ešte čistí kyselinou chlorovodíkovou za zvýšenej teploty po dobu dvoch hodín v prítomnosti oxidu vápenatého [17,18].

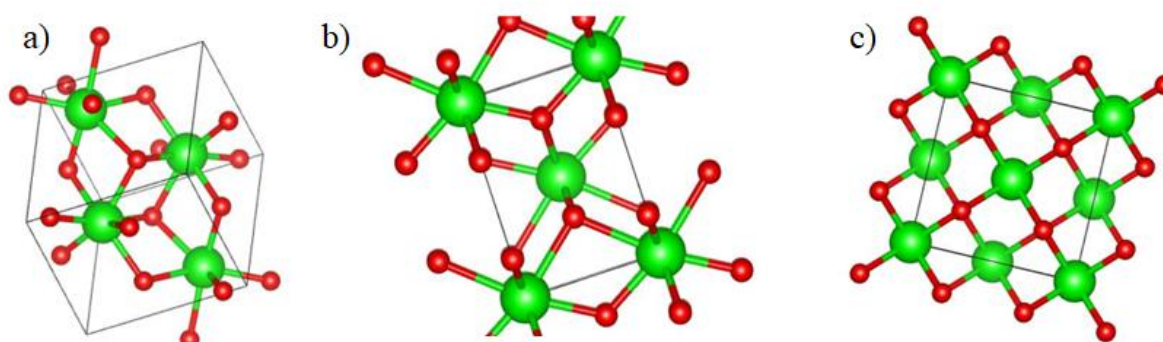


Medzi ďalšie možnosti prípravy patrí napríklad elektrochemická chlorácia zmesi zirkónu s uhlíkom pri 850 až $1200\text{ }^\circ\text{C}$ na fluidnom lôžku [19,20] alebo tepelná dekompozícia zirkónu pri teplotách nad $1670\text{ }^\circ\text{C}$ [21].

Polymorfiu ZrO_2 je možné znázorniť rovnicou (2) [17,22,23]:

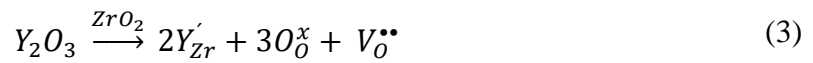


Najdôležitejšou modifikačnou premenou oxidu zirkoničitého je bezdifúzna atermálna premena tetragonálnej fázy ($t\text{-ZrO}_2$) na nízko teplotnú monoklinickú fázu ($m\text{-ZrO}_2$) [23]. Premena je často označovaná ako martenzitická (kvôli podobnosti premene martenzitu pri kalení ocelí). Táto premena je spojená s objemovým nárastom až do 9% . Preto je v praxi nemožné pripraviť keramiku z čistého oxidu zirkoničitého. V praxi sú využívané stabilizátory (až do $10\text{ mol.}\%$) pozostávajúce zo žiarovzdorných oxidov. Veľká zmena objemu je spojená so zvýšeným množstvom trhlín v keramickom črepe, preto je v praxi využívaná stabilizácia kubickej modifikácie [17]. Na stabilizáciu kubickej modifikácie je využívaný oxid yttritý, vápenatý, ceritý alebo horečnatý v množstve $5\text{--}15\text{ hm.}\%$ [17,24]. Kryštalografickú štruktúru modifikácií ZrO_2 je možné vidieť na obr. č. 1.

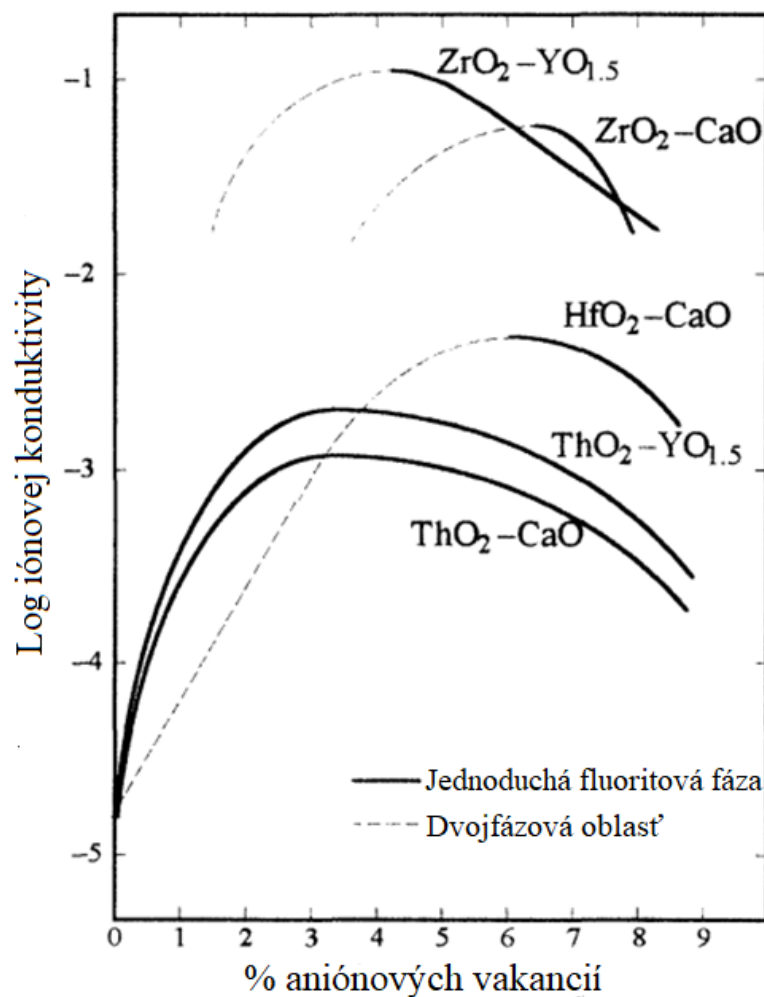


Obr. č. 1: Štruktúra oxidu zirkoničitého: a) monoklinická; b) tetragonálna; c) kubická (zelené gule predstavujú atóm zirkónia; červené atóm kyslíku) [autor]

Stabilizačný proces mení bodovú chémiu defektov a spôsobuje vynikajúcu iónovú konduktivitu (vodivosť) zirkónovej keramiky. Proces je možné opísať ako rozpúšťanie oxidu yttritého podľa Kroger–Vinkovej rovnice [24,25]:

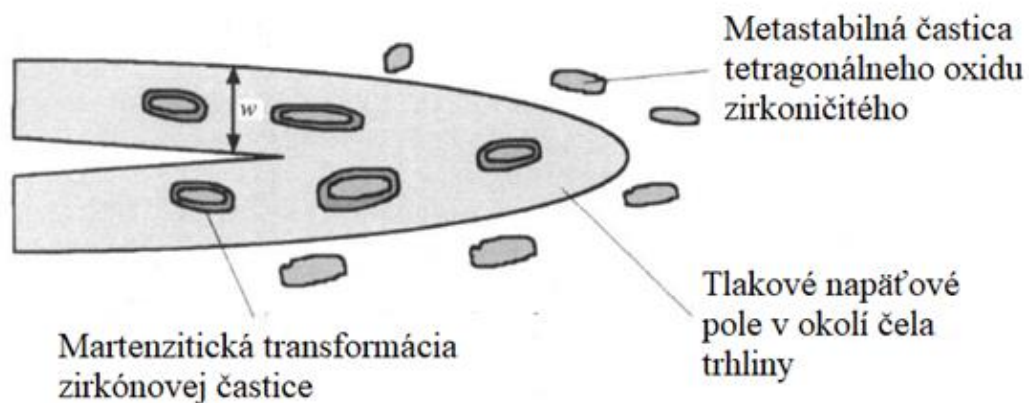


Rovnica znázorňuje rozpúšťanie yttria a tvorbu tuhého roztoku s definovanou kryštálovou štruktúrou, ktorá vytvára aniónové a kationové miesta v určenom pomere (v rovnici (3) ide o pomer 2:1). Stabilizátor nedodáva dostatočný počet aniónov v pomere k počtu kationov, preto sú produkované kyslíkové vakancie, označené ako $V_{O}^{\bullet\bullet}$. V stabilizovaných oxidoch zirkoničitých sa koncentrácia týchto vakancií pohybuje na úrovni 10 – 15 % a mobilita kyslíkových vakancií v štruktúre oxidu zirkoničitého je vysoká [24,25]. Z uvedenej rovnice by malo vyplývať, že konduktivita je lineárnou funkciou dopovania stabilizátorom, no konduktivita nerastie lineárne, ale dosiahne maximum pri určitom počte aniónových vakancií kvôli interakciám defektov. Na daný fakt prišiel v roku 1974 Flygare a Huggins [26] a je znázornený na obr. č. 2 (adaptácia obrázku od Barsouma [23]).



Obr. č. 2: Graf závislosti logaritmu iónovej konduktivity na percentuálnom zastúpení aniónových vakancií [upravené z 23]

Pri transformačne spevnenej keramike je využívaný efekt martenzitickej premeny ZrO_2 pomocou zníženia martenzitickej teploty čiastočnou stabilizáciou ZrO_2 pomocou Y_2O_3 , CaO , MgO [17]. Ak sú teda častice dostatočne jemné, pri ochladzovaní zo spracovateľských teplôt môže byť zabránené ich transformácií matrixom, ktorý ich obklopuje. Tým pádom môžu byť zadržané v metastabilnej tetragonálnej fáze [23,27]. Ak sa obmedzenie z akéhokoľvek dôvodu stratí (napr. pôsobenie napätia), je vytvorená transformácia (doprevádzaná veľkou objemovou dilatáciou alebo expanziou). Energia čela trhliny je teda spotrebovaná na fázovú transformáciu a šírenie trhliny je zastavené [23]. Kinetika transformácie je riadená nukleáciou. Procesy v transformačnej zóne sú zobrazené na obr. č. 3. Takto vykonaná transformácia zvyšuje húževnatosť a pevnosť keramiky. Dôvod, prečo transformačné spevnenie funguje (metastabilita tetragonálnej fáze) pri nízkych teplotách, je zároveň rovnakým dôvodom, prečo nefunguje pri teplotách zvýšených. Zvýšenie teploty znižuje hnaciu silu transformácie a následne aj oblasť transformovanej zóny, čím je znížená húževnatosť materiálu [23,28].



Obr. č. 3: Transformačná zóna vnútri a v okolí čela trhliny [upravené z 23]

Napätové pole v okolí defektu popisuje faktor intenzity napätia. Pre trhlinu v ustálenom stave so zónou obsahujúcou jednotný objemový podiel transformovaného produktu vo vzdialenosti w od trhliny je možné faktor intenzity napätia K_s definovať ako [27]:

$$K_s = \frac{A \cdot f \cdot E \cdot e^T \cdot \sqrt{w}}{1 - \nu}; \quad (4)$$

kde A = konštanta závisiaca na tvare čela trhliny (pri úvahe hydrostatickej tenzie v elastickom poli $A = 0,22$); f = objemová frakcia zóny; E = Youngov modul; e^T = izotropická deformácia; w = vzdialenosť transformovaného produktu od čela trhliny; ν = Poissonov pomer.

Na základe rôznych druhov stabilizácie možno rozlíšiť tri základné druhy transformačne spevnenej keramiky, ktoré sú uvedené v tabuľke č. 1.

Tabuľka č. 1: Druhy transformačne spevnenej keramiky so stručným popisom [23,29,30]

Skratka	Význam (z angličtiny)	Charakteristika
PSZ	Partially stabilized zirconia	Kubická fáza je stabilizovaná (nie kompletne) prídavkami Y_2O_3 , MgO , CaO alebo La_2O_3 . Kubická fáza je zámerne predhriata pre tvorbu tetragonálnych precipitátov. Precipitáty sú plne koherentné s kubickou mriežkou.
TZP	Tetragonal zirconia polycrystals	Keramika obsahuje 100 % tetragonálnej fázy s malými prídavkami yttria. Jej pevnosť dosahuje až 2000 MPa za predpokladu kritickej veľkosti zrna menšej než 3 μm . Vlastnosti keramiky sú primárne funkciou veľkosti zrna.
ZTC	Zirconia – toughened ceramics	Pozostáva z tetragonálnych a monoklinických zirkónových častíc dispergovaných v keramickej matrici ako korund alebo mullit.

Keramika zo ZrO_2 sa vo všeobecnosti vyznačuje vysokou chemickou a koróznou odolnosťou [31]; výbornou lomovou húževnatosťou [31], vysokou konduktivitou [32], teplotnou odolnosťou [31,33] a odolnosťou proti opotrebovaniu [17]. Taktiež má excelentné mechanické vlastnosti, akými sú napríklad Vickersova tvrdosť alebo pevnosť v tlaku [32,34]. Medzi tradičné metódy formovania keramiky zo ZrO_2 patrí napríklad liatie [35,36], extrúzia [37], injekčné vstrekovanie [37] alebo izostatické lisovanie [38]. Obecné aplikácie zahŕňajú tlakové ventily, bioimplantáty, časti ložisiek a súčiastky pre chemický priemysel [17]. Pre vysokú chemickú stabilitu je možno zirkónovú keramiku použiť pri tavení žiarovzdorných kovov a špeciálnych zliatin [17]. ZrO_2 je dôležitou voľbou pre biomedicínske aplikácie, akými sú napríklad zubné náhrady [33,39,40] alebo kĺbne protézy [41,42].

Pre využitie keramiky v rámci možností pre kĺbne náhrady, zubné náhrady a biomedicínske účely sa začala využívať ako prvá korundová keramika ($\alpha-Al_2O_3$) [26,43]. Zmenou technológie výroby začali korundové biomateriály znižovať svoju porozitu, zvyšovať hustotu, a tým aj analogicky podliehať častejšiemu lomu [44]. Začiatkom 90. rokov 20. storočia sa začal využívať oxid zirkoničitý, ktorý sa však v závislosti od výrobných podmienok a hydrotermálnych účinkov *in vivo* môže katastroficky premeniť na monoklinickú fázu [45,46]. V biomedicínskych vedách začali byť využívané aj zirkónovo – hliníkové keramické kompozity ZTA (z ang. *zirconia – toughened alumina*), pozostávajúce z 80 % tetragonálneho oxidu zirkoničitého a 20 % korundu [44].

Keramiku zo ZrO_2 pre zubné, kostné a kĺbne náhrady je možné spracovať 3D tlačou a hlavnou výhodou je absencia použitia drahých foriem a nástrojov pre konvenčné frézovacie techniky, ktoré spotrebujú veľké množstvo energie a môžu spôsobiť mikroskopické trhliny vo frézovanom objekte [47,48]. Podľa dostupných štúdií [49–51] je možné z *in – vitro* a *in – vivo* klinických štúdií dosiahnuť porovnateľnú biokompatibilitu a oseointegráciu v porovnaní so štandardnými titánovými kĺbnymi implantátmi. Yttriom stabilizovaná

tetragonálna zirkónová keramika poskytuje vhodné mechanické vlastnosti a koróznú odolnosť pre tvorbu dentálnych implantátov [47,52]. Hlavnými výzvami pre zlepšenie SLA (z ang. *stereolithography apparatus*) a DLP (z ang. *digital light processing*) tlač zirkónovej keramiky sú zlepšenie kvality povrchu, presnosť tlače a mechanické vlastnosti finálneho objektu [47,53].

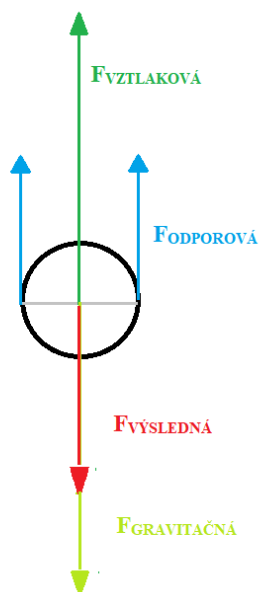
Suominen a spol. [48] testovali mechanické vlastnosti 3D tlačených objektov z 3Y – ZrO₂ prášku pri rôznych podmienkach (horizontálne / vertikálne usporiadanie tlače, rôzna doba osvitu) a bolo zistené, že vzorka s dobou osvitu 4 s vertikálnym usporiadaním tlače dosiahla ohybovú pevnosť pri vykonaní trojbodového ohybu 576 MPa a povrchovú mikrotvrdosť 1398 VH (z ang. *Vickers hardness* – Vickersova tvrdosť). V porovnaní pevnosti v ohybe so vzorkou pripravenou klasickou technikou frézovania (1143 MPa) ide však o nízku hodnotu pevnosti. Mikrotvrdosť frézovanej vzorky bola porovnateľná (1402 VH). Navyše sa pri pripravených vzorkách vyskytla aj delaminácia, potvrdená SEM analýzou [48]. Medzery v mechanických vlastnostiach reportujú aj iné výskumy pri príprave keramiky pre dentálne aplikácie [54], ale aj pri príprave kostných náhrad zo ZrO₂ [55].

2.2 Sedimentácia

Sedimentácia (usadzovanie) je proces, pri ktorom sa vplyvom rozdielnej hustoty oddeľujú dve fázy [56]. Výsledkom sedimentácie môže byť úplne usadenie častíc alebo ich rovnovážne rozdelenie podľa veľkosti [57].

2.2.1 Fyzikálne – chemická podstata sedimentácie

Hnacou silou sedimentácie je tiaž [56]. Vplyvom gravitácie sa častice spočiatku pohybujú zrýchlene. Pri malých rýchlostiach pohybu prevažuje gravitačná sila. So zrýchľovaním pohybu úmerne vzrastá aj trecia sila a v určitom okamihu sa sily vyrovnajú [57]. Skutočnosť reprezentuje obr. č. 4, kde červenou priamkou je vyznačená výsledná pôsobiaca sila.



Obr. č. 4: Pohyb guľovitej častice v gravitačnom poli pri pôsobení gravitačnej, odporovej a vztlakovej sily [autor]

Pri súčasnom uplatnení troch pôsobiacich síl – gravitačnej (5), vztlakovej (6) a odporovej (7) možno vyvodit' základný vzťah pre usadzovaciu rýchlosť (8) [57–59]:

$$F_{GRAVITAČNÁ} = \frac{\pi \cdot d^3}{6} \cdot \rho_c \cdot g ; \quad (5)$$

$$F_{VZTLAKOVÁ} = \frac{\pi \cdot d^3}{6} \cdot \rho_l \cdot g ; \quad (6)$$

$$F_{ODPOROVÁ} = \xi \cdot S \cdot \frac{u^2}{2} \cdot \rho_l ; \quad (7)$$

$$u = \sqrt{\frac{4}{3} \cdot \frac{(\rho_s - \rho_l) \cdot g \cdot d}{\rho_l \cdot \xi}} ; \quad (8)$$

kde ξ = súčiniteľ odporu trenia; S = priemet častice do kolmej roviny k dráhe jej pohybu; ρ_c = hustota častice; ρ_l = hustota kvapaliny; u = rýchlosť častice v kvapaline; d = priemer častice; g = gravitačné zrýchlenie.

Pre potreby sedimentácie častíc pri stereolitografickej tlači je možné uvažovať laminárny tok častíc. pri uvážení hodnôt súčiniteľu trenia pre laminárny tok, definovaný ako:

$$\xi = \frac{24}{Re} ; \quad (9)$$

kde Re je bezrozmerné Reynoldsovo kritérium; ktoré možno dosadiť za súčiniteľ trenia do vzťahu (8) je možné získať po úpravách maximálnu rýchlosť sedimentácie pre guľovité častice (tzv. Stokesov vzťah) [57,58,59]:

$$u = \frac{2}{9} \cdot \frac{\rho_i - \rho_0}{\eta_0} r^2 \cdot g ; \quad (10)$$

kde u = rýchlosť sedimentácie, ρ_i = hustota sedimentujúcej častice, ρ_0 = hustota disperzného prostredia, r = polomer častice; η_0 = dynamická viskozita, g = gravitačné zrýchlenie.

Stokesov vzťah (rovnako ako Richardson – Zakiho vzťah) však nemožno uplatniť v koloidných suspenziách, kde k sedimentácií najviac prispievajú medzičasticové interakcie, flokulácia, Brownov pohyb a difúzia spôsobená koncentračným gradientom [60].

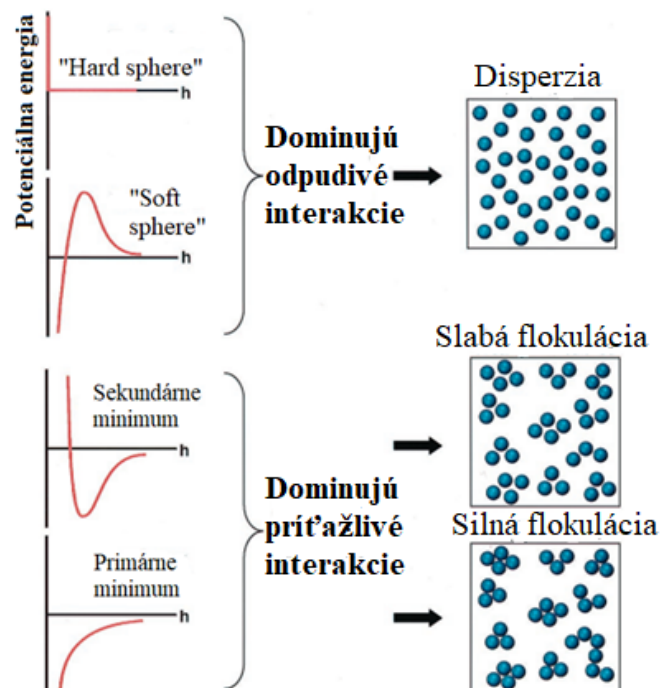
2.1.2 Stabilita a stabilizácia suspenzií

Termínom koloidná suspenzia je možné opísať suspenziu, ktorej častice dosahujú veľkosť 1 nm až 1 μ m. Charakteristickým znakom koloidných systémov je veľká kontaktná plocha medzi časticami a disperzným prostredím [61]. Stabilita koloidu je riadená celkovým medzičasticovým potenciálom, ktorý je vyjadrený ako [61,62]:

$$V_{CELKOVÝ} = V_{vdW} + V_E + V_S + V_{ŠTR} ; \quad (11)$$

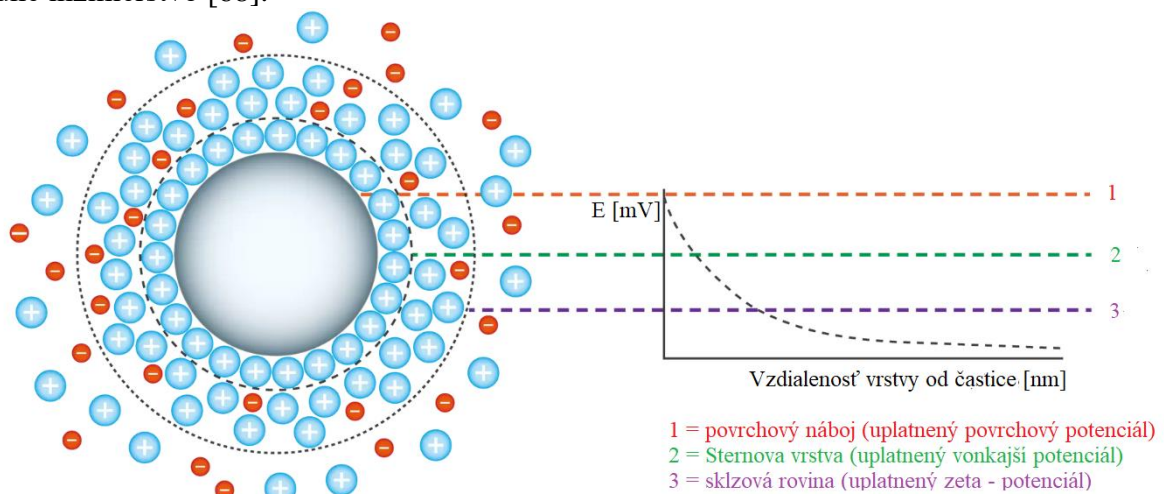
kde V_{vdW} = príťažlivá potenciálna energia riadená van der Waalsovskými interakciami; V_E = odpudivá potenciálna energia riadená elektrostatickými interakciami; V_S = odpudivá potenciálna energia vznikajúca pri sterickej interakcii povrchu častíc s naadsorbovanými polymérmi; V_{STR} = potenciálna energia vznikajúca prítomnosťou neadsorbovaných polymérov.

Príťažlivé van der Waalove sily musia byť počas spracovania suspenzie zmiernené, aby bol dosiahnutý požadovaný stupeň stability suspenzie. Väčšina keramických práškov vykazuje vysoký index lomu, preto nie je možné stabilizovať suspenzie v rozpúšťadle s príslušným indexom lomu [61,63]. Za doposiaľ jediný efektívny prístup je považované vykompenzovanie inými medzičasticovými odpudivými silami (elektrostatickými, stericnými) [61]. Pri sterickej stabilizácii sa adsorbované organické molekuly (najčastejšie polymérnej povahy) využívajú na vyvolanie sterickej odpudzovania. Na to, aby bola sterickej stabilizácia účinná, adsorbované vrstvy musia mať dostatočnú hrúbku a hustotu na prekonanie príťažlivých van der Waalsových síl. Konformácia adsorbovaných molekúl sa môže meniť v závislosti od kvality rozpúšťadla, hustoty aktívnych povrchových miest alebo koncentrácie organických látok [61]. Elektrosterickej stabilizácii koloidov je možné dosiahnuť pomocou polyelektrolytov, ktoré obsahujú aspoň jeden typ ionizovateľných skupín látok (karboxylová, sulfonová skupina). Adsorpcia polyelektrolytu je silne ovplyvnená vlastnosťami pevného povrchu [61,64]. Medzi veľkými koloidnými časticami a neadsorbovanými polymérnymi látkami sa vyskytuje depletačná interakcia. Depletácia označuje existenciu negatívneho gradientu koncentrácie depletantu (napr. polyelektrolytu) v blízkosti povrchov primárnych častíc [61]. Výskumy Walza, Langa a Richettiho [65–67] odhalili, že depletačná sila má rovnaký pôvod ako štruktúrne sily. Pri úvahe vodných koloidných keramických systémov (ktoré v práci nebudú rozoberané) sú uplatňované elektrostatické sily [61]. Prípady prevahy odpudivých (repulzívnych) síl a príťažlivých síl ilustruje obr. č. 5.



Obr. č. 5: Schematické znázornenie vzťahu medzi potenciálnou energiou častíc a výslednej štruktúry suspenzie [upravené z 61]

Zeta potenciál (ζ – potenciál) je miera veľkosti odpudzovania alebo príťažlivosti medzi časticami [68]. Meranie zeta potenciálu prináša pohľad na disperzný mechanizmus a slúži ku kontrole elektrostatického rozptylu. Jedná sa o potenciál na pohybovom rozhraní, a teda nie je celkovým potenciálom povrchu voči kvapalnej fáze [57,68]. Znamienko ζ – potenciálu býva opačné než znamienko elektrickej dvojvrstvy. Ak sa častica v kvapaline pohybuje, elektrická dvojvrstva sa pohybuje spolu s ňou pozdĺž sklzovej roviny, tj. rozhrania elektrickej dvojvrstvy s okolitou kvapalinou. Na povrchu kvapaliny sa uplatňuje povrchový potenciál, na ktorom vzniká Sternova vrstva. Ako ilustruje obr. č. 6, na sklzovej rovine sa uplatňuje zeta potenciál [69]. Podľa rôznej literatúry nadobúda hodnotu do 0,1 V [57], niektoré výskumy uvádzajú hodnotu do 0,05 V [61] alebo 0,02 V [69]. Je značne ovplyvnený prídavkom elektrolytu (aj v malých koncentráciach). Elektrická dvojvrstva, ktorá vzniká na povrchu disperzných častíc, je dôležitá pre tvorbu a stabilitu lyofóbných solov [57]. Zeta potenciál závisí na teplote, ktorá ovplyvňuje mimo iného napríklad hodnotu adsorpčných koeficientov alebo ustanovenie chemickej rovnováhy. Elektricky stabilizované suspenzie nie sú citlivé na teplotu, pretože so zmenou teploty nenastávajú výrazné chemické zmeny. Medzi ďalšie faktory patrí tlak, veľkosť častíc, pH, koncentrácia tuhej fáze a koncentrácia elektrolytu (nabité ióny sa môžu adsorbovať na povrch tuhej fáze) [68,70,71]. Meranie ζ – potenciálu je dôležitým parametrom nielen pri keramike, ale aj v odvetviach ako farmácia, medicína, dermatológia, technológia farieb alebo vodné inžinierstvo [68].



Obr. č. 6: Znázornenie častice s elektrickou dvojvrstvou [upravené z 69]

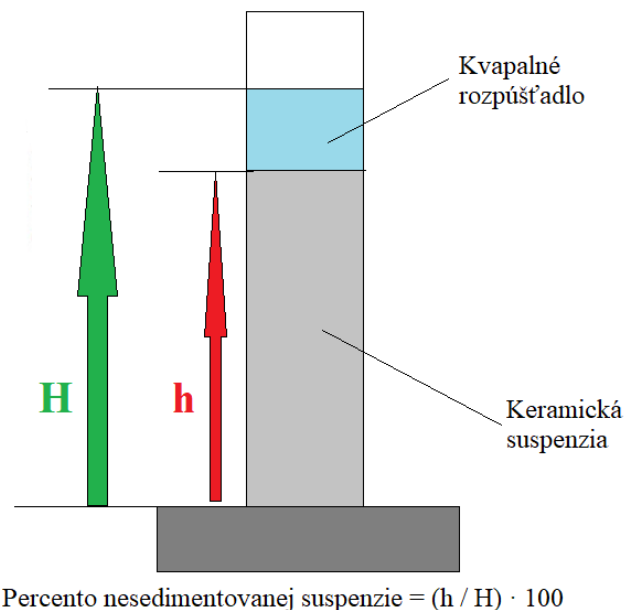
Znázornený Sternov model na obrázku č. 6 zjednocuje model Helmholtzov, ktorý tvrdí, že náboj vnútornej vrstvy je úplne kompenzovaný tesne priliehajúcou vrstvou protiónov a plošná hustota náboja vonkajšej vrstvy je rovnaká ako plošná hustota náboja nabitého povrchu; a model Gouyov – Chapmanov, ktorý hovorí, že koncentrácia iónov vo vonkajšej vrstve plynule klesá so vzdialenosťou od nabitého povrchu a stav vrstvy je daný rovnováhou medzi elektrostatickými silami a tepelným pohybom iónov [72,73].

2.1.3 Sedimentácia a stabilita keramických suspenzií

Homogenizácia, kvalitná disperzia a stabilita častíc v kvapaline sú primárne predpoklady pre spracovanie keramiky zo suspenzie. Cieľom týchto procesov je dosiahnutie homogénnej suspenzie s vysokým obsahom pevných látok s dobre definovaným reologickým správaním. V jednozložkových systémoch stabilita nezávisí len od distribúcie veľkosti častíc, ale aj počtu sekundárnych aglomerátov, ktorých počet by mal byť znížený na minimum, pretože spôsobujú defekty v slinutej keramike. V prípade, že matrica obsahuje dve alebo viac keramických zložiek, môže počas spracovania dôjsť ku koagulácií a segregácií komponentov [74]. Na prípravu stabilnej keramickej suspenzie je nevyhnutné použiť dispergačné činidlo. Na povrchu bežných keramických práškov (oxid zirkoničitý, oxid hlinitý, oxid kremičitý...) sú prítomné hydroxylové skupiny, ktoré činia prášok hydrofilným. Avšak fotovytvrditeľné živice sú často hydrofóbného charakteru, preto je nevyhnutné pridať spomínané činidlá [75,76].

Xu a spol. [77] uvádzajú, že v keramických koloidných suspenziách možno pozorovať dva hlavné typy sedimentácie – flokuláciu a akumuláciu. Pre flokulované suspenzie je typické, že separačné rozhranie medzi sedimentom a kvapalinou usadenou nad sedimentom je ostré. Pri akumulácií prebieha sedimentácia pomaly a suspenzia zostáva v supernatante zakalená aj týždne. Takéto sedimentačné správanie je typické pre dobre dispergované suspenzie, pričom každá častica je usadzovaná ako samostatná jednotka [77]. Tento typ sedimentácie nevedie k vzniku ostrého fázového rozhrania medzi sedimentom a disperzným prostredím.

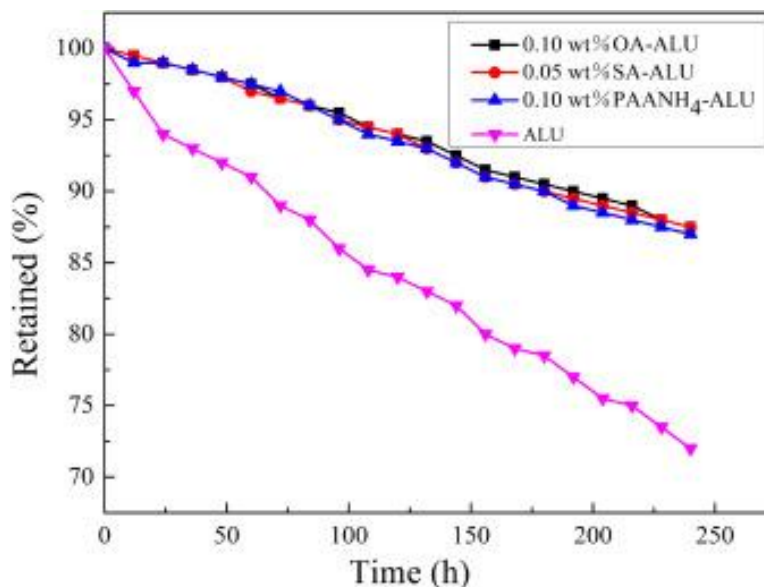
Medzi najjednoduchšie spôsoby merania sedimentácie keramických suspenzií patrí umiestnenie suspenzie do odmerného valca a meranie výšky sedimentovaných častíc v definovaných časových intervaloch, tak ako ukazuje obr. č. 7. Z nameraných údajov je následne zostrojený graf závislosti percentuálneho zastúpenia nesedimentovaných častíc v čase [78]. Sun a spol. [79] použil pre meranie sedimentácie nanozirkónové častice 3Y – ZrO₂ ($d_{50} = 50$ nm) v komerčných polyméroch ACOMO (4-akryloilmorfoín) a PEGDA (poly(etylénglykoldiakrylát)). Ako dispergačné činidlo bola použitá kys. olejová, kys. steárová, Disperbyk – 111 a silánové činidlo KH560. Disperbyk – 111 vykazoval najvyššiu účinnosť stabilizácie, kedy po 20 dňoch pri hmotnostnom plnení 8 obj.% sedimentovali iba 2 % častíc. Sedimentačné experimenty boli vykonané rôznymi autormi aj pre korundovú keramiku v polymérnej matrici [80,81] alebo neoxidovú keramiku ako je karbid kremíku [82]. Ako však uvádza Camargo a spol. [30], nevýhodou týchto meraní je neštandardizovaná dĺžka experimentu pre rôzne koncentrácie suspenzie a neštandardizované meracie časové intervaly.



Obr. č. 7: Znárodnenie základného usporiadania sedimentačného testu [autor]

Pôvodne prevládal predpoklad, že v keramických suspenziách je možné očakávať, že sedimentačná krivka reprezentujúca výšku sedimentovaného povrchu ako funkciu času bude vykazovať lineárny charakter až do momentu stlačenia častíc. Tento základný predpoklad sa nazýva Kynchova teória, ktorá má čisto kinematický základ [82]. Kynch predpokladal, že rýchlosť pohybu pevných častíc v suspenzii závisí len od lokálnej koncentrácie a vplyv stien nádoby nebol braný do úvahy [83]. Výskumy Tillerera [84] a Fitcha [85] svojimi matematickými modelmi rozširujú platnosť teórie pre stlačiteľné suspenzie. Avšak pokročilejšie modely uvažujú aj orientáciu častíc, obsah plniva alebo sedimentačnú výšku. Pri týchto modeloch tvar sedimentačných kriviek nie je jednoznačný [86,87]. V publikovanom texte je možné vidieť, že niektoré keramické suspenzie obsahujúce dispergačné činidlo Kynchovu teóriu spĺňajú (obr. č. 8), iné zase lineárny priebeh sedimentácie nedosahujú (obr. č. 9).

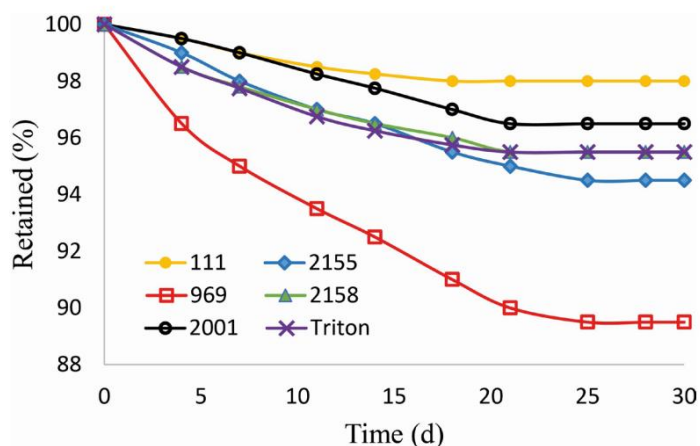
Li a spol. [75] uskutočnil sedimentačné experimenty na stanovenie stability keramických suspenzií. Boli skúmané keramické častice modifikovaného $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ ($d_{50} = 400 \text{ nm}$) pridané do polyméru HDDA. Prídavok skúmaných dispergačných činidiel (kyselina olejová, kyselina steárová a PAA – NH_4) znížil aglomeráciu častíc oxidu hlinitého, a tým zabránil sedimentácii častíc. Zároveň však výskum [75] uvádza, že rozdiel medzi rôznymi dispergačnými činidlami nie je natoľko výrazný, aby bolo možné vierohodne posúdiť, ktorá zo skúmaných látok je najúčinnnejšia. Z vykonaných testov bola posúdená za najefektívnejšiu kyselina olejová, čo je znázornené na obr. č. 8.



Obr. č. 8: Graf závislosti percentuálneho podielu nesedimentovaných korundových častíc v čase s prídavkom 0,1 hm. % kys. olejovej (čierna krivka); 0,05 % kys. steárovej (červená krivka) a 0,05 hm. % PAA – NH₄ (modrá krivka) a korundu bez prídavku činidla (fialová krivka) [75]

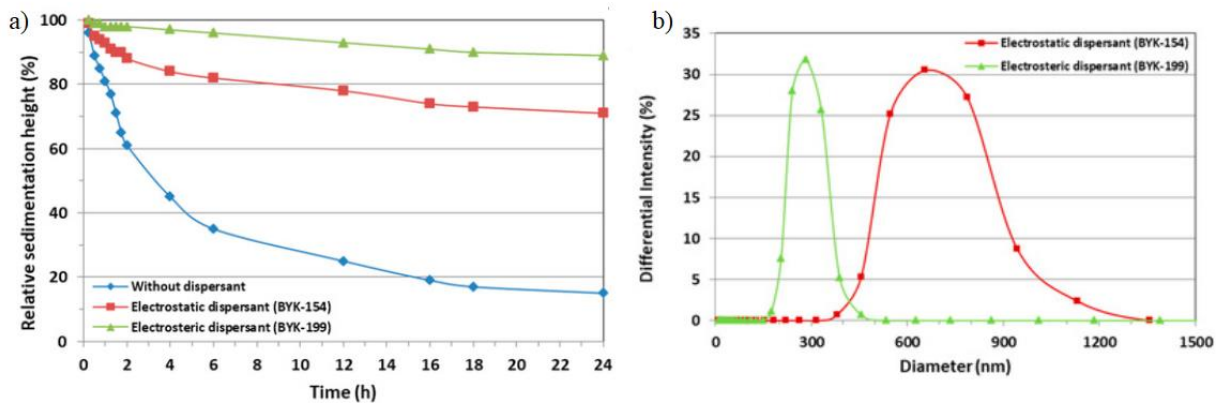
Zároveň výskum [75] ukazuje, že použitie rôznych činidiel môže mať priamy dopad na vytvrdzovanie keramickej suspenzie. Hĺbka vytvrdenia bola pri zvolenej energii osvetlenia menšia pre suspenzie s kyselinou olejovou než pre suspenzie obsahujúce kyselinu steárovú. Fenomén by mohol byť vysvetlený prítomnosťou nenasýtenej dvojitej väzby v štruktúre kyseliny olejovej, ktorá absorbuje svetlo z oblasti približne 400 nm.

Výskum Camarga a spol. [30] reportuje vplyv činidla na sedimentáciu keramických suspenzií s použitím 3Y-TZP prášku s objemovým plnením 15%. Najnižšia zaznamenaná hodnota sedimentácie za príslušnú časovú jednotku bola pozorovaná pre rozpúšťadlo Disperbyk – 111, konkrétne 98 % častíc nesedimentovalo po 30 dňoch, čo ilustruje obr. č. 9. Hodnoty množstva sedimentovaných častíc korešpondujú s výskumom Suna a spol. [79]. Zároveň výskum [30] prezentuje Disperbyk – 969 ako najmenej vhodné činidlo pre obmedzenie sedimentácie.



Obr. č. 9: Graf závislosti percentuálneho podielu nesedimentovaných častíc na čase pre rôzne typy rozpúšťadiel vrátane Disperbyku – 111 (žltá krivka) [30]

Činidlo Disperbyk použil vo svojej práci aj Seungjun a spol. [88]. Do vodnej suspenzie obsahujúcej 10 hm.% $Y_5O_4F_7$ ($d_{50} = 1,9 \mu\text{m}$) bol pridaný disperzant Disperbyk – 154, ktorý pôsobí ako elektrostatický disperzant a Disperbyk – 199, ktorý pôsobí ako elektrosterický disperzant. Meraním ξ – potenciálu bolo zistené, že obe dispergačné činidlá zväčšili elektrickú dvojvrstvu a hustota náboja na povrchu častíc, ktorá bola dostatočne veľká na to, aby sa častice vzájomne odpudzovali. Zároveň priniesol výskum [88] pohľad na rozdielnu šírku distribúcie častíc $Y_5O_4F_7$ pri použití rôznych druhov činidla Disperbyk, čo odôvodňuje ich štruktúrou. Elektrosterický dispergačný prostriedok Disperbyk – 199 obsahuje kopolymér s oveľa vyššou molekulovou hmotnosťou než elektrostatický Disperbyk – 154. Kopolyméry s vyššou molekulovou hmotnosťou znižujú povrchové napätie častíc tým, že sa adsorbujú na povrch viac než kopolyméry s nižšou molekulovou hmotnosťou [88,89]. Vplyv Disperbyku na sedimentáciu a rozdielnu šírku distribúcie častíc prezentuje obr. č. 10. Ak ξ – potenciál dosahuje hodnotu viac ako + 40 mV, keramickú suspenziu je možno považovať za vysoko stabilnú [88]. Avšak zeta potenciál suspenzií by mal s pribúdajúcim časom klesať, preto je stabilita suspenzií časovo limitovaná [88,90].

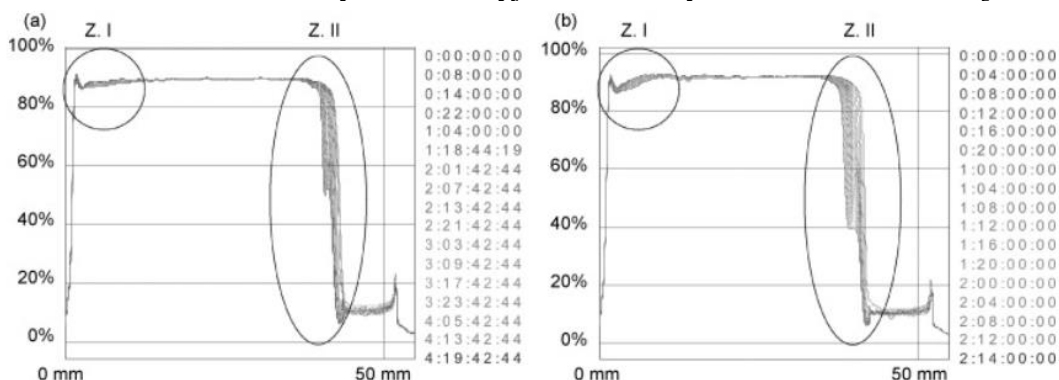


Obr. č. 10: Graf závislosti a) relatívnej sedimentačnej výšky na čase; b) intenzity žiarenia na veľkosti častíc pre suspenzie s Disperbykom – 154 a Disperbykom – 199 [88]

Podľa Burgos – Montesovej a spol. [91] je okrem merania výšky sedimentačnej hladiny, reologickej charakterizácie a merania zeta potenciálu keramických suspenzií v súčasnosti menej častým spôsobom charakterizácie meranie koloidnej stability pomocou tzv. *multiple light scatteringu* [91]. Daná technika analyzuje efekt žiarenia svetelného zdroja cez vzorku, pričom odrazené a rozptýlené svetlo umožňuje získať informáciu o aglomeračných procesoch, sedimentácií alebo agregácií častíc (koalescencia a flokulácia) [91]. Podľa Burona a spol. [93] a Florenceho a spol. [94] sú koloidné systémy a disperzie nestabilné a za stabilné ich možno považovať, ak je miera destabilizácie dostatočne nízka v porovnaní s ich očakávanou životnosťou. Práve pomocou merania transmitancie a rozptylu svetla je možné merať dva hlavné destabilizačné fenomény suspenzií, ktorými sú migrácia častíc (sedimentácia) a rôzne druhy agregácie [91,92].

Na obrázku č. 11 je zobrazený priebeh testu stability z výskumu Burgos – Montesovej [91] suspenzií obsahujúcich Al_2O_3 ($d_{50} = 400 \text{ nm}$) a SiO_2 ($d_{50} = 500 \text{ nm}$), kde autori použili prístroj Turbiscan, merajúci stabilitu v gravitačnom poli. Na obr. č. 11 je možné pozorovať dve zóny –

prvá, ktorá sa nachádza v spodnej časti meracej cely, vykazuje miernu zmenu spätného rozptylu. Druhá zóna, nachádzajúca sa v hornej časti meracej cely, vykazuje klesajúci charakter v dôsledku vyčistenia sa suspenzie kvôli usadzovaniu. Zo zóny usadzovania (druhá zóna) je možné stanoviť kinetické krivky, ktoré sú vyjadrené ako výška sedimentu v čase [91].



Obr. č. 11: Graf závislosti odrazeného žiarenia na pozícii kvety pre suspenzie obsahujúce
a) 50 obj. % korundu; b) 40 obj. % zmesi korundu a oxidu kremičitého [91]

2.3 Problematika optických vlastností a FTIR analýza

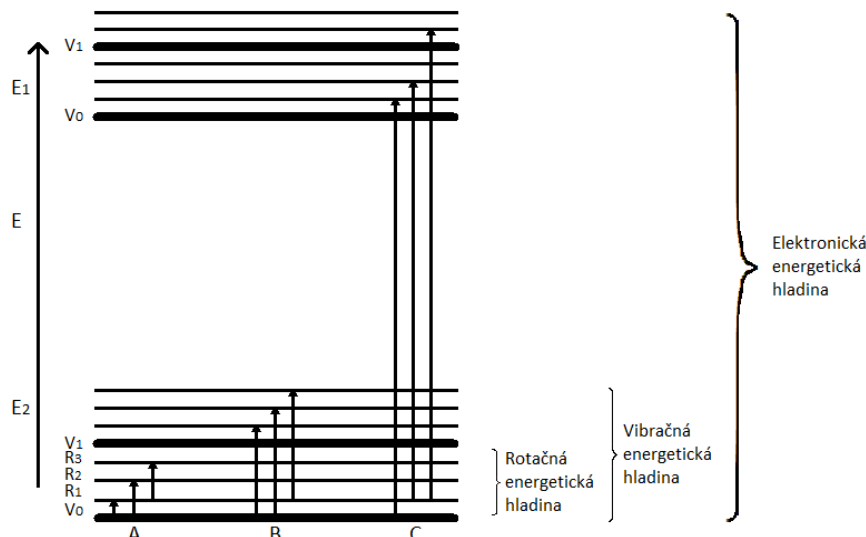
Z hľadiska optickej charakterizácie keramických suspenzií a práškov je pre poznanie formácie nových väzieb, identifikácie prítomnosti organických skupín, či posúdenie úspešnosti adsorpcie činidiel na povrch prášku dôležitá infračervená spektroskopia.

Pri samotnej 3D tlači je často vyhodnocovaná veličina zvaná hĺbka vytvrdenia, ktorá charakterizuje hĺbku, do ktorej je sformovaná 3D sieť jednej vrstvy počas fotopolymerezácie [95]. Pri úvahe plnenia fotovytvrďiteľnej živice keramikou je nutné brať do úvahy dva aspekty. Keramické častice môžu UV lúč zo zdroja jednak odraziť a jednak absorbovať. Tieto faktory je nutné brať do úvahy pri nastavovaní dĺžky osvetlenia suspenzie [96].

2.3.1 Metodika FTIR analýzy

Infračervená spektroskopia s Fourierovou transformáciou FTIR (z ang. *Fourier transform infrared spectroscopy*) je technika používaná k identifikácii funkčných skupín v materiály pomocou lúčov infračervenej radiácie [97]. Infračervená spektroskopia meria absorpciu infračervenej radiácie vytvorenej každou väzbou v molekule. Výsledkom FTIR analýzy býva spektrum, ktoré je tradične udávané ako závislosť transmitancie (alebo absorpcie) na vlnočete [97,98].

Existujú tri hlavné procesy, pomocou ktorých molekula môže absorbovať radiáciu. Prvým je rotačný prechod, pri ktorom dôjde v dôsledku absorpcie radiácie k prechodu na vyššiu hladinu rotačnej energie. Druhým procesom je vibračný prechod, ktorý sa objavuje pri absorpcii kvantovanej energie, čo vedie k zvýšeniu hladiny vibračnej energie. Tretí proces zahŕňa zvýšenie energie elektrónov v molekulách, čo sa nazýva elektrónový prechod. Energia v tomto procese je kvantovaná a absorpcia radiácie spôsobuje pohyb molekuly do vyššieho energetického stavu [99,100]. Energetické hladiny možno podľa klesajúcej energie zoradiť v poradí: elektrónické > vibračné > rotačné. Rotačné prechody sa teda vyskytujú pri nižších hodnotách energie (resp. vyšších hodnotách vlnovej dĺžky) [100].



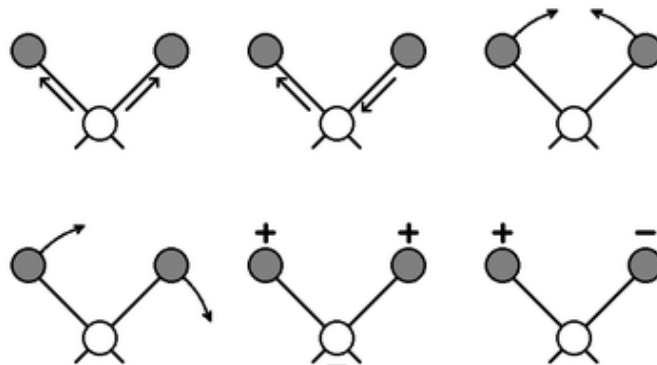
Obr. č. 12: Znáozornenie energetických hladín pri absorpcii radiácie [autor]

Energia infračervenej radiácie je slabšia než radiácie ultrafialovej alebo viditeľného svetla [101]. Absorpcia infračervenej radiácie je typická pre molekuly, ktoré majú malý energetický rozdiel medzi rotačným a vibračným stavom. Kritérium pre absorpciu infračerveného svetla je zmena dipólového momentu v molekule. Dipólový moment je podmienený magnitúdou nábojového rozdielu a vzdialenosťou medzi dvomi centrami náboja [100,101]. Pri vibrácii molekuly nastáva fluktuácia dipólového momentu, čo spôsobí vznik poľa, ktoré interaguje s elektrickým poľom. Ak dôjde k zhode frekvencie žiarenia a prirodzenej vibrácie molekuly, nastáva absorpcia a zmena amplitúdy molekulárnej vibrácie [100].

Pri dvojatómovej molekule je možné si predstaviť vibračný pohyb ako periodickú zmenu medzijadrovej vzdialenosti medzi atómami. Pri počítaní energie dvojatómovej molekuly je možné použiť model harmonického oscilátoru, vychádzajúceho z klasickej fyziky [99,100,101]. Avšak kvôli jeho nedostatkom (ignorácia repulzie medzi nabitými časticami, možnosť pretrhnutia väzby...) je v súčasnosti pre výpočet energie uvažovaný neharmonický oscilátor, ktorý je deviáciou oscilátoru harmonického [102]. Členy, ktoré prispievajú k hodnote energie dvojatómovej molekuly sú harmonická oscilácia, anharmonicitá, rigidná rotácia, centrifugálna vibrácia a rotovibračné páry [101,102].

Pri úvahe polyatomickej molekuly poskytuje väzba v danej molekule rôzne typy vibrácií a rotácií, čo spôsobuje, že atóm nie je stacionárny. Vibračné pohyby môžu byť charakterizované ako valenčné a deformačné módy. Dané pohyby sú dobre definované pre dvojatómové a trojatómové molekuly. Avšak to nie je prípad veľkých molekúl, kvôli ich vysokému počtu pohybov a interakcií [99,101,103]. Ak nastane kontinuálna zmena v interatomickej vzdialenosti pozdĺž osy väzby medzi dvomi atómami, ide o valenčnú vibráciu, ktorá môže byť ďalej klasifikovaná ako symetrická a asymetrická. Ak dochádza k zmene uhlu medzi dvomi atómami, ide o deformačnú vibráciu. Takáto deformácia podľa vibračného pohybu môže byť klasifikovaná ako nožnicová, kyvadlová, vejárovitá a krúťivá [99,103]. Prezentované skutočnosti vibračných pohybov ilustruje obr. č. 13.

Pri symetrických molekulách môže nastať prípad, že vibrácia sa neprejaví vo vygenerovanom spektre. Jav nastáva preto, že vibrácia nemusí byť v infračervenom spektre aktívna [98,103].



Obr. č. 13: Znáročenie vibrácií – valenčná symetrická; valenčná asymetrická; deformačná nožnicová; deformačná kyvadlová; deformačná vejárovitá; deformačná krúťivá (zľava doprava) [autor]

Molekula pozostávajúca z n atómov dosahuje 3 stupne voľnosti v súlade s karteziánskou koordinačnou sústavou každého atómu v molekule. V nelineárnej molekule, 3 zo stupňov voľnosti sú rotačné, 3 sú translačné stupne voľnosti a zvyšok sú základné vibrácie [100]. V lineárnej molekule existujú 3 translačné stupne voľnosti a 2 rotačné stupne voľnosti (kvôli linearite molekuly všetky atómy ležia v jednej línii a rotácia okolo osy nie je možná). Matematicky je možné vyjadriť počet stupňov voľnosti pre lineárnu molekulu ako $3n - 5$; pre nelineárnu molekulu existuje $3n - 6$ stupňov voľnosti [100,101].

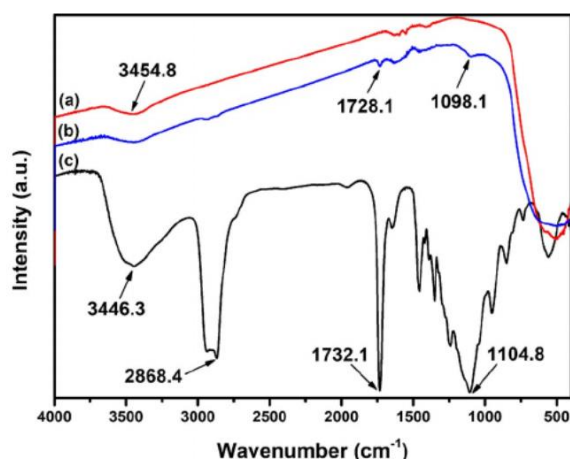
Infračervenú oblasť je možné rozdeliť do troch regiónov – NIR (z ang. *Near infrared spectroscopy*); MIR (z ang. *Middle infrared spectroscopy*) a FIR (z ang. *Far infrared spectroscopy*). Prislúchajúce vlnové dĺžky a vlnočty možno vidieť v tabuľke č. 2.

Tabuľka č. 2: Delenie FTIR spektroskopie s prislúchajúcimi vlnovými dĺžkami λ a vlnočetom ν

Oblasť	λ [μm]	ν [cm^{-1}]
NIR	0,8 – 2,5	12 800 – 4000
MIR	2,5 – 50	4000 – 200
FIR	50 – 100	200 – 10

2.3.2 FTIR analýza látok obsahujúcich činidlo Disperbyk

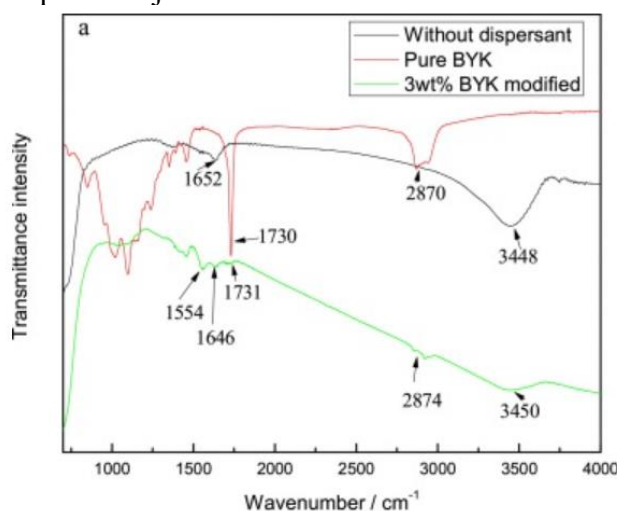
Vo viacerých výsumoch bolo zistené, že mnohé oxidové keramické prášky ako oxid kremičitý, oxid zirkoničitý alebo oxid hlinitý obsahujú na svojom povrchu hydroxylovú skupinu, ktorá spôsobuje ich hydrofilný charakter [22,103]. Čierna krivka na obrázku č. 14 z výskumu X. Li a spol. [22] reprezentuje FTIR spektrum Disperbyku – 103 (ktorého hlavnou rozpúšťacou zložkou je metoxypropylacetát), pričom výrazné píky na hodnotách vlnovej dĺžky $1732,1 \text{ cm}^{-1}$ a $1104,8 \text{ cm}^{-1}$ korešpondujú s vibračnými pásmi C=O a C–O–C. Modrá krivka reprezentuje FTIR spektrum zirkónového prášku stabilizovaného trojmolárnym yttriom modifikovaného 3,5 hm. % Disperbyku – 103. Porovnaním so spektrom čistého prášku (červená krivka), výrazná prítomnosť píkov C=O ($1728,1 \text{ cm}^{-1}$) a píku C–O–C ($1098,1 \text{ cm}^{-1}$) potvrdzuje úspešnú adsorpciu Disperbyku – 103 na povrch častíc.



Obr. č. 14: FTIR spektrum pre a) nemodifikovaný zirkónový prášok; b) zirkónový prášok s naadsorbovaným Disperbykom – 103; c) Disperbyk – 103 [22]

FTIR analýza zirkónovej a korundovej keramiky bola posudzovaná v článku K. Liho a spol. [75]. Hodnoty absorbancie oboch typov keramik (z oxidu kremičitého a oxidu zirkoničitého) bola blízka nule pri vlnovej dĺžke 350–450 cm^{-1} . Čím výraznejšia je farba keramického prášku, tým výraznejšiu dosahuje absorbanciu [104]. Korundová aj zirkónová keramika je biela, preto jej absorbancia v uvedenom vlnočete bola takmer nulová. Táto vlastnosť predurčuje tieto dva typy keramik na obtiažny vytvrdzovací proces pri 3D tlači. Pri keramike zo ZrO_2 taktiež sťažuje vytvrdenie aj vysoký index lomu [104,105].

Sun a spol. [79] vykonal FTIR analýzu samotného zirkónového prášku a následne prášku modifikovaného 3 hm. % Disperbykom – 111. Pri použití Disperbyku vymizli –OH skupiny, prirodzene sa vyskytujúce na povrchu zirkónového prášku s vlnočetom 1652 cm^{-1} a 3448 cm^{-1} . Zároveň pri vlnočete 1554 cm^{-1} bola zistená prítomnosť novej väzby v podobe slabého píku, a síce ide o väzbu $\text{R-PO}_4^{3-}-\text{Zr}^{4+}$, ktorá potvrdzuje úspešnú adsorpciu Disperbyku na povrch prášku. Namerané FTIR spektrum je možné vidieť na obr. č. 15.



Obr. č. 15: Graf závislosti transmittancie na vlnočete pre Disperbyk – 111; zirkónový prášok bez činidla a zirkónový prášok modifikovaný 3 hm. % Disperbyku – 111 [79]

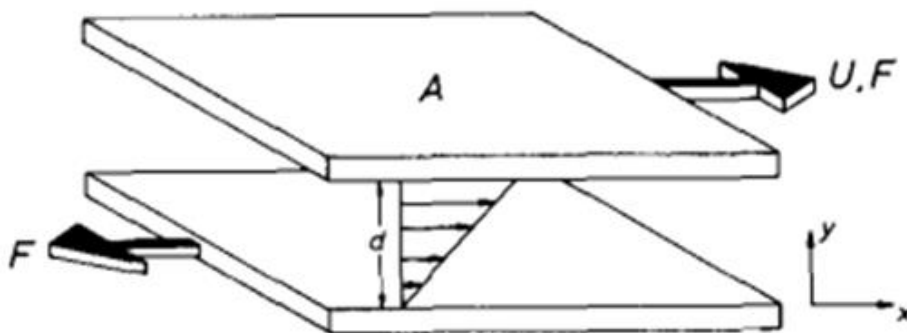
2.4 Reológia

Reológia je definovaná ako veda o deformácií a toku hmoty [106]. Ako jeden z prvých sa reologickými vlastnosťami kvapalín zaoberal Isaac Newton v publikácii *Philosophiae Naturalis Principia Mathematica* (1687) [107]. Prvýkrát bola nastolená hypotéza spojená so šmykovým tokom, a síce, že odpor pochádzajúci z „nedostatku klzkosti“ častí kvapaliny, je úmerný rýchlosti, s ktorou sa časti kvapaliny oddeľujú navzájom [106,107]. Pojem „nedostatok klzkosti“ bol v súčasnosti nahradený pojmom viskozita, ktorá je synonymom k pojmu vnútorná frikcia a meria odpor látky voči toku [106]. Newtonovu predstavu o odpore voči toku ilustruje obr. č. 16. Sila pôsobiaca na jednotku plochy, nazvaná napätie (viď rovnica (12)) [108] je úmerná rýchlostnému gradientu a konštantou úmernosti je práve viskozita, tak, ako znázorňuje rovnica (13) [107].

$$\sigma = \lim_{\delta A \rightarrow 0} \frac{\delta F}{\delta A} ; \quad (12)$$

$$\sigma = \eta \cdot \frac{U}{d} ; \quad (13)$$

kde σ = napätie; F = sila pôsobiaca na povrch; A = plocha; η = dynamická viskozita; pomer U/d = rýchlostný gradient. Rýchlostný gradient býva nahradzovaný symbolom γ , ktorý sa označuje ako šmyková rýchlosť [106].



Obr. č. 16: Schéma dvoch paralelných dosiek s plochou A vyplnených kvapalinou s pohybom vrchnej dosky rýchlosťou U [106]

Newtonov zákon býva zapisovaný aj vo forme:

$$\tau = \eta \cdot \frac{dv}{dy} ; \quad (14)$$

kde τ = vnútorné trenie kvapaliny (šmykové napätie); η = dynamická viskozita a pomer dv/dy predstavuje zmenu rýchlosti deformácie v kolmom smere [108].

