



VÝVOJ KERAMICKÉHO MATERIÁLU PRO 3D TISK

Diplomová práce

Studijní program: N2301 – Strojní inženýrství
Studijní obor: 2301T048 – Strojírenská technologie a materiály
Autor práce: **Bc. Michal Dufek**
Vedoucí práce: Dr. Ing. Daniel Šída





TECHNICAL UNIVERSITY OF LIBEREC
Faculty of Mechanical Engineering ■

DEVELOPMENT OF CERAMICS MATERIAL FOR 3D-PRINTING

Diploma thesis

Study programme: N2301 – Mechanical Engineering
Study branch: 2301T048 – Engineering Technology a Materials
Author: **Bc. Michal Dufek**
Supervisor: Dr. Ing. Daniel Šída



Tento list nahradte
originálem zadání.

Prohlášení

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

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

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

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

Současně čestně prohlašuji, že tištěná verze práce se shoduje s elektronickou verzí, vloženou do IS STAG.

Datum:

Podpis:



Anotace

- Autor DP:** Bc. Michal Dufek
- Obor:** Materiály a technologie
- Zaměření:** Materiálové inženýrství
- Téma:** **Vývoj keramického materiálu pro 3D tisk**
- Vedoucí DP:** Dr. Ing. Daniel Šída

Abstrakt:

Diplomová práce se zabývá vývojem keramického materiálu pro 3D tisk. Je vypracována rešerše současného stavu 3D tisku keramických materiálů. S ohledem na použití ve zdravotním průmyslu a po stanovení námi zvolených kritérií, je po pečlivém porovnání s ostatními metodami 3D tisku vybrána metoda FDM. Z hlediska plánovaných výrobních aplikací je vybrán materiál na bázi oxidu zirkoničitého, Y-TZP. Pro metodu FDM musí být vyvinout polotovar materiálu ve formě drátu namotaného na cívce. Ten je optimalizován z hlediska měrné hmotnosti, aby dosahoval hodnot jako při zpracování keramiky konvenčními technologiemi. Na 3D tiskárně Rebelix je materiál vyzkoušen výrobou tří vybraných objektů- nosník, zubní korunka a matrice scaffold. Tyto objekty jsou podrobeny fyzikálním a mechanickým zkouškám, zda mají stejné vlastnosti, jako kdyby byly vyrobeny konvenčními technologiemi.

Rozsah práce:

- počet stran: 59
- počet obrázků: 30
- počet tabulek: 16
- počet příloh: 5

Klíčová slova: 3D tisk, keramika, Y-TZP, FDM metoda, keramický drát pro 3D tisk, metody 3D tisku, celokeramická zubní korunka, keramická matrice scaffold





Annotation

- Author:** Bc. Michal Dufek
- Specialization:** Materials and technologies
- Focusing:** Material engineering
- Theme:** **Development of pramic material for 3D printing**
- Supervisor of thesis:** Dr. Ing. Daniel Šída

Abstract:

This thesis deals with development of ceramic material for 3D printing. It is elaborated a research of a current state of 3D printing of ceramic materials. Considering the usage in the medical industry and after established criteria, there is chosen FDM method after a careful comparing with other methods of 3D printing. By the means of planed production applications Y-TZP is chosen as the material. For FDM method there must be developed a stock in the form of a wire intertwined on a coil. That stock is optimized by means of specific weight to reach values as for processing ceramics by using conventional technologies. On 3D Rebelix printer is the material used by production of three chosen objects — a beam, a crowned tooth and a scaffold matrix. These objects are subjected by mechanical and physical tests if they have got the same properties as if they were produced by conventional technologies

Range of the work:

- number of pages: 59
- number of pictures: 30
- number of tabs: 16
- number of supplements: 5

Key words: 3D printing, ceramics, Y-TZP, FDM technology, ceramic filament for 3D printing, 3D printing technologies, all-ceramic dental crown, ceramic scaffold





Poděkování

Tímto bych velmi rád poděkoval panu Dr. Ing. Danielu Šídovi za vedení při vypracování mé diplomové práce a především panu Ing. Vladimírovi Šídovi, CSc. za pomoc při jednotlivých úkolech, odborné konzultace a cenné rady.

Za pomoc při osvojování technologií 3D tisku bych chtěl poděkovat panu Martinu Křížovi a v neposlední řadě panu Ing. Vladimíru Kovačičovi za možnost získat snímky z elektronového mikroskopu a dalším, kteří se přímo či nepřímo podíleli na úspěšném dokončení této diplomové práce.



Obsah

1. Úvod.....	10
2. Teoretická část.....	12
2.1 3D tisk.....	12
2.1.1 3D tisk keramických materiálů	13
2.1.2 Metody 3D tisku keramických materiálů.....	13
2.1.2.1 Laser sintering	14
2.1.2.2 Fused Deposition Modeling.....	15
2.1.2.3 Ceramic Reconstruction.....	17
2.1.2.4 Laser stereolithography - ceramic.....	19
2.1.2.5 Lithography-based Ceramic Manufacturing.....	20
2.1.2.6 Porovnání metod 3D tisku keramických materiálů.....	21
2.2 Zubní korunky	23
2.2.1 Protetické materiály – zubní korunky	24
2.2.2 Požadované vlastnosti na zubní korunky dle normy ISO 6872/2008, Stomatologie – keramické materiály	24
2.3 Keramika	26
2.3.1 Dentální keramika	26
2.3.2 Keramika oxidu zirkoničitého	29
2.3.2.1 Transformačně zpevněná keramika oxidu zirkoničitého	31
2.3.3 Sklokeramika.....	36
2.3.3.1 Lithium disilikátová sklokeramika	36
2.4 Scaffold.....	37
2.5 Výběr materiálu keramického drátu.....	38
3. Experimentální část.....	39
3.1 Použité stroje a zařízení	40
3.2 Výroba keramického drátu	42
3.2.1 Materiály pro výrobu keramického drátu	43
3.2.2. Proces výroby keramického drátu.....	44
3.2.3 Výpal keramického drátu	46
3.2.4 Měření objemové hmotnosti keramického drátu	48
3.2.5 Mikrostruktura keramického drátu.....	49
3.3 Tisk vybraných 3D objektů	52
3.3.1 Mechanické a fyzikální zkoušky vyrobených 3D objektů.....	57



3.4 Zhodnocení a diskuze	64
4. Závěr	68
Seznam použité literatury	70
Seznam obrázků	72
Seznam tabulek	73
Seznam použitých zkratk a symbolů.....	74
Seznam příloh	75



1. Úvod

3D tisk je technologie, která zažívá obrovský rozmach v různých oblastech průmyslu, zejména v prototypové výrobě. Avšak v poslední době sílí i její význam při produkci konečných výrobků. Největší výhodou je tvorba tvarově velmi složitých součástí, které by se konvenčními metodami vyráběly jen stěží a za velmi vysokých ekonomických nákladů a časových podmínek.

Díky širokému rozsahu druhů 3D tiskáren, jsou jejich možnosti obrovské, především díky možnosti tisknout z různých druhů materiálů. Dokáží zhotovit výrobky z běžného kancelářského papíru, různých druhů plastů, kovů a v poslední době i z keramiky.

Stále častěji se setkáváme s 3D tiskem ve zdravotnictví, kde se nabízí jeho široké uplatnění k produkci nejrůznějších protetik, implantátů a orgánů z živých tkání. U kterých je hlavní podmínkou individualizace každého výrobku pro jednotlivého, konkrétního pacienta. Další výhodou, kterou v této oblasti přináší aditivní technologie, je výrazně nižší ekonomický aspekt oproti konvenčním technologiím, při zachování mechanických, fyzikálních a chemických vlastností daných výrobků.

To přispívá k tomu, že jsou tyto zdravotnické výrobky, které nejsou vůbec nebo pouze ve výjimečných případech hrazeny zdravotní pojišťovnou, dostupnější mnohem širší skupině lidí a tím mohou zachránit, zlepšit nebo zpříjemnit život většímu množství lidí, než kdy dřív.

Jedním z nejžádanějších výrobků a pomůcek jsou umělé zubní korunky. Jelikož poškození či ztráta zubu se v průběhu lidského života dotkne prakticky každého z nás a tím přijde nejen problém při plnění životně důležitých funkcí, jako je kousání, žvýkání potravy a bezchybná výslovnost, ale tento defekt je i zároveň frustrujícím psychickým faktorem a případným společenským znevýhodněním. Zuby každého člověka jsou velmi důležitou součástí jeho osobního výrazu. Dodávají lidem sebedůvěru a výraznou měrou se podílejí na kvalitě lidského života.

Ke ztrátě vlastních zubů může během života dojít z mnoha důvodů. Nejčastějšími příčinami bývá úraz, onemocnění dásní, zubní kaz nebo jiné zánětlivé onemocnění zubu. Vhodným kandidátem pro aplikaci umělých zubních korunek je téměř každý, kromě pacientů s některými chronickými či systémovými onemocněními (např. diabetes) a těžkých kuřáků.

V USA se za rok 2014 aplikovalo přibližně 500 000 zubních korunek, jedna celokeramická zubní korunka za průměrnou cenu 25 tisíc korun. V ČR je to zhruba





okolo 10 tisíc umělých celokeramických zubních korunek, s průměrnou cenou 8 tisíc korun za jednu zubní korunku. Provedené studie odhadují, že pro americký a evropský trh dosáhne tento zubní průmysl finančního objemu 50 miliard korun do roku 2022. Globální trh se zubními korunkami je odhadován na 38 miliard korun do roku 2018. [1]

Cílem této diplomové práce je vypracovat rešerši současného stavu v oblasti 3D tisku keramických materiálů. Jednotlivé technologie porovnat a vybrat nejvhodnější metodu pro tisk celokeramických zubních korunek z hlediska nejnižších pořizovacích a provozních nákladů 3D tiskárny s dodržением pevnostních standardů jako u konvenčních technologií na zpracování keramiky. Druhým cílem této práce je zhotovit materiál ve vhodném polotovaru pro vybranou metodu 3D tisku a s přihlédnutím na využití materiálu pro zdravotní aplikace. Dále, optimalizovat tento materiál z hlediska objemové hmotnosti po slinování, aby tyto hodnoty odpovídaly hodnotám z materiálového listu od výrobce a ověřit funkčnost materiálu výrobou tří libovolně vybraných objektů – nosník, zubní korunka a matrice scaffold. Získané výsledky vyhodnotit a vyvodit z nich závěr.

Nad rámec zadání této diplomové práce byla u vytisknutých nosníků po jejich slinování provedena zkouška v tříbodovém ohybu dle normy ISO 6872/2008 (Stomatologie – keramické materiály) a u matic scaffold byl upraven jejich povrch, nanesením speciální suspenze, který má zlepšit usazování a kultivaci buněk a mikroorganismů.



2. Teoretická část

Diplomová práce je zaměřena na vývoj keramického materiálu pro 3D tisk zubních korunek. Teoretická část se tedy zabývá 3D tiskem, obzvláště technologiemi pro 3D tisk keramických materiálů, dále vhodným materiálem pro zubní korunky a matrice scaffold.

2.1 3D tisk

Inkoustový tisk, který položil základ pro technologie 3D tisku, byl vynalezen už v roce 1976. 3D tisk, tak jak ho známe dnes, vznikl v roce 1984, kdy byla patentována první technologie, stereolitografie, pozdějším zakladatelem společnosti 3D Systems Charlesem W. Hullem. Poprvé tak byla vytisknuta digitální 3D data. Tato technologie je označována SLA a používá se dodnes. V roce 1992 začala firma 3D Systems vyrábět a prodávat první komerčně dostupnou 3D tiskárnu. [2]

Hlavní podstatou 3D tisku je především to, že máme digitální model vytvořený v CAD programu a jeho fyzický model se vytváří v 3D tiskárně postupně, opakovaným nanášením materiálu po jednotlivých vrstvách, které mají konstantní tloušťku, na rozdíl od konvenčních způsobů výroby jako je CNC soustružení nebo frézování, kde se materiál odebírá ve formě třísek. Z toho vyplývá jedna z velkých výhod 3D tisku a to je, že nevzniká prakticky žádný odpad.

Metody technologie 3D tisku se dělí do tří základních skupin, podle toho v jaké formě je výchozí stavební materiál. Ten je buď **v tekutém stavu**, **tuhém stavu**, nebo **ve formě prášku**. Každý stav má své výhody a nevýhody a výsledný model má dle toho různé vlastnosti a použití. [3]

Všechny komerční přístroje aditivních technologií používají princip vrstvení materiálu. Liší se ve způsobu, jakým jsou vrstvy tvořeny a jak jsou vrstvy vzájemně spojeny. Různé technologie pak generují různé přesnosti vyrobeného objektu, mechanické vlastnosti, cenu a jak rychle je výroba provedena. [4]

Zatím neexistuje technologie 3D tisku, která by zvládla veškeré použití, a proto je při výběru přesné technologie potřeba zvážit, co po tiskárně vlastně požadujeme. [4]

3D tisk je používán v konkrétních odvětvích velice specificky a je schopen zrychlit proces vývoje a výroby. Technologie je velmi mladá, začala se využívat mnohem více až v prvních letech 21. století, kdy vypršela platnost několika patentů, což umožnilo pokrok zejména v oblasti hardwaru a softwaru. S tím je spojeno, že další nová využití se objevují prakticky každý den.

2.1.1 3D tisk keramických materiálů

Ještě stále poměrně velmi neobvyklým materiálem pro 3D tisk je keramika. Příčinou je obtížnost zpracování keramických materiálů, hlavně kvůli jejich vysoké teplotě slinování.

V současnosti se zpracovávají materiály – oxid hlinitý, oxid křemičitý, různé směsi $Al_2O_3 + SiO_2$, hydroxyapatit a v omezeném množství oxid zirkoničitý, které vždy obsahují i pojiva, převážně polymery a pryskyřice, která pomáhají vytvořit model a ten se následně tepelně zpracovává v pecích. Nejdříve se tepelně odstraňují daná pojiva a dále se výrobek slinuje jako při konvenčních způsobech výroby.

Tímto se už u některých metod 3D tisku dosahují výrobky, které obsahují pouze čistý keramický materiál a mají mechanické, fyzikální a chemické vlastnosti jako při výrobě konvenčními technologiemi, ale za vyšší ekonomické náklady, proto je tento 3D tisk využíván u tvarově složitých prototypů.

Zatím se používají metody 3D tisku keramických materiálů především k výrobě dekorativních předmětů, kuchyňského nádobí, uměleckých předmětů, části odlévacích forem a jiných mechanicky nenáročných výrobků.

Celkově tato oblast 3D tisku zatím není tolik probádána a prozkoumána jako ostatní. Vše je zde teprve na začátku vývoje a uvedení do sériové výroby.

2.1.2 Metody 3D tisku keramických materiálů

Dle druhu materiálu modelu [5,6]:

a) na bázi tekutých materiálů:

- Lithography-based Ceramic Manufacturing (LCM)

b) na bázi práškových materiálů:

- Laser Sintering (SLS)
- Laser Stereolithography - Ceramic (SLA)

c) na bázi tuhých materiálů:

- Fused Deposition Modeling (FDM)
- CERamic REConstruction (CEREC)

2.1.2.1 Laser sintering

Technologii vyvinuli v polovině 80. let vědci na texaské univerzitě v Austinu. Výhodou tohoto postupu, kdy je vytvářený model neustále obklopen zbytkovým práškovým materiálem, je eliminace potřeby dočasných podpor. SLS technologie dokáže poskytnout výrobky srovnatelných kvalit, jako konvenční výrobní metody – na rozdíl od nich však může z kovu, keramiky nebo dalších materiálů vytvářet i velmi složité struktury. [7]

Princip:

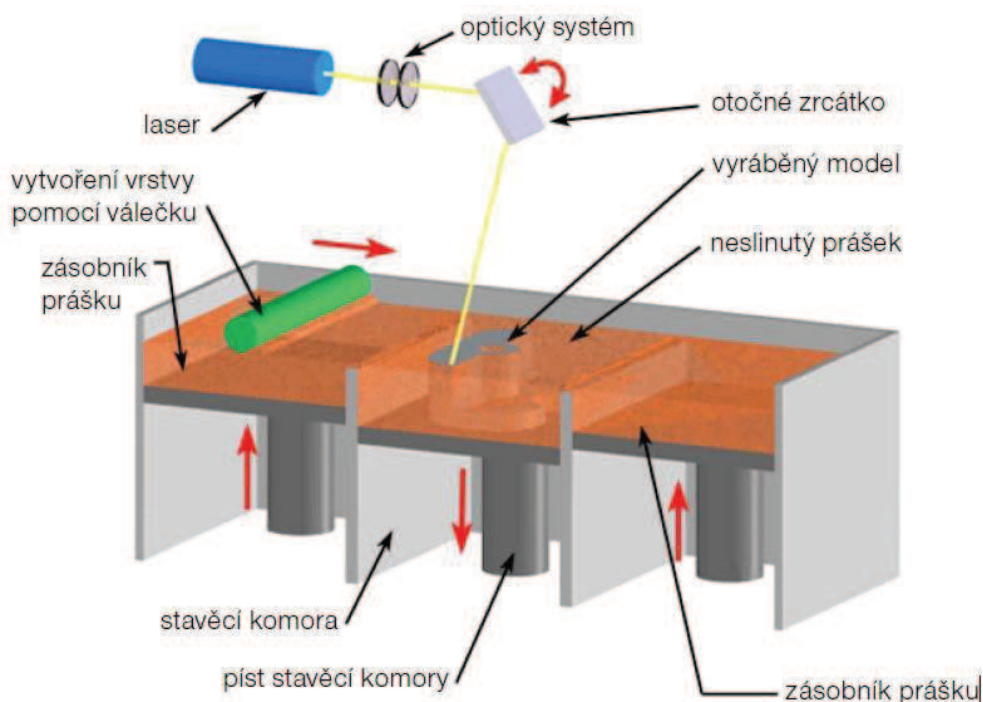
V tomto případě vycházíme z materiálu ve formě velmi jemného prášku (částice 20 až 100 μm), který je natavován a následně spékán CO_2 laserem. Okolní nenatavený prášek slouží jako podpora pro model a je odstraněn v závěru práce.

Kvůli zamezení oxidace je pracovní prostor vyplněn inertním plynem, obvykle dusíkem nebo argonem. Metoda využívá vertikálně posuvnou podkladovou desku, na kterou jsou postupně nanášeny jednotlivé vrstvy prášku.

Po nanesení první vrstvy na podkladovou desku, je prášek působením laseru nataven a dochází k jeho spékání. Řídicí systém upravuje intenzitu laserového paprsku tak, aby byl materiál spečen jen v požadovaném místě. Tímto je dokončena jedna vrstva.

Podkladová deska je posunuta o tloušťku jedné vrstvy směrem dolů a další vrstva prášku je nanášena speciálním válečkovým mechanismem a proces spékání se opakuje.

Dokončovací operace jsou nezbytnou součástí výrobního procesu. Nejprve je nutno odstranit podpůrné struktury z povrchu součásti a poté povrch dále tryskat, brousit nebo leštit. [8]



Obr. 2-1 Schéma metody Laser sintering [9]

2.1.2.2 Fused Deposition Modeling

Je to nepoužívanější a nejrozšířenější technologie 3D tisku, která stála u zrodu celého hnutí levných 3D tiskáren, jež využívají po expiraci původního patentu na FDM v roce 2009. FDM je technologií aditivní výroby, kterou na konci 80. let 20. století vyvinul a v roce 1989 patentoval S. Scott Crump, pozdější zakladatel společnosti Stratasys, jež má tento pojem zajištěn ochrannou známkou.

Obrovskou výhodou je variace různých materiálů, které tyto tiskárny umožňují používat a také stále aktivní vývoj nových materiálů. Proces tisku je bezpečný, a není problém tyto tiskárny provozovat doma nebo v běžné kanceláři. Materiál se dodává ve formě drátu namotaného na cívce. [10]

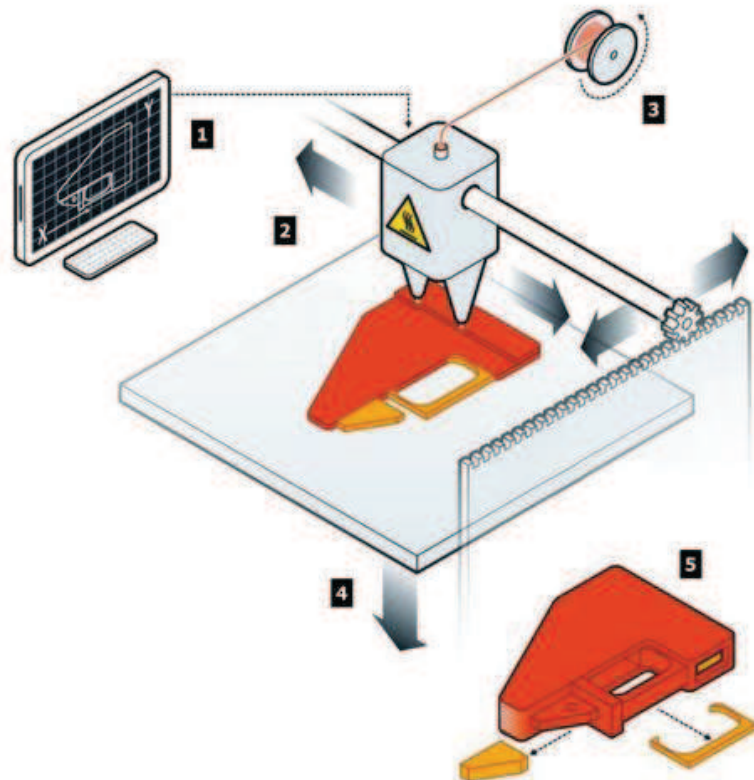
Princip:

Metoda spočívá v natavování materiálu navinutého ve formě drátu na cívce. Drát materiálu je kontinuálně dodáván do tiskové hlavy, kde se ohřeje na tavicí nebo tvárnou teplotu, aby byl v plastickém stavu.

Po ohřátí je materiál protlačen přes tenkou trysku tiskové hlavy, která ho pak na základě instrukcí počítače nanese ve směru souřadnic X a Y do vnitřní plochy 2D obrysu.

Materiál ihned po nanesení tuhne a připojí se k již vytvořené dřívější vrstvě. Cílem je kontinuálně vyplnit materiálem 2D obrys a vytvořit tak souvislou vrstvu.

Jakmile je vrstva dokončena, stůl sjede ve směru osy Z o jednu tloušťku vrstvy dolů a proces se opakuje. [11]



Legenda:

1. 3D data (formát .stl) jsou zpracována v příslušném softwaru pracovní stanice
2. tiskové trysky se pohybují nad modelovací deskou v osách x a y
3. termoplast navinutý na cívce je natavován v tiskové hlavě
4. modelovací platforma se pohybuje v ose Z
5. hotový model

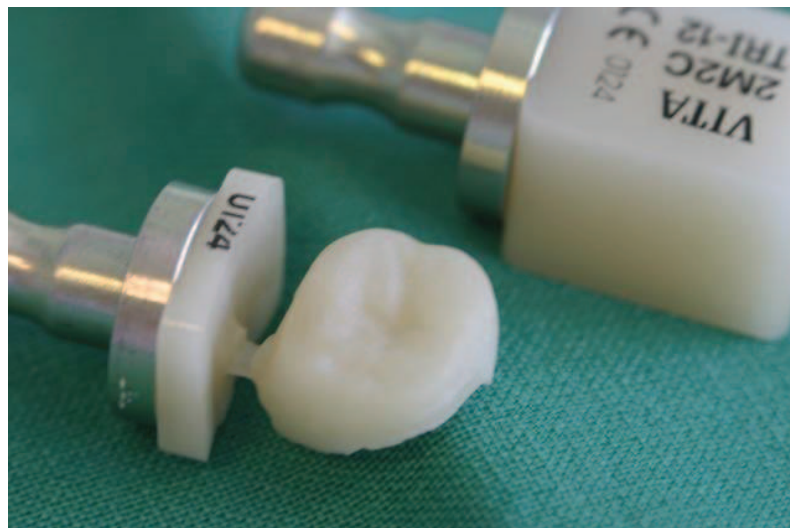
Obr. 2-2 Schéma 3D tisku technologií FDM [12]

2.1.2.3 Ceramic Reconstruction

Technologie CEREC je speciálně vyvinuta pro aplikaci v zubním lékařství. Skládá se ze skenovací jednotky vybavené 3D kamerou a speciálním softwarem pro navrhování zubních náhrad, ve kterém se na základě provedeného scanu připraví 3D model budoucí náhrady a obráběcího zařízení, které z keramického bloku tuto náhradu během několika minut vyfrézuje pomocí dvou diamantových fréz o průměru 1,6 mm a 1,2 mm s rychlostí 40 000 ot/min. [13]



Obr. 2-3 Keramický blok materiálu do frézy CEREC [14]



Obr. 2-4 Vyfrézovaná zubní korunka na přístroji CEREC [14]

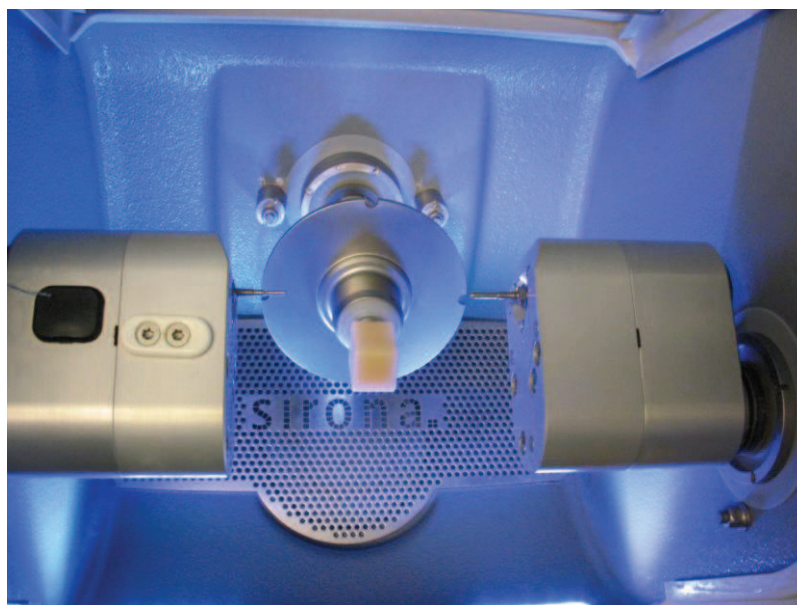
Princip:

Na základě skenování speciální 3D kamerou se vytvoří v počítači trojrozměrný model zubu. Tento digitální model se dále upravuje pomocí speciálního softwaru. V okamžiku, kdy je výsledek vyhovující, jsou data odeslána do frézy.

Ta z předem vybraného keramického bloku velmi přesně vyfrézuje požadovaný výrobek pomocí diamantových fréz. Po vyfrézování se povrch zaleští nebo opatří glazurou a je připraven pro fixaci v ústech. [15]



Obr. 2-5 Fréza CEREC [16]



Obr. 2-6 Detail pracovního prostoru frézy CEREC [17]

2.1.2.4 Laser stereolithography - ceramic

Tato metoda se řadí mezi nejstarší technologie výroby 3D tiskem. A v současné době laserová stereolitografie představuje nej přesnější tvorbu fyzického 3D modelu. Též umožňuje realizovat díly z nejjednodušších tvarů až po ty nejsložitější ve velmi krátkém čase. Společnost 3DCeram vyrábí díly z keramického materiálu. [18]

Princip:

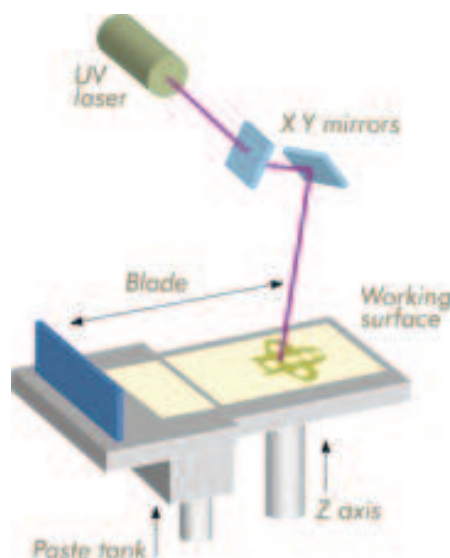
Materiál pro výrobu dílů je keramický prášek (oxid hlinitý, hydroxyapatit), který obsahuje i fotosenzitivní pryskyřici, která slouží jako pojivo.

Model při tomto postupu vzniká působením ultrafialového laserového paprsku na fotosenzitivní pryskyřici, která je působením laseru vytvrzována. Po vytvrzení se základna posune ve vertikálním směru o tloušťku vrstvy (mezi 0,05 až 0,15 mm), nanese se další tenká vrstva materiálu a laser v ní opět vytvrdí vzor dle řezu STL modelu.

Hotový díl se potom tepelně zpracovává, nejdříve, aby se odstranila pryskyřice z výrobku a následně se v peci díl slinuje.

Výsledné keramické díly mají 100% hustotu jako díly vyráběné konvenčními technologiemi a mají stejné vlastnosti jako díly vyráběné izostatickým lisováním za studena nebo injekčním vstřikováním.

Pro stavbu tvarově složitějších modelů je při této metodě 3D tisku nutno budovat dočasné podpory, které se po vyhotovení modelu manuálně odstraňují. [19]



Obr. 2-7 Schéma Laser stereolithography pro 3D tisk keramických materiálů [20]

2.1.2.5 Lithography-based Ceramic Manufacturing

Tato metoda je prakticky shodná s metodou SLA. Byla vyvinuta na technické univerzitě ve Vídni a dále ji optimalizovala pro komerční využití rakouská firma Lithoz a slibuje výrobu vysokopevnostních keramických dílů, z oxidu hlinitého či oxidu zirkoničitého, s vlastnostmi produktů vyráběných sériově konvenčními technologiemi (izostatické lisování a injekční vstřikování).

Je založena na selektivním vytvrzování fotosenzitivní suspenze pomocí procesu světelné expozice. Tato technika je schopna vyrábět přesné výrobky sestávající se ze 100% keramického materiálu o vysoké hustotě (více než 99,3 hmotnostních procent teoretické hustoty) bez prakticky jakýchkoli geometrických omezení.

Základ tvoří STL model, který musí být zvětšen o míru smrštění, které následuje po slinování materiálu. [21]

Princip:

Máme speciálně navrženou keramickou suspenzi, která se skládá z vysoce čistého prášku oxidu hlinitého či oxidu zirkoničitého, dále z fotoiniciátoru (což jsou monomery na bázi methakrylátu) a dalších přísad.

Tato suspenze je vytvrzována po vrstvách pomocí LED osvětlení a digitálního mikrozrcadlového zařízení (DMD) s rozlišením 1920 x 1080 pixelů.

Jednotlivé zrcadla systému DMD lze libovolně naklonit a tím působit na jednotlivé pixely (poloha zapnout nebo vypnout) v závislosti na tom jaký má být 2D obrys průřezu tisknutého modelu.

Další důležitou částí je jednoúčelová projekční jednotka, která má za úkol, aby intenzita světla byla rovnoměrná v celé tisknuté oblasti.

Výroba každé jednotlivé vrstvy začíná otáčením vany, čímž aplikujeme čerstvou suspenzi o definované tloušťce. Tloušťka tohoto filmu se nastavuje vzdáleností mezi listem stěrače a dnem vany a je typicky mezi 200 až 400 μm .

Poté je stavební základna přiblížena do vzdálenosti 25 μm nad dno vany. Tato vzdálenost byla dříve nastavena v parametrech zpracování a určuje tloušťku každé vrstvy v surovém stavu.

Když je stavební základna ve správné poloze, probíhá vytvrzení materiálu. 2D průřez aktuální vrstvy je promítán na transparentní dno vany.

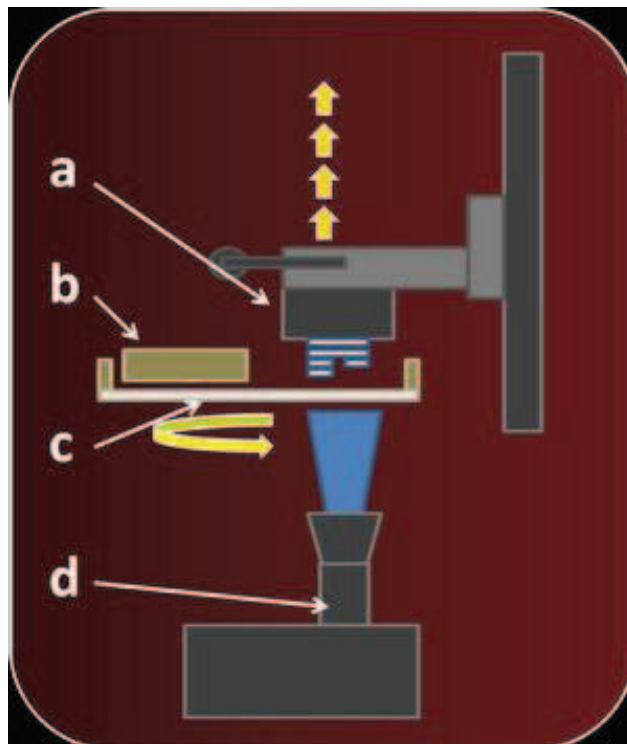
K fotopolymerizaci dochází, když světlo interaguje se suspenzí a to způsobí, že suspenze ztuhne v této oblasti.

Po tomto kroku, se vana nahne, aby se oddělila vytvrzená vrstva od spodní části vany a stavební základna se pohybuje směrem vzhůru ze suspenze. Poté se celá sekvence opět opakuje počínaje otáčením vany.

Odstraňování pojiva a slinování se provádějí postupně ve dvou samostatných pecích. Odstraňování pojiva dochází při teplotě 900 °C a slinování dílů vyrobených pomocí LCM technologie je provedeno jako u konvenčně vyrobených dílů. [22]

Legenda:

- a) stavební základna
- b) list stěrače
- c) vana
- d) světelná jednotka s LED osvětlením



Obr. 2-8 Schéma technologie Lithography-based Ceramic Manufacturing [22]

2.1.2.6 Porovnání metod 3D tisku keramických materiálů

Při porovnání jednotlivých metod 3D tisku, při kterých se v současnosti používá keramických materiálů, jsou pro nás nejdůležitějšími kritérii ekonomické hledisko 3D tiskárny a jejího provozu, schopnost dosáhnout mechanických, fyzikálních, chemických a optických vlastností jako při konvenčních způsobech výroby a v neposlední řadě přesnost tisku.

Metoda	Cena 3D tiskárny [Kč]	Provozní náklady	Tloušťka tisknuté vrstvy [mm]	Zpracovávaný materiál	Dosahované mech. a fyz. vlastnosti výrobků jako u konvenčních metod?	Výhody	Nevýhody
Laser sintering	8 000 000	Vysoké	0,10 ÷ 0,50	Al ₂ O ₃ + SiO ₂ , ZrSiO ₄ , Al ₅ TiO ₅	ANO – přímo po 3D tisku	Nenatavený prášek slouží jako podpora	Prostorově a energeticky náročné zařízení
FDM	20 000 ÷ 50 000	Nízké	0,05 ÷ 0,33	SiO ₂ , SiO ₂ + Al ₂ O ₃	ANO – až po slinování výrobků v peci	Jednoduchý tisk na obsluhu a údržbu	Delší výrobní časy rozměrných dílů
CEREC	2 000 000	Vysoké	Přesnost frézování: ± 0,02	SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Na ₂ O + K ₂ O, Y-TZP	ANO – přímo po 3D tisku	Rychlost výroby	Vzniká nám zde odpad, drahý polotovar (blok materiálu)
Laserová stereolitografie	1 500 000	Vysoké	0,01 ÷ 0,13	Al ₂ O ₃ + SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , hydroxyapatit	ANO – až po slinování výrobků v peci	Velmi přesné detaily, tenké stěny	Fotopolymer v materiálu vykazuje při zpracování (tisku) toxické vlastnosti
LCM	6 000 000	Vysoké	0,03 ÷ 0,10	Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , hydroxyapatit	ANO – až po slinování výrobků v peci	Přesnost výroby, hladký povrch	Nutné dokončovací práce, drahý speciální materiál, velmi dlouhé výrobní časy

Tab. 2-1 Porovnání metod 3D tisku keramických [2, 23, 24]

Všechny metody, kromě metody CEREC, potřebují k získání mechanických a fyzikálních vlastností jako u konvenčních technologií, následné slinování v peci.

Z tohoto srovnání **jsme zvolili** pro 3D tisk umělých keramických zubních korunek **metodu FDM**, jelikož nejvíce splňuje námi zvolené kritéria. Především ekonomické podmínky, jako je cena 3D tiskárny, která je o několik řádů nižší než u ostatních metod 3D tisku a nízké provozní náklady, jak na energie, náhradní díly, tak i na materiál. Tyto aspekty jsou velmi důležité z hlediska zavedení nové technologie do sériové výroby.

To vše navíc s dostatečnou přesností tisku. Velmi důležité také je, že nabízí velmi jednoduché ovládání a bezpečný provoz pro obsluhu. Její nevýhoda v podobě dlouhých výrobních časů rozměrných dílů je eliminována tím, že se zaměřujeme na výrobu rozměrově velmi malých dílů (např. zubní korunky).

2.2 Zubní korunky

Zubní lékařství má k dispozici kromě všeobecně známých konvenčních metod i moderní netradiční prostředky. Mezi ně patří obnova chrupu pomocí umělých zubních korunek.

Zubní korunky představují umělou náhradu korunkové části zubu, která je nasazena na obroušený pahýl zubu nebo na zubní implantát, který je upevněn – podobně jako skutečné zuby – přímo v čelisti. V podstatě se jedná o zubní náhradu. Zubními korunkami lze nahradit poškozené zuby, kterým zůstal nepoškozený, vitální či endodonticky ošetřený kořen.

Na rozdíl od fazet se nenahrazuje pouze přední plocha zubu, ale zub jako celek. Kromě estetického hlediska jsou často řešením prasklých či odlomených korunek zubů, používají se k rekonstrukci zubu při velkých ztrátách tvrdých zubních tkání, v okamžiku, kdy již nelze následkem úrazu, rozsáhlého zubního kazu či ošetření kořenového kanálku zhotovit klasickou výplň. Korunkami se v současné době ošetřují převážně neživé (nevitální) zuby, u kterých došlo k výrazné ztrátě zubních tkání.

Vhodným kandidátem pro umělé zubní korunky je téměř každý, kromě pacientů s některými chronickými či systémovými onemocněními (např. diabetes) a těžkých kuřáků. Kouření totiž zvyšuje teplotu v dutině ústní a může snížit pravděpodobnost úspěšnosti implantace. O vhodnosti implantace rozhoduje zubní lékař specialista na základě informací z rentgenového snímku (případně CT) a dalších skutečností. [25]

2.2.1 Protetické materiály – zubní korunky

Materiály používané v protetickém zubním lékařství mají za úkol doplnit chybějící tvrdé a měkké tkáně v orofaciální oblasti, a to za pomoci fixních a snímatelných zubních náhrad, částečných nebo celkových fixovaných na přirozených zubech nebo nesených dentálními implantáty. [25]

Protetické materiály se tak stávají součástí organismu a významně se účastní na obnově nebo zlepšení funkce především v oblasti příjmu a iniciálního zpracování potravy, řeči (artikulace a fonace) a estetiky. [25]

Materiály, které zubní lékařství používá k rekonstrukci jednotlivých zubů i chrupu jako celku, musejí proto splňovat přísná kritéria. Musejí vyhovovat svojí mechanickou odolností, trvanlivostí, kosmetickým účinkem a v neposlední řadě biologickou snášenlivostí (biokompatibilitou) s lidským organizmem. Dalšími požadavky na tyto materiály jsou jejich snadná zpracovatelnost a příznivá cena. [25]

Trendy moderního zubního lékařství upřednostňují takové materiály, které dokonale imitují stavbu přirozeného zubu a umožňují svými barevnými odstíny a dalšími estetickými charakteristikami napodobit dokonale sousední zuby. Estetika a biokompatibilita se tak nacházejí v čele zájmu vývoje a výroby nových protetických materiálů. [25]

Tyto podmínky v současnosti nejlépe splňuje dentální keramika (zejména keramika na bázi oxidu zirkoničitého Y-TZP a sklokeramika lithium disilikátu).

2.2.2 Požadované vlastnosti na zubní korunky dle normy ISO 6872/2008, Stomatologie – keramické materiály

Mechanické vlastnosti-

Dle normy ISO 6872/2008 jsou vyžadovány pouze pevnostní vlastnosti a to, aby minimální střední pevnost v tříbodovém ohybu byla větší než 300 MPa. Testovaný vzorek je nosník s rozměry: šířka $w = 4,0 \pm 0,2$ mm a tloušťka $b = 1,2 \div 3,0 \pm 0,2$ mm. Proto jeden z tisknutých objektů bude nosník s rozměry 20 x 4 x 2,5 mm.



Fyzikální vlastnosti-

Dle normy ISO 6872/2008 je požadováno, že se koeficient tepelné roztažnosti v keramice nesmí odchylovat o více než $0,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ od hodnoty uvedené výrobcem. Teplota přechodu skla keramiky se nesmí odchylovat o více než o 20 °C od hodnoty, jež je uvedena výrobcem.

Chemické vlastnosti-

Dle normy ISO 6872/2008 je povolena maximální chemická rozpustnost 2 000 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$. Činidlo je 4% objemový roztok kyseliny octové.

Estetické vlastnosti-

Dle normy ISO nejsou definovány, avšak je požadovaná co nejvyšší shoda s přirozenou zubovinou konkrétního pacienta. Anorganické pigmenty, používané pro zabarvení pálené dentální keramiky a jakákoliv jiná organická barviva, musí být rovnoměrně rozptýleny po celém keramickém materiálu a v práškových keramických výrobcích nesmí dojít k žádné segregaci pigmentů. Kontrola je povolena a pouze vizuální prohlídkou.

Biologické vlastnosti-

Dle normy ISO 6872/2008 je vyžadována nízká úroveň zbytkové radioaktivity. Menší než 1,0 Bq/g v případě zirkoničité keramiky.

Tvarové vlastnosti-

Dle normy není stanoveno. Požadována je však geometrická shoda s vitálními zuby jak vnější (zejména okluzní plochy), tak vnitřní (s pilířem) a tzv. schůdkem krčkového uzávěru.



2.3 Keramika

Keramika je anorganická nekovová látka s heterogenní polykrystalickou strukturou. Výpalem vznikne pórovitá nebo slinutá hmota, která je tvořena krystaly, skelnou fází a póry. [26]

Výroba keramiky patří k nejstarším oborům lidské činnosti. Keramická výroba je obor, který zaznamenává stále poměrně rychlý rozvoj. Jedním z důvodů je poměrně dobrá dostupnost vhodných surovin.

Současné využívání přírodních surovinových zdrojů však vyžaduje komplexní vytěžování ložisek s navazující úpravou suroviny s ohledem na její předpokládané využití v keramické výrobě. Moderní keramické technologie vyžadují především konstantní vlastnosti dodávaných surovin. Kromě konstantnosti chemického a mineralogického složení se dnes kladou požadavky také na jejich granulometrické složení.

Vedle přírodních surovin se využívají v keramických výrobcích ve stále větším rozsahu suroviny produkované často v masovém měřítku v chemickém průmyslu. Je možné je označit jako suroviny syntetické (např. Al_2O_3 nebo ZrO_2 apod.) [27]

2.3.1 Dentální keramika

Dentální keramika tvoří další skupinu hlavních materiálů, ze kterých můžeme zhotovovat především fixní práce – korunkové a můstkové náhrady, suprakonstrukce na dentální implantáty a umělé zuby do protéz. Z vysokopevnostní keramiky na bázi tetragonálního oxidu zirkoničitého se továrně zhotovují i samotné implantáty.

Keramika byla v moderním zubním lékařství představena ve druhé polovině 19. století. Materiál byl podobný kuchyňskému porcelánu – skládal se především ze živce, křemene a kaolínu. Dal se dobře dobarvit, byl však velice křehký, a proto použitelný pouze inleje a žaketové korunky na frontální zuby. Pro zvýšení mechanické odolnosti se obsah kaolínu postupně zmenšoval a pro vyztužení se naopak přidával oxid hlinitý.

Pro užití keramiky ve stomatologii znamenala velký pokrok šedesátá léta 20. století, kdy byl patentován nový způsob zpracování – napalování živcové keramiky na kov. Od začátku osmdesátých let se tato metoda hromadně rozšířila po celém světě a dodnes představuje „zlatý standard“ ve fixní protetice. Z kovokeramiky můžeme zhotovit všechny typy korunkových a můstkových zubních náhrad včetně rozsáhlých konstrukcí na celý zubní oblouk. Životnost kovokeramických náhrad při dobré péči pacienta je 15 let i více. [25]

Výborné biologické vlastnosti a dlouhodobá trvanlivost estetických kvalit keramiky vedly k dalšímu rozvoji tohoto dentálního materiálu. Postupně byly představeny nové druhy: sklokeramika zpracovávaná odléváním, infiltrací vyráběné korunky na bázi aluminy (Al_2O_3) a spinelu (MgAl_2O_4). Posledním trendem zpracování keramiky je metoda CAD/CAM, která je zvláště vhodná pro celokeramické práce.

Keramika je ve fixní protetice ceněna především pro svoji vynikající estetiku (barevnost, průsvitnost), trvanlivost vlastností a biokompatibilitu. Všeobecně se jedná o materiál tvrdý a křehký, proto výrobci hledají nové keramické systémy, které by více odpovídali svojí tvrdostí (nebezpečí abraze) a pevností přirozeným zubním tkáním. Výzvou zůstává otázka stárnutí materiálu (snižování pevnosti v závislosti na počtu cyklů zátěže) a vzniku a propagace mikroprasklin.

Dentální keramika je z hlediska chemického složení různorodá skupina materiálů, a proto se jednotlivé typy značně liší svými vlastnostmi, zpracováním a užitím. Vzhledem k narůstajícímu počtu pacientů přecitlivělých na kov a zvyšujícím se požadavkům na výsledné estetické kvality protetického ošetření dochází k ústupu kovokeramiky ve prospěch celokeramiky. Vybrané vlastnosti dentální keramiky jsou shrnuty v tabulce 1. Z tohoto porovnání vyplývá, že pro aplikaci pro umělé celokeramické zubní korunky, jsou nejvhodnějšími materiály keramika oxidu zirkoničitého a sklokeramika na bázi lithium disilikátu. [25]

Tab. 2-2 Vybrané vlastnosti dentální keramiky (orientační hodnoty) [25]

Vlastnost	Živcová keramika	Sklokeramika	Oxidová keramika
Pevnost v ohybu [MPa]	70 – 90	350 – 450	1200 (ZrO_2) 500 (Al_2O_3)
Modul pružnosti [GPa]	69	110	205 (ZrO_2) 350 (Al_2O_3)
Hustota [g/cm^3]	2,45	2,50	6,00 (ZrO_2) 3,90 (Al_2O_3)
Tvrdost dle Vickerse [kg/mm^2]	450 – 700	660 – 770	1250 (ZrO_2) 1840 (Al_2O_3)
Koeficient tepelné roztažnosti [$1/^\circ\text{C}$]	$12 - 14 \times 10^6$	$14 - 18 \times 10^6$	10×10^6

Tab. 2-3 Přehled základních keramických systémů a jejich užití v protetice [25]

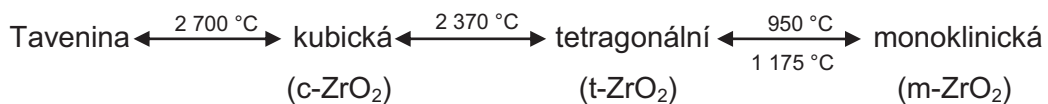
Materiál (krystalická fáze)	Indikace	Zpracování	Výhody	Nevýhody
Živcová keramika (leucit)	<ul style="list-style-type: none"> fazetování kovových a keramických konstrukcí zuby do protéz 	Sintrování	<ul style="list-style-type: none"> vynikající estetika transparence individuální zpracování dobarvení ve vrstvách dlouhodobá klinická zkušenost 	<ul style="list-style-type: none"> nedostatečná pevnost křehký materiál časová náročnost vypalování po vrstvách plnohodnotné opravy nemožné
Sklokeramika (lithium disilikát, spinel, alumina)	<ul style="list-style-type: none"> inleje, onleje estetické fazety samostatné korunky tříčlenné můstky 	Odlévání, frézování CAD/CAM	<ul style="list-style-type: none"> výborná estetika transparence možnost dobarvení na povrchu lze leptat kyselinou fluorovodíkovou snadné zpracování 	<ul style="list-style-type: none"> omezená pevnost nevhodné pro oblasti s vyšší mechanickou zátěží plnohodnotné opravy nemožné
Oxidová keramika (na bázi oxidu zirkoničitého, oxid hlinitý)	<ul style="list-style-type: none"> konstrukce korunkových a můstkových náhrad rozsáhlé fixní práce šroubované náhrady na implantátech 	Frézování CAD/CAM	<ul style="list-style-type: none"> vysoká pevnost možnost tenkostěnných konstrukcí široké indikace 	<ul style="list-style-type: none"> snížená estetika opacita obtížné opracování nákladné vybavení plnohodnotné opravy nemožné

Dentální keramika se uplatňuje v těchto indikacích [25]:

- celokeramické korunkové a můstkové náhrady
- fazetování keramických a kovových konstrukcí
- keramické zuby do protéz
- keramické implantáty a suprastruktury

2.3.2 Keramika oxidu zirkoničitého

Použití oxidu zirkoničitého (ZrO_2) v keramických materiálech je silně ovlivněno polymorfismem tohoto oxidu. Ten je zřejmý z následujícího schématu, kde jsou uvedeny tři krystalické modifikace ZrO_2 a teploty jejich přeměny:



Kubická modifikace $c-ZrO_2$ má fluoritovou strukturu a ostatní modifikace ZrO_2 deformovanou fluoritovou strukturu. Největší praktický význam má přeměna tetragonální modifikace ZrO_2 na monoklinickou.

Při pokojové teplotě je stabilní monoklinická modifikace. Tato modifikace se při $1\,170\text{ }^\circ\text{C}$ mění na tetragonální, což je spojeno se změnou hustoty. Tato přeměna je nazývána také přeměnou martenzitickou, protože se velmi podobá přeměně martenzitu v ocelích.

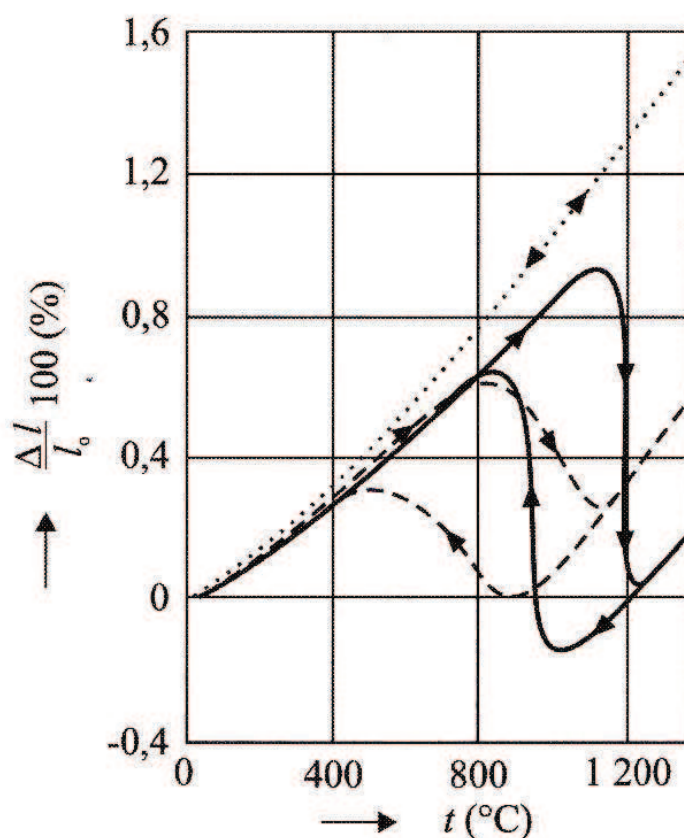
Je to přeměna atermální (není vázána na jednu teplotu), bezdifúzní (změny probíhající v zrnech se nevyrovnají s difúzí) a je spojena se značnou změnou objemu a tvaru zrn ZrO_2 .

Změna objemu zrn činí 3 až 5 %, teoreticky až 8 %. Tak velká změna objemu zrn v keramickém materiálu vede ke vzniku trhlin. Čistý oxid zirkoničitý tedy není možné použít pro přípravu zirkoničité keramiky. Jednotlivé modifikace ZrO_2 se liší výrazně svou hustotou, viz tabulka 5.1. [28]

Tab. 2-4 Vlastnosti modifikací oxidu zirkoničitého [28]

Oxid zirkoničitý	Modifikace	Hustota \underline{d} [g*cm ⁻³]
c-ZrO ₂	Kubická	6,27
t-ZrO ₂	Tetragonální	6,10
m-ZrO ₂	Monoklinická	5,68

Průběh martenzitické přeměny ZrO₂ je názorně vidět na průběhu délkových změn, viz obr. 2-9. Je také vidět, že přeměna má hysterézní charakter. Skutečná teplota přeměny a šířka hysterese závisí na historii materiálu. [28]



Obr. 2-9 Křivky délkových změn zirkoničité keramiky různého složení v závislosti na teplotě při ohřevu i ochlazení [28]

Tetragonální modifikace $t\text{-ZrO}_2$ se nedá podchladiť, protože její přeměna na monoklinickou $t\text{-ZrO}_2 \longleftrightarrow m\text{-ZrO}_2$ je enantiotropní, vratná. Podchlazení je možné pouze u mikrokrystického ZrO_2 připraveného hydrolyzou a následnou kalcinací zirkoničitých solí. Rychlost martenzitické přeměny je řízena rychlostí nukleace nové fáze. Ve směru $m\text{-ZrO}_2 \longrightarrow t\text{-ZrO}_2$, tedy při ohřevu začíná probíhat velmi malou rychlostí (po dobu až několika dní) při teplotě 1 175 °C. Naopak při ochlazování, tedy v opačném směru, začíná přeměna $t\text{-ZrO}_2 \longrightarrow m\text{-ZrO}_2$ probíhat až při teplotě $M_s = 850$ °C a proběhne během několika minut.

Při přípravě zirkoničité keramiky je proto třeba zrušit nepříznivý účinek martenzitické přeměny. To je možné docílit stabilizací vysokoteplotní modifikace ZrO_2 . Stabilizující účinky na tetragonální modifikaci $t\text{-ZrO}_2$ vykazaly anionty OH^- a SO_4^{2-} . Praktický význam však má stabilizace kubické modifikace $c\text{-ZrO}_2$ přísady oxidů yttritího Y_2O_3 , vápenatého CaO a hořečnatého MgO v množství 5 až 15 hmotnostních %. Vzniklý tuhý roztok, např. $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, má podle množství příměsi buď fluoritovou strukturu v kubické, nebo pseudofluoritovou strukturu v tetragonální modifikaci. Obdobného výsledku se dosáhne při použití dalších uvedených oxidů. Podobnou stabilizační funkci prokázaly i další oxidy vzácných zemin.

Úplnou stabilizaci ZrO_2 se docílí zamezením průběhu martenzitické přeměny, změní se však některé vlastnosti zirkoničité keramiky, např. se zvýší koeficient délkové teplotní roztažnosti, viz obr. 2-9. Keramické směsi plně stabilizovaného oxidu zirkoničitého, např. s přísadou CaO , obtížně slinují. Proto se přidává ke směsi silikátová fáze, např. plavený kaolin. Při přísadě 2 hmotnostních % ke směsi ZrO_2 s CaO vznikne při výpalu jako sekundární spojovací fáze mezi zrny stabilizovaného ZrO_2 krystalický galenit. Při teplotách 1 300 - 1 400 °C se roztaví a vytvoří spojovací skelnou fázi mezi zrny ZrO_2 . [28]

2.3.2.1 Transformačně zpevněná keramika oxidu zirkoničitého

V roce 1975 (R.C. Garvie a spol.) se podařilo využít dosud nezvladatelné martenzitické přeměny ZrO_2 k přípravě nového druhu technické keramiky, tzv. transformačně zpevněné keramiky. Transformačně zpevněná keramika využívá martenzitické přeměny ZrO_2 tím způsobem, že se podařilo snížit teplotu M_s (Martenzit start) až na pokojovou teplotu, což lze provést třemi způsoby, popřípadně jejich kombinacemi [28]:

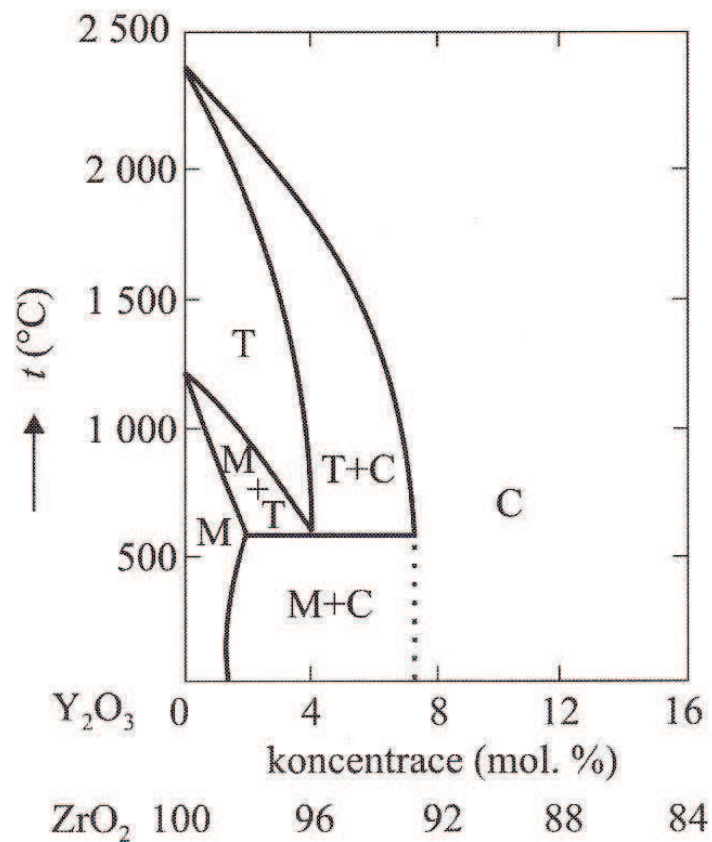
1. Použitím stabilizujících přísad (výše uvedené oxidy Y_2O_3 , CaO , MgO a další).
2. Použitím matrice s vysokým modulem pružnosti (nejčastěji Al_2O_3).
3. Použitím zrn ZrO_2 s velikostí menší než je kritická velikost ZrO_2 při nízkých teplotách.

Druhy jednotlivých typů transformačně zpevněné keramiky jsou uvedeny v tabulce 5.10-IV. Stupeň stabilizace t- ZrO_2 je řízen množstvím přídavku stabilizujícího oxidu, velikostí zrn, jejich tvaru a uložení v matrici, na elastických vlastnostech a teplotní roztažnosti dispergované fáze a matrice. Situaci může ovlivnit i případný přídavek dalších složek. Záleží tedy velmi mnoho na způsobu přípravy výchozích, tzv. kompozitních prášků. [28]

Tab. 2-5 Označení druhů transformačně zpevněné keramiky [28]

Označení keramiky	Zkratka	Anglický název
Plně stabilizovaný ZrO_2	FSZ	Fully stabilized Zirconia
Částečně stabilizovaný ZrO_2	PSZ	Partially Stabilized Zirconia
ZrO_2 částečně stabilizovaný Y_2O_3	Y PSZ	Yttrium PSZ
ZrO_2 částečně stabilizovaný CaO	Ca PSZ	Calcium PSZ
ZrO_2 částečně stabilizovaný CeO_2	Ce PSZ	Cerium PSZ
Tetragonální polykrystalický ZrO_2	TZP	Tetragonal Zirconium Polycrystals
Transformačně zpevněná zirkoničitá keramika	ZTC	Zirconia Toughened Ceramics
Korundová keramika transformačně zpevněná oxidem zirkoničitým	ZTA	Zirconia Toughened Alumina
Mullitová keramika transformačně zpevněná oxidem zirkoničitým	ZTM	Zirconia Toughened Mullite
Zirkoničitá keramika zpevněná oxidem hlinitým	ATZ	Alumina Toughened Zirconia

Chování směsí v soustavě $ZrO_2 - Y_2O_3$ je zřejmé z rovnovážného fázového diagramu na obrázku 2-10. [28]



Obr. 2-10 Část rovnovážného fázového diagramu soustavy $ZrO_2 - Y_2O_3$ v oblasti nízkých koncentrací Y_2O_3 . T= ZrO_2 tetragonální, M= ZrO_2 monoklinický, C= ZrO_2 kubický [28]

Podstatou zpevnění je, že minimálně poloviční množství homogenně rozptýlených zrn ZrO_2 v materiálu je stabilizováno přidavkem vhodné látky ve vysokoteplotní modifikaci. Ostatní nestabilizovaná zrna ZrO_2 , pokud mají vhodnou velikost, jsou tak nucena setrvat i po ochlazení pod teplotou M_s také vysokoteplotní tetragonální modifikaci t- ZrO_2 .

Důležité je, aby tato tetragonální zrna byla metastabilní a při přiložení vnějšího tahového napětí se přetransformovala do monoklinické modifikace. Pokud jsou tato zrna již stabilní, nemohou být využita k transformačnímu zpevnění v používaném teplotním intervalu. To potom vyvolá v jejich okolí určité napětí.

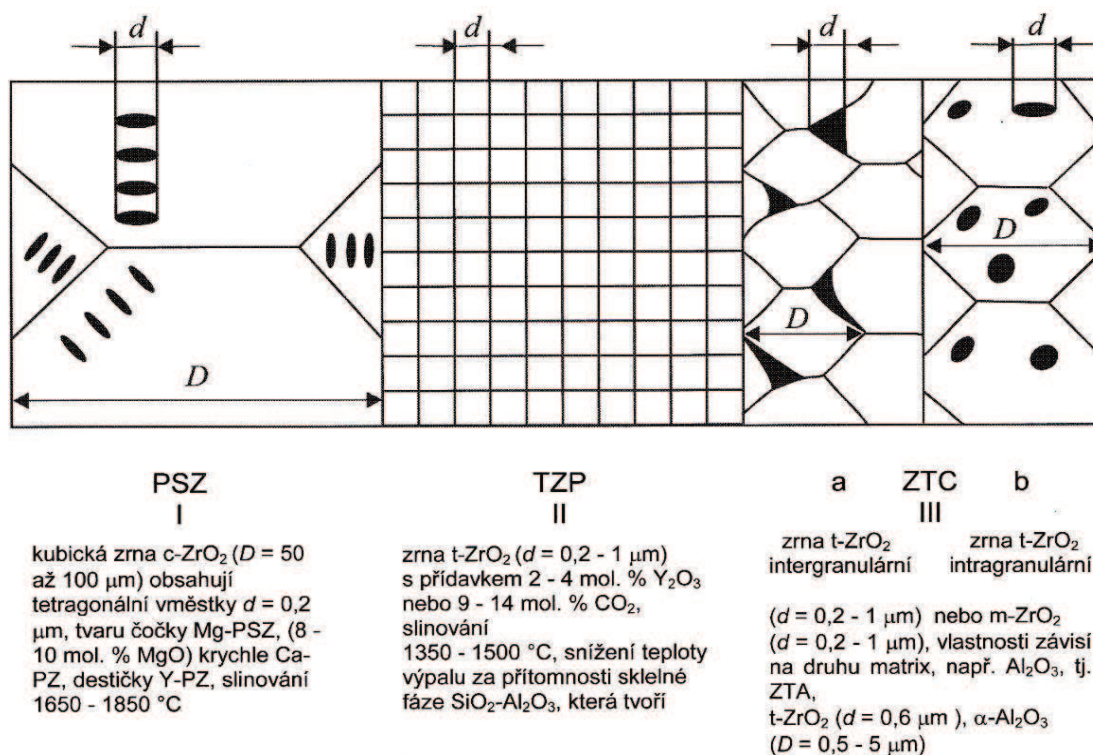
V případě, kdy se přece jenom přemění na monoklinickou modifikaci m- ZrO_2 , vyvolá zvětšení jejich objemu a změna tvaru v jejich okolí vznik sítě mikrotrhlin. Toto

jsou v podstatě dva mechanismy, které mohou příznivě ovlivnit mechanickou pevnost tohoto druhu keramiky a zejména její lomovou houževnatost.

Aby došlo k zpevnění základního keramického materiálu – matrix, je třeba docílit vedle dostatečně slinuté jemnozrné mikrostruktury také homogenního rozptýlení částečně stabilizovaných zrn ZrO_2 .

Kromě čistě zirkoničité keramiky typu PSZ a TZP byla vyvinuta již celá řada dalších druhů transformačně zpevněné keramiky, kde matrix tvoří jiné složky než oxid zirkoničitý. Běžným typem je keramika ZTA, kde matrix je tvořena mikrozrným slinutým oxidem hlinitým.

Mikrostruktura různých druhů transformačně zpevněné keramiky je schématicky znázorněno na obrázku 2-11. Příklady vlastností několika druhů transformačně zpevněné keramiky jsou uvedeny v tabulce 2-6. [28]



Obr. 2-11 Schématické znázornění mikrostruktury základních druhů transformačně zpevněné ZrO_2 keramiky [28]

Při teplotách nad 700 °C ztrácí transformačně zpevněná keramika své mimořádné vlastnosti a cca při 1 000 °C dosahuje pevnosti matrix. Zlepšené vysokoteplotní chování vykazuje korundová keramika zpevněná oxidem zirkoničitým, částečně stabilizovaná oxidem cerčtým Ce-ZTA.

U materiálů stabilizovaných yttriem Y-TZP však také probíhá zvláštní samovolná transformace v teplotním intervalu 70 až 400 °C ve vlhkém prostředí. Tento proces se nazývá nízkoteplotní degradace LTD (Low Temperature Degradation) ZrO₂ keramiky. Probíhá od povrchu dovnitř tělesa a vede ve svém důsledku k výraznému poklesu hodnot jejich mechanických vlastností. Protože se tyto materiály používají jako konstrukční materiály i ve vlhkém prostředí a především jako biomateriály pro kloubní a dentální implantáty, je tato skutečnost v centru pozornosti. [28]

Tab. 2-6 Příklady vlastností transformačně zpevněné keramiky [28]

Vlastnost	Y-TZP	Ce - ATZ	ATZ
Složení	ZrO ₂ (+Y ₂ O ₃)	CeO ₂ , ZrO ₂ , Al ₂ O ₃	ZrO ₂ , Al ₂ O ₃ , Y ₂ O ₃
Hustota d [g*cm ⁻³]	6,02	5,58	5,50
Tvrdost Rockwell 45 N	81	81	1 400**
Pevnost v ohybu R _f [MPa]	900/1 300*	910	2 000 – 2 400
Lomová houževnatost [MPam ^{0,5}]	13	7,5	10
Střední koeficient délkové teplotní roztažnosti α _{20-1000°C} *10 ⁻⁶ [K ⁻¹]	10,3	10,4	9
Odolnost proti teplotním šokům Δt [°C]	350	-	-
Tepelná vodivost λ _{20 °C} [W*m ⁻¹ *K ⁻¹]	2,2	5,2	6
Max. teplota použití t _{max} [°C]	1 500	1 500	1 000

2.3.3 Sklokeramika

Sklokeramika je neporézní polykrystalický materiál se zbytkovou skelnou fází. První fází výroby je utavení skla (s přídavkem nukleátorů – látek urychlující nukleaci) a vytvarování výrobku sklářskými technikami. Druhou fází je řízená krystalizace v celém objemu výrobku (podporovaná přítomnými nukleátory). Výsledkem je produkt stejnoměrné a jemnozrné (0,1 – 1 μm) mikrostruktury, který obsahuje malé množství nezkrystalované skelné fáze.

Při přípravě sklokeramiky by v zásadě bylo možné postupovat obráceným způsobem, tzn. z keramické směsi vytvarovat výrobek a ten slinovat. Jelikož slinutá keramika obsahuje též určitý podíl skelné fáze. Při tomto obráceném způsobu však není možné dosáhnout tak jemnozrné a stejnoměrné mikrostruktury.

Nejdůležitějšími vlastnostmi sklokeramiky jsou vysoká pevnost a velmi malá (až nulová nebo i záporná) tepelná roztažnost. To ji předurčuje k řadě aplikací – varné nádoby a desky elektrosporáků, obkladové desky ve stavebnictví a jaderné energetice, otěruvzdorné povlaky, ale i dielektrické prvky atd. Ve srovnání se sklem je sklokeramika daleko mechanicky pevnější.

Chemické složení sklokeramických soustav zahrnuje vždy SiO_2 , často Al_2O_3 a pak některý jednomocný, dvojmocný, případně další trojmocný oxid (Li_2O , K_2O , MgO , CaO , ZnO , B_2O_3 , Fe_2O_3 aj.). Aplikačně nejdůležitější je asi soustava $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{O}$, s přídavkem nukleátorů TiO_2 , ZrO_2 nebo P_2O_5 . Vznikajícími krystalickými fázemi jsou eukryptit (LiAlSiO_4) a spodumen ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$). Kromě toho se ve výrobku vytváří také tuhé roztoky hexagonálního β -křemene. [29]

2.3.3.1 Lithium disilikátová sklokeramika

Tvorba krystalů lithium disilikátu je dosažena přidáním oxidu lithia (Li_2O) do standardní živcové keramiky. Tento oxid také snižuje její teplotu tání. Vzniká krystalická fáze lithium disilikátu ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), která tvoří až 70 % objemu materiálu. Krystaly mají jehlicovitý tvar a jsou náhodně orientovány, díky čemuž dokáží odrážet trhliny a zpomalovat jejich propagaci. Výsledkem je zpevňující účinek. Hodnoty pevnosti v ohybu se pohybují okolo 350 ÷ 450 MPa a i lomová houževnatost bývá velmi vysoká oproti ostatním druhům sklokeramiky.

Tento materiál je velice průsvitný i s vysokým podílem krystalické fáze díky poměrně nízkému indexu lomu krystalů lithium disilikátu. Dobré mechanické a výborné

estetické vlastnosti umožňují použití tohoto materiálu pro výrobu celokeramických náhrad nebo pro výrobu faset. [30, 31]

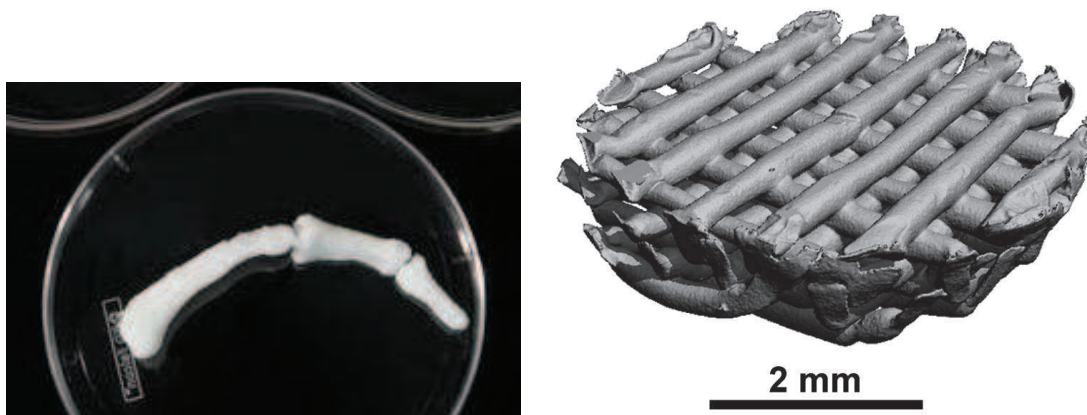
2.4 Scaffold

Scaffold je v zdravotním průmyslu nosná konstrukce pro pěstování buněk a tvorbu umělých tkání. Umělé tkáně jsou vytvořené synteticky za účelem nahradit poškozenou nebo nefunkční tkáň pacienta. Neznamená to však, že celá tato struktura je umělá, je pouze uměle vytvořená.

Jako stavební materiál totiž používáme buňky z léčeného pacienta, z dárce stejného druhu nebo dárce druhu odlišného. Buňky ale musíme extrahovat, vyrobit je neumíme. Co vyrobit umíme, je takzvané lešení – scaffold. Tato konstrukce slouží jako opora pro živé buňky, které se do ní implantují, vytvoří si extracelulární matrix a tím i sobě vlastní prostředí a dále už mohou fungovat bez scaffoldu, jako plnohodnotná tkáň.

Scaffold musí splňovat určité požadavky. Vysoká pórovitost a odpovídající velikosti pórů jsou nezbytné ke správnému usazení buněk ve struktuře a umožňují difúzi buněk a živin. Biologická degradovatelnost nebo biokompatibilita, je také velmi důležitým faktorem, protože scaffold musí být přijat okolní tkání bez nutnosti případného chirurgického odstranění, aby se nenarušila nově vzniklá tkáň. Musí být konstruovány tak, aby implantované buňky mohly jejich strukturu ovlivňovat a vytvářet si tak vlastní, přirozené mikroprostředí.

Keramické scaffoldy mají velkou výhodu v tom, že mohou ihned přenášet určité mechanické zatížení, než doroste nová kostní tkáň. [33]



Obr. 2-12 Ukázky keramických scaffoldů [33, 34]

2.5 Výběr materiálu keramického drátu

Výběr materiál, z kterého bude realizován tisk na dané 3D tiskárně, je podřízen dvěma hlavními kritérii. Za prvé, aplikaci vytisknutých výrobků a za druhé, formě polotovaru pro zvolenou metodu 3D tisku.

Z hlediska primárně určené aplikace, což je výroba celokeramických zubních korunek, se okruh materiálů zúžil pouze na dva, které se v současnosti k této aplikaci nejvíce používají. Jedná se o keramiku na bázi oxidu zirkoničitého, Y-TZP a o sklokeramiku lithium disilikátu. Při porovnání obou materiálů (dle Tab. 1 a Tab. 2 v kapitole 2.3.1), má keramika na bázi oxidu zirkoničitého výrazně lepší mechanické vlastnosti, možnost výroby tenkostěnných konstrukcí a především, na rozdíl od sklokeramiky, široké možnosti indikací ve zdravotnictví, tedy nejen v protetice, ale i ostatních oblastech (zubní implantáty, scaffold, kloubní pouzdra, atd.).

Pro vybranou metodu 3D tisku, kterou je Fused Deposition Modeling, je zapotřebí zpracovat materiál do vhodného polotovaru, jímž je u této technologie drát namotaný na cívce, tzv. filament. Zde se uplatňuje další výhoda materiálu Y-TZP oproti lithium disilikátu, jelikož na trhu existují řadu let dodavatelé, kteří se zabývají prodejem a vývojem materiálu, který obsahuje vysokým obsah keramické složky Y-TZP (okolo 90 %) a zároveň obsahuje procesní pojiva, která umožňují daný materiál při nízkých teplotách zpracovat do vhodných polotovarů.

Po stanovení všech výhod a nevýhod u jednotlivých kritérií, **je** z výše uvedených důvodů **vybrán materiál na bázi oxidu zirkoničitého, Y-TZP.**

3. Experimentální část

Cílem experimentální části je zhotovit keramický materiál, v podobě vhodného polotovaru, pro metodu 3D tisku FDM. Tak, aby mechanické a fyzikální vlastnosti vytisknutých objektů byly po slinování shodné nebo velmi podobné s mechanickými a fyzikálními vlastnostmi výrobků vyrobených konvenčními technologiemi, jako je izostatické lisování za studena a injekční vstřikování keramiky.

Pro 3D tisk metodou FDM je nutné mít materiál ve vhodném polotovaru, aby bylo možno s ním na dané tiskárně úspěšně tisknout. Polotovar je ve formě drátu namotaného na cívce, tzv. filament. V současnosti jsou takto zpracovávány pouze plastické materiály, viz obrázek 3-1. U keramických materiálů, které se používají při 3D tisku metodou FDM, což je SiO_2 a jeho směsi s Al_2O_3 , se využívá princip vtačování keramické směsi ve formě břechky přímo do trysky 3D tiskárny. Tento způsob má ale značné nevýhody, jelikož neumožňuje získat výborné mechanické a fyzikální vlastnosti, tisknout objekty s vysokou přesností a je nešetrný k součástkám 3D tiskárny, čímž snižuje jejich životnost.

Pro eliminaci těchto nevýhod je úkolem experimentální části připravit drát z keramického materiálu, který bude mít vysoký obsah keramické složky (okolo 90 %), což zatím nikdo v současné době na světě komerčně nenabízí a neprodává.

Materiál, který bude použit na výrobu keramického drátu, je Y-TZP, který byl v teoretické části určen jako nejvhodnější materiál.

Funkčnost a použitelnost připraveného materiálu bude otestována výrobou zvolených objektů (nosník, zubní korunka a matrice scaffold). Dané objekty budou testovány, zda jejich mechanické a fyzikální vlastnosti odpovídají vlastnostem, které by získaly, kdyby byly vyrobeny konvenčními technologiemi. Z tohoto důvodu bude výsledný materiál porovnáván z hlediska objemové hmotnosti po slinování s hodnotami, které má daný materiál dosahovat po výrobě konvenčními technologiemi.



Obr. 3-1 Polotovary z polymerních materiálů pro 3D tisk metodou FDM [35]

3.1 Použité stroje a zařízení

Rebelix 3D tiskárna:

3D tiskárna RebeliX je složena z hliníkových profilů, které zaručují pevnost celé konstrukce a její jednoduché sestavení. Držák špulky s tiskovým materiálem je připevněn přímo na rám tiskárny, čímž odpadá řešení odvíjecího systému pro cívku. Elektronika je zakrytována ve vytisknuté krabici. Tím je, kromě estetického hlediska, zabráněno i nechtěnému vytrhnutí některého kabelu z elektroniky např. při převážení tiskárny. Pro snadnější manipulaci a obsluhu tiskárny je zdroj také připevněn na rám tiskárny.

Tiskárna se dá libovolně upravit dle konkrétního uživatele, jak po hardwarové, tak po softwarové stránce. Což umožňuje mnohem lepší přizpůsobení tisku novému materiálu. [36]

Parametry [36]-

- pevná konstrukce z hliníkových eloxovaných profilů
- tisková plocha: 200 × 200 mm, na výšku 200 mm (J-head) nebo 190 mm (celokovová tryska)
- průměr trysky: 0.4 mm (vyměnitelná) pro 1.75 mm strunu – celokovová 3Dráty
- tisk z nejpoužívanějších materiálů, které se taví do 245 °C (J-Head tryska), případně větší teplotní rozsah u celokovové trysky
- vyhřívaná podložka – nutnost pro tisk keramických dílů
- elektronika: Arduino MEGA2560 + RAMPS 1.4 + 4x driver krokových motorů
- motory: Microcon SX17-1005 a SX17-0503
- lineární ložiska LM8UU
- řemeny a řemeničky: GT2
- zdroj: průmyslový 12 V/240 W
- nerezové tyče
- cena: 19 990,- Kč



Obr. 3-2 3D tiskárna Rebelix [37]

Vysokoteplotní pec Clasic 2017S: Viz příloha č. 1

Vytlačovací stroj: Viz příloha č. 1

Laboratorní váhy Vibra HJ series: Viz příloha č. 1



Obr. 3-3 Laboratorní váhy Vibra HJ series, vpravo s úpravou pro měření objemové hmotnosti imerzí metodou [38]

3.2 Výroba keramického drátu

Drát bude vytlačován na vytlačovacím stroji s horizontálním šnekem a bude přímo navíjen na cívku, která bude připevněna na hřídel převodovky, která je spojena s elektromotorem. Toto zařízení jsme sestavili speciálně pro tento účel. Budeme mít tři různé materiály, z kterých budeme daný keramický drát vyrábět a ty budeme porovnávat, jak z hlediska zpracování, především teploty vytlačování a snadnosti namotávání, tak z hlediska objemové hmotnosti po slinutí.

3.2.1 Materiály pro výrobu keramického drátu

Pro výrobu keramického drátu z Y-TZP keramiky jsme zvolili tři různé druhy materiálů od tří různých dodavatelů. Materiál je vždy ve formě granulí, viz obrázek 3-4. Obsahuje vždy okolo 90 % keramické složky plus přidaná procesní pojiva, tzv. plastifikátory, kterou jsou většinou na bázi polymerů, viz tabulka 3-1. Dodavatelé jsou firmy Daichii Kigenso Kagaku Kogyo CO., LTD. (Příloha č. 2), Tosoh Corporation (Příloha č. 3) a Inmatec Technologies GmbH (Příloha č. 4).

Tab. 3-1 Vybrané hodnoty z materiálových listů daných testovaných materiálů

	Materiál 1 – Daichii	Materiál 2 – Tosoh	Materiál 3 - Inmatec
Obsah pojiv [%]	12	8	8
Objemová hmotnost po slinování [g/cm ³]	6,01	6,04	6,05
Koeficient smrštění [-]	1,28	1,28	1,28



Obr. 3-4 Materiál je od dodavatelů ve formě granulí

3.2.2. Proces výroby keramického drátu

Pro výrobu keramického drátu je použita metoda vytlačování. Vytlačování je způsob vytváření protlačováním těstovité hmoty ústím trysky. Vytvářecí tlaky nebývají velké, maximálně 3 MPa, lisovaná hmota musí mít proto poměrně nízkou mez toku. U námi použitých neplastických keramických hmot se dosahuje dostatečné tvárnosti organickými plastifikátory. [41]

Při našem procesu výroby je použit vytlačovací stroj s horizontálním šnekem a úpravou elektronické řídicí jednotky, která umožňuje plynule měnit otáčky šneku a regulovat teplotu v komoře šneku až do 250 °C.

Popis samotného procesu vytlačování:

Nejdříve zahřejeme pracovní komoru šneku vytlačovacího stroje na teplotu zpracování, při které se daný materiál stane tvárný. V závislosti na tom, který materiál se právě extrudoval, se pohybovala teplota v rozmezí 130 ÷ 170 °C, viz tabulka 3-2.

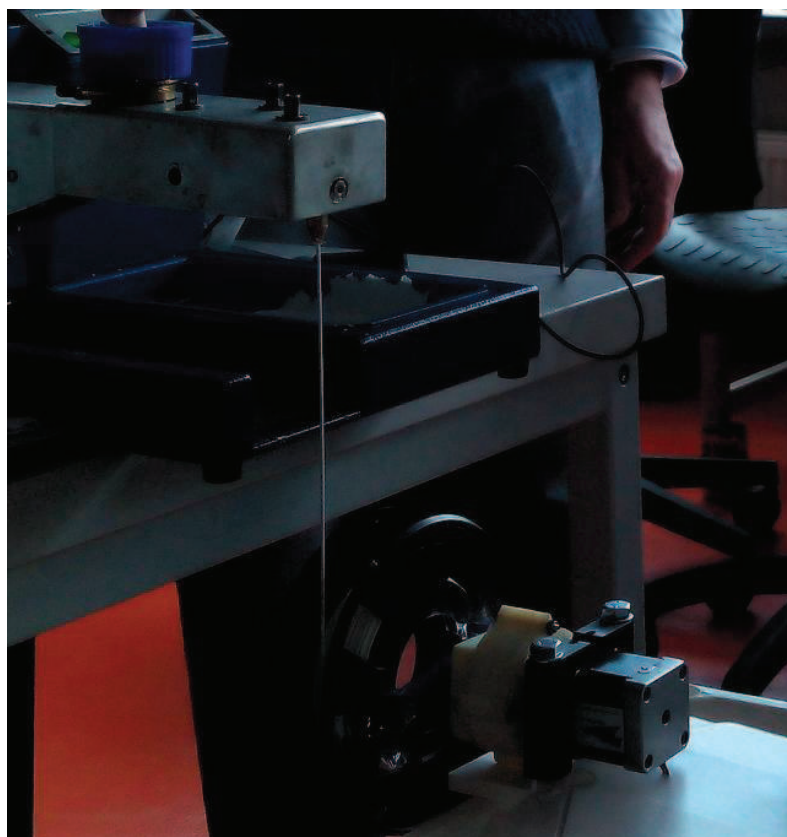
Materiál, ve formě granulí, je násypkou dopraven do pracovní komory vytlačovacího stroje, kde je zahříván a pomocí šnekového ústrojí je materiál kontinuálně vytlačován přes trysku, která je kalibrována na rozměr 1,75 mm. Tento rozměr je standardní pro všechny 3D tiskárny, které využívají metodu Fused Deposition Modeling.

Vytlačovaný materiál, ve formě nekonečného drátu, je ihned namotáván na cívku, jejíž obvodová rychlost na navíjeném průměru je shodná, s rychlostí jakou je materiál vytlačován z trysky. Zároveň musí být v dostatečně blízkosti od ústí trysky, aby materiál nezchladl a tím neztratil svoji tvárnost.

Jakmile je namotáno dostatečné množství drátu na cívce nebo je její kapacita plná, vytlačování se ukončuje a materiál je ihned ve vhodném polotovaru pro použití do 3D tiskárny.

Tab. 3-2 Tepelné vlastnosti testovaných materiálů a posouzení jejich zpracovatelnosti

	Materiál 1 – Daichii	Materiál 2 – Tosoh	Materiál 3 - Inmatec
Teplota při zpracování [°C]	130	160	170
Teplota, při které je vyrobený drát elastický [°C]	45	55	60
Kvalita namotaného drátu	Výborná - hladký povrch, rovnoměrné bílé zbarvení, snadná tvorba drátu vytlačováním	Dobrá – drsný povrch, nerovnoměrná šedobílá barva, obtížnější tvorba drátu vytlačováním	Chvalitebná – hladký povrch, rovnoměrné bílé zbarvení, obtížnější tvorba drátu vytlačováním



Obr. 3-5 Proces vytlačování keramického drátu a jeho následného namotávání na cívku

3.2.3 Výpal keramického drátu

Výpal keramiky patří mezi základní procesy v technologii zpracování keramiky. Je to tepelné zpracování keramického materiálu nebo vytvarovaného tělesa podle stanoveného režimu. Díly vyrobené z keramických materiálů získávají při výpalu svoje charakteristické vlastnosti. Významnou podmínkou je zachování tvaru a pro dodržení požadovaných rozměrů se musí počítat se smrštěním keramického materiálu během výpalu. [28]

Při výpalu probíhají na hraničních plochách částic materiálu procesy tvorby jeho mikrostruktury. Jsou spojeny s fyzikálními pochody i chemickými reakcemi. Zvýšená teplota umožňuje zvýšenou pohyblivost atomů a dalších základních stavebních jednotek, jejich difúzi i chemické reakce v pevné fázi. Dále umožňuje jejich modifikační přeměny, rekrystalizaci i růst nově vzniklých krystalů, zhutňování a slinování materiálu.

Výpal je nákladný proces, podílí se 30 až 50 % na ceně výrobku. V energetické bilanci představuje přibližně 60 % spotřeby energie. [28]

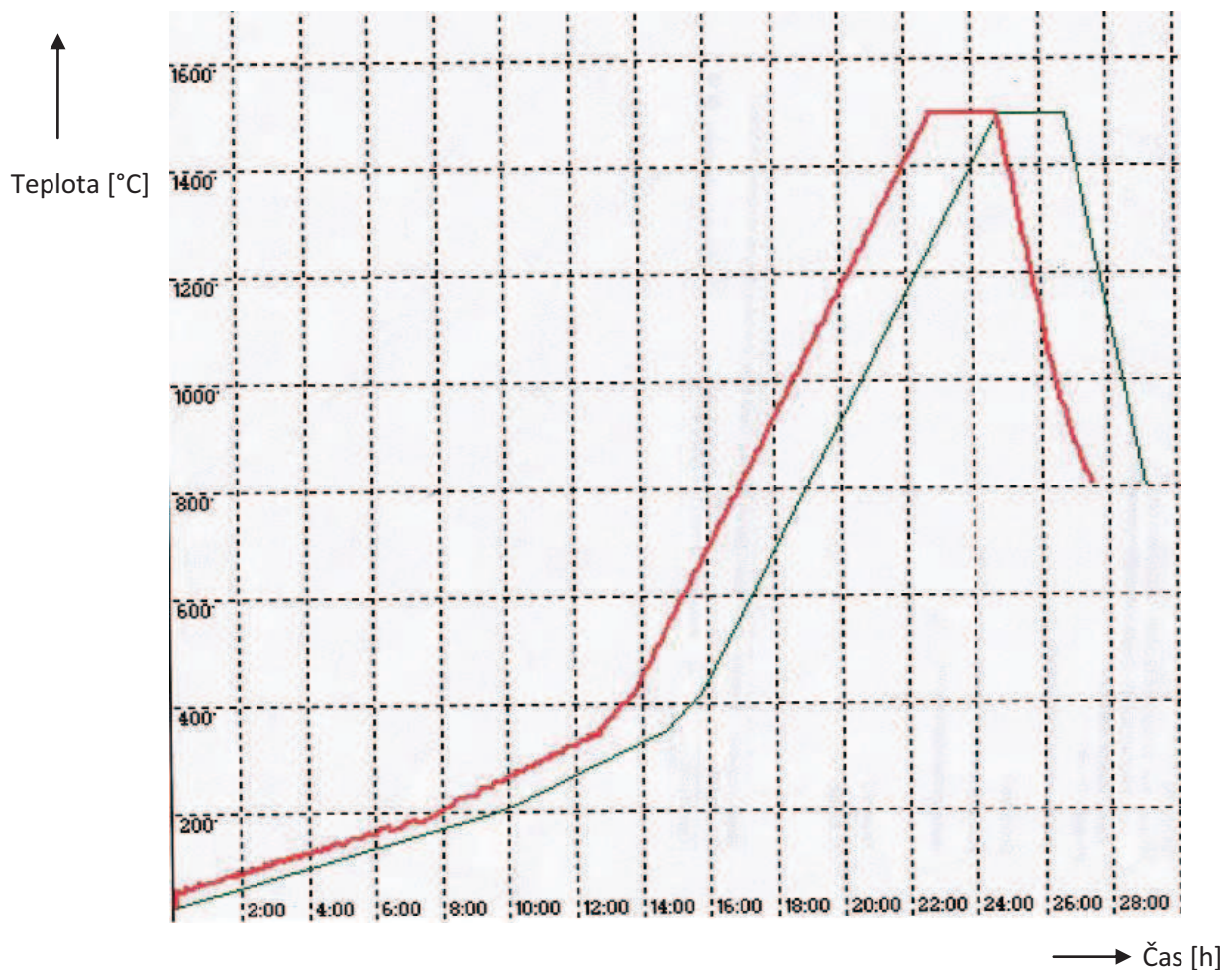
Energetická náročnost výpalu keramiky na požadovanou optimální teplotu nutí k jeho důsledné optimalizaci. Znamená to zajistit výpal na optimální teplotu bez porušení tvaru a celistvosti vypalovaného tělesa za co nejkratší dobu vypalovacího procesu. Optimální teplota výpalu představuje teplotu, při níž materiál dosáhne požadovaných vlastností při určité době výdrže na této teplotě. Často je třeba určit rozhodující, dominantní vlastnost materiálu, podle které se optimální teplota výpalu určuje.

Optimální režim výpalu se definuje jako neekonomičtější režim výpalu, při němž výrobek získává optimální hodnoty dominantní vlastnosti, které jsou pro danou konkrétní aplikaci vyžadovány. Je to například jeho maximální mechanická pevnost, požadovaný stupeň slinutí, malý rozdíl rozměrů před a po výpalu, apod.. Závislost jednotlivých vlastností téhož výrobku na podmínkách výpalu není ovšem stejná, tj. optima jednotlivých vlastností se dosahuje při různých podmínkách výpalu. Optimální režim výpalu je obvykle nutno stanovit experimentálně. [39]

Vybraný materiál pro výrobu keramického drátu, Y-TZP, se již řadu let zpracovává konvenčními technologiemi pro konkrétní zdravotní aplikace, pro které bude daný materiál určen, jako jsou umělé zubní korunky. Proto pro následný výpal jsou požadována stejná kritéria a stejné dominantní vlastnosti, jaké jsou vyžadovány konvenčními výrobci těchto zdravotních výrobků, a proto je zvolena optimální křivka výpalu (Obr. 3-6), která je v praxi pro tento materiál experimentálně optimalizována několik let. Jedná se o neekonomičtější režim výpalu, při němž dané výrobky získají

optimální hodnoty dominantních vlastností. Parametry dané křivky výpalu jsou zaznamenány v příloha č. 5.

Ověření a zhodnocení, zda je daná křivka výpalu opravdu optimální, je provedeno měřením objemové hmotnosti drátu po slinování. Získané hodnoty jsou porovnány s hodnotami, které jsou uvedeny dodavatelem materiálu v materiálovém listu, pro zpracování konvenčními technologiemi. Dále k vyhodnocení poslouží snímky z elektronové mikroskopie SEM, při kterých bude zkoumána mikrostruktura slinutého drátu.



Obr. 3-6 Křivka výpalu materiálu Y-TZP

3.2.4 Měření objemové hmotnosti keramického drátu

Hlavní ukazatel, zda materiál má vyhovující mechanické a fyzikální vlastnosti, je srovnání objemové hmotnosti keramického drátu po slinování s konvenčními technologiemi, jako je izostatické lisování za studena a injekční vstřikování. Hodnoty objemové hmotnosti při konvenčním způsobu zpracování materiálu jsou vždy napsány v materiálovém listu od dodavatele jednotlivých materiálů.

Pro zjištění objemové hmotnosti po slinování, je použita imerzní metoda měření objemové hmotnosti. Měření probíhalo na kalibrovaných laboratorních vahách Vibra HJ series. Výsledky naměřených hodnot byly zaznamenány do tabulky 3-3. Pro určení směrodatné odchylky se předpokládá normální symetrické Gaussovo rozdělení naměřených hodnot.

Tab. 3-3 Naměřené hodnoty objemové hmotnosti keramického drátu po slinutí

Číslo měření	Materiál 1 - Daiichi	Materiál 2 - Tosoh	Materiál 3 - Inmatec
1	5,998	6,014	6,004
2	6,005	6,008	6,022
3	5,987	6,020	6,019
4	6,008	6,002	6,013
5	5,999	6,017	6,006
6	6,001	6,009	6,015
7	6,009	6,011	6,001
8	6,002	6,003	6,008
9	6,007	5,997	6,020
10	5,991	6,018	6,016
Střední hodnota	6,001	6,010	6,012
Směrodatná odchylka	± 0,007	± 0,007	± 0,007
Hodnota měrné hmotnosti z materiálového listu	6,010	6,040	6,050

Z naměřených hodnot vyplývá, že objemová hmotnost materiálu po slinutí je shodná s objemovou hmotností, která je uváděna dodavatelem materiálu v materiálovém listu, po zpracování konvenčními technologiemi.

3.2.5 Mikrostruktura keramického drátu

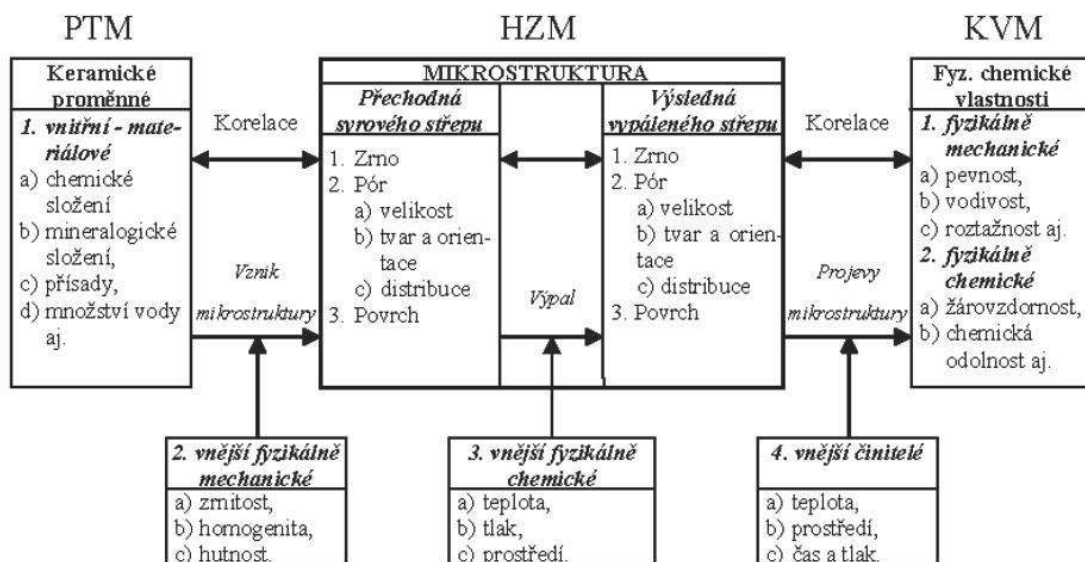
Vlastnosti keramických materiálů jsou většinou ve velmi výrazné závislosti na jejich textuře a mikrostruktuře, které úzce souvisí s vlastnostmi výchozích látek a použitými technologiemi přípravy výchozích směsí i polotovarů a produktů.

Mikrostruktura je skladebné uspořádání heterogenních látek ze zrn stejného nebo různého složení za nebo bez přítomnosti pórů, které je charakterizováno velikostí, tvarem, množstvím, orientací a vzájemným rozložením zrn a pórů.

Z hlediska mikrostruktury se považuje pór za fázi, za zrno „nulového“ složení. Uspořádání zrn a pórů může být statistické. Lze se setkat s mikrostrukturami, u nichž existuje určitá uspořádanost a pravidelnost. V tom případě se hovoří o mikrotextuře.

Výzkum mikrostruktury ukázal nutnost prostudovat vlivy, které vedou k vytvoření mikrostruktury a formování vlastností výrobků – vytvoření tzv. keramického konceptu podle Lacha (Obr. 3-7), v němž má mikrostruktura dominantní postavení.

Na jedné straně konceptu jsou silikátové nezávisle proměnné, které představují parametry tvorby mikrostruktury (PTM). Tyto proměnné mají přímý vliv na hlavní znaky mikrostruktury (HZM). Pokud se například studují vztahy mezi pevností produktu (korelační vlastnost mikrostruktury – KVM) a výchozí surovinou, pak jde o vztahy zprostředkované. Hlavní znaky mikrostruktury slouží k získání korelací mezi HZM a fyzikálně-chemickými a fyzikálně-mechanickými vlastnostmi výrobku. Nejčastěji se hodnotí hlavní znaky mikrostruktury pomocí objemové hmotnosti. [40]



Obr. 3-7 Princip keramického konceptu podle Lacha [40]

Základním mikrostrukturálním rysem polykrystalické látky je individuální zrno (obvykle krystal), které je obklopeno jinými krystaly, příp. skelnou fází. Obecně zrno je každá separovaná částice. Za spodní hranici velikosti zrn v mikrostruktuře se považuje oblast rozlišovací schopnosti elektronového mikroskopu. Podle celkového tvaru existují zrna kulovitá, vejčitá, lupínková, lístkovitá, sloupcová, jehličková a vláknitá. Z hlediska klasifikace mikrostruktur podle velikosti zrna se používá nejčastěji dělení zavedeného v petrografii, např. podle E.O. Teuschera (Tab. 3-4). [40]

Tab. 3-4 Klasifikace mikrostruktur z hlediska velikosti zrn [40]

Mikrostruktura	Střední velikost zrn [mm]	Počet zrn na cm ³
Hrubozrnná	1,000 – 3,300	10 – 100
Středně zrnitá	0,330 – 1,000	100 – 1 000
Jemnozrnná	0,100 – 0,330	1 000 – 10 000
Velmi jemnozrnná	0,010 – 0,100	1 000 – 1 000 000
Mikrozrnná (mikrokrystalická)	0,001 – 0,010	nad 1 000 000
Submikrozrnná (submikrokrystalická)	pod 0,001	

Póry, jejich množství a velikost představují důležitý znak mikrostruktury, poněvadž do značné míry ovlivňují zejména fyzikálně mechanické (užité) vlastnosti keramických střepeň (pevnost, atd.). Pórovitá struktura je běžně definována množstvím pórů, distribucí velikosti pórů, tvarem pórů a jejich průchodností, orientací (izotropní, anizotropní), profilem průřezu pórů. Póry obsažené v mikrostruktuře lze rozdělit podle velikosti (průměru) d například na:

- *Dutiny a trhlinky:* $d > 1\,000\ \mu\text{m}$,
- *Velké póry:* $d > 15\ \mu\text{m}$,
- *Střední póry:* $d = 0,1 - 15\ \mu\text{m}$,
- *Jemné póry:* $d = 0,015 - 0,1\ \mu\text{m}$,
- *Mikropóry:* $d < 0,015\ \mu\text{m}$,

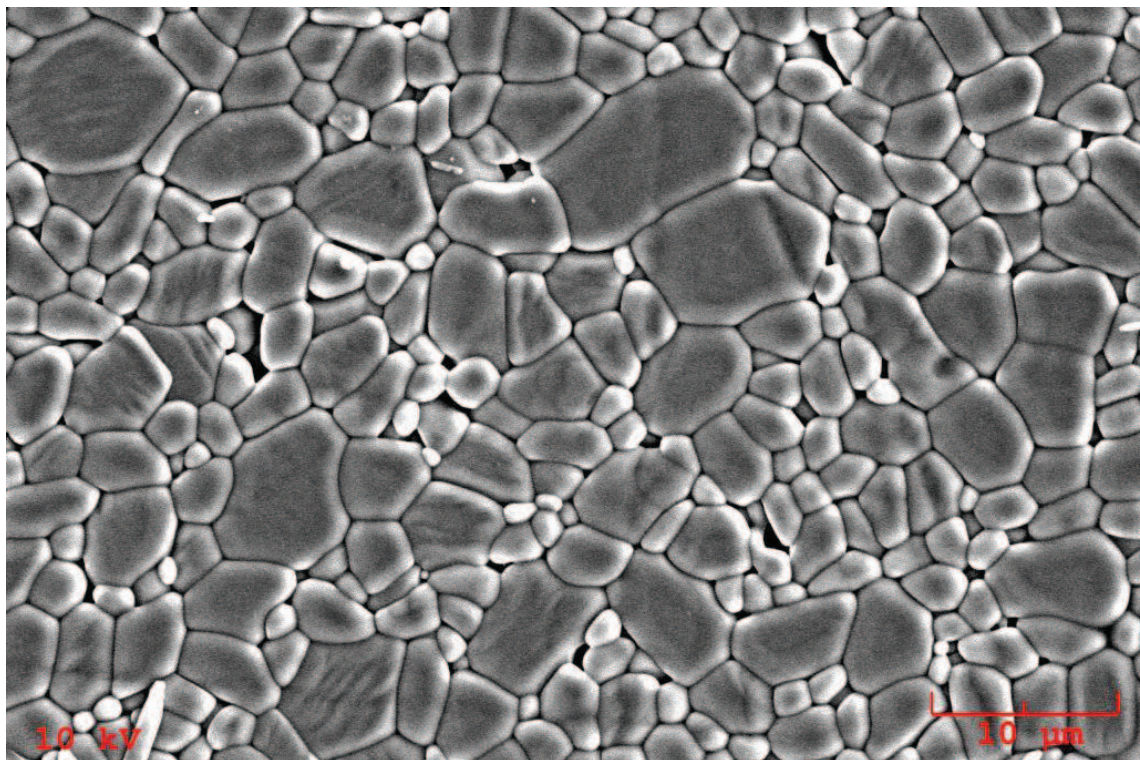
Kromě velikosti pórů hraje důležitou úlohu i jejich tvar, Póry bývají kulovité, protáhlé, určitého průměru, který se může plynule i skokem měnit, často spojené v kapiláry. [40]

Vyhodnocení mikrostruktury keramického drátu:

Mikrostruktura vyrobených keramických drátů, byla po výpalu, a následném pozorování pod mikroskopem, téměř shodná, proto je zde vyhodnocena mikrostruktura drátu, který měl nejlepší vlastnosti při samotném zpracování technologií vytlačování a to byl materiál od dodavatele Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo CO.,LTD..

Na snímcích pořízených elektronovým mikroskopem (Obr. 3-8) lze vyhodnotit, že daná struktura je dle metody E. O. Teuschera submikrozzrná až mikrozzrná, kde přibližně 80 % zrn má velikost do 0,5 μm a mají vejčitý tvar. Dále struktura obsahuje střední póry, které jsou kulovité nebo protáhlé a jsou různého průměru od 0,5 μm až do 5 μm .

Tato mikrostruktura je předpokladem vynikajících mechanických, fyzikálních i chemických vlastností, jak vyrobeného drátu, tak budoucích výrobků.



Obr. 3-8 Mikrostruktura vyrobeného keramického drátu, po slinutí, z materiálu od firmy Daichii. Fotografie ze skenovacího elektronového mikroskopu (SEM), zvětšeno 1 500x

3.3 Tisk vybraných 3D objektů

Funkčnost vyrobeného materiálu je ověřeno výrobou tří zvolených objektů – nosník, zubní korunka a matrice scaffold. Tyto objekty byly nejdříve vytvořeny v CAD programu a následně vytisknuty 3D tiskárnou Rebelix. Tiskárna je vhodně upravena, jak po softwarové stránce, tak po hardwarové. Prostor, ve kterém je uložen polotovár na cívce, je zakryt a vytápěn horkým vzduchem, aby se odmotával při teplotě zhruba 50 °C. Tím je zaručena elasticita drátu a zároveň zlepšena kvalita tisku, především jakost povrchu a přilnavost jednotlivých vrstev.

Po vytisknutí jsou objekty slinovány v peci, dle dané křivky výpalu, viz obrázek 3-8. Tím jsou z výrobku odstraněna všechna procesní pojiva a zůstává čistě keramický materiál, jako při konvenčním způsobu výroby.

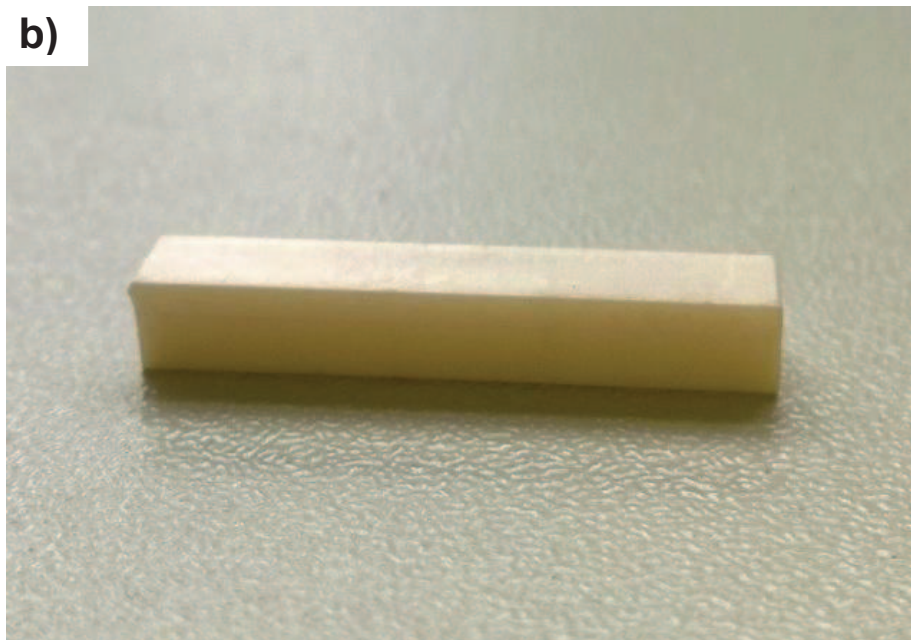
Čas tisku je u jednotlivých objektů velmi podobný. Dva nosníky, které se tisknou najednou, jsou vytisknuty zhruba za tři minuty. Jedna laterální zubní korunka je tisknuta také přibližně tři minuty. U matric scaffold je tisk o něco rychlejší, pro tisk čtyř matric najednou bylo zapotřebí okolo čtyř minut.

1) Nosník:

a)

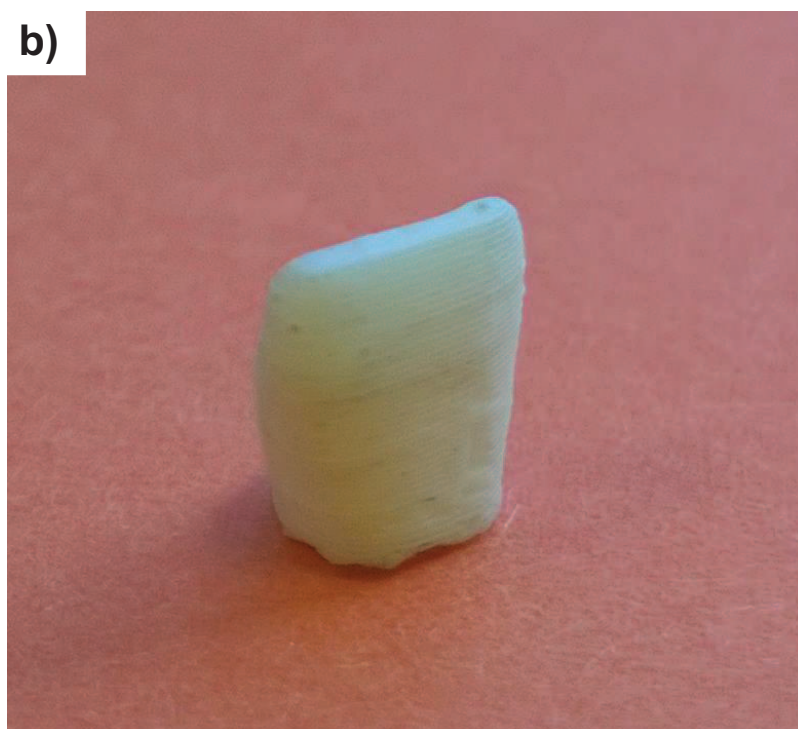
