



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

TISK TVAROVĚ SLOŽITÝCH SOUČÁSTÍ TECHNOLOGIÍ DLP TISKU KERAMICKÝCH MATERIÁLŮ

THE PRINTING OF THE COMPLEX SHAPES BY DLP TECHNOLOGY FROM THE CERAMIC MATERIALS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Tomáš Popek

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Tomáš Spusta, Ph.D.

BRNO 2022

Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav materiálových věd a inženýrství
Student: **Tomáš Popek**
Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor: Materiálové inženýrství
Vedoucí práce: **Ing. Tomáš Spusta, Ph.D.**
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 bakalářské práce:

Tisk tvarově složitých součástí technologií DLP tisku keramických materiálů

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Použití různých variant 3D tisku z plastu je v posledních 5–10 letech standardní záležitostí, jak v průmyslu (R&D departmenty, výroba na zakázku, výroba personalizovaných produktů, výroba prototypů, ...), v malovýrobách, tak dokonce v amatérských a hobby projektech.

Relativní novinkou na trhu 3D tiskáren, jsou tiskárny umožňující tisk z fotocitlivých polymerů (resinů/pryskyřic) pomocí technologie selektivního osvětlení jednotlivých vrstev modelu.

Vzhledem k tomu, že se jedná o zcela novou, aktuální, málo probádanou technologii s vysokým potenciálem aplikace v průmyslu, je na místě vyvinout snahu na její optimalizaci. Je zde několik parametrů – doba osvětlení, tloušťka vrstvy, teplota suspenze, objemové plnění suspenze, viskozita suspenze, atd., které je nutno analyzovat, aby byl výsledný produkt 3D tisku použitelný pro koncového zákazníka na základě jeho specifikací.

Cíle bakalářské práce:

Literární rešerše na téma 3D tisku keramických materiálů.
Analýza vlivu parametrů 3D tisku na kvalitu slinutého tělesa.

Seznam doporučené literatury:

CHEN, Zhangwei et al. 3D printing of ceramics: A review. Journal of the European Ceramic Society. 2019, 39(4), 661-687. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.11.013. ISSN 09552219.

ZHANG, Jinjin et al. Digital light processing-stereolithography three-dimensional printing of yttria-stabilized zirconia. Ceramics International. 2020, 46(7), 8745-8753. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.12.113. ISSN 02728842.

Termín odevzdání bakalářské 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

Tato práce je zaměřena na charakteristiku pokročilé keramiky, základní principy 3D tisku a rozdělení metod pro 3D tisk keramických materiálů. Dále se zabývá odstraňováním pojiva z vytištěných vzorků, následným slinováním a s těmito procesy spojenou TGA analýzou a vysokoteplotní dilatometrií. Pro tisk keramických součástí byl použit keramický prášek Al_2O_3 , ze kterého byly připraveny dvě suspenze s hmotnostním plněním 60 a 65 %. Tyto součásti byly postupně podrobeny TGA analýze a vysokoteplotní dilatometrii. Výsledky z obou měření byly použity ke stanovení debindovacího a slinovacího cyklu. Debindování proběhlo ve vakuu na teplotě 410 °C. Vlivem toho hmotnosti poklesly na $63,91 \pm 0,45$ % a $68,62 \pm 1,08$ % původních hmotností. Součásti byly slinovány 120 minut na teplotě 1550 °C a poté došlo ke změření relativních hustot, které byly $87,89 \pm 1,05$ % a $88,36 \pm 0,81$ %. Tvarově složitými součástmi byly turbína o výšce $h = 4,4$ mm a průměru $d = 27$ mm, dále šroub se šestihrannou hlavou o délce 20 mm a závitem M8 a matice o výšce 6,5 mm a šířce 13 mm se závitem M8.

Klíčová slova

3D tisk, Al_2O_3 , fotopolymerní pryskyřice, odstraňování pojiva, pokročilá keramika

Abstract

This work is focused on the characteristics of advanced ceramics, the basic principles of the 3D printing, and the division of methods for the 3D printing of ceramic materials. It also discusses the removal of the binder from the printed samples, subsequent sintering, and associated TGA analysis and high-temperature dilatometry. Al_2O_3 ceramic powder was used to print ceramic components, from which two suspensions with a weight fill of 60 and 65 % were prepared. These components have been progressively subjected to TGA analysis and high-temperature dilatometry. The results of the two measurements were used to determine the debinding and sintering cycle. Debinding took place in a vacuum at 410 °C. As a result, the weights decreased to $63.91 \pm 0.45\%$ and $68.62 \pm 1.08\%$ of the original weights. The parts were sintered for 120 minutes at 1550 °C and then the relative densities were measured, which were 87.89 ± 1.05 % and 88.36 ± 0.81 %. The complex components were a turbine with a height of $h = 4.4$ mm and a diameter of $d = 27$ mm, a hexagon head screw with a length of 20 mm and an M8 thread, and a nut with a height of 6.5 mm and a width of 13 mm with an M8 thread.

Keywords

3D printing, Al_2O_3 , photopolymer resin, debinding process, advanced ceramics

POPEK, T. *Tisk tvarově složitých součástí technologií DLP tisku keramických materiálů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2022. 37 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Tomáš Spusta, Ph.D.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma Tisk tvarově složitých součástí technologií DLP tisku keramických materiálů vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, které jsou součástí této práce.

V Brně dne:

Podpis:

Poděkování

Rád bych poděkoval svému vedoucímu Ing. Tomáši Spustovi, Ph.D. za cenné rady, vedení a trpělivost při zpracovávání této bakalářské práce.

Obsah

1	Úvod	1
2	Cíle práce.....	2
3	TEORETICKÁ ČÁST.....	3
3.1	Pokročilá keramika	3
3.1.1	Oxid hlinitý	3
3.1.2	Oxid zirkoničitý.....	3
3.2	3D tisk.....	4
3.2.1	Úvod do 3D tisku	4
3.2.2	Princip 3D tisku.....	5
3.2.3	3D tisk z fotoreaktivní pryskyřice	5
3.2.4	Rozlišení tiskárny	6
3.3	3D tisk keramických materiálů.....	7
3.3.1	Technologie tisku ze suspenze/směsi	7
	SL/SLA technologie	7
	DLP technologie.....	8
	DIW technologie	9
3.4	Debinding – odstranění pojiva.....	9
3.4.1	TGA analýza	10
3.4.2	Dilatometrie.....	10
3.5	Slinování	10
3.6	Výhody a nevýhody 3D tisku keramiky	11
4	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	12
4.1	Použité materiály a zařízení.....	12
4.2	Příprava suspenze	12
4.3	Tisk kalibračních modelů	13
4.3.1	Tisk z pryskyřice	13
4.3.2	Tisk z keramických suspenzí.....	14
4.4	TGA analýza.....	15
4.5	Debindovací cyklus	17
4.6	Vysokoteplotní dilatometrie	17
4.7	Slinování	18
4.8	Měření hustoty	19

5	Výsledky a diskuze.....	21
5.1	Měření hustoty	21
5.2	Vysokoteplotní dilatometrie	21
5.3	Průběžné měření rozměrů a hmotností	21
6	Závěr.....	23
7	Bibliografie.....	24
8	Seznam použitých zkratk a symbolů	28
9	Seznam obrázků	29

1 Úvod

Metody 3D tisku umožňují rychlou a všestrannou výrobu prototypů, výrobků v malém počtu jednotek a výrobků na míru. Kromě keramických dílů se pomocí 3D tisku vyrábí také polymery, kovy, dokonce i potravinářské výrobky a mnoho dalších. [1]

Díky svým vynikajícím vlastnostem (vysoká mechanická pevnost a tvrdost, dobrá tepelná a chemická stabilita) se keramika používá v široké škále odvětví. Keramické komponenty jsou obecně formovány do požadovaných tvarů počínaje směsí prášků s nebo bez pojiv a dalších přísad, za použití konvenčních technologií jako je vstřikování, lisování nebo gel casting. Objekty s velmi složitou geometrií není možné těmito metodami vyrobit. Taky obrábění keramických součástí je extrémně obtížné kvůli jejich extrémní tvrdosti a křehkosti. Nejenže jsou řezné nástroje vystaveny silnému opotřebení, ale také mohou být v keramických součástech generovány defekty, nemluvě o obtížnosti dosažení dobré kvality povrchu a rozměrové přesnosti. Vznik technologií trojrozměrného (3D) tisku je považován za výrobní revoluci. [2] 3D tisk lze definovat jako technologii výroby vrstvy po vrstvě využívající nanášení materiálu za účelem vytvoření různých geometrických tvarů 3D komponent. Stává se známým jako přímá digitální výroba, která používá CAD software k přesnému určení toho, jak bude každá vrstva konstruována a tiskne součásti tavením různých materiálů nebo vytvrzováním fotopolymerní pryskyřice. [3]

Zavedení 3D tisku do výroby keramických komponentů nabízí zcela nové možnosti řešení výše uvedených problémů a výzev. O 3D tisku keramiky poprvé informovali Marcus a Sachs v 90. letech 20. století. K dnešnímu dni, s nejnovějšími pokroky ve vědě o materiálech a informatice, bylo vyvinuto velké množství technologií 3D tisku speciálně pro výrobu keramiky. V případě výroby keramických součástí metodou DLP jde o selektivní vytvrzování keramické suspenze (směs keramického prášku a fotopolymerní pryskyřice). [2]

2 Cíle práce

Literární rešerše na téma 3D tisku keramických materiálů. Analýza vlivu parametrů 3D tisku na kvalitu slinutého tělesa.

3 TEORETICKÁ ČÁST

V teoretické části této bakalářské práce jsou definovány pokročilé keramické materiály. Následně je definován proces 3D tisku, jeho výhody a nevýhody, rozdělení různých tiskových metod keramiky a jejich porovnání. Dále je popsána TGA analýza, debindovací cyklus a slinování.

3.1 Pokročilá keramika

Pokročilá keramika je zcela odlišná od tzv. tradiční keramiky, do které patří keramické nádobí, dlaždice nebo porcelán. Běžně je pokročilá keramika definována jako anorganický, nekovový a v podstatě krystalický materiál, který má přísně kontrolované složení a typické vlastnosti (křehkost, nízká elektrická vodivost, pevnost v tlaku). [4]

Pokročilá keramika je vysoko na seznamu materiálů velmi potřebných v moderním automobilovém a leteckém průmyslu, energetice a životním prostředí, strojírenství a v lékařství. Důvodem je, že tyto materiály vykazují vynikající chemickou inertnost, optické, elektrické a magnetické vlastnosti, odolnost proti korozi a oxidaci, jako jsou mechanické vlastnosti jako vysoká odolnost proti opotřebení a tvrdost a vysoká pevnost a tuhost při zvýšených teplotách. Tyto materiály je však velmi obtížné tvarovat konvenčními metodami jako je soustružení, frézování nebo broušení kvůli křehkosti a vysoké tvrdosti. Z tohoto důvodu se může vhodným způsobem výroby v budoucnu stát právě 3D tisk. [5] [6]

3.1.1 Oxid hlinitý

Oxid hlinitý (Al_2O_3) je krystalická látka, která má většinou bílou barvu, dobrou chemickou a tepelnou stabilitu, relativně dobrou pevnost a jejíž tepelné a elektrické izolační vlastnosti spolu s hojnou dostupností ji učinily atraktivní pro strojírenské aplikace. [7]

Oxid hlinitý existuje v mnoha formách, α , χ , η , δ , κ , θ , γ , ρ ; ty vznikají při tepelném zpracování hydroxidu hlinitého. Zde je uvažován pouze termodynamicky nejstabilnější α -oxid hlinitý. [8] Má vnitřní krystalovou strukturu, kde jsou kyslíkové ionty nabaleny v těsně sbaleném hexagonálním (hcp) uspořádání s ionty hliníku ve dvou třetinách oktaedrických míst. Oxid hlinitý se příliš neodchyluje od stechiometrie, ale i malé hladiny nečistot mohou značně ovlivnit rychlost difúze při vysokých teplotách. Oxid hlinitý má teplotu tání asi 2040 °C, ale nečistoty a legující prvky tvoří sekundární fáze, které se mohou tavit při podstatně nižších teplotách. [9]

Výrobky z polykrystalického oxidu hlinitého technické kvality se obvykle vyrábějí slinováním práškového oxidu hlinitého při vysoké teplotě (>1300 °C). Výrobní postup omezuje velikost součástí a sekce, které lze vyrobit v přiměřeně plné hustotě. Výrobní proces je také hlavním zdrojem počátečních defektů, které prostřednictvím lomové houževnatosti omezí pevnost součástí z oxidu hlinitého v provozu. V důsledku toho pevnost oxidu hlinitého není striktní vlastností materiálu, ale závisí na namáhaném objemu. [9]

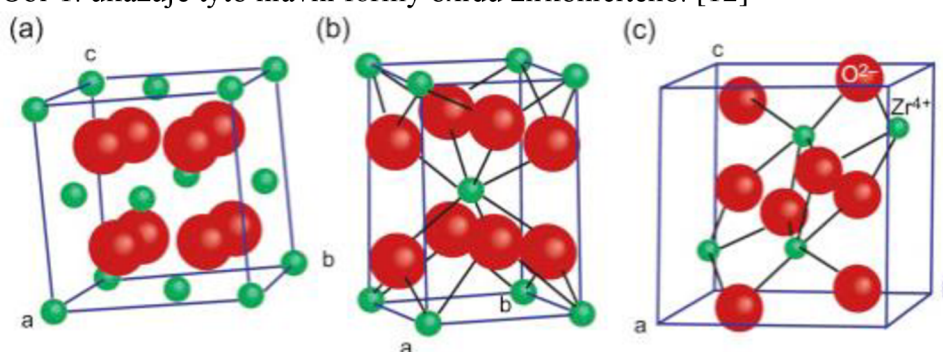
3.1.2 Oxid zirkoničitý

Oxid zirkoničitý (ZrO_2) náhodně identifikoval německý chemik Martin Heinrich Klaproth v roce 1789, když pracoval se zahříváním některých drahokamů. První návrh na použití oxidu zirkoničitého pro lékařské účely byl učiněn v roce 1969 a týkal se ortopedických

aplikací. ZrO_2 byl navržen jako nový materiál pro náhradu hlavy kyčle místo protéz z oxidu hlinitého nebo titaničitého. Od roku 2004 se používá v zubním lékařství pro korunkové a můstkové aplikace. [10] [11]

Oxid zirkoničitý je bílý krystalický oxid zirkonia, který má vysokou pevnost v tahu, vysokou tvrdost a odolnost proti korozi. Hlavními zdroji oxidu zirkoničitého jsou zirkon ($ZrSiO_4$) a baddeleyit (ZrO_2). Zirkon je hojnější, ale méně čistý a vyžaduje značné zpracování pro získání oxidu zirkoničitého. Baddeleyit již má obsah oxidu zirkoničitého v rozmezí od 96,5 % do 98,5 %, a proto je známý jako zdroj extrémní čistoty při získávání kovového zirkonia a jeho sloučenin. Oxid zirkoničitý, získaný z baddeleyitu, je hrubý oxid, který při pokojové teplotě představuje monoklinickou krystalickou strukturu. [11]

Oxid zirkoničitý se nachází v několika formách: monoklinické, tetragonální a kubické fázi. Do 1170 °C je oxid zirkoničitý monoklinický. Poté se přemění na tetragonální, dokud teplota nedosáhne 2370 °C. Oxid zirkoničitý je při této teplotě kubický až do bodu tání 2680 °C. Obr 1. ukazuje tyto hlavní formy oxidu zirkoničitého. [12]



Obr. 1 Formy ZrO_2 a) kubická b) tetragonální c) monoklinická [12]

3.2 3D tisk

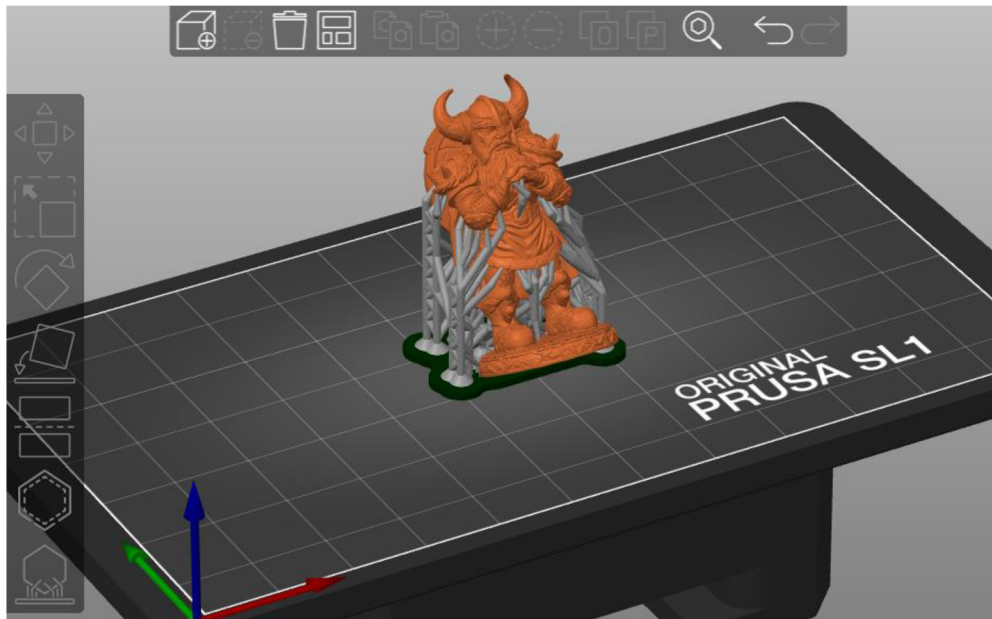
3D tisk je proces, kdy je z digitálního souboru (3D model) vytvářen fyzický objekt. Při této metodě je objekt vyráběn skládáním jednotlivých vrstev daného modelu na sebe. 3D tisk se dá zařadit mezi aditivní neboli přírůstkové metody výroby. Tímto názvem označujeme způsob výroby, při kterém je materiál kontrolovaně přidáván. Opakem aditivní je subtraktivní metoda, při které je výsledný objekt vyráběn postupným odebráním materiálu z většího kusu.

3.2.1 Úvod do 3D tisku

Tento 3D proces se v posledních letech fenomenálně rozšiřuje. Technologie 3D tisku je skutečně inovativní a objevila se jako všestranná technologická fáze. Otevírá nové příležitosti a dává naději do mnoha možností pro společnosti, které chtějí zlepšit efektivitu výroby. Běžné termoplasty, keramika, materiály na bázi grafenu a kov jsou materiály, které lze nyní tisknout pomocí technologie 3D tisku. Je to technologie, která má potenciál způsobit revoluci v průmyslu a změnit výrobní linku. Zavedení technologie 3D tisku může zvýšit rychlost výroby a zároveň snížit náklady. [13]

3.2.2 Princip 3D tisku

Prvním krokem, který je nutno udělat, je vytvoření digitálního 3D modelu v libovolném modelovacím programu (CAD) nebo pomocí 3D skeneru. Modelu je někdy potřeba v programu pro 3D tisk vytvořit tzv. podpory. To jsou velmi důležité části (Obr. 2 šedě), protože první vrstva musí na něčem držet. Podpory plní funkci podstavce pro první vrstvy a zároveň fungují jako prevence proti zhroucení objektu v průběhu tisku. Podpory je nutné je po tisku opatrně odstranit, aby nedošlo k poškození výtisku. Model je následně rozdělen na jednotlivé vrstvy tak, aby byl soubor čitelný pro tiskárnu.



Obr. 2 3D model v programu PrusaSlicer

Samotný tisk probíhá postupným skládáním vytvořených vrstev na sebe, dokud není celý model hotov. Různé druhy tiskáren používají odlišné technologie pro tisk. Pro každý materiál a požadované vlastnosti je vhodná jiná technologie tisku. Plast je v dnešní době nejvíce používaným materiálem, který se v průmyslu používá nejčastěji pro prototypování. [14]

3.2.3 3D tisk z fotoreaktivní pryskyřice

Díky všestranným inovacím souvisejícím s chemií polymerů přitahují techniky 3D tisku založené na fotopolymerizaci zvláštní pozornost chemiků polymerů, materiálových vědců a inženýrů. Techniky založené na 3D fotopolymerizaci, jako je stereolitografie (SLA) a digitální zpracování světla (DLP) umožňují 3D výrobu komplexních multifunkčních materiálových systémů s ovladatelnými optickými, chemickými a mechanickými vlastnostmi. Pomocí těchto technik je také dosažitelné vysoké rozlišení s malou velikostí prvku (v rozsahu mikrometrů). Za tímto účelem otevřela tato technologie nové směry v různých oblastech, jako je mikrofluidika, biomedicínská zařízení, měkká robotika, chirurgie, tkáňové inženýrství nebo stomatologie. [15] [16]

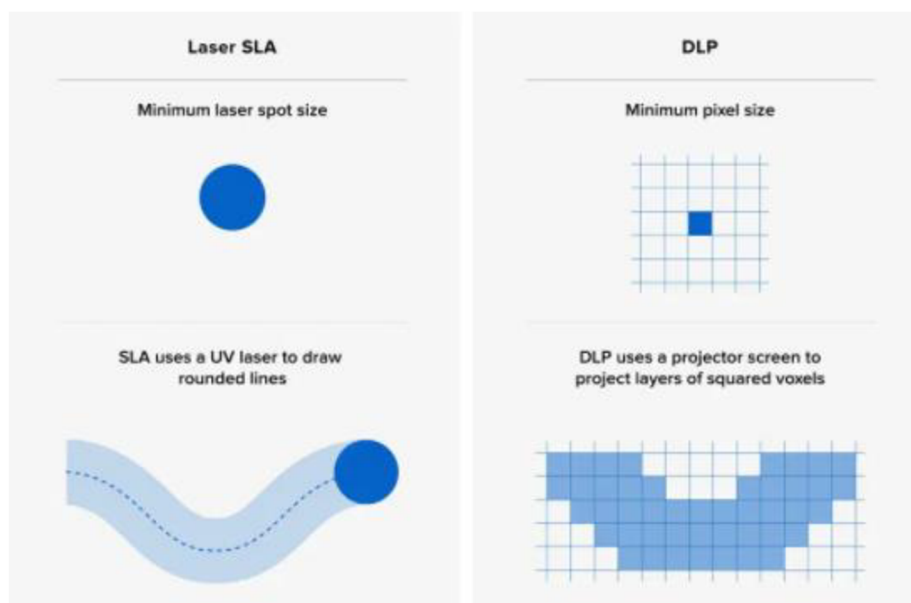
Strategie 3D fotopolymerizace (také známá jako foto-vytvrzování nebo foto-zesíťování) je založena na použití monomerů/oligomerů v kapalném stavu, které lze vytvrdit/fotopolymerizovat po vystavení světelnému zdroji specifické vlnové délky. K přeměně

fotolytické energie na reaktivní látky (radikál nebo kationt), které mohou řídit růst řetězce prostřednictvím radikálového nebo kationtového mechanismu, je zapotřebí fotoiniciátor nebo systém fotoiniciátoru (s relativně vysokými absorpčními koeficienty). Typicky se k zahájení fotochemické reakce používají fotoiniciátory s vysokými molárními extinkčními koeficienty při krátké vlnové délce (většinou $\lambda < 400$ nm). [17]

UV fotony mají nízkou hloubku pronikání, a proto dostupné tloušťky vrstvy obvykle zůstávají nízké (pod ~ 100 μm), což má za následek pomalou rychlost 3D tisku (konkrétně pro velké objekty); v oblasti 3D biotisku představuje použití UV světla také riziko poškození buněk fotopoškozením, které má za následek chromozomální a genetickou nestabilitu v buňkách. [18]

3.2.4 Rozlišení tiskárny

Rozlišení tiskárny je jedna z nejčastěji uváděných specifikací, což může často vést k nejasnostem při porovnávání SLA a DLP tiskáren na základě tohoto parametru. Základní jednotky SLA a DLP procesů mají totiž různé tvary (Obr. 3). Rozlišení nabízí určitou představu, ale nemusí nutně korelovat s kvalitou a precizností tisku. [19]



Obr. 3 Detailní srovnání osvitů vrstev SLA a DLP [20]

Při 3D tisku je potřeba vzít v úvahu tři rozměry: dva rovinné 2D rozměry (X a Y) a třetí vertikální rozměr Z, který umožňuje 3D tisk. Rozlišení Z je definováno tloušťkou vrstvy, kterou dokáže 3D tiskárna vyrobit. Průmyslové 3D tiskárny jako SLA a DLP nabízejí jedna z nejlepších Z rozlišení – jsou schopny vytvářet velmi tenké vrstvy – ze všech 3D tiskových procesů je obvykle možno vybrat z řady možností výšky vrstvy mezi 25–300 mikrony. [20]

V DLP 3D tisku je rozlišení XY definováno velikostí pixelů. To závisí na rozlišení projektoru, nejběžnější je full HD (1080 p), a jeho vzdálenosti od optického okna. Výsledkem je, že většina stolních DLP 3D tiskáren má pevné rozlišení XY, obecně mezi 35 až 100 mikrony. U tiskáren SLA je rozlišení XY kombinací velikosti laserového paprsku a přírůstků, kterými je laserový paprsek ovládán. [20]

3.3 3D tisk keramických materiálů

Keramika je skupina materiálů, které jsou často používány a má několik typických vlastností jako jsou vysoká tvrdost, výborná pevnost v tlaku, odolnost proti opotřebení a vynikající odolnost vůči vysokým teplotám. [21] Avšak právě díky těmto vlastnostem je obtížné vyrobit tvarově složité součásti konvenčními metodami, jako jsou například vstřikování, válcování anebo lisování. Navíc je výroba keramických součástí vystavena mnoha omezením, protože návrh a samotná výroba forem, které se v keramickém průmyslu často používají, obvykle trvá velmi dlouho. Proto je v dnešní době snaha o nalezení nové technologie výroby pro keramiku se složitými tvary. V následující tabulce (Tab. 1) lze vidět rozdělení technologií 3D tisku keramiky. [22]

Tab. 1 Technologie pro 3D tisk keramiky [2]

Forma suroviny	Technologie 3D tisku keramiky	Zkratka
Na bázi suspenze/směsi	Stereolitografie	SL/SLA
	Zpracování digitálního světla	DLP
	Dvoufotonová polymerizace	TPP
	Přímý inkoustový tisk	DIW
Na bázi prášku	Trojrozměrný tisk	3DP
	Selektivní laserové slinování	SLS
	Selektivní laserové tavení	SLM

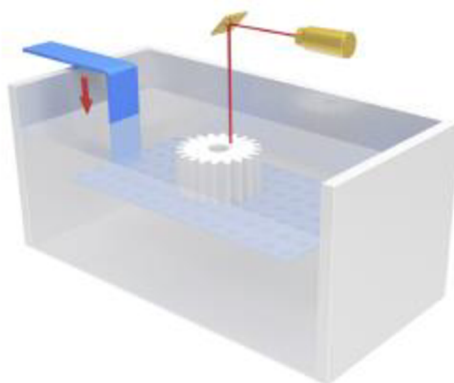
3.3.1 Technologie tisku ze suspenze/směsi

Technologie 3D tisku keramiky ze suspenze/směsi obecně zahrnují tekuté nebo polotekuté směsi dispergované jemnými keramickými částicemi jako surovinou, buď ve formě past nebo inkoustů, v závislosti na viskozitě systému. Obsah směsi lze tisknout pomocí fotopolymerizace, inkoustového tisku nebo extruze. [2]

SL/SLA technologie

Stereolitografie (SL/SLA) se považuje za jednu z technologií, která je nejvýznamnější a nejoblíbenější po celém světě, což pramení ze schopnosti vyrábět vysoce kvalitní objekty s přesností až na úrovni mikronů (mikrometrů). [2]

Poprvé byla tato technika navržena a vyvinuta společností Hull v roce 1986 a později byl komercializován společností 3D Systems Inc. SL je proces, při kterém se laser o určité vlnové délce (obvykle v ultrafialovém rozsahu) používá k selektivnímu vytvrzení povrchu kapaliny v nádobě, která obsahuje převážně fotopolymerizovatelný monomer spolu s dalšími přísadami ve velmi malých množstvích, zejména fotoiniciátory. Světlem aktivovaný polymerizační proces (tzn. kapalný monomer se mění na pevnou pryskyřici) obecně probíhá bod po řádku, řádek po vrstvě a vrstva po vrstvě (Obr. 4). Po dokončení polymerace pro jednu vrstvu se kád' nebo plošina nesoucí vyráběný díl zvedne nebo sníží o tloušťku vrstvy, v závislosti na tom, zda je celý proces prováděn v režimu shora dolů nebo zdola nahoru. [23]

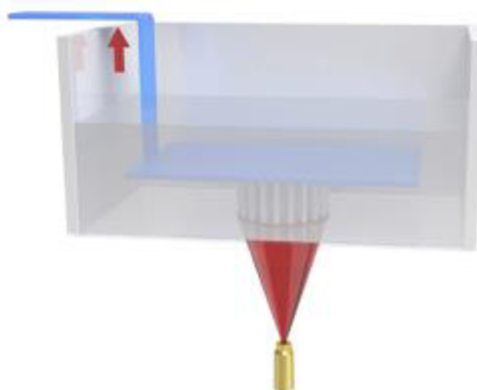


Obr. 4 Schematický diagram SLA tisku [2]

Výroba suspenze pro SL keramiky probíhá přidáním jemných keramických částic až do velikosti mikro/nanometrů do fotoreaktivního média, které může být vodné nebo nevodné. Kapalina se stává keramickou suspenzí poté, co byla dobře dispergována v médiu. Je potřeba vzít v úvahu, že keramické částice mají tendenci se usazovat, což narušuje kontrolu tloušťky tisku a dále ovlivňuje vlastnosti keramiky, proto se do suspenze přidává stabilizátor, čímž se potlačí efekt usazování částic. [24] [25]

DLP technologie

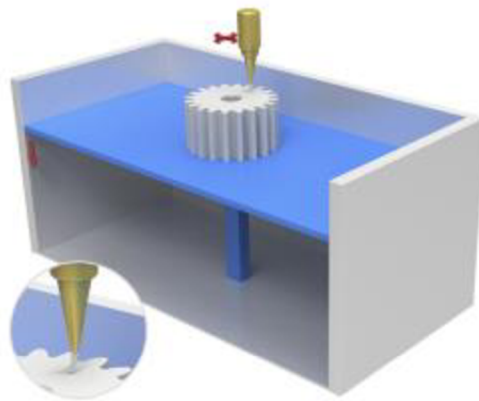
Stejně jako u SL technologie je i DLP (digital light processing) postavena kolem misky na fotoreaktivní pryskyřici s průhledným dnem a platformy, která sestupuje do nádrže s pryskyřicí a je na ní vytvářen objekt vrstvu po vrstvě. Hlavním rozdílem od SL technologie je zdroj světla. DLP tiskárny používají obrazovku digitálního projektoru, který je schopen osvětlit a vytvrdit celý obraz vrstvy zároveň (Obr. 5). Protože projektor je digitální obrazovka, obraz každé vrstvy je složen ze čtvercových pixelů, což vede k trojrozměrné vrstvě tvořené malými obdélníkovými krychlemi nazývanými voxely. Příprava suspenze je stejná jak pro SL tak pro DLP metodu. [20] [26]



Obr. 5 Průběh technologie DLP [2]

DIW technologie

DIW (direct ink writing) technologie, také známá jako robocasting (RC), byla původně vyvinuta pro zpracování koncentrovaných materiálů, jakými jsou například keramické směsi s malým obsahem organických látek. Základním principem této metody je nanášení inkoustu (kapičky nebo pasta) do tvaru požadované struktury (Obr. 6). Nanášení je prováděno jako extruze vysoce viskózních materiálů tryskou. Objekty jsou vytvářeny pohybem trysky tak, že přímo vykresluje požadovaný tvar vrstvu po vrstvě, dokud není objekt kompletní. Po dokončení tisku následuje odstranění pojiva a slinování, aby došlo k odstranění organických látek. [27] Získané surové těleso se podrobí odstranění pojiva a vysokoteplotnímu slinování za účelem získání složky keramického materiálu. Se zvyšujícím se obsahem pevných látek se zvyšuje také viskozita a mez kluzu suspenze. Suspenze s příliš vysokým obsahem pevných látek se kvůli vysoké viskozitě velmi obtížně vytlačují a mohou ucpat trysku. Naopak, pokud byl navržen inkoust s příliš nízkým obsahem sušiny, je velmi obtížné podporovat následně nanášené vrstvy během tisku. [28]



Obr. 6 Průběh technologie DIW [2]

3.4 Debinding – odstranění pojiva

Druhou částí zpracování při výrobě tvarově složitých keramických součástí pomocí metody DLP je tepelné zpracování surových částí. Nejprve je nutné odstranit pojivo, což je považováno za nejkritičtější krok zpracování. Během odstraňování pojiva dochází k vypálení tvarovací polymerní matrice. Chování při odstraňování pojiva závisí na mnoha různých parametrech, jako je chemické složení pojiva, pevné zatížení suspenze a geometrické rozměry surové části. Po tomto kroku tepelného zpracování je ponecháno těleso, které se skládá z keramického prášku. Částice prášku jsou soudržné díky fyzikálním interakcím v definovaném tvaru. [29]

Pro stanovení tzv. debindovacího cyklu je vhodné použití TGA analýzy, ze které se dají zjistit důležité teploty, při kterých dochází ke snižování hmotnosti – dochází k odstraňování pryskyřice z výtisku.

3.4.1 TGA analýza

Termogravimetrická analýza (TGA) nebo termogravimetrie je technika, při které se hmotnost polymeru měří jako funkce teploty nebo času, zatímco je vzorek vystaven programu s řízenou teplotou v kontrolované atmosféře. Teplotní rozsahy pro komerční TGA jsou typicky okolní až 1000 °C nebo více, což je dostatečný horní limit pro atmosféru, která může být inertní, jako je dusík, argon nebo helium; oxidační, jako je vzduch nebo kyslík; nebo redukce, jako je formovací plyn (obsah vodíku 8 až 10 % v dusíku) U polymerů je redukční atmosféra zřídka potřebná. Obsah vlhkosti proplachovacího plynu se může měnit od suchého po nasycený. [30]

Polymery obecně vykazují ztrátu hmoty, i když před degradací lze pozorovat nárůst hmoty při pomalých rychlostech zahřívání v oxidační atmosféře. Ztráta hmoty může být kategorizována jako nestálé složky, kam patří absorbovaná vlhkost, zbytková rozpouštědla nebo nízkomolekulární aditiva a oligomery, které se obecně vypařují mezi teplotou okolo 300 °C; reakční produkty, jako je voda a formaldehyd z vytvrzování fenolových a aminopryskyřic, které se obecně tvoří mezi 100 °C a 250 °C a výroba vyžaduje teploty nad 200 °C, ale ne více než 800 °C. Všechny tyto procesy ztráty hmoty lze charakterizovat pomocí TGA, aby poskytly informace, jako je složení, rozsah vytvrzení a tepelná stabilita. Procesy mohou být také určeny k modelování a predikci vytvrzování, tepelné stability a stárnutí v důsledku tepelných a termooxidačních procesů. [30] [31]

3.4.2 Dilatometrie

Dilatometr měří objemové změny materiálu vzorku způsobené chemickými nebo fyzikálními procesy. Dilatometrie se obvykle používá k testování široké škály materiálů, včetně kovů, uhlíkatých materiálů, keramiky, skel a polymerů. Existují různé typy dilatometrů: dilatometry s tlakovým pístem, kapacitní dilatometry, tyčové dilatometry, laserové dilatometry s vysokým rozlišením a optické dilatometry. [32]

Procesy, které mohou způsobit rozměrové změny zahrnují slinování, zhutňování a kontrakci. Slinování je kritická metoda při výrobě keramických materiálů, která využívá vysoké teploty ke zhutnění keramických prášků do pevné formy. Snížení pórovitosti a zvýšení hustoty zlepšuje jejich mechanické vlastnosti. K měření kontrakce různých keramických prášků během slinování lze použít dilatometr a použít to jako odraz toho, jak dobře byly keramické prášky slinovány. [32] [33]

Tyčové dilatometry se skládají z pece, tlačné tyče a LVDT (zařízení pro měření lineárního posuvu). Při změně délky materiálu vzorku přenáší tlačná tyč (připojená ke vzorku) změny délky materiálu vzorku do LVDT senzoru, kde se určují absolutní změny délky materiálu vzorku. Teplotní křivky lze realizovat pomocí pece, a tak lze určit změny délky vzorku jako funkci teploty, což je užitečné pro studium teplot slinování. [32]

3.5 Slinování

Slinování bylo považováno za symbol civilizace. Již ve středověku docházelo k vypalování keramiky. V současné době se slinování používá pro výrobu užitečných dílů z kovových nebo keramických prášků. Částice prášku se během vypalování navzájem spojují.

Mikropóry jsou odstraněny a kus se stává hustějším a pevnějším. Slinováním se vyrábí velké množství technologicky důležitých produktů. Hlavním rysem slinovacího procesu jsou vysoké teploty. Obecně se běžné teploty slinování keramiky pohybují od 1000 °C do více než 2000 °C. Nevýhody použití vysoké slinovací teploty zahrnují vysoké výrobní náklady, vysoký poplatek za údržbu a obtížnou kontrolu kvality. V poslední době se stále více věnuje pozornost vysoké spotřebě energie a nadměrnému růstu velikosti zrn během procesu slinování při vysokých teplotách. Slinování při nižší teplotě má hluboký teoretický i praktický význam. Jak zlepšit spékateľnost keramiky při zachování kvality je zajímavé téma, které přitahuje velkou pozornost jak na akademické půdě, tak v průmyslu. [34]

3.6 Výhody a nevýhody 3D tisku keramiky

3D tisk eliminuje potřebu složitých forem a výrazně zkracuje dokončovací doby pro topografické variace, zejména u přesných keramických součástí, kde by malé povrchové prvky mohly omezovat výkon zařízení. Prototypové keramické materiály lze tisknout s extrémní přesností za zlomek nákladů ve srovnání s velkoobjemovou komerční výrobou. Velkou předností 3D tisku je konstrukční proces řízený designem, pomocí kterého lze v jedné výrobní fázi dosáhnout i složitých geometrií, jako jsou zářezy, duté prostory a vnitřní konstrukce. Aditivní procesy jsou obzvláště efektivní z hlediska zdrojů, protože množství potřebné suroviny je téměř totožné se skutečným objemem finálního předmětu. Při tradičních metodách tváření (frézování, řezání, hoblování, vrtání) se velká část drahého materiálu vyhodí, zatímco při 3D tisku nevznikne téměř žádný odpad. Konvenčně byly 3D tištěné prototypy keramiky spojeny s úměrným poklesem meze kluzu a tvrdosti v důsledku problémů se slinováním. Tato nevýhoda je nyní překonána, zejména u malých součástí. [35] [36]

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Použité materiály a zařízení

V experimentální části této bakalářské práce byly pro 3D tisk použit keramický prášek α - Al_2O_3 SUMITO AES – 11C, fotoreaktivní pryskyřice FunToDo (Fun To Do, Nizozemsko) a stabilizátor Disperbyk 103 (BYK, Německo).

Veškeré tiskové úlohy byly provedeny na 3D tiskárně Original Prusa SL1 (Prusa, Česká republika). Tato tiskárna (Obr. 7) používá LCD panel s rozlišením 2560 x 1440 pixelů a UV světlo o vlnové délce 405nm k vytváření jednotlivých vrstev pryskyřice. Tloušťka vrstev lze nastavit v rozmezí 0,01 – 0,1 mm. Velikost tiskové plochy je 120 x 68 x 150 mm.



Obr. 7 Original Prusa SL1

Dále byla použita debindovací pec CLASIC 2011 DEB (Česká republika), slinovací pec CLASIC 0518S (Česká republika), váhy pro měření hustoty Mettler Toledo XSE 204 (Švýcarsko), vysokoteplotní dilatometr Linseis L75 (Německo), mixér Thinky ARE – 250 (USA) a zařízení pro TGA analýzu Exstar TG/DTA6300 (Japonsko).

4.2 Příprava suspenze

Před přípravou bylo potřeba vypočítat hmotnostní poměry mezi složkami suspenze. Pro 3D tisk byly použity suspenze s hmotnostními podíly Al_2O_3 60 a 65 %.

Tab. 2 Plnění suspenze

Plnění	Al_2O_3	Pryskyřice	Stabilizátor
60 hm. %	60 g	34 g	6 g
65 hm. %	65 g	28,5 g	6,5 g

Samotná příprava suspenze 60 hm. % probíhala navážením 34 g FTD pryskyřice a 6 g stabilizátoru Disperbyk 103. Následně byla směs důkladně promixována (1500 otáček za

minutu po dobu 5 minut). Všechny mixovací cykly probíhaly v mixéru Thinky ARE – 250 (Obr. 8).

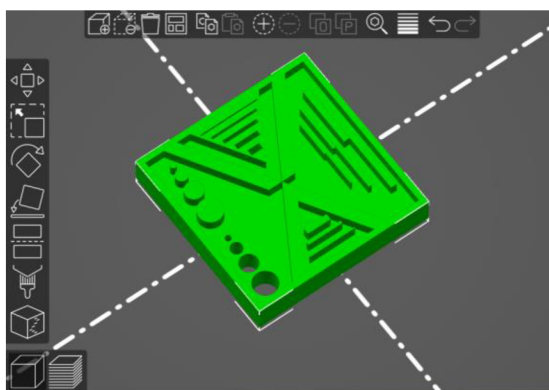


Obr. 8 Thinky ARE – 250 mixer

Poté došlo k přidání 30 g keramického prášku Al_2O_3 , mixování, nakonec bylo přidáno zbývajících 30 g Al_2O_3 a došlo k poslednímu mixování. Přidávání suché části suspenze bylo rozděleno na dvě části především kvůli docílení homogennosti konečné směsi. Podobně probíhala i příprava druhé 65 hm. % suspenze, samozřejmě při použití patřičných poměrů (Tab. 2).

4.3 Tisk kalibračních modelů

Jako úvodní tisk byl zvolen tisk kalibračních modelů (Obr. 9). Tento krok byl důležitý pro zjištění vhodné doby osvitů jednotlivých vrstev pro tisk dalších modelů. Pro tento tisk bylo použito 8 stejných modelů s jediným rozdílem, kterým byla odlišná doba osvitů každého z nich. Doba osvitů první vrstvy byla nastavena na 40 s a výška vrstvy na 0,025 mm. Model byl navržen tak, aby měl několik detailů, které jsou vhodné pro porovnávání mezi sebou.



Obr. 9 Kalibrační model

4.3.1 Tisk z pryskyřice

Nejdříve byla pro tisk zvolena samotná pryskyřice bez keramického prášku (Obr. 10). Zjištění vhodné doby osvitů nemusí být na první pohled úplně patrné, avšak je dobré zaměřit se na “zobáček“ uprostřed. Taky je potřeba si uvědomit, že vhodná doba osvitů se může mírně odlišovat od výtisků z keramiky.

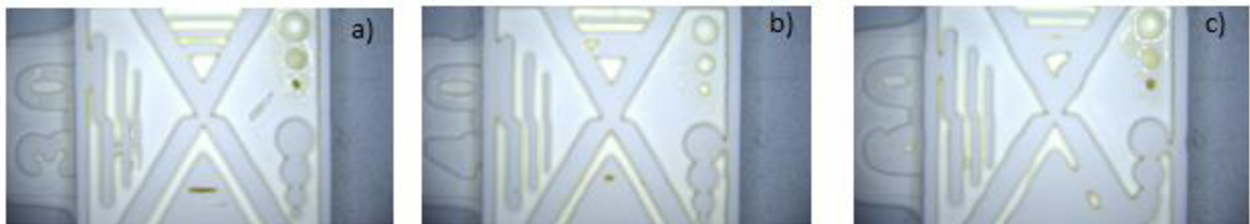


Obr. 10 Kalibrační výtisky z pryskyřice:

a) doba osvitu 3 s **b)** doba osvitu 5 s **c)** doba osvitu 10 s

4.3.2 Tisk z keramických suspenzí

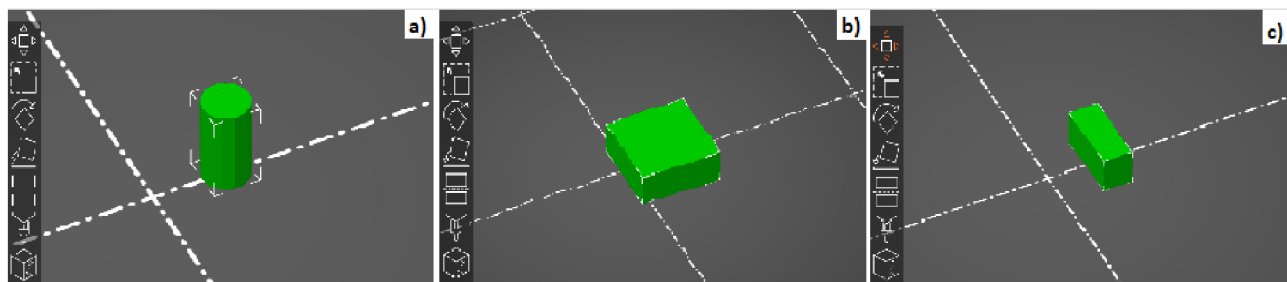
Jako další byl proveden tisk kalibračních čtverečků z 65% suspenze Al_2O_3 . Z Obr. 11 a) je patrné, že při době osvitu 3 s jsou poměrně dobře viditelné veškeré detaily a zároveň nechybí žádné části modelu, což by způsobila příliš krátká doba osvitu vrstvy. Naopak na Obr. 11 c) je nepřehlédnutelné, že dochází ke splývání většiny detailů dohromady. Tento jev je při použití samotné pryskyřice nepatrný dokonce i při době osvitu 10 s (Obr. 10 c). Takový rozdíl v detailech je způsoben částicemi keramického prášku, které jsou v pryskyřici dispergovány. Tyto částice způsobují rozptyl světelného paprsku tiskárny do blízkých okolních bodů při osvitu jednotlivých vrstev, a proto při tisku keramiky s použitím delších dob osvitu dochází ke splývání detailů dohromady.



Obr. 11 Kalibrační výtisky z 65wt Al_2O_3

a) doba osvitu 3 s **b)** doba osvitu 4 s **c)** doba osvitu 6 s

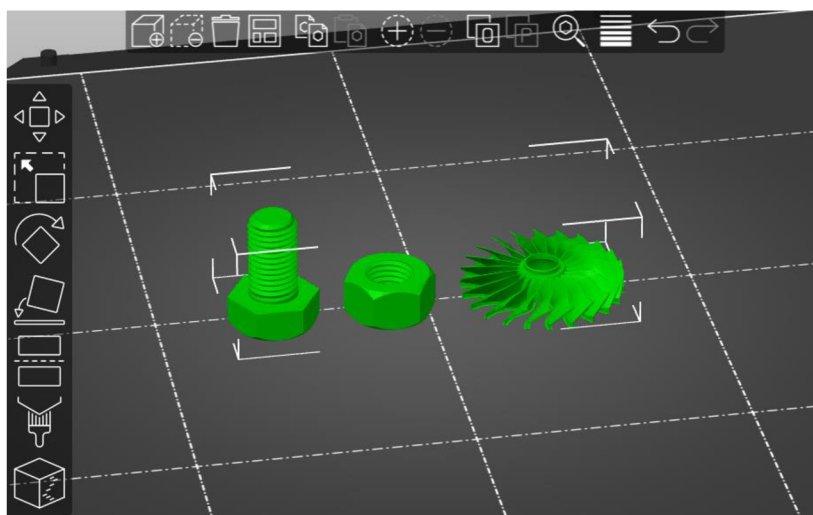
Po stanovení vhodné doby osvitu (3,5 s) bylo vytištěno několik válečků pro TGA analýzu o průměru $d = 3,5$ mm a výšce $h = 5$ mm (obr. 12 a). Dále proběhl tisk vzorků pro vysokoteplotní dilatometrii (Obr. 12 c). Tyto vzorky byly kvádry o rozměrech $4 \times 4 \times 10$ mm. Jako další byly vytištěny vzorky pro měření relativní hustoty (Obr. 12 b). Vzorky byly kvádry o rozměrech $15 \times 15 \times 5$ mm. Všechny tyto vzorky byly vytištěny z obou připravených suspenzí.



Obr. 12 Vzorky v programu PrusaSlicer

a) pro TGA analýzu b) pro měření hustoty c) pro dilatometrii

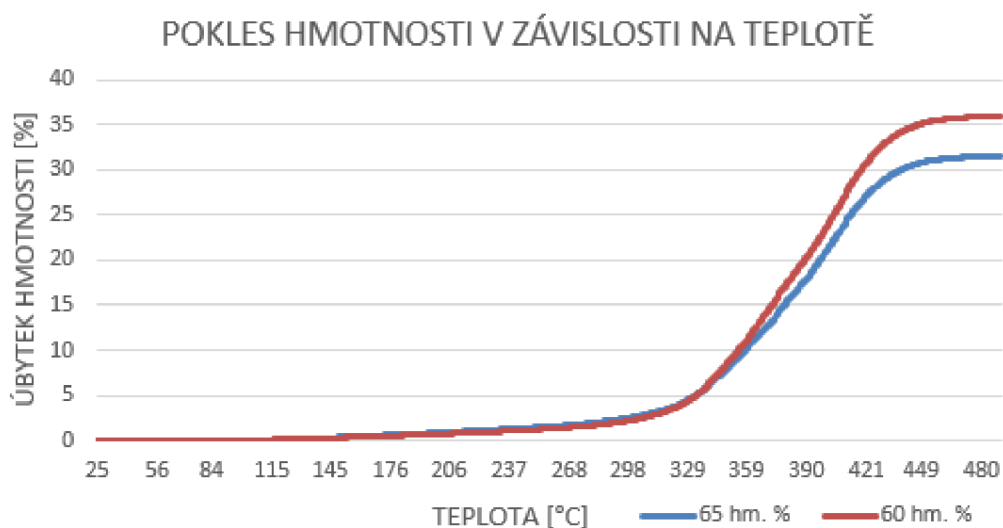
Nakonec byly vytištěny tvarově složité součásti (Obr. 13). Turbína o výšce $h = 4,4$ mm a průměru $d = 27$ mm, dále šroub se šestihrannou hlavou o průměru závitu M8 a délce 20 mm a matice se závitem M8, výšce 6,5 mm a šířce 13 mm.



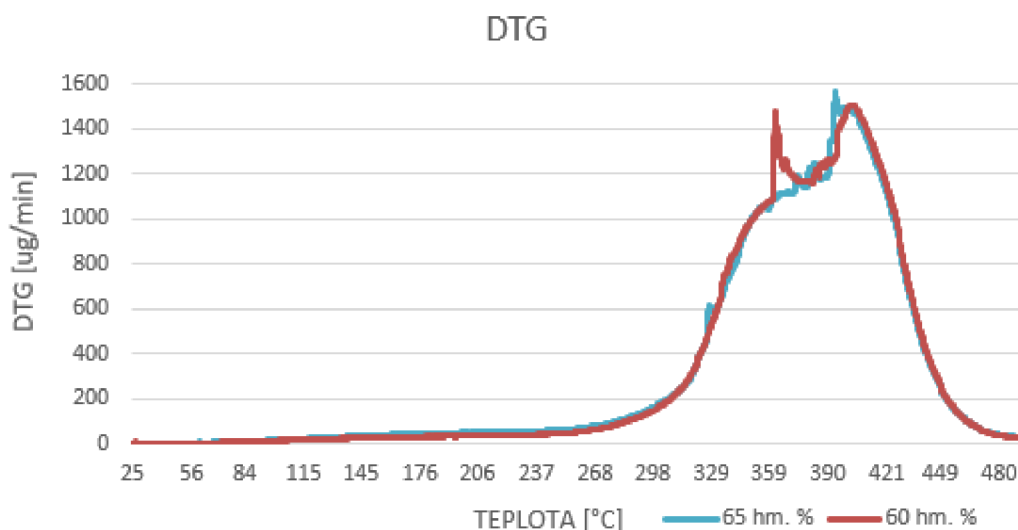
Obr. 13 Modely tvarově složitých součástí

4.4 TGA analýza

Vytištěné válečky byly použity pro TGA analýzu. Analýza probíhala na zařízení Exstar TG/DTA6300, počáteční teplota byla pokojová teplota a konečná 500 °C. Nejprve byl použit vzorek z 60 hm. % suspenze. Analýza proběhla v atmosféře dusíku. Následně byla provedena TGA analýza i pro vzorek z 65 hm. % suspenze. Proces probíhal totožně jako pro první vzorek.



Obr. 14 Pokles hmotnosti 60 a 65 hm. % Al_2O_3 v závislosti na teplotě v atmosféře dusíku



Obr. 15 Rychlosti poklesu hmotnosti 60 a 65 hm. % Al_2O_3 v závislosti na teplotě v atmosféře dusíku

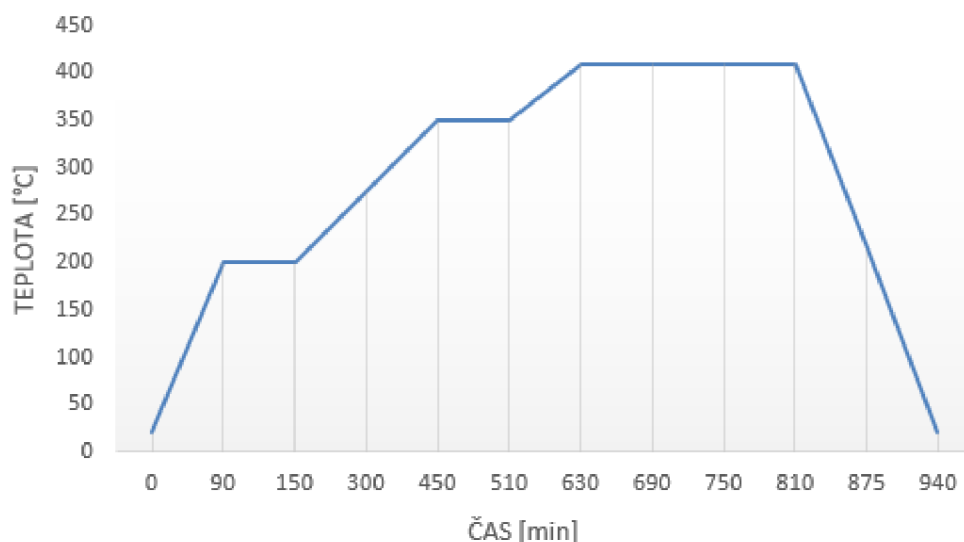
V prvním grafu (Obr. 14) je vidět porovnání poklesu hmotností vzorků z obou suspenzí. Teoreticky by se dalo očekávat, že při odstranění pojiva zůstane hmotnostní obsah samotného Al_2O_3 prášku tedy 60 a 65 hm. %. Prakticky se ale hmotnost zastavila na 64 a 68,5 % celkové hmotnosti vzorků před TGA analýzou.

Z druhého grafu (Obr. 15) lze porovnat rychlosti poklesu hmotnosti vzorků z obou suspenzí. Tento graf je potřebný zejména ke stanovení vhodných teplot v debindovacím cyklu. Jelikož si jsou křivky obou vzorků velice podobné, byl použit jeden cyklus pro vzorky vytištěné z obou suspenzí.

4.5 Debindovací cyklus

Stanovení debindovacího cyklu (cyklu pro odstranění pryskyřice z výtisku) byla důležitá část celého výrobního procesu. K tomu byly použity výsledky TGA analýzy.

Samotný proces odstraňování pojiva probíhal ve vakuu, tudíž bez přítomnosti kyslíku, který by podporoval hoření. Kvůli tomu byly k určení cyklu důležité výsledky TGA analýzy bez přítomnosti vzduchu. Nejrychlejší pokles hmotnosti se pohyboval pro obě suspenze okolo 410 °C. Při vyšších teplotách rychlost poklesu hmotnosti rapidně klesala, a proto byla nejvyšší teplota v debindovacím cyklu (Obr. 16) zvolena 410 °C.



Obr. 16 Debindovací cyklus

Před samotným procesem byly změřeny rozměry vzorků a jejich hmotnosti, aby mohlo následně dojít k porovnání jejich změn po odstranění pojiva.

4.6 Vysokoteplotní dilatometrie

Vysokoteplotní dilatometrie probíhala na dilatometru Linseis L75. Počáteční teplota byla teplota pokojová a konečná teplota byla 1550 °C, výdrž na této teplotě byla 120 minut. Nejprve proběhla analýza vzorků ze suspenze s 60 hm % obsahem Al_2O_3 . Poté proběhla za stejných podmínek analýza vzorků vytištěných z druhé suspenze. Vzorky pro vysokoteplotní dilatometrii byly kvádry o rozměrech 4 x 4 x 10 mm (Obr. 17).



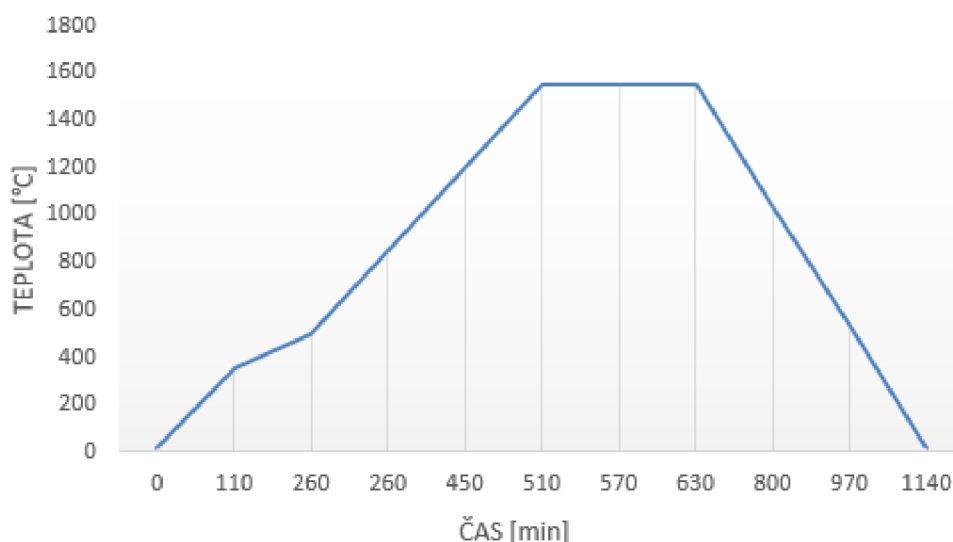
Obr. 17 Vzorek po odstranění pojiva připraven na dilatometrii (pohled na vrstvy)

4.7 Slinování

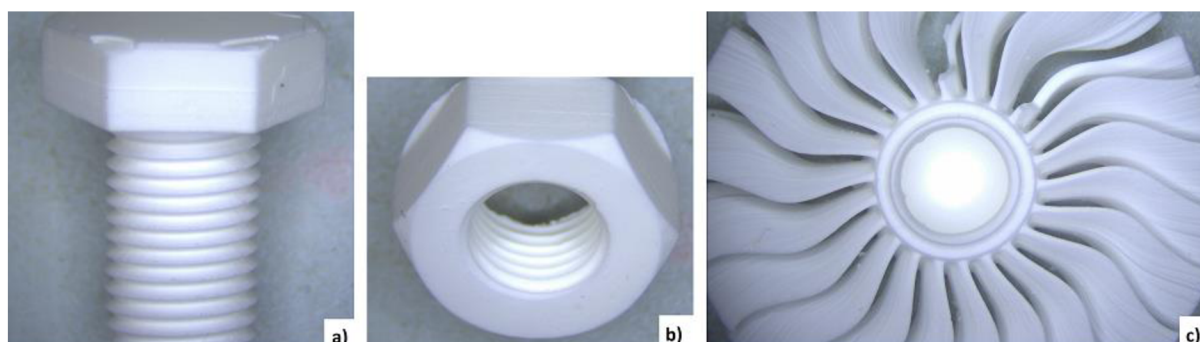
Slinování probíhalo v peci (Obr. 18) a podle slinovacího cyklu (Obr. 19). Slinovací teplota byla zvolena podle výsledků vysokoteplotní dilatometrie jako 1550 °C. Na Obr. 20 jsou slinuté tvarově složité součásti (a) šroub, b) matice, c) turbína).



Obr. 18 Slinovací pec CLASIC 0518S



Obr. 19 Slinovací cyklus



Obr. 20 Slinuté tvarově složité součásti

a) šroub b) matice c) turbína

4.8 Měření hustoty

Prvním krokem při měření hustoty bylo umístění vzorků pod infralampu, kde byly po dobu minimálně 60 minut. Následně byla změřena jejich hmotnost m_1 . Po změření hmotností byly vzorky umístěny do kádinky, která byla vložena do vakuové komory, odkud byl následně odsát vzduch. Vzorky byly ve vakuu nechány po dobu 30 minut. Po uplynutí této doby byla do kádinky napuštěna voda tak, aby byly všechny vzorky celým objemem ponořeny. Následně byly ve vakuu dalších 30 minut. Potom byl do komory opět napuštěn vzduch, dokud se tlak v komoře nevyrovnal s atmosférickým. Po 30 minutách se jeden vzorek po druhém vytahoval a měřila se jejich hmotnost m_2 pod vodou. Následně byla změřena teplota vody. Hmotnost m_3 byla měřena bezprostředně po osušení vzorků.

V programu MS Excel byl vytvořen podle rovnice (1) výpočet relativní hustoty vzorků z naměřených hmotností, vypočítané hustoty vody za určité teploty (2) a teoretické hustoty slinutého oxidu hlinitého, která je $3,99 \text{ g/cm}^3$.

$$\rho_{rel} = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \cdot \frac{\rho_{H_2O}}{\rho_{teor}} \cdot 100, \quad (1)$$

kde ρ_{rel} ... relativní hustota [%],

m_1 ... hmotnost suchého vzorku [g],

m_2 ... hmotnost pod hladinou kapaliny [g],

m_3 ... hmotnost po osušení [g],

ρ_{teor} ... teoretická hustota materiálu $\left[\frac{g}{cm^3}\right]$,

ρ_{H_2O} ... hustota vody za určité teploty $\left[\frac{g}{cm^3}\right]$ podle vzorce:

$$\rho_{H_2O} = \frac{(0,997 - 0,9984)}{5 \cdot (T_{H_2O} - 20)} + 0,9984, \quad (2)$$

kde T_{H_2O} ... teplota vody [°C].

5 Výsledky a diskuze

5.1 Měření hustoty

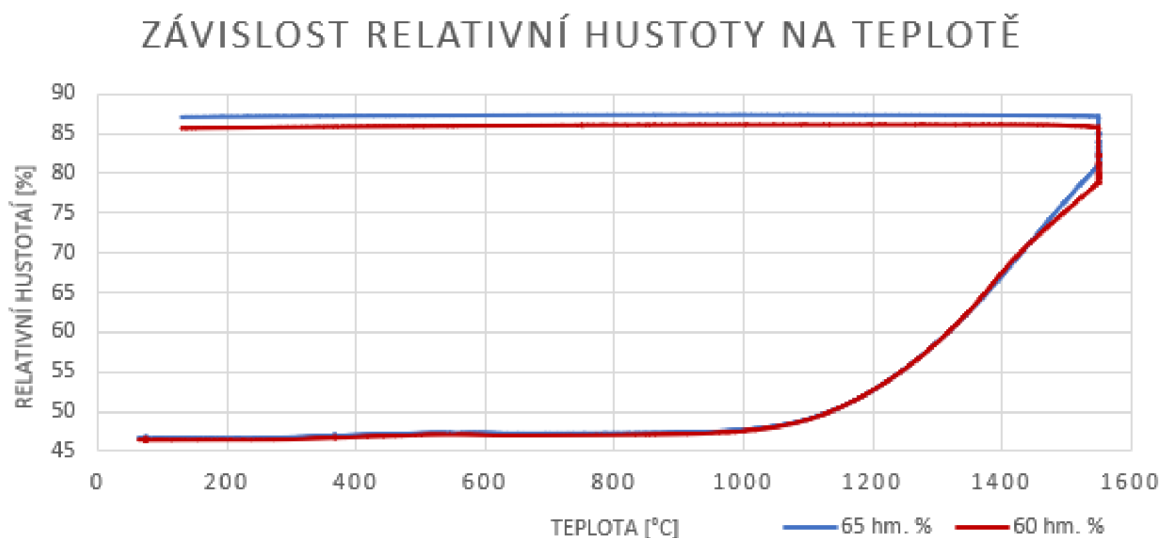
Vzorky slinuté ve stejném slinovacím cyklu byly nejdříve vysušeny pod infralampou a následně byly naměřeny jejich potřebné hmotnosti. Z naměřených hodnot byla v programu MS Excel vypočítány střední hodnoty a směrodatné odchylky pro obě suspenze (Tab. 3). Z výsledných hodnot se dá usoudit, že s vyšším obsahem keramického prášku v suspenzi dochází k mírnému růstu relativní hustoty slinutých vzorků.

Tab. 3 Výsledky měření relativních hustot

Hmotnostní plnění [%]	Relativní hustota ρ_{rel} [%]
60	$87,89 \pm 1,05$
65	$88,36 \pm 0,81$

5.2 Vysokoteplotní dilatometrie

Z výsledků vysokoteplotní dilatometrie byl vytvořen průběh relativní hustoty v závislosti na teplotě (Obr. 21). Vzorky ze suspenze s obsahem 65 hm. % Al_2O_3 vykazují vyšší zhutnění než vzorky se suspenze s obsahem 60 hm. % Al_2O_3 . Konkrétně byl rozdíl relativních hustot po dokončení dilatometrie 1,4 %.



Obr. 21 Závislost relativní hustoty na teplotě

5.3 Průběžné měření rozměrů a hmotností

Po vytištění, po debindingu a následně po slinování byly průběžně měřeny hmotnosti a rozměry vzorků. Pro porovnání byla vypočítána relativní hustota (Tab. 4) po slinutí pouze z rozměrů a hmotností suchých vzorků podle vzorce (3).

$$\rho_{rel} = \frac{m_1}{a * b * c} \cdot \frac{100}{\rho_{teor}}, \quad (3)$$

kde ρ_{rel} ... relativní hustota [%],
 m_1 ... hmotnost suchého vzorku [g],
 $a; b; c$... rozměry vzorku [cm]
 ρ_{teor} ... teoretická hustota materiálu $\left[\frac{g}{cm^3}\right]$,

Tab. 4 Vypočítané relativní hustoty

Hmotnostní plnění [%]	Relativní hustota ρ_{rel} [%]
60	83,61 ± 1,46
65	83,86 ± 1,32

Odlišnost od měření hustoty za pomoci Archimedova zákona je způsobena tím, že ve výpočtu není zahrnuta nečelistvost měřených vzorků (praskliny, póry) a taky tím, že žádný z vzorků není dokonalý kvádr, protože každý výtisk má první vrstvy mnohem větší než ty další (obr). To je způsobeno mnohem vyšší dobou osvitů prvních vrstev (40 s) vzhledem k těm dalším (3,5 s) a to kvůli přichycení prvních vrstev k platformě. Z toho důvodu je použití výpočtu $V = a \times b \times c$ poměrně nepřesné.

Pro porovnání s TGA analýzou byl vytvořen pokles hmotnosti vlivem debindování.

Tab. 5 Hmotnost po debindování

Hmotnostní plnění [%]	Hmotnost po debindingu [%]
60	63,91 ± 0,45
65	68,62 ± 1,08

Dosažené výsledky (Tab 5.) jsou prakticky totožné s výsledky TGA analýzy (líší se v desetínách procent), a proto lze považovat debindovací cyklus za vhodně zvolený.

6 Závěr

V této bakalářské práci byla popsána pokročilá keramika, princip a průběh 3D tisku a detailněji byl rozebrán tisk z fotoreaktivních pryskyřic. Dále bylo provedeno rozdělení tiskových metod pro keramické materiály, konkrétněji potom metody SLA a DLP. Následně byl popsán debindovací a slinovací cyklus.

Vytištěné objekty ze suspenzí s různými hmotnostními obsahy (60 a 65 %) Al_2O_3 prášku byly debindovány (došlo k odstranění pojiva) při teplotě 410 °C, která byla zjištěna pomocí TGA analýzy. Následně byly výtisky slinuty při slinovací teplotě 1550 °C. Před slinutím byl jeden vzorek z každé suspenze použit pro vysokoteplotní dilatometrii, ze které byl zjištěn průběh hustoty v závislosti na teplotě. Slinutým vzorkům byly změřeny hmotnosti, ze kterých byla následně spočítána jejich relativní hustota.

V experimentální části bylo zjištěno, že hustota slinutých objektů z Al_2O_3 závisí na hmotnostním plnění suspenze. Pro vzorky z 60 % suspenze byla vypočítána relativní hustota $\rho_{rel} = 87,89 \pm 1,05 \%$ a pro vzorky z 65 % suspenze $\rho_{rel} = 88,36 \pm 0,81 \%$. Dalo by se tedy říct, že použití suspenze s vyšším podílem Al_2O_3 způsobí mírně vyšší hustotu slinutého vzorku. Avšak tisk ze suspenzí s vysokým obsahem keramického prášku je složitý, protože tyto suspenze obsahují málo pryskyřice, která je nezbytně nutná k soudržnosti celé součásti.

7 Bibliografie

- [1] MAURATH, Johannes a Norbert WILLENBACHER. 3D printing of open-porous cellular ceramics with high specific strength. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. Elsevier Ltd, 2017, **37**(15), 4833-4842 [cit. 2022-05-18]. ISSN 0955-2219. Dostupné z: doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2017.06.001
- [2] CHEN, Zhangwei, Ziyong LI, Junjie LI et al. 3D printing of ceramics: A review. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. OXFORD: Elsevier Ltd, 2019, **39**(4), 661-687 [cit. 2022-05-14]. ISSN 0955-2219. Dostupné z: doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2018.11.013
- [3] HWA, Lim Chin, Srithar RAJOO, Alias Mohd NOOR, Norhayati AHMAD a M.B UDAY. Recent advances in 3D printing of porous ceramics: A review. *Current opinion in solid state & materials science* [online]. Elsevier Ltd, 2017, **21**(6), 323-347 [cit. 2022-05-18]. ISSN 1359-0286. Dostupné z: doi:10.1016/j.cossms.2017.08.002
- [4] CARTER, C. Barry a M. Grant NORTON. *Ceramic materials: science and engineering*. 1. New York: Springer, 2007. ISBN 978-1-4614-3522-8.
- [5] GORIN, Alexander a M. Mohan REDDY. Advanced Ceramics: Some Challenges and Solutions in Machining by Conventional Methods. *Applied Mechanics and Materials* [online]. 2014, 42-47 [cit. 2022-05-14]. Dostupné z: doi:10.4028/www.scientific.net/AMM.624.42
- [6] PTÁČEK, Luděk, Jaroslav CIHLÁŘ, Eduard DORAZIL, Rudolf FORET, Bohumil PACAL, Josef STEIDL, Jaroslav ŠENBERGER a Jiří ŠVEJCAR. *Nauka o materiálu II*. 1. Brno: CERM, 1999, 350 s. ISBN 80-7204-130-4.
- [7] GUO, Huishi a Wenfeng LI. Effects of Al₂O₃ crystal types on morphologies, formation mechanisms of mullite and properties of porous mullite ceramics based on kyanite. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. Elsevier Ltd, 2018, **38**(2), 679-686 [cit. 2022-05-14]. ISSN 0955-2219. Dostupné z: doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2017.09.003
- [8] PATNAIK, Pradyot. *Handbook of inorganic chemicals*. New York: McGraw-Hill, 2002. ISBN 00-704-9439-8.
- [9] MUNRO, Munro. Evaluated Material Properties for a Sintered alpha-Alumina. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. Manuscript No. 191842. Received May 6, 1996; approved April 28, 1997. Westerville, Ohio: American Ceramic Society, 1997, **80**(8), 1919-1928 [cit. 2022-05-14]. ISSN 0002-7820. Dostupné z: doi:10.1111/j.1151-2916.1997.tb03074.x

- [10] MANICONE, Paolo Francesco, Pierfrancesco ROSSI IOMMETTI a Luca RAFFAELLI. An overview of zirconia ceramics: Basic properties and clinical applications. *Journal of dentistry* [online]. England: Elsevier Ltd, 2007, **35**(11), 819-826 [cit. 2022-05-14]. ISSN 0300-5712. Dostupné z: doi:10.1016/j.jdent.2007.07.008
- [11] SAJJAN, M.C. Suresh. *An overview on Zirconia* [online]. 2015 [cit. 2022-05-14]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/295911625_An_overview_on_Zirconia
- [12] FARID, Saad B.H. Structure, microstructure, and properties of bioceramics. *Bioceramics: For Materials Science and Engineering* [online]. Elsevier, 2019, 39-76 [cit. 2022-05-14]. ISBN 9780081022337. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-08-102233-7.00002-1
- [13] SHAHRUBUDIN, N., T.C. LEE a R. RAMLAN. An overview on 3D printing technology: Technological, materials, and applications. *Procedia Manufacturing* [online]. 2019, **35**, 1286-1296 [cit. 2022-05-14]. ISSN 2351-9789. Dostupné z: doi:10.1016/j.promfg.2019.06.089
- [14] 3D Printing Industry. In: *THE FREE BEGINNER'S GUIDE TO 3D PRINTING* [online]. [cit. 2022-05-14]. Dostupné z: <https://3dprintingindustry.com/3d-printing-basics-free-beginners-guide/>
- [15] LIU, Zhiqiang, Yilun CAI, Feifan SONG, Jiajin LI, Jian ZHANG, Yi SUN, Guoqiang LUO a Qiang SHEN. Study on Chemical Graft Structure Modification and Mechanical Properties of Photocured Polyimide. *ACS omega* [online]. United States: American Chemical Society, 2022, **7**(11), 9582-9593 [cit. 2022-05-14]. ISSN 2470-1343. Dostupné z: doi:10.1021/acsomega.1c06933
- [16] WENDEL, Bettina, Dominik RIETZEL, Florian KÜHNLEIN, Robert FEULNER, Gerrit HÜLDER a Ernst SCHMACHTENBERG. Additive Processing of Polymers. *Macromolecular Materials and Engineering* [online]. Weinheim: WILEY-VCH Verlag, 2008, **293**(1), 799-809 [cit. 2022-05-14]. ISSN 1438-7492. Dostupné z: doi:10.1002/mame.200800121
- [17] BAGHERI, Ali a Jianyong JIN. Photopolymerization in 3D Printing. *ACS Applied Polymer Materials* [online]. 2019, **1**(4), 593-611 [cit. 2022-05-14]. ISSN 2637-6105. Dostupné z: doi:10.1021/acsapm.8b00165
- [18] LIM, Khoon S., Benjamin S. SCHON, Naveen V. MEKHILERI, Gabriella C. J. BROWN, Catherine M. CHIA, Sujay PRABAKAR, Gary J. HOOPER a Tim B. F. WOODFIELD. *New Visible-Light Photoinitiating System for Improved Print Fidelity in Gelatin-Based Bioinks* [online]. 2016, **2**(10), 1752-1762 [cit. 2022-05-14]. ISSN 2373-9878. Dostupné z: doi:10.1021/acsbio.6b00149

- [19] Fac Fox. In: *Photopolymer Resin 3D Printing Comparison* [online]. [cit. 2022-05-14]. Dostupné z: <https://facfox.com/docs/kb/photopolymer-resin-3d-printing-comparison-sla-vs-dlp-vs-lcd#:~:text=The%20biggest%20difference%20between%20SLA%20and%20DLP%20is,laser%20that%20traces%20the%20dimensions%20to%20be%20printed.>
- [20] Formlabs. In: *SLA vs. DLP: Guide to Resin 3D Printers* [online]. [cit. 2022-05-14]. Dostupné z: <https://formlabs.com/blog/resin-3d-printer-comparison-sla-vs-dlp/>
- [21] SHAO, Huifeng, Xianyan YANG, Yong HE et al. Bioactive glass-reinforced bioceramic ink writing scaffolds: sintering, microstructure and mechanical behavior. *Biofabrication* [online]. BRISTOL: IOP Publishing, 2015, **7**(3), 035010-035010 [cit. 2022-05-14]. ISSN 1758-5082. Dostupné z: doi:10.1088/1758-5090/7/3/035010
- [22] LENK, R. Rapid Prototyping of Ceramic Components. *Advanced engineering materials* [online]. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH, 2000, **2**(1-2), 40-47 [cit. 2022-05-14]. ISSN 1438-1656. Dostupné z: doi:10.1002/(SICI)1527-2648(200002)2:1/240::AID-ADEM403.0.CO;2-Z
- [23] Rapid prototyping & manufacturing: Fundamentals of stereolithography. *The Journal of Product Innovation Management* [online]. Elsevier Inc, 1994, **11**(1), 91-92 [cit. 2022-05-14]. ISSN 0737-6782. Dostupné z: doi:10.1016/0737-6782(94)90137-6
- [24] CHEN, Z, D LI, W ZHOU a L WANG. Curing characteristics of ceramic stereolithography for an aqueous-based silica suspension. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture* [online]. 2010, **224**(4), 641-651 [cit. 2022-05-14]. ISSN 0954-4054. Dostupné z: doi:10.1243/09544054JEM1751
- [25] GRIFFITH, Michelle L. a John W. HALLORAN. Freeform Fabrication of Ceramics via Stereolithography. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 1996, **79**(10), 2601-2608 [cit. 2022-05-14]. ISSN 00027820. Dostupné z: doi:10.1111/j.1151-2916.1996.tb09022.x
- [26] VARGHESE, Giftymol, Mónica MORAL, Miguel CASTRO-GARCÍA et al. Fabrication and characterisation of ceramics via low-cost DLP 3D printing. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio (1983)* [online]. AMSTERDAM: Elsevier España, S.L.U, 2018, **57**(1), 9-18 [cit. 2022-05-14]. ISSN 0366-3175. Dostupné z: doi:10.1016/j.bsecv.2017.09.004
- [27] LEWIS, Jennifer A, James E SMAY, John STUECKER a Joseph CESARANO. Direct Ink Writing of Three-Dimensional Ceramic Structures. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. Manuscript No. 22224. Received September 8, 2006; approved October

- 2, 2006. Malden, USA: Blackwell Publishing Inc, 2006, **89**(12), 3599-3609 [cit. 2022-05-14]. ISSN 0002-7820. Dostupné z: doi:10.1111/j.1551-2916.2006.01382.x
- [28] GUO, Rs, Ht QI, Zf YANG a Y CHEN. Preparation and properties of the AEO(9)/alcohol/alkane/water reverse microemulsion ceramic inks. *Ceramics international* [online]. OXFORD: ELSEVIER SCI LTD, 2004, **30**(8), 2259-2267 [cit. 2022-05-14]. ISSN 0272-8842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2003.12.009
- [29] GMEINER, Robert, Markus PFAFFINGER, Gerald MITTERAMSKOGLER a Jürgen STAMPFL. Thermal Debinding of Ceramic-Filled Photopolymers. *Materials Science Forum* [online]. Pfaffikon: Trans Tech Publications Ltd, 2015, **825-826**, 75-81 [cit. 2022-05-14]. ISBN 3038355151. ISSN 0255-5476. Dostupné z: doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.825-826.75
- [30] MENCZEL, Joseph D a R. Bruce PRIME. *Thermal analysis of polymers*. 1st ed. Hoboken: Wiley, 2009. ISBN 9780471769170. Dostupné z: doi:10.1002/9780470423837
- [31] MATHOT, V.B.F. *Calorimetry and Thermal Analysis of Polymers*. Munich: Carl Hanser Verlag, 1994, 369 s. ISBN 1-56990-126-0.
- [32] MICHAEL, Harry, Rhodri JERVIS, Dan J. L BRETT a Paul R SHEARING. Developments in Dilatometry for Characterisation of Electrochemical Devices. *Batteries & supercaps* [online]. 2021, **4**(9), 1378-1396 [cit. 2022-05-19]. ISSN 2566-6223. Dostupné z: doi:10.1002/batt.202100027
- [33] GREEN, David J, Olivier GUILLON a Jürgen RÖDEL. Constrained sintering: A delicate balance of scales. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. Oxford: Elsevier Ltd, 2008, **28**(7), 1451-1466 [cit. 2022-05-19]. ISSN 0955-2219. Dostupné z: doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2007.12.012
- [34] KUANG, X., G. CAROTENUTO a L. NICOLAIS. *A Review of Ceramic Sintering and Suggestions on Reducing Sintering Temperatures* [online]. 1997 [cit. 2022-05-15]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1023/A:1008621020555>
- [35] 3D printing ceramics. In: *Advantages and Disadvantages* [online]. [cit. 2022-05-15]. Dostupné z: <https://www.3d-printing-ceramics.com/advantages-and-disadvantages/>
- [36] International syalons. In: *3 Key Benefits of 3D Printed Ceramic Materials* [online]. 2019 [cit. 2022-05-15]. Dostupné z: <https://www.syalons.com/2019/04/04/3-key-benefits-of-printed-ceramic-materials/>

8 Seznam použitých zkratk a symbolů

Zkratky (příklady)

Al_2O_3 – oxid hlinitý

CAD – software pro modelování

DLP – digital light processing – druh 3D tisku

DIW – direct ink writing - druh 3D tisku

hcp – hexagonální mřížka

M8 – závit o průměru 8 mm

SLA - stereolitografie

TGA – termogravimetrická analýza

ZrO_2 – oxid zirkoničitý

ZrSiO_4 - zirkon

Symboly (příklady)

a; b; c [m] - délka

t [s] – čas

d [m] - průměr

T [°C] – teplota

h [m] – výška

V [m³] – objem

λ [m] – vlnová délka

m_1 [kg] – hmotnost suchého vzorku

m_2 [kg] – hmotnost pod hladinou při měření hustoty

m_3 [kg] – nasycená hmotnost při měření hustoty

ρ_{rel} [%] – relativní hustota

ρ_{teor} [$\frac{kg}{m^3}$] – teoretická hustota

ρ_{H_2O} [$\frac{kg}{m^3}$] – hustota vody při určité teplotě

9 Seznam obrázků

- Obr. 1** Formy ZrO₂: **a)** kubická **b)** tetragonální **c)** monoklinická [12]
- Obr. 2** 3D model v programu PrusaSlicer
- Obr. 3** Detailní srovnání osvitů vrstev SLA a DLP [20]
- Obr. 4** Schematický diagram SLA tisku [2]
- Obr. 5** Průběh technologie DLP [2]
- Obr. 6** Průběh technologie DIW [2]
- Obr. 7** Original Prusa SL1
- Obr. 8** Thinky ARE – 250 mixer
- Obr. 9** Kalibrační model
- Obr. 10** Kalibrační výtisky z pryskyřice:
a) doba osvitů 3 s **b)** doba osvitů 5 s **c)** doba osvitů 10 s
- Obr. 11** Kalibrační výtisky z 65wt Al₂O₃:
a) doba osvitů 3 s **b)** doba osvitů 4 s **c)** doba osvitů 6 s
- Obr. 12** Vzorky v programu PrusaSlicer:
a) pro TGA analýzu **b)** pro měření hustoty **c)** pro dilatometrii
- Obr. 13** Modely tvarově složitých součástí
- Obr. 14** Pokles hmotnosti 60 a 65 hm. % Al₂O₃ v závislosti na teplotě v atmosféře dusíku
- Obr. 15** Rychlosti poklesu hmotnosti 60 a 65 hm. % Al₂O₃ v závislosti na teplotě v atmosféře dusíku
- Obr. 16** Debindovací cyklus
- Obr. 17** Vzorek po odstranění pojiva připraven na dilatometrii (pohled na vrstvy)
- Obr. 18** Slinovací pec CLASIC 0518S
- Obr. 19** Slinovací cyklus
- Obr. 20** Slinuté tvarově složitě součásti: **a)** šroub **b)** matice **c)** turbína
- Obr. 21** Závislost relativní hustoty na teplotě