Z Newtonovho zákona vyplynulo, že napätie σ v danom bode závisí na orientácii plošného prvku, na ktorý pôsobí. Ak je vzaté ako referenčné napätie v bode x , hodnoty napätia, ktoré pôsobia na povrch orientovaný v kladnom smere x , y , z ; možno napísať tieto tri referenčné napätia ako vektory [108,109]:

$$\bar{\sigma}(\bar{l}) = \tau_{xx}\bar{l} + \tau_{yx}\bar{j} + \tau_{zx}\bar{k}; \quad (15)$$

$$\bar{\sigma}(\bar{j}) = \tau_{xy}\bar{l} + \tau_{yy}\bar{j} + \tau_{zy}\bar{k}; \quad (16)$$

$$\bar{\sigma}(\bar{k}) = \tau_{xz}\bar{l} + \tau_{yz}\bar{j} + \tau_{zz}\bar{k}; \quad (17)$$

kde τ_{xx} ; τ_{yx} a τ_{zx} reprezentujú x, y a z komponentu napäťového pôsobenia na povrch, ktorých normála je orientovaná v smere kladnom na x . Vektor napätia $\bar{\sigma}$ teda môže byť vyjadrený pomocou deviatich komponent vnútorného trenia:

$$\begin{matrix} \tau_{xx} & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \tau_{yy} & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \tau_{zz} \end{matrix}; \quad (18)$$

pričom každý z deviatich komponentov uvedeného tenzoru závisí na pozícií a čase, takže ak sú známe zložky tenzoru, je možné vypočítať napätie pôsobiace na povrch prelínajúci tento bod [108].

2.4.1 Viskozita a šmykové napätie

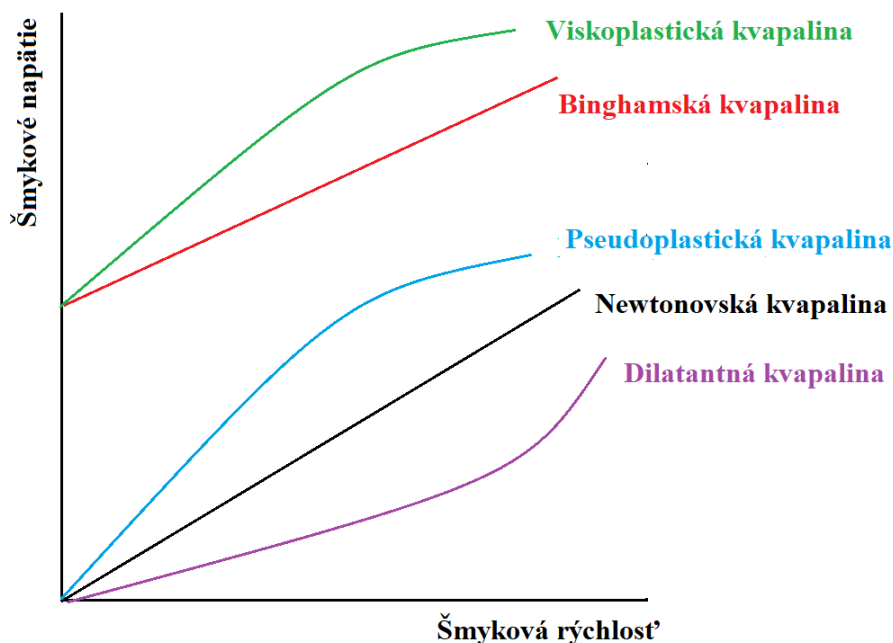
Viskozita je veličina, ktorá charakterizuje odolnosť média voči postupnej deformácii pri šmykovom namáhaní. Ak je viskozita nezávislá od pôsobiaceho šmykového napätia a času, jedná sa o newtonovskú látku. Naopak, ak látka závisí od šmykového napätia a času, ide o neneutronovskú látku. Prevrátená hodnota viskozity sa nazýva fluidita (tekutosť) [110].

Viskozita newtonovského média klesá s rastúcou teplotou [106,110]. Prezentovaný fakt možno znázorniť pomocou Arrheniovhovho vzťahu [106]:

$$\eta = A \cdot e^{\frac{B}{T}}; \quad (19)$$

kde η = dynamická viskozita; A = predexponenciálny faktor; T = termodynamická teplota; B = konštanta kvapaliny. Pri viskozimetrii môže aj samotný akt šmykového namáhania látky zmeniť teplotu natoľko, že zníži viskozitu skúmanej látky. Viskozita newtonovských kvapalín rastie exponenciálne so stúpajúcim tlakom. Po ukončení aplikácie šmykového namáhania viskozita okamžite klesá na nulu [106].

Neneutronovské kvapaliny je možné rozdeliť na tri systémy. Prvý, pri ktorom v jednoduchom jednosmernom šmyku sú látky charakterizované tým, že aktuálna hodnota šmykovej rýchlosti v istom bode kvapaliny je určená odpovedajúcou hodnotou šmykového napätia. Takéto systémy sú známe ako časovo nezávislé (čisto viskózne, neelastické) systémy. V takomto systéme možno rozlíšiť tri druhy správania – pseudoplastické (so šmykovým zriedením); visko – plastické (s alebo bez šmykového zriedenia) a dilatantné (so šmykovým zhustením) [111]. Pre časovo nezávislé systémy, medzi ktoré patria aj keramické suspenzie [112,113], je vhodné pre výpočet dynamickej viskozity použiť modely od Roscoa (vysoká koncentrácia keramiky) Krieger – Doughertyho model (od nízkej po vysokú koncentráciu keramiky), alebo Brouwersov model (pre sférické častice keramiky s monomodálnou distribúciou častíc) [113]. Závislosti šmykového napätia na šmykovej rýchlosti pre časovo nezávislé systémy možno vidieť na obrázku č. 17.

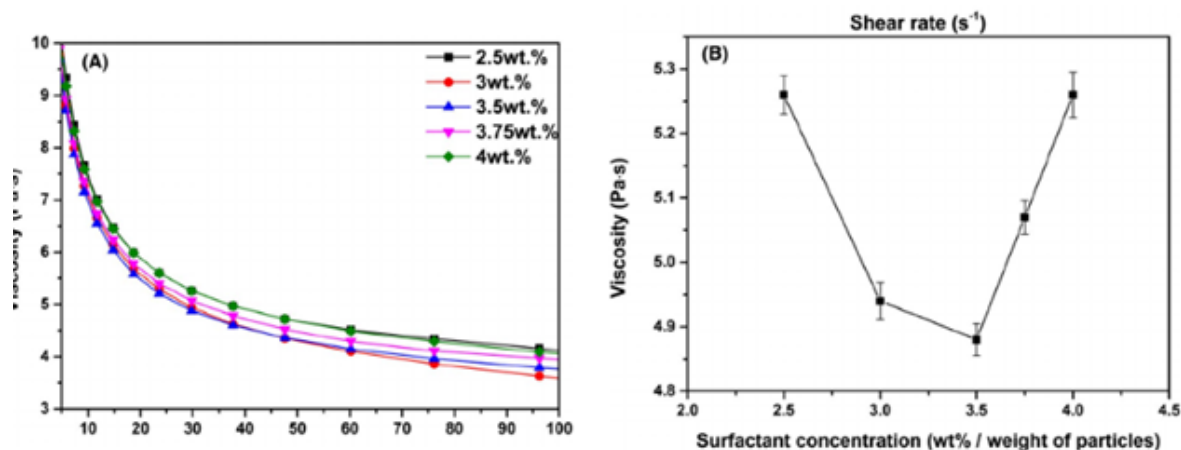


Obr. č. 17: Graf závislosti šmykového napätia na šmykovej rýchlosti pre časovo nezávislé neneutronovské kvapaliny + newtonovskú kvapalinu [autor]

Druhým systémom sú látky, ktorých vzťah medzi napätím σ a vnútorným trením kvapaliny τ závisí na dĺžke trvania šmykového namáhania a kinematickej histórii. Tieto látky sú známe ako časovo závislé. Materiály, ktorých dynamická viskozita s časom klesá pri konštantnej šmykovej rýchlosti sa nazývajú tixotropné (napr. pasty, parafín, gély). Naopak, látky, ktorých dynamická viskozita s časom rastie (pri konštantnej šmykovej rýchlosti) sa nazývajú reopexné (napr. suspenzie obsahujúce íly a hliny alebo magnéziové mlieko). Posledným typom systému sú látky, ktoré vykazujú zmes chovania viskózne kvapaliny a elastickej pevnej látky (napríklad čiastočné elastické zotavenie, kríp...) a nazývajú sa viskoelastické látky [106,111].

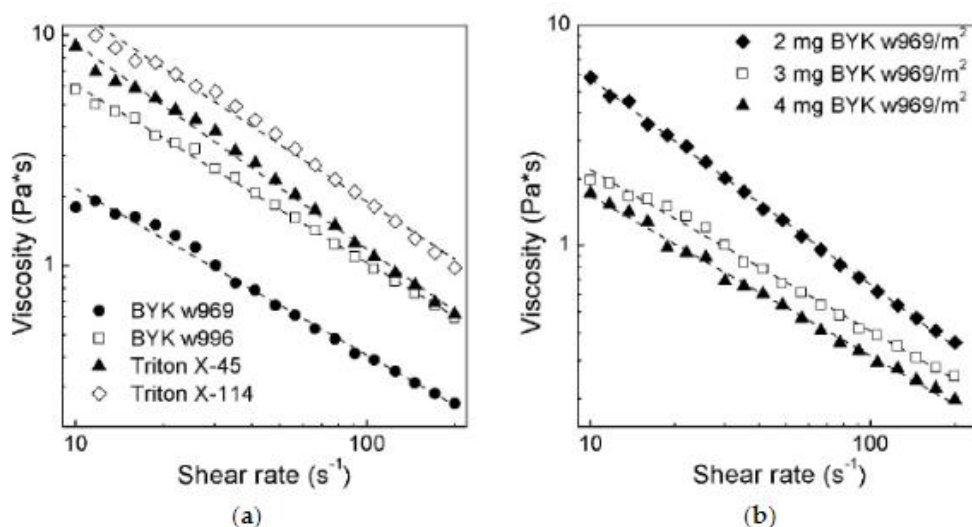
2.4.2 Reológia keramických suspenzií obsahujúcich čínidlo Disperbyk

X. Li a spol. [22] použili pre výskum reologického chovania suspenzie oxid zirkoničitý stabilizovaný trojmolárnym yttriom ($d_{50} = 630$ nm) a dispegačné čínidlo Disperbyk – 103. Bola zisťovaná ideálna koncentrácia prídavku dispegačného čínidla v intervale od 2,5 do 4,0 hm. % Disperbyku – 103. Hmotnostný prídavok 3,5 % viedol k najnižšej hodnote dynamickej viskozity (4,9 Pa·s pri šmykovej rýchlosti 30 s⁻¹). Tokové krivky a vplyv koncentrácie dispegačného čínidla na viskozitu reprezentuje obr. č. 18.



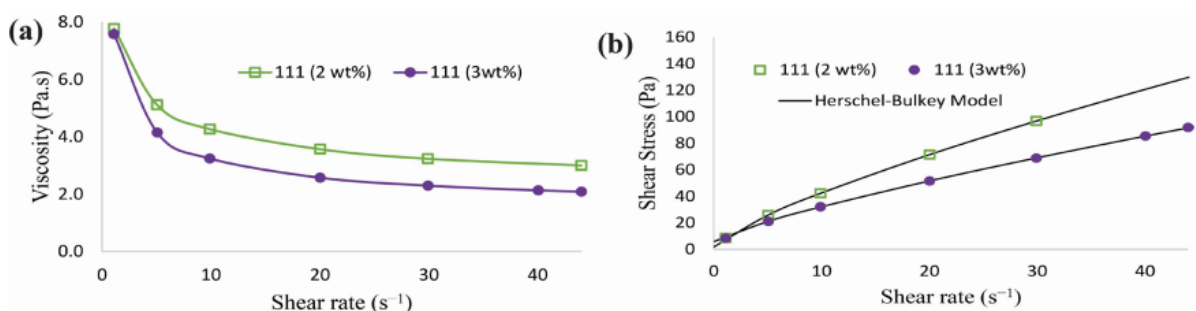
Obr. č. 18: Graf a) závislosti dynamickej viskozity na šmykovej rýchlosti; b) viskozity na koncentrácií dispergačného činidla [22]

Sokolov a spol. [114] testovali vhodnosť čínidiel Disperbyk – 969 a Disperbyk – 996 na reológiu suspenzií obsahujúcich 20 obj. % 3Y – ZrO₂ ($d_{50} = 1 \mu\text{m}$). Činidlo Disperbyk – 996 bolo vyhodnotené ako nevhodné pre stereolitografickú tlač kvôli jeho vysokým hodnotám viskozity až 6 Pa·s pri šmykovej rýchlosti 10 s⁻¹. Disperbyk – 969 bol vyhodnotený ako vhodné dispergačné činidlo, ktoré závisí od koncentrácie použitej v suspenzií. Pri použití 4 hm. % Disperbyku – 969 klesla viskozita z 2 Pa·s pri šmykovej rýchlosti 10 s⁻¹ až na 0,3 Pa·s pri šmykovej rýchlosti 100 s⁻¹. Rovnako Sokolov a spol. [114] uvádzajú, že ďalší prídavok činidla už nevedol k zníženiu viskozity. Reprezentované skutočnosti možno vidieť na obr. č. 19. Pri vytvorených suspenziách dochádza pri prekročení určitej šmykovej rýchlosti k tvorbe zhlukov vplyvom hydrodynamických síl. Pri prekročení týchto síl dominuje šmyková sila nad Brownovým pohybom [114]. Na spätné prekonanie týchto síl je potrebné vyvinúť určitú silu, preto pri reometrických meraniach pri znižovaní šmykovej rýchlosti vykazuje viskozita suspenzie odchýlku. Takéto zistenia podporuje aj výskum Goswamiho a spol. [2], ktorý skúmal korundové suspenzie ($d_{50} = 500 \text{ nm}$) s polymérou matricou HDDA.



Obr. č. 19: Graf závislosti dynamickej viskozity na šmykovej rýchlosti a) s použitím 1 hm. % rôznych čínidiel; b) s použitím 2, 3 a 4 hm. % Disperbyku – 969 [114]

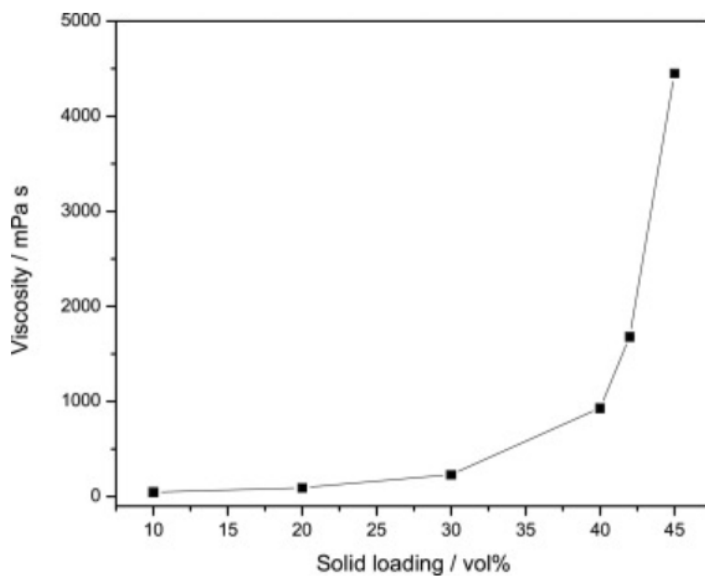
Vplyv hmotnostnej koncentrácie na reologické správanie keramických suspenzií potvrdzuje aj výskum Camargo a spol. [30]. Pri použití Disperbyku – 111 v keramickej suspenzii obsahujúcej 40 obj. % prášku 3Y – TZP sa pri použití vyššej koncentrácie činidla (3 hm. %) znížilo šmykové napätie (resp. viskozita) v závislosti na šmykovej rýchlosti viac, než pri použití 2 hm. % činidla tak, ako ukazuje obr. č. 20. Pri použití 3 hm. % činidla hodnota viskozity činila 2,3 Pa·s pri šmykovej rýchlosti 10 s⁻¹. Na výskume Camarga [30] je možné vidieť fenomén typický pre nenenewtonovské kvapaliny (medzi ktoré sa radia aj keramické suspenzie s polyméromou maticou) – tzv. šmykové zriedenie, kedy so zvyšujúcou sa šmykovou rýchlosťou klesá viskozita systému [14,115]. Šmykové zriedenie je možné pozorovať aj vo vyššie spomínaných výskumoch zirkónových keramických suspenzií X. Li [22] a Sokolova [114]. Šmykové zriedenie je možné pozorovať u všetkých komerčne skúmaných typoch keramiky vhodnej pre 3D tlač – napríklad korundovej [2,81] alebo neoxidovej [104,117]. Zároveň výskum Ozóga a spol. [117] potvrdzuje úspešnosť činidla Disperbyk ako vhodného kandidáta pre vysoké objemové plnenie keramikou suspenzií vhodných pre 3D tlač – a síce boli vykonané experimenty s plnením až 60 obj. % nitridom hlinitým v polyméry HDDA s Disperbykom – 9010, ktoré spĺňali reologické parametre tlače. Avšak suspenzie obsahujúce 55 a viac obj. % keramiky nie sú dostatočne tekuté a tvoria nehomogénnu pastu. Zároveň [117] poukázal na to, že fenomén šmykového zriedenia sa pre suspenzie plnené viac než 50 obj. % prášku neobjavoval.



Obr. č. 20: Graf závislosti a) viskozity na šmykovej rýchlosti; b) šmykového napätia na šmykovej rýchlosti pre suspenzie obsahujúce 2 hm. % a 3 hm. % Disperbyku – 111 [30]

Činidlo Disperbyk – 111 bolo použité aj vo výskume Suna a spol. [79], ktorý zistil, že pri činidlách KH560 a kyseline olejovej sú vykazované najlepšie reologické vlastnosti pri použití 3 hm. % činidla. Pri použití rôznych objemových koncentrácií keramického plniva bol zistený významný skok vo viskozite so zvyšujúcim sa obsahom plniva. Pri použití 40 obj. % činidla dynamická viskozita 930 mPa·s, pri 45 obj. % išlo o hodnotu až 4450 mPa·s (obe pri šmykovej rýchlosti 20 s⁻¹). Za maximálnu objemovú koncentráciu prášku bola stanovená hodnota 42 obj. % (s viskozitou 1680 mPa·s pri šmykovej rýchlosti 20 s⁻¹). Efekt rastu viskozity v závislosti na objemovom plnení znázorňuje obr. č. 21. Disperbyk – 111 bol použitý aj vo výskume Hsinga a spol. [118], ktorý na základe reometrických meraní posúdil, že ideálna koncentrácia Disperbyku – 111 je 4,5 hm. % pri meraní korundového prášku (α – Al₂O₃; $d_{50} = 180$ nm) s plnením 40 obj. %.

Obecne je možno tvrdiť, že výsledky ideálnej koncentrácie vzhľadom na reologickú charakterizáciu vzoriek pre rôzne druhy Disperbyku sú v rôznych výskumoch nejednotné až do odchýlky jednotiek hmotnostných percent v závislosti od skúmanej sústavy prášok – matrica – činidlo [4,14,22,79,114,118].



Obr. č. 21: Graf závislosti dynamickej viskozity na objemovom plnení ZrO_2 za použitia činidla Disperbyk – 111 [79]

3. EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

3.1 Použité chemikálie

- acetón HPLC kvality filtrovaný cez 0,2 µm membránu (BDH Chemicals)
- dispergačné činidlo Disperbyk – 103 (BYK – Chemie GmbH)
- dispergačné činidlo Disperbyk – 111 (BYK – Chemie GmbH)
- epoxidová živica pre výrobu tabliet Aka – Cure Slow (Akasel)
- transparentná akrylátová živica AnyCubic (Hongkong Anycubic Technology CO.)
- zirkónový prášok CY3Z – RS s $d_{50} = 300$ nm (ZirPro)

3.2 Použité prístroje

- brúsne zariadenie Tegramin–25 (Struers)
- digitálne váhy XSE105 (Mettler Toledo)
- disperzný analyzátor LUMiSizer (LUM)
- dovytvrdzovacie zariadenie Original Prusa CW1 (Prusa Research a.s.)
- elektrónový mikroskop JSM – 7600F (JEOL)
- FTIR spektrometer Nicolet iS20 (ThermoFisher)
- koloidný analyzátor Zetasizer Nano (Malvern Panalytical Ltd.)
- planetárny odstredivý mixér Thinky ARE – 250 (Donau Lab Prague)
- plynný sorpčný analyzátor NOVA 2200e (Quantachrome Instruments)
- prístroj Dataphysics OCA20 Instrument (DataPhysics Instruments GmbH)
- reometer Discovery HR–2 (TA Instruments)
- stereolitografická tlačiareň Original Prusa SL1 (Prusa Research a.s.)
- tvrdomer LM 248AT 1 (Leco Instrumente)
- vysokoteplotné zariadenie HT 1780 C (CLASIC CZ s.r.o.)

3.3 Príprava vzoriek

Do premiešavacej misky bola naliata transparentná komerčná akrylátová živica AnyCubic a bolo pridaných ~20 g zirkónových guľčiek ($d = 5$ mm). Následne bolo pomocou injekčnej striekačky pridané požadované množstvo činidla Disperbyk. Zmes bola premiešaná na odstredivom mixéry Thinky – ARE 250 po dobu 5 minút pri rýchlosti 1400 otáčkach za minútu. Po premiešaní bola pridaná tretina požadovanej hmotnosti zirkónového prášku CY3Z – RS ($d_{50} = 300$ nm) a zmes bola premiešaná na centrifugálnom mixéry po dobu 5 minút rýchlosťou 1400 otáčok za minútu. Analogicky bol postup s pridaním prášku zopakovaný dvakrát, až do dosiahnutia požadovaného hmotnostného plnenia. V prípade, že sa v suspenziách po premiešaní vyskytovali aglomeráty, boli mechanicky rozdrobené sklenou tyčinkou a suspenzia bola opäť premiešaná pri rovnakej rýchlosti a čase. Príslušné hmotnosti použitých látok v pripravených suspenziách je možné vidieť v tabuľke č. 3. V tabuľke č. 4 je možné vidieť podiel použitých látok pre prípravu suspenzií použitých na reologické merania za účelom tvorby ideálneho reologického modelu.

Tabuľka č. 3: Pracovné označenia suspenzií a hmotnostné percentá látok použitých na ich prípravu

Označenie Suspenzie	Prášok	Obj. % prášku	Činidlo	Hm. % činidla (na hmotnosť prášku)	Hm. % živice
A103(8)	CY3Z – RS	30	Disperbyk - 103	8	21,6
A103(9)	CY3Z – RS	30	Disperbyk - 103	9	22,3
A103(10)	CY3Z – RS	30	Disperbyk - 103	10	23,0
A103(11)	CY3Z – RS	30	Disperbyk - 103	11	23,7
A103(12)	CY3Z – RS	30	Disperbyk - 103	12	24,4
A111(8)	CY3Z – RS	30	Disperbyk - 111	8	21,6
A111(9)	CY3Z – RS	30	Disperbyk - 111	9	22,3
A111(10)	CY3Z – RS	30	Disperbyk - 111	10	23,0
A111(11)	CY3Z – RS	30	Disperbyk - 111	11	23,7
A111(12)	CY3Z – RS	30	Disperbyk - 111	12	24,4

Tabuľka č. 4: Pracovné označenia suspenzií a hmotnostné percentá látok použitých na ich prípravu pre tvorbu reologických modelov

Označenie Suspenzie	Prášok	Obj. % prášku	Činidlo	Hm. % činidla (na hmotnosť prášku)
B103(0)	CY3Z – RS	0	Disperbyk - 103	10
B103(1)	CY3Z – RS	1	Disperbyk - 103	10
B103(2,5)	CY3Z – RS	2,5	Disperbyk - 103	10
B103(5)	CY3Z – RS	5	Disperbyk - 103	10
B103(10)	CY3Z – RS	10	Disperbyk - 103	10
B103(15)	CY3Z – RS	15	Disperbyk - 103	10
B103(20)	CY3Z – RS	20	Disperbyk - 103	10
B103(30)	CY3Z – RS	30	Disperbyk - 103	10
B103(40)	CY3Z – RS	40	Disperbyk - 103	10
B111(0)	CY3Z – RS	0	Disperbyk - 111	10
B111(1)	CY3Z – RS	1	Disperbyk - 111	10
B103(2,5)	CY3Z – RS	2,5	Disperbyk - 111	10
B103(5)	CY3Z – RS	5	Disperbyk - 111	10
B103(10)	CY3Z – RS	10	Disperbyk - 111	10
B103(15)	CY3Z – RS	15	Disperbyk - 111	10
B103(20)	CY3Z – RS	20	Disperbyk - 111	10
B103(30)	CY3Z – RS	30	Disperbyk - 111	10
B103(40)	CY3Z – RS	40	Disperbyk - 111	10

Poznámka: V celej práci uvádzané hmotnostné percentá činidla Disperbyk sú vždy vzťahnuté na hmotnosť prášku, nie celej suspenzie (tak, ako prezentuje tabuľka č. 3 a tabuľka č. 4).

3.4 Analýza prášku

3.4.1 SEM snímky

Mechanicky rozdrobené vzorky A103(10) a A111(10) boli umiestnené do držiaka elektrónového mikroskopu JSM – 7600F (JEOL) a v samotnom prístroji bol vytvorený veľmi nízky tlak, blízky hodnote tlaku vákua. Boli nastavené parametre merania (priblíženie – premenná hodnota; pracovná vzdialenosť (z ang. *working distance*) 5 mm; napätie 5 kV). Bolo

vytvorených viacerých fotografií na rôznych pozíciách. Údaje boli vyhodnotené priamo v softvéri elektrónového mikroskopu a v programe Image J bola podľa normy [119] zmeraná veľkosť častíc prášku.

3.4.2 BET izoterma

Pred samotným meraním bol meraný prášok sušený po dobu 2 hodín v sušiarňi pri teplote 105 °C. S presnosťou na 4 desatinné miesta bol navážený prášok CY3Z – RS ($d_{50} = 300$ nm) a bolo vykonané odplynenie. Po odplynení bola meracia cela so vzorkou umiestnená do meracieho portu a bol pripojený merací plyn – dusík. Do komory bolo dávkované počítačovo riadené množstvo plynu, bol meraný tlak v cele – týmto spôsobom boli namerané všetky body izotermy.

3.5 Sedimentačný test

Do odmerného valca s objemom 25 ml bola naliata príslušná suspenzia s objemom 20 ml. V časoch $t = 0; 0,25; 0,5; 1; 2; 4; 8; 24; 48; 72; 96; 120; 240$ a 288 h bola odčítaná výška sedimentačnej hladiny pre suspenzie obsahujúce 8, 10 a 12 hm. % oboch typov Disperbyku. Dáta boli spracované v softvéri Microsoft Excel.

3.6 Analýza stability

Na prístroji Lumisizer (LUM) boli nastavené základné parametre merania: teplota (20 °C a 35 °C); rýchlosť odstreďovania; časová dĺžka odstreďovania a použitý typ kyviet (PA 134 XY). Bola vykonaná temperácia na danú teplotu. Do polyamidových kyviet bola pomocou 1 ml injekčnej striekačky nadávkovaná po bokoch kyvety meraná suspenzia (viď Tabuľka č. 3) po vyznačený meniskus tak, aby suspenzia v žiadnom bode nezasahovala do optickej dráhy vzduchu. Kyvety boli umiestnené do prístroja a bolo spustené meranie. Namerané dáta boli vyhodnotené v softvéroch SeptView a Microsoft Excel.

3.7 Meranie distribúcie častíc

V softvéri Zetasizer Software boli pred samotným meraním nastavené parametre merania: teplota merania (20 °C); rozpúšťadlo (acetón); index lomu zirkónového prášku; počet meraní (4 merania, každé pozostávalo z 12 skenov, pričom jeden sken trval 10 sekúnd). Do vialky bolo naliatych 7 ml acetónu, bola pridaná jedna kvapka suspenzie (viď Tabuľka č. 3) a vytvorená zmes bola premiešavaná po dobu 30 minút na magnetickej miešačke CIMAREC i (ThermoFisher) pri 150 otáčkach za minútu. Následne bolo do sklenenej kyvety (typ PCS1115) pomocou plastovej pipety odobrané požadované množstvo suspenzie a kyveta bola umiestnená do prístroja Zetasizer Nano (Malvern Pananalytical Ltd.). Bolo spustené meranie v priebehu ktorého bol kontrolovaný priebeh korelačnej funkcie. Ak korelačná funkcia nedosahovala typický esovitý tvar, meranie bolo pozastavené a analýza bola vykonaná odznova s pozmeneným nastavením. Na vyhodnotenie dát boli použité softvéry Zetasizer Software a Microsoft Excel.

3.8 FTIR analýza

Na FTIR spektrometri Nicolet iS20 (ThermoFisher) boli nastavené základné parametre merania (počet skenov 128 s rozlíšením 4) a bol vykonaný sken pozadia (vzduch). Na diamant umiestnený na prístroji bola pomocou plastovej pipety nakvapkaná kvapka suspenzie (viď Tabuľka č. 3) a bolo zahájené meranie. Namerané dáta boli spracované v programe OMNIC.

3.9 Reologická charakterizácia vzoriek

Na reometer Discovery HR–2 (TA Instruments) bola nasadená geometria spočívajúca z kocentrických valcov (Peltier Stainless steel – 989938). Geometria bola zavedená do elektrickej siete a bol zapnutý prívod vody. V softvéri TRIOS boli nastavené príslušné parametre merania – geometria (súosé valce), teplota (20 °C a 35 °C), rozsah šmykovej rýchlosti (od 0,01 s⁻¹ do 50 s⁻¹; a následne pre posúdenie hysterézie systému bola zvyšovaná šmyková rýchlosť od 50 s⁻¹ do 0,01 s⁻¹ po uplynutí 5 minútovkej časovej pauzy) a podmienky merania jedného bodu (čas merania pri jednej šmykovej rýchlosti bol 20 s, a ak hodnoty viskozity namerané v troch za sebou idúcich meraniach náležali do odchýlky 5 %, meranie bolo vyhodnotené za úspešné a započalo meranie ďalšieho bodu). Bola vykonaná kalibrácia zotrvačnosti, frikcie a rotačného mapovania pre valec. Následne bola do vonkajšieho valca naliata suspenzia (vid' Tabuľka č. 4), bola vykonaná temperácia na požadovanú teplotu a bolo spustené meranie. Namerané údaje boli vyhodnotené v softvéroch TRIOS, Microsoft Excel a Origin 2022b.

3.10 3D spracovanie a mechanika telies

3.10.1 Stereolitografická tlač

V programe AutoCAD bol vytvorený 3D objekt šesťstenu s rozmermi (16 × 16 × 5) mm. Pred zahájením samotnej tlače bola suspenzia premiešaná na planetárnom mixéry Thinky – ARE 250 po dobu 5 minút pri rýchlosti 1400 otáčok za minútu. Na stereolitografickej tlačiarni Original Prusa SL1 boli nastavené parametre tlače (osvit prvej vrstvy 120 s; osvit každej ďalšej vrstvy 7 s; hrúbka jednej vrstvy 0,025 mm). Po úspešnom vytlačení testovacích objektov boli telesá opláchnuté v izopropanole pre odstránenie zvyšnej nevytvrdennej akrylátovej živice a dovytvrdené v zariadení Original Prusa CW1 po dobu 2 minút.

3.10.2 Vysokoteplotné spracovanie

V superkantolovej peci boli stereolitograficky vytlačené a dovytvrdené vzorky podrobené najskôr *debindingu* (odstráneniu spojiva). Na začiatku spekacieho režimu prebiehal ohrev rýchlosťou 1 °C·min⁻¹ až do teploty 200 °C. Daná teplota bola udržiavaná po dobu jednej hodiny. Následne rýchlosťou 0,5 °C·min⁻¹ prebiehalo zahrievanie na teplotu 350 °C, ktorej výdrž bola nastavená na dobu 180 minút. Následne rýchlosťou 0,5 °C·min⁻¹ prebehlo zahriatie na 450 °C, pričom táto teplota bola udržiavaná po dobu jednej hodiny. Po uplynutí limitu boli vzorky chladené rýchlosťou 3 °C·min⁻¹ až do teploty 150 °C.

Po odstránení spojiva prebehlo samotné sintrovanie vzoriek. Vzorky boli v superkantolovej peci zahrievané rýchlosťou 3 °C·min⁻¹ až do teploty 350 °C, kde bola následne rýchlosť ohrevu spomalená na 1 °C·min⁻¹ až do teploty 500 °C. Následne bola rýchlosť ohrevu zmenená na 3 °C·min⁻¹ až do teploty 1500 °C. Na danej teplote bola stanovená výdrž 120 minút. Po uplynutí doby prebehlo chladenie rýchlosťou 3 °C·min⁻¹ až do teploty 700 °C. Od tejto teploty boli vzorky chladené pozvoľne.

3.10.3 Meranie hustoty

Meranie hustoty Archimedovou metódou prebiehalo podľa normy [120]. Pred samotným meraním hustoty boli vytlačené objekty sušené pod UV lampou po dobu dvoch hodín. Vzorky boli odvážené na digitálnych váhach XSE105 (Mettler Toledo) a boli umiestnené do zrezanej

kadičky. Celá sústava bola umiestnená do exsíkátoru, v ktorom vznikalo vákuum po dobu 30 minút. Následne bola pripustená destilovaná voda tak, aby jej vrchná hladina siahala aspoň 1 cm nad vzorky. Takto vytvorená sústava bola ponechaná 30 minút vo vákuu. Po uplynutí 30 minút bol zavedený prívod vzduchu pomalým uberaním vákua a vzorky boli ponechané ďalších 30 minút v exsíkátore. Bola zvážená hmotnosť vzoriek vo vode a po povrchovom osušení vlhkosti. Relatívna hustota telies bola dopočítaná podľa vzťahu:

$$\rho_{relatívna} = \frac{m_1}{(m_3 - m_2)} \cdot \frac{\rho_{H_2O}}{\rho_{teor.}} ; \quad (20)$$

kde m_1 je hmotnosť vzorky po dvojhodinovom sušení; m_2 je hmotnosť vzorky váženej vo vode; m_3 je hmotnosť povrchovo osušenej vzorky s vodou v póroch; ρ_{H_2O} je hustota vody; $\rho_{teor.}$ značí teoretickú hustotu (pre CY3Z – RS ($d_{50} = 300$ nm) je $\rho_{teor.} = 6,05 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$). Hustota vody, figurujúca vo vzťahu (20), je podľa normy dopočítaná ako:

$$\rho_{H_2O} = \frac{(0,9970 - 0,9984)}{5 \cdot (T_{H_2O} - 20)} + 0,9984 ; \quad (21)$$

kde T_{H_2O} je termodynamická teplota vody.

3.10.4 Meranie tvrdosti podľa Vickersa

Zo vzorky A103(10) boli vybrané dve slinuté telesá a zatavené epoxidovou živicom do formy tablety tak, že jedna vzorka bola umiestnená do tablety prvou vytlačenou vrstvou (spodná strana) a druhá vzorka poslednou vytlačenou vrstvou (vrchná strana). Obe vzorky boli po dobu 60 minút brúsené na prístroji Tegamin – 25 brúsnym papierom s hrúbkou 60 μm a následne leštené po dobu 30 minút brúsnym papierom s hrúbkou 20 μm a po dobu 30 minút brúsnym papierom s hrúbkou 9 μm . Analogicky bolo postupované pre vzorku A111(10).

Na tvrdomeri LM 248AT 1 (Leco Instrumente) bola vykonaná vniková skúška pre získanie hodnôt Vickersovej tvrdosti skúšobných telies podľa normy ČSN ISO 14705 [121]. Boli nastavené základné parametre merania (hodnota použitého zaťaženia 1 kg; doba skúšobného zaťaženia 10 s; geometria použitého indentoru – tetragonálna pyramída so šírkou strany 38 μm a výškou strany 38 μm ; vzdialenosť medzi jednotlivými vrypami – 2 mm). Po vykonaní piatich meraní pre jednu vzorku bola aritmetickým priemerom vytvorená finálna hodnota Vickersovej tvrdosti s príslušnou smerodatnou odchýlkou.

3.10.5 SEM analýza vzoriek

Mechanicky rozdrobené vzorky A103(10) a A111(10) boli umiestnené do držiaka elektrónového mikroskopu JSM – 7600F (JEOL) a v samotnom prístroji bol vytvorený veľmi nízky tlak, blízky hodnote tlaku vákua. Boli nastavené parametre merania (priblíženie – premenná hodnota; pracovná vzdialenosť (z ang. *working distance*) 5 mm; napätie 5 kV). Bolo vytvorených viacero fotografií na rôznych pozíciách pre obe vzorky a bol vykonaný tzv. *mapping*. Údaje boli vyhodnotené priamo v softvéri elektrónového mikroskopu a v programe Image J bola podľa normy [119] zmeraná veľkosť častíc.

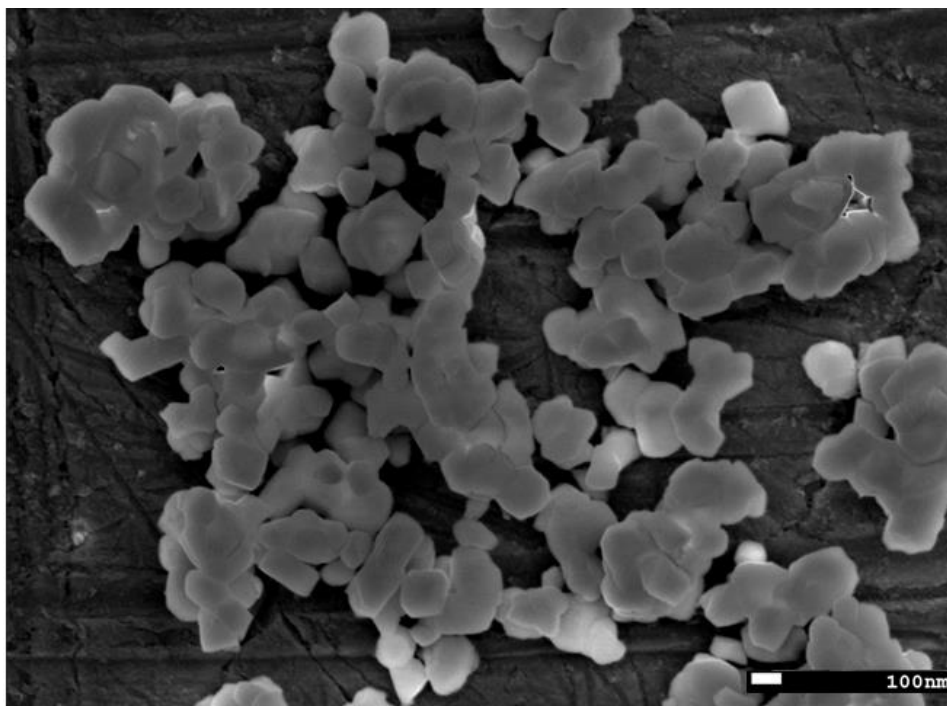
3.10.6 Meranie zmáčavého uhlu

Kontaktný uhol bol meraný na prístroji Dataphysics OCA20 Instrument (DataPhysics Instruments GmbH). Proces je založený na vizuálnom pozorovaní okamžite po kontakte kvapky (pričom bol použitý Disperbyk – 103; Disperbyk – 111 a destilovaná voda ako referencia) s povrchom plne slinutej keramiky. Na vyhodnotenie bol použitý softvér SCA 20.

4. VÝSLEDKY A DISKUSIA

4.1 Charakterizácia zirkónového prášku

V rámci charakterizácie partikulárneho zirkónového prášku CY3Z – RS od firmy ZirPro bola vykonaná SEM analýza za účelom overenia veľkosti a tvaru častíc. Zo 150 náhodne premeraných častíc na 7 SEM snímkach pomocou programu Image J bola stredná hodnota veľkosti častíc vyhodnotená ako $d_{50} = (283 \pm 59)$ nm, čo potvrdzuje informáciu uvedenú v technickom liste [122], že stredná veľkosť $d_{50} = 300$ nm . Snímku zirkónového prášku je možné vidieť na obr. č. 22.



Obr. č. 22: SEM snímka zirkónového prášku CY3Z – RS od firmy ZirPro

Pre zirkónový prášok bola vykonaná aj BET izoterma pre zistenie merného povrchu častíc. V rámci dvoch meraní vyšiel merný povrch $S = (6,41 \pm 0,01)$ m²·g⁻¹.

4.2 Stabilita a sedimentácia suspenzií

Kinetická stabilita pripravených suspenzií (zloženie vid' Tabuľka 3) bola študovaná pomocou sedimentačného testu v gravitačnom poli (ako je možné dohľadať vo výskumoch keramických suspenzií [30,75,79]) a následne pomocou analytickej odstredivky LUMiSizer, pomocou ktorej je možné predikovať dlhodobú stabilitu suspenzií za využitia definovaného odstredivého poľa.

4.2.1 Sedimentačný test

Pre zistenie priebehu sedimentácie v čase boli pripravené suspenzie okamžite po premiešaní naliate do odmerného valca s výškou H a v definovaných časoch bola odčítaná výška sedimentovaných častíc h , tak, ako reprezentuje obrázok č. 7. Test bol vykonaný na základe vizuálneho pozorovania sedimentačného rozhrania, a teda išlo o odčítanie hladiny zo subjektívneho pohľadu pozorovateľa pre suspenzie s ťažko pozorovateľným sedimentačným rozhraním.

V tabuľke č. 5 je možné vidieť percentuálny podiel sedimentovaných častíc v závislosti od množstva použitého činidla Disperbyk. Pre reprezentáciu boli zvolené časy 8 hodín (predikovaná doba tlače komplexných objektov na SLA tlačiarňi) a 288 hodín (maximálny meraný čas úrovne sedimentácie). Po ukončení sedimentačného testu po 12 dňoch boli suspenzie ešte opticky skontrolované po 20 dňoch a nebola zaznamenaná žiadna viditeľná zmena v úrovni sedimentačného rozhrania. Sedimentácia nevykazovala lineárny priebeh.

Tabuľka č. 5: Percentuálny podiel sedimentovaných častíc pri rôznych množstvách použitého činidla Disperbyk – 103 a Disperbyk - 111

t [h]	Disperbyk – 103			Disperbyk – 111		
	8 hm. %	10 hm. %	12 hm. %	8 hm. %	10 hm. %	12 hm. %
8	0,5	0,25	0,25	0	0	0
288	4,25	4,0	4,75	2,5	2,5	2,75

Viacere výskumy [30,79] dosiahli pri použití dispergačného činidla Disperbyk – 111 sedimentáciu na úrovni ~2 % po zhruba 30 dňoch. V prezentovanej práci dosahuje úroveň sedimentovaných častíc 2,5 % až 2,75 % bez výrazných náznakov korelácie v závislosti od použitého množstva činidla Disperbyk – 111. V porovnaní s výskumami [30,79] sa jedná o vyššie hodnoty, avšak oba výskumy použili nižšie hmotnostné plnenie keramikou (Camargo [30] 35 hm. %; Sun [79] 8 hm. %), zatiaľ čo v tejto práci plnenie zodpovedá 70 hm. %. Tu môžu nastávať odchýlky v nameraných výsledkoch v porovnaní s výskumami a dôvod zvýšenej miery sedimentácie – pri nižších percentách keramického prášku nedochádza k tak výraznej interakcii častíc a prevláda proces flokulácie [77], zatiaľ čo pri vysokoplnených suspenziách prezentovaných v práci môže prevládať akumulácia. Sedimentačné testy pre Disperbyk – 103 neboli v dostupnej literatúre publikované.

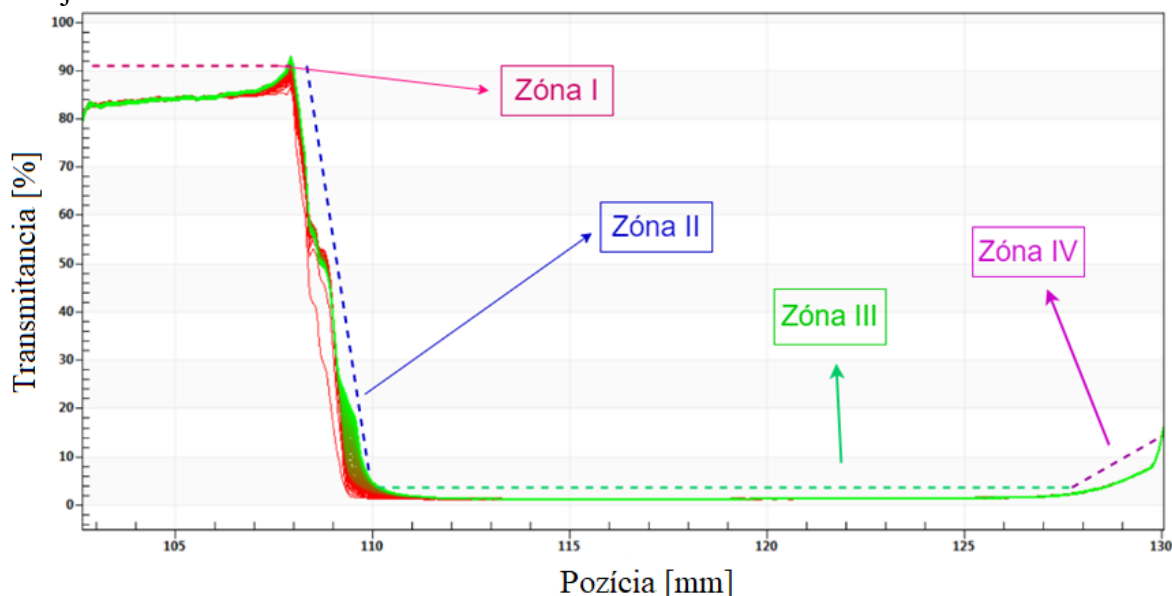
Komparáciou dosiahnutých výsledkov s výsledkami K. Liho a spol. [75] možno konštatovať, že Disperbyk – 103 aj Disperbyk – 111 sú účinnejšími dispergačnými činidlami než kyselina olejová a kyselina steárová, kde suspenzie s oboma činidlami po 250 hodinách vykazovali sedimentáciu na úrovni ~13,5 %; zatiaľ čo pri použití Disperbyku – 103 sa percento sedimentovaných častíc po 240 hodinách pohybovalo na úrovni 4,0 – 4,75% a pri Disperbyku – 111 bola sedimentácia ešte menej výrazná. Stabilita Disperbyku – 103 je pravdepodobne spôsobená prítomnosťou fosfátovej skupiny (dokázanými FTIR analýzou v sekcii 4.3), ktorá sa môže viazať s časticami oxidu zirkoničitého [75,79], zatiaľ čo druhý koniec polymérneho reťazca má afinitu k nevodnému prostrediu.

4.2.2 Stabilita suspenzií

V rámci merania stability na prístroji Lumisizer boli pre zistenie stability posudzované tri základné parametre – vplyv rýchlosti odstredovania na priebeh sedimentácie a výslednú stabilitu, vplyv teploty a indexy nestability meraných suspenzií. Meranie bolo vykonané pre predikciu dlhodobého správania zirkónových suspenzií obsahujúcich činidlo Disperbyk a odhad stability pripravených keramických suspenzií, tak ako uvádzajú Buron a spol. [93]

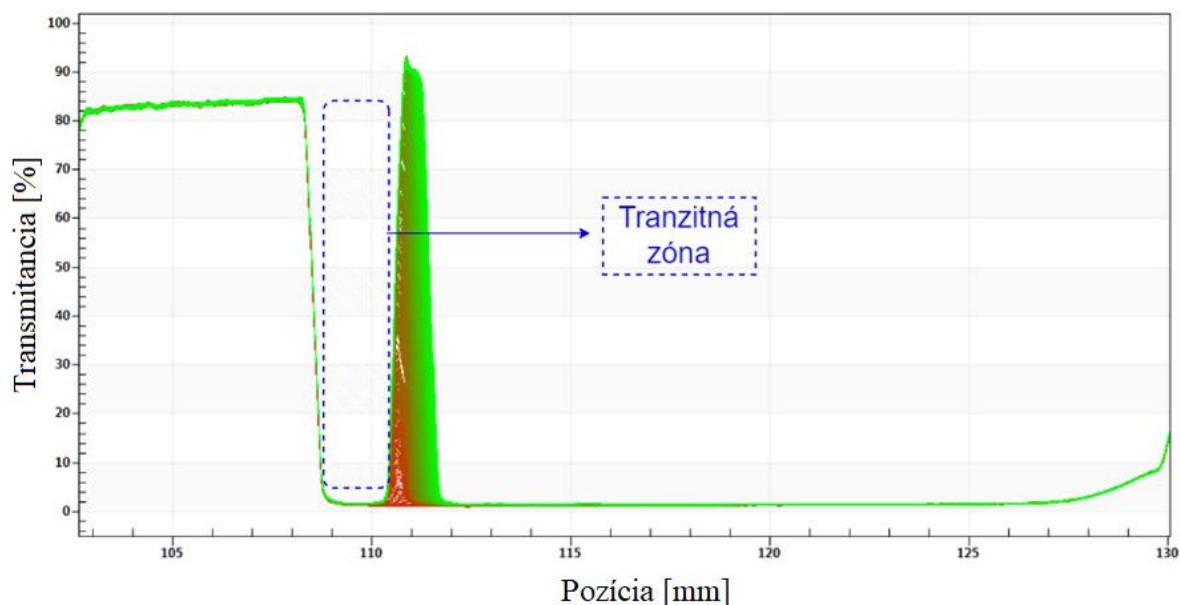
a Florence a spol. [94]. Rovnako bola analýza vykonaná pre zistenie možného použitia ako komplementárna analýza k tradičným reologickým meraniam suspenzií.

Rýchlosť odstred'ovania bola zvolená na hodnotu $2000 \text{ ot} \cdot \text{min}^{-1}$ a $3000 \text{ ot} \cdot \text{min}^{-1}$. Na obr. č. 23 bola ako reprezentatívna ukážka typického priebehu merania stability zvolená suspenzia A103(10). Na obr. č. 23 je možné vidieť graf závislosti transmitancie na pozícií kyvety. Je možné pozorovať viacero častí: I. zóna reflektuje optické prostredie, ktoré predstavuje vzduch; II. zóna predstavuje zónu usadzovania, z ktorej je možné dopočítať kinetiku sedimentácie [91,93]; III. zóna reprezentuje sediment a IV. zóna reprezentuje dno kyvety. Na obr. č. 24 je možné vidieť aj V. zónu, ktorá predstavuje olejovú fázu nad sedimentom, v tomto konkrétnom prípade ide o odstredenú zmes živice a činidla Disperbyk od zirkónových častíc. Pre všetky skúmané suspenzie s oboma typmi Disperbyku rýchlosť $2000 \text{ ot} \cdot \text{min}^{-1}$ nebola dostatočná na to, aby sa v priebehu času oddelilo dispergačné prostredie od častíc, zatiaľ čo pri rýchlosti odstred'ovania $3000 \text{ ot} \cdot \text{min}^{-1}$ suspenzia vykazovala oddelenie fáz. Tvar sedimentačných kriviek odpovedá výskumu keramických suspenzií autorky Burgos – Montesovej [91] na prístroji Turbiscan.



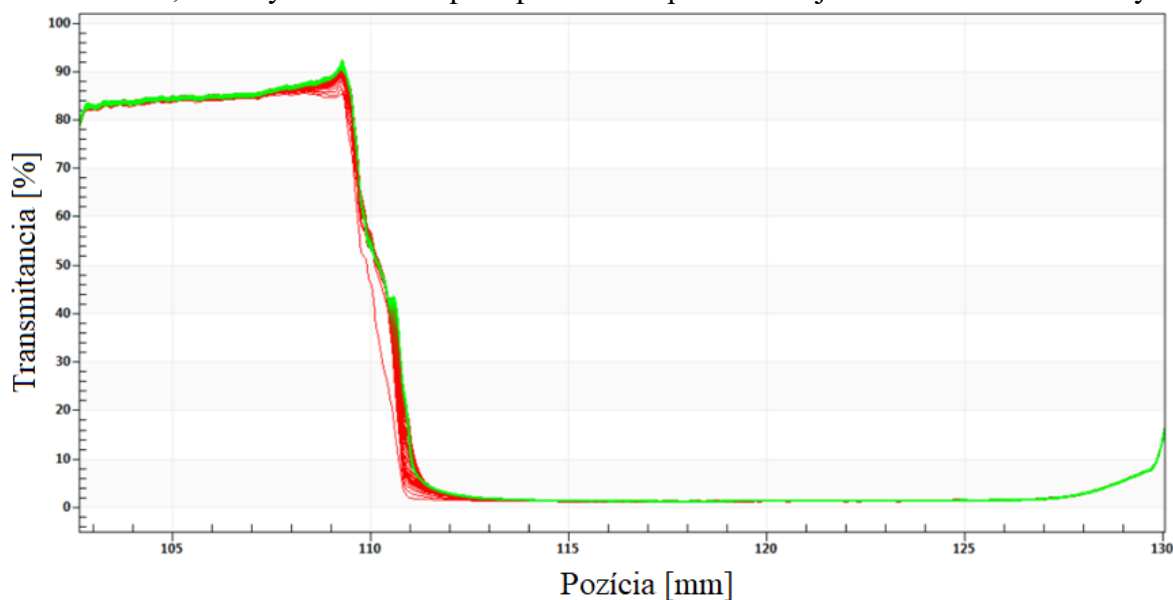
Obr. č. 23: Graf závislosti transmitancie na pozícií kyvety pre vzorku A103(10) ukazujúci 4 vzniknuté zóny pri $2000 \text{ ot} \cdot \text{min}^{-1}$ (teplota 20 °C)

Pri vzorkách s Disperbykom – 103 s koncentráciou 11 a 12 hm. % nastala situácia ilustrovaná na obrázku č. 24. Olejovitá fáza bola posunutá o x mm od zóny sedimentácie (II. zóna). Prezentovaný fakt je možné odôvodniť odlúčením Disperbyku – 103 od akrylátovej živice. Je možné formulovať predpoklad, že pri 11 a 12 hm. % Disperbyku – 103 sa nachádza v suspenzií taký nenasorbovaný nadbytok činidla, že bol odstredivou silou oddelený od akrylátovej živice. Prezentované fakty boli potvrdené reologickými meraniami v kapitole 4.4.



Obr. č. 24: Graf závislosti transmitancie na pozícií kyvety pre vzorku A103(11) s vyznačenou tranzitnou zónou pri 3000 ot.·min⁻¹ (teplota 20 °C)

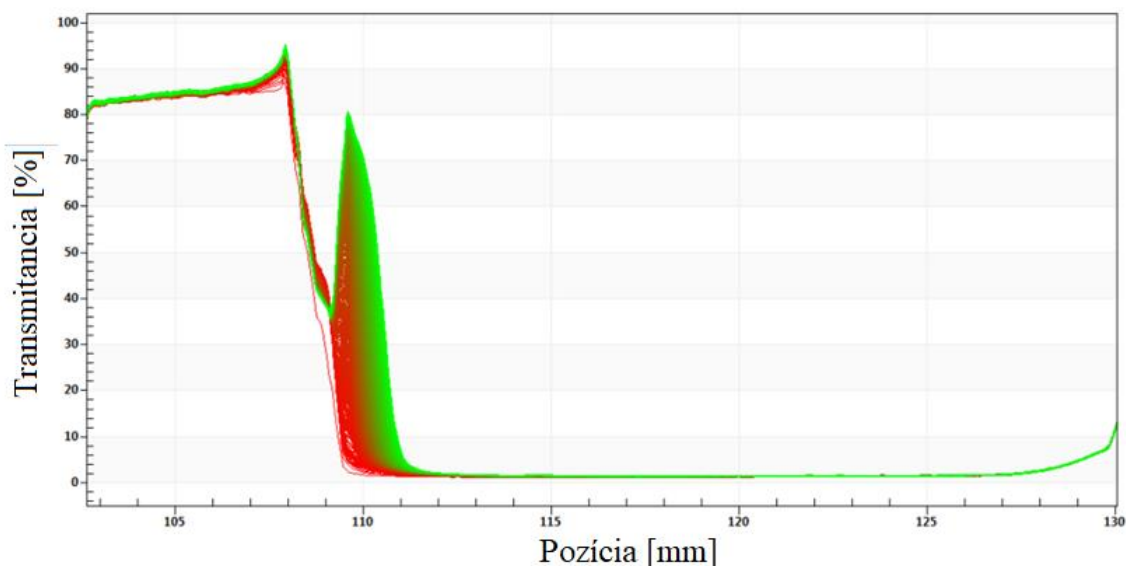
Zvýšením teploty z laboratórnej teploty 20 °C na maximálnu pracovnú teplotu stereolitografickej tlačiarne Průša STL1 35 °C bolo zistené, že všetky merané suspenzie s oboma typmi činidla sú pri zvýšenej teplote stabilnejšie a tvar krivky sa typovo zhoduje s obrázkom č. 23. Okrem grafického znázornenia na obr. č. 25, kde je možné vidieť, že pri reprezentatívne vybranej suspenzii A103(10) nedošlo pri zvýšenej teplote k výraznému oddeleniu fází; bola vyššia stabilita pri teplote 35 °C potvrdená aj tzv. indexami nestability.



Obr. č. 25: Graf závislosti transmitancie na pozícií kyvety pre vzorku A103(10) pri 3000 ot.·min⁻¹ (teplota 35 °C)

Pri vzorkách A111(11) a A111(12) separácia pri 20 °C nastala (tak, ako ukazuje obr. č. 26) bez tvorby výraznej tranzitnej zóny. Je možné predpokladať, že vytvorenie menej výraznej tranzitnej zóny je spôsobené vyššou hustotou činidla Disperbyk – 111 a preto došlo k menej

výraznej separácií vplyvom odstredivej sily. Okrem toho vzorky s Disperbykom – 111 vykazujú rovnaké črty priebehu analýzy stability ako vzorky s Disperbykom – 103; tj. pri rýchlosti $2000 \text{ ot} \cdot \text{min}^{-1}$ vykazujú typovo priebeh krivky uvedený na obr. č. 23 aj so všetkými príslušnými zónami a pri zvýšenej teplote $35 \text{ }^\circ\text{C}$ sa správajú tak, ako je uvedené na obr. č. 25. Po vykonaní analýz je možné tvrdiť, že vzorky pri zvýšenej teplote vykazujú rovnaký priebeh ako vzorky pri nižších odstredivých rýchlostiach. Maximálna kinetická stabilita 3D tlačných vzoriek tak môže byť dosiahnutá čo najväčším znížením odstredivej rýchlosti (čo stereolitografické tlačiarne spĺňajú) a zvýšením teploty pri procese formovania telies.



Obr. č. 26: Graf závislosti transmittancie na pozíciu kvety pre vzorku A111(11) pri $3000 \text{ ot} \cdot \text{min}^{-1}$ (teplota $20 \text{ }^\circ\text{C}$)

Čím vyššia je hodnota indexu nestability, tým menšiu stabilitu vykazuje meraná zmes. Pre suspenzie obsahujúce Disperbyk – 103 pri rýchlosti odstreďovania $3000 \text{ ot} \cdot \text{min}^{-1}$ index nestability pri teplote $20 \text{ }^\circ\text{C}$ v meranom koncentračnom rozsahu 8 – 12 hm. % činidla nadobúdal interval (0,029 ; 0,061), zatiaľ čo pri teplote $35 \text{ }^\circ\text{C}$ dosahoval hodnoty (0,010 ; 0,027). Zvýšenie stability pri zvýšení teploty nastalo aj pri činidle Disperbyk – 111, kde index nestability pri teplote $20 \text{ }^\circ\text{C}$ v meranom koncentračnom rozsahu 8 – 12 hm. % činidla dosahoval hodnoty intervalu (0,028 ; 0,044), pri $35 \text{ }^\circ\text{C}$ sa zvýšenie stability prejavilo znížením indexov nestability na hodnoty (0,016 ; 0,035). Mierne nižšie indexy nestability suspenzií s Disperbykom – 111 možno odôvodniť vyššou viskozitou dispergačného prostredia (viď. sekcia 4.4), a teda nutnosťou vyššej sily na to, aby častice prekonal odpor prostredia. Výsledky indexov stability kvalitatívne potvrdzujú vykonaný sedimentačný test, uvedený v kapitole 4.2.1. Činidlo Disperbyk – 111 vykazovalo nižšiu mieru sedimentácie a zároveň mu boli pri oboch teplotách namerané nižšie indexy nestability než činidlu Disperbyk – 103, a to pri všetkých meraných koncentráciách činidla.

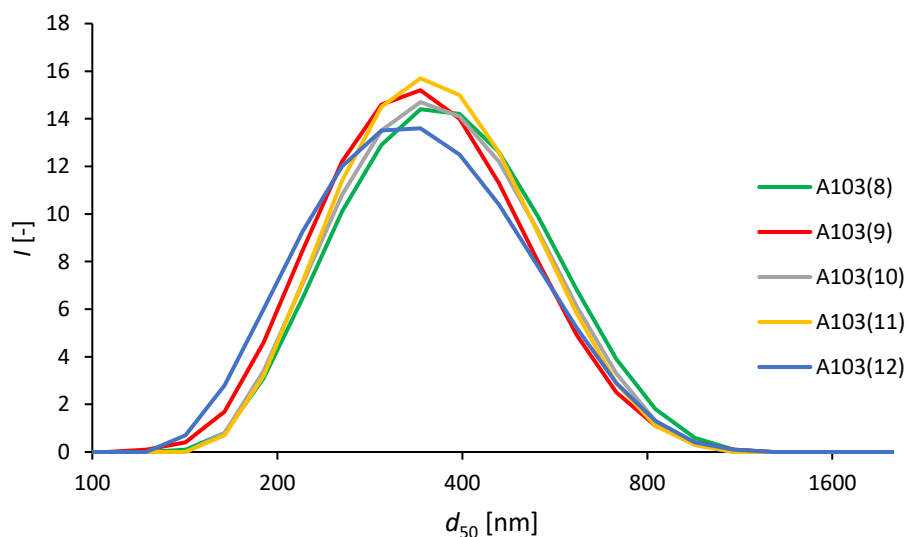
Indexy nestability nadobúdali nižšie hodnoty pre suspenzie merané pri rýchlosti odstreďovania $2000 \text{ ot} \cdot \text{min}^{-1}$, pričom daný záver potvrdzujú aj grafy závislosti transmittancie na pozíciu v kvete, kde pri nízkych rýchlostiach nedošlo k oddeleniu dispergačného prostredia od častíc (viď. obr. č. 23).

Medzi indexami nestability a použitým hmotnostným percentom dispergačného činidla nebola potvrdená žiadna relevantná závislosť. Všeobecne je možné tvrdiť, že oba druhy činidla Disperbyk poskytujú v celom meranom rozsahu dostatočnú stabilitu keramickým suspenziám v priebehu celého testu. Výsledky sú v zhode s výskumom [124], ktorý uvádza, že malé častice vykazujú nízky index nestability.

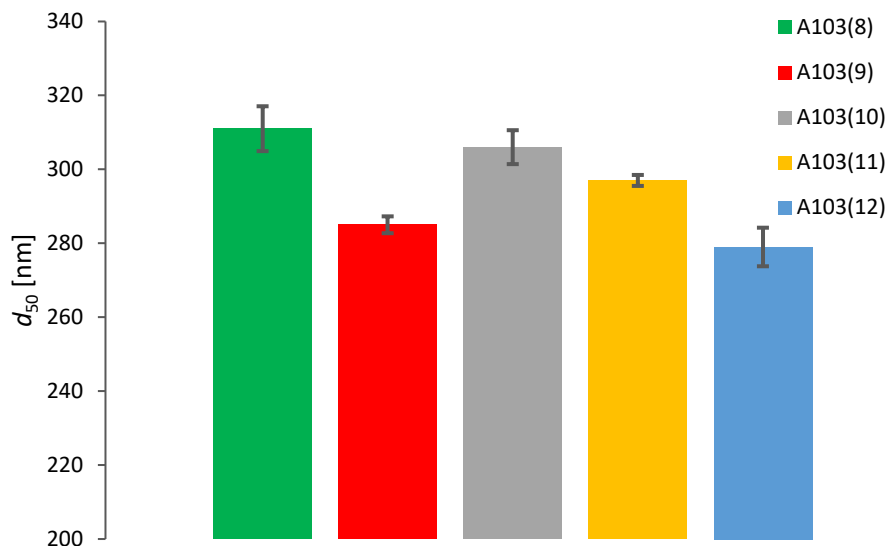
4.1.4 Meranie distribúcie veľkosti častíc a polydisperzity

Pre meranie distribúcie častíc bolo použité ako meracie médium vysoko čistý acetón (HPLC kvalita), filtrovaný cez 0,2 μm membránu. Výskumy [125,126] uvádzajú, že použitie rozpúšťadiel HPLC kvality (acetón, izopropylalkohol...) filtrovaných minimálne cez 0,45 μm membránu je vhodné pre preparačné a charakterizačné procesy nanočastíc. Takéto rozpúšťadlá majú minimálny alebo žiadny efekt na veľkosť častíc a polydisperzitu systému [125].

Na obrázku číslo 27 je možné vidieť graf závislosti intenzity rozptýleného svetla na veľkosti častíc a na obr. č. 28 stĺpcový diagram priemernej veľkosti častíc pre suspenzie obsahujúce Disperbyk – 103 v rôznych koncentráciách. Skúmaný prášok CY3Z – RS má podľa technického listu [122] strednú veľkosť častíc $d_{50} = 300$ nm. Priemerná veľkosť častíc d_{50} sa pre všetky skúmané suspenzie pohybuje v intervale (279;311) nm. Z nameraných údajov možno tvrdiť, že činidlo Disperbyk – 103 zabraňuje aglomerácii častíc v celom skúmanom koncentračnom rozsahu. Namerané indexy polydisperzity sa pohybovali v intervale (0,16;0,23). Za monodisperznú je možné podľa [127] pokladať sústavy, ktorých index polydisperzity nepresahuje úroveň 0,2. Vzorka A103(8) danú úroveň presiahla o 0,03 a mala by byť klasifikovaná ako polydisperzná. Zároveň uvedená suspenzia dosahuje najvyšší index d_{50} (311 nm).

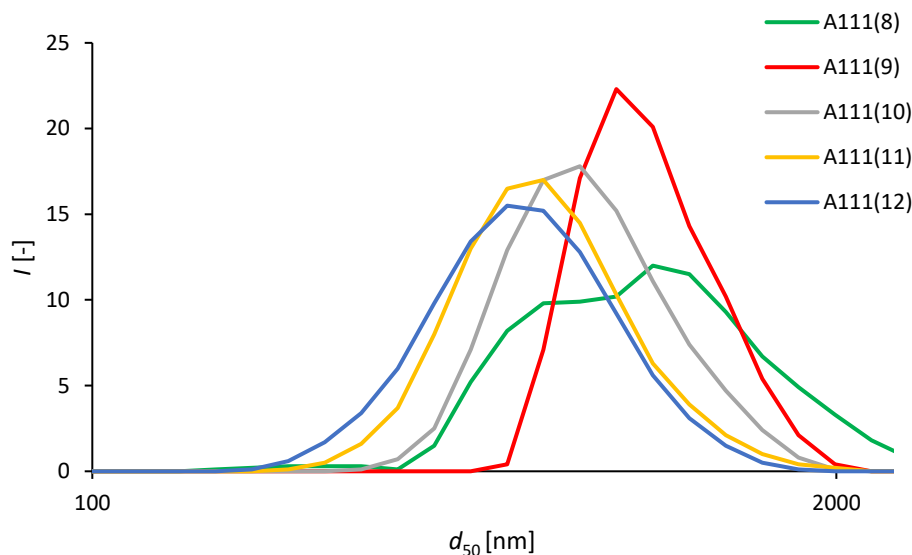


Obr. č. 27: Graf závislosti intenzity rozptýleného svetla na strednej veľkosti častíc obsahujúce Disperbyk – 103

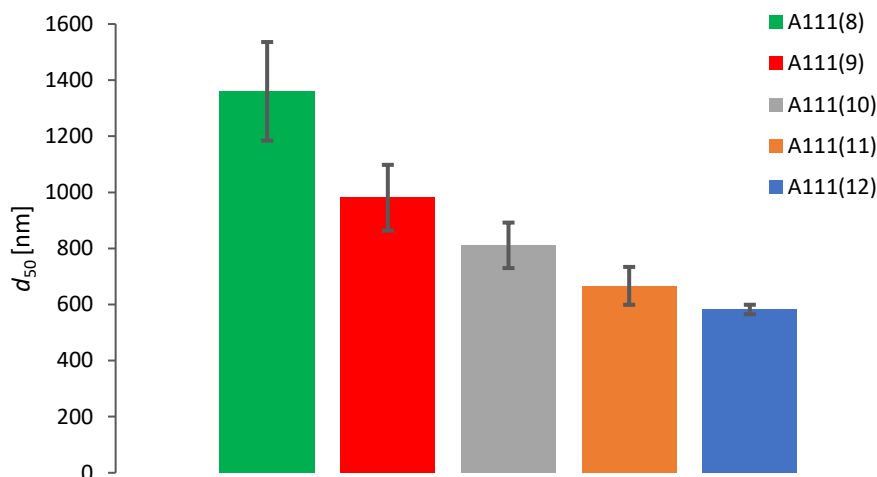


Obr. č. 28: Stĺpcový diagram strednej veľkosti častíc pre vzorky s Disperbykom – 103

Na obrázku číslo 29 je možné vidieť graf závislosti intenzity na veľkosti častíc a na obr. č. 30 stĺpcový diagram priemernej veľkosti častíc pre suspenzie obsahujúce Disperbyk – 111 v rôznych koncentráciách. Polydisperzita všetkých vzoriek presahuje úroveň 0,2; a teda všetky suspenzie s Disperbykom – 111 možno označiť za polydisperzné [127], pričom polydisperzita vzoriek sa pohybuje v intervale (0,21;0,48). Najnižší index polydisperzity vykazovala vzorka A111(10), a síce 0,21.



Obr. č. 29: Graf závislosti intenzity rozptýleného svetla na strednej veľkosti častíc obsahujúce Disperbyk – 111



Obr. č. 30: Stĺpcový diagram strednej veľkosti častíc pre vzorky s Disperbykom – 103

Z nameraných údajov bolo vyhodnotené, že stredná veľkosť častíc d_{50} so stúpajúcim obsahom činidla Disperbyk – 111 klesá s mocninou podľa rovnice:

$$y = 96\,877 \cdot x^{-2,071}; \quad (22)$$

pričom druhá mocnina Pearsonovho korelačného koeficientu $R^2 = 98,8\%$.

Do vytvorenej závislosti bola dosadená za x koncentrácia Disperbyku – 111 pri 13 hm. % vzhľadom na hmotnosť prášku:

$$y = 96\,877 \cdot 13^{-2,071} = 477,8 \quad (23)$$

Pre overenie danej závislosti bola vytvorená suspenzia A111(13) a podľa matematického predpokladu stredná hodnota častíc d_{50} by mala dosahovať úroveň 477,8 nm. Nameraná hodnota vytvorená aritmetickým priemerom 4 hodnôt, z ktorej každá pozostávala z 12 meraní (dokopy 48 meraní) pre suspenziu A111(13) činila $(502,3 \pm 71,4)$ nm a odchýlka od dopočítanej hodnoty z rovnice (21) mala hodnotu 4,9 %. Po vložení hodnoty do závislosti sa zmenil tvar rovnice na formu:

$$y = 74\,372 \cdot x^{-1,952}; \quad (24)$$

pričom hodnota druhej mocniny Pearsonovho korelačného koeficientu činila $R^2 = 98,4\%$.

Pri vylúčení ľubovoľného zo 6 meraných bodov bola dosiahnutá závislosť:

$$y = k \cdot x^{-z}; \quad (25)$$

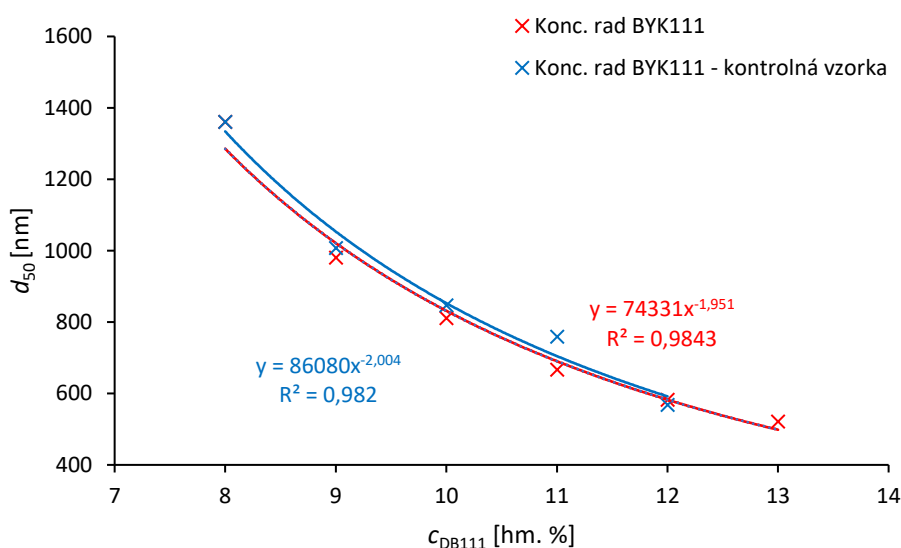
kde hodnota z sa pohybovala v intervale (1,74 ; 2,07). Hodnota $z = 1,74$ bola dosiahnutá pri vylúčení bodu reprezentujúceho 8 hm. % Disperbyku – 111. Pri ostatných rovniciach platilo, že $z = (2 \pm 0,06)$. Pri vylúčení bodu reprezentujúceho 9 hm. % Disperbyku – 111 bola dosiahnutá závislosť v tvare:

$$y = 84\,116 \cdot x^{-2}; \quad (26)$$

čiže nastal stav, kedy exponent $z = 2$.

Hodnoty R^2 sa pre všetkých 6 rovníc pri vylúčení vždy jedného meraného bodu pohybovali v intervale (98,4 ; 99,6) %. Na základe prezentovaných rovníc je možné približne predikovať správanie strednej hodnoty častíc pri použití rôznych koncentrácií činidla Disperbyk – 111 v aplikačnom okne 8 – 12 hm. % vzhľadom na hmotnosť prášku. Hoci sa smernica k pri rôznych variáciách eliminácie bodov z rovníc mení, je možné predpokladať, že ak vygenerovaná rovnica zložená z počtu bodov dostatočných k tvorbe regresie obsahuje koeficient $z \approx 2$; meranie je možné považovať za relevantné.

V rámci reprodukovateľnosti merania bolo vytvorených nových 5 suspenzií (kontrolná vzorka; na obr. č. 31 reprezentované modrou farbou) s hmotnostným obsahom 8, 9, 10, 11 a 12 hm. % dispergačného činidla, pripravených totožným postupom než predošlých 6 suspenzií opísaných v tejto kapitole. Do grafu bola vnesená závislosť strednej veľkosti častíc na koncentracii Disperbyku – 111 a bola vygenerovaná mocninová závislosť, ktorá mala všeobecný tvar uvedený v rovnici (23) a hodnota $R^2 = 98,2\%$. Koeficient $z = 2,004$; a teda bola nezávisle potvrdená premisa o hodnote koeficientu z v zirkónových suspenziách obsahujúcich činidlo Disperbyk – 111. Závislosť bola potvrdená v meranom koncentračnom rozsahu, minimum a maximum platnosti danej premisy nebolo overované.



Obr. č. 31: Graf závislosti strednej veľkosti častíc na koncentracii činidla Disperbyk – 111

Napriek tomu, že vzorka A111(8) dosiahla kvôli vyššiemu stupňu aglomerácie priemernú veľkosť častíc takmer $1,4 \mu\text{m}$; nebola nepriaznivo ovplyvnená stabilita suspenzie (viď. časti 4.2.1 a 4.2.2). Výsledok je však možné odôvodniť výskumom Wanga a spol. [124] a Slowika a spol. [123], ktorý vykonával meranie indexov nestability pre rôzne veľkosti častíc. Častice s $d_{50} = 6,0 \mu\text{m}$, ktoré boli vo výskume [124] označené ako „malé“, dosahovali index nestability vždy menší než 0,1; a teda meranú sústavu bolo možné označiť za stabilnú v čase.

Vzorky obsahujúce Disperbyk – 103 a Disperbyk – 111 sa v rámci aglomerácie správajú odlišne a do budúcnosti existuje výskumný potenciál pre nájdenie korelácie medzi použitým druhom činidla a vplyvom jeho koncentrácie na šírku distribúcie častíc.

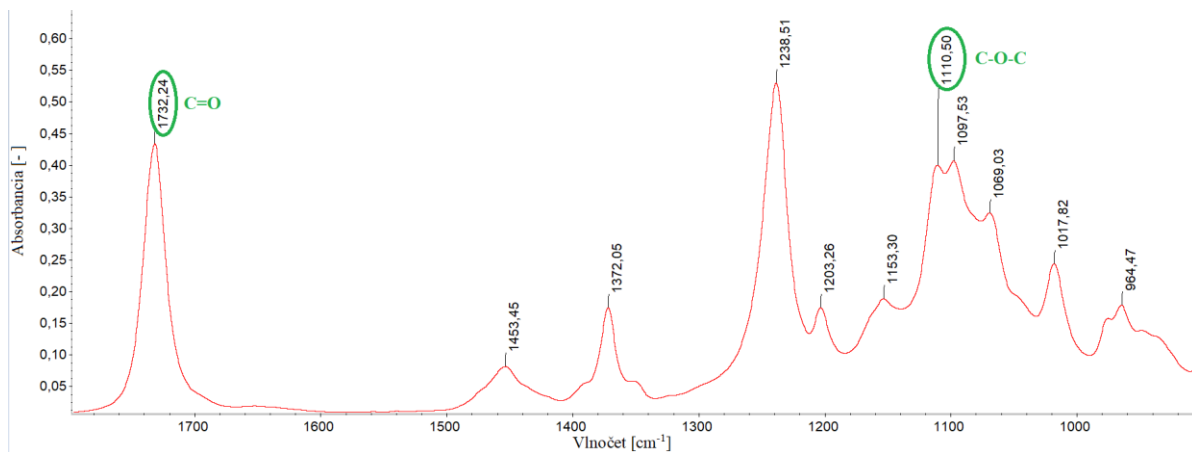
Komparáciou oboch vzoriek možno tvrdiť, že činidlo Disperbyk – 103 zabraňuje aglomerácií častíc úspešnejšie než činidlo Disperbyk – 111, a to pri všetkých skúmaných koncentráciách. Pri Disperbyku – 103 sa všetkých 5 suspenzií pohybovalo v podobnej distribučnej šírke s maximálnou odchýlkou 6,3 %. Disperbyk – 111 vykazoval širokú distribúciu častíc bez náznakov korelácie medzi hmotnostným podielom disperzantu a šírkou distribúcie; avšak bola nájdená korelácia medzi hmotnostným podielom disperzantu a strednou veľkosťou častíc d_{50} . Distribučné charakterizácie činidla Disperbyk v dostupnej odbornej literatúre neboli nájdené, preto nie je možné diskutovať vplyv hmotnostného podielu Disperbyku na distribúciu častíc. Z pohľadu vhodnosti aplikácie keramické výrobky zo ZrO_2 je možné tvrdiť, že suspenzie obsahujúce Disperbyk – 103 sú vhodnejšie (z pohľadu analýzy veľkosti častíc) pre 3D formovanie objektu vzhľadom na nižšiu strednú hodnotu častíc d_{50} a užšiu distribučnú krivku. Takto vysokoteplotne spracované objekty majú nižšiu porozitu (a tým pádom lepšie mechanické vlastnosti) [128]. Predložené tvrdenia podporuje výskum Takeohu a spol. [129], ktorý uvádza, že rozptyl pevnosti keramických častíc sa znižoval so zvyšovaním efektívneho objemu častíc a rovnako sa zvyšovala pravdepodobnosť existencie veľkých pórov. Rovnako Barick a spol. [130] uvádzajú, že so zvyšujúcou sa veľkosťou častíc klesá pevnosť v ohybe a lomová húževnatosť keramických telies. Výskum Bjørka a spol. [131] poukazuje na vplyv šírky distribúcie na slinovanie a hustotu keramických telies. Telesá s užšou distribúciou častíc mali vyššiu hustotu, menší výskyt porozity.

Všetky uvedené výskumy podporujú predpoklad, že Disperbyk – 103 je vďaka užšej distribúcií častíc a nízkym stupňom aglomerácie častíc vhodnejším kandidátom na tvorbu keramických objektov s lepšimi mechanickými vlastnosťami, než Disperbyk – 111.

4.3 FTIR analýza suspenzií

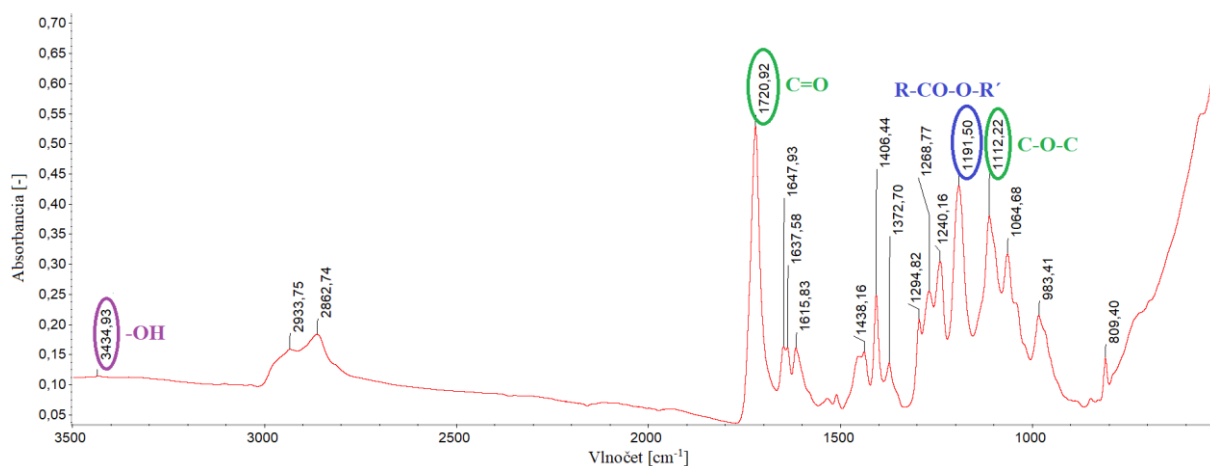
Pre overenie interakcie oboch typov použitého činidla Disperbyk s časticami oxidu zirkoničitého stabilizovaného trojmolárnym yttriom bola vykonaná infračervená spektroskopia s Fourierovou transformáciou.

V rámci merania infračervenej spektrometrie s Fourierovou transformáciou (FTIR) bolo vyhotovené spektrum dispergačného činidla Disperbyk – 103. Na obr. č. 32 je zobrazený graf závislosti absorbancie na vlnočete s dvoma vyznačenými vlnočetmi: 1732 cm^{-1} , ktorý prislúcha karbonylovej väzbe C=O a 1111 cm^{-1} , ktorý náleží éterovej väzbe C–O–C. Oba píky Disperbyku – 103 boli namerané v súlade s výskumom [22] s odchýlkou do 0,1 %. Na úrovni vlnočetu 608 cm^{-1} bol nameraný pík, ktorý reprezentuje fosfátovú skupinu Disperbyku – 103 a podľa [75,79] spôsobuje stabilitu suspenzie naviazaním na zirkónové častice.



Obr. č. 32: FTIR spektrum Disperbyku – 103 s intervalom vlnočetu 1800 – 900 cm^{-1}

Pre reprezentáciu formácie chemických väzieb v suspenziách s Disperbykom – 103 bol vytvorený obrázok číslo 33, na ktorom je vyobrazené FTIR spektrum suspenzie A103(10). Zelenou farbou sú zvýraznené píky s vlnočetom 1721 cm^{-1} a 1112 cm^{-1} , ktoré potvrdzujú úspešnú adsorpciu Disperbyku – 103 na povrch častíc z oxidu zirkoničitého v súlade s výskumom [22]. Fialovou farbou bol vyznačený málo výrazný pík s vlnočetom 3435 cm^{-1} , ktorý poukazuje na prítomnosť hydrofilných skupín -OH na povrchu zirkónovej keramiky, rovnako ako uvádzajú výskumy [22,136]. Nízka intenzita píku poukazuje na adsorpciu Disperbyku – 103 na povrch prášku a nízky výskyt nepokrytých -OH skupín. Modrou farbou je vyznačený pík s vlnočetom 1192 cm^{-1} , ktorý podľa vlnočetových tabuliek pre FTIR analýzu [132] môže prislúchať skupine R-CO-O-R' , ktorá sa nachádza v použitej akrylátovej živici. Pík siahajúci od vlnočetu 900 cm^{-1} až do konca spektra patrí časticiam ZrO_2 .

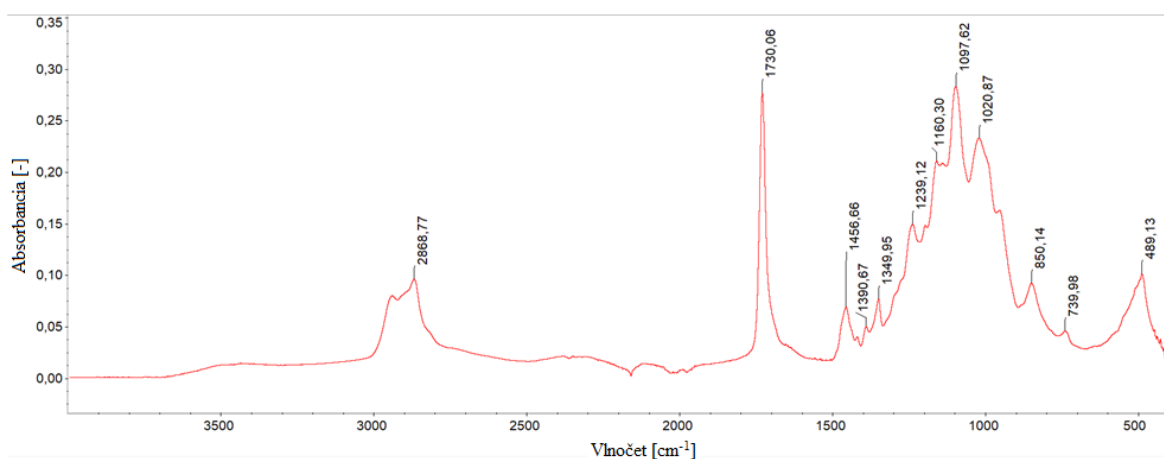


Obr. č. 33: FTIR spektrum suspenzie A103(10)

K. Li a spol. [75] vo svojom výskume uvádzajú, že ZrO_2 častice je možné reakciou s Disperbykom - 103 sformovať do väzby -Zr-O-CO- , pričom typické vibrácie sa vyskytujú pri vlnočete $1390\text{--}1400 \text{ cm}^{-1}$. Tieto tvrdenia podporujú aj výskumy [133,134]. Na obr. č. 32 je možné vidieť výrazný pík na úrovni 1406 cm^{-1} , ktorý by mohol reprezentovať diskutovanú väzbu. Disperbyk – 103 je chemicky definovaný podľa technického listu [135] ako polyesterová soľ esteru kyseliny fosforečnej a obsahuje vo svojej štruktúre ester karboxylovej kyseliny, ktorý

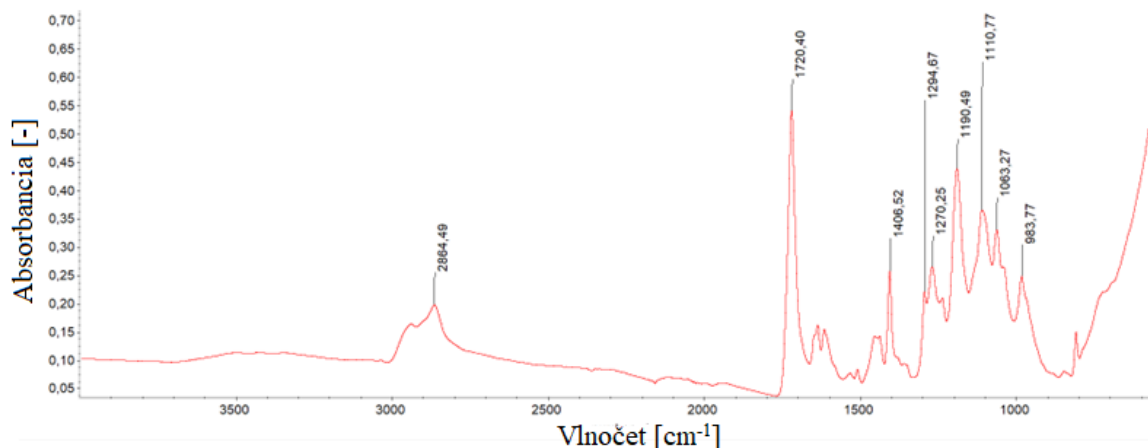
je nevyhnutný pre formáciu väzby kov (v tomto prípade Zr) – ester karboxylovej kyseliny. Formácia takejto väzby *ergo* potvrdzuje účinnosť absorpcie dispergačného činidla na povrch prášku. Ako opisuje K. Li [75] vo svojej práci, polymérny dispergátor je schopný vytvárať väzbu jedným polymérnym koncom so ZrO₂ časticami, zatiaľ čo rozpúšťací reťazec na druhom konci polyméru expandoval a vylúčil reťazce rozpúšťadla na povrch častice, čo má za následok stérickú prekážku. Vzniknutá stérická vrstva pôsobila ako ochranná vrstva, ktorá bránila ZrO₂ časticiam v zrážke, ktoré by spôsobili aglomeráciu a zvýšenú mieru usadzovania [75]. Na základe uvedeného opisu a komparáciou s vykonanými analýzami možno tvrdiť, že opísaný mechanizmus nastal aj pri suspenziách obsahujúce Disperbyk – 103. Aglomerácia bola vylúčená analýzou distribúcie častíc (viď časť 4.2.4; obr. č. 27 a obr. č. 28).

Na obrázku číslo 34 je možné vidieť FTIR spektrum činidla Disperbyk – 111. Na úrovni vlnočetu 1730 cm⁻¹ sa nachádza výrazný pík reprezentujúci karbonylovú C=O skupinu a na úrovni 1098 cm⁻¹ pík reprezentujúci skupinu C–O–C. Dané vlnočty sú v súlade s výskumom Camarga a spol. [30] a boli overené pomocou vlnočetových tabuliek [132]. Činidlo Disperbyk – 111 má teda rovnaké charakteristické skupiny ako Disperbyk – 103 dôležité pre adsorpciu na povrch prášku [22,30,76].



Obr. č. 34: FTIR spektrum činidla Disperbyk – 111

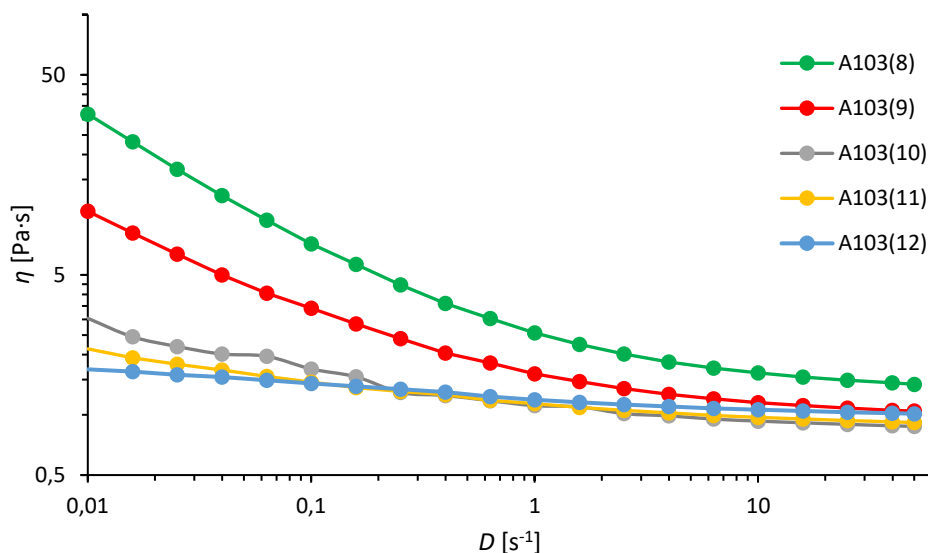
Na obrázku č. 35 je vyobrazené FTIR spektrum suspenzie A111(10). Píky reprezentujúce vlnočty 1720 cm⁻¹ a 1110 cm⁻¹ opäť patria skupine C=O; resp. C–O–C. Podľa Camarga a spol. [30] ide o indikáciu absorpcie disperzantu na povrch častíc, ktorý vytvára povrchovú vrstvu a chráni proti gravitačnému usadzovaniu častíc. Rovnako ako u Camarga [30], aj v nameranej suspenzii nastal mierny posun vlnočtu meraných skupín (pre C=O skupinu ide o hodnotu 10 cm⁻¹; pre C–O–C skupinu posun vlnočtu činí 12 cm⁻¹). Hodnoty podľa vlnočetových tabuliek [132] stále spadajú do intervalu nameraných väzieb.



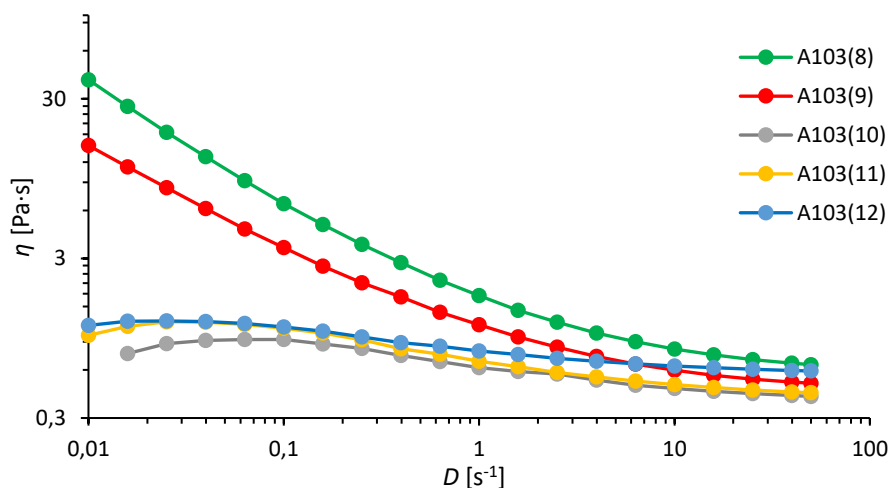
Obr. č. 35: FTIR spektrum suspenzie A111(10)

4.4 Reologické vlastnosti suspenzií

Na reometri Discovery HR – 2 od TA Instruments bola vykonaná séria meraní dynamickej viskozity pri meniacej sa šmykovej rýchlosti pri laboratórnej teplote (uvažovaných 20 °C) a pri maximálnej aplikačnej teplote stereolitografickej tlače (kvôli technickým parametrom prístroja), a síce 35 °C. Tvar kriviek zodpovedá tokovým krivkám neneutronovských kvapalín, konkrétne pseudoplastickým kvapalinám [137]. Hysteréziu systému je možné považovať za zanedbateľnú. Dané skutočnosti reprezentuje obr. č. 36 a 37. Všetky keramické suspenzie vykazovali fenomén šmykového zriedenia, rovnako ako suspenzie obsahujúce zirkoničitú keramiku z výskumov [14,22,114,138]. Pri všetkých suspenziách bol potvrdený obecný reologický predpoklad, že s rastúcou teplotou klesá dynamická viskozita suspenzie [106,110].

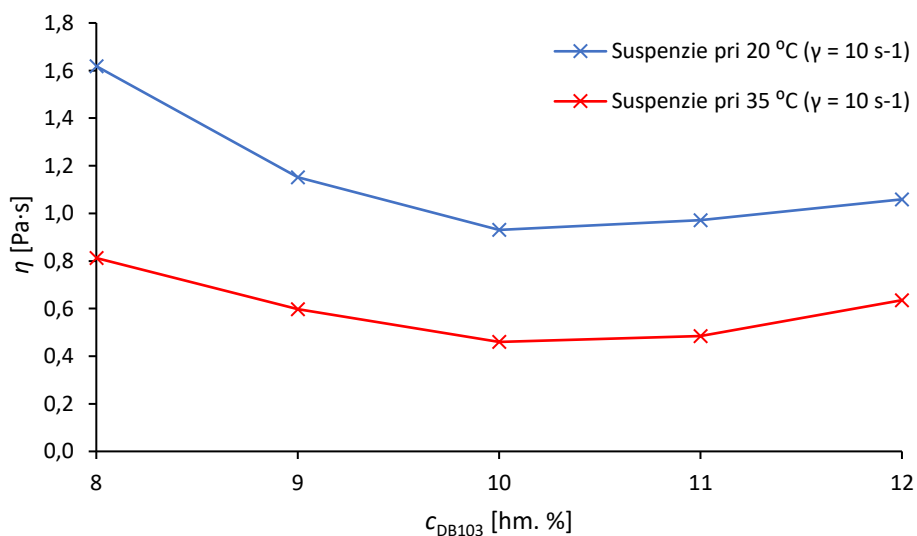


Obr. č. 36: Graf závislosti dynamickej viskozity na šmykovej rýchlosti pre suspenzie s Disperbykom – 103 pre teplotu 20 °C



Obr. č. 37: Graf závislosti dynamickej viskozity na šmykovej rýchlosti pre suspenzie s Disperbykom – 103 pre teplotu 35 °C

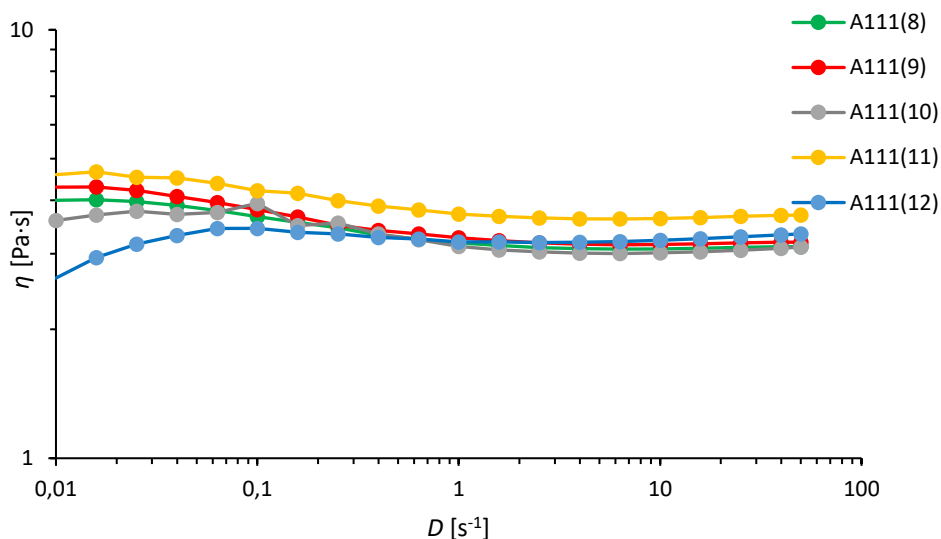
Obece je možné tvrdiť, že so stúpajúcim množstvom Disperbyku – 103 klesá dynamická viskozita suspenzie tak, ako ukazuje obr. č. 38 až do hodnoty 11 hm. %, odkiaľ hodnota viskozity pri danej šmykovej rýchlosti stúpa. Koncentrácie suspenzií A103(11) a A103(12) presiahli ideálnu dávku činidla a organické molekuly, ktoré neboli naviazané na povrch prášku vytvorili zapleteniny, ktoré zvyšujú viskozitu vzoriek. Tento fenomén je známy ako depletačná flokulácia [20,61]. Existuje teda priama korelácia medzi analýzou stability (kapitola 4.2.2) a reologickými meraniami – pri tokových krivkách sa nadmerné množstvo činidla prejavilo stúpajúcou hodnotou dynamickej viskozity kvôli tvorbe zapletení, pri analýze stability sa nadmerné množstvo činidla odzrkadlilo tvorbou tranzitnej zóny (oddelením činidla od živice). Výskumy [7,140,141] reportujú, že maximálna hodnota dynamickej viskozity pre šmykovú rýchlosť 10 s⁻¹ pre úspešnú stereolitografickú tlač činí 3 Pa·s. Všetky suspenzie pri oboch teplotách danú podmienku spĺňali. Optimálnou koncentráciou pre skúmanú sústavu je 10 hm. % činidla, ktoré pri lab. teplote 20 °C dosahuje viskozitu 0,91 Pa·s pri šmykovej rýchlosti 10 s⁻¹.



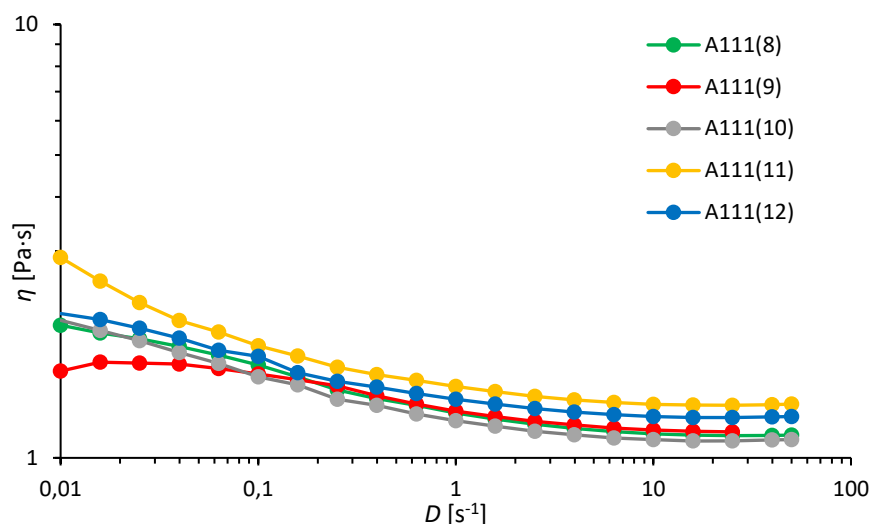
Obr. č. 38: Graf závislosti dynamickej viskozity na koncentrácií Disperbyku – 103 pri šmykovej rýchlosti 10 s⁻¹

X. Li a spol. [22] používal Disperbyk – 103 v koncentráciách od 2,5 hm. % do 4,0 hm. % (vzhľadom na hmotnosť prášku) pri zirkónových časticiach a dospel k záveru, že vysokoplnená suspenzia (42 obj. % ZrO_2) má vzhľadom k viskozite ideálnu koncentráciu Disperbyku – 103 3,5 hm. %. Suspenzia dosahovala dynamickú viskozitu 4,85 Pa·s pri šmykovej rýchlosti 30 s^{-1} . Takáto suspenzia však podľa výskumov [142,143] dosahuje hraničnú hodnotu akceptovateľnej viskozity stereolitografickej tlače. Pri optimálnej koncentracii činidla skúmaného v tejto práci pre viskozitu tlače (10 hm. %) činí dynamická viskozita 0,91 Pa·s, pri teplote 35 °C ide o hodnotu 0,42 Pa·s pri šmykovej rýchlosti 10 s^{-1} . V porovnaní s X. Li [22] boli pripravené suspenzie vhodnejšie pre úspešnú 3D tlač podľa konvenčne maximálne uznanej hodnoty dynamickej viskozity, avšak s menším objemovým plnením.

Na obrázkoch číslo 39 až 40 sú vyobrazené grafy závislosti dynamickej viskozity na šmykovej rýchlosti (v logaritmickom merítku) pre 5 skúmaných koncentrácií Disperbyku – 111. Všetky skúmané suspenzie vykazovali fenomén šmykového zriedenia, čiže podobne ako pri Disperbyku – 103 platí, že vysoko plnená keramická suspenzia (30 obj. %; resp. 70 hm. %) s polymérnou matricou nadobúda pseudoplastický charakter. Pre všetky suspenzie platilo, že dynamická viskozita pri zvýšenej teplote 35 °C bola nižšia než dynamická viskozita pri laboratórnej teplote 20 °C , čo súhlasí so všeobecnými predpokladmi [106,110].

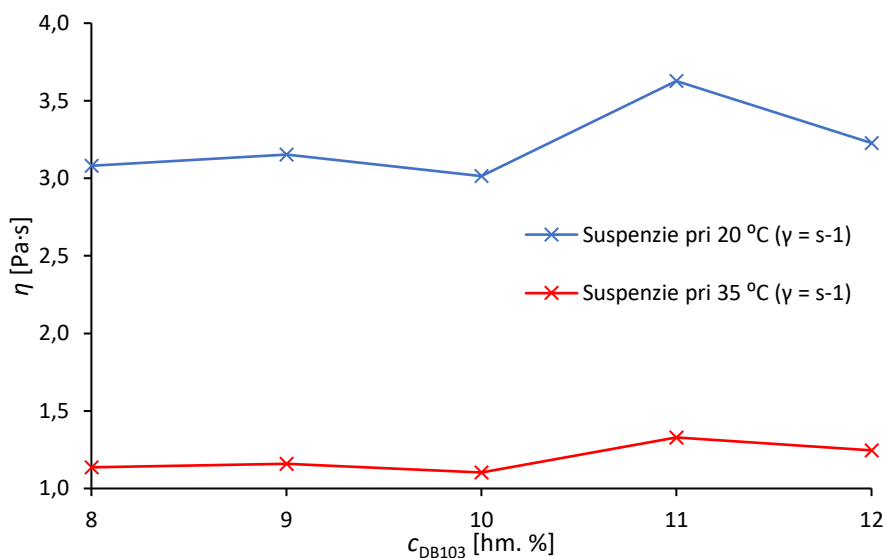


Obr. č. 39: Graf závislosti dynamickej viskozity na šmykovej rýchlosti pre suspenzie s Disperbykom – 111 pre teplotu 20 °C



Obr. č. 40: Graf závislosti dynamickej viskozity na šmykovej rýchlosti pre suspenzie s Disperbykom – 111 pre teplotu 35 °C

Pri posudzovaní dynamickej viskozity pri šmykovej rýchlosti 10 s⁻¹ pre suspenzie s činidlom Disperbyk – 111 možno tvrdiť, že všetky suspenzie sú pri laboratórnej teplote na hranici vhodnosti použitia pre stereolitografickú tlač, podľa dohodnutej konvekcie [140,141]. Pri zvýšenej teplote sa dynamická viskozita pohybovala pre všetky suspenzie v intervale hodnôt (1,10 ; 1,35) Pa·s. Najnižšiu hodnotu dynamickej viskozity pre obe teploty (podobne ako pri Disperbyku – 103), poskytovala pri šmykovej rýchlosti 10 s⁻¹ suspenzia s 10 hm. % činidla, konkrétne 3,01 Pa·s pre teplotu 20 °C a 1,10 Pa·s pre teplotu 35 °C. Opäť bol pozorovaný fenomén depletačnej flokulácie, konkrétne pre vzorky A111(11) a A111(12) bolo opäť pozorované zvýšenie dynamickej viskozity kvôli tvorbe zapletenín.



Obr. č. 41: Graf závislosti dynamickej viskozity na koncentrácií Disperbyku – 111 pri šmykovej rýchlosti 10 s⁻¹

Camargo a spol. [30] pri použití prášku 3Y – TZP s plnením 40 obj. % s použitím činidla Disperbyk – 111 dosiahol pri šmykovej rýchlosti 30 s^{-1} hodnotu dynamickej viskozity $2,3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$. V prezentovanej práci je činidlo Disperbyk – 111 vyhodnotené ako reologicky menej vhodné a na hrane efektívnej hodnoty viskozity pre SLA tlač. Avšak u Camarga [30] nenastal problém s viskozitným limitom pri vyššom plnení o 10 obj. % než v prezentovanej práci.

Na základe dostupnej literatúry a nameraných výsledkov bola vypracovaná tabuľka č. 6 obsahujúca hodnoty viskozity pri istom objemovom plnení za použitia rôznych druhov a koncentrácií dispergačných činidiel, vynímajúc činidlo Disperbyk, aby mohli byť porovnané účinnosti s použitými činidlami Disperbyk. Hodnoty viskozity boli v závislosti od autora merané pri teplotách 20 až 25 °C. Dané výsledky sú skomparované s nameranými výsledkami pri teplote 20 °C. Niektoré suspenzie neboli vhodné pre 3D tlač, napríklad suspenzia od Sokolova [114] s použitým Disperbykom – 969 s plnením iba 20 obj. % alebo suspenzia od Borlafa [1] s plnením 44 obj. %. Suspenzia A103(10) pripravená v tejto práci obsahovala pri plnení 30 obj. % druhú (po Zhangovi [119]) najnižšiu hodnotu viskozity pri prepočte na príslušnú šmykovú rýchlosť a s objemovým plnením o 10 percent vyšším než suspenzia od Sokolova s Disperbykom – 996 [114] dosahovala o 50 % nižšiu viskozitu. Disperbyk – 103 pri použití 10 hmotnostných percent s ohľadom na vysoké plnenie zirkoničitou keramikou javí byť dispergačným činidlom s najpriaznivejším vplyvom na reologické vlastnosti suspenzie.

Tabuľka č. 6: Porovnanie hodnôt dynamických viskozít výskumov zaoberajúcich sa 3D tlačou suspenzií s oxidom zirkoničitým pre rôzne činidlá a rôzne matrice

Autor	Prášok (obj. %)	Činidlo	Hm. % Činidla	Polymér	γ [s^{-1}]	η [$\text{Pa}\cdot\text{s}$]
Sokolov [114]	3Y-ZrO ₂ (20)	BYK 969	4	HDDA	10	1,8
Sokolov [114]	3Y-ZrO ₂ (20)	BYK 996	4	HDDA	10	6,0
Borlaf [1]	TZ-3YS-E (44)	benzoyl alkohol	?	HDDA	10	3,2
Li [144]	TZ-3YS-E (35)	Variquat CC42NS [®]	3	Akrylátová živica	10	2,0
Faes [145]	TZ-3YE (30)	?	?	Akrylátová živica	?	28,6
Zhang [136]	ZrO ₂ (40)	KOS110	1	HDDA + TMPTA	200	0,1
Chen [146]	3Y-ZrO ₂ (42)	Solspers	5	HDDA	30	3,0
Sokola [15]	3Y-ZrO ₂ (20)	kyselina olejová	0,1	Epoxidová živica	10	2,0
Táto práca	3Y-ZrO ₂ (30)	BYK 103	10	Akrylátová živica	10	0,9

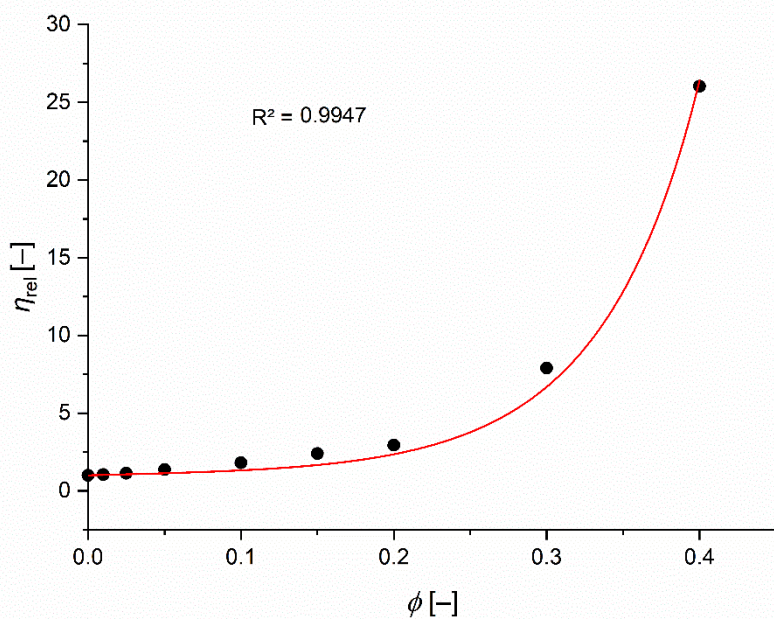
Mnohé odborné práce na poli keramických suspenzií pre 3D tlač [16,30,104,138] fitujú namerané dáta relatívnej viskozity a objemového plnenia dostupnými reologickými modelmi. Dané modely slúžia ako vhodný nástroj pre predikciu viskozitného správania a maximálneho možného plnenia meranej sústavy [16]. Medzi prvé patrí napríklad Einsteinov model [147] alebo model Krieger – Doughertyho [148]. Avšak Einsteinov model sa uplatňuje len pri veľmi zriedených suspenziách [149], čo nepredstavuje vhodnú alternatívu pre potreby vysokého plnenia keramikou. Hypotézy v Krieger – Doughertyho modely vyplývajú podľa [150] skôr z hypotéz než z merania, čo dokazuje aj fakt, že súčin dynamickej viskozity a maximálneho objemového plnenia v exponente Krieger – Doughertyho rovnice zostáva v každom prípade takmer konštantný. Následne bol publikovaný Chongov model [151], z ktorého vychádzal odvodený Liuho model [152] určený primárne pre keramické suspenzie, použiteľný však napríklad aj pre cementové pasty. Oba modely však vykazujú odchýlku pre plastickú zložku viskozity pseudoplastickej suspenzie [153].

V roku 2011 Horri a spol. [113] predstavili semiempirický model určený pre vysokoplnené keramické suspenzie, ktorý má tvar:

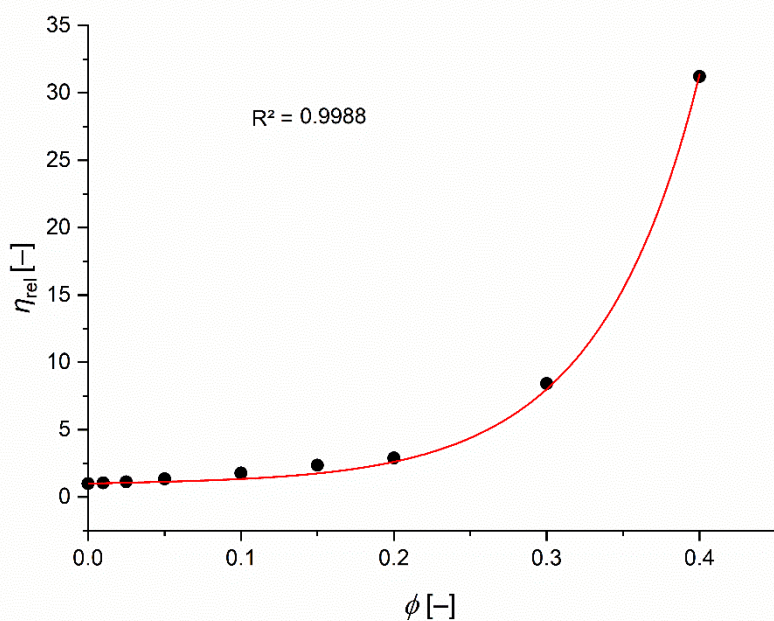
$$\eta_{rel.} = 1 + 2,5\varphi + K\varphi \left(\frac{\varphi}{\varphi_{max.} - \varphi} \right)^2 ; \quad (22)$$

kde $\eta_{rel.}$ = relatívna viskozita (vypočítaná ako podiel dynamickej viskozity pri danom plnení a dynamickej viskozity živice s nulovým plnením); φ = objemové plnenie; $\varphi_{max.}$ = maximálne objemové plnenie; K = fitovací koeficient.

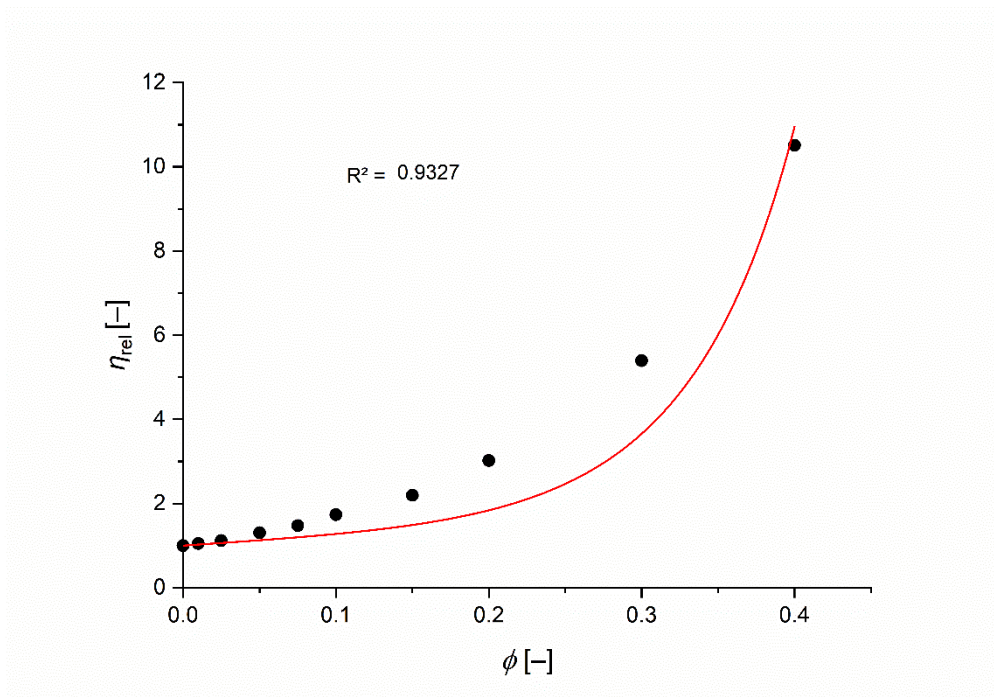
Daný model poskytuje pre obe merané sústavy v tejto práci pri oboch teplotách vysokú hodnotu Pearsonovho korelačného koeficientu a pomocou nafitovaných dát bolo pre sadu suspenzií obsahujúcich Disperbyk – 103 aj Disperbyk – 111 stanovené maximálne objemové plnenie na hodnotu 64,5 obj.% pre obe teploty. Disperbyk – 103 poskytoval vyššie hodnoty druhej mocniny korelačného koeficientu pravdepodobne vďaka nižšiemu indexu polydisperzity, ktorý poukazuje na kvalitnejšiu dispergáciu častíc v sústave. Vďaka vysokej korelácii dát za použitia Horriho modelu [113] je možné určiť, pri akej hodnote objemového plnenia bude hodnota dynamickej viskozity ešte zodpovedať vyššie diskutovaným parametrom 3D tlače. Pre Disperbyk – 103 dosahuje maximálne plnenie pre limitnú hodnotu pre stereolitografickú tlač (3 Pa·s pri šmykovej rýchlosti 10 s⁻¹ [7,140,141]) takmer 40 obj. % pri laboratórnej teplote. Grafy závislosti relatívnej viskozity na objemovom plnení je možné vidieť na obr. č. 42,43,44 a 45.



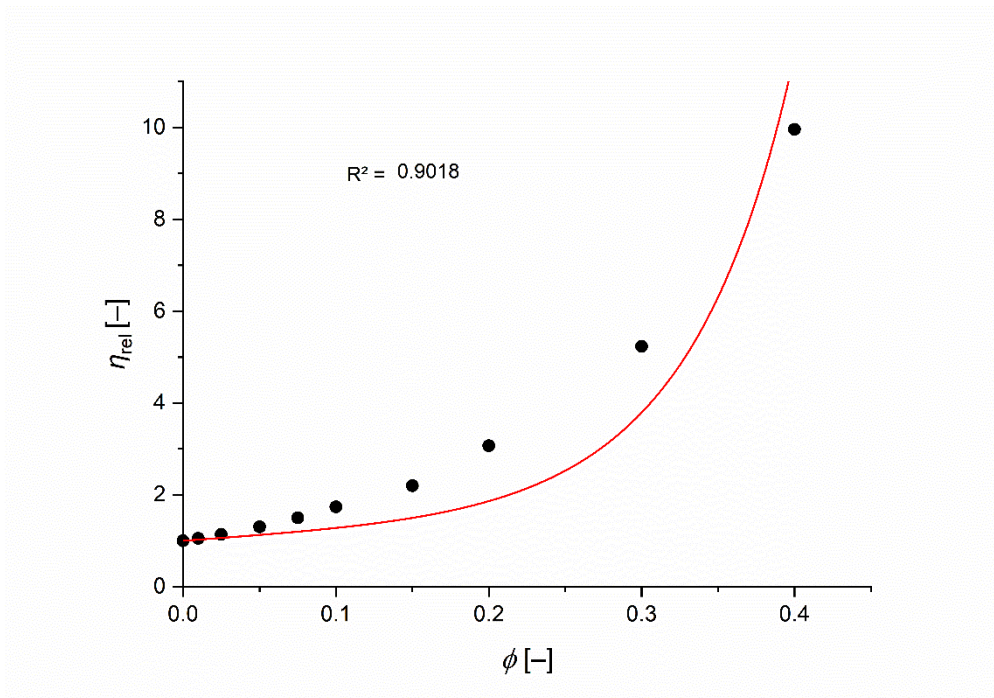
Obr. č. 42: Graf závislosti relatívnej viskozity na objemovom plnení za použitia Horriho modelu pre Disperbyk – 103 (teplota 20 °C)



Obr. č. 43: Graf závislosti relatívnej viskozity na objemovom plnení za použitia Horriho modelu pre Disperbyk – 103 (teplota 35 °C)



Obr. č. 44: Graf závislosti relatívnej viskozity na objemovom plnení za použitia Horriho modelu pre Disperbyk – 111 (teplota 20 °C)



Obr. č. 45: Graf závislosti relatívnej viskozity na objemovom plnení za použitia Horriho modelu pre Disperbyk – 111 (teplota 20 °C)

4.5 Mechanické vlastnosti sintrovaných telies

Pre stereolitografickú tlač vzoriek boli vybrané vzorky s najnižšou hodnotou dynamickej viskozity pre oba typy Disperbyku, a sice A103(10) a A111(10). Obe vzorky taktiež boli vysoko stabilné (vid' 4.2) a FTIR analýzou bolo dokázané, že obsahujú dostatočné množstvo činidla pre pokrytie všetkých častíc (vid' 4.3). Vzorka A111(10) dosahovala hraničnú hodnotu

dynamickej viskozity vhodnú pre stereolitografickú tlač (3,01 Pa·s pri šmykovej rýchlosti 10 s^{-1}). Zároveň bol potvrdený istý stupeň aglomerácie častíc a vyššia polydisperzita, na rozdiel od vzorky A103(10). Na základe uvedených analýz suspenzií bolo možné *ad hoc* predpokladať horšie mechanické vlastnosti a štruktúru vytlačených, plne slinutých telies vzorky A111(10). Po vysokoteplotnom spracovaní telies bolo možné opticky pozorovať zníženú vhodnosť vzorky A111(10) pre praktické použitie v súlade s predpokladom nastoleným v tomto odstavci.

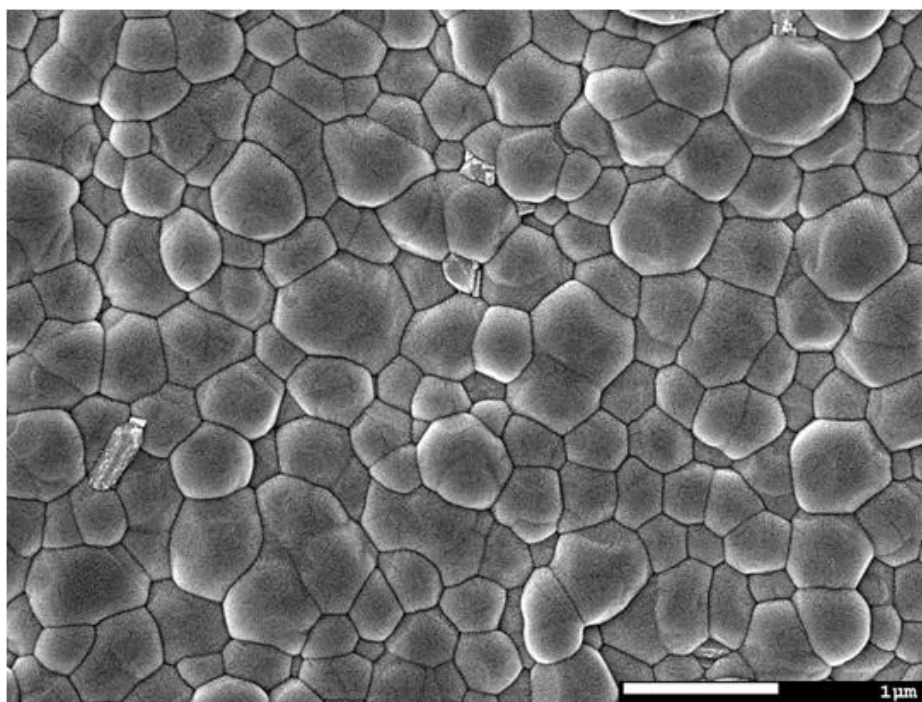
Meraním hustoty Archimedovou metódou podľa normy ISO 18754:2020 [120] bolo zistené, že relatívne hustota ($\rho_{rel.}$) spečených vzoriek A103(10) dosahuje priemernú hodnotu získanú sprimerovaním 10 vzoriek ($98,2 \pm 0,3$ %), zatiaľ čo pri vzorkách A111(10) priemer $\rho_{rel.} = (92,8 \pm 0,3)$ %. Štúdia Liana [39] uvádza experimentálne stanovenú hodnotu relatívnej hustoty pri SLA tlači zubných korúnok z oxidu zirkoničitého ($d_{50} = 200 \text{ nm}$) 99,3 %. Sarwar a spol. [154] pri stereolitografickej tlači s plnením oxidom zirkoničítym ($d_{50} = 200 \text{ nm}$) 45 obj. % relatívnu hustotu 99,0 %. Relatívnu hustotu 99,0 % dosiahli aj Saâdaoui a spol. [155] pri použití 42 obj. % prášku 3Y – TZP. Liu a spol. [156] pri objemovom plnení 37 % práškom 3Y – ZrO₂ ($d_{50} = 200 \text{ nm}$) dosiahli relatívnu hustotu na úrovni 98,6 %. *Nota bene*, posledný uvedený výskum [156] skombinoval metódu SLA s metódou tvarovania keramiky zvanou *gelcasting*.

V odbornej literatúre boli nájdené aj odborné články uvádzajúce nižšiu relatívnu hustotu pre vzorky formované 3D tlačou než činila experimentálne stanovená hodnota vzorky A103(10). Camargo a spol. [30] dosiahol za použitia činidla Disperbyk – 111 a plnenia zirkoničitou keramikou rel. hustotu 98,02 %. Hu a spol. [157] dosiahli pri 3D tlači telies z oxidu zirkoničitého ($d_{50} = 0,8 \text{ nm}$) pri objemovom plnení 52 % relatívnu hustotu na úrovni 97 %. Jun Jang a spol. [158] pri DLP tlači keramiky z prášku 3Y – TZP dosiahli pri použití 48 obj. % keramiky relatívnu hustotu 83,02 %; pri použití 56 % prášku rel. hustotu 91,65 %. Ebert a spol. [51] 3D metódou tlače zvanou *direct inkjet* namerali pre plnenie 27 obj. % práškom TZ – 3YS – E ($d_{50} = 80 \text{ nm}$) relatívnu hustotu 96,9 %.

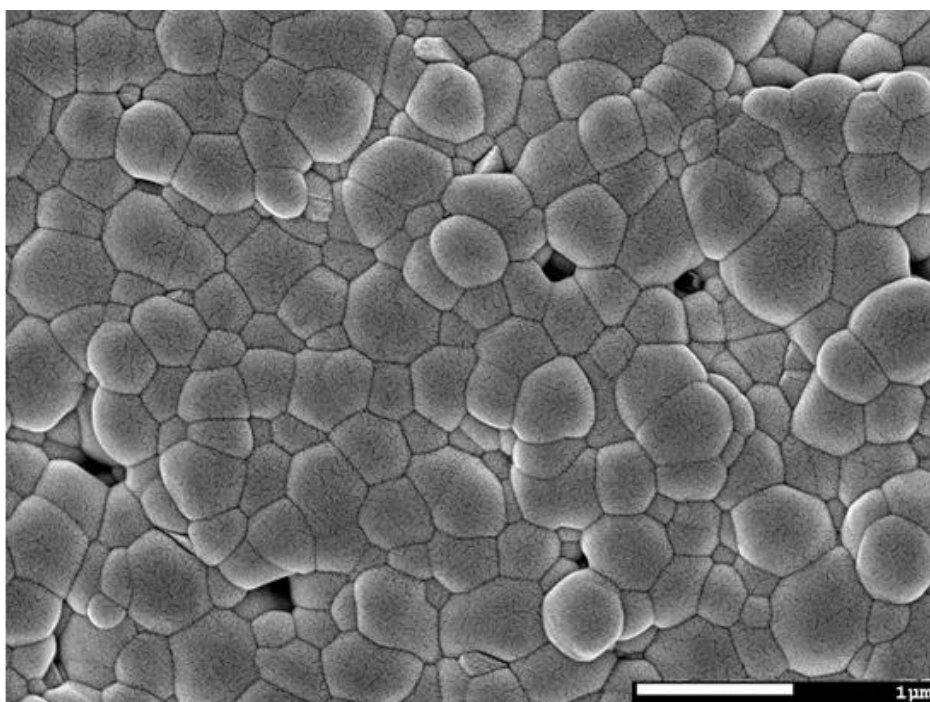
Komparáciou uvedených výskumov a nameraných výsledkov je možné tvrdiť, že relatívna hustota nie je primárne funkciou objemového plnenia keramiky pre formáciu telies zo suspenzie pri 3D tlači. Telesá vytlačené zo suspenzie s nižším objemovým plnením [51] môžu dosiahnuť vyššiu relatívnu hustotu než telesá vytlačené zo suspenzie s vyšším objemovým plnením [158] a *vice versa*. Experimentálne stanovená vzorka A103(10) dosahuje úroveň relatívnej hustoty blízku odborným publikáciám a je možné tvrdiť, že činidlo Disperbyk – 103 je v rámci relatívnej hustoty telies vhodným kandidátom pre 3D tlač, publikačnú činnosť a aplikovaný výskum orientovaný na praktické aplikácie tohto materiálu.

Digitálnym posuvným meradlom bolo určené percentuálne zmrštenie plne slinutých vzoriek. Pre vzorku A103(10) išlo o hodnotu ($24,7 \pm 0,3$ %) oproti počítačovo navrhnutému CAD modelu; pre vzorku A111(10) činilo zmrštenie ($26,9 \pm 0,5$ %). Výskum [158] uvádza zmrštenie vzoriek na úrovni 23,8 %; výskumy [51,156] reportujú hodnotu zmrštenia ≈ 20 %; Silva a spol. [159] uvádzajú zmrštenie až 30 %.

SEM analýzou na prístroji SM – 7600F (JEOL) boli zistené rozdiely v porozite oboch vytlačených systémov, ktoré je možné vidieť na obr. č. 46 a 47. Vzorka A111(10) obsahovala vyššie množstvo porozity, čo bolo možné predikovať s ohľadom na čiastočnú aglomeráciu častíc pri použití 10 hm.% Disperbyku – 111 a menej dokonalému usporiadaniu častíc v priebehu SLA tlače. Ak došlo v priebehu 3D tlače k nasvieteniu vrstvy (vrstiev) v zglomerovanom stave a nedokonalnej formácii prášku za studena, procesom sintrovania už väčšie nedokonalosti vo forme pórov nebolo možné dokonale odstrániť.



Obr. č. 46: SEM snímka sintrovanej vzorky A103(10)



Obr. č. 47: SEM snímka sintrovanej vzorky A111(10)

V programe ImageJ boli podľa normy zmerané veľkosti zŕn pre obe merané vzorky. Vzorka A103(10) dosahovala podľa normy [119] priemernú veľkosť zrna ($320,3 \pm 28,6$) nm. Vzorka A111(10) mala priemernú veľkosť zrna ($310,5 \pm 30,2$) nm. Je možné predpokladať, že použitý typ Disperbyku má minimálny alebo žiadny vplyv na veľkosť zŕn sintrovanej keramiky.

V rámci merania Vickersovej tvrdosti HV (z ang. *Hardness Vickers*) podľa normy EN ISO 14705 [121] boli jednak stanovované rozdiely medzi keramikou s rôznym typom Disperbyku, ale aj rozdiel v tvrdosti spodnej a vrchnej časti tlačeneho objektu. Výsledky je možné vidieť v tabuľke č. 7.

Tabuľka č. 7: Vickersove tvrdosti pre vzorky A103(10) a A111(10) na spodnej a vrchnej časti tlačeneho objektu

Vzorka	Vickersova tvrdosť
A103(10) – spodná časť	1315 ± 11 HV 1/10
A103(10) – vrchná časť	1299 ± 18 HV 1/10
A111(10) – spodná časť	951 ± 26 HV 1/10
A111(10) – vrchná časť	1037 ± 14 HV 1/10

Z tabuľky č. 7 je zrejмый rozdiel medzi výslednou Vickersovou tvrdosťou keramiky na bázy oxidu zirkoničitého v type použitého činidla pri spracovaní. Vzorka A103(10) dosahovala vyššie tvrdosti v oboch meraných prípadoch. Výsledok je v súlade s experimentálne stanovenými hodnotami predošlých mechanických analýz – vzorka A111(10) dosahovala nižšiu relatívnu hustotu ($92,8 \pm 0,3$) % než vzorka A103(10) a taktiež bol SEM analýzou potvrdený vyšší výskyt porozity pri vzorke A111(10), čo prirodzene viedlo k zníženiu výslednej tvrdosti v komparácií so vzorkou A103(10).

Porovnaním Vickersovej tvrdosti spodnej a vrchnej časti tlačeneho objektu pri vzorke A103(10) nemožno badať relevantný rozdiel, hodnoty tvrdosti sa pohybovali v medziach smerodatných odchýliek nameraných hodnôt a daný záver potvrdzuje vysokú mieru homogenity vzorky. Pri vzorke A111(10) však spodná časť tlačeneho objektu dosahuje preukázateľne nižšiu hodnotu Vickersovej tvrdosti, napriek tomu, že vrchná časť je preukázateľne náchylnejšia k lomu pri vysokoteplotnom spracovaní. Pre podrobnejšie objasnenie fenoménu by bolo vhodné vykonať podrobnejšie analýzy (ohybová pevnosť, štúdium typu lomu vzorky...). V rámci najpravdepodobnejších teoretických možností je možné diskutovať vplyv aglomerácie častíc a rozloženia porozity na spodnej a vrchnej časti vzorky alebo vplyv doby osvitú prvej vrstvy (120 sekúnd) na činidlo Disperbyk – 111.

Výskum [156] uvádza pri plnení 37 obj. % zirkónovým práškom Vickersovu pevnosť 1383 HV; výskum [158] pri plnení 58 obj. % tvrdosť 1486 HV (*pozn:* autor [158] uvádza hodnotu 14,4 GPa a hodnota bola autorom diplomovej práce prevedená pomocou prevodníku uvedenom na stránke [160] na Vickersovu tvrdosť). Lian a spol. [39] vo svojej práci uvádzajú pri použití 40 obj. % prášku 3Y – TZP ($d_{50} = 200$ nm) tvrdosť 1398 HV. Suominen a spol. [48] na vzorke s práškom 3Y – ZrO₂ dosiahol Vickersovu tvrdosť zhodnú s výskumom [39], a síce 1398 HV.

Na základe uvedených hodnôt Vickersových tvrdostí odborných výskumov je možné *a posteriori* predurčiť keramiku zo vzorky A103(10) ako vhodný subjekt pre hľadanie alternatívnych zubných náhrad.

3D techniky tvarovania keramiky zo ZrO_2 sú mnohými výskumami [34,39,40,51,146,158] študované potenciálnu možnosť tvorby zubných náhrad. V tomto ohľade sa keramika na bázy oxidu zirkoničitého, čo sa tvrdosti týka, javí byť najvhodnejším kandidátom spomedzi všetkých zubných náhrad. Smaltované zubné náhrady dosahujú signifikantne nižšie hodnoty tvrdosti (podľa výskumu [161] 275 HV; podľa výskumu [162] 388 HV; Gutiérrez – Salazar a spol. [163] namerali pre rôzne vzorky smaltovaných zubných náhrad interval 268 – 375 HV). Dentínové zubné náhrady (zmes hydroxyapatitu, organických materiálov a vody [161]) dosahujú ešte nižších hodnôt pevností. Napríklad [161] uvádza hodnotu iba 66 HV.

Pre posúdenie afinity oboch činidiel k použitej plne slinutej keramike bolo vykonané meranie zmáčavého (kontaktného) uhlu. Podľa zmáčacej teórie, čím nižšie hodnoty kontaktný uhol dosahuje, tým lepšiu afinitu dané činidlo k látke má [164]. Disperbyk – 103 dosiahlo hodnotu zmáčavého uhlu $20,07^\circ$, činidlo Disperbyk – 111 hodnotu $41,62^\circ$ a referencia (destilovaná voda) činila hodnotu $71,54^\circ$. Z výsledkov vyplýva, že najväčšiu afinitu k oxidu zirkoničitému má činidlo Disperbyk – 103.

V kapitole 4.1.4 boli nastolené výsledky výskumov [129,130,131], tvrdiace, že užšia distribúcia častíc poskytuje vyššiu pevnosť, tvrdosť, lomovú húževnatosť a znižuje pravdepodobnosť výskytu veľkých pórov. Výsledky merania distribúcie veľkosti častíc prezentované v kapitole 4.1.4 a dáta diskutované v kapitole 4.5 potvrdzujú, že vzorka A103(10) obsahovala užšiu distribúciu častíc než vzorka A111(10) a poskytovala vyššie hodnoty relatívnej hustoty, Vickersovej tvrdosti a menší obsah pórov. Výsledky teda zodpovedajú všeobecným vedeckým zisteniam a prepojeniam medzi distribúciou častíc a mechanickými vlastnosťami keramiky.

5. ZÁVER

Cieľom diplomovej práce bolo pripraviť keramické suspenzie obsahujúce oxid zirkoničitý (30 obj. %) a dva druhy čínidla Disperbyk s rôznymi koncentraciami, analyzovať ich vhodnými fyzikálne – chemickými metódami a na základe dostupných výsledkov najvhodnejšie vzorky vytlačiť a posúdiť ich mechanické vlastnosti.

V priebehu experimentálnej časti boli pripravené suspenzie obsahujúce oxid zirkoničitý stabilizovaný trojmolárnym yttriom a podrobené analýzám. Bolo zistené, že Disperbyk – 103 zabráňuje aglomerácií v celom skúmanom rozsahu, na rozdiel od čínidla Disperbyk – 111, pri ktorom suspenzie vykazovali trend rastúcej aglomerácie častíc so znižujúcim sa obsahom čínidla (od $d_{50} = 582$ nm pre vzorku A111(12) až po $d_{50} = 1360$ nm pre vzorku A111(8)). FTIR analýzou bola potvrdená schopnosť oboch čínidiel naviazať sa na povrch častíc vďaka identifikácií špecifických pásov, ktoré zodpovedajú za interakciu medzi čínidlom Disperbyk a použitou keramikou. Čínidlo Disperbyk – 111 vykazovalo nižšiu mieru sedimentácie pravdepodobne vďaka vyššej dynamickej viskozite vytvorenej suspenzie.

Analýza stability je doposiaľ málo využívaným, avšak unikátnym nástrojom pre posúdenie stálosti a vlastností keramických suspenzií. Namerané výsledky však naznačujú výbornú koreláciu medzi analýzou stability a vykonanými reologickými meraniami. Po nájdení vhodnej teploty a vhodnej odstredivej rýchlosti výsledky dokážu predurčiť vhodnú koncentráciu použitého čínidla, konkrétne pre oba druhy Disperbyku išlo o 10 hm.% vzhľadom k hmotnosti prášku. Po prekročení tohto limitu sa vytvorí tranzitná zóna, ktorá naznačuje separáciu čínidla a živice kvôli odstredivej sile. Hodnota dynamickej viskozity pre vzorku A103(10) činila 0,92 Pa·s pri šmykovej rýchlosti 10 s^{-1} a čínidlo Disperbyk – 103 signifikantne lepšie znižuje hodnotu viskozity než čínidlo Disperbyk – 111, kde vzorka A111(10), ktorá dosahovala najnižšiu viskozitu pre uvedené čínidlo, mala hodnotu 3,01 Pa·s pri šmykovej rýchlosti 10 s^{-1} .

Analýza stability by mohla v ďalších odborných prácach slúžiť ako komplementárna analýza ku konvenčne zaužívanej reológií. Ak by boli ako prvé posudzované vzorky s koncentraciou čínidla 11 hm. %, pre oba druhy čínidiel by bolo možné pozorovať vznik tranzitnej zóny. Ide o signál užívateľovi, že ideálna koncentrácia čínidla bola presiahnutá a bolo by ideálne ju znížiť, aby sa predošlo fenoménu flokulačná depletácia, ktorý zvyšuje viskozitu systému. Zatiaľ čo pri vykonaní reologického merania pre koncentráciu čínidla 11 hm. % je nutné vykonať meranie s nižším aj vyšším obsahom čínidla, aby bolo možné vidieť trend viskozitného sa správania. Pre proces optimalizácie koncentrácie čínidla je tak analýza stability užitočným doplnkovým nástrojom, ktorého časová náročnosť je porovnateľná s reologickými meraniami. Výhodou analýzy stability oproti meraniu na reometri je teda výhoda, že pre novo skúmaný systém s istým objemovým plnením a definovanou koncentraciou čínidla, ktorá je pri procese optimalizácie tvorby suspenzie nadhodnotená, stačí vykonať jedno meranie oproti dvom reologickým.

Po fyzikálne – chemických analýzach bola vybraná suspenzia s optimálnou koncentráciou činidla (pre oba druhy Disperbyku išlo o hodnotu 10 hm. % vzhľadom k prášku –) a boli vytlačené na DLP tlačiarni Prusa SL1. Činidlo Disperbyk – 103, ktoré zabraňovalo aglomerácií častíc a efektívnejšie znižovalo viskozitu, dosahovalo Vickersovu tvrdosť na úrovni ≈ 1300 HV, relatívnu hustotu 92,8%, zmrštenie na úrovni 24,7% a zmáčavý uhol $20,07^\circ$. Namerané výsledky dosahujú úroveň publikovaných článkov v impaktovaných časopisoch a činidlo Disperbyk – 103 vykazuje potenciál pre úspešnú tlač objektov bez defektov v mikroštruktúre a taktiež poskytuje možnosť vysokého objemového plnenia. Disperbyk – 111 vykazoval rozdielnú úroveň Vickersovej tvrdosti pre spodnú (≈ 950 HV) a vrchnú časť (≈ 1040 HV) tlačeného objektu spôsobenú pravdepodobne defektami v mikroštruktúre, relatívnu hustotu 92,8 % a zmáčavý uhol $41,62^\circ$. SEM analýzou bola zistená prítomnosť porozity a defektov v štruktúre oxidu zirkoničitého. Zhoršené mechanické vlastnosti bolo možné predikovať z horších fyzikálne – chemických vlastností pripravenej suspenzie, konkrétne z istého stupňa aglomerácie častíc a vysokej dynamickej viskozity.

Predložená práca poskytuje unikátny pohľad na jedinečnú charakterizáciu kinetickej stability suspenzií pomocou analytickej odstredivky a jej koreláciu s viskozitnými meraniami. Vďaka publikovaniu časti výsledkov v prestížnom časopise *Ceramics International* môže byť podkladom a inšpiráciou pre ďalšiu výskumnú činnosť. Medzi ďalšie faktory vhodné na potenciálny výskum pre zlepšenie stereolitograficky tlačených objektov patrí tvorba nových sintrovacích režimov alebo optimalizácia parametrov DLP tlače.

6. POUŽITÉ ZDROJE

- [1] BORLAF, Mario, Albert SERRA-CAPDEVILA, Carles COLOMINAS a Thomas GRAULE. Development of UV-curable ZrO₂ slurries for additive manufacturing (LCM-DLP) technology. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2019, **39**(13), 3797-3803 [cit. 2023-03-10]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.05.023>
- [2] GOSWAMI, Ankur, Nari BALASHANMUGAM, Arun UMARJI a Giridhar MADRAS. Optimization of rheological properties of photopolymerizable aluminasuspensions for ceramic microstereolithography. *Ceramics International* [online]. 2014, **40**, 3655–3665 [cit. 2023-03-10]. Dostupné z: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.09.059>
- [3] YE, Yaoyao, Ya DU, Tianyu HU, Jian YOU, Binghui BAO, Yong WANG a Tao WANG. 3D Printing of Integrated Ceramic Membranes by the DLP Method. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [online]. 2021, **60**(26), 9368–9377 [cit. 2023-03-14]. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c02224](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c02224)
- [4] COPPOLA, Bartolomeo, Julien SCHMITT, Tanguy LACONDEMINÉ, Caroline TARDIVAT, Laura MONTANARO a Paola PALMERO. Digital light processing stereolithography of zirconia ceramics: Slurry elaboration and orientation-reliant mechanical properties. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2022, **42**(6), 2974-2982 [cit. 2023-03-10]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.01.024>
- [5] CHAUDHARY, Rajat, Paride FABBRI, Enrico LEONI, Francesca MAZZANTI, Razyieh AKBARI a Carlo ANTONINI. Additive manufacturing by digital light processing: a review. *Progress in Additive Manufacturing* [online]. 2022 [cit. 2023-03-10]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s40964-022-00336-0>
- [6] SCHMIDT, Joanna a Paolo COLOMBO. Digital light processing of ceramic components from polysiloxanes. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2018, **38**(1), 57-66 [cit. 2023-03-10]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.07.033>
- [7] BAE, Chang Jun, Arathi RAMACHANDRAN, Kyeongwoon CHUNG a Sujin PARK. Ceramic Stereolithography: Additive Manufacturing for 3D Complex Ceramic Structures. *Journal of the Korean Ceramic Society* [online]. 2017, **54**(6), 470-477 [cit. 2023-03-10]. Dostupné z: <https://doi.org/10.4191/kcers.2017.54.6.12>
- [8] KOMISSARENKO, Dmitrii, Petr SOKOLOV, Anastasiya EVSTIGNEEVA, et al. DLP 3D printing of scandia-stabilized zirconia ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2021, **41**(1), 684-690 [cit. 2023-03-10]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.09.010>
- [9] ZOCCA, Andrea, Paolo COLOMBO, Cynthia GOMES a Jens GUNSTER. Additive Manufacturing of Ceramics: Issues, Potentialities, and Opportunities. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 2015, **98**(7) [cit. 2023-03-10]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1111/jace.13700>
- [10] FEI, Chuanghai, Lei NIE, Lipeng ZHONG, et al. Photocurable resin-silica composites with low thermal expansion for 3D printing microfluidic components onto printed circuit boards. *Materials Today Communications* [online]. 2021, **31** [cit. 2023-03-10]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.103482>

- [11] NIE, Guanglin, Yehua LI, Pengfei SHENG, Fei ZUO, Haolin WU, Leiren LIU, Xin DENG a Yiwang BAO. Microstructure refinement-homogenization and flexural strength improvement of Al₂O₃ ceramics fabricated by DLP-stereolithography integrated with chemical precipitation coating process. *Journal of Advanced Ceramics* [online]. 2021, **10**, 790-808 [cit. 2023-03-10]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1007/s40145-021-0473-2>
- [12] XING, Honguy, Bin ZOU, Quingguo LAI, Chuanzheng HUAN, Qinghua CHEN, Xiangsong FU a Zhenyu SHI. Preparation and characterization of UV curable Al₂O₃ suspensions applying for stereolithography 3D printing ceramic microcomponent. *Powder Technology* [online]. 2018, **338**, 153-161 [cit. 2023-03-10]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.07.023>
- [13] JANG, Jae Hyuk, Shuhai WANG, Steven PILGRIM a Walter SCHULZE. Preparation and Characterization of Barium Titanate Suspensions for Stereolithography. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 2004, **83**(7), 1804-1806 [cit. 2023-03-10]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01467.x>
- [14] FENGQIU, Tang, Huang XIAOXIANG, Zhang YUFENG a Guo JINGKUN. Effect of dispersants on surface chemical properties of nano-zirconia suspensions. *Ceramics International* [online]. 2000, **26**(1), 93-97 [cit. 2023-03-10]. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(99\)00024-3](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(99)00024-3)
- [15] SOKOLA, Patrik. Modulace viskozity kafrem při stereolitografickém tisku pokročilých keramických materiálů. Brno, 2021. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zavprace/detail/129790>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce David Salamon.
- [16] SOKOLA, Patrik, Michal KALINA, Jiří SMILEK, Petr PTÁČEK, Jitka KROUSKÁ, David SALAMON a Tomáš SPUSTA. Kinetic stability and rheological properties of photosensitive zirconia suspensions for DLP printing. *Ceramics International* [online]. 2023, **49**(11B), 18502-18509 [cit. 2023-04-27]. Dostupné z: [10.1016/j.ceramint.2023.02.223](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.02.223)
- [17] OVČAČÍKOVÁ, Hana a Jozef VLČEK. *Speciální keramické materiály*. Ostrava : Technická univerzita Ostrava, 2013. 111 s. ISBN 978-80-248-3365-1
- [18] EL-BARAWY, Kamilia, Samir EL-TAWIL a Adel FRANCIS. Production of Zirconia from Zircon by Thermal Reaction with Calcium Oxide. *Journal of the Ceramic Society of Japan* [online]. 1999, **107**(2), 97-102 [cit. 2023-03-10]. Dostupné z: doi:[10.2109/jcersj.107.97](https://doi.org/10.2109/jcersj.107.97)
- [19] MANIEH, Atef, D.S. SCOTT a D.R. SPINK. Electrothermal fluidized bed chlorination of zircon. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* [online]. 1974, **52**(4) [cit. 2023-03-10]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1002/cjce.5450520413>
- [20] GUPTA, Chiranjib Kumar a Dakshinamoorthy SATHIYAMOORTHY. *Fluid Bed Technology in Materials Processing*. 1. Florida: CRC Press, 1998, 528 s. ISBN 0-8493-4832-3.
- [21] PAVLIK, Robert, Hans HOLLAND a Edward Andrew PAYZANT. Thermal Decomposition of Zircon Refractories. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 2001, **84**(12) [cit. 2023-03-10]. Dostupné z: doi:[10.1111/j.1151-2916.2001.tb01117.x](https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb01117.x)

- [22] LI, Xingbang, He ZHONG, Jingxiang ZHANG, Yusen DUAN, Hainan BAI, Jingjing LI a Dongliang JIANG. Dispersion and properties of zirconia suspensions for stereolithography. *International Journal of Applied Ceramic Technology* [online]. 2019, **17**(1) [cit. 2023-03-10]. Dostupné z: doi:10.1111/ijac.13321
- [23] BARSOUM, Michel. 2003. *Fundamentals of Ceramics*. London: Institute of Physics Publishing, 2003. 622 s. ISBN 0 7503 0902 4
- [24] CAWLEY, James. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. 10 vyd. Michigan: Elviesier, 2001. ISBN 0-08-0431526.
- [25] KROGER, Ferdinand Anne. The Chemistry of Imperfect Crystals: Preparation, Purification, Crystal Growth And Phase Theory. *Crystal Research and Technology* [online]. 1974, **9**(7) [cit. 2023-03-11]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/crat.19740090719>
- [26] MEI, Ziyu et al. Determination of Hardness and Fracture Toughness of Y-TZP Manufactured by Digital Light Processing through the Indentation Technique. *BioMed Research International* [online]. 2021, **1**(11) [cit. 2023-03-11]. Dostupné z: doi:10.1155/2021/6612840
- [27] MASRHALL, David, Michael SHAW, Reinhold DAUSKARDT, Robert RITCHIE, Michael READEY a Arthur HEUER. Crack-Tip Transformation Zones in Toughened Zirconia. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 1990, **73**(9), 2659-2666 [cit. 2023-03-11]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb06743.x>
- [28] EVANS, Arthur D. Structural Reliability:A Processing-Dependent Phenomenon. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 1982, **65**(3), 127-137 [cit. 2023-03-11]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1982.tb10380.x>
- [29] KELLY, Robert a Isabelle DENRY. Stabilized Zirconia as a Structural Ceramic: An Overview. *Dental materials: official publication of the Academy of Dental Materials* [online]. 2008, **24**(3), 289-298 [cit. 2023-03-11]. Dostupné z: doi:10.1016/j.dental.2007.05.00
- [30] CAMARGO, Italo Leite de, Matues Mota MORAIS, Carlos Alberto FORTULAN a Marcia Cristina BRANCIFORTI. A review on the rheological behavior and formulations of ceramic suspensions for vat photopolymerization. *Ceramics International* [online]. 2021, **47**(9), 11906-11921 [cit. 2023-03-11]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.01.031>
- [31] BUTLER, Evan. Transformation-toughened zirconia ceramics. *Materials Science and Technologies* [online]. 1985, **1**(6), 417-432 [cit. 2023-03-11]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1179/mst.1985.1.6.417>
- [32] CHEN, Yen-Wei, Joelle MOUSSI, Jeanie DRURY a John WATAHA. Zirconia in biomedical applications. *Expert review of Medical Devices* [online]. 2016, **13**(10), 945-963 [cit. 2023-03-11]. Dostupné z: doi:10.1080/17434440.2016.1230017
- [33] HAN, Jianmin, Jing ZHAO a Zhijian SHEN. Zirconia ceramics in metal-free implant dentistry. *Advances in Applied Ceramics* [online]. 2017, **116**(3), 138-150 [cit. 2023-03-11]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/17436753.2016.1264537>

- [34] GAUTAM, Chandkiram, Jarin JOYNER, Amarendra GAUTAM, Jitendra RAO a Robert VAJTAI. Zirconia based dental ceramics: structure, mechanical properties, biocompatibility and applications. *Dalton Transactions* [online]. 2016, **45**, 19194-19215 [cit. 2023-03-11]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/C6DT03484E>
- [35] YANFEI, Chen, Xiao SHULONG, Tian JING, Xu LIJUAN, Kong FANTAO a Chen YUYONG. Improvement in collapsibility of ZrO₂ ceramic mould for investment casting of TiAl alloys. *China Foundry* [online]. 2011, **8**(1) [cit. 2023-03-11]. CLC numbers: TG222/146.2*3.
- [36] FOLOMEIKIN, Yuriy, Anastasia STOLYAROVA a Fedor KARACHEVTSEV. Production of Ceramics Based on the Y₂O₃-ZrO₂-HfO₂ System for Casting Molds. *Russian Journal of Inorganic Chemistry* [online]. 2019, **64** [cit. 2023-03-11]. Dostupné z: doi:10.1134/S0036023619070088
- [37] ZHANG, Xiuping, Jing SHI a Xin WU. Additive manufacturing of zirconia ceramics: a state-of-the-art review. *Journal of Materials Research and Technology* [online]. 2020, **9**(4), 9029-9048 [cit. 2023-03-11]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.05.131>
- [38] MACA, Karel, Michal TRUNEC a Petr DOBŠÁK. BULK ZIRCONIA NANOCERAMICS PREPARED BY COLD ISOSTATIC PRESSING AND PRESSURELESS SINTERING. *Reviews on Advanced Materials Science* [online]. 2005, **10**, 84-88 [cit. 2023-03-11].
- [39] LIAN, Qin, Xiangquan WU, Dichen LI, Xiaoning HE, Jiali MENG, Xiaodong LIU a Zhongmin JING. Accurate printing of a zirconia molar crown bridge using three-part auxiliary supports and ceramic mask projection stereolithography. *Ceramics International* [online]. 2019, **45**(15), 18814-18822 [cit. 2023-03-11]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.111>
- [40] SCHWEIGER, Josef, Daniel EDELHOFF a Jan-Frederik GÜTH. 3D Printing in Digital Prosthetic Dentistry: An Overview of Recent Developments in Additive Manufacturing. *Journal of Clinical Medicine* [online]. 2021, **10**(9) [cit. 2023-03-11]. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/jcm10092010>
- [41] BUJ-CORRAL, Irene a Aitor TEJO-OTERO. 3D Printing of Bioinert Oxide Ceramics for Medical Applications. *Journal of Functional Biomaterials* [online]. 2022, **13**(3) [cit. 2023-03-11]. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/jfb13030155>
- [42] ZHU, Yanglong et al.. 3D printed zirconia ceramic hip joint with precise structure and broad-spectrum antibacterial properties. *International Journal of Nanomedicine* [online]. 2019, **30**, 5977—5987 [cit. 2023-03-11]. Dostupné z: <https://doi.org/10.2147/IJN.S202457>
- [43] MEROLA, Massimiliano a Saverio AFFATATO. Materials for Hip Prostheses: A Review of Wear and Loading Considerations. *Materials* [online]. 2019, **12**(3) [cit. 2023-03-11]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.3390/ma12030495>
- [44] KURTZ, Steven, Sevi KOCAGÖZ, Christina ARNHOLT, Roland HUET, Masaru UENO a William WALTER. Advances in zirconia toughened alumina biomaterials for total joint replacement. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* [online].

2014, **31**, 107-116 [cit. 2023-03-11]. Dostupné z:
<https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2013.03.022>

[45] CLARKE, Ian. Current status of zirconia used in total hip implants. *Journal of Bone and Joint Surgery* [online]. 2003, **85**(4), 73-84 [cit. 2023-03-11]. Dostupné z:
doi:10.2106/00004623-200300004-00009

[46] MASONIS, John, Robert BOURNE, Michael RIES, Richard MCCALDEN, Abraham SALEHI a David KELMAN. Zirconia femoral head fractures: a clinical and retrieval analysis. *The Journal of Arthroplasty* [online]. 2004, **19**(7), 898-905 [cit. 2023-03-11].
Dostupné z: doi:10.1016/j.arth.2004.02.045

[47] OSMAN, Raham, Albert VAN DER VEEN, Dennis HUIBERTS, Daniel WISMEIJER a Nawal ALHARBI. 3D-printing zirconia implants; a dream or a reality? An in-vitro study evaluating the dimensional accuracy, surface topography and mechanical properties of printed zirconia implant and discs. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* [online]. 2017, **75**, 521-528 [cit. 2023-03-12]. Dostupné z:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmbbm.2017.08.018>

[48] SUOMINEN, Jussi, Erkkka FRANKBERG, Pekka VALLITTU, Erkki LEVÄNEN, Jorma VIHINEN, Teemu VASTAMÄKI, Risto KARI a Lippo LASSILA. Three-dimensional printing of zirconia: characterization of early stage material properties. *Biomaterial Investigations in Dentistry* [online]. 2019, **6**(1), 23-31 [cit. 2023-03-12]. Dostupné z:
<https://doi.org/10.1080/26415275.2019.1640608>

[49] DEPPRICH, Rita et. al. Osseointegration of zirconia implants: an SEM observation of the bone-implant interface. *Head Face Medicine* [online]. 2008, **4**(25) [cit. 2023-03-12].
Dostupné z: doi:10.1186/1746-160X-4-25

[50] DUBRUILLE, Jean-Hermann, Eric VIGUIER, Marie-Therese DUBRUILLE a Yves LE CHARPENTIER. Evaluation of Combinations of Titanium, Zirconia, and Alumina Implants with 2 Bone Fillers in the Dog. *The International Journal of Oral & Maxillofacial Implants* [online]. 1999, **14**(2), 271-277 [cit. 2023-03-12]. PMID: 10212545.

[51] EBERT, J., E. OZKOL, A. ZEICHNER, K. UIBEL, O. WEISS, U. KOOPS, R. TELLE a H. FISHER. Direct inkjet printing of dental prostheses made of zirconia. *Journal of Dental Research* [online]. 2009, **88**(7), 673-676 [cit. 2023-03-12]. Dostupné z:
doi:10.1177/0022034509339988

[52] PICONI, Corrado a Giulio MACCAURO. Zirconia as a ceramic biomaterial. *Biomaterials* [online]. 1999, **20**(1), 1-25 [cit. 2023-03-12]. Dostupné z: doi:10.1016/s0142-9612(98)00010-6

[53] OROPALLO, William a Les PIEGL. Ten challenges in 3D printing. *Engineering with Computers* [online]. 2016, **32**(1), 135-148 [cit. 2023-03-12]. Dostupné z: doi:10.1007/s00366-015-0407-0

[54] ZHANG, Jingke, Jian ZHOU, Chaozhi CAI a Guolin DUAN. 3D Printing of Zirconia Ceramic Slurry: Effect of Overlapping Rate on Surface Finish and Mechanical Properties. *Journal of the Ceramic Science and Technology* [online]. 2021, **12**(2), 71-80 [cit. 2023-03-12]. Dostupné z: doi:10.4416/JCST2020-00020

- [55] WANG, Boran, Ali ARAB, Jing XIE a Pengwan CHEN. Fabrication and Static Bending Properties of 3D Printed Zirconia Part via Digital Light Processing Method. *Research Square* [online]. 2021 [cit. 2023-03-12]. Dostupné z: doi:10.21203/rs.3.rs-1130827/v1
- [56] WICHTERLE, Kamil a Marek VEČEŘ. *Základy procesního inženýrství*. 1 vyd. Ostrava: Technická Univerzita Ostrava, 2012. ISBN 978-80-248-2580-9.
- [57] BARTOVSKÁ, Lidmila, a Marie ŠIŠKOVÁ. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. 5. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2005. ISBN 80-7080-579-X
- [58] BAFRNEC, Milan. *Chemické inženýrstvo I*. 1. vyd. Bratislava: Malé Centrum, 1999. ISBN 80-967064-3-8.
- [59] SVAROVSKÝ, Ladislav. *Solid - Liquid Separation*. 4 vyd. London: Butterworth-Heinemann, 2000. ISBN 0 7506 45687.
- [60] GAO, Feng, Shoufeng YANG, Pengwei HAO a Julian EVANS. Suspension Stability and Fractal Patterns: A Comparison using Hydroxyapatite. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 2011, **94**(3), 704-712 [cit. 2023-03-12]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04149.x>
- [61] LEWIS, Jennifer. Colloidal Processing of Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 2000, **83**(10), 2341-2359 [cit. 2023-03-12]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01560.x>
- [62] DERJAGUIN, Boris V. a Lev D. LANDAU. Theory of stability of highly charged lyophobic sols and adhesion of highly charged particles in solutions of electrolytes. *Progress in Surface Science* [online]. 1993, **43**(1-4), 30-59 [cit. 2023-03-12]. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/0079-6816\(93\)90013-L](https://doi.org/10.1016/0079-6816(93)90013-L)
- [63] HEK, H. a A. VRIJ. Interactions in mixtures of colloidal silica spheres and polystyrene molecules in cyclohexane: I. Phase separations. *Journal of Colloid and Interface Science* [online]. 1981, **84**(2), 409-422 [cit. 2023-03-12]. Dostupné z: doi:[https://doi.org/10.1016/0021-9797\(81\)90232-0](https://doi.org/10.1016/0021-9797(81)90232-0)
- [64] BIGGS, Simon a Thomas HEALY. Electrosteric stabilisation of colloidal zirconia with low-molecular-weight polyacrylic acid. An atomic force microscopy study. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* [online]. 1994, **90**(22), 3415-3421 [cit. 2023-03-12]. Dostupné z: doi:10.1039/FT9949003415
- [65] WALZ, John a Amber SHARMA. Effect of Long Range Interactions on the Depletion Force between Colloidal Particles. *Journal of Colloid and Interface Science* [online]. 1994, **168**(2), 485-496 [cit. 2023-03-12]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1006/jcis.1994.1446>
- [66] LANG, Peter. Depletion interaction mediated by polydisperse rods. *The Journal of Chemical Physics* [online]. 2007, **127**(12) [cit. 2023-03-12]. Dostupné z: doi:10.1063/1.2775452
- [67] RICHETTI, P. a P. KEKICHEFF. Direct measurement of depletion and structural forces in a micellar system. *Physical Review Letters* [online]. 1992, **68**(12) [cit. 2023-03-12]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.68.1951>

- [68] KHOSHNEVISAN, Kamyar a Mohammed BARKHI. *Zeta potential* [online]. 2015 [cit. 2023-03-12]. Dostupné z: doi:10.13140/RG.2.1.4554.3844
- [69] Meranie zeta potenciálu. *Microtrac Retsch GmbH* [online]. 2023 [cit. 2023-03-12].
- [70] TEKADE, Rakesh. *Biomaterials and Bionanotechnology: Chapter 15 - Synthesis, Characterization, and Applications of Nanoparticles*. 1. vyd. Massachusetts: Academic Press, 2019. ISBN 978-0-12-814427-5.
- [71] STAROV, Victor. *Nanoscience: Colloidal and Interfacial Aspects*. 1.vyd. Florida: CRC Press, 2010. ISBN 9780429141607.
- [72] SHAW, Duncan. *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*. 4 vyd. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1992. ISBN 0 7506 1182 0.
- [73] DELGADO, A.V., F. GONZÁLES-CABALLERO, R.J. HUNTER, L.K. KOOPAL a J. LYKLEMA. Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena. *Journal of Colloid and Interface Science* [online]. 2007, **309**(2), 194-224 [cit. 2023-03-12]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.12.075>
- [74] PUGH, Robert a Lennart BERGSTROM. *Surface and Colloid Chemistry in Advanced Ceramics Processing*. Florida: CRC Press, 1993. ISBN 9780824790981.
- [75] LI, Kehang a Zhe ZHAO. The effect of the surfactants on the formulation of UV-curable SLA alumina suspension. *Ceramics International* [online]. 2017, **43**(6), 4761-4767 [cit. 2023-03-12]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.11.143>
- [76] ADAKE, Chandrashekhar, Parag BHARGAVA a Prasanna GHANDHI. Effect of surfactant on dispersion of alumina in photopolymerizable monomers and their UV curing behavior for microstereolithography. *Ceramics International* [online]. 2015, **41**(4), 5301-5308 [cit. 2023-03-12]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.12.066>
- [77] XU, Xin, Marta OLIVEIRA a José FERREIRA. Effect of solvent composition on dispersing ability of reaction sialon suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science* [online]. 2003, **259**(2), 391-397 [cit. 2023-03-12]. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(02\)00223-0](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(02)00223-0)
- [78] ABEL, Jeffrey, Gregory STANGLE, Christopher SCHILLING a Ilhan AKSAY. Sedimentation in flocculating colloidal suspensions. *Journal of Materials Research* [online]. 1994, **9**(2), 451-461 [cit. 2023-03-12]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1557/JMR.1994.0451>
- [79] SUN, Jinxing, Jon BINNER a Jiaming BAI. Effect of surface treatment on the dispersion of nano zirconia particles in non-aqueous suspensions for stereolithography. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2019, **39**(4), 1660-1667 [cit. 2023-03-12]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.10.024>
- [80] XING, Honguy, Bin ZOU, Quingguo LAI, Chuanzhen HUANG, Qinghua CHEN, Xiangsong FU a Zhenyu SHI. Preparation and characterization of UV curable Al₂O₃ suspensions applying for stereolithography 3D printing ceramic microcomponent. *Powder Technology* [online]. 2018, **338**, 153-161 [cit. 2023-03-12]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.07.023>

- [81] ZHANG, Shuai, Na SHA a Zhe ZHAO. Surface modification of α -Al₂O₃ with dicarboxylic acids for the preparation of UV-curable ceramic suspensions. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2017, **37**(4), 1607-1616 [cit. 2023-03-12]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.12.013>
- [82] DING, Guojiao, Rujie HE, Keqiang ZHANG, Min XIA, Chengwei FENG a Dianing FANG. Dispersion and stability of SiC ceramic slurry for stereolithography. *Ceramics International* [online]. 2019, **46**(4), 4720-4729 [cit. 2023-03-12]. Dostupné z: [doi:10.1016/j.ceramint.2019.10.203](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.10.203)
- [83] CONCHA, Fernando a Maria Cristina BUSTOS. A Modification of the Kynch Theory of Sedimentation. *AIChE Journal* [online]. 1987, **33**(2), 312-315 [cit. 2023-03-13]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/aic.690330219>
- [84] TILLER, Frank. Revision of Kynch sedimentation theory. *AIChE Journal* [online]. 1981, **27**(5), 823-829 [cit. 2023-03-13]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/aic.690270517>
- [85] FITCH, Bryant. Kynch theory and compression zones. *AIChE Journal* [online]. 1983, **29**(6), 940-947 [cit. 2023-03-13]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/aic.690290611>
- [86] FATIMI, Ahmed, Jean Francois TASSIN, Monique AXELOS a Pierre WEISS. The stability mechanisms of an injectable calcium phosphate ceramic suspension. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* [online]. 2010, **21**(6), 1799-1809 [cit. 2023-03-13]. Dostupné z: [doi:10.1007/s10856-010-4047-z](https://doi.org/10.1007/s10856-010-4047-z)
- [87] MAUDE, A.D. a R.L. WHITMORE. A Generalized Theory of Sedimentation. *British Journal of Applied Physics* [online]. 2002, **9**(12) [cit. 2023-03-13]. Dostupné z: [doi:10.1088/0508-3443/9/12/304](https://doi.org/10.1088/0508-3443/9/12/304)
- [88] LEE, Seungjun, Jaehoo LEE a Nongmoon WANG. Effect of the Dispersion State in Y5O4F7 Suspension on YOF Coating Deposited by Suspension Plasma Spray. *Plasma Processing of Thin Films, Coatings, and Advanced Materials* [online]. 2021, **11**(7) [cit. 2023-03-13]. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/coatings11070831>
- [89] YANG, Dongjie, Qiu XUEQING, Yuxia PANG a Mingsong ZHOU. Physicochemical Properties of Calcium Lignosulfonate with Different Molecular Weights as Dispersant in Aqueous Suspension. *Journal of Dispersion Science and Technology* [online]. 2008, **29**(9), 1296-1303 [cit. 2023-03-13]. Dostupné z: [doi:10.1080/01932690701866534](https://doi.org/10.1080/01932690701866534)
- [90] KRIEGSEIS, Sven, Antoinette Yasemin VOGL, Lukas ARETZ, Thorsten TONNESEN a Rainer TELLE. Zeta potential and long-term stability correlation of carbon-based suspensions for material jetting. *Open Ceramics* [online]. 2020, **4** [cit. 2023-03-13]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2020.100037>
- [91] BURGOS-MONTES, Olga a Rodrigo MORENO. Stability of concentrated suspensions of Al₂O₃-SiO₂ measured by multiple light scattering. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2009, **29**(4), 603-610 [cit. 2023-03-13]. Dostupné z: [doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2008.07.044](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.07.044)

- [92] SONG, Se Yeon, Min Soo PARK, Jung Woo LEE a Ji Sun YUN. A Study on the Rheological and Mechanical Properties of Photo-Curable Ceramic/Polymer Composites with Different Silane Coupling Agents for SLA 3D Printing Technology. *Nanomaterials* [online]. 2018, **8**(2) [cit. 2023-03-13]. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/nano8020093>
- [93] BURON, H., O. MENGUAL, G. MEUNIER, I. CAYRÉ a P. SNABRE. Optical characterization of concentrated dispersions: applications to laboratory analyses and on-line process monitoring and control. *Polymer International* [online]. 2004, **53**(9), 1205–1209 [cit. 2023-03-13]. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1002/pi.1231](https://doi.org/10.1002/pi.1231)
- [94] FLORENCE, A.T. a F. RIEG. L'Instabilité des Émulsions. *Agents de Surface et Émulsions: Les Systèmes Dispersés* [online]. 1983, **9**, 321-342 [cit. 2023-03-13].
- [95] LEE, Jim, Robert PRUD'HOMME a Ilhan AKSAY. Cure depth in photopolymerization: Experiments and theory. *Journal of Materials Research* [online]. 2001, **16**(12), 3536-3544 [cit. 2023-03-13]. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1557/JMR.2001.0485](https://doi.org/10.1557/JMR.2001.0485)
- [96] BOVE, Alessandro, Flaviana CALIGNANO, Manuela GALATI a Luca IULIANO. Photopolymerization of Ceramic Resins by Stereolithography Process: A Review. *Applied Sciences* [online]. 2022, **12**(7) [cit. 2023-03-13]. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.3390/app12073591](https://doi.org/10.3390/app12073591)
- [97] KUMAR SHARMA, Surender. *Handbook of Materials Characterization*. 1. vyd. Berlin: Springer, 2018, 612 s. ISBN 978-3-319-92955-2.
- [98] NIKOLIC, Goran. *Fourier Transforms - New Analytical Approaches and FTIR Strategies*. 2. vyd. Rijeka: InTech, 2011. ISBN 978-953-307-232-6.
- [99] SKOOG, Douglas, James HOLLER a Stanley CROUCH. *Principles of Instrumental Analysis*. 6. vyd. USA: Thomson Brooks Cole, 2007. ISBN 9780495012016.
- [100] HARRIS, Daniel a Michael BERTOLUCCI. *Symmetry and Spectroscopy: An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy*. 1. vyd. New York: Oxford University Press, 1978. ISBN 0-486-66144-X.
- [101] DRAGO, Russel. *Physical Methods for Chemists*. 2. vyd. Florida: Saunders College Publishing, 1992. ISBN 978-0030751769.
- [102] BLINDER, Seymour Michael. *Introduction to Quantum Mechanics*. 2. vyd. Cambridge: Academic Press, 2020. ISBN 978-0128223109.
- [103] LIN-VIEN, Daimay, William FATELEY, Norman COLTHUP a Jeanette GRASSELLI. *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*. 1. vyd. Cambridge: Academic Press, 1991. ISBN 978-0-12-451160-6.
- [104] LI, Xingbang, Jingxian ZHANG, Yusen DUAN, Ning LIU, Jinhua JIANG, Ruixin MA, Hongan XI a Xiaoguang LI. Rheology and Curability Characterization of Photosensitive Slurries for 3D Printing of Si₃N₄ Ceramics. *Applied Science* [online]. 2020, **10**(18) [cit. 2023-03-14]. Dostupné z: [doi:10.3390/app10186438](https://doi.org/10.3390/app10186438)

- [105] SONG, Xuan, Yong CHEN, Tae Woo LEE, Shanghua WU a Lixia CHENG. Ceramic fabrication using Mask-Image-Projection-based Stereolithography integrated with tape-casting. *Journal of Manufacturing Processes* [online]. 2015, **20**(8), 456-464 [cit. 2023-03-14]. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmapro.2015.06.022
- [106] BARNES, Howard, John Fletcher HUTTON a Ken WALTERS. *An Introduction to Rheology*. 3. vyd. Amsterdam: Elsevier, 1996. ISBN 9780444871404.
- [107] NEWTON, Isaac a Andrew MOTTE (prekladateľ). *The Mathematical Principles of Natural Philosophy: Philosophiae Naturalis Principia Mathematica*. 1. New York: William Morrow and Company, 2016. ISBN 1532949685.
- [108] SONIN, Ain. *Equation of Motion for Viscous Fluids* [online]. 7. vyd. Cambridge, 2000 [cit. 2023-03-14]. Dostupné z: http://web.mit.edu/2.25/www_old.bak/handouts/06equationofmotion.pdf
- [109] MACOSKO, Christopher. *Rheology: Principles, Measurements, and Applications*. 1. vyd. Weinheim: Wiley-VCH, 1996. ISBN 978-0-471-18575-8.
- [110] BOBROWSKY, Peter a Brian MARKER. *Encyclopedia of Engineering Geology* [online]. 1. vyd. Edinburg: Springer Cham, 2020. ISBN 9783319121277.
- [111] BOHME, Gert. *Non-Newtonian Fluid Mechanics*. 1. vyd. Holandsko: Elsevier, 1987. ISBN 978-0-444-70186-2.
- [112] SCHEITHAUER, Uwe, Eric SCHWARZER, Hans - Jurgen RICHTER a Tassilo MORITZ. Thermoplastic 3D Printing—An Additive Manufacturing Method for Producing Dense Ceramics. *International Journal of Applied Ceramic Technology* [online]. 2015, **12**(1), 26-31 [cit. 2023-03-14]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1111/ijac.12306>
- [113] HORRI, Bahman Amini, Ranganathan PRABHAKAR, Cordelia SELOMULYA a Haunting WANG. A new empirical viscosity model for ceramic suspensions. *Chemical Engineering Science* [online]. 2011, **66**(12), 2798-2806 [cit. 2023-03-14]. Dostupné z: doi:10.1016/j.ces.2011.03.040
- [114] SOKOLOV, Petr, Dmitrii KOMISSARENKO, Anastasiya ESTIGNEVA, Irina SHMELEVA a Alexei DOSOVITSKY. Rheological and Curing Behavior of Acrylate-Based Suspensions for the DLP 3D Printing of Complex Zirconia Parts November 2. *Materials* [online]. 2018, **11**(12) [cit. 2023-03-14]. Dostupné z: doi:10.3390/ma11122350
- [115] WALL, MacKanzie Nicole. *Understanding shear thinning using Brownian dynamics simulation*. University of Tennessee at Chattanooga: Department of Chemistry and Physics. Honors Thesis. 2021. Vedúci práce Luis Sanchez-Diaz.
- [116] WU, Xiangquan, Qin LIAN, Dichen LI, Xiaoning HE, Jiali MENG, Zhoming JIN a Xiaodong LIU. Influence of boundary masks on dimensions and surface roughness using segmented exposure in ceramic 3D printing. *Ceramics International* [online]. 2018, **45**(3) [cit. 2023-03-14]. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2018.11.031
- [117] OZÓG, P., D. KATA a T. GRAULE. Tape casting of UV-curable aluminium nitride-based slurries. *Ceramics International* [online]. 2018, **44**(18), 22800-22807 [cit. 2023-03-14]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.09.071>

- [118] HSIANG, Hsing, Chao-Yi LEE, Chih-Cheng CHENG, Jun WANG, Dingyuan TANG a Zhili DONG. Polycrystalline alumina ceramic fabrication using digital stereolithographic light process. *Ceramics International* [online]. 2021, **47**(23), 33815-33826 [cit. 2023-03-14]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.08.293>
- [119] ČSN EN ISO 13383-1. *Jemná keramika (speciální keramika, speciální technická keramika) - Mikrostrukturální charakteristika: Část 1 - Stanovení velikosti zrn a rozdělení velikosti částic*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2016.
- [120] ISO 18754:2020. *Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) – Determination of density and apparent porosity*. 3.vyd. Geneva: International Organization for Standardization
- [121] ČSN EN ISO 13383-1. *Jemná keramika (speciální keramika, speciální technická keramika) - Zkušební metoda tvrdosti monolitické keramiky při pokojové teplotě*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2021.
- [122] SEPR - Saint-Gobain ZirPro. *Technický list CY3Z-RS* [online]. 2021 [cit. 2023-03-14]. Dostupné z: <https://www.zirpro.com/zirconia-powders/products/3-yttria-stabilized-zirconia>
- [123] SLOWIK, Jay et. al. Particle Morphology and Density Characterization by Combined Mobility and Aerodynamic Diameter Measurements. *American Association for Aerosol Research* [online]. 2004, **38**, 1206–1222 [cit. 2023-03-14]. Dostupné z: doi:10.1080/027868290903916
- [124] WANG, Hui, David NOBES a Reinhard VEHRING. Particle Surface Roughness Improves Colloidal Stability of Pressurized Pharmaceutical Suspensions. *Pharmaceutical Research* [online]. 2019, **36**(43) [cit. 2023-03-14]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s11095-019-2572-0>
- [125] MOTWANI, S.K., R.K. KHAR, F.J. AHMAD a S. CHOPRA. Effect of solvents quality on determination of particle size and polydispersity of nanoparticles. *Journal of Experimental Nanoscience* [online]. 2007, **1**(3), 307-316 [cit. 2023-03-14]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/17458080600960002>
- [126] MATHIS, U., M. MOHR a R. ZENOBI. Effect of organic compounds on nanoparticle formation in diluted diesel exhaust. *Atmospheric Chemistry and Physics* [online]. 2004, **4**(3), 227–265 [cit. 2023-03-14]. Dostupné z: doi:10.5194/acp-4-609-2004
- [127] FORNAGUERA, Cristina a Conxita SOLANS. Characterization of Polymeric Nanoparticle Dispersions for Biomedical Applications: Size, Surface Charge and Stability. *Pharmaceutical Technology* [online]. 2018, **6**(3), 147-164 [cit. 2023-03-14]. Dostupné z: doi:10.2174/2211738506666180706121515
- [128] CUI, Zhiwei, Yongmin HUAN a Honglai LIU. Predicting the mechanical properties of brittle porous materials with various porosity and pore sizes. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* [online]. 2017, **71**, 10-22 [cit. 2023-03-14]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2017.02.014>

- [129] TAKEO, Kyohei, Yuya AOKI, Toshio OSADA, Wataru NAKAO a Shingo OZAKI. Finite Element Analysis of the Size Effect on Ceramic Strength. *Materials* [online]. 2019, **12**(18) [cit. 2023-03-14]. Dostupné z: doi:10.3390/ma12182885
- [130] BARICK, Prasenjit, Dulal Chandra JANA a Nisha THIYAGARAJAN. Effect of Particle Size on the Mechanical Properties of Reaction Bonded Boron Carbide Ceramics. *Ceramics International* [online]. 2013, **39**(1), 763–770 [cit. 2023-03-14]. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2012.06.089
- [131] BJØRK, Rasmus, Veena TIKARE, Henrik Lund FRANDBSEN a Nini PRYDS. The effect of particle size distributions on the microstructural evolution during sintering. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 2013, **96**(1), 103-110 [cit. 2023-03-14]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1111/jace.12100>
- [132] ROEGES, Noel. *A Guide to the Complete Interpretation of Infrared Spectral of Organic Structures*. 1. vyd. Weinheim: Wiley-VCH, 1994. ISBN 978-0-471-93998-6.
- [133] RÖDEL, Conny, Martin MULLER, Maja GLORIUS, Annagret POTTHOFF a Alexander MICHAELIS. Effect of varied powder processing routes on the stabilizing performance and coordination type of polyacrylate in alumina suspensions. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2012, **32**(2), 363-370 [cit. 2023-03-14]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.08.035>
- [134] ÇINAR, Singe a Mufit AKINC. Ascorbic acid as a dispersant for concentrated alumina nanopowder suspensions. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2014, **34**(8), 1997-2004 [cit. 2023-03-14]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.01.014>
- [135] BYK Additives a Instruments. *Disperbyk - 103: Material Safety Data Sheet (Version 4)*. 2013. Dostupné z: <https://www.b2bcomposites.com/msds/byk-chemie/638590.pdf>
- [136] ZHANG, Keqiang et. al.. Photosensitive ZrO₂ suspensions for stereolithography. *Ceramics International* [online]. 2019, **45**(9), 12189-12195 [cit. 2023-03-14]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.03.123>
- [137] MEWIS, Jan a Norman J. WAGNER. *Colloidal Suspension Rheology*. 1. vyd. Cambridge: Cambridge University Press, 2011. ISBN 9780521515993.
- [138] SETZ, Luiz Fernando Grespan, Laís KOSHIMIZU, Sonia Regina Homem de MELLO-CASTANHO a Márcio Raymundo MORELLI. RHEOLOGICAL ANALYSIS OF CERAMICS SUSPENSIONS WITH HIGH SOLIDS LOADING. *Materials Science Forum* [online]. 2012, **727**, 646-651 [cit. 2023-03-14]. Dostupné z: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.727-728.646>
- [139] KHAN, Asad Ullah, Nasir MAHMOOD a Paul LUCKHAM. Rheological Characterization of Alumina Ceramic Suspensions in Presence of a Dispersant and a Binder. *Journal of Dispersion Science and Technology* [online]. 2012, **33**(8), 1210-1217 [cit. 2023-03-15]. Dostupné z: doi:10.1080/01932691.2011.605646
- [140] ZAKERI, Setarah, Minnamari VIPPOLA a Errki LEVÄNEN. A comprehensive review of the photopolymerization of ceramic resins used in stereolithography. *Additive Manufacturing* [online]. 2020, **35** [cit. 2023-03-15]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101177>

- [141] CORCIONE, Esposito, Antonio GRECO, Francesca MONTAGNA, Antonio LICCIULLI a Alfonso MAFFEZZOLI. Silica moulds built by stereolithography. *Journal of Material Science* [online]. 2005, **40**(18), 4899 – 4904 [cit. 2023-03-15]. Dostupné z: doi:10.1007/s10853-005-3888-1
- [142] XING, Bohang, Chuanru CAO, Weiming ZHAO, Minhao SHEN, Cao WANG a Zhe ZHAO. Dense 8 mol% yttria-stabilized zirconia electrolyte by DLP stereolithography. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2020, **40**(4), 1418-1423 [cit. 2023-03-15]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.09.045>
- [143] LICCIULLI, Antonio, Esposito CORCEONE, Antonio GRECO a Alfonso MAFFEZZOLI. Laser stereolithography of ZrO₂ toughened Al₂O₃. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2005, **25**(9), 1581-1589 [cit. 2023-03-15]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2003.12.003>
- [144] LI, Xingbang, He ZHONG, Jing Xian ZHANG, Yu Sen DUAN a Dong Liang JIANG. Powder Characteristics on the Rheological Performance of Resin-based Zirconia Suspension for Stereolithography. *Journal of Inorganic Materials* [online]. 2020, **35**(2), 231-235 [cit. 2023-03-15]. Dostupné z: doi:10.15541/jim20190091
- [145] FAES, M., J. VLEUGELS, F. VOGELER a E. FERRARIS. Extrusion-based additive manufacturing of ZrO₂ using photoinitiated polymerization. *CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology* [online]. 2016, **14**, 28-34 [cit. 2023-03-15]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cirpj.2016.05.002>
- [146] CHEN, Fen et. al. Preparation and biological evaluation of ZrO₂ all-ceramic teeth by DLP technology. *Ceramics International* [online]. 2020, **46**(8), 11268-11274 [cit. 2023-03-15]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.01.152>
- [147] MARDLES, E.W. Viscosity of Suspensions and the Einstein Equation. *Nature* [online]. 1940, **145** [cit. 2023-03-15].
- [148] KRIEGER, Irvin M. a Thomas J. DOUGHERTY. A Mechanism for Non-Newtonian Flow in Suspensions of Rigid Spheres. *Transactions of the Society of Rheology* [online]. 1959, **3**, 137-152 [cit. 2023-03-15]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1122/1.548848>
- [149] HAINES, Brian a Anna MAZZUCATO. A Proof of Einstein's Effective Viscosity for a Dilute Suspension of Spheres. *SIAM Journal on Mathematical Analysis* [online]. 2011, **44**(3) [cit. 2023-03-15]. Dostupné z: doi:10.1137/100810319
- [150] ROSA, Angel de la, Gonzalo RUIZ, Enrique CASTILLO a Rodrigo MORENO. Calculation of Dynamic Viscosity in Concentrated Cementitious Suspensions: Probabilistic Approximation and Bayesian Analysis. *Materials* [online]. 2021, **14**(8) [cit. 2023-03-15]. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/ma14081971>
- [151] CHONG, J.S., E.B. CHRISTIANSEN a A.D. BAER. Rheology of concentrated suspensions. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 1971, **15**(8), 2007-2021 [cit. 2023-03-15]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/app.1971.070150818>

- [152] LIU, Dean Mo. Particle packing and rheological property of highly-concentrated ceramic suspensions: ϕ_m determination and viscosity prediction. *Journal of Materials Science* [online]. 2000, **35**(21), 5503 - 5507 [cit. 2023-03-15]. Dostupné z: doi:10.1023/A:1004885432221
- [153] BENTZ, Dale, Chiara FERRARIS, Michael GALLER, Andrew HANSEN a John GUYNN. Influence of particle size distributions on yield stress and viscosity of cement-fly ash pastes. *Cement and Concrete Research* [online]. 2012, **42**(2), 404-409 [cit. 2023-03-15]. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconres.2011.11.006
- [154] SARWAR, Waqas Ahmed, Jin-Ho KANG a Hyung-In YOON. Optimized Zirconia 3D Printing Using Digital Light Processing with Continuous Film Supply and Recyclable Slurry System. *Materials* [online]. 2021, **14**(13), 3446-3458 [cit. 2023-03-15]. Dostupné z: doi:10.3390/ma14133446
- [155] SAÂDAOUI, M., F. KHALDOUN, J. ADRIEN, H. REVERON a J. CHAVALIER. X-ray tomography of additive-manufactured zirconia: Processing defects – Strength relations. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2019, **40**(8) [cit. 2023-03-15]. Dostupné z: doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2019.04.010
- [156] LIU, Kai, et. al. Gelcasting of zirconia-based all-ceramic teeth combined with stereolithography. *Ceramics International* [online]. 2018, **44**(17), 21556-21563 [cit. 2023-03-15]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.08.219>
- [157] HU, Kehui, Yameng WEI, Zhigang LU, Li WAN a Peijie LI. Design of a Shaping System for Stereolithography with High Solid Loading Ceramic Suspensions. *3D Printing and Additive Manufacturing* [online]. 2018, **4**(5) [cit. 2023-03-15]. Dostupné z: doi:10.1089/3dp.2017.0065
- [158] JANG, Kyoung - Jun, Jin-Ho KANG, John FISHER a Sang-Won PARK. Effect of the volume fraction of zirconia suspensions on the microstructure and physical properties of products produced by additive manufacturing. *Dental Materials* [online]. 2019, **35**(5), 97-106 [cit. 2023-03-15]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.dental.2019.02.001>
- [159] SILVA, Nelson, Lukasz WITEK, Paolo COELHO, Van THOMPSON, Elizabeth REKOW a Jim SMAY. Additive CAD/CAM process for dental prostheses. *Journal of Prosthodontics* [online]. 2011, **20**(2), 93-96 [cit. 2023-03-15]. Dostupné z: doi:10.1111/j.1532-849X.2010.00623.x
- [160] Vickers Hardness Test. *Metserve International* [online]. [cit. 2023-03-15]. Dostupné z: <http://www.metserve.co.za/vickerscal.htm>
- [161] CHUN, K.J., H.H. CHOI a J.Y. LEE. Comparison of mechanical property and role between enamel and dentin in the human teeth. *Journal of Dental Biomechanics* [online]. 2014, **5**(1) [cit. 2023-03-15]. Dostupné z: doi:10.1177/1758736014520809
- [162] CAMPOS, Tomie Toyota de a Mikito SAIKI. An in vitro investigation of human enamel wear by restorative dental materials. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* [online]. 2001, **249**(2), 465-468 [cit. 2023-03-15]. Dostupné z: doi:10.1023/A:1013259712488

[163] GUTIÉRREZ-SALAZAR, M.P. a J. REYES-GASCA. ENAMEL HARDNESS AND CARIES SUSCEPTIBILITY IN HUMAN TEETH. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* [online]. 2001, **21**(2), 36-40 [cit. 2023-03-15]. CORPUS ID: 53339832.

[164] RUCKENSTEIN, Eli a Gersh BERIM. *Wetting Theory*. 1. vyd. Florida: CRC Press, 2018. ISBN 9781138393301.

7. ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK

3D	Three dimensional
ACMO	Acryloil morpholine
BET	Brunauer – Emmet – Teller theory
CAD	Computer aided design
DLP	Digital light processing
FIR	Far infrared spectroscopy
FTIR	Fourier transform infrared spectroscopy
HDDA	1,6 – Hexanediol diacrylate
ISO	International Organization for Standardization
MIR	Middle infrared spectroscopy
NIR	Near infrared spectroscopy
PEGDA	Polyethylene glycol diacrylate
PSZ	Partially stabilized zirconia
SEM	Scanning electron microscope
SLA	Stereolithography Apparatus
TMPTA	Trimethylolpropanone triacrylate
TZP	Tetragonal zirconia polycrystals
VH	Vickers Hardness
ZTA	Zirconia – toughened alumina
ZTC	Zirconia – toughened ceramics