



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

## ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

# FRÉZOVÁNÍ PŘEDSLINUTÝCH KERAMIK POMOCÍ CAD / CAM

MILLING OF PRE-SINTERED CERAMICS USING CAD / CAM

## DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

## AUTOR PRÁCE

AUTHOR

**Bc. Erik Ščasnovič**

## VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

**Ing. Jaroslav Kaštyl, Ph.D.**

**BRNO 2022**

## Zadání diplomové práce

Ústav:	Ústav materiálových věd a inženýrství
Student:	<b>Bc. Erik Ščasnovič</b>
Studijní program:	Materiálové inženýrství
Studijní obor:	bez specializace
Vedoucí práce:	<b>Ing. Jaroslav Kaštyl, Ph.D.</b>
Akademický rok:	2021/22

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

### Frézování předslinutých keramik pomocí CAD / CAM

#### Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Keramické materiály mají uplatnění v biomedicínském či průmyslovém odvětví. Aby jednotlivé implantáty nebo součásti co nejlépe vyhovovali při reálném užívání, je nutné, aby splňovali určitou geometrickou přesnost a zároveň vyhovovali svými mechanickými / fyzikálními vlastnostmi. CAD / CAM frézování je vhodnou metodou pro přípravu prototypů, testování obrobitelnosti keramických polotovarů nebo malosériovou výrobu. V dentální medicíně je v současnosti CAD / CAM frézování nejpoužívanější metodou přípravy zubních náhrad. Výsledky práce mohou mít uplatnění jak při výrobě keramických implantátů, jako jsou částečné náhrady kolenních kloubů, zubní korunky nebo můstky, tak i při přípravě prototypů technických součástí, např. keramických chladičů.

#### Cíle diplomové práce:

Aktuální přehled stavu problematiky (literární rešerše). Charakterizace keramických polotovarů a vyfrézovaných obrobků před a po slinutí. Stanovení mechanických a fyzikálních vlastností a provedení fázové a strukturní analýzy slinutých vzorků.

#### Seznam doporučené literatury:

KASTYL, J., Z. CHLUP, P. STASTNY and M. TRUNEC. Machinability and properties of zirconia ceramics prepared by gelcasting method. *Advances in Applied Ceramics* [online]. 2020, 119(5-6), 252-260 [cit. 2021-11-03]. ISSN 1743-6753. Dostupné z: doi:10.1080/17436753.2019.1675402

TRUNEC, M., J. KASTYL, P. STASTNY and S. HILDEBRANDT. Processing of large and complex-shaped fine-grained alumina bodies with high transparency. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2021, 41(3), 2016-2022 [cit. 2021-11-03]. ISSN 09552219. Dostupné z: doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2020.10.065

BALDISSARA, P., A. LLUKACEJ, L. CIOCCA, F. L. VALANDRO and R. SCOTTI. Translucency of zirconia copings made with different CAD/CAM systems. The Journal of Prosthetic Dentistry [online]. 2010, 104(1), 6-12 [cit. 2021-11-03]. ISSN 00223913. Dostupné z: doi:10.1016/S0022-3913(10)60086-8

FILSER, F., P. KOCHER and L. J. GAUCKLER. Netshaping of ceramic components by direct ceramic machining. Assembly Automation [online]. 2003, 23(4), 382-390 [cit. 2019-11-06]. DOI: 10.1108/01445150310501217. ISSN 0144-5154. Dostupné z: <https://www.emerald.com/insight/content/doi/10.1108/01445150310501217/full/html>

WANG, H., M. N. ABOUSHELIB and A. J. FEILZER. Strength influencing variables on CAD/CAM zirconia frameworks. Dental Materials [online]. 2008, 24(5), 633-638 [cit. 2019-11-06]. DOI: 10.1016/j.dental.2007.06.030. ISSN 01095641. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0109564107001765>

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2021/22

V Brně, dne

L. S.

---

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.  
ředitel ústavu

---

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.  
děkan fakulty

## **ABSTRAKT**

Diplomová práca sa zaoberá stanovením vhodných žihacích teplôt keramických polotovarov na báze oxidu zirkoničitého, určených pre CAD-CAM obrábanie a taktiež i funkčnými vlastnosťami obrobených vzoriek po vypálení. Experimentálna časť cielila na určenie vlastností polotovarov, ktoré priamo ovplyvňujú proces obrábania a taktiež definíciu mechanických a fyzikálnych vlastností vypálených telies, spolu s ich porovnaním s vlastnosťami keramického polotovaru pripraveného zo štandardného keramického prášku. Taktiež boli z keramických polotovarov obrobené dentálna korunka, dentálny trojčlenný mostík a čiastočná náhrada kolenného kĺbu a na dentálnej korunke a náhrade kolenného kĺba boli prevedené testy geometrickej presnosti po obrobenie pomocou 3D skeneru.

## **Kľúčové slová**

Oxid zirkoničitý, CAD-CAM, teplota žihania,, priesvitnosť, biaxiálna pevnosť, dentálna korunka, trojčlenný dentálny mostík, náhrada, čiastočný kolenný kĺb

## **ABSTRACT**

Diploma thesis is focused on determination of proper pre-sintering temperatures of zirconia ceramic blanks intended for CAD-CAM milling. Functional properties of milled and sintered samples are also discussed. Experimental part is aimed on determination of properties of blanks which directly affect the CAD-CAM process. Another solved issue is definition of mechanical and physical properties of sintered bodies. Final properties are compared with properties of ceramic blanks made from standard ceramic powder. Dental crown, dental three-unit bridge and partial knee joint were prepared successfully. The tests of geometric accuracy were performed on dental crown as well as on partial knee joint replacement with using 3D scanner.

## **Keywords**

Zirconia, CAD-CAM, pre-sintering temperature, translucency, biaxial strength, dental crown, three-unit dental bridge, replacement, partial knee joint



#### BIBLIOGRAFICKÁ CITÁCIA

ŠČASNOVIČ, Erik. *Frézování předslinutých keramik pomocí CAD / CAM* [online]. Brno, 2022 [cit. 2022-05-18]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/140651>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství. Vedoucí práce Jaroslav Kaštyl.



## ČESTNÉ PREHLÁSENIE

Prehlasujem, že som diplomovú prácu na tému Frézování předslinutých keramik pomocí CAD / CAM vypracoval samostatne s použitím odbornej literatúry a prameňov, uvedených na zozname, ktorý tvorí prílohu tejto práce.

.....  
Dátum

.....  
Bc. Erik Ščasnovič





## POĎAKOVANIE

Rád by som sa poďakoval vedúcemu mojej diplomovej práce, pánovi Ing. Jaroslavu Kaštylovi, Ph.D. za vedenie a odbornú pomoc. Ďalej ďakujem pánovi prof. Ing. Martinu Truncovi, Dr. za prípravu ZrO<sub>2</sub> polotovarov, pani Ing. Zdenke Skálovej za prípravu ZrO<sub>2</sub> polotovarov a meranie ortuťovej porozimetrie, pánovi Ing. Zdenkovi Chlupovi, Ph.D. za pomoc a vedenie pri určovaní mechanických vlastností vzoriek, a hlavne laboratóriám CEITEC nano za možnosť využitia prístrojovej techniky keďže časť práce bola uskutočnená za podpory výskumnej infraštruktúry CzechNanoLab (ID LM2018110, MŠMT, 2020–2022) , CEITEC Vysoké učení technické v Brne. V neposlednom rade taktiež ďakujem firme **DENS-Technika** za spoluprácu pri obrábaní zubnej korunky a za 3D skeny obrobenej dentálnej korunky a čiastočnej náhrady kolenného kĺbu.



## Obsah

1	Úvod.....	1
2	Teoretická časť.....	2
2.1	Oxid zirkoničitý.....	2
2.2	Metódy prípravy keramických telies.....	3
2.3	Príprava tvarovo zložitých keramických telies .....	5
2.4	Proces obrábania keramických materiálov .....	6
2.5	Vlastnosti polotovarov ovplyvňujúce proces obrábania .....	7
2.6	Vypalovanie keramických materiálov.....	9
2.7	Testovanie a vlastnosti vypálenej keramiky .....	10
3	Ciele práce .....	21
4	Experimentálna časť .....	22
4.1	Materiály a vzorky.....	22
4.2	Žíhanie polotovarov pred obrábaním .....	23
4.3	Obrábanie.....	23
4.3.1	Telesá na určenie pevnosti a teploty žíhania.....	23
4.3.2	Korunka a mostík .....	23
4.3.3	Čiastočná náhrada kolenného kĺbu .....	24
4.4	Vypalovanie obrobených telies .....	26
4.5	Metódy hodnotenia .....	26
4.5.1	Určenie hustoty telies vo vyžíhanom stave .....	26
4.5.2	Určenie hustoty vypálených telies .....	26
4.5.3	Ortuťová porozimetria vyžíhaných telies .....	27
4.5.4	Určenie fázového zloženia .....	27
4.5.5	Určenie tvrdosti vyžíhaných telies .....	27
4.5.6	Profilometria povrchu vyžíhaných telies po obrábaní .....	27
4.5.7	Mikroštruktúra a veľkosť zrna.....	28
4.5.8	Vysokoteplotná dilatometria .....	28
4.5.9	Určenie pevnosti vypálených telies .....	28
4.5.10	Určenie optických vlastností vypálených telies.....	29
4.5.11	Určenie percentuálneho zmrštenia vypálených telies.....	29
4.5.12	Kontrola presnosti vyrobených telies.....	29
4.5.13	Nízkoteplotná degradácia.....	30
5	Výsledky a diskusia.....	31
5.1	Mechanické a fyzikálne vlastnosti vyžíhaných telies.....	31

5.1.1	Hustoty vyžíhaných telies .....	31
5.1.2	Tvrdosť vyžíhaných telies po obrobení.....	32
5.1.3	Fázové zloženie vzoriek pred a po obrábaní.....	33
5.1.4	Ortuťová porozimetria .....	36
5.1.5	Profilometria povrchu vyžíhaných telies po obrábaní .....	37
5.2	Vlastnosti vypálených telies .....	38
5.2.1	Mikroštruktúra.....	38
5.2.2	Fázové zloženie vypálených vzoriek .....	41
5.2.3	Pevnosť vypálených telies.....	44
5.2.4	Celková dopredná priepustnosť .....	46
5.3	Testovanie nízkoteplotnej degradácie (LTD) .....	48
5.4	Obrábanie dentálnej korunky, mostíka a kolenného kĺbu .....	51
5.5	Kontrola tvarovej a rozmerovej presnosti.....	52
6	Záver .....	55
7	Referencie.....	56
8	Zoznam skratiek.....	62
9	Prílohy .....	63

# 1 Úvod

Keramika ako materiál je vďaka jej vlastnostiam v dnešnej dobe značne využívaná v odvetviach priemyslu i medicíny. V súčasnosti sa najmä pre zubné implantáty (napr. korunky a mostíky) alebo guľové hlavy bedrového kĺbu využíva materiál na báze oxidu zirkoničitého ( $ZrO_2$ ), a to z dôvodu jeho výborných mechanických vlastností (vysoká pevnosť, lomová húževnatosť, odolnosť proti oteru), optických vlastností, keďže sa vzhľadovo blíži k prirodzenému vzhľadu ľudského zubu, a taktiež vysokému stupňu biokompatibility. [1, 2]

Pri klasických prístupoch výroby keramických telies nastáva nutnosť vytvárania geometrie telesa vo forme. Z tohoto dôvodu však telesá majú významné tvarové limity, aby ho bolo možné z formy vyňať, a taktiež je nutné pri akejkoľvek konštrukčnej zmene tvaru telesa, zmeniť aj formu. Preto je malosériová výroba neekonomická.

Z pohľadu protetickej medicíny je možnosť prípravy dentálnych alebo ortopedických implantátov na mieru veľmi žiaduca, keďže pri zachovaní podobnosti tvaru protetickej náhrady s pôvodnou anatomickou štruktúrou sa predchádza budúcim komplikáciám.

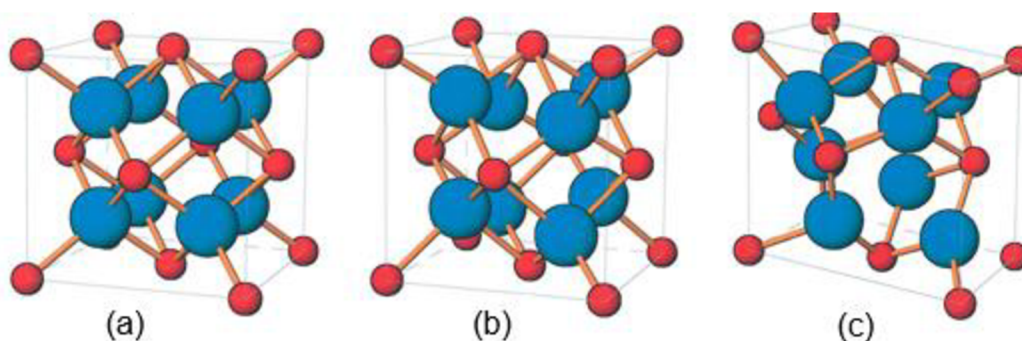
V súčasnosti zažívajú veľký rozvoj aditívne technológie, ako napríklad 3D tlač. Avšak tieto metódy sú stále v relatívne rannej fáze ich vývoja. Telesá vytvorené týmito technológiami spravidla nedosahujú porovnateľné hodnoty mechanických a fyzikálnych vlastností s telesami pripravovanými inými metódami. Vplyvom vytvárania telesa vrstvu po vrstve sa vyskytujú problémy najmä s drsnosťou povrchu a porozitou, následkom nedokonalého prepojenia medzi jednotlivými vrstvami. Preto je počítačom riadené (CAM) obrábanie v súčasnej dobe najvyužívanejším postupom pri výrobe keramických telies na mieru. [3-5]

Avšak aj obrábanie má svoje jednoznačné obmedzenia a náročné predpoklady, ktoré je nutné pred samotným procesom vziať do úvahy. Pričom parametre procesu, ako napríklad hĺbka rezu ( $a_p$ ), šírka rezu ( $a_e$ ) a rýchlosť posuvu frézy majú významný vplyv na výslednú kvalitu a vlastnosti telesa. Rovnako majú na výslednú kvalitu a vlastnosti produktu významný vplyv i vlastnosti obrábaného polotovaru, keďže významne ovplyvňujú priebeh procesu obrábania. Preto je priamo žiaduce aby CAM parametre a vlastnosti polotovaru boli, čo možno najviac optimalizované, aby bolo možné dosiahnuť maximálnych možných vlastností finálneho dielu, a to pri znížení časovej a finančnej náročnosti. [3, 6, 7]

## 2 Teoretická časť

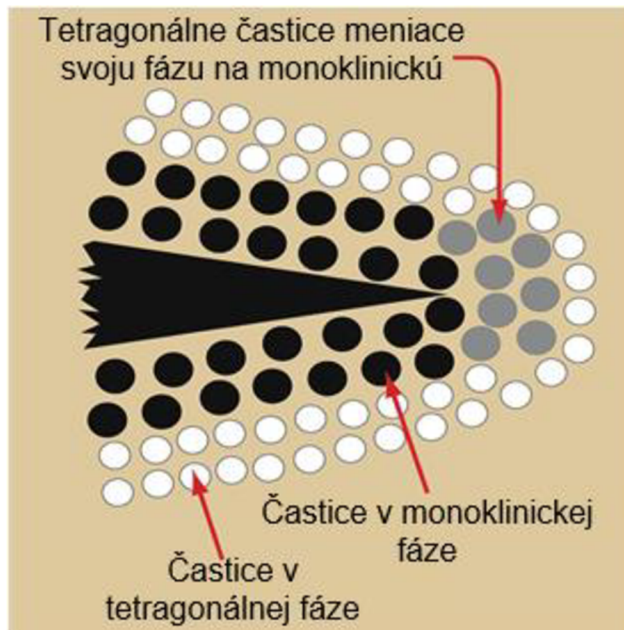
### 2.1 Oxid zirkoničitý

Oxid zirkoničitý je v dnešnej dobe jedným z najrozšírenejších typov materiálu používaného k výrobe pokročilej keramiky, najmä v protetickej medicíne ako dentálne korunky a mostíky, taktiež i pri náhradách kolenného alebo bedrového kĺbu. Vyznačuje sa vlastnosťami ako je napríklad výborná odolnosť proti oteru, vysoká pevnosť, biokompatibilita a s Youngovým modulom pružnosti rádovo podobným ako zliatiny ocelí odolávajúcich korózii. [2] Pri tlaku jednej atmosféry (101 kPa) môže, vzhľadom k teplote, nadobudnúť tri kryštalografické usporiadania, a to kubické (c) pri teplote vyššej ako 2370 °C, tetragonálne (t) v rozmedzí teplôt 1170 °C až 2370 °C a monoklinické (m), pri teplote nižšej ako 1170 °C (Obr. 2.1). Pri fázových prechodoch medzi tetragonálnym a monoklinickým usporiadaním je vplyvom zmeny štruktúry možné pozorovať zmenu objemu o 4-5 % ( $V_t < V_m$ ). Typicky k fázovej transformácii u čistého oxidu zirkoničitého dochádza, pri ochladzovaní pod teplotu 950 °C, prípadne pri ohreve nad teplotu 1170 °C, pričom je tento pochod reverzibilný. [2, 8-11]



Obr. 2.1 Kryštalografické usporiadania jednotlivých fáz: (a) kubická ( $Fm\bar{3}m$ ), (b) tetragonálna ( $P4_2/nmc$ ) a (c) monoklinická ( $P2_1/c$ ). [11]

Tento jav sa u čistého oxidu zirkoničitého považoval ako negatívum, vzhľadom k tomu, že vo fáze sintrovania telesa, pri fázovom prechode a z dôvodu zmeny objemu jednotlivých fáz vznikalo v telese pnutie, ktoré mohlo mať za následok vznik trhlín a následné zničenie telesa [12]. Avšak pri bližšom skúmaní bola zistená možnosť takzvanej fázovej stabilizácie. Ide o efekt, pri ktorom sa využíva zväčšenie objemu (zníženie hustoty) materiálu pri prechode z čiastočne stabilizovanej tetragonálnej fázy na monoklinickú, čo má za následok napríklad uzatváranie trhliny, teda pohltenie energie potrebnej pre ďalší rast trhliny. Fázová zmena je vyvolaná pôsobením vonkajšieho napätia (mechanického alebo tepelného) v danom mieste (Obr. 2.2). [13]



Obr. 2.2 Proces spevňovania materiálu fázovou transformáciou. [10]

Aby bolo možné dosiahnuť takéhoto efektu, je nutné v materiáli stabilizovať fázu, ktorá je za izbovej teploty termodynamicky metastabilná. K tomu najčastejšie slúžia oxidy vápniku, horčíku, céru a yttria. Voľba vhodného stabilizátora sa uskutočňuje na základe budúcej zamýšľanej aplikácie telesa. V prípade bioaplikácií je najčastejšie využívaným stabilizátorom oxid yttrity ( $Y_2O_3$ ), a to vďaka jeho priaznivému vplyvu na zníženie teploty fázového prechodu medzi tetragonálnou a monoklinickou fázou, a taktiež zapríčiňuje zjemnenie štruktúry. [2, 12]

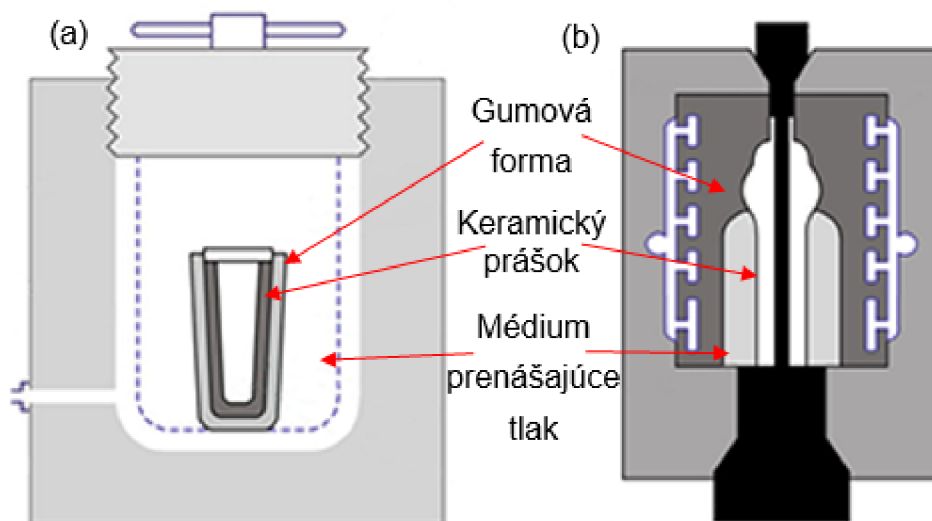
Podľa obsahu  $Y_2O_3$  je možné rozlišovať stabilizáciu na: úplnú ( $\geq 8$  mol. %  $Y_2O_3$  v  $ZrO_2$ , bežne označované ako 8Y-FSZ: *fully stabilized zirconia*), kedy sa v štruktúre  $ZrO_2$  stabilizuje čisto kubická štruktúra, ďalej môže byť stabilizácia čiastočná (obvykle 4-7 mol. %  $Y_2O_3$ , bežne označované ako 5Y-PSZ: *partially stabilized zirconia*), kedy sa tvorí štruktúra s kubickou maticou spolu, ktorá obsahuje precipitáty tetragonálnej fázy. Špeciálnym prípadom je keramika na báze oxidu zirkoničitého, stabilizovaná tromi mol. %  $Y_2O_3$ , kedy by v ideálnom prípade malo dochádzať k tvorbe čisto tetragonálnej štruktúry (často označované ako 3Y-TZP: *tetragonal zirconia polycrystals*). [11, 14] Veľkosť zrna je podstatným faktorom ovplyvňujúcim pochod spevnenia materiálu fázovou transformáciou tetragonálnej fázy na monoklinickú, pretože ak zrno dosiahne určitého kritického polomeru v závislosti na druhu a množstve použitého stabilizátora, tak môže stransformovať samovoľne, bez pôsobenia externých činiteľov. A naopak, ak je zrno príliš malé  $\sim 200$  nm, tak dochádza k jeho prestabilizovaniu a k fázovej transformácii nedochádza. [9, 10, 15]

## 2.2 Metódy prípravy keramických telies

Typickou metódou prípravy keramických polotovarov určených na obrábanie je izostatické lisovanie keramického prášku za studena (CIP: *cold isostatic pressing*) [16-20]. Princípom je pôsobenie hydrostatického tlaku na keramický prášok uložený vo flexibilnej gumovej forme, pričom dochádza k jeho zhutneniu. Tento proces je možné,



vzhľadom na použité médium prenášajúce tlakovú silu na nádobu, rozdeliť na: proces s mokrou formou (Obr. 2.3a) a proces so suchou formou (Obr. 2.3b).



Obr. 2.3 Schéma metódy izostatického lisovania za studena za použitie (a) mokrej a (b) suchej formy. [21]

Pri postupe s mokrou formou je najčastejšie používanou kvapalinou hydraulický olej. Výhody prístupu s mokrou formou: široké rozmerové a tvarové spektrum produktov (s prihliadnutím na limity formy), homogénnejšie zhutnené teleso a nižšia nákupná cena zariadenia oproti postupu so suchou formou. Nevýhodami sú: nízka rozmerová a tvarová presnosť, dlhý procesný čas. V procese so suchou formou je samotná forma súčasťou zariadenia, teda po uvoľnení tlaku je forma automaticky odňatá z telesa, čo umožňuje podstatné zvýšenie produkcie. Spoločným negatívom pre oba prístupy je, že nedochádza k homogénnemu zhutneniu v celom priereze telesa. [21, 22] V komerčnej sfére sú takto pripravené telesá ďalej vyžíhané na určitú teplotu, ktorá sa mení v závislosti od výrobcu a následne obrábané, presnejšie frézované na špecifický rozmer polotovarov (Obr. 2.4). [16]



Obr. 2.4 Typický keramický polotovár zo  $ZrO_2$  o priemere 98.5 mm a hrúbke 16 mm určený pre obrábanie dentálnych náhrad. [16]

Nehomogénne zhutnenie materiálu negatívne vplýva na výslednú rozmerovú presnosť produktov. Keďže sa materiál vplyvom nehomogénnej štruktúry nezmršťuje rovnomerne, tak nie je možné zabezpečiť rozmerovú presnosť. Z toho vyplýva, že telesá, ktorých použitie spočíva v ich rozmerovej presnosti, je potrebné pripravovať z materiálov s čo možno najvyššou štruktúrnou homogenitou. [23]

Metóda, pomocou ktorej je možné dosiahnuť vysokej homogenity štruktúry je napríklad proces gélového odlievania (gel-casting). Princípom tejto metódy je takzvané zgelovanie (polymerizácia) suspenzie monoméru obsahujúcej keramický prášok. Pričom pre dosiahnutie vysokého stupňa homogenity štruktúry výsledného telesa je nutné, aby boli uniformné keramické častice rovnomerne rozdispergované v celom objeme suspenzie. Pre minimalizovanie zmrštenia a deformovania sa materiálu pri sušení a finálnom vypalovaní, je taktiež nutné, aby suspenzia mala vysoký obsah keramického prášku (často > 50 obj. %). Po tom ako sa suspenzia odplyní, aby sa zabránilo prítomnosti plynových bublín, resp. pórov, môže byť naliata do neporéznej formy. Následne sa pridá polymerizačný iniciátor a začne proces zgelovania. Pri zgelovaní polymérne reťazce vytvoria homogénnu štruktúru, ktorá zabráni pohybu keramických častíc. Po vyňatí telesa z formy proces pokračuje krokom sušenia v kontrolovanej atmosfére, kedy teleso nadobudne dostatočnú pevnosť, aby mohlo byť prípadne obrábané ako tzv. „green-body“. Sušenie je najdlhším a najkritickejším krokom procesu, keďže vplyvom teploty nastáva odparovanie zložiek suspenzie (napr. voda), čo má za následok lokálne zvyšovanie tlaku plynov v štruktúre, a teda môže dôjsť k deštrukcii telesa. Je nutné, aby plyny mali dostatočný čas na únik zo štruktúry, čoho je možné dosiahnuť spomalením procesu tým, že prebieha v atmosfére s vysokou vlhkosťou (> 90 % rel. vlhkosti). Ďalej nasleduje odstránenie všetkých organických látok zo štruktúry a finálne vypalovanie keramického telesa, pričom u oxidových keramik môžu tieto dva kroky prebiehať simultánne pri konečnom vypalovaní. Avšak ohrev telesa musí byť dostatočne pomalý, aby bol dostatok času na spálenie polymérnej matrice a uhlíkatých produktov. Výhodami procesu sú: nižšia cena prístrojového vybavenia a foriem oproti iným metódam, vysoká homogenita štruktúry a vysoká výťažnosť procesu. Nevýhodou procesu je, že u rozmerných objemových telies môže dôjsť k deštrukcii telesa a to z dôvodu pôsobenia lokálnych napätí v štruktúre, vplyvom obsahu plynov v štruktúre. [24-26]

### **2.3 Príprava tvarovo zložitých keramických telies**

Keramické telesá sú vytvárané odlievaním suspenzie alebo lisovaním prášku do foriem, ako je popísané v predošlej kapitole. Tento fakt je v prípade protetických telies veľkou nevýhodou, pretože je možné vytvoriť len niekoľko typizovaných tvarov so značným obmedzením geometrie. Teda je nutné prispôsobiť miesto určenia (ako napríklad čeľusť, stehenná kosť) implantátu, nie implantát miestu určenia. Najmä v zubnom lekárstve je priam nutná príprava, čo možno najpresnejších náhrad, aby sa zamedzilo možným zdravotným problémom, ako sú napríklad tvorba a zachytávanie zubného povlaku na prečnievajúcich častiach zubnej korunky alebo spôsobovanie rôznych zápalov. [27, 28]

Takúto možnosť prípravy tvarovo zložitých telies so sebou prinášajú aditívne technológie výroby. Avšak, keďže sú to technológie pomerne nové, prinášajú so sebou množstvo problémov, ako napríklad nedostatočnú rozmerovú presnosť pre medicínske

alebo letecké aplikácie, vysokú porozitu a nesúrodý povrch vplyvom toho, že teleso je vytvárané postupným nanášaním materiálu po vrstvách. Tieto negatíva so sebou prinášajú významné zhoršenie vlastností, teda významný pokles lomovej húževnatosti a pevnosti, taktiež výrazné zvýšenie drsnosti povrchu a pórovitosti. [29, 30]

Protipólom k aditívnym technológiám je proces obrábania, pričom najčastejšie sa jedná o frézovanie. Je to metóda, ktorá umožňuje prípravu celistvých tvarovo zložitých telies, no v súčasnej dobe je v porovnaní s nimi podstatne menej finančne a materiálovo náročná. Z týchto dôvodov je práve táto metóda veľmi rozšírená na poli prípravy keramických protetických telies, keďže so sebou taktiež prináša obzvlášť vysokú časovú a finančnú efektívnosť procesu, pretože dáta zo skenera môžu byť priamo prevedené na digitálny 3D CAD model. Následne sa pomocou CAM softvéru vytvorí obrábacie dráhy a vygeneruje sa NC kód pre konkrétne obrábacie zariadenie. [5, 31, 32]

Skenery, ktoré sa využívajú na zber dát, sú rozdelené do dvoch kategórií, a to na kontaktné a bezkontaktné. Bezkontaktné skenery sa oproti kontaktným vyznačujú podstatne vyššou hustotou nasnímaných bodov, a taktiež aj výrazne vyššou rýchlosťou spracovania týchto dát. Presnosť skenerov má priamy vplyv na presnosť telesa vytváraného pomocou počítačom riadených prístrojov (CNC). [33, 34]

Nevýhodami procesu obrábania oproti aditívnym technológiám je množstvo odpadového materiálu, ktorý je produkovaný (môže dosahovať až 90 % odstráneného materiálu), nemožnosť obrábania dutín s malým polomerom z pohľadu geometrie nástroja, respektíve jeho priemeru, a taktiež opotrebenie nástroja v priebehu procesu, kvôli ktorému môžu vzniknúť odchýlky v rozmeroch, prípadne môže dochádzať až k poškodeniu povrchu obrábaného telesa. Avšak tieto negatíva je možné takmer úplne neutralizovať správnou voľbou materiálu a postupu obrábania. [4]

## 2.4 Proces obrábania keramických materiálov

Samotný proces obrábania keramických materiálov je v porovnaní s obrábaním bežných materiálov, ako napríklad ocel, drevo alebo polyméry, podstatne náročnejší z hľadiska nárokov na prístrojové vybavenie a použité nástroje, keďže keramické materiály sú charakteristické iónovou väzbou, ktorá zapríčiňuje vysokú tvrdosť materiálu. Taktiež zapríčiňuje to, že materiál z telesa je možné odobrať len abrazívne, keďže keramické materiály zväčša nie sú schopné deformovať sa plasticke, teda nemôžu nastať rozmerové zmeny telesa vplyvom deformácie. To znamená, že pri procese obrábania sú z telesa vytrhávané jednotlivé zrná alebo dochádza k vytrhávaniu celých zhlukov keramických častíc. Vysoká tvrdosť zasa zapríčiňuje podstatné zvýšenie rezných síl pôsobiacich na nástroj, čo negatívne ovplyvňuje životnosť nástroja. Všeobecne sa procesy obrábania keramických materiálov rozdeľujú na dva prístupy, a to na tvrdé a mäkké obrábanie (*hard machining, soft machining*). [9, 23, 33, 35]

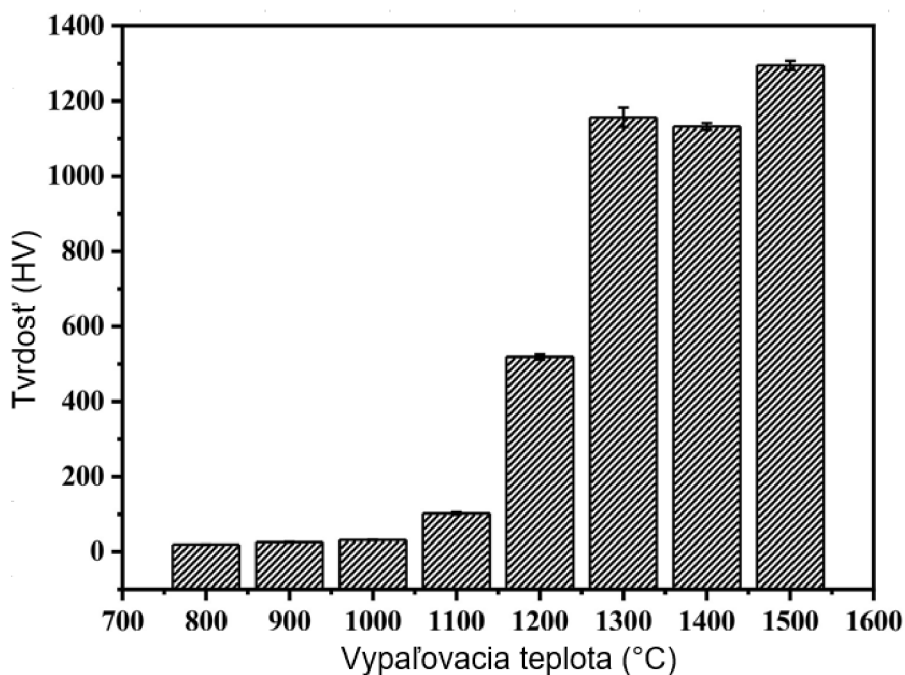
Pri **tvrdom obrábaní** sú polotovary obrábané v plne zosintrovanom stave ([36-38]). Z toho vyplývajú určité negatíva procesu, ako napríklad obmedzenie spracovateľských operácií na brúsenie, lapovanie a leštenie, keďže materiál je z telesa možné odstrániť len abrazívne. Oproti mäkkému obrábaniu sú kladené vyššie nároky na obrábacie zariadenia a nimi využívané nástroje. Nároky sú kladené najmä na tuhosť

zariadenia alebo schopnosť vyvinutia dostatočného rezného výkonu. Z týchto a ďalších nárokov kladených na samotné zariadenia následne vyplývajú nároky na obrábacie nástroje, a to napríklad nutnosť chladenia nástroja, keďže sa pri procese trením nástroja o obrábaný povrch vytvára odpadové teplo, taktiež je značne obmedzená geometria nástroja, keďže musí odolávať vysokým rezným silám a rovnako aj vysokým teplotám. V porovnaní s mäkkým obrábaním je tento proces časovo a ekonomicky náročnejší, avšak telesá spracovávané takýmto prístupom vykazujú vyššiu rozmerovú a tvarovú presnosť. To je spôsobené tým, že po obrobení nepodstupuje finálne vypalovanie, pri ktorom dochádza k zmršteniu (pozri kap. 2.5). [9, 23, 35]

V procese **mäkkého obrábania** je teleso možné frézovať podstatne efektívnejšie ako v procese tvrdého obrábania, keďže polotovary sú len zhutnené po formovacích operáciách alebo vo vyžíhanom stave [6, 39-41], vďaka čomu vzrastie ich tvrdosť na hodnotu, pri ktorej je možná bezpečná manipulácia s telesom, prípadne je možné teleso upnúť do prípravkov na obrábanie. Táto zvýšená hodnota tvrdosti však predstavuje len zlomok hodnoty tvrdosti plne zosintrovaného telesa. To má za následok významné zníženie rezných síl v porovnaní s obrábaním plne zosintrovaných telies. Žihacia teplota má zásadný vplyv na mechanické a fyzikálne vlastnosti obrábaného polotovaru [6], čo je popísané v nasledujúcej kapitole. Nevýhodou procesu mäkkého obrábania je, že nemôže prebiehať za prítomnosti chladiaceho média, pretože by toto médium vniklo skrz otvorené póry do obrobku a vo fáze vypalovania by mohlo dôjsť k deštrukcii telesa. Preto je nutné použitie nižších rezných rýchlostí. Pri procese obrábania keramiky sú využívané nástroje povalkované diamantom alebo karbidmi, prípadne celokarbidové nástroje. [10, 35] Značnou výhodou mäkkého obrábania oproti obrábaniu tvrdému je, že ostré hrany obrábacích dráh na povrchu telesa sú v priebehu vypalovania zaoblené a taktiež zmenšené (vďaka možnosti keramických častíc sa preusporiadať na voľnom povrchu a tiež vplyvom zmršťovania).

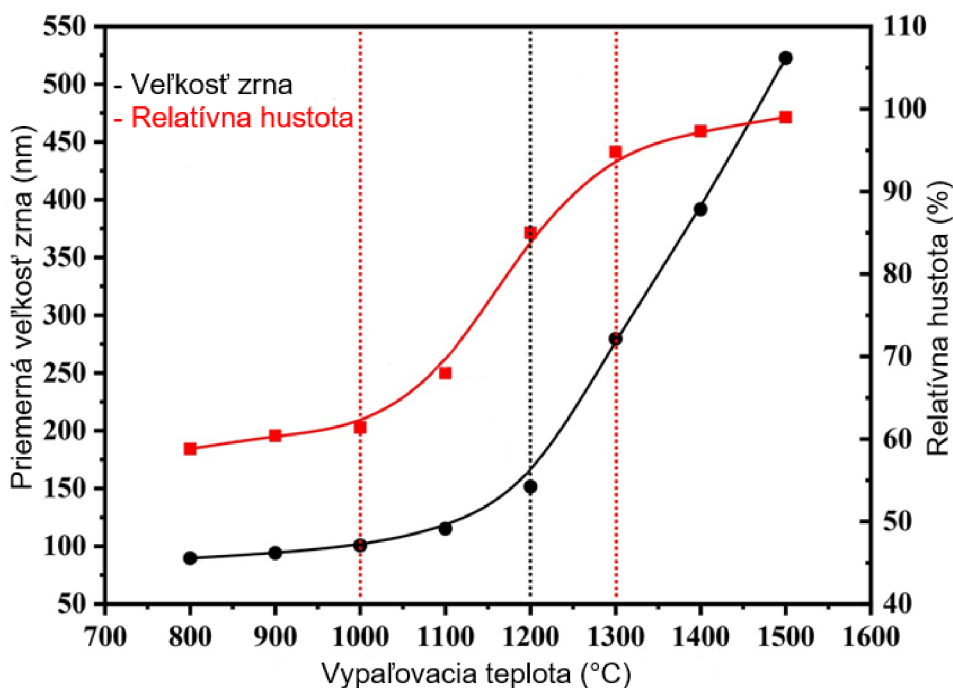
## 2.5 Vlastnosti polotovarov ovplyvňujúce proces obrábania

Pri obrábaní keramických materiálov je ich tvrdosť podstatným parametrom z hľadiska kvality a rýchlosti tohto procesu. Pri rastúcej hodnote tvrdosti sa v dôsledku zväčšovania rezných síl prudko znižuje životnosť nástroja. [42] Výsledná hodnota tvrdosti telesa úzko súvisí s teplotou žihania (predvýpalu), prípadne vypalovania, ako je ukázané na nasledujúcom obrázku (Obr. 2.5) pre  $ZrO_2$  keramiky. U keramik na báze  $ZrO_2$  sa ukazuje, že vplyvom zvýšenej mechanickej záťaže pri obrábaní môže prísť k predčasnej transformácii tetragonálnej fázy na monoklinickú, čo je pri procese obrábania nežiadúce, a taktiež môže dôjsť k vzniku mikrotrhlín. [7]



Obr. 2.5 Vplyv teploty tepelného spracovania na tvrdosť. [7]

Hodnota tvrdosti korešponduje s hodnotou relatívnej hustoty telesa a taktiež s priemernou veľkosťou zrna v danom štádiu predvypalu, čo je graficky znázornené na Obr. 2.6 pre oxid zirkoničitý dopovaný tromi molárnymi percentami ytria. Teda s rastúcou teplotou sa zvyšujú hodnoty relatívnej hustoty a rovnako aj hodnota priemernej veľkosti zrna. [7, 9]

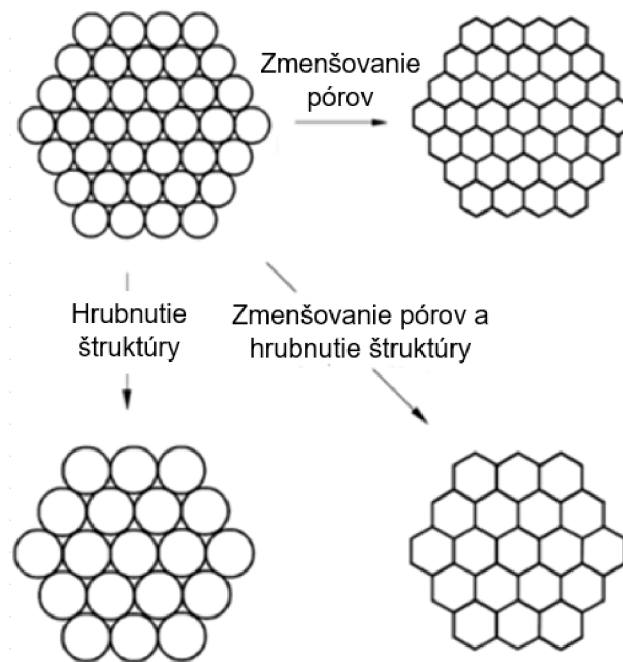


Obr. 2.6 Vplyv teploty na hodnotu relatívnej hustoty telesa a veľkosti zrna. [7]

Keďže u keramických telies dochádza k odberu materiálu vytrháváním jednotlivých zrn zo štruktúry, tak je možné tvrdiť, že veľkosť zrna priamo ovplyvňuje parametre drsnosti povrchu. Pričom je snaha o dosiahnutie čo možno najmenších hodnôt drsnosti povrchu. Napriek týmto dôvodom je žihacia teplota považovaná za jeden z kritických faktorov pri tvorbe polotovarov určených na obrábanie a následne aj z nich obrábaných keramických telies. [9, 33]

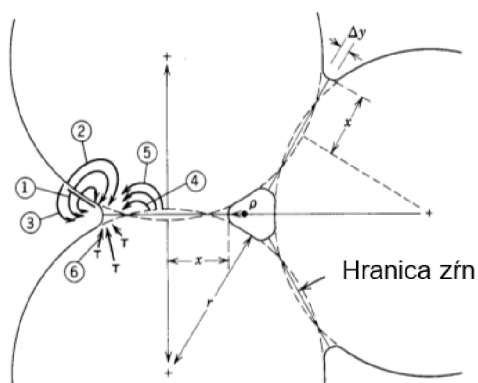
## 2.6 Vypalovanie keramických materiálov

Vypalovanie (*firing* alebo *sintering*) je vysokoteplotný proces, pri ktorom keramika nadobúda svoje finálne vlastnosti. Častým spôsobom je sintering v pevnej fáze (ang. solid state sintering), teda zahriatie materiálu na teplotu približne 0,5 – 0,75 teploty topenia. U materiálov na báze oxidu zirkoničitého sa tieto teploty typicky pohybujú okolo 1450 °C. Dodaná energia vo forme tepla umožní, aby sa častice zhutneného keramického prášku navzájom prepojili alebo sa zväčšovali (pozri Obr. 2.7). [33, 43]



Obr. 2.7 Procesy znižovania voľnej energie povrchov častíc keramického prášku pri vypalovaní. [44]

Vznik prepojenia medzi časticami (takzvané krčky) alebo hrubnutie zrn sú zapríčinené difúziou materiálu (Obr. 2.8) na rozhraní s-g (solid-gass, v tomto prípade zrno-pór), pričom hnacou silou je znižovanie energie voľného povrchu častíc. Vplyvom znižovania pórovitosti a snahou materiálu, o čo možno najmenší voľný povrch, dochádza pri vypalovaní k zvyšovaniu hodnoty hustoty takto spracovávaného telesa a taktiež aj k rozmerovým zmenám, respektíve k zmršteniu materiálu. Hodnoty zmrštenia sa u materiálov na báze oxidu zirkoničitého v závislosti na kvalite prášku a jeho následnom formovaní pohybujú v rozmedzí hodnôt 20 – 25 %. [33, 43]



Označenie (číslo)	Druh transportu	Prenos hmoty	
		z miesta	na miesto
1	Povrchová difúzia	Povrch	Křčok
2	Difúzia mriežkou (objemová)	Povrch	Křčok
3	Difúzia plynnou fázou	Povrch	Křčok
4	Difúzia po hraniciach zrn	Hranica zrn	Křčok
5	Difúzia mriežkou (objemová)	Hranica zrn	Křčok
6	Difúzia mriežkou (objemová)	Dislokácia	Křčok

Obr. 2.8 Ukážka možných druhov prenosu hmoty pri procese vypalovania. [43]

Parametre, ktorými sú finálna teplota vypalovania spolu s výdržou na danej teplote, majú zásadný vplyv na vlastnosti keramických telies, keďže výrazne ovplyvňujú výslednú štruktúru materiálu, ako napríklad výslednú veľkosť zrna, hustotu a pórovitosť. Z toho vyplýva, že priebeh procesu pozostávajúceho z postupného ohrevu na požadovanú teplotu ochladzovania a výdrže na daných teplotách, musí byť striktné riadený a kontrolovaný. Vypalovanie materiálov na báze  $ZrO_2$  je možné pozitívne ovplyvniť prídavkom malého množstva  $Al_2O_3$ , čo vedie ku skráteniu času výdrže na teplote, a taktiež umožní jej zníženie. Aj z tohto dôvodu komerčné keramiky často obsahujú malý prídavok oxidu hlinitého. [33, 45]

Ďalšou možnosťou, ako znížiť teplotu vypalovania, prípadne skrátiť čas výdrže na teplote, je použitie keramického prášku s nanometrickými časticami. Použitím takéhoto materiálu dochádza k výraznému skráteniu difúzných dráh, čo taktiež urýchľuje priebeh difúzie. [46]

## 2.7 Testovanie a vlastnosti vypálenej keramiky

Výsledné vlastnosti keramických materiálov sú závislé na mnohých faktoroch napríklad teplota žihania, vypalovania, čistota a štruktúra základného prášku, v postupe výroby a iných.

**Priemerná veľkosť zrna** môže byť určená pomocou viacerých metód, pričom najvhodnejšie je využitie postupov popísaných v štátnych normách alebo testovacích štandardoch (napr. [47, 48]), a to meraním počtu zrn na jednotku plochy, dĺžky hraníc zrn na jednotkovej ploche, plochy zrn, počtu priesečníkov zrn alebo priesečníkov hraníc zrn na jednotku dĺžky, prípadne dĺžky úsečky pretínajúcej zrno. Pri meraniach využívajúce úsečky o dĺžke väčšej ako priemer jedného zrna, musia byť nanosené na snímku štruktúry (snímku zo SEM) náhodne, pričom ani ich počiatočný ani konečný bod sa nesmú zhodovať. [49]

**Drsnosť povrchu** je podstatným faktorom ovplyvňujúcim vlastnosti keramických protetických telies. U dentálnych náhrad je to napríklad zachytávanie sa zubného povlaku na ich povrchu. Tento jav nastáva pri zvyšujúcej sa hodnote priemernej odchýlky od povrchu ( $Ra$ ) nad hodnotu 200 nm, pričom dochádza k zafarbeniu náhrady a zápalom okolitých tkanív. [50] Rovnako aj u kĺbnych náhrad so

zvyšujúcou sa hodnotou Ra sa výrazne zvyšuje množstvo zachytených sa baktérií na povrch. Práca [51] ukazuje, že pri Ra = 1 nm sa zachytia len 2 % z celkového počtu baktérií v porovnaní s Ra = 205 nm.

Určenie hodnoty drsnosti povrchu umožňuje napríklad kontaktný profilometer, u ktorého po povrchu telesa prechádza snímacia ihla so zaobleným hrotom, pri konštantnom zaťažení, pričom sa sleduje vychýlenie snímača. Zaoblenie hrotu a zaťažovacia sila sú určené normami ČSN EN 623-4 a ČSN EN ISO 4287 [52, 53]. [54, 55]

**Hustota** keramického telesa je priamo závislá na teplote vypalovania, ako je ukázané na obrázku (Obr. 2.6). Pomocou hodnoty hustoty je možné určiť hodnotu **pórovitosti** v prípade, že je známa teoretická hustota daného materiálu. Pričom táto hodnota je porovnávaná s relatívnou hustotou telesa, ktorú je možné zistiť pomocou metódy nasiaknutia telesa kvapalinou, podľa normy ČSN EN 623-2 [56]. Póry sú v objemových telesách nežiadúce, pretože za ich prítomnosti prudko klesajú mechanické vlastnosti ako napríklad pevnosť materiálu a rovnako negatívne vplyvajú aj na vlastnosti optické. [57, 58]

Výpočet:

$$\rho_{rel} = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \times \frac{\rho_{vody}}{\rho_{teor}} \times 100, \quad (1)$$

$\rho_{rel}$  – percentuálna časť z teoretickej hustoty (%),

$\rho_{teor}$  – hodnota teoretickej hustoty (g/cm<sup>3</sup>),

$\rho_{vody}$  – hodnota hustoty vody (pri danej teplote) (g/cm<sup>3</sup>),

$m_1$  – hmotnosť vysušenej vzorky (g),

$m_2$  – hmotnosť vodou nasýtenej vzorky ponorenej v kvapaline (g),

$m_3$  – hmotnosť vodou nasýtenej vzorky (g).

**Zmrštenie** materiálu je možné určiť meraním telesa pred a po sintrovaní a je možné stanoviť hodnoty lineárneho,  $\Delta L$ , a objemového zmrštenia,  $\Delta V$ , podľa nasledujúcich vzťahov:

$$\Delta L = \frac{(L_0 - L)}{L_0}, \quad (2)$$

$$\Delta V = \frac{(V_0 - V)}{V_0}, \quad (3)$$

$\Delta L$  a  $\Delta V$  – lineárne a objemové zmrštenie po vypálení (-),

$L_0$  a  $V_0$  – dĺžkový (mm) a objemový rozmer (mm<sup>3</sup>) materiálu pred vypálením,

$L$  a  $V$  – dĺžkový (mm) a objemový rozmer (mm<sup>3</sup>) materiálu po vypálením.

Lineárne a objemové zmrštenie a v percentách získame vynásobením  $\Delta L$  hodnotou 100.

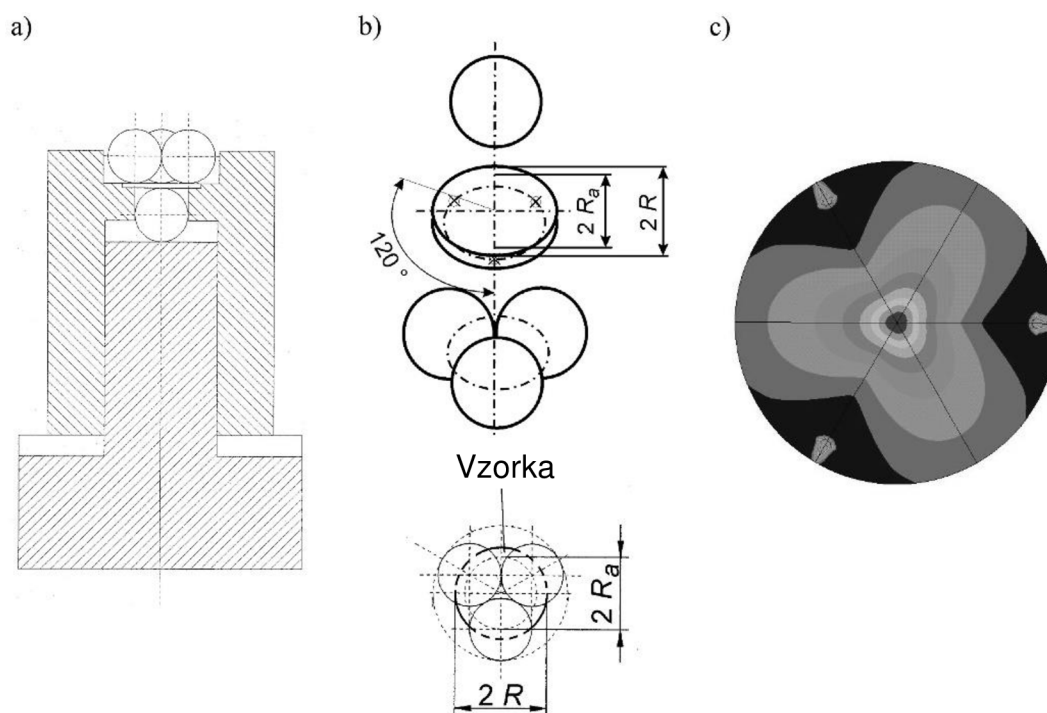


Avšak výrobcovia komerčných polotovarov častejšie udávajú koeficient „zväčšenia“, označený  $k$ , ktorý je potrebný na kompenzáciu zmrštenia sa telesa pri vypalovaní [16]:

$$k = \frac{1}{1 - \Delta L} [-], \quad (4)$$

**Pevnosť v ohybe a lomová húževnatosť** charakterizujú reakciu materiálu na pôsobiacie napätie na teleso a reakciu na šírenie sa trhliny. U keramických telies sa tieto parametre určujú pomocou metód trojbodového alebo štvorbodového ohybu. Pri týchto metódach sú často zaznamenané výrazné odchýlky v hodnotách, pretože povrchové defekty na hranách testovaných telies pôsobia ako iniciačné miesta pre vznik trhliny. Vzhľadom k týmto negatívam a taktiež vzhľadom k zložitosti prípravy skúšobných telies sa často pristupuje k metóde merania biaxiálnej pevnosti v ohybe, keďže je táto metóda menej senzitívna na defekty na hranách, keďže ich priamo nezaťažuje a taktiež na nedokonalosti povrchu. [59-61]

Princíp testovania v biaxiálnom ohybe spočíva v zaťažení telesa v tvare disku, ktoré je uložené na podstave v tvare prstenca alebo na aspoň troch guľôčkach, pričom je zaťaženie vyvolávané piestom na disk prenášané pomocou prstenca alebo guľôčky uloženej na telese. Typickým zástupcom je B3B test (ball-on-three balls), pri ktorom sú využité podstavové a zaťažovacie guľôčky (Obr. 2.9). [60, 61]



Obr. 2.9 a) Schéma testovacieho zariadenia, b) uloženie vzorky, c) napätové pole pôsobiace vo vzorke. [61]

Pevnosť v ohybe je taktiež možné približne určiť a to pomocou výpočtu Hall-Petchovej rovnice (rov. 5), ak je známa priemerná veľkosť zrna materiálu a materiálové konštanty. Z tohto vzťahu jednoznačne vyplýva, že znižovaním hodnoty priemernej

veľkosti zrna, je možné dosiahnuť zvýšenie hodnoty pevnosti telesa. [62] Hall-Petchova rovnica sa uvádza vo tvare:

$$\sigma_y = \sigma_0 + \frac{k}{\sqrt{d}} \quad (5)$$

- $\sigma_0$  – odpor mriežky voči pohybu dislokácií (frikčné napätie) (MPa),
- $k$  – materiálová konštanta zahŕňajúca relatívny príspevok hraníc zŕn k spevňovaniu (-),
- $d$  – priemerná veľkosť zrna (nm).

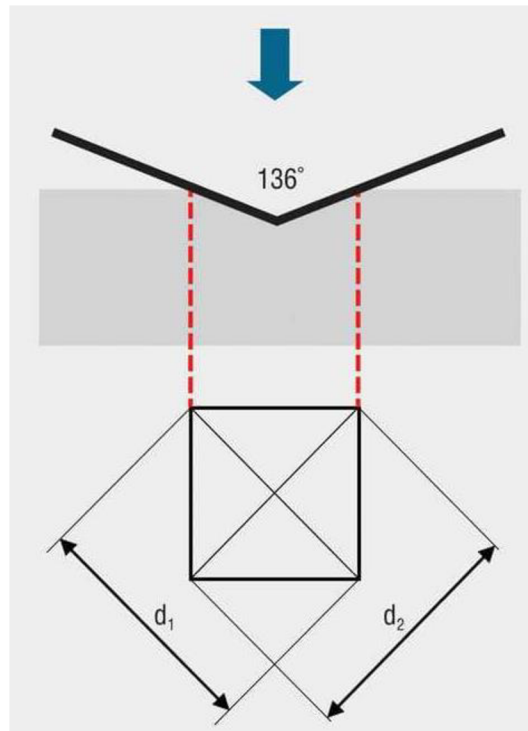
Keďže však poškodenie krehkých materiálov obvykle iniciuje z defektov, ktoré sú rozdelené v štruktúre materiálu, tak sa pevnosť každej vzorky mení v závislosti na veľkosti najväčšieho defektu. Z toho vyplýva, že pevnosť krehkých materiálov je popísaná pravdepodobnostnou štatistickou funkciou. Najčastejšie je používané Weibullovo dvojparametrové rozdelenie, kedy sa počíta s porušením materiálu v prípade, že dôjde k porušeniu jeho najslabšieho objemového elementu. Pričom Weibullova charakteristická pevnosť počíta s pravdepodobnosťou porušenia 63,2 %. Hodnoty Weibullovoho modulu sa u pokročilej keramiky pohybujú v rozmedzí 10 – 20. [59, 63-65]

$$P_f = 1 - \exp \left[ - \left( \frac{\sigma_f}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad \text{pre } \sigma_f > 0, \quad (6)$$

- $P_f$  – pravdepodobnosť porušenia (-),
- $m$  – Weibullov modul (-),
- $\sigma_0$  – Weibullova charakteristická pevnosť (MPa).

**Tvrdosť** je schopnosť materiálu klásť odpor proti vnikaniu cudzieho telesa. Je to podstatný faktor ovplyvňujúci napríklad lomovú húževnatosť a obrobitelnosť telesa. V závislosti na metóde merania je zvolený typ, geometria, materiál a rozmer indentoru (vnikajúceho telesa). U keramických materiálov sa najčastejšie určuje hodnota tvrdosti podľa Vickersa (HV), prípadne Knoop (HK). [27, 66, 67]

Knoopova metóda využíva indentor v podobe diamantového skoseného ihlanu. Jej použitie je najmä u tenkých keramických povlakov, pretože hĺbka vnorenia sa je oproti iným metódam podstatne menšia, a taktiež spôsobuje vznik menšieho množstva trhlín. Pre objemové materiály sa používa Vickersova metóda (Obr. 2.10). Ako indentor sa využíva diamantový štvorboký ihlan. Vzorky na testovanie tvrdosti musia byť vyleštené, a rovnako musí byť zabezpečená rovinnosť vzorky, respektíve os indentoru musí byť kolmá na rovinu testovaného povrchu. Typická hodnota zaťažovacej sily sa pohybuje v rozmedzí 9,8–98 N. [66, 67]



Obr. 2.10 Schéma geometrie testu tvrdosti podľa Vickersa. [68]

Výsledná hodnota tvrdosti je dopočítavaná pomocou nasledujúceho vzťahu [67]

$$HV = \frac{P}{A_T} = 1,8544 \times \frac{P}{d^2}, \quad (7)$$

$HV$  – číselná hodnota tvrdosti (HV),

$P$  – aplikovaná sila (N),

$A_T$  – kontaktná plocha medzi indentorom a vzorkou (mm<sup>2</sup>),

$d$  – priemerná dĺžka uhlopriečky stopy (mm), respektíve:

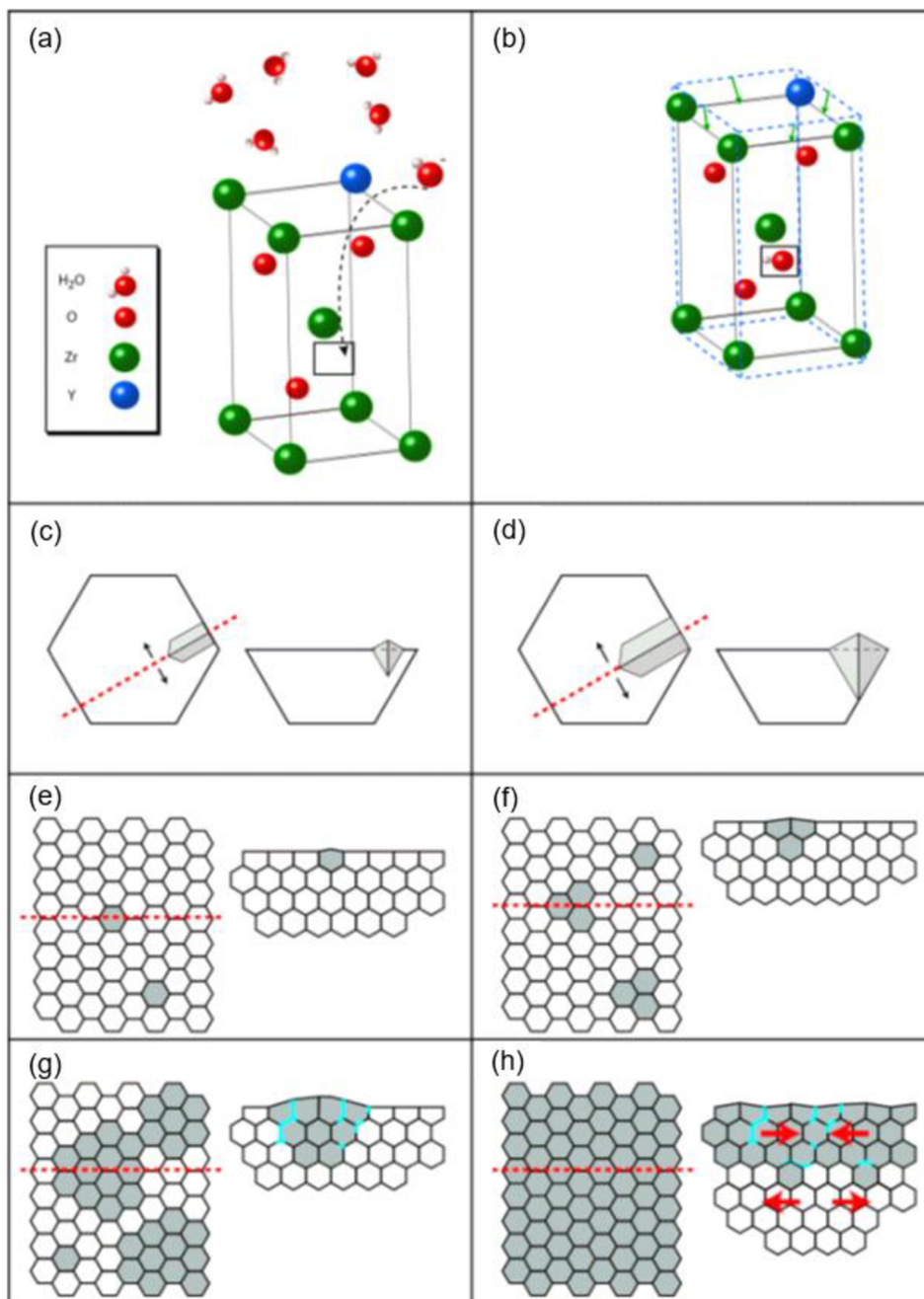
$$d = \frac{d_1 + d_2}{2}, \quad (8)$$

Keramika na báze oxidu zirkoničitého nadobúda svoju maximálnu hodnotu tvrdosti (obvykle 1200 – 1300 HV) pri teplote vypalovania nad 1300 °C. [7]

**Životnosť keramických telies** na báze oxidu zirkoničitého ovplyvňuje najmä ich náchylnosť k nízkoteplotnej degradácii (LTD-*low temperature degradation*). K LTD dochádza vo vlhkých prostrediach v rozmedzí teplôt 30°C – 400°C, v závislosti na druhu použitého stabilizátoru a veľkosti zrna. Priebeh degradácie je znázornený na nasledujúcom obrázku (Obr. 2.11). [14]

Molekuly vody (presnejšie -OH skupiny) difundujú na kontaktnom povrchu do kryštalickej mriežky cez kyslíkové vakancie (Obr. 2.11(a)), čo má za následok zmenu mriežkových parametrov (Obr. 2.11(b)). To vyvolá zväčšenie lokálnych napätí v štruktúre, čo v danom mieste spôsobí transformáciu tetragonálnej fázy na monoklinickú (Obr. 2.11(c)). Novovzniknutá monoklinická fáza sa ďalej zväčšuje

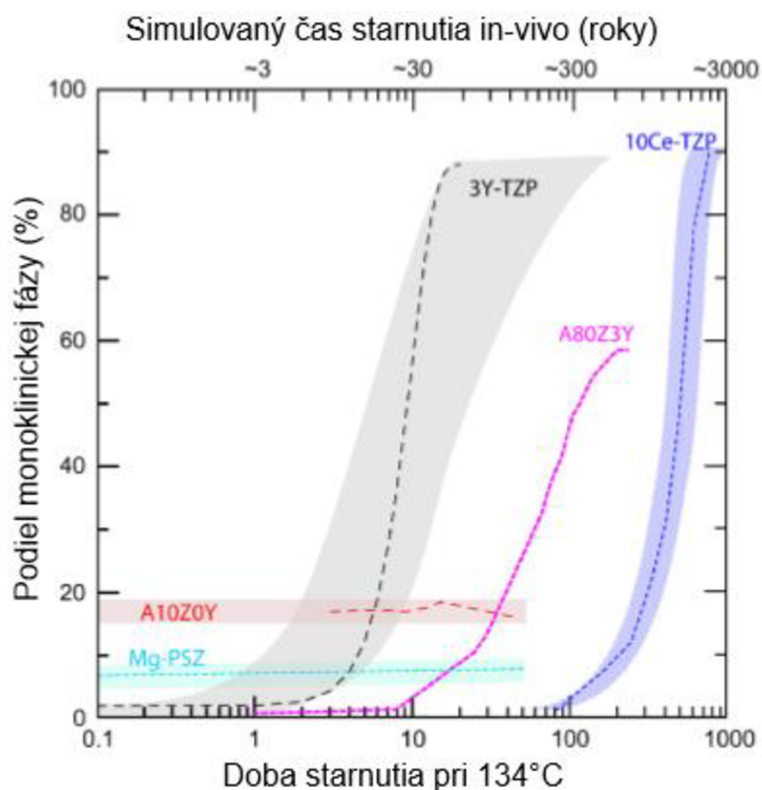
smerom do zrna (Obr. 2.11(d)). Na (Obr. 2.11(e) a (g)) je znázornená vzniknutá kaskádová reakcia, kedy transformácia v jednom bode zapríčiňuje transformáciu v ostatných. Objemové zmeny štruktúry sa prejavujú zmenou morfológie povrchu telesa, pričom je možné pozorovať vznik mikrotrhlín (modrá farba) (Obr. 2.11(g)). Takto vzniknuté trhliny umožnia vlhkosti, aby sa dostala hlbšie do telesa, za súčasného vyvolávania ďalšej fázovej transformácie (Obr. 2.11(h)). Červené šípky v Obr. 2.11(h) znázorňujú smer pôsobiacich napätí. [14]



Obr. 2.11 Priebeh procesu LTD. [14]

Testovanie vzoriek prebieha v utesnenej komore za prítomnosti vodnej pary, pri teplote 134 °C a tlaku 2 bary. Pričom jedna hodina v takýchto podmienkach sa vyrovná dvom rokom pri podmienkach 34 °C a atmosférickom tlaku 101 kPa. [69]

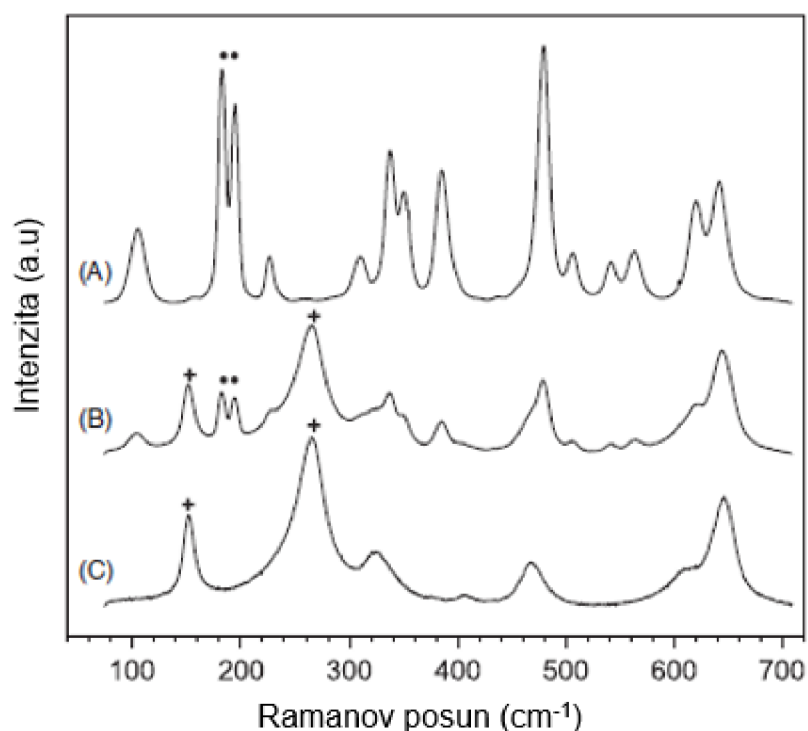
Transformácia tetragonálnej fázy na monoklinickú v prípade telies na báze stabilizovaného oxidu zirkoničitého v závislosti na čase pri danej teplote je znázornená na ďalšom obrázku (Obr. 2.12).



Obr. 2.12 Fázová transformácia oxidu zirkoničitého vo vlhkom prostredí, v závislosti na čase a teplote. [14]

**Fázové zloženie** má najmä u keramik na báze oxidu zirkoničitého podstatný význam, keďže obsah tetragonálnej (prípadne monoklinickej) fázy je faktorom ovplyvňujúcim schopnosť transformačného spevnenia materiálu (popísané v predchádzajúcej časti).

Fázové zloženie môže byť kvantitatívne určené pomocou metód, akými sú röntgenová difrakcia alebo Ramanova spektroskopia. Pri Ramanovej spektroskopii je merané rozptýlené žiarenie, ktoré vzniká interakciou monochromatického žiarenia, z laserového zdroja, s povrchovými molekulami vzorky, za súčasnej zmeny ich vibračných a rotačných stavov. Ramanov posun je reprezentovaný vlnovým číslom ( $1/\text{cm}$ ), pretože na rozdiel od vlnovej dĺžky, je priamo úmerný energii emitovaného fotónu s inou energiou (vyššou alebo nižšou) ako fotón dopadajúceho žiarenia. Typické Ramanove spektrá pre fázy oxidu zirkoničitého sú zobrazené na obrázku (Obr. 2.13). [70]



Obr. 2.13 Typické Ramanovské spektrá pre oxid zirkoničitý. (A) – vysoký podiel monoklinickej fázy, (B) – monoklinická spolu s tetragonálnou fázou, (C) vysoký podiel tetragonálnej fázy. [70]

Analýzou týchto spektier je možné pomocou výpočtových modelov určiť podiel monoklinickej fázy. Výpočtový model, ktorý berie do úvahy najintenzívnejšie vrcholy spektier monoklinickej a tetragonálnej fázy, je daný vzťahom [70]:

$$V_m = \frac{I_m^{181} + I_m^{190}}{k(I_t^{147} + \delta I_t^{265}) + I_m^{181} + I_m^{190}} \times 100, \quad (9)$$

$V_m$  – množstvo monoklinickej fázy v štruktúre (%),

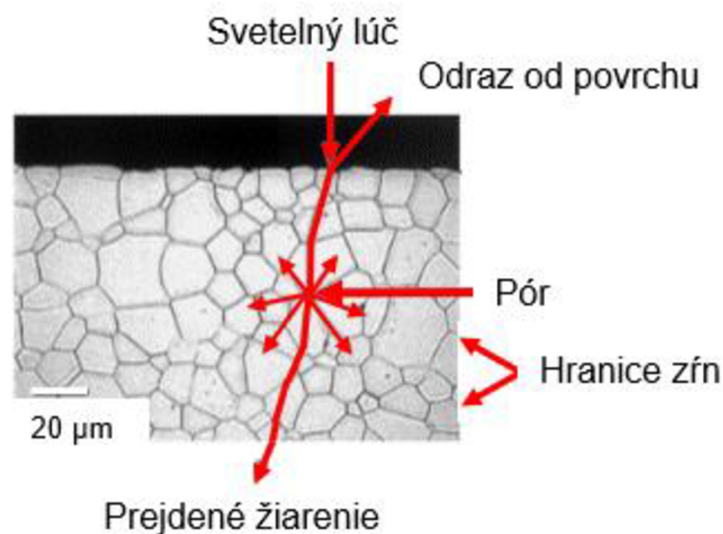
$I$  – plocha pod krivkou vrcholu s x-ovou súradnicou na vlnovom čísle, pre tetragonálnu a monoklinickú fázou (označené dolnými indexami  $m$  a  $t$ ).

Pričom hodnoty koeficientov  $k$  a  $\delta$  nie sú v literatúre jednotné, ako uvádza nasledujúca tabuľka (Tab. 1).

Tab. 1 Koeficienty  $k$  a  $\delta$ , podľa rôznych autorov.

Názov v tejto práci:	$k$ (-)	$\delta$ (-)	Odkaz
Tabares et. al. 1	0,3	1	[70]
Tabares et. al. 2	2,07	0	[70]
Clarke a Adar	0,97	1	[71]
Katagiri et. al.	2,2	0	[72]
Lim et. al.	0,33	1	[73]

**Optické vlastnosti** oxidu zirkoničitého sú ovplyvňované veľkosťou a tvarom zrna, porozitou a hlavne fázovým zložením, keďže sa svetelný lúč láme práve na rozhraniach, a to s indexom lomu štruktúry vyskytujúcej sa v danom mieste. Teda, keď sa zvyšuje počet prechodov svetelného lúča optickými rozhraním s rozdielnym indexom lomu, tým viac klesá pravdepodobnosť jeho prechodu cez rozhranie. Taktiež platí, že pravdepodobnosť prechodu svetelného lúča materiálom klesá, pokiaľ sa v materiáli vyskytujú fázy s rozdielnym indexom lomu, kedy sa zvyšuje pravdepodobnosť, že sa svetelný lúč rozptýli. Ak je veľkosť zrna porovnateľná s vlnovou dĺžkou dopadajúceho žiarenia, tak dochádza k silnému rozptylu žiarenia. Naopak s klesajúcou hodnotou priemernej veľkosti zrna sa zvyšuje priehľadnosť materiálu. Porozita telesa má na rozptyl svetelného lúča ešte významnejší vplyv ako veľkosť zrna alebo hranice, pretože póry predstavujú ďalšie optické prostredie s vlastným, výrazne odlišným indexom lomu. [74-76] Na obrázku Obr. 2.14 sú tieto interakcie znázornené.

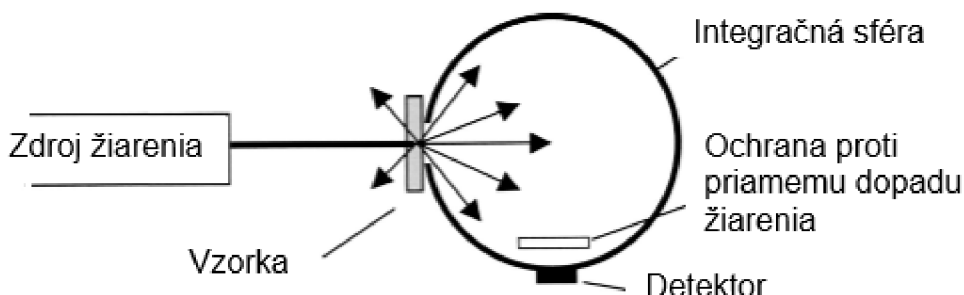


Obr. 2.14 Znáznornenie incidentov pri prechode svetelného lúča štruktúrou materiálu. [77]

Najvyššou priehľadnosťou sa vyznačuje kubická fáza, pretože na rozdiel od monoklinickej a tetragonálnej fázy u nej vďaka jej geometrickému usporiadaniu nedochádza k dvojlomu. Avšak neposkytuje možnosť spevnenia materiálu pomocou fázovej transformácie, teda nedosahuje mechanických vlastností porovnateľných s PSZ keramik. U tetragonálnej a monoklinickej fázy dochádza k dvojlomu, pretože ich kryštalické mriežky majú nižší stupeň symetrie, z čoho vyplýva, že index lomu svetla je smerovo závislý. Taktiež je index lomu negatívne ovplyvňovaný chemickým zložením, keďže sa pri dopovaní keramiky na báze oxidu zirkoničitého využívajú zlúčeniny (napr.  $Y_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ), ktoré často segregujú na hraniciach zrn, teda predstavujú ďalšie optické prostredie s rozdielnym indexom lomu ako matrica. [78, 79]

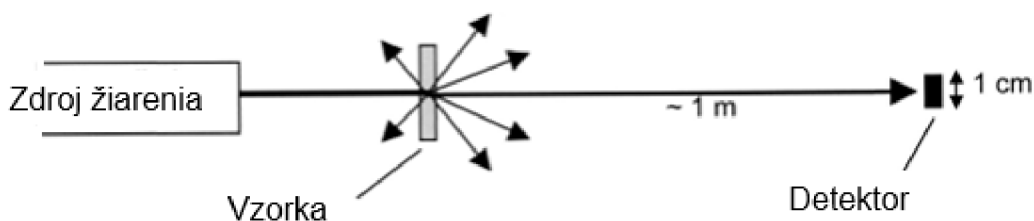
**Celková dopredná priepustnosť** (TFT-*Total forward transmittance*) zahŕňa všetky lúče svetla, ktoré sú schopné prechodu cez materiál, a to či už priamou, alebo difúznou transmitanciou. Tento jav je možné pozorovať pomocou integračnej sféry (Obr. 2.15), vďaka ktorej je možné určiť, koľko percent z pôvodného žiarenia prejde telesom. Integračná sféra integruje prejdené lúče pomocou fotodetektora. Tento

postup je možné použiť u dentálnych náhrad, keďže v ich prípade je priehľadnosť považovaná za estetickú vlastnosť, ktorá priamo neovplyvňuje funkciu a životnosť materiálu. Testovanie optických vlastností prebieha typicky na vzorkách o hrúbke 1 mm. [77, 80, 81]



Obr. 2.15 Schéma TFT. [77]

**Skutočná priama priepustnosť** (RIT-*Real in-line transmittance*) je definovaná ako žiarenie vystupujúce z materiálu po prechode lúča červeného laseru (645 nm) (Obr. 2.16). Keďže je medzi vzorkou a detektorom veľká vzdialenosť, tak na detektor dopadá prakticky len nerozptýlené svetlo. Lúče, ktorých dráha sa líši o viac ako  $0,5^\circ$  nie sú detegované. Preto sa RIT využíva najmä pre merania priehľadných telies. Bežne je in-line prenos pozorovaný pomocou štandardného spektrometra s veľkou apertúrou (do  $3^\circ - 5^\circ$ ). [77]



Obr. 2.16 Schéma RIT. [77]

Teoretickú maximálnu hodnotu transmitancie žiarenia je možné určiť pri znalosti indexu lomu svetla danej látky, avšak túto hodnotu je možné považovať len za teoretické maximum, ktoré sa reálne nedá dosiahnuť, pretože počíta s plne homogénnym telesom s dokonale hladkým povrchom a rovnako neberie do úvahy hrúbku telesa ako aj jeho absorbcanciu. Výpočet:

$$T_{max} = \frac{2n}{1 + n^2} \quad (10)$$

$T_{max}$  – teoretická hodnota transmitancie telesa (%),

$n$  – index lomu materiálu (-).

Posudzovať transmitanciu keramiky na báze tetragonálneho oxidu zirkoničitého v závislosti na indexe lomu  $n$  je náročné, pretože autori literatúry sa nezhodujú na hodnotu tohto parametra. Najčastejšie sa hodnoty indexu lomu pohybujú v rozmedzí



2,0 – 2,3. [75, 79, 82-84] Teda, priesvitnosť by teoreticky mala dosahovať hodnôt 73,1 – 80,0 %. Pričom hodnoty komerčných keramik (nasledujúca Tab. 2) zväčša nedosahujú ani polovice teoretickej hodnoty priesvitnosti.

Tab. 2 Tabuľka vlastností pre vybrané typy ZrO<sub>2</sub>

Typ ZrO <sub>2</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol.%)	Teplota výpalu/výdrž (°C/hod)	Veľkosť zrna (nm)	Pevnosť (MPa)	Fázové zloženie (%)	Priesvitnosť (%)	Odkaz
Luxen Zr (3Y-TZP)	3	1500/2	305	1054 <sup>t</sup>	100 T 0 C	30,9	[85]
Aadva ST (3Y-TZP)	3	1500/2	432	1200 <sup>b</sup>	76,8 T 23,2 C	36,9	[86]
Aadva EI (3Y-TZP)	3	1500/2	333	970 <sup>b</sup>	80,3 T 19,7 C	38,4	[86]
Zpex (3Y-TZP)	3	1450/2	670	990 <sup>f</sup>	97,9 T 2,1 C	40,0 <sup>v</sup>	[87, 88]
Luxen Enamel (4Y-PSZ)	4	1500/2	653	1038 <sup>t</sup>	100 T 0 C	44,1	[85]
Luxen Smile (5Y-PSZ)	5	1500/2	801	801 <sup>t</sup>	100 T 0 C	51,1	[85]
Aadva NT (5Y-PSZ)	5,5	1550/2	770	420 <sup>b</sup>	67,8 T 32,2 C	43,4	[86]
Katana UTML (PSZ)	>6	1550/2	1718	430 <sup>b</sup>	68,9 T 31,1 C	36,0	[86]

<sup>b</sup> biaxiálna pevnosť, <sup>t</sup> trojbodový ohyb, <sup>f</sup> štvorbodový ohyb, <sup>v</sup> hodnota uvedená výrobcom

T: tetragonálna fáza, C: kubická fáza, Priesvitnosť (TFT) stanovená spektrofotometrom (λ = 550 nm, hrúbka vzorky 1 mm)

### **3 Ciele prace**

Pre vypracovanie diplomovej prace boli vytýčené nasledujúce ciele:

- (A) Aktuálny prehľad stavu problematiky (literárna rešerš).
- (B) Charakterizácia keramických polotovarov a vyfrézovaných obrobkov pred a po vypálení.
- (C) Stanovenie mechanických a fyzikálnych vlastností, uskutočnenie fázovej a štruktúrnej analýzy vypálených vzoriek a určenie presnosti obrábania.
- (D) Obrobenie reálnych telies (protetické náhrady).

## 4 Experimentálna časť

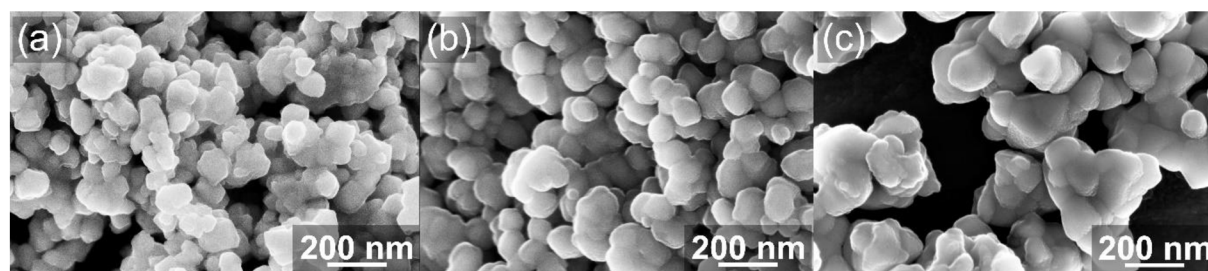
Experimentálna časť práce spočívala v otestovaní novo vyvinutých zirkoničitých keramik metódou gélového odlievania zo špeciálnych nanočasticových práškov s mezoporóznou štruktúrou [89]. Pre dosiahnutie čo možno najlepších výsledkov mechanických a fyzikálnych vlastností finálnych telies bolo nutné stanoviť vhodnú žihaciu teplotu počas tepelného spracovania polotovarov. Pre porovnanie vlastností keramik zo špeciálnych nanočasticových práškov boli v štúdiu tiež testované polotovary pripravené taktiež gélovým odlievaním z komerčne dostupného prášku od firmy Tosoh, keďže je vďaka jeho stálym vlastnostiam možné tento materiál považovať za svetový štandard medzi keramikami na báze oxidu zirkoničitého.

### 4.1 Materiály a vzorky

Keramické polotovary rôznych tvarov (pozri špecifikácie ďalej v texte) určené na obrábanie boli pripravené na základe poznatkov z práce [6, 90] v laboratóriách CEITEC VUT. Pre ich prípravu boli použité tri typy práškov na báze oxidu zirkoničitého stabilizovaného oxidom ytritým, ktorých základný popis a rozdelenie sú uvedené v Tab. 3. Objemové plnenie keramického prášku v polymérnej suspenzii sa pre každý materiál líšilo: pre polotovary z prášku SZ-2Y bolo približne 47 %, SZ-3Y bolo 52 % a v prípade polotovaru z prášku od firmy Tosoh bolo objemové plnenie 50 %. Štruktúra práškov je zobrazená na obrázku Obr. 4.1.

Tab. 3 Použité materiály.

Označenie	SZ-2Y	SZ-3Y	Tosoh
Typ prášku	SZ-HTS-2.0	SZ-DT-SE3	TZ-3YS-E
Výrobca	JiangXi Size Materials, Čína		Tosoh Corp., Japonsko
Obsah $Y_2O_3$ (mol. %)	2	3	3
Obsah $Al_2O_3$ (hm. %)	$\leq 0,05$	$\leq 0,05$	0,25
Teoretická hustota ( $g/cm^3$ )	6,11	6,10	6,08
Priemerná veľkosť častíc prášku (nm)	142	142	165
Merný povrch ( $m^2/g$ )	15,9	11,8	6,3



Obr. 4.1 Mikroštruktúra keramických práškov (a) SZ-2Y, (b) SZ-3Y a (c) Tosoh.

## 4.2 Žihanie polotovarov pred obrábaním

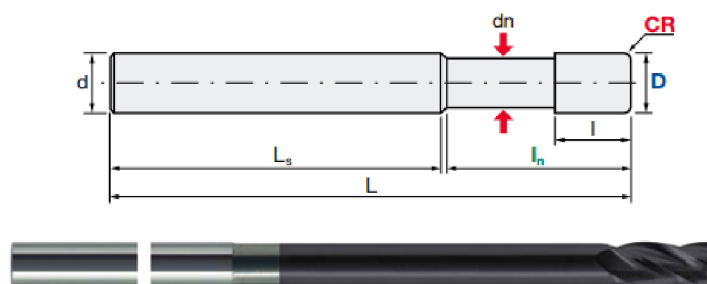
Pre stanovenie optimálnej teploty žihania sa polotovary po odliatí a sušení (v stave green-body) žihali na teplotách 800, 900, 950, 1000, 1050 a 1100 °C, vždy s výdržou 1 hodina na danej teplote. Pomocou výsledkov testovania ich vlastností boli zvolené ideálne teploty žihania telies určených na obrábanie a následné pozorovanie mechanických vlastností vypálenej keramiky.

## 4.3 Obrábanie

Obrábacie dráhy a CNC kód boli vygenerované pomocou programu Autodesk Inventor professional 2022 s modulom HMS Ultimate 2022. Stratégie obrábania, ako aj parametre obrábania sa líšili vzhľadom k finálnemu tvaru výrobku. U dentálnych náhrad boli ako modely použité dáta poskytnuté laboratóriom DENS-Technika a obrábanie prebiehalo na ich profesionálnom obrábacom centre (špecifikované ďalej v texte), ktoré si volí stratégiu obrábania samostatne bez možnosti zásahu užívateľa.

### 4.3.1 Telesá na určenie pevnosti a teploty žihania

Telesá slúžiace na určenie pevnosti a teploty žihania (disky o priemere  $d = 27$  mm a výške  $h = 4,5$  mm) boli obrábané na trojosej CNC fréžke HWT E-442 CNC TROLL (AZK, Česká republika). Použité nástroje: diamantom povlakovaná monolitná stopková fréza o priemere 2 mm D-EPDR-2020-20-02 (MOLDINO Tool Engineering, Ltd.), ktorých schéma a fotografia sú na obrázku Obr. 4.2. Pre každú sadu vzoriek (rozdielna žihacia teplota a rozdielny materiál) bola vždy použitá nová fréza. Keďže polotovary nemali jednotný výškový rozmer, tak ich obrábanie prebiehalo v dvoch krokoch. 1. krok: hrubé obrábanie, kedy boli telesá ofrézované na jednotnú výšku. Parametre obrábania: otáčky vretena 20 000 1/min, pracovný posuv 600 mm/min, odber materiálu do hĺbky 0.5 mm a 0.8 mm do strany na jeden prechod frézy. Po čom nasledoval 2. krok: dokončovacie obrábanie, kedy bola zo vzorky odfrézovaná horná vrstva materiálu o hrúbke 0,1 mm. Parametre obrábania: otáčky vretena 20 000 1/min, pracovný posuv 600 mm/min, odber materiálu do hĺbky 0,1 mm a 0,4 mm do strany na jeden prechod frézy.

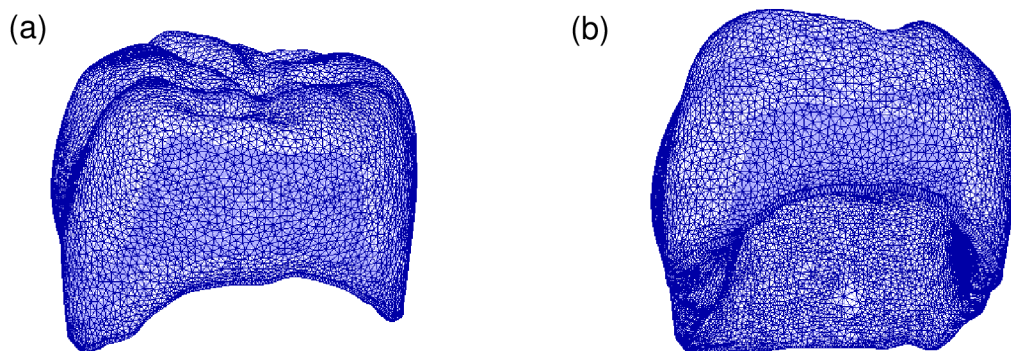


Obr. 4.2 Toroidny nástroj MOLDINO Tool Engineering, Ltd..

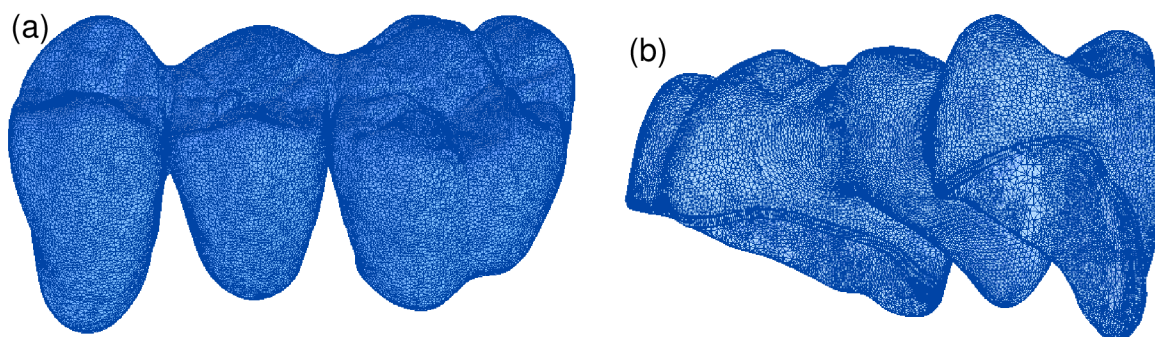
### 4.3.2 Korunka a mostík

Obrábanie dentálnej korunky sa uskutočnilo v spolupráci so zubným laboratóriom DENS-technika, spol. s r.o. na 5-osom obrábacom zariadení (Ceramill Motion 3, Ammann Girrbach AG, Rakúsko) s pomocou guľovej frézy o priemere 1 mm.

Polotovár pripravený gélovým liatím zo  $ZrO_2$  s 3 mol.%  $Y_2O_3$  (SZ-3Y 1000/1) bol vo tvaru disku s priemerom 100 mm a hrúbke 15 mm. Modely korunky a mostíka sú vyobrazené na obrázkoch Obr. 4.3 a Obr. 4.4, museli byť vynásobené koeficientom zväčšenia  $k = 1,242$ , keďže sa keramické telesá pri vypalovaní zmršťujú.



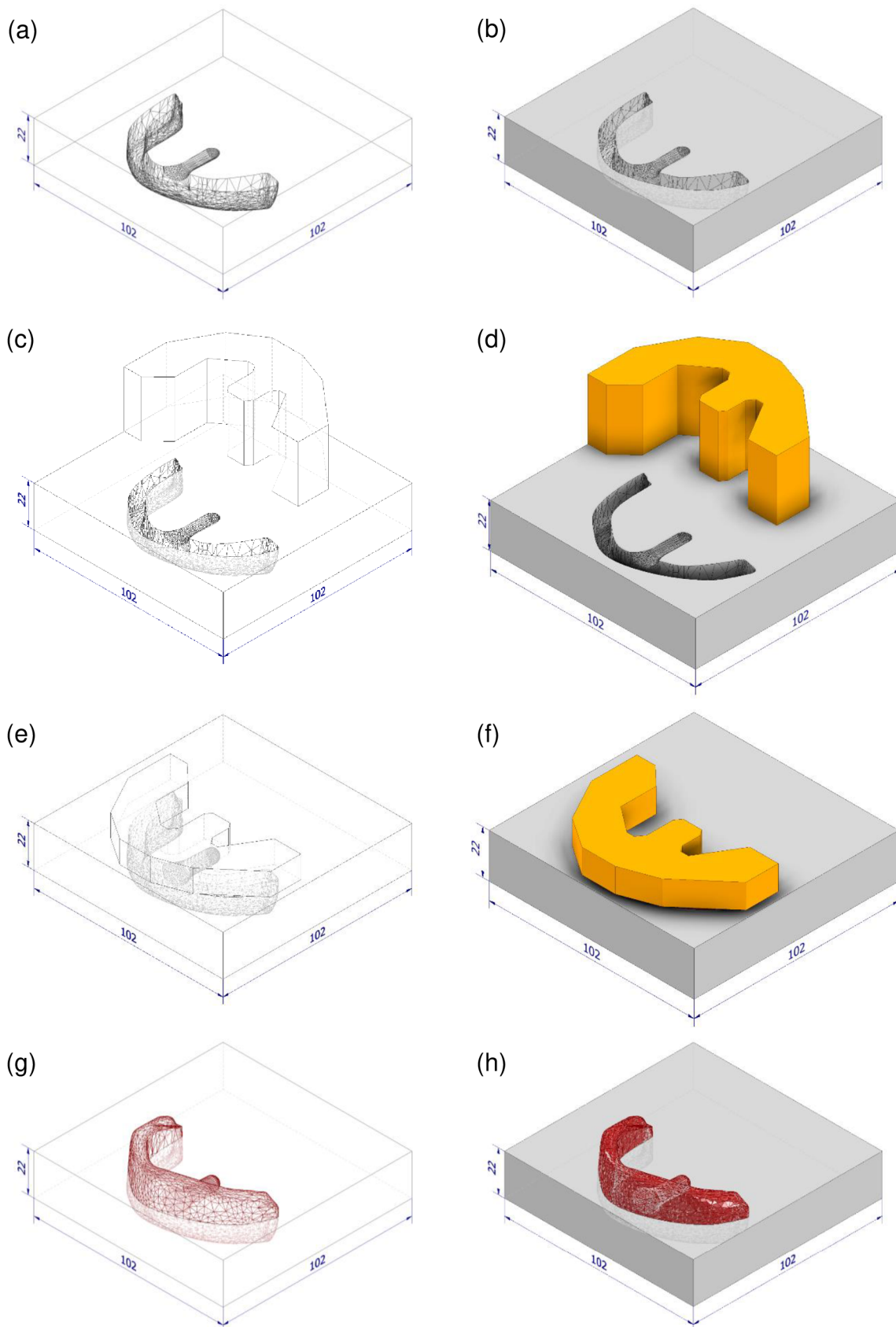
Obr. 4.3 Model zubnej korunky (a) horná časť, (b) spodná časť.



Obr. 4.4 Model dentálneho mostíka (a) predná časť, (b) zadná časť.

### 4.3.3 Čiastočná náhrada kolenného kĺbu

Obrábanie čiastočnej náhrady kolenného kĺbu bolo uskutočnené v laboratóriách CEITEC VUT za použitia frézky HWT E-442 CNC TROLL (AZK, Česká republika). Vzhľadom k úspore materiálu a času bol pripravený tvarovo zhodný polotovár s minimálnymi prídavkami na obrábanie, z materiálu SZ-3Y, vyžíhaný na  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  po dobu 1 hodiny. Prihliadnuc k možnostiam použitého zariadenia (3-osá frézka bez možnosti nakláňania alebo natáčania obrobku, prípadne nástroja) bolo nutné toto teleso obrábať v dvoch krokoch. Model telesa bol symetricky rozdelený na dve časti. V priebehu procesu bol polotovár v upínacom prípravku uchytený vákuovo. Pri obrábaní boli použité diamantom povlakované frézy Hitachi (MOLDINO Tool Engineering, Ltd., Japan). Vzhľadom k tvarovej zložitosti telesa bolo nutné požiť monolitné stopkové frézy o priemere 2 mm ale s rôznou geometriou, a to toroidnu (Hitachi D-EPDR-2020-20-02) a guľovú (Hitachi D-EPDB-2020-20). Na základe práce [6] boli zvolené nasledujúce parametre pre finálne kontúrové obrábania povrchu:  $a_p = 0,1\text{ mm}$ ,  $a_e = 0,1 - \text{max. } 0,4\text{ mm}$ , pracovný posuv  $600\text{ mm/min}$  pri otáčkach vretena  $20\ 000\ 1/\text{min}$ . Postup pri procese obrábania je znázornený na nasledujúcom obrázku (Obr. 4.5), kde sú pre lepšiu názornosť použité dva módy zobrazenia, a to: drôťový (Obr. 4.5 a,c,e,g) a tieňovaný so skrytými hranami (Obr. 4.5 b,d,f,h).



Obr. 4.5 Postup procesu obrábania čiastočnej náhrady kolenného kĺbu: (a-b) zobrazenie vyrobeného upínacieho prípravku, (c-d) umiestnenie polotovaru (oranžovo vyfarbený) na prípravku v 1. kroku obrábania, (e-f) umiestnenie čiastočne obrábaného polotovaru pre 2. krok obrábania, (g-h) výsledný obrobok (červeno vyfarbený) pred vyňatím z prípravku.

#### 4.4 Vypalovanie obrobených telies

Vypalovanie telies bolo uskutočnené vo vysokoteplotnej peci HT-1600-M (CLASIC CZ, spol. s.r.o., Řevnice, Česká republika). Priebeh procesu: ohrev rýchlosťou 10 °C/min na teplotu 780 °C, ohrev 5 °C/min na finálnu teplotu vypalovania, výdrž na teplote a následné riadené ochladzovanie rýchlosťou 5 °C/min na teplotu 800 °C, po tomto kroku nasledovalo voľné ochladzovanie na laboratórnu teplotu. Finálne teploty výpalu boli určené na základe pozorovania mechanických a fyzikálnych vlastností jednotlivých vzoriek (pozri kapitol 5). Výsledné zvolené teploty spolu s výdržou na danej teplote, pre každý typ keramického prášku boli nasledujúce: 1350 °C/2 h pre SZ-2Y, 1550 °C/2 h pre SZ-3Y a 1450 °C/2 h pre Tosoh.

#### 4.5 Metódy hodnotenia

##### 4.5.1 Určenie hustoty telies vo vyžihanom stave

Hustota vyžiháných telies bola určená pomocou metódy nasiaknutia telesa kvapalinou. Telesá boli vysušené pod infračervenou lampou, pri teplote ~110 °C, po dobu minimálne jednej hodiny. Následne bolo teleso vložené do exikátora, ktorý slúži na jeho ochladenie. Po ochladení je teleso odvážené s presnosťou 0.1 mg na váhach Mettler AG 64 (Mettler Toledo, SRN) – hmotnosť  $m_1$ . Ďalej proces pokračuje vložením vzorky do vyvákuvateľného exikátora, pričom vákuovanie prebieha aspoň 30 minút. Po uplynutí tejto doby je odčerpávanie exikátora prerušené, aby bolo možné pridať destilovanú vodu s tromi kvapkami zmáčadla, do výšky hladiny 1 – 2 centimetre nad povrch telesa. Následne sa znova spustí odčerpávanie, rovnako, ako v predošlom kroku aspoň na 30 minút. Napokon je exikátor zavzdušnený, pričom sa vzorka ponechá ponorená ďalších 30 minút.

Následne je nasiaknutú vzorku nutné odvážiť ponorenú v kvapaline (destilovaná voda) – hmotnosť  $m_2$ . V ďalšom kroku, je vzorka otretá filtračným papierom a zvážená na vzduchu, pričom relevantná je počiatočná hodnota zobrazená na váhach – hmotnosť  $m_3$ .

Hodnoty telies, respektíve pórovitosti sú vypočítaná pomocou rovnice (1), pričom použité hodnoty teoretickej hustoty udáva Tab. 3 (materiály a vzorky).

##### 4.5.2 Určenie hustoty vypálených telies

K stanoveniu hustoty vypálených vzoriek bola použitá Archimédova metóda podľa ČSN EN 623-2. [56] Vzorky boli pred samotným meraním vysušené pod infralampou (teplota cca 150 °C) po dobu 30 min a ihneď zvážené na váhach Mettler AG 64 (Mettler Toledo, SRN) s presnosťou 0,1 mg. Výpočte relatívnej hustoty vzorky, podľa rovnice:

$$\rho_{rel} = \frac{m_v}{m_v - m_m} \times \frac{\rho_{vody}}{\rho_{teor}} \times 100, \quad (11)$$

$\rho_{rel}$  – relatívna hustoty vzorky (%),

$m_v$  – hmotnosť vysušenej vzorky (g),

- $m_m$  – hmotnosť vzorky ponorenej vo vode (g),  
 $\rho_{vody}$  – hodnota hustoty vody (pri danej teplote) ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ),  
 $\rho_{teor}$  – hodnota teoretickej hustoty materiálu ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ), pričom použité hodnoty teoretickej hustoty sú uvedené v Tab. 3.

#### 4.5.3 Ortuťová porozimetria vyžíhaných telies

Na stanovenie distribúcie veľkosti pórov vzoriek vo vyžíhanom stave bola použitá metóda ortuťovej porozimetrie. Pred testovaním boli vzorky vysušené pod infralampou po dobu aspoň 1 hodiny a následne ihneď odvážené. Toto testovanie bolo uskutočnené na ortuťovom porozimetre (PoreMaster 60, Quantachrome, USA).

#### 4.5.4 Určenie fázového zloženia

Ramanove spektrá boli získané z konfokálneho zobrazovacieho Ramanovho mikroskopu (Alpha300 R+, WITec, Ulm, Germany) osadeného objektívom 100 x 0,9 NA (Zeiss EC Epiplan-Neofluar Dic, Carl Zeiss AG, Jena, Germany). Bol použitý excitačný laser s vlnovou dĺžkou 532 nm a výkonom 25 mW. Na základe týchto zvolených parametrov bol spočítaný priemer plochy laserového lúča dopadajúca na vzorku - 721 nm. Finálne Ramanovo spektrum bolo zostavené z 20 jednotlivých snímaných spektier s integračným časom 4 s pre každé spektrum (celkovo 80 s pre jednu vzorku) a s použitím korekcie pozadia. Meranie sa na každej vzorke opakovalo trikrát a bol vypočítaný priemer, pričom výpočet monoklinickej fázy bol uskutočnený podľa rovnice (9) s použitím koeficientov z Tab. 1.

Fázové zloženie vypálených vzoriek bolo stanovené na základe röntgenovej difrakcie pomocou difraktometra (Rigaku SmartLab 3 kW, Rigaku, Japan). Difrakčné krivky boli merané v rozsahu  $2\theta$  uhlov od  $10^\circ$  do  $90^\circ$  s Cu K $\alpha$  žiarením.

#### 4.5.5 Určenie tvrdosti vyžíhaných telies

Tvrdosť bola stanovená na obrobenej ploche disku, a to vždy z minimálne 10 platných meraní. Pre indentáciu bolo použité univerzálne testovacie zariadenie Zwick Z2,5 vybavený inštrumentovanou tvrdomerovou hlavou ZHU 02 (Zwick/Roell, Nemecko). K meraniu tvrdosti bol použitý Vickersov indentor pri normovanom postupe pre skúšku HV01 (t. j. maximálna záťažná sila 0,981 N). Vzhľadom k nemožnosti stanoviť rozmery stopy po indetácii optickou metódou, kvôli kvalite povrchu telesa a taktiež malou veľkosťou stopy, bolo prístupné k výpočtu tvrdosti  $H_{IT}$  z indentačnej hĺbky. Ďalej bol stanovený indentačný modul pružnosti, a to z odľahčovacej časti zaznamenaného priebehu sily na indentačnej hĺbke. Takto získané dáta boli ďalej štatisticky spracované.

#### 4.5.6 Profilometria povrchu vyžíhaných telies po obrábaní

Drsnosť povrchu a povrchové mapy boli určené kontaktným profilometrom DektakXT (Bruker Corporation, USA), pričom skúška prebiehala a bola vyhodnotená na základe parametrov zadaných v normách [54, 55]. Prístroj bol osadený snímačom



so zaobleným hrotom o priemere 2  $\mu\text{m}$ . Spracovanie dát prebiehalo v programe Gwyddion, teda boli určené povrchové mapy a parametre drsnosti povrchu Ra, Rz.

#### 4.5.7 Mikroštruktúra a veľkosť zrna

Pre pozorovanie mikroštruktúry a stanovenie veľkosti zrna bola zo vzoriek slúžiacich na určenie mechanických a fyzikálnych vlastností náhodne vybraný jeden alebo dva kusy z každej série. Tieto vzorky boli vyleštené a tepelne naleptané, pre zvýraznenie jednotlivých hraníc zrn. Tepelné leptanie prebiehalo pri teplote o 50 °C nižšej ako samotné vypalovanie danej vzorky, po dobu 10 minút. Následne boli takto pripravené vzorky povlakované 20 nm vrstvou uhlíka pre zabezpečenie elektrickej vodivosti (Leica EM ACE600, Leica microsystems, Švajčiarsko), aby ich bolo možné pozorovať na skenovacom elektrónovom mikroskope (SEM, Verios 460L, FEI s.r.o., Česká republika). Veľkosť zrna bola určená pomocou lineárnej priesečnikovej metódy na získanie priemernej veľkosti zrna.

#### 4.5.8 Vysokoteplotná dilatometria

Vysokoteplotná dilatometria bola testovaná na dilatometri (Linseis L75 Platinum edition, Linseis, Germany) s teplotným režimom 5 °C/min do teploty 780 °C a následným pomalým ohrevom 1 °C/min do teploty 1550 °C s výdržou 2 hodín na tejto teplote.

#### 4.5.9 Určenie pevnosti vypálených telies

Na určenie pevnosti vypálených telies bol využitý univerzálny testovací prístroj (8862, Instron, USA) s prípravkom umožňujúcim zaťaženie v režime biaxiálneho ohybu na základe *ball-on-three-balls* metódy (Obr. 2.9). Podperné guľôčky boli rovnako ako zaťažovacia o priemere 17,463 mm z ocele odolávajúcej korózii. Zaťažovacia rýchlosť bola konštantná: 0,5 mm/min. Zo záťažných kriviek bola vždy odčítaná maximálna hodnota prislúchajúca pevnosti materiálu, ktorá bola vypočítaná podľa vzťahu:

$$\sigma_{max} = f \times \frac{F}{t^2}, \quad (12)$$

$\sigma_{max}$  – pevnosť (Pa),

$f$  – tvarový faktor (-),

$F$  – maximálna záťažná sila (N),

$t$  – hrúbka vzorky (m).

Pričom, geometrický faktor bol na základe numerických analýz danej skúšobnej geometrie stanovený na hodnotu 2,05. Pre každý materiál bolo vykonaných aspoň 20 meraní. Následne boli určené parametre Weibullovej pevnosti pomocou numerickej metódy maximálnej vierohodnosti (anglicky maximum likelihood method) v súlade s normou EN 843-5 [59].

#### 4.5.10 Určenie optických vlastností vypálených telies

Vypálené vzorky, na ktorých boli určované optické vlastnosti (TFT), boli pred testovaním brúsené a leštené na leštičke (Tegramin-30, Struers, Denmark). Leštenie prebiehalo za prítomnosti diamantovej suspenzie s veľkosťami častíc 9-3-1 μm, pričom sa postupovalo od suspenzie s najväčšími časticami k suspenzii s najmenšími časticami. Meranie TFT bolo uskutočnené na takto leštených vzorkách o hrúbke 1 mm, pomocou spektrometra (Specord250 Plus, Analytik Jena AG, Germany), využívajúceho integračnú sféru s priemerom 75 mm. Priemerná hodnota TFT bola určená z piatich nezávislých individuálnych meraní, pre každú vzorku, v rozsahu vlnovej dĺžky lúča žiarenia 300 – 900 nm.

#### 4.5.11 Určenie percentuálneho zmrštenia vypálených telies

Pre určenie zmrštenia obrobeného materiálu po plnom zosintrovaní bolo gélovým odlievaním vytvorené predspekané teleso v tvare valca, z ktorého boli následne v každej časti (vrchná, stredná a spodná) odobraté vzorky v tvare kocky ( $a = 5$  mm). Následne boli tieto vzorky v každom smere premerané pomocou mikrometra. Po ich plnom vypálení boli znova zmerané dĺžkové rozmery na rovnakých miestach. Z tohto súboru dát bola podľa vzťahu (2) určená priemerná hodnota lineárneho zmrštenia.

#### 4.5.12 Kontrola presnosti vyrobených telies

Kontrola správnosti obrábania bola uskutočnená v programe Geomagic Control X. Do programu boli vložené pôvodné CAD modely telies, ktoré boli porovnávané s naskenovanými dátami, ktoré boli získané bezkontaktným skenerom (Ceramill Map 600, Amman Girrbach AG, Nemecko). Výrobca skeneru uvádza skenovaciu presnosť 4 μm. Model a naskenované dáta boli medzi sebou preložené funkciou prvotného preloženia (*initial alignment*), následne bolo použité zarovnanie pomocou funkcie *best fit alignment*, po čom nasledovalo porovnanie naskenovaných dát s pôvodným modelom pomocou funkcie *3-D comparison*. Bol získaný 3D sken obrábaného vypáleného telesa s farebnou škálou znázorňujúcou odchýlky jednotlivých bodov. Pričom boli určené parametre ako maximálna/minimálna odchýlka, priemerná maximálna/minimálna odchýlka, priemerná odchýlka a RMSE. RMSE (*Root Mean Square Error*) je druhá odmocnina strednej kvadratickej odchýlky a značí ako ďaleko sú dátové body (naskenované dáta) rozprestreté od najvhodnejšie položenej regresnej priamky, ktorú v tomto prípade predstavuje model telesa. Teda popisuje priemernú odchýlku bodov modelu a naskenovaných dát a je možné ju vypočítať pomocou vzťahu:

$$RMSE = \frac{1}{\sqrt{n}} * \sqrt{\sum_{i=1}^n (X_{1,i} - X_{2,i})^2}, \quad (13)$$

$n$  – počet bodov (-),

$X_{1,i}$  – poloha bodov modelu (-),

$X_{2,i}$  – poloha bodov skenu (-).

#### **4.5.13 Nízko-teplotná degradácia**

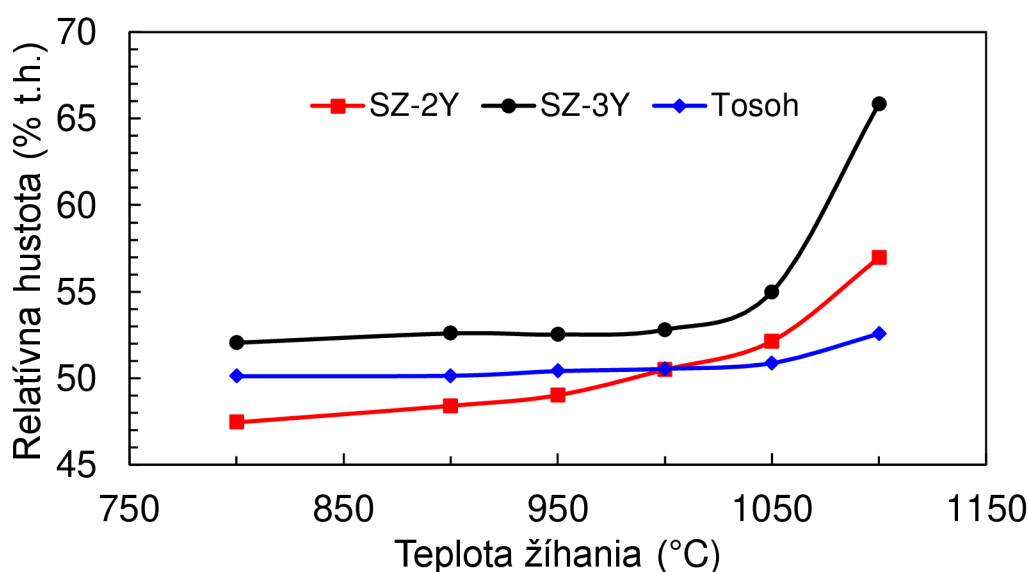
Testovanie vzoriek prebiehalo v nerezových reaktoroch s teflónovou vložkou, pri teplote 134 °C a tlaku 2 bary, po dobu 2, 5 a 12 hodín. Následne sa pozorovala hĺbka stransformovanej vrstvy na SEM, pričom rozmerový údaj bol získaný v programe Gwyddion. Taktiež bolo pozorované fázové zloženie vzoriek pred a po nízko-teplotnej degradácii, k čomu slúžila metóda Ramanovej spektroskopie, ktorá je popísaná v predošlom texte. Štúdium zmeny povrchu vzoriek po testovaní LTD bolo uskutočnené pomocou mikroskopie atomárnych síl (AFM) na prístroji ICON Dimension (Bruker Corp., USA).

## 5 Výsledky a diskusia

### 5.1 Mechanické a fyzikálne vlastnosti vyžíhaných telies

#### 5.1.1 Hustoty vyžíhaných telies

Pre optimalizáciu procesu obrábania, čo sa týka zníženia opotrebenia nástroja a zvýšenia rozmerovej a tvarovej presnosti obrobku, bolo potrebné najskôr určiť správnu teplotu žíhania polotovaru. Vplyv teploty žíhania bolo možné najjednoduchšie pozorovať určením hustoty vzorky po vyžíhaní. Výsledné relatívne hustoty sú znázornené v grafe na Obr. 5.1.



Obr. 5.1 Graf relatívnej hustoty v závislosti na teplote žíhania.

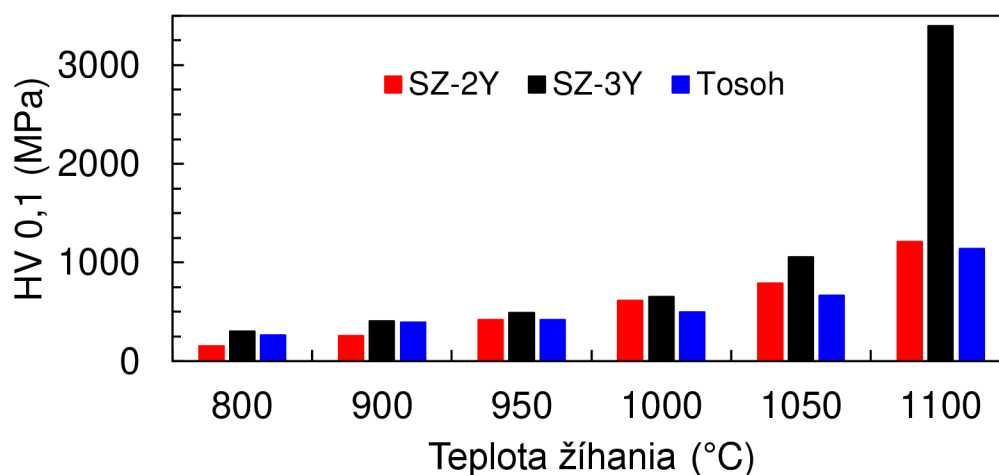
Z grafu závislosti relatívnej hustoty na teplote žíhania jasne vyplýva, že so zvyšujúcou sa žíhacou teplotou rastie hodnota relatívnej hustoty telies, teda so zvyšujúcou sa teplotou žíhania dochádza k znižovaniu porozity telesa, či už jeho zmršťovaním sa, alebo rastom zŕn. Ďalej je tiež zrejmé, že vzorka SZ-2Y začal výrazne zhutňovať už pri nízkych teplotách pod 1000 °C, v porovnaní s ostatnými typmi vzoriek. Pri teplote žíhania 1050 °C dokonca vzorka SZ-2Y dosiahla hustotu vyššiu, než mala vzorka Tosoh (pozri Tab. 4) a to aj napriek faktu, že vzorka SZ-2Y mala nižšiu počiatočnú hustotu (47,44 % t.h.), než bola počiatočná hustota vzorky Tosoh (50,11 % t.h.). Toto správanie je v súlade so všeobecnou teóriou, že prášky s menšími časticami a väčším merným povrchom sa zhutňujú intenzívnejšie oproti hrubým časticiam s malým merným povrchom. Je zaujímavé, že vzorka SZ-3Y začala rapídne zhutňovať až pri teplote 1050 °C. To mohlo byť spôsobené práve nižším merným povrchom vzorky SZ-3Y (11,8 m<sup>2</sup>/g) oproti vzorke SZ-2Y (15,9 m<sup>2</sup>/g), pretože oba typy práškov mali približne rovnako veľké častice (142 nm). Najvyšší nárast hustoty bol zaznamenaný u vzorky SZ-3Y. Nie je úplne jasné prečo k tomu došlo, ale je možné, že to mohlo byť spôsobené najvyšším objemovým plnením (počiatočná hustota cez 52 % t.h.).

Tab. 4 Relatívne hustoty vzoriek v závislosti na žihacie teplote (% t.h.).

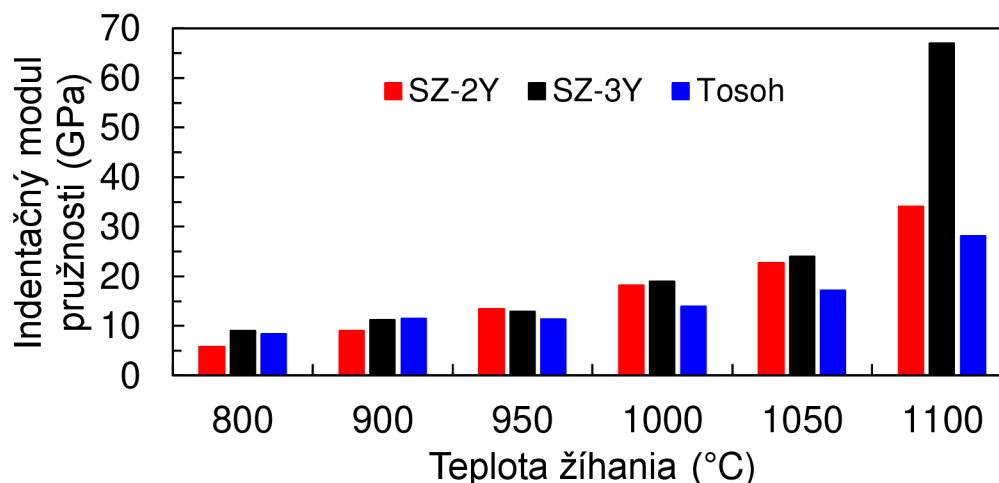
Vzorka	Žihacia teplota (°C)					
	800	900	950	1000	1050	1100
SZ-2Y	47,44	48,40	49,01	50,49	52,13	56,95
SZ-3Y	52,04	52,58	52,52	52,80	54,98	65,85
Tosoh	50,11	50,14	50,40	50,54	50,87	52,56

### 5.1.2 Tvrdosť vyžiháných telies po obrobení

Tvrdosť keramických polotovarov má zásadný vplyv na životnosť nástroja pri obrábaní, a taktiež na výslednú geometrickú a rozmerovú presnosť. Teda hodnota tvrdosti telesa nesmie byť príliš vysoká.



Obr. 5.2 Graf tvrdosti vyžiháných a obrobeneých telies v závislosti na teplote žihania.

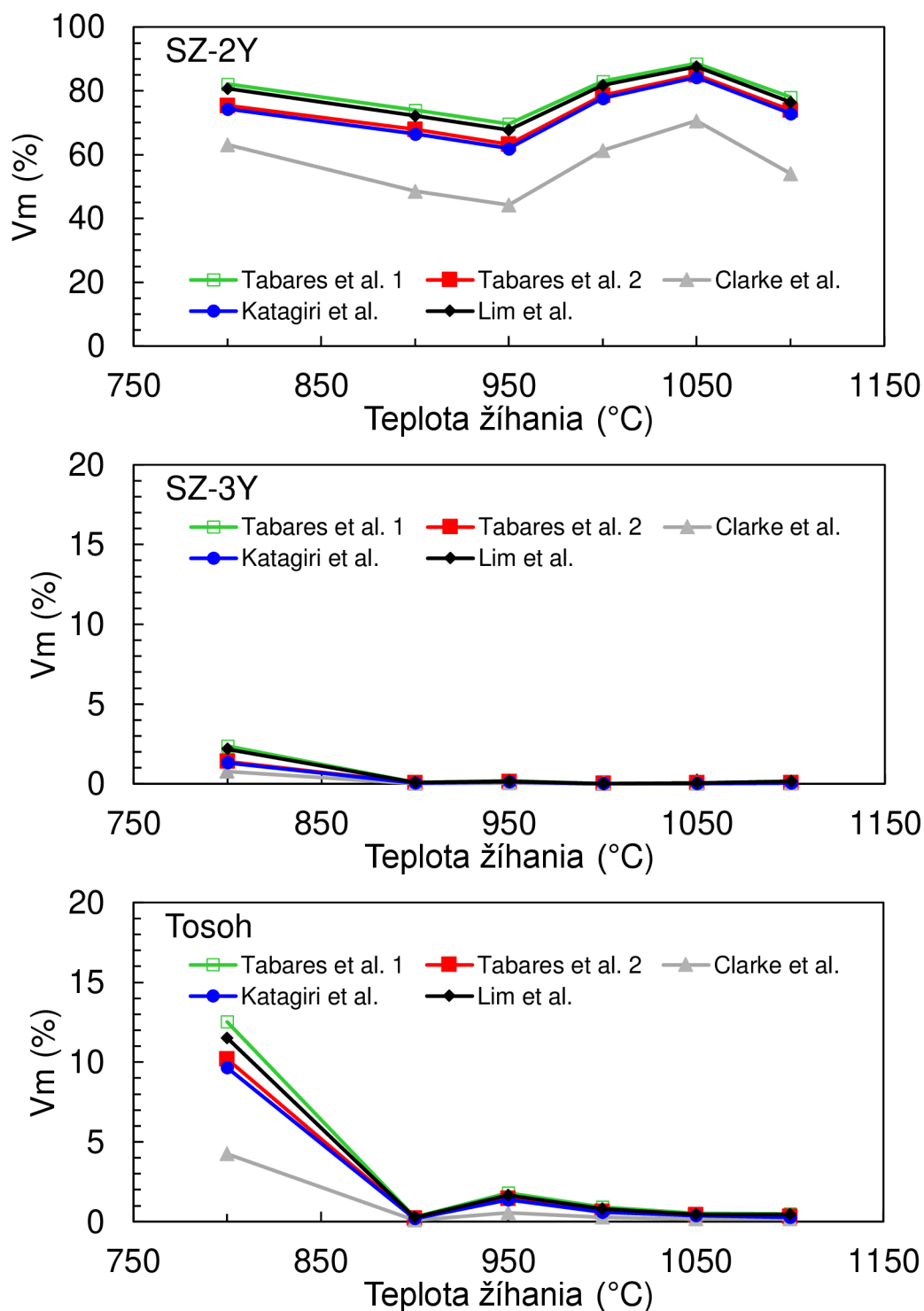


Obr. 5.3 Graf Indentačného modulu pružnosti vyžiháných a obrobeneých telies v závislosti na teplote žihania.

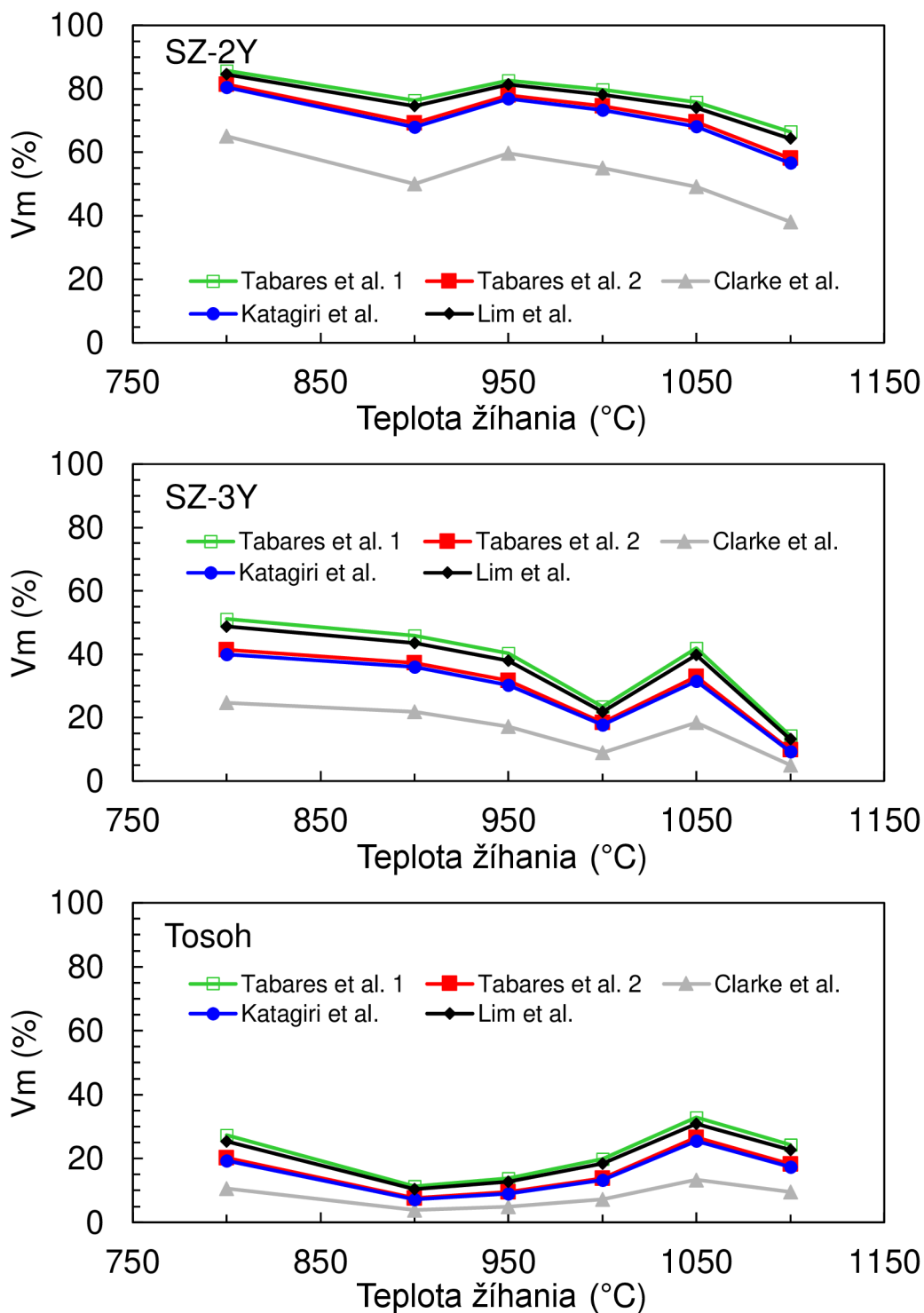
Z merania tvrdosti vyplýva, že s rastúcou teplotou žihania rastie hodnota tvrdosti materiálu, a taktiež aj indentačný modul pružnosti, čo zodpovedá výsledkom z práce Ji et. al. [7]. Dôvodom je vyšší stupeň zhutnenia materiálu pri vyšších teplotách, čo je možné odvodzovať z relatívnej hustoty telies, ktorá rastie spolu so žihacou teplotou (5.1.1).

### 5.1.3 Fázové zloženie vzoriek pred a po obrábaní

Fázové zloženie povrchu vzoriek pred a po obrábaní bolo určované na základe Ramanovej spektroskopie a cieľom bolo stanoviť množstvo monoklinickej fázy pred obrábaním a popísať zmenu obsahu monoklinickej fázy vplyvom obrábania. Množstvo monoklinickej fázy na povrchu vzoriek pred a po obrábaní je na obr. 5.4 a 5.5.



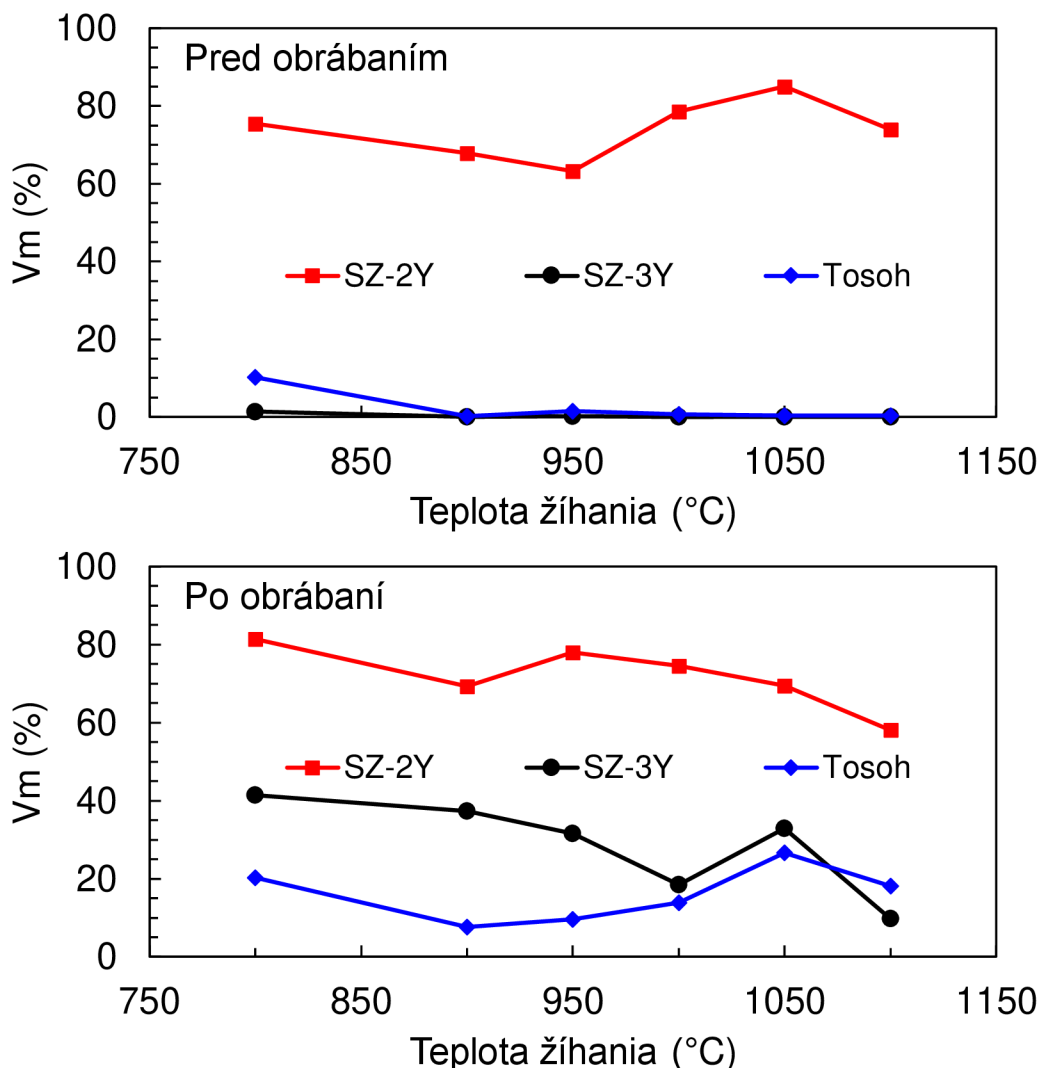
Obr. 5.4 Obsah monoklinickej fázy na povrchu vzorky pred obrábaním v závislosti na teplote žihania vypočítané podľa rôznych modelov.



Obr. 5.5 Obsah monoklinickej fázy na povrchu vzorky po obrábaní v závislosti na teplote žihania vypočítané podľa rôznych modelov.

Z dôvodu nejednoznačnosti literatúry boli pre výpočet monoklinickej fázy využité teoretické modely uvedené v Tab. 1. Z výsledkov meraní fázového zloženia povrchu vyžihaného materiálu pred a po obrábaní je zrejmé, že model podľa Clarkeho v porovnaní s ostatnými modelmi výrazne podhodnocuje množstvo monoklinickej fázy. Pre celkové porovnanie fázového zloženia materiálov (obr. 5.6) boli na základe výsledkov zvolené parametre podľa Tabaresa et al. 2 [70], keďže pri každom materiáli

sa takto získané hodnoty javili ako priemer hodnôt zistených pomocou ostatných metód.



Obr. 5.6 Graf obsahu monoklinickej fázy, podľa rovnice (9), za použitia koeficientov  $k = 2,07$ ,  $\delta = 0$  [70] v závislosti na teplote žihania, po obrábaní.

U vzoriek SZ-3Y stabilizovaných tromi molárnymi percentami ytria pred obrábaním, vyžiháných nad teplotu 900 °C, vrátane, sa množstvo monoklinickej fázy pohybovalo pod úrovňou dvoch percent. U vzoriek stabilizovaných dvoma molárnymi percentami oxidu ytria bolo pozorované najmenšie množstvo monoklinickej fázy pred obrábaním, 63,23 %, a to pre teplotu žihania 950 °C. U vzoriek SZ-2Y žiháných na ostatné teploty bol obsah monoklinickej fázy výrazne vyšší. Z toho je možné vyvodit', že 2 mol% oxidu ytria nepostačujú k väčšinovej, až takmer úplnej stabilizácii tetragonálnej fázy, ako je tomu u vzoriek s 3 mol. %  $Y_2O_3$  (vzorky SZ-3Y a Tosoh).

Ďalej z výsledkov vyplýva, že pri procese frézovania, zrejme vplyvom mechanického zaťažovania telesa obrábacím nástrojom, dochádza k fázovej transformácii tetragonálnej fázy na monoklinickú, čo potvrdzuje tvrdenie Denryho et. al. [9]. Tento jav výrazne ovplyvňuje kvalitu obrábaných keramických telies, keďže vplyvom fázovej transformácie vznikajú lokálne napätia v štruktúre, a taktiež daný

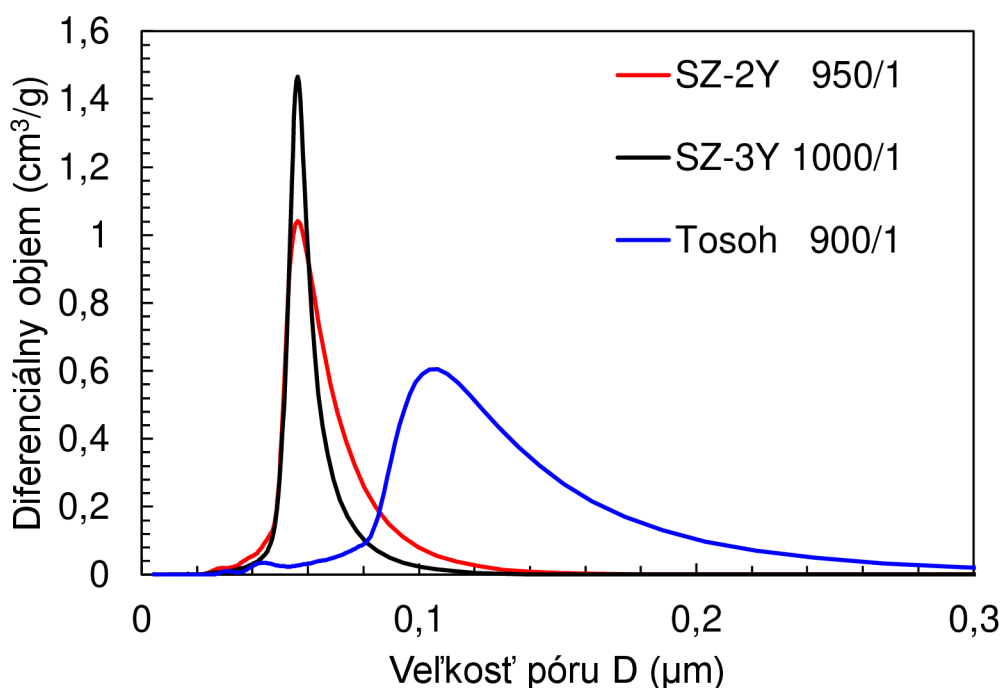


ovplyvnený objem už naďalej nie je schopný brániť šíreniu sa trhliny. Popísané javy sú jednými z hlavných nevýhod tvrdého obrábania plne vypálených telies. Pri mäkkom obrábaní nevyžíhaných a vyžíhaných telies dochádza pri finálnom vypálení k regenerácii takto stransformovaného objemu. Nie je možné určiť absolútne množstvo stransformovanej fázy, keďže meranie neprebiehalo na rovnakých miestach daných vzoriek.

Na základe výsledkov z experimentov popísaných v predchádzajúcich kapitolách bolo možné vytipovať vhodné žihacie teploty, a síce 950 °C pre SZ-2Y z dôvodu najnižšieho obsahu monoklinickej fázy pred obrábaním, 1000 °C pre SZ-3Y kvôli nízkemu obsahu monoklinickej fázy po obrobení a zároveň pri zachovaní nižšej tvrdosti a 900 °C pre Tosoh z dôvodu najnižšieho obsahu monoklinickej fázy po obrábaní, vzhľadom k tomu, že ostatné parametre nevykazovali výraznú zmenu.

#### 5.1.4 Ortuťová porozimetria

Na nasledujúcom obrázku (Obr. 5.7) sú uvedené distribúcie veľkosti pórov pre prehľadnosť len pre vytipované žihacie teploty. Distribúcie veľkosti pórov pre ostatné žihacie teploty je možné nájsť v prílohe (Príloha 1).

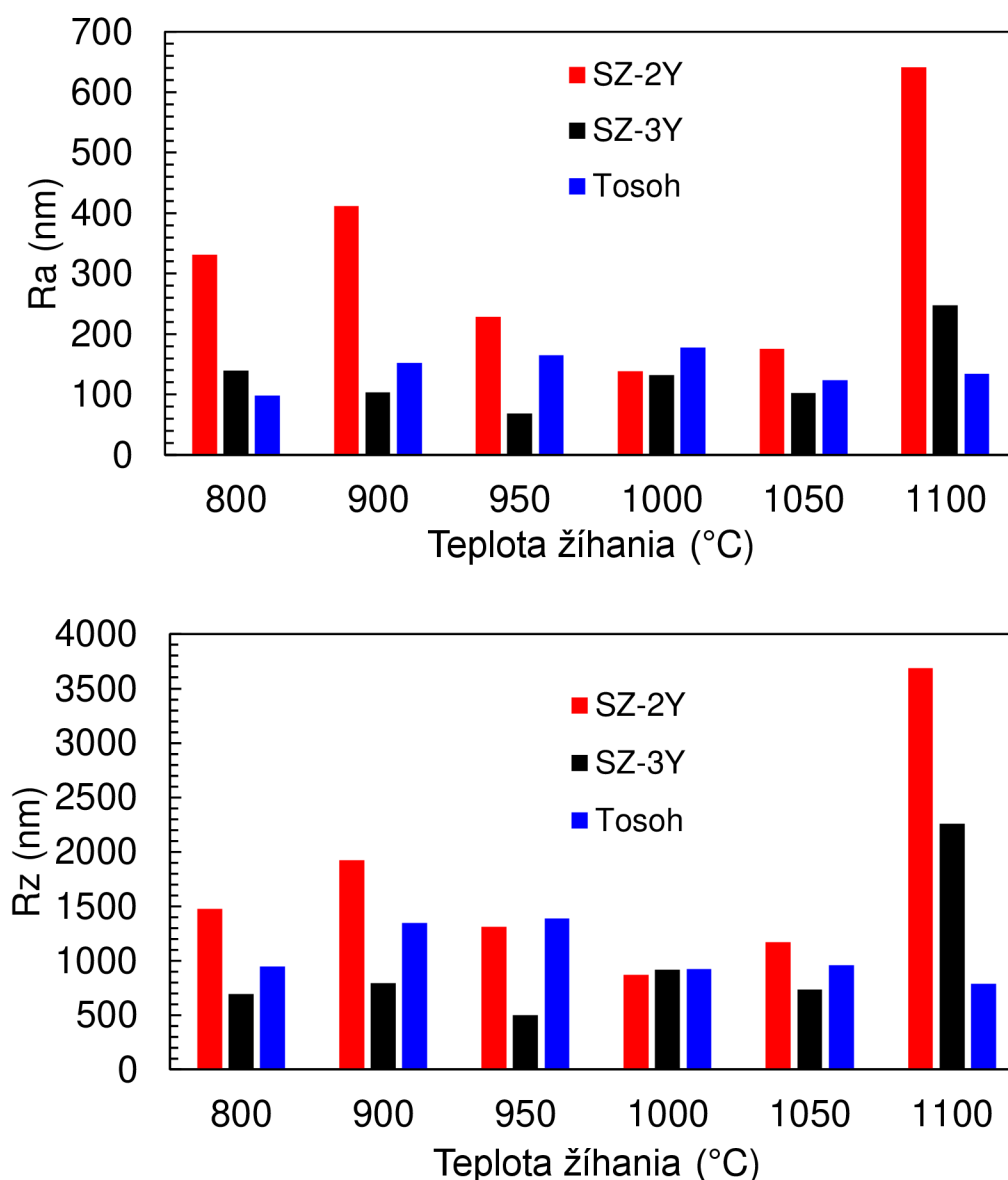


Obr. 5.7 Distribúcie veľkosti pórov vzoriek pre vybrané žihacie teploty.

Na základe výsledkov ortuťovej porozimetrie je možné tvrdiť, že materiály SZ-2Y a SZ-3Y majú vo vyžíhanom stave celkom podobnú distribúciu veľkosti pórov a podstatne menšiu strednú hodnotu veľkosti pórov ako je tomu u Tosohu. To mohlo byť spôsobené veľkosťou keramických častíc, ktorá bola pre SZ-2Y a SZ-3Y zhodná (142 nm) a v prípade Tosohu boli častice väčšie (165 nm).

### 5.1.5 Profilometria povrchu vyžíhaných telies po obrábání

Určenie parametrov drsnosti povrchu ( $R_a$ ,  $R_z$ ) vzoriek po obrábání (znázornené na Obr. 5.8 a Tab. 5) slúžilo ako faktor naznačujúci obrobitel'nosť vzoriek v závislosti na teplote žíhania. Taktiež hodnota drsnosti povrchu výrazne ovplyvňuje funkčnosť telesa a jeho životnosť. Preto je nutné dosahovať, čo možno najnižších hodnôt. Vzorky z materiálu SZ-2Y sa takmer vo všetkých prípadoch vyznačovali najvyššími hodnotami drsnosti povrchu vzoriek po obrábání, čo je možné vysvetliť fázovou transformáciou tetragonálnej fázy na monoklinickú fázu (5.1.3), vplyvom mechanického zaťažovania vzorky v procese obrábania. Z hľadiska drsnosti povrchu sú v prípade SZ-2Y najvhodnejšie žíhacie teploty v rozmedzí 950-1050 °C.



Obr. 5.8 Graf závislosti parametrov drsnosti povrchu  $R_a$  a  $R_z$  na teplote žíhania.

Tab. 5 Parametre drsnosti povrchu vyžiháných telies po obrábaní,  $R_a$  a  $R_z$  v ( $\mu\text{m}$ ).

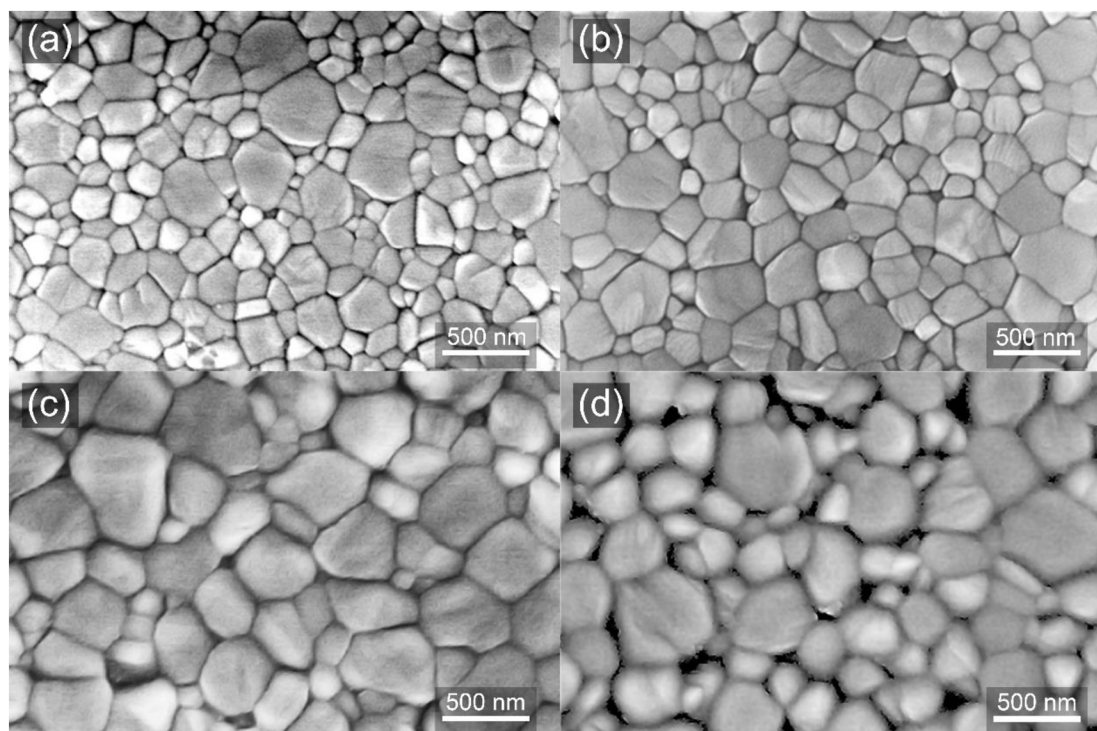
Označenie materiálu		Žihacia teplota ( $^{\circ}\text{C}$ )					
		800	900	950	1000	1050	1100
SZ-2Y	$R_a$	0,33	0,41	0,23	0,14	0,18	0,64
	$R_z$	1,47	1,92	1,31	0,87	1,17	3,69
SZ-3Y	$R_a$	0,14	0,10	0,07	0,13	0,10	0,25
	$R_z$	0,69	0,79	0,50	0,91	0,73	2,26
Tosoh	$R_a$	0,10	0,15	0,17	0,18	0,12	0,13
	$R_z$	0,94	1,34	1,39	0,92	0,95	0,79

U vzoriek z materiálov SZ-3Y a Tosoh nedošlo k tak výraznej zmene parametrov drsnosti povrchu ako u vzoriek SZ-2Y, čo bolo spôsobené dostatočnou stabilizáciou tetragonálnej fázy oxidom ytritým, čomu nasvedčuje aj pozorovanie ich fázového zloženia (5.1.3). Teda z hľadiska pozorovania parametrov drsnosti povrchu vzoriek po obrábaní sa javí takmer celý rozsah žihacích teplôt ako vhodný (okrem teploty  $1100^{\circ}\text{C}$ ).

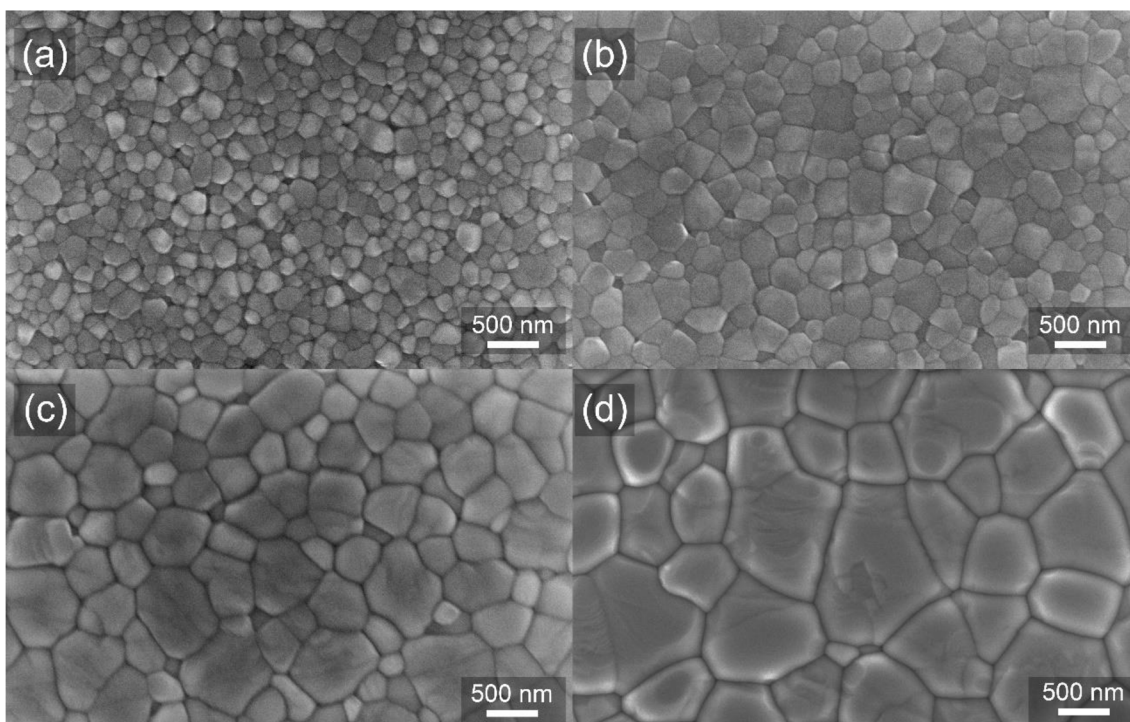
## 5.2 Vlastnosti vypálených telies

### 5.2.1 Mikroštruktúra

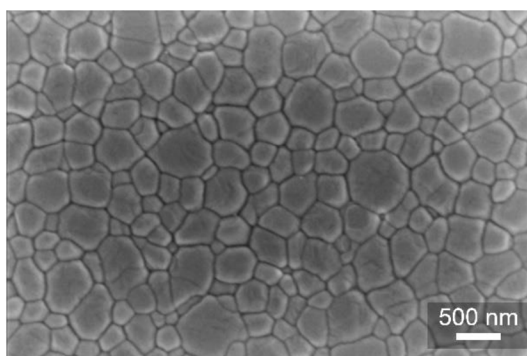
Mikroštruktúra vypáleného telesa má zásadný vplyv na jeho mechanické a fyzikálne vlastnosti. SEM snímky mikroštruktúr sú uvedené na Obr. 5.9-Obr. 5.11. Na SEM snímkach nie sú viditeľné žiadne defekty (typu pór), čo naznačuje, že vzorky by mali taktiež dosahovať vysokých hodnôt relatívnej hustoty po vypálení.



Obr. 5.9 Mikroštruktúra materiálu (a) SZ-2Y 1300/2, (b) SZ-2Y 1350/2, (c) SZ-2Y 1400/2, (d) SZ-2Y 1450/2 v leštenom a tepelne naleptanom stave.



Obr. 5.10 Mikroštruktúra materiálu (a) SZ-3Y 1350/2, (b) SZ-3Y 1450/2, (c) SZ-3Y 1550/2, (d) SZ-3Y 1650/2 v leštenom a tepelne naleptanom stave.



Obr. 5.11 Mikroštruktúra materiálu Tosoh 1450/2 v leštenom a tepelne naleptanom stave.

Priemerné hodnoty veľkosti zrna, hustoty a zmrštenia sú pre každý materiál uvedené v Tab. 6. Hodnoty relatívnej hustoty po vypálení boli u takmer všetkých telies >99,38 % t.h., teda je ich možné považovať za dokonale hutné. Výnimka nastala len u telesa z materiálu SZ-2Y vypalovaného pri teplote 1300 °C po dobu 2 hodín, hodnota relatívnej hustoty v tomto prípade bola 98,85 % t.h..

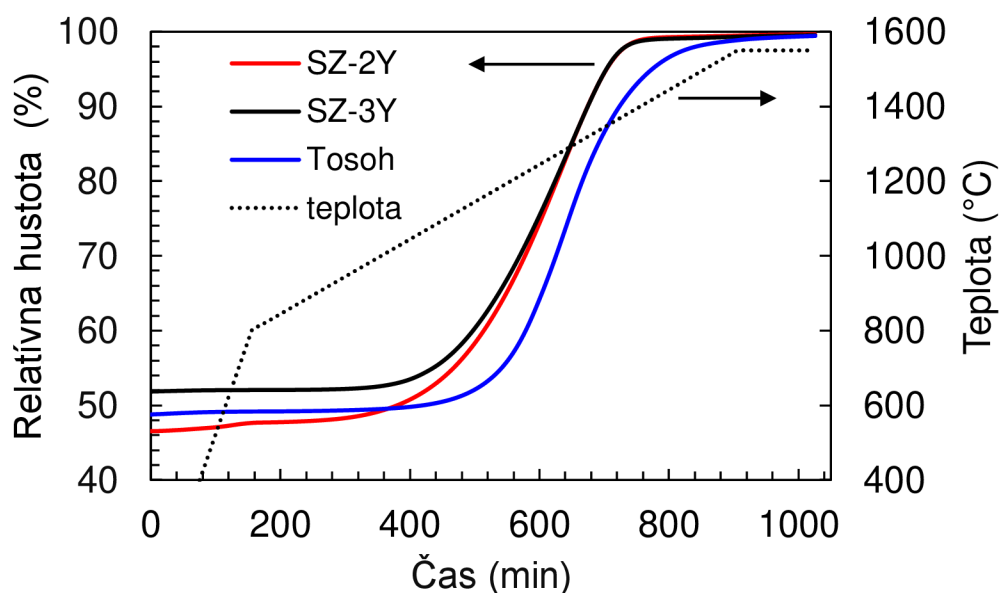
Pri pozorovaní zmrštenia jednotlivých telies sa ukázalo, že hodnoty zmrštenia nie sú závislé na ich polohe v polotovare. To znamená, že polotovary pripravené metódou gélového odlievania majú takmer úplne homogénnu štruktúru.

Tab. 6 Hustota, veľkosť zrna a lineárne zmrštenie vzoriek vypálených pri rôznych teplotách, SZ-2Y (950/1), SZ-3Y (1000/1) a Tosoh (900/1).

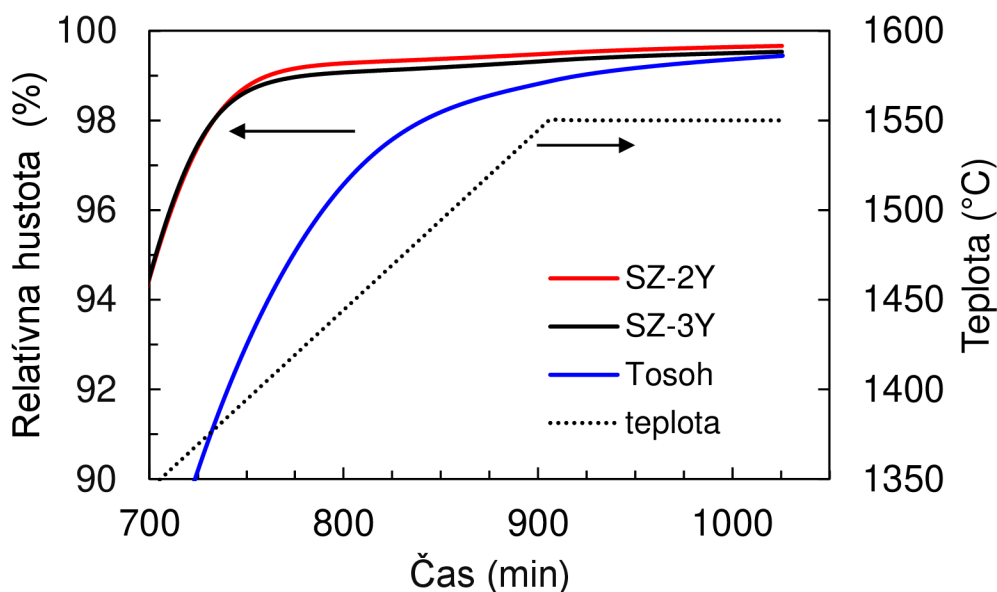
Vzorka	Teplota/výdrž na teplote	Relatívna hustota	Veľkosť zrna	Lineárne zmrštenie
	(°C) / (h)	(% t.h.)	(nm)	(%)
SZ-2Y 1300/2	1300 / 2	98,85 ±0,02	156 ±6	17,328 ±0,001
SZ-2Y 1350/2	1350 / 2	99,84 ±0,04	190 ±10	17,731 ±0,001
SZ-2Y 1400/2	1400 / 2	99,62 ±0,04	230 ±17	17,743 ±0,001
SZ-2Y 1450/2	1450 / 2	99,47 ±0,06	281 ±14	17,745 ±0,001
SZ-3Y 1350/2	1350 / 2	99,40 ±0,03	147 ±7	19,332 ±0,001
SZ-3Y 1450/2	1450 / 2	99,80 ±0,03	215 ±12	19,458 ±0,001
SZ-3Y 1550/2	1550 / 2	99,81 ±0,02	397 ±16	19,462 ±0,001
SZ-3Y 1650/2	1650 / 2	99,84 ±0,06	773 ±27	19,463 ±0,001
Tosoh 1450/2	1450 / 2	99,38 ±0,07	290 ±11	19,932 ±0,002

Relatívna hustota po vypálení, veľkosť zrn a lineárne zmrštenie sú uvedené s 95% konfidenčnými intervalmi.

Vysokoteplotná dilatometria vzoriek je znázornená na Obr. 5.12 a detail na Obr. 5.13 je zameraný na výdrž pri vypálení.



Obr. 5.12 Graf závislosti relatívnej hustoty na čase pri ohreve a výdrži 2h na teplote 1550 °C.

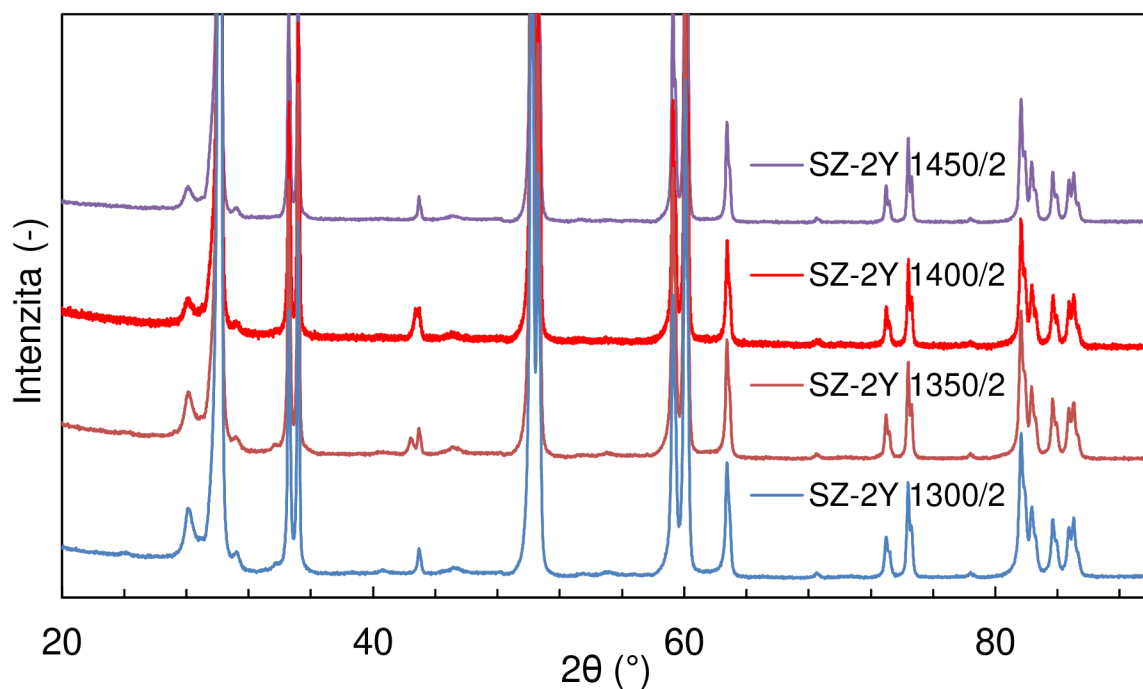


Obr. 5.13 Detail priebehu zhutňovania pre pomalý krok ohrevu a výdrž 2h na teplote 1550 °C.

Z pozorovania závislosti relatívnej hustoty vzoriek (zhutňovacej krivky) na čase pri ohreve a výdrži jasne vyplýva, že vzorky SZ-2Y a SZ-3Y sa začínajú vypalovať podstatne skôr ako je tomu u vzoriek z Tosohu. Tento jav je zapríčinený menším rozmerom častíc a väčším merným povrchom než mal prášok Tosoh.

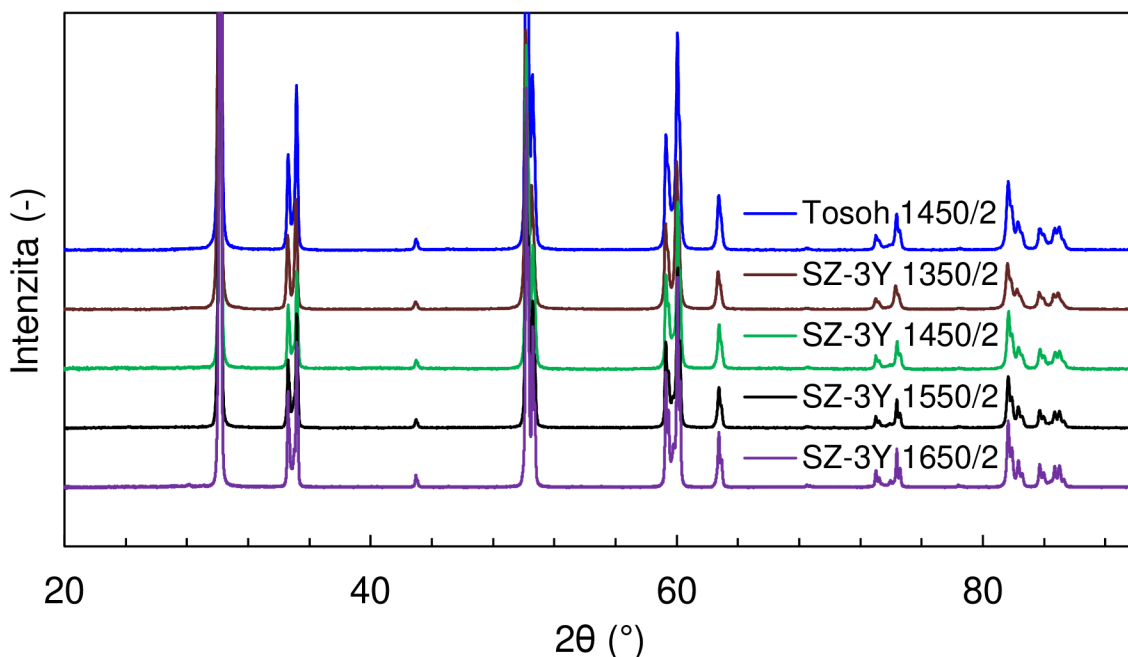
## 5.2.2 Fázové zloženie vypálených vzoriek

Difrakčné krivky vypálených  $ZrO_2$  vzoriek s 2 mol. %  $Y_2O_3$  sú uvedené v Obr. 5.14. Pri vzorkách SZ-2Y bola zistená monoklinická fáza pre všetky vypalovacie teploty.



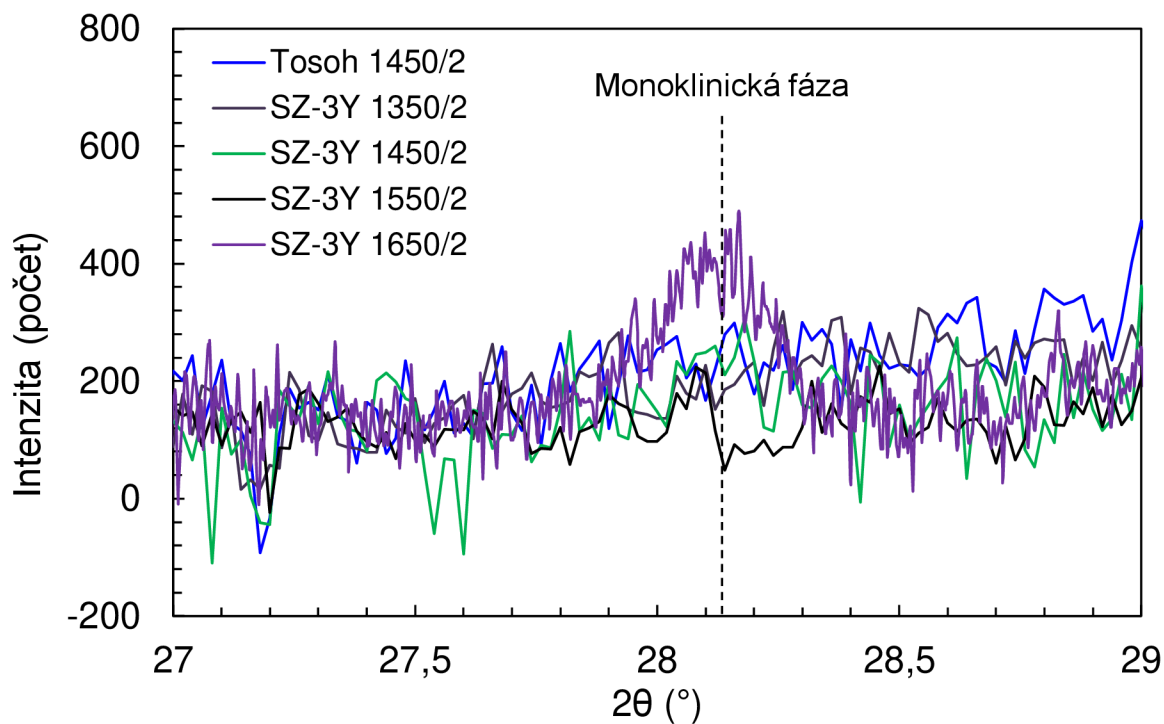
Obr. 5.14 Difrakčné krivky vypálených  $ZrO_2$  vzoriek s 2 mol. %  $Y_2O_3$ .

Röntgenová analýza vypálených  $ZrO_2$  vzoriek s 3 mol. %  $Y_2O_3$  (pozri Obr. 5.15) ukázala, že štruktúra materiálu bola čisto tetragonálna pre vzorky vypálené do teploty 1550 °C.

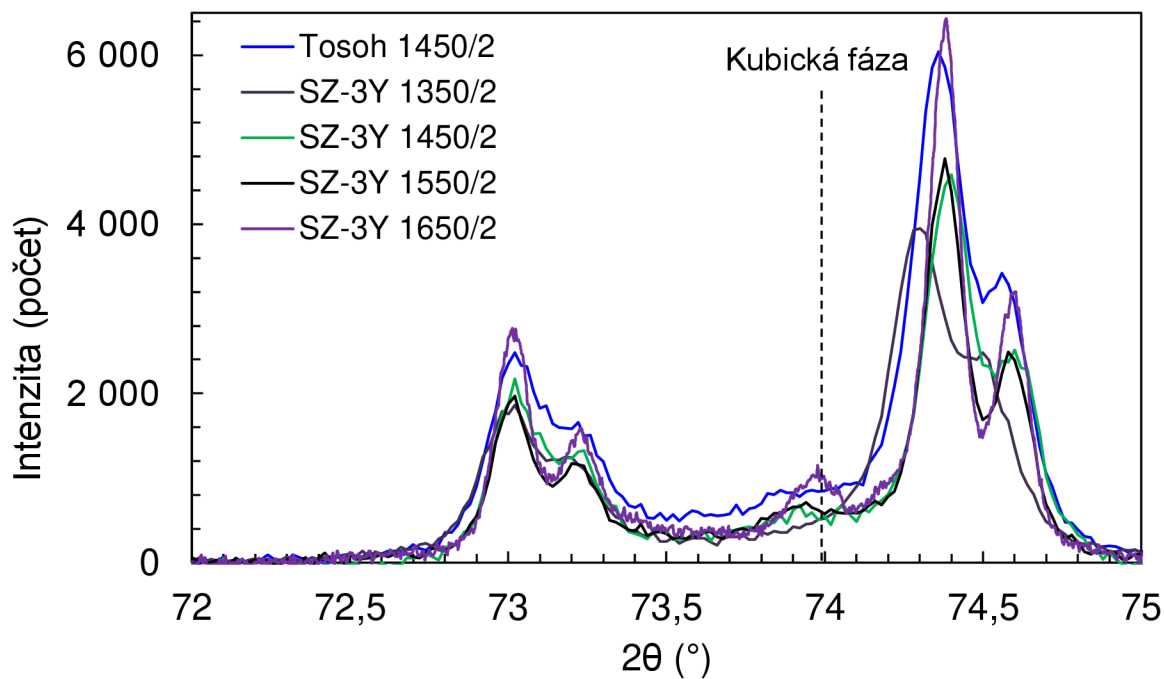


Obr. 5.15 Difrakčné krivky vypálených  $ZrO_2$  vzoriek s 3 mol. %  $Y_2O_3$ .

Prvé náznaky monoklinickej fázy, ktorá vznikla spontánnou transformáciou povrchovej vrstvy sa objavili až na vzorke, ktorá bola vypálená na teplotu 1650 °C. Detail charakteristického vrcholu pre monoklinickú fázu je uvedený v Obr. 5.16. Vzorky vypálené nad teplotu 1350 °C vykazovali určité malé množstvo kubickej fázy. Vývoj charakteristického vrcholu pre kubickú fázu je možné pozorovať na detaile Obr. 5.17. Nárast obsahu kubickej fázy v štruktúre pri vyšších teplotách je možné popísať vďaka poznatkom z práce [90], kde bolo zistené, že v materiáli dochádza k postupnej segregácii iónov ytria na hranice zŕn tetragonálnej fázy, teda dochádza k obohatovaniu určitých oblastí, čo pravdepodobne umožňuje vznik kubickej fázy v danej oblasti.



Obr. 5.16 Detail oblasti s charakteristickým vrcholom monoklinickej fázy pre vzorky s 3 mol. %  $Y_2O_3$ .



Obr. 5.17 Detail oblasti s charakteristickým vrcholom monoklinickej fázy pre vzorky s 3 mol. %  $Y_2O_3$ .



### 5.2.3 Pevnosť vypálených telies

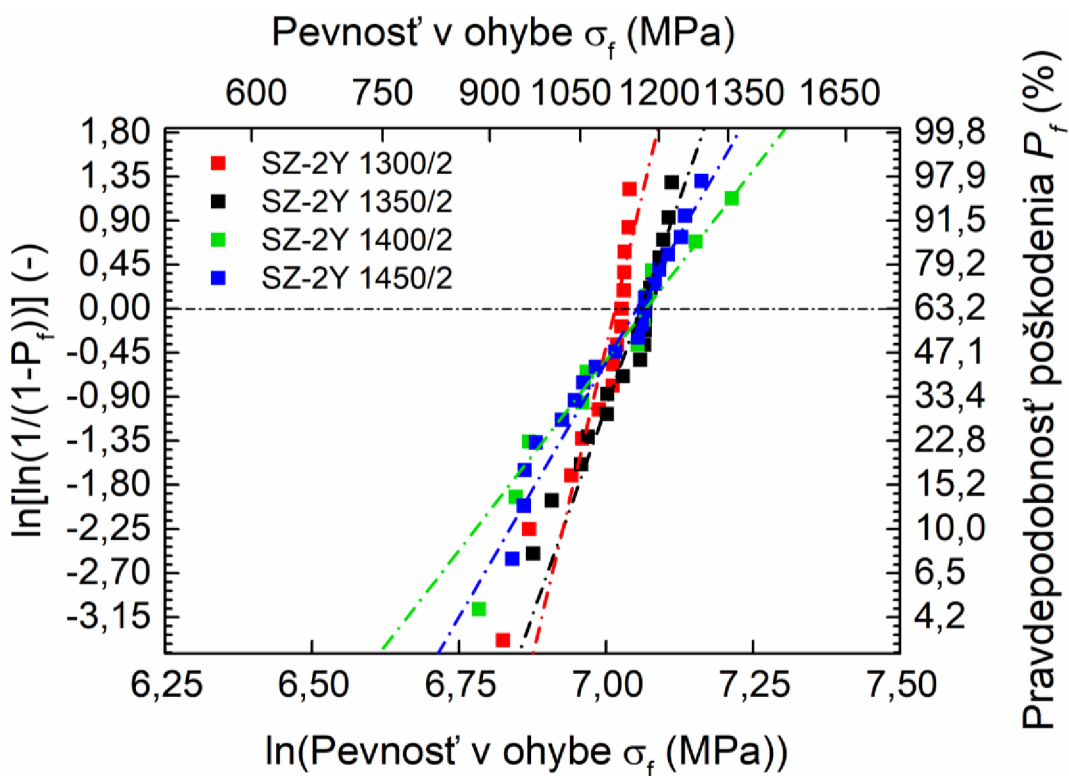
Základné mechanické vlastnosti ako pre zubnú keramiku, tak aj pre chirurgické implantáty sú udávané normou ČSN EN ISO 6872 [91] a ČSN EN ISO 13356 [92]. Normou vyžadovaná biaxiálna pevnosť pre monolitické keramické dentálne korunky je >800 MPa a pre chirurgické implantáty je vyžadovaná pevnosť >500 MPa s Weibullovým modulom >8. Teda z výsledkov testovania pevnosti, ktoré sú zhrnuté v Tab. 7, je možné tvrdiť, že všetky materiály túto základnú funkčnú podmienku spĺňajú a vo väčšine prípadov (okrem vzorky SZ-3Y 1350/2) aj značne prevyšujú požadované nároky.

Tab. 7 Biaxiálna pevnosť v ohybe, Weibulova pevnosť a Weibulov modul pre jednotlivé vypálené vzorky.

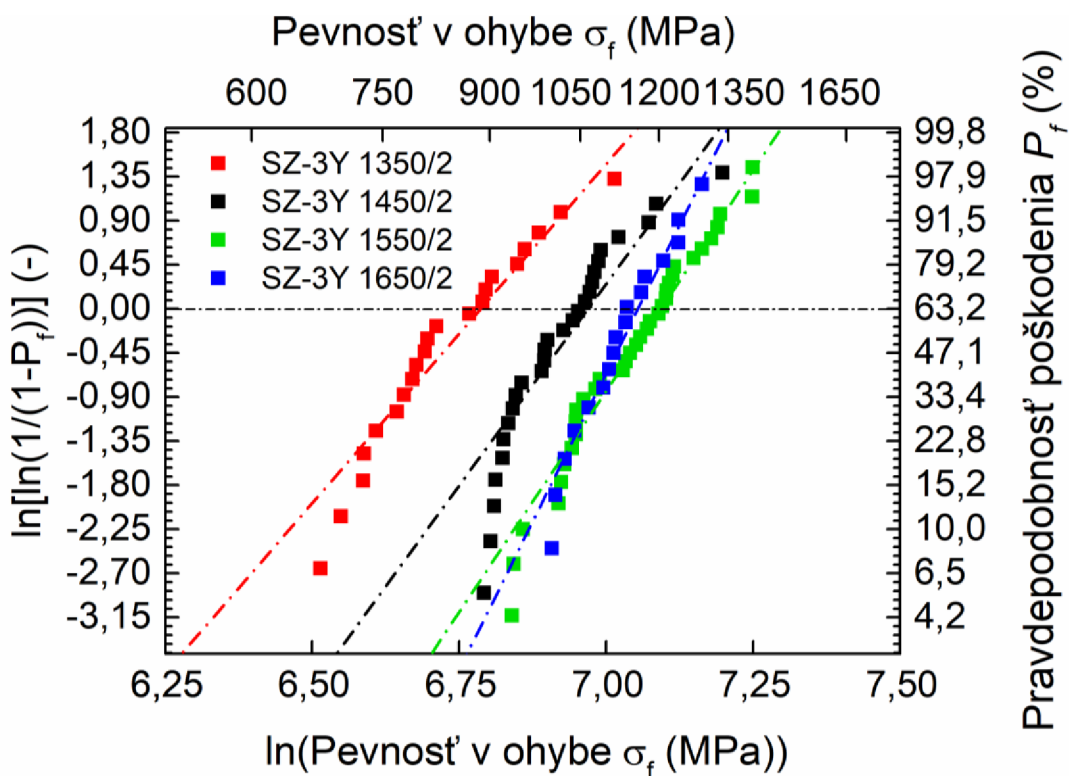
Označenie vzorky	Teplota/výdrž na teplote	Veľkosť zrna	Biaxiálna pevnosť	Weibulova pevnosť	Weibulov modul
	(°C/h)	(nm)	(-)	(MPa)	(-)
SZ-2Y	1300/2	156 ±6	1088 ±37	1114 <sup>+21</sup> <sub>-20</sub>	25,3 <sup>+11,0</sup> <sub>-7,40</sub>
	1350/2	190 ±10	1127 ±43	1163 <sup>+29</sup> <sub>-27</sub>	17,0 <sup>+6,34</sup> <sub>-4,51</sub>
	1400/2	230 ±17	1112 ±98	1173 <sup>+85</sup> <sub>-77</sub>	7,76 <sup>+4,18</sup> <sub>-2,62</sub>
	1450/2	281 ±14	1103 ±57	1156 <sup>+45</sup> <sub>-43</sub>	10,4 <sup>+3,8</sup> <sub>-2,7</sub>
SZ-3Y	1350/2	147 ±7	835 ±52	886 <sup>+50</sup> <sub>-47</sub>	6,92 <sup>+2,34</sup> <sub>-1,72</sub>
	1450/2	215 ±12	1013 ±43	1063 <sup>+44</sup> <sub>-42</sub>	8,23 <sup>+2,39</sup> <sub>-1,83</sub>
	1550/2	397 ±16	1144 ±47	1204 <sup>+40</sup> <sub>-39</sub>	9,01 <sup>+2,27</sup> <sub>-1,80</sub>
	1650/2	773 ±27	1115 ±48	1158 <sup>+41</sup> <sub>-39</sub>	12,1 <sup>+4,67</sup> <sub>-3,29</sub>
Tosoh	1450/2	290 ±11	1120 ±43	1162 <sup>+40</sup> <sub>-38</sub>	11,8 <sup>+4,24</sup> <sub>-3,1</sub>

Hodnoty sú udávané s konfidenčným intervalom na hladine spoľahlivosti 95%.

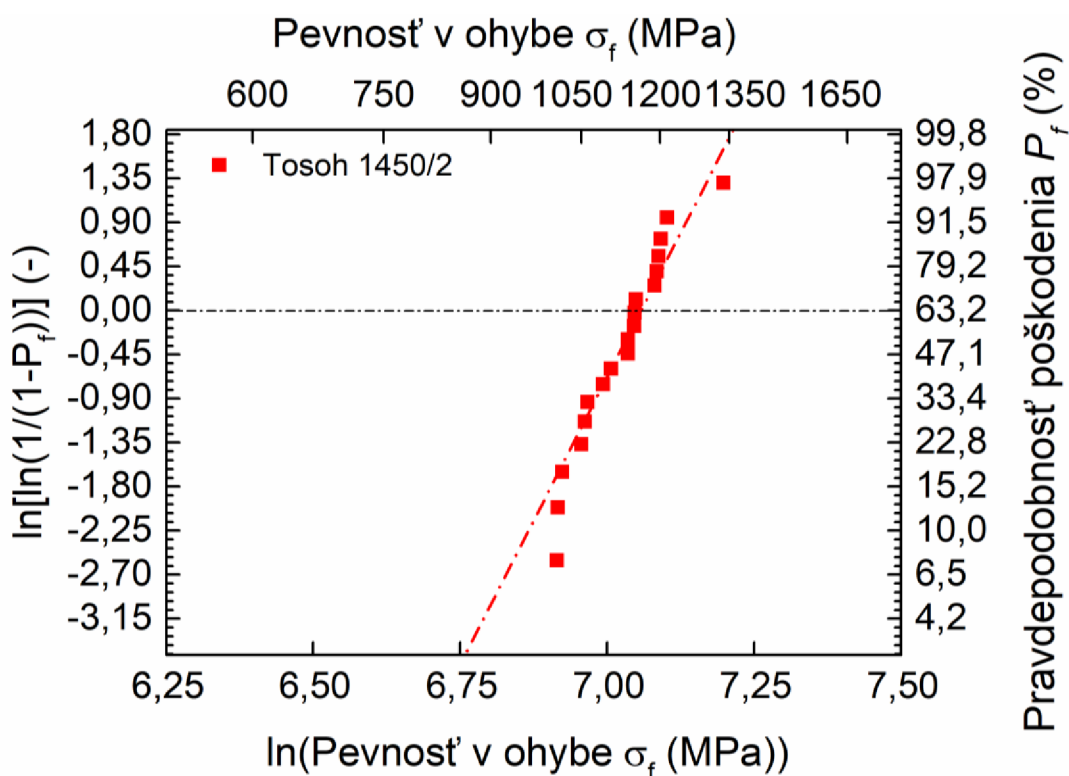
Výsledky nepodporujú funkčný vzťah popísaný Hall-Patchovou rovnicou, kedy pevnosť materiálu rastie so znižujúcou sa hodnotou veľkosti zrna. Naproti tomu výsledky poukazujú na celkom opačný jav, ktorý môže byť zapríčinený znižovaním štruktúrnych defektov typu pór, vplyvom vyšších teplôt vypalovania, ktoré uľahčujú difúziu. Toto tvrdenie je podporené výsledkami merania relatívnej hustoty v predošlej kapitole (5.2.1). Avšak, u vzoriek SZ-3Y 1650/2 nastal pokles hodnoty priemernej pevnosti, ktorý bol spôsobený spontánnou fázovou transformáciou tetragonálnej fázy na monoklinickú, pretože vplyvom vyššej teploty došlo k rastu zŕn nad kritickú hodnotu, teda tetragonálne zrná už neboli naďalej stabilné. Táto domnienka bola potvrdená röntgenovou analýzou (pozri kapitolu 5.2.2). Rovnako bol pozorovaný nárast obsahu kubickej fázy, zapríčinený difúziou iónov ytria na hranice zŕn, kde pri dostatočnej koncentrácii slúžilo ako stabilizátor danej fázy-potvrdené článkom [90]. Weibullove grafy sú na obrázkoch Obr. 5.18–Obr. 5.20.



Obr. 5.18 Weibullov graf pevnosti vzoriek SZ-2Y, pre všetky pozorované teploty vypalovania.



Obr. 5.19 Weibullov graf pevnosti vzoriek SZ-3Y, pre všetky pozorované teploty vypalovania.



Obr. 5.20 Weibullov graf pevnosti vzoriek Tosoh (pre tento typ vzoriek bola zvolená len jedna teplota vypalovania).

#### 5.2.4 Celková dopredná priepustnosť

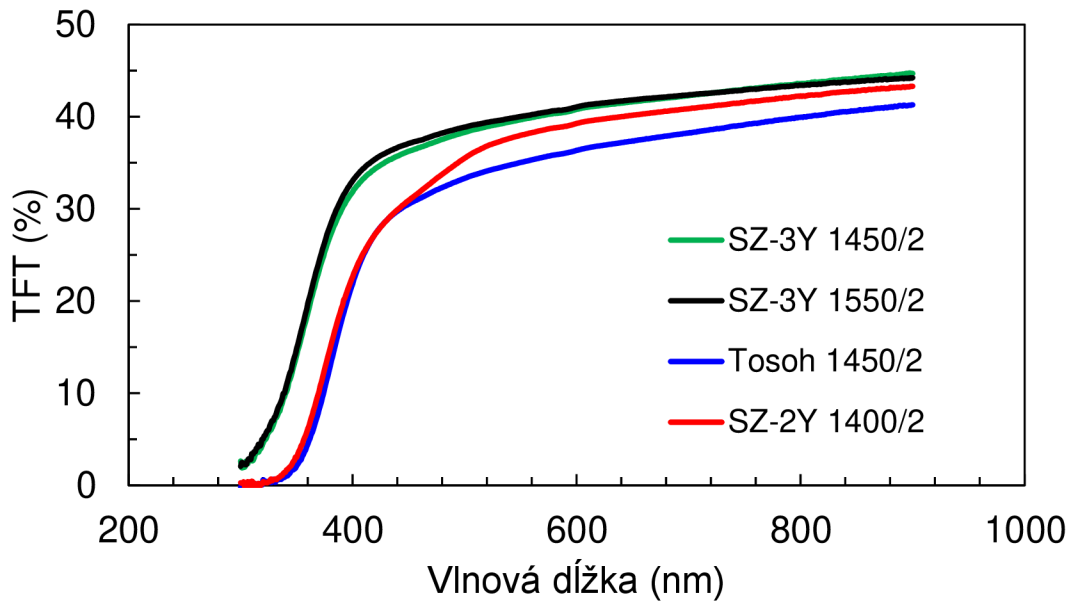
Výsledky celkovej doprednej priepustnosti (TFT) sú uvedené v Tab. 8. Pričom, vzhľadom k úspore materiálu a času boli zvolené len určité teploty výpalu, a to pre SZ-2Y 1400 °C, pre SZ-3Y 1450 °C a 1550 °C a pre Tosoh 1450 °C. V nasledujúcej tabuľke sú uvedené absolútne hodnoty TFT jednotlivých vzoriek získané pri použití zdroja emitujúceho žiarenie s vlnovou dĺžkou 550 nm. Na Obr. 5.21 je znázornená závislosť TFT na vlnovej dĺžke dopadajúceho žiarenia. Z výsledkov merania celkovej doprednej priepustnosti vyplýva, že u vzoriek Tosohu boli pozorované nižšie hodnoty TFT ako u ostatných vzoriek. Keďže vzorky môžeme z hľadiska veľkosti zrna a relatívnej hustoty (resp. porozity) považovať za podobné, tak zníženie hodnoty TFT muselo byť spôsobené vyšším obsahom oxidu hlinitého v štruktúre vzoriek Tosohu (~0,25 hm. %). Keďže ióny hliníka predstavujú ďalšie optické prostredie s rozdielnym indexom lomu ako matrica, zvyšuje sa pravdepodobnosť, že sa svetelný lúč nedostane cez materiál.

Tab. 8 Celková dopredná priepustnosť vypálených vzoriek o hrúbke 1 mm pri vlnovej dĺžke 550 nm.

Označenie vzorky	Teplota/výdrž na teplote (°C/h)	Veľkosť zrna (nm)	TFT (%)
SZ-2Y	1400/2	230 ±17	38,0 ±0,03
SZ-3Y	1450/2	215 ±12	39,7 ±0,02
	1550/2	397 ±16	40,0 ±0,03
Tosoh	1450/2	290 ±11	35,0 ±0,02

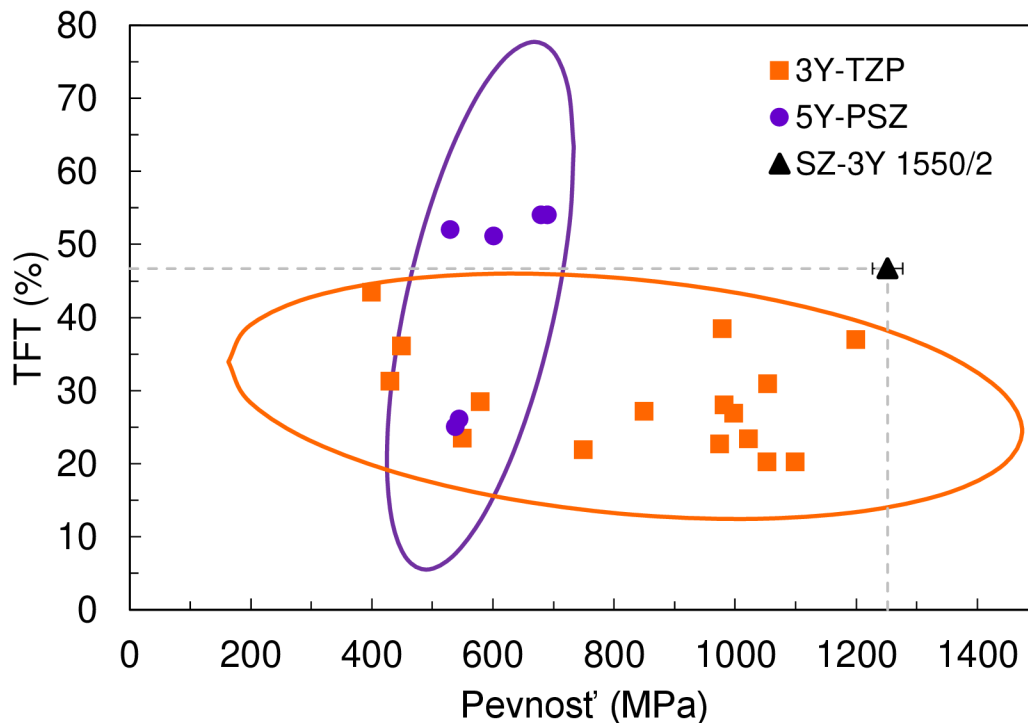
Hodnoty veľkosti zrn a TFT sú udávané s konfidenčným intervalom na hladine spoľahlivosti 95%.

O materiáloch SZ-2Y a SZ-3Y je možné tvrdiť, že sa oproti komerčne dostupným práškom vyznačujú asi o 3-5 (%) vyššou hodnotou TFT pri zachovaní pevnostných charakteristík [86, 93-97].



Obr. 5.21 Graf závislosti celkovej doprednej priepustnosti (TFT) vypálených vzoriek na vlnovej dĺžke dopadajúceho žiarenia.

Na Obr. 5.22 je porovnanie materiálu SZ-3Y 1550/2 s inými komerčnými materiálmi na základe pevnosti a celkovej doprednej priepustnosti.

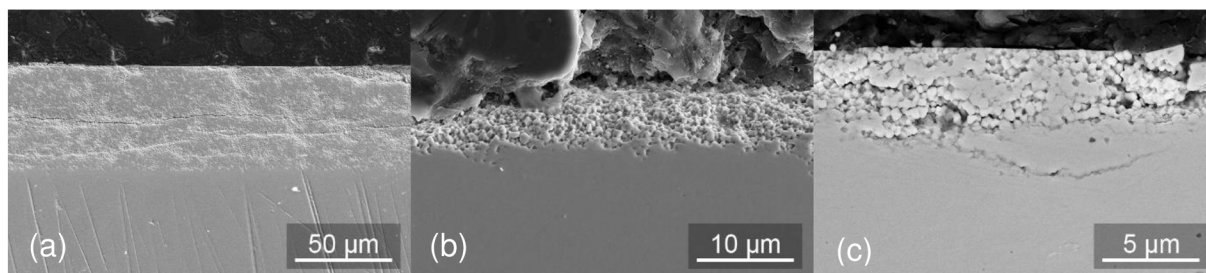


Obr. 5.22 Porovnanie TFT (pri vlnovej dĺžke 550 nm a hrúbke vzoriek 1 mm) a pevnosti materiálu SZ-3Y s vlastnosťami komerčných vzoriek. V grafe sú uvedené konfidenčné elipsy na hladine spoľahlivosti 95 % vypočítané pre dáta z literatúry [86, 93-97] a konfidenčné intervaly na hladine spoľahlivosti 95 % vypočítané pre TFT a pevnosť vzorky SZ-3Y 1550/2.

Ďalej vzorka SZ-3Y 1550/2 vykazuje vyššiu hodnotu TFT než vzorka SZ-3Y 1450/2. Hustota vzoriek sa líši o 0,1 % t.h., teda vplyv hustoty je možné považovať za zanedbateľný. Avšak u vzorky vypálenej na vyššiu teplotu vzrástla hodnota priemernej veľkosti zrna takmer na dvojnásobok hodnoty priemernej veľkosti zrna vzorky vypálenej na nižšiu teplotu. Je možné predpokladať, že následkom zväčšenia sa zrna zároveň dochádza k znižovaniu počtu hraníc zŕn, na ktorých dochádza k lomu, teda je väčšia pravdepodobnosť prechodu lúča svetla. V čerstvo publikovanej štúdii [90] bolo dokázané, že dochádza k segregácii ytria na hranice zŕn, čoho následkom je pravdepodobne lokálne vytváranie kubickej fázy v miestach s vyššou koncentráciou iónov ytria. Pričom vyššia teplota vypálenia má za následok uľahčenie difúzných pochodov. Túto hypotézu je však nutné potvrdiť alebo vyvrátiť ďalšími časovo náročnými experimentami.

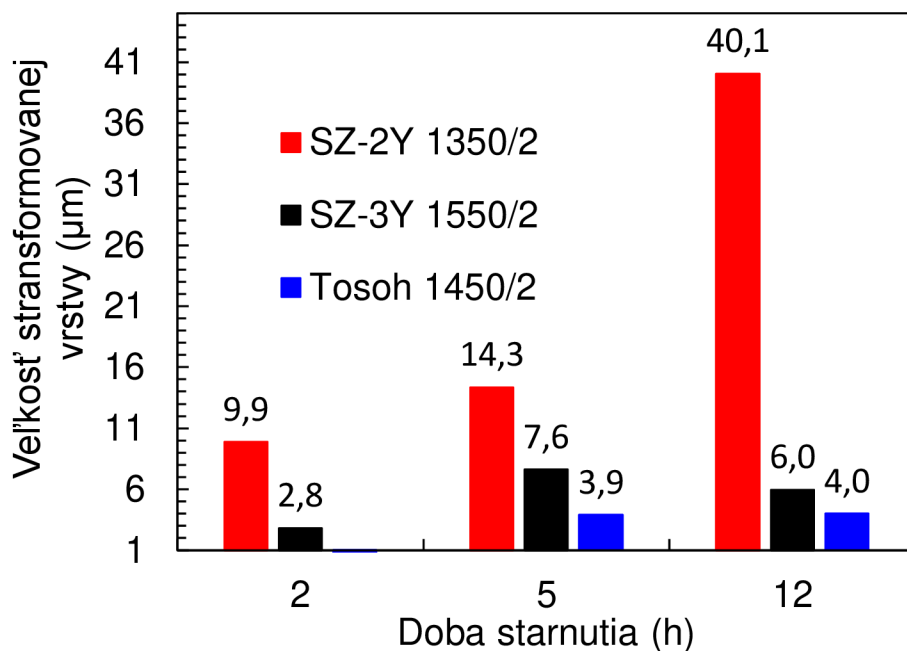
### 5.3 Testovanie nízkoteplotnej degradácie (LTD)

Testy nízkoteplotnej degradácie boli uskutočnené pre porovnanie životnosti materiálov SZ-2Y a SZ-3Y s komerčne dostupným práškom Tosoh, ktorý vykazuje značnú odolnosť proti takémuto degradačnému mechanizmu. SEM snímky stransformovanej vrstvy materiálu po 12 hodinách LTD je možné vidieť na Obr. 5.23.



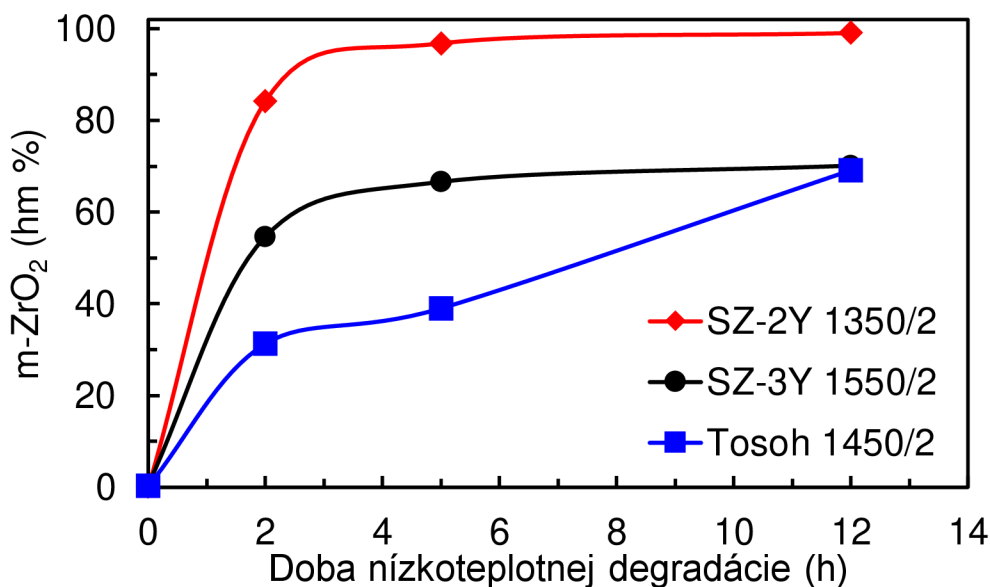
Obr. 5.23 SEM snímka stransformovanej vrstvy po dvanástich hodinách simulovanej nízkoteplotnej degradácie pre vzorku (a) SZ-2Y 1350/2, (b) SZ-3Y 1550/2 a (c) Tosoh 1450/2.

Graf výsledkov merania hrúbky stransformovanej vrstvy Obr. 5.24 ukazuje, že materiál SZ-2Y odoláva nízkoteplotnej degradácii podstatne horšie ako materiály SZ-3Y a Tosoh. To je zrejme z dôvodu nižšieho obsahu oxidu ytria, ktorý má stabilizačnú funkciu. V prípade materiálov SZ-3Y a Tosoh došlo k stransformovaniu vrstvy o približne rovnakej hrúbke. Avšak Tosoh na rozdiel od SZ-3Y obsahuje asi päťnásobok oxidu hlinitého, ktorého ióny sa v štruktúre nachádzajú na hraniciach zŕn, pričom fyzicky bráni fázovej transformácii. [98] V štúdii [90] je ukázané, že v prípade materiálu SZ-3Y s nízkym obsahom oxidu hlinitého môžu ióny ytria difundovať na hranice zŕn a týmto spôsobom rovnako ako ióny hliníka brániť fázovej transformácii spôsobenej nízkoteplotnou degradáciou. To je zrejme dôvodom, prečo bola u vzoriek SZ-3Y a Tosoh spozorovaná rovnako hrubá stransformovaná povrchová vrstva po 12 hodinách LTD.



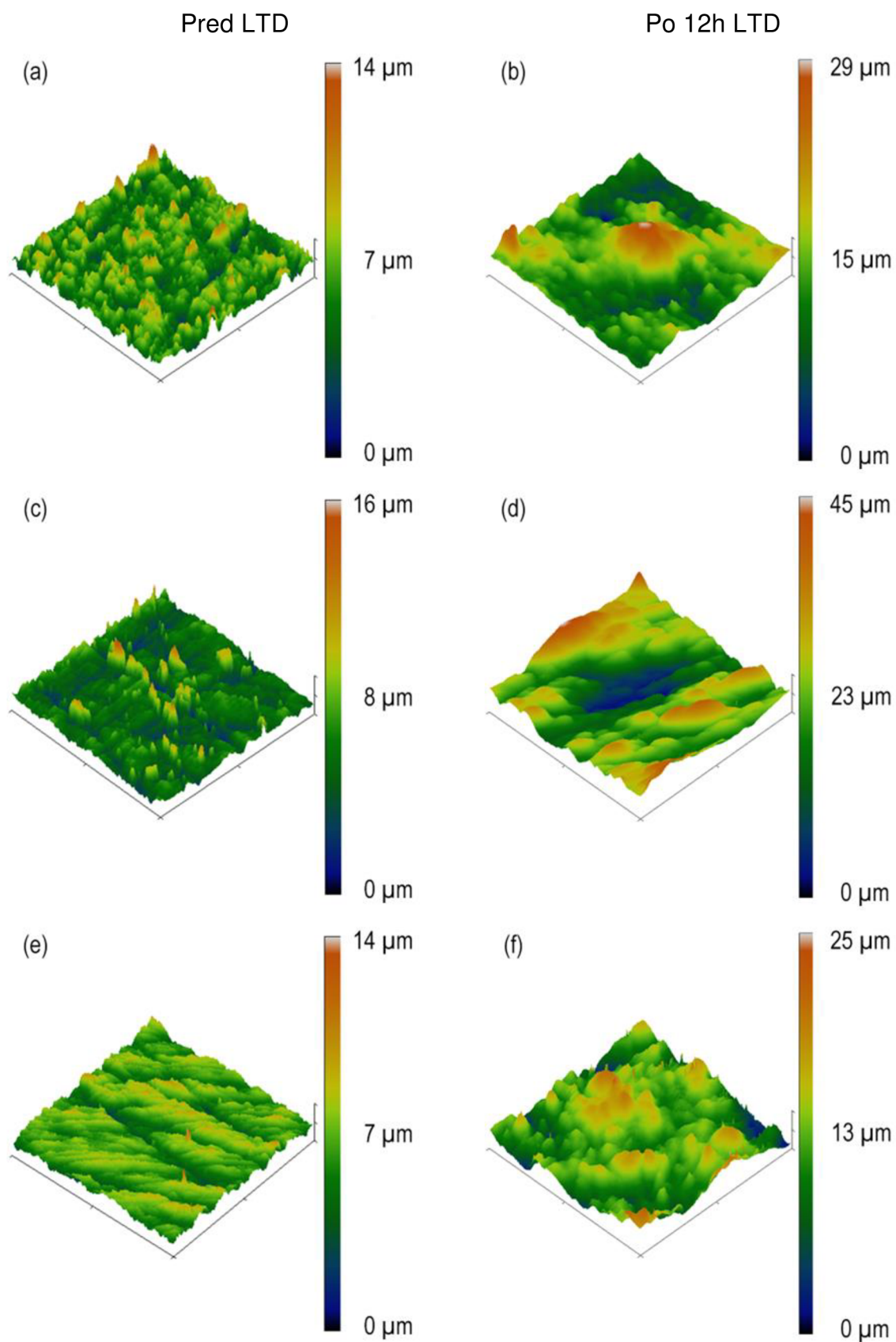
Obr. 5.24 Hrúbka transformovanej vrstvy v závislosti na dobe starnutia.

Fázové zloženie transformovanej vrstvy v závislosti na čase, ktoré potvrdzuje stabilizáciu iónmi yttria a teda zväčšenie odolnosti proti LTD je na Obr. 5.25.



Obr. 5.25 Graf priebehu testovania LTD – je ukázaná závislosť množstva transformovanej tetragonálnej fázy na fázu monoklinickú v priebehu času starnutia.

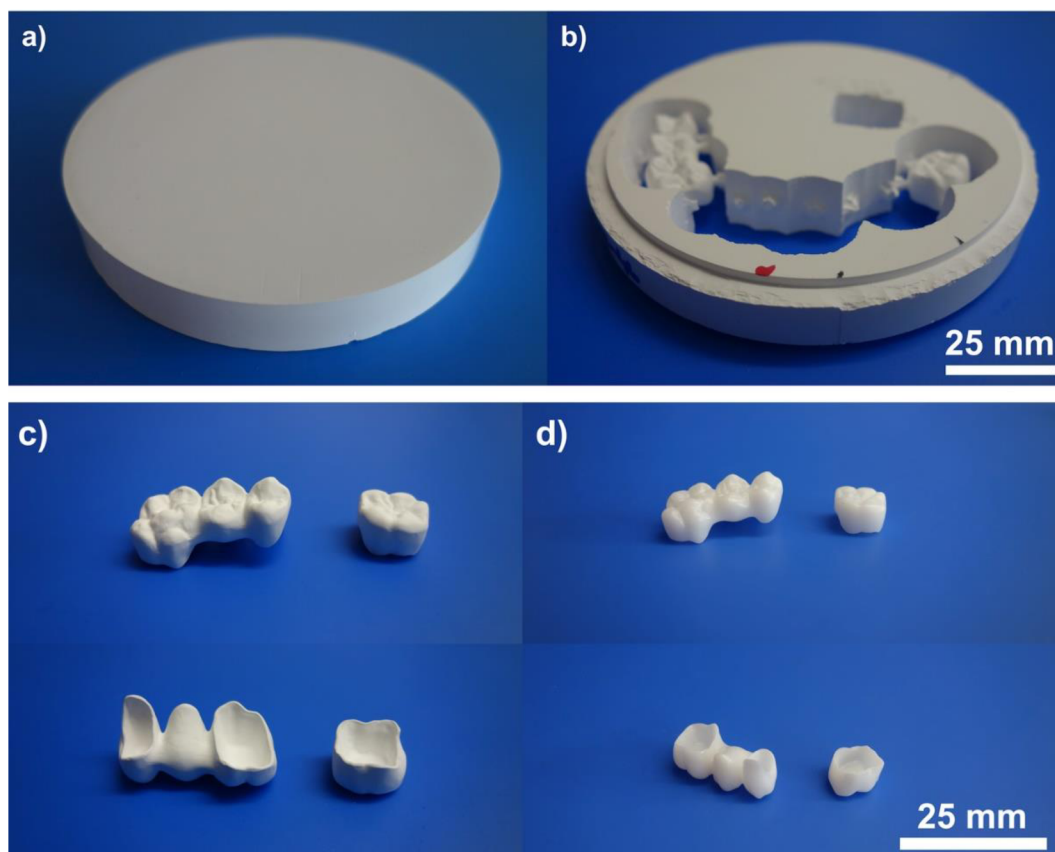
Pozorovanie vplyvu LTD na zmenu morfológie povrchu vypálených telies je zobrazené na Obr. 5.26. Rovnako ako v práci Kohorsta et. al. [99] bolo pozorované zdrsnenie povrchu vyžíhanej vzorky po obrobení, spôsobené fázovou transformáciou tetragonálnej fázy na monoklinickú, pričom výškový profil povrchu sa v prípade vzorky SZ-2Y 1350/2 a Tosoh 1450/2 dvojnásobne zväčšil. Výškový profil vzorky z materiálu SZ-3Y sa zväčšil takmer trojnásobne, avšak na Obr. 5.26 (d) je pozorovateľná výrazná priehlbina, ktorá môže byť zapríčinená odštiepením častice z povrchu.



Obr. 5.26 Vplyv LTD na zmenu morfológie povrchu pomocou metódy AFM pre vypálené vzorky (a),(c),(e) pred LTD testom a (b),(d),(f) po 12 hodinách testovanie na LTD vypálených vzoriek (a-b) SZ-2Y 1350/2, (c-d) SZ-3Y 1550/2 a (e-f) Tosoh 1450/2.

#### 5.4 Obrábanie dentálnej korunky, mostíka a kolenného kĺbu

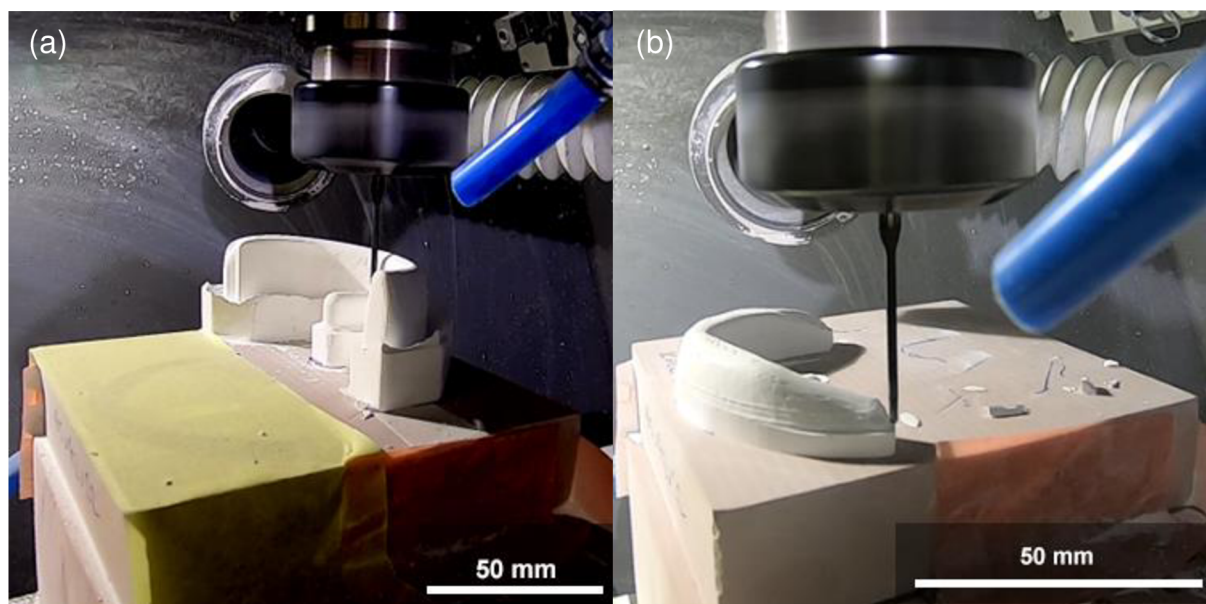
Obrábanie korunky a mostíka prebiehalo podľa kapitoly 4.3.2 z polotovaru SZ-3Y 1000/1, pretože tento materiál vypálený na 1550/2 vykazoval najlepšie funkčné vlastnosti (najvyššiu priehľadnosť a zároveň nevyššiu hodnotu pevnosti s dobrou odolnosťou proti LTD) Na Obr. 5.27 sú uvedené jednotlivé kroky CAD-CAM prípravy dentálnej korunky a mostíka.



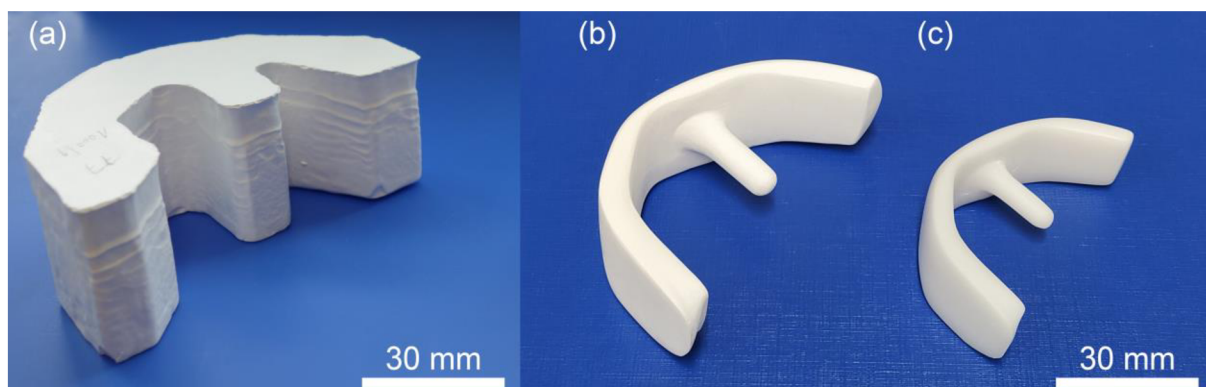
Obr. 5.27 Jednotlivé štádiá pri výrobe dentálnej korunky a mostíka – (a) vyžíhaný polotovar v tvare disku SZ-3Y 1000/1, (b) vyfrézované telesá uchytené konektormi SZ-3Y 1000/1, (c) telesá po ručnom odstránení konektorov SZ-3Y 1000/1, (d) vypálené telesá SZ-3Y 1550/1.

Obrábanie čiastočnej náhrady kolenného kĺbu je popísané v kapitole 4.3.3. Na Obr. 5.28-Obr. 5.29 sú znázornené štádiá procesu vyhotovenia čiastočnej náhrady kolenného kĺbu. V priebehu obrábania bol keramický prach kontinuálne odsávaný, aby nezapríčiňoval zvýšené opotrebenie nástroja. Obrábanie muselo byť uskutočnené bez úplného vypnutia CNC frézky, aby nedošlo k zmazaniu pamäte s údajmi o polohe nulového bodu sústavy. Teda, aby čiastočne obrobený polotovar mohol byť po prvom kroku obrábania uvoľnený a vsadený do prípravku bez straty súradného systému. Iba takto mohla byť zachovaná presnosť obrábania.





Obr. 5.28 Štádiá obrábania vyžihaného tvarového polotovaru SZ-3Y 1000/1 pre čiastočnú náhradu kolenného kĺbu – (a) prvý krok, (b) druhý krok.



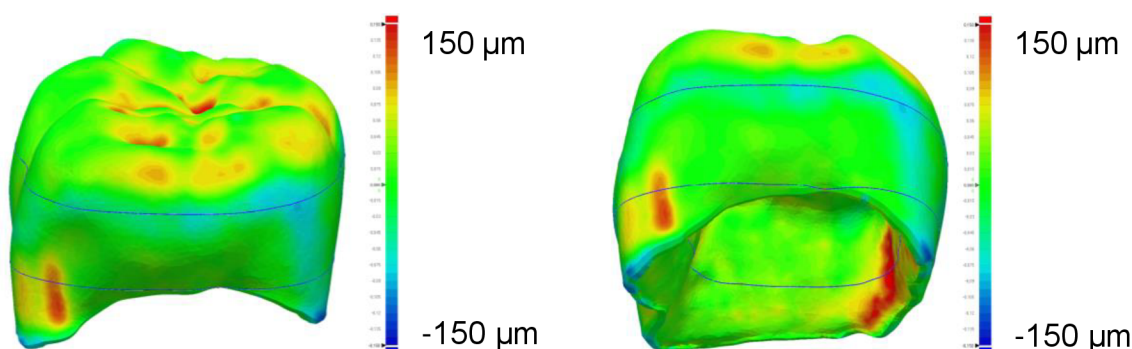
Obr. 5.29 Štádiá obrábania vyžihaného tvarového polotovaru pre čiastočnú náhradu kolenného kĺbu – (a) tvarový polotovar SZ-3Y 1000/1, (b) obrobené teleso SZ-3Y 1000/1 a (c) vypálené teleso SZ-3Y 1550/2.

## 5.5 Kontrola tvarovej a rozmerovej presnosti

Práce [23, 100, 101] uvádzajú, že priemerná odchýlka obrobených dentálnych korúnok by mala nadobúdať hodnoty pod  $100\ \mu\text{m}$ . Zistené geometrické odchýlky pre korunku a kolenný kĺb pomocou rozmerovej analýzy 3D skenov v softvareí Geomagic Control X sú uvedené v Tab. 9. Maximálna záporná odchýlka dentálnej korunky bola  $-0,176\ \text{mm}$  bola pozorovaná na jej boku, v mieste, kde bol manuálne odstránený konektor umožňujúci uchytenie korunky počas frézovania. Maximálna kladná odchýlka  $+0,325\ \text{mm}$  sa vyskytovala v zahĺbeniach s malým priemerom ( $<1\text{mm}$ ) hornej časti korunky, kde fréza s priemerom  $1\ \text{mm}$  nebola schopná vytvoriť požadovanú geometriu. Z týchto dôvodov je ukázaná aj priemerná odchýlka a interval tolerancie  $\pm 0,086\ \text{mm}$  (žltá a zelená farba na obrázku), do ktorého spadá 90 % bodov. 3D mapa s farebne škálovanou výškovou mapou je na nasledujúcom obrázku (Obr. 5.30).

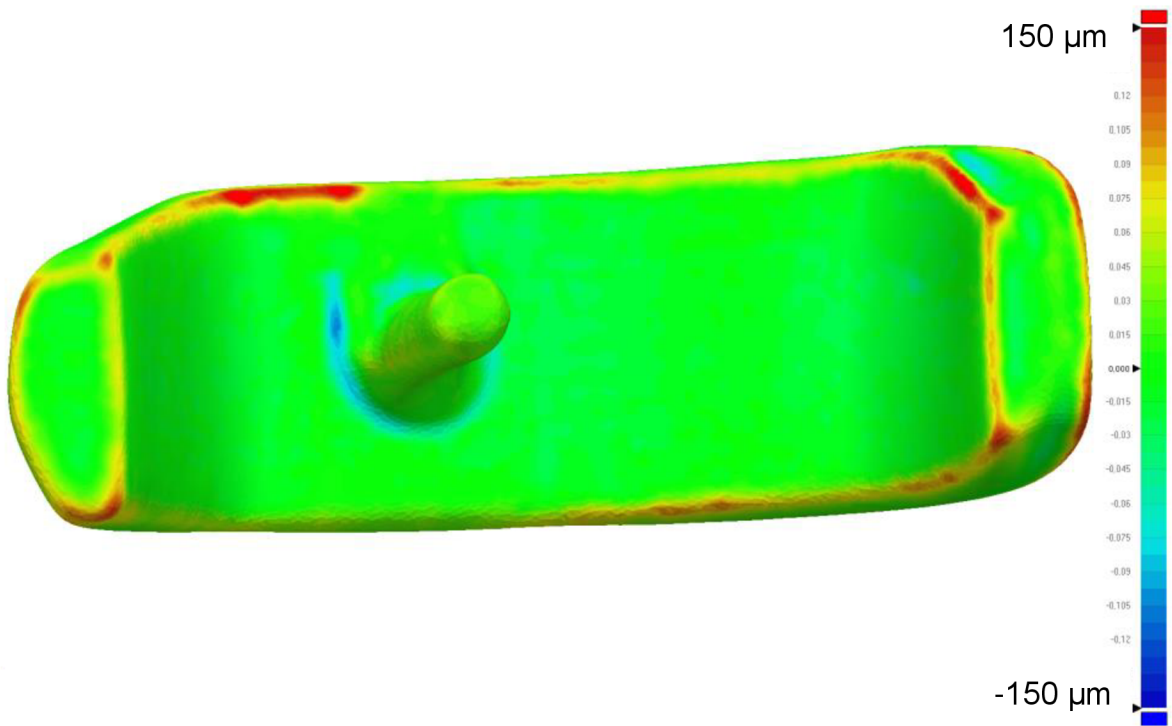
Tab. 9 Geometrické odchýlky dentálnej korunky a čiastočnej náhrady kolenného kĺbu.

Teleso	Oblasť	$-\sigma_{MAX}$	$+\sigma_{MAX}$	$-\sigma_{AVG}$	$+\sigma_{AVG}$	$\pm\sigma_{MAX}^{90\%}$	Priemerne	RMSE
Korunka	Horná časť	-0,109	0,325	-0,026	0,045	0,079	0,028	0,050
	Stredná časť	-0,176	0,127	-0,042	0,021	0,078	-0,019	0,047
	Spodná časť	-0,150	0,168	-0,039	0,048	0,088	0,004	0,054
	Vnútorný povrch	-0,093	0,324	-0,018	0,051	0,092	0,042	0,058
	Vonkajší povrch	-0,176	0,299	-0,036	0,041	0,081	0,010	0,049
	Celok	-0,176	0,325	-0,034	0,045	0,086	0,021	0,053
	Koleno	Celok	-0,181	0,593	0,020	0,041	0,081	0,019

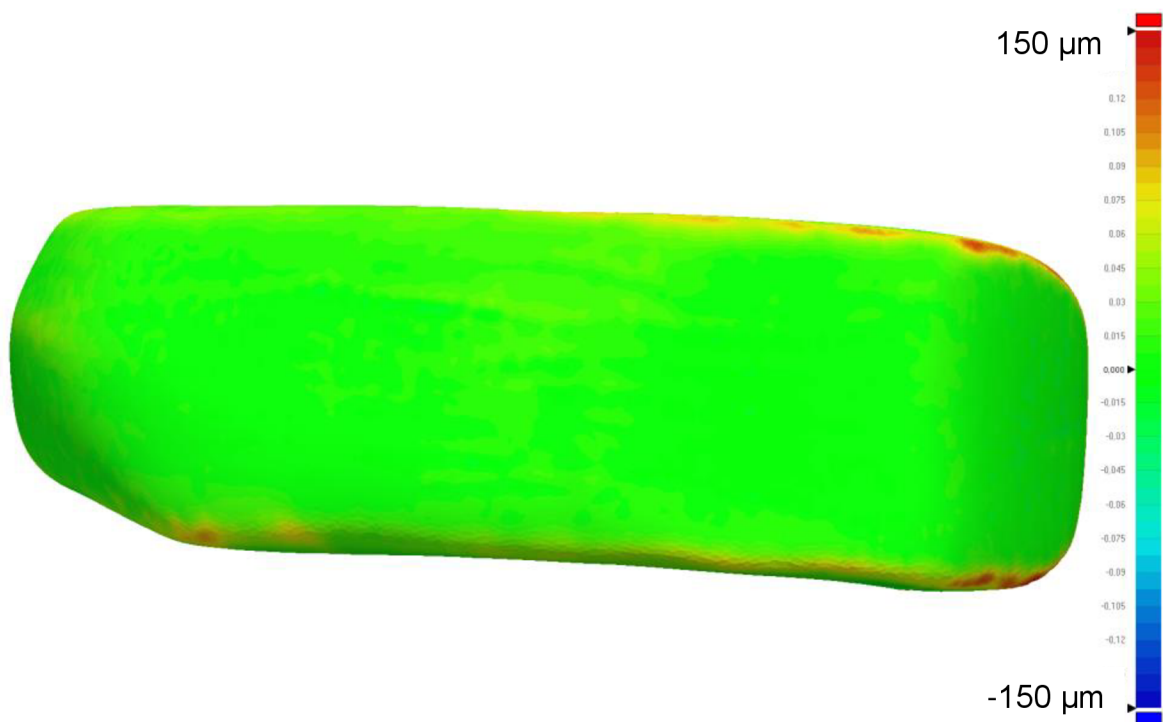


Obr. 5.30 Geometrické presnosť keramickej dentálnej korunky SZ-3Y 1550/2 – farebne škálovaná 3D mapa (a) horná časť; (b) spodná časť.

Maximálna kladná odchýlka čiastočnej náhrady kolenného kĺbu 0,593 mm bola zistená na hranách telesa. Pričom ale odchýlky na funkčných plochách (vnútornej a vonkajšej) nepresiahli hodnoty  $\pm 0,05$  mm (zelená). Taktiež 90% všetkých bodov spadá do množiny odchýlky  $\pm 0,081$  mm. Maximálna negatívna odchýlka -0,181 mm bolo pozorovaná v okolí základne drieku slúžiaceho na upevnenie náhrady v stehennej kosti. Avšak keďže sa protetické náhrady uchyťávajú na kosť lepením, prípadné záporné rozmerové odchýlky nijako negatívne neovplyvňujú výslednú funkcionálnu [102]. Farebne škálované 3D mapy čiastočnej náhrady kolenného kĺbu sú na Obr. 5.31 a Obr. 5.32.



Obr. 5.31 Geometrické presnosť čiastočnej náhrady kolenného kĺbu SZ-3Y 1550/2 – farebne škálovaná 3D mapa s vyobrazením vnútornej plochy s driekom.



Obr. 5.32 Geometrické presnosť čiastočnej náhrady kolenného kĺbu SZ-3Y 1550/2 – farebne škálovaná 3D mapa s vyobrazením vonkajšej plochy.

## 6 Záver

Práca sa zaoberala špecifikovaním vlastností keramických polotovarov z oxidu zirkoničitého a z nich vypálených keramických telies. Keramické polotovary boli vopred pripravené gélovým odlievaním keramickej suspenzie oxidu zirkoničitého stabilizovaného dvoma (SZ-2Y) a troma (SZ-3Y) molárnymi percentami oxidu yttria. K porovnaniu výsledkov boli použité taktiež vopred pripravené polotovary z komerčne dostupného prášku Tosoh s troma molárnymi percentami oxidu yttria. Polotovary z troch rôznych práškov slúžili na určenie najvhodnejšej teploty žihania, na základe testov, ktoré spočívali v určení parametrov priamo ovplyvňujúcich proces obrábania. Pozorovanie hustoty potvrdilo, že jej hodnota rastie so zvyšujúcou sa teplotou žihania. Rovnaký trend sa ukázal byť platný aj v prípade tvrdosti a indentačného modulu pružnosti pozorovaných vzoriek. Pri pozorovaní fázového zloženia vyžíhaných telies pred a po obrábaní bolo zistené, že v procese obrábania dochádza k fázovej transformácii tetragonálnej fázy na monoklinickú, zrejme vplyvom mechanického zaťažovania telesa nástrojom. Najnižší obsah monoklinickej fázy bol pozorovaný v prípade vzoriek SZ-2Y žíhaných na 950 °C, u SZ-3Y žíhaných na 1000 °C a u vzoriek Tosohu žíhaných na 900 °C, po dobu 1 hodiny vo všetkých spomínaných prípadoch žihania. Interval vhodných žihacích teplôt sa taktiež zúžil pozorovaním parametrov drsnosti povrchu vyžíhaných telies po obrábaní, kedy sa ukázalo, že vzorky SZ-2Y žíhané na teploty v rozmedzí 950-1050 °C vykazujú najnižšie hodnoty týchto parametrov. V prípade vzoriek stabilizovaných troma molárnymi percentami oxidu yttritého nenastala výrazná zmena vo fázovom zložení povrchu po obrábaní. Na základe týchto testov bola zvolená najvhodnejšia žihacia teplota pre každý materiál: SZ-2Y 950 °C, SZ-3Y 1000 °C a Tosoh 900 °C s výdržou na teplote po dobu jednej hodiny.

Najvyšších pevností vypálených telies v biaxiálnom ohybe bolo dosiahnuté v prípade SZ-2Y, 1173 MPa, pri výpale 1400 °C / 2h, 1204 MPa pre SZ-3Y 1550 °C / 2h a 1162 MPa u Tosohu 1450 °C / 2h. Výsledky testovania celkovej doprednej priepustnosti materiálov SZ-2Y a SZ-3Y sa ukázali byť asi o 3-5 % vyššie ako u Tosohu, až na úrovni telies dopovaných piatimi molárnymi percentami oxidu yttritého, s prevažujúcim obsahom kubickej fázy, ktorá však významne degraduje ich mechanické vlastnosti, menovite pevnosť. Pri pozorovaní rozmerovej presnosti telies po obrobení a vypálení bolo potvrdené, že príprava metódou gélového odlievania poskytuje telesá s takmer úplne homogénnou štruktúrou a teda aj zmrštením pri vypalovaní, keďže v každom smere (x, y, z) nadobúdalo zmrštenie rovnakých hodnôt. Pri kontrole rozmerovej presnosti na reálnych telesách (korunka, čiastočná náhrada kolenného kĺbu) sa taktiež ukázalo, že priemerná odchýlka 90 % objemu porovnávaného telesa voči modelu nepresahuje hodnotu 86 µm.

Bolo overené, že novo vyvinutá keramika oxidu zirkoničitého s troma molárnymi percentami oxidu yttritého svojimi vlastnosťami (vysoká priesvitnosť a súčasne vysoká pevnosť) prevyšuje vlastnosti najmodernejších komerčne dostupných materiálov určených pro dentálne aplikácie.

## 7 Referencie

- [1] HISBERGUES, M., VENDEVILLE, S., VENDEVILLE, P. Zirconia: Established facts and perspectives for a biomaterial in dental implantology, *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 2009, vol. 88B, p. 519.
- [2] PICONI, C., MACCAURO, G. Zirconia as a ceramic biomaterial, *Biomaterials*, 1999, vol. 20, p. 1.
- [3] CHELULE, K. L., COOLE, T. J., CHESHIRE, D. G. An investigation into the machinability of hydroxyapatite for bone restoration implants, *Journal of Materials Processing Technology*, 2003, vol. 135, p. 242.
- [4] KESSLER, A., HICKEL, R., REYMUS, M. 3D printing in dentistry—State of the art, *Operative dentistry*, 2020, vol. 45, p. 30.
- [5] SUSIC, I., TRAVAR, M., SUSIC, M. The application of CAD / CAM technology in Dentistry, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2017, vol. 200, p. 012020.
- [6] KASTYL, J., CHLUP, Z., STASTNY, P., TRUNEC, M. Machinability and properties of zirconia ceramics prepared by gelcasting method, *Advances in Applied Ceramics*, 2020, vol. 119, p. 252.
- [7] JI, M., XU, J., YU, D., CHEN, M., EL MANSORI, M. Influence of sintering temperatures on material properties and corresponding milling machinability of zirconia ceramics, *Journal of Manufacturing Processes*, 2021, vol. 68, p. 646.
- [8] NGUYEN, T. M., WEITZLER, L., ESPOSITO, C. I., PORPORATI, A. A., PADGETT, D. E., WRIGHT, T. M. Zirconia Phase Transformation in Zirconia-Toughened Alumina Ceramic Femoral Heads: An Implant Retrieval Analysis, *The Journal of Arthroplasty*, 2019, vol. 34, p. 3094.
- [9] DENRY, I., KELLY, J. R. State of the art of zirconia for dental applications, *Dental Materials*, 2008, vol. 24, p. 299.
- [10] HELVEY, G. A. Zirconia and computer-aided design/computer-aided manufacturing (CAD/CAM) dentistry, *Functional Esthetics and Restorative Dentistry*, 2007, vol. 1, p. 28.
- [11] HANNINK, R. H. J., KELLY, P. M., MUDDLE, B. C. Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, vol. 83, p. 461.
- [12] LERICHE, A., CAMBIER, F., REVERON, H. In *Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses*; POMEROY, M., Ed.; Elsevier: Oxford, 2021, p 93.
- [13] GUPTA, T. K., LANGE, F. F., BECHTOLD, J. H. Effect of stress-induced phase transformation on the properties of polycrystalline zirconia containing metastable tetragonal phase, *Journal of Materials Science*, 1978, vol. 13, p. 1464.
- [14] CHEVALIER, J., GREMILLARD, L., VIRKAR, A. V., CLARKE, D. R. The tetragonal-monoclinic transformation in zirconia: lessons learned and future trends, *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, vol. 92, p. 1901.
- [15] BRAVO-LEON, A., MORIKAWA, Y., KAWAHARA, M., MAYO, M. J. Fracture toughness of nanocrystalline tetragonal zirconia with low yttria content, *Acta Materialia*, 2002, vol. 50, p. 4555.
- [16] ELSERS MEDICAL, *Manufacturing:*  
<https://www.ellersmedical.com/manufacturing>.
- [17] BELLI, R., HURLE, K., SCHÜRRLEIN, J., PETSCHERT, A., WERBACH, K., PETERLIK, H., RABE, T., MIELLER, B., LOHBAUER, U. Relationships between fracture toughness, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fraction and phases content in modern dental Yttria-doped zirconias, *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, vol. 41, p. 7771.

- [18] SIARAMPI, E., KONTONASAKI, E., PAPADOPOULOU, L., KANTIRANIS, N., ZORBA, T., PARASKEVOPOULOS, K. M., KOIDIS, P. Flexural strength and the probability of failure of cold isostatic pressed zirconia core ceramics, *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 2012, vol. 108, p. 84.
- [19] LYUBUSHKIN, R. A., SIROTA, V. V., IVANOV, O. N. Fabrication and properties of zirconium ceramic from zirconium dioxide nanopowder, *Glass and Ceramics*, 2011, vol. 68, p. 61.
- [20] JU-WON, Y., LT, SUP, GT, CHUNG-JAE, L., MYUNG-GU, L. Effect of Coloring Agent on the Strength and Transmittance of Dental Zirconia Block, *IJCPD*, 2017, vol. 13, p. 223.
- [21] CARTER, C. B., NORTON, M. G. *Ceramic Materials: Science and Engineering*; Springer New York, 2007.
- [22] REITERER, M., KRAFT, T., JANOSOVITS, U., RIEDEL, H. Finite element simulation of cold isostatic pressing and sintering of SiC components, *Ceramics International*, 2004, vol. 30, p. 177.
- [23] FILSER, F., KOCHER, P., GAUCKLER, L. J. Net-shaping of ceramic components by direct ceramic machining, *Assembly Automation*, 2003, vol. 23, p. 382.
- [24] GILISSEN, R., ERAUW, J. P., SMOLDERS, A., VANSWIJGENHOVEN, E., LUYTEN, J. Gelcasting, a near net shape technique, *Materials & Design*, 2000, vol. 21, p. 251.
- [25] YANG, J., YU, J., HUANG, Y. Recent developments in gelcasting of ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, vol. 31, p. 2569.
- [26] YÜZBASI, N. S., GRAULE, T. In *Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses*; POMEROY, M., Ed.; Elsevier: Oxford, 2021, p 146.
- [27] GRECH, J., ANTUNES, E. Zirconia in dental prosthetics: A literature review, *Journal of Materials Research and Technology*, 2019, vol. 8, p. 4956.
- [28] LANG, N. P., KIEL, R. A., ANDERHALDEN, K. Clinical and microbiological effects of subgingival restorations with overhanging or clinically perfect margins, *Journal of Clinical Periodontology*, 1983, vol. 10, p. 563.
- [29] KHANLAR, L. N., SALAZAR RIOS, A., TAHMASEB, A., ZANDINEJAD, A. Additive Manufacturing of Zirconia Ceramic and Its Application in Clinical Dentistry: A Review, *Dentistry Journal*, 2021, vol. 9.
- [30] REVILLA-LEÓN, M., MEYER, M. J., ZANDINEJAD, A., ÖZCAN, M. Additive manufacturing technologies for processing zirconia in dental applications, *Int J Comput Dent*, 2020, vol. 23, p. 27.
- [31] BEUER, F., STIMMELMAYR, M., GUETH, J.-F., EDELHOFF, D., NAUMANN, M. In vitro performance of full-contour zirconia single crowns, *Dental Materials*, 2012, vol. 28, p. 449.
- [32] BEUER, F., SCHWEIGER, J., EDELHOFF, D. Digital dentistry: an overview of recent developments for CAD/CAM generated restorations, *British Dental Journal*, 2008, vol. 204, p. 505.
- [33] ABD EL-GHANY, O. S., SHERIEF, A. H. Zirconia based ceramics, some clinical and biological aspects: Review, *Future Dental Journal*, 2016, vol. 2, p. 55.
- [34] LEE, B., NAM, N.-E., SHIN, S.-H., LIM, J.-H., SHIM, J.-S., KIM, J.-E. Evaluation of the Trueness of Digital Implant Impressions According to the Implant Scan Body Orientation and Scanning Method, *Applied Sciences*, 2021, vol. 11.
- [35] FILSER, F. T. Direct ceramic machining of ceramic dental restorations, ETH Zurich, 2001.
- [36] NAOHIKO, S., TATSUYA, F., TORU, K., MAMORU, M. *International Journal of Automation Technology* VL - 11 IS - 6 SP - 862 EP - 868 PY - 2017 DOI - 10.20965/ijat.2017.p0862.

- [37] DENKENA, B., BREIDENSTEIN, B., BUSEMANN, S., LEHR, C. M. Impact of Hard Machining on Zirconia Based Ceramics for Dental Applications, *Procedia CIRP*, 2017, vol. 65, p. 248.
- [38] XU, J., LI, L., CHEN, M., PAULO DAVIM, J. An experimental investigation on milling features of fully-sintered zirconia ceramics using PCD tools, *Materials and Manufacturing Processes*, 2022, vol. 37, p. 318.
- [39] LI, R., LI, W., WANG, Y., SUN, Y. Knife-edged crown fabricated by 3-dimensional gel deposition and soft milling, *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 2021.
- [40] DEMARBAIX, A., DUCOBU, F., PREUX, N., PETIT, F., RIVIÈRE-LORPHEVRE, E. Green Ceramic Machining: Influence of the Cutting Speed and the Binder Percentage on the Y-TZP Behavior, *Journal of Manufacturing and Materials Processing*, 2020, vol. 4, p. 50.
- [41] LI, R., CHEN, H., WANG, Y., SUN, Y. Performance of stereolithography and milling in fabricating monolithic zirconia crowns with different finish line designs, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2021, vol. 115, p. 104255.
- [42] HA, S.-J., SHIN, B.-C., CHO, M.-W., LEE, K.-J., CHO, W.-S. High speed end-milling characteristics of pre-sintered Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y-TZP ceramic composites for dental applications, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2010, vol. 118, p. 1053.
- [43] RAHAMAN, M. N. *Ceramic processing and sintering*; CRC press, 2017.
- [44] KANG, S.-J. L. *Sintering: densification, grain growth and microstructure*; Elsevier, 2004.
- [45] GROSS, C., BERGFELDT, T., FRETWURST, T., ROTHWEILER, R., NELSON, K., STRICKER, A. Elemental analysis of commercial zirconia dental implants - Is "metal-free" devoid of metals?, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2020, vol. 107, p. 103759.
- [46] VOLPATO, C. A. M., GARBELOTTO, L., FREDEL, M. C., BONDIOLI, F. Application of zirconia in dentistry: biological, mechanical and optical considerations, *Advances in ceramics-electric and magnetic ceramics, bioceramics, ceramics and environment*, 2011, vol. 25.
- [47] ČSN EN ISO 643:2021, Ocel - Mikrografické stanovení zdánlivé velikosti zrn. 2021-05.
- [48] ASTM E112-13(2021), Standard Test Methods for Average Grain Size. 2021-17.
- [49] ASTM E1382-97(2015), Standard Test Methods for Determining Average Grain Size Using Semiautomatic and Automatic Image Analysis, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015, [www.astm.org](http://www.astm.org).
- [50] BOLLENL, C. M. L., LAMBRECHTS, P., QUIRYNEN, M. Comparison of surface roughness of oral hard materials to the threshold surface roughness for bacterial plaque retention: A review of the literature, *Dental Materials*, 1997, vol. 13, p. 258.
- [51] LU, A., GAO, Y., JIN, T., LUO, X., ZENG, Q., SHANG, Z. Effects of surface roughness and texture on the bacterial adhesion on the bearing surface of bio-ceramic joint implants: An in vitro study, *Ceramics International*, 2020, vol. 46, p. 6550.
- [52] ČSN EN 623-4 (727512). Speciální technická keramika-Monolitická keramika. Všeobecné a texturní vlastnosti. Část 4: Stanovení drsnosti povrchu. Praha: Český normalizační institut, 2005-04.
- [53] ČSN EN ISO 4287:1997. Geometrické požadavky na výrobky (GPS) - Struktura povrchu: Profilová metoda - Termíny, definice a parametry struktury povrchu. 1999-03.
- [54] EN ISO 4287:1997, Geometrical Product Specifications (GPS) - Surface texture: Profile method - Terms, definitions and surface texture parameters, Geneva: International Organisation for Standardization, 1998.

- [55] EN ISO 4288:1998, Geometric Product Specifications (GPS) - Surface texture: Profile method - Rules and procedures for the assessment of surface texture, Geneva: International Organisation for Standardization, 1998.
- [56] ČSN EN 623-2 (727512). Speciální technická keramika monolitická keramika. Všeobecné a strukturální vlastnosti. Část 2: Stanovení hustoty a pórovitosti. Praha: Český normalizační institut, 1995.
- [57] NAKAMURA, T., SUGANO, T., USAMI, H., WAKABAYASHI, K., OHNISHI, H., SEKINO, T., YATANI, H. Shear bond strength of veneering porcelain to porous zirconia, *Dental Materials Journal*, 2014, vol. 33, p. 220.
- [58] KASTYL, J., CHLUP, Z., CLEMENS, F., TRUNEC, M. Mechanical properties of zirconia core-shell rods with porous core and dense shell prepared by thermoplastic co-extrusion, *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, vol. 37, p. 2439.
- [59] ČSN EN 843-3:2005 Speciální technická keramika - Monolitická keramika - Mechanické vlastnosti při pokojové teplotě - Část 3: Stanovení parametrů podkritického růstu trhlin zkouškami v ohybu při konstantní rychlosti zatěžování. Listopad 2005.
- [60] YILMAZ, H., AYDIN, C., GUL, B. E. Flexural strength and fracture toughness of dental core ceramics, *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 2007, vol. 98, p. 120.
- [61] BÖRGER, A., SUPANCIC, P., DANZER, R. The ball on three balls test for strength testing of brittle discs: Part II: analysis of possible errors in the strength determination, *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, vol. 24, p. 2917.
- [62] VOLPATO, C., GARBELOTTO, L., FREDEL, M., BONDIOLI, F. 2011.
- [63] DANZER, R. Some notes on the correlation between fracture and defect statistics: Are Weibull statistics valid for very small specimens?, *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, vol. 26, p. 3043.
- [64] DANZER, R., LUBE, T., SUPANCIC, P., DAMANI, R. Fracture of ceramics, *Advanced engineering materials*, 2008, vol. 10, p. 275.
- [65] ČSN EN ISO 6872 Dentistry - Ceramic materials. 2015-06.
- [66] QUINN, G. Hardness testing of ceramics, *Advanced Materials and Processes*, 1998, vol. 154, p. 23.
- [67] BEN GHORBAL, G., TRICOTEAUX, A., THUAULT, A., LOUIS, G., CHICOT, D. Comparison of conventional Knoop and Vickers hardness of ceramic materials, *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, vol. 37, p. 2531.
- [68] SUGIMOTO, T., KAWAGUCHI, T. Development of an automatic Vickers hardness testing system using image processing technology, *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 1997, vol. 44, p. 696.
- [69] SANON, C., CHEVALIER, J., DOUILLARD, T., CATTANI-LORENTE, M., SCHERRER, S. S., GREMILLARD, L. A new testing protocol for zirconia dental implants, *Dental Materials*, 2015, vol. 31, p. 15.
- [70] MUNOZ TABARES, J. A., ANGLADA, M. J. Quantitative analysis of monoclinic phase in 3Y-TZP by Raman spectroscopy, *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, vol. 93, p. 1790.
- [71] CLARKE, D. R., ADAR, F. Measurement of the Crystallographically Transformed Zone Produced by Fracture in Ceramics Containing Tetragonal Zirconia, *Journal of the American Ceramic Society*, 1982, vol. 65, p. 284.
- [72] Katagiri, G., Ishida, H., Ishitani, A. and Masaki, T., 1988. Direct determination by Raman microprobe of the transformation zone size in Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> containing tetragonal ZrO<sub>2</sub> polycrystals. *Advances in Ceramics*, 24A, pp.537–544. (20) (PDF) Fine Determination of Monoclinic Phase in Zirconia-Based Implants: A Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) Study.



- [73] LIM, C. S., FINLAYSON, T. R., NINIO, F., GRIFFITHS, J. R. In-Situ Measurement of the Stress-Induced Phase Transformations in Magnesia-Partially-Stabilized Zirconia Using Raman Spectroscopy, *Journal of the American Ceramic Society*, 1992, vol. 75, p. 1570.
- [74] SUBAŞI, M. G., ALP, G., JOHNSTON, W. M., YILMAZ, B. Effect of thickness on optical properties of monolithic CAD-CAM ceramics, *Journal of Dentistry*, 2018, vol. 71, p. 38.
- [75] ZHANG, Y. Making yttria-stabilized tetragonal zirconia translucent, *Dental Materials*, 2014, vol. 30, p. 1195.
- [76] DE SOUZA, R. A., PIETROWSKI, M. J., ANSEMI-TAMBURINI, U., KIM, S., MUNIR, Z. A., MARTIN, M. Oxygen diffusion in nanocrystalline yttria-stabilized zirconia: the effect of grain boundaries, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2008, vol. 10, p. 2067.
- [77] APETZ, R., VAN BRUGGEN, M. P. B. Transparent Alumina: A Light-Scattering Model, *Journal of the American Ceramic Society*, 2003, vol. 86, p. 480.
- [78] KLIMKE, J., TRUNEC, M., KRELL, A. Transparent Tetragonal Yttria-Stabilized Zirconia Ceramics: Influence of Scattering Caused by Birefringence, *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, vol. 94, p. 1850.
- [79] ZHANG, H., LI, Z., KIM, B.-N., MORITA, K., YOSHIDA, H., HIRAGA, K., SAKKA, Y. Effect of alumina dopant on transparency of tetragonal zirconia, *J. Nanomaterials*, 2012, vol. 2012, p. Article 1.
- [80] BRODBELT, R. H. W., O'BRIEN, W. J., FAN, P. L. Translucency of Dental Porcelains, *Journal of Dental Research*, 1980, vol. 59, p. 70.
- [81] AWAD, D., STAWARCZYK, B., LIEBERMANN, A., ILIE, N. Translucency of esthetic dental restorative CAD/CAM materials and composite resins with respect to thickness and surface roughness, *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 2015, vol. 113, p. 534.
- [82] VAGKOPOULOU, T., KOUTAYAS, S. O., KOIDIS, P. T., STRUB, J. R. Zirconia in dentistry: Part 1. Discovering the nature of an upcoming bioceramic, *The European journal of esthetic dentistry : official journal of the European Academy of Esthetic Dentistry*, 2009, vol. 4 2, p. 130.
- [83] YUSOH, R., HORPRATHUM, M., EIAMCHAI, P., CHINDAUDOM, P., AIEMPANAKIT, K. Determination of Optical and Physical Properties of ZrO<sub>2</sub> Films by Spectroscopic Ellipsometry, *Procedia Engineering*, 2012, vol. 32, p. 745.
- [84] JUŠKEVIČIUS, K., AUDRONIS, M., SUBAČIUS, A., DRAZDYS, R., JUŠKĖNAS, R., MATTHEWS, A., LEYLAND, A. High-rate reactive magnetron sputtering of zirconia films for laser optics applications, *Applied Physics A*, 2014, vol. 116, p. 1229.
- [85] KIM, H.-K. Effect of A Rapid-Cooling Protocol on the Optical and Mechanical Properties of Dental Monolithic Zirconia Containing 3-5 mol% Y(2)O(3), *Materials (Basel)*, 2020, vol. 13, p. 1923.
- [86] CAMPOSILVAN, E., LEONE, R., GREMILLARD, L., SORRENTINO, R., ZARONE, F., FERRARI, M., CHEVALIER, J. Aging resistance, mechanical properties and translucency of different yttria-stabilized zirconia ceramics for monolithic dental crown applications, *Dental Materials*, 2018, vol. 34, p. 879.
- [87] TONG, H., TANAKA, C. B., KAIZER, M. R., ZHANG, Y. Characterization of three commercial Y-TZP ceramics produced for their High-Translucency, High-Strength and High-Surface Area, *Ceramics International*, 2016, vol. 42, p. 1077.
- [88] ZPEX, <https://www.tosoheurope.com/our-products/ceramic-materials>.
- [89] LIU, L., ERIKSSON, M., ZOU, J., ZHONG, Y., LIU, Q., LIU, Z., CHIU, Y.-L., SHEN, Z. Self-supported yttria-stabilized zirconia mesocrystals with tunable

mesopores prepared by a chemi-thermal process, *Journal of Materiomics*, 2019, vol. 5, p. 350.

[90] KASTYL, J., STASTNY, P., CHLUP, Z., SONG, L., SCASNOVIC, E., TRUNEC, M. Gelcast zirconia ceramics for dental applications combining high strength and high translucency, *Journal of the American Ceramic Society*, 2022, vol. 105, p. 3909.

[91] ČSN EN ISO 6872:2015, Stomatologie - Keramické materiály. 2016-01.

[92] ČSN EN ISO 13356: 2013, Chirurgické implantáty - Keramické materiály na bázi yttria stabilizovaného tetragonálním zirkoniem (Y-TZP). 2013-11.

[93] DEDE, D. Ö., ŞAHIN, O., KOROGLU, A., YILMAZ, B. Effect of sealant agents on the color stability and surface roughness of nanohybrid composite resins, *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 2016, vol. 116, p. 119.

[94] LIN, W.-S., HARRIS, B. T., PELLERITO, J., MORTON, D. Fabrication of an interim complete removable dental prosthesis with an in-office digital light processing three-dimensional printer: A proof-of-concept technique, *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 2018, vol. 120 3, p. 331.

[95] LIEBERMANN, A., FREITAS RAFAEL, C., COLLE KAULING, A. E., EDELHOFF, D., UEDA, K., SEIFFERT, A., MAZIERO VOLPATO, C. A., GÜTH, J.-F. Transmittance of visible and blue light through zirconia, *Dental Materials Journal*, 2018, vol. 37, p. 812.

[96] PUTRA, A., CHUNG, K.-H., FLINN, B. D., KUYKENDALL, T., ZHENG, C., HARADA, K., RAIGRODSKI, A. J. Effect of hydrothermal treatment on light transmission of translucent zirconias, *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 2017, vol. 118, p. 422.

[97] CHOI, Y.-S., KANG, K.-H., ATT, W. Effect of aging process on some properties of conventional and multilayered translucent zirconia for monolithic restorations, *Ceramics International*, 2020, vol. 46, p. 1854.

[98] ZHANG, F., VANMEENSEL, K., INOKOSHI, M., BATUK, M., HADERMANN, J., VAN MEERBEEK, B., NAERT, I., VLEUGELS, J. Critical influence of alumina content on the low temperature degradation of 2–3mol% yttria-stabilized TZP for dental restorations, *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, vol. 35, p. 741.

[99] KOHORST, P., BORCHERS, L., STREMPER, J., STIESCH, M., HASSEL, T., BACH, F.-W., HÜBSCH, C. Low-temperature degradation of different zirconia ceramics for dental applications, *Acta Biomaterialia*, 2012, vol. 8, p. 1213.

[100] HOLMES, J. R., BAYNE, S. C., HOLLAND, G. A., SULIK, W. D. Considerations in measurement of marginal fit, *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 1989, vol. 62, p. 405.

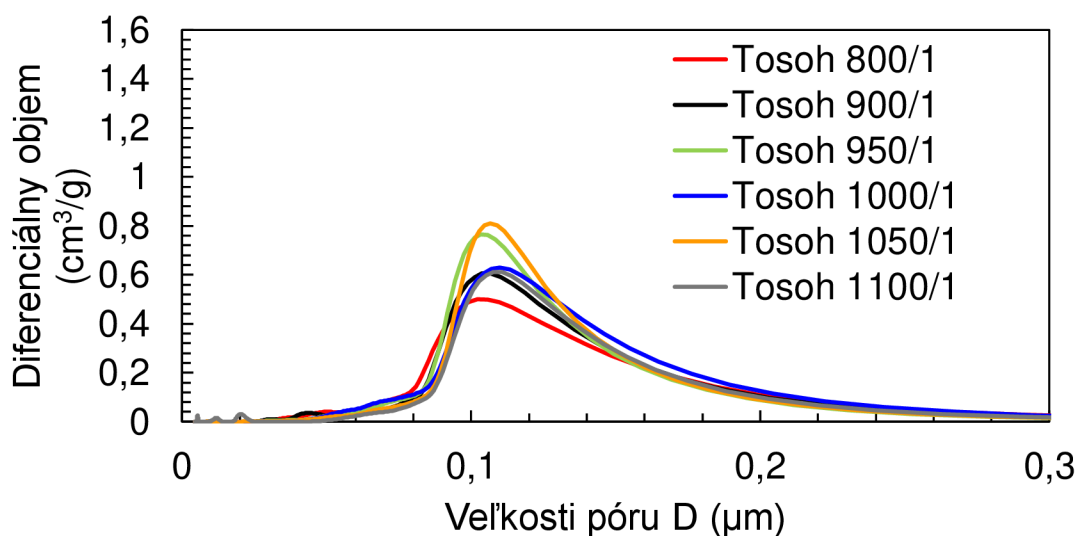
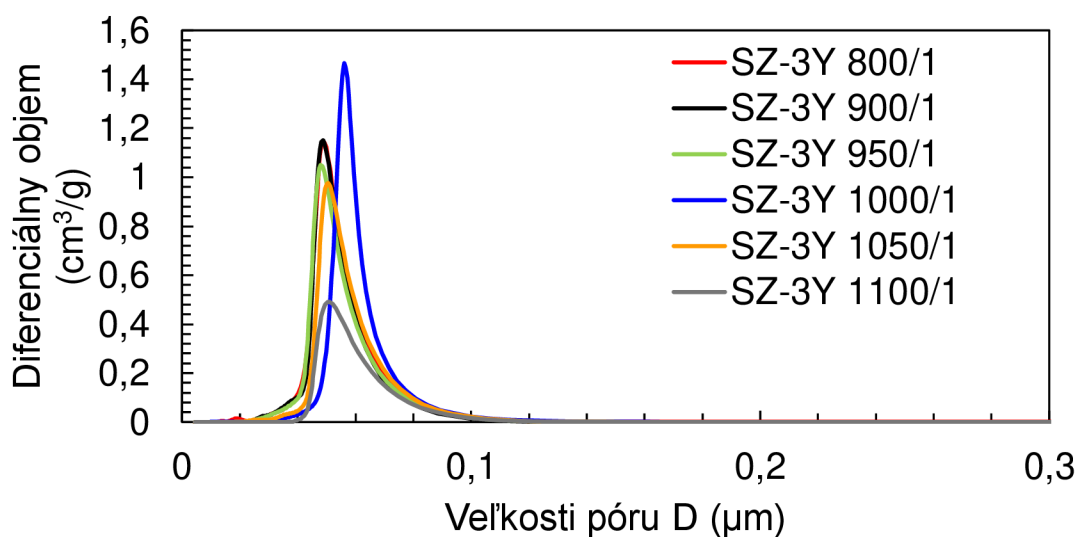
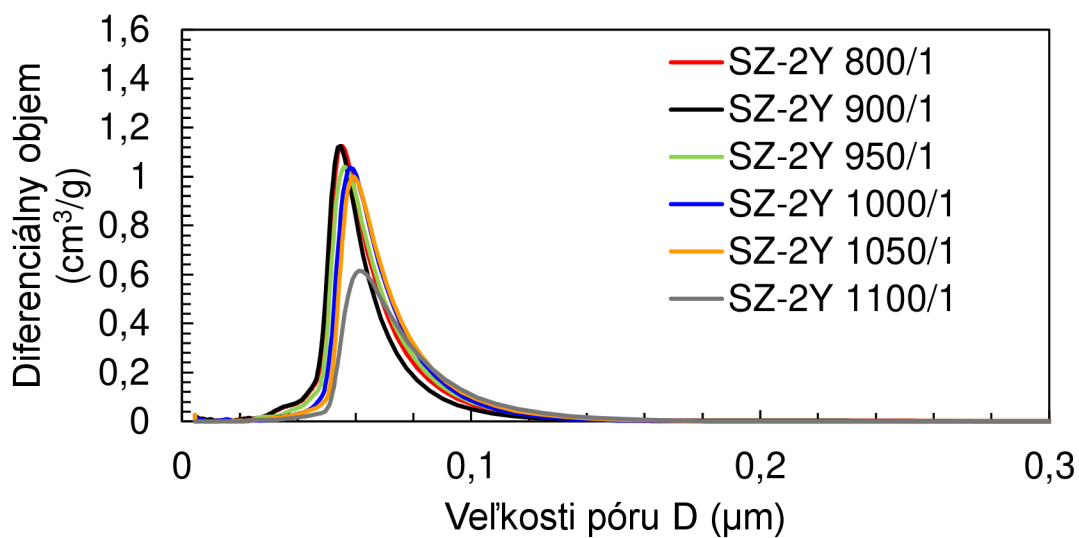
[101] ATT, W., KOMINE, F., GERDS, T., STRUB, J. R. Marginal adaptation of three different zirconium dioxide three-unit fixed dental prostheses, *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 2009, vol. 101, p. 239.

[102] VESSELY, M. B., WHALEY, A. L., HARMSSEN, W. S., SCHLECK, C. D., BERRY, D. J. The Chitranjan Ranawat Award: Long-term survivorship and failure modes of 1000 cemented condylar total knee arthroplasties, *Clinical Orthopaedics and Related Research*®, 2006, vol. 452, p. 28.

## 8 Zoznam skratiek

CAD	– computer aided design	– počítačové modelovanie
CAM	– computer aided manufacturing	– počítačom riadená výroba
CNC	– computer numerical controll	– počítačom riadený prístroj
AFM	– atomic force microscope	– mikroskopia atomárnych síl
SEM	– Scanning Electrone Microscope	– skenovací elektrónový mikroskop
LTD	– low temperature degradation	– nízkoteplotná degradácia
RIT	– Real in-line transmittance	– skutočná priama priepustnosť
TFT	– Total forward transmittance	– celková dopredná priepustnosť

## 9 Prílohy



Príloha 1 Distribúcia veľkosti pórov žíhaných vzoriek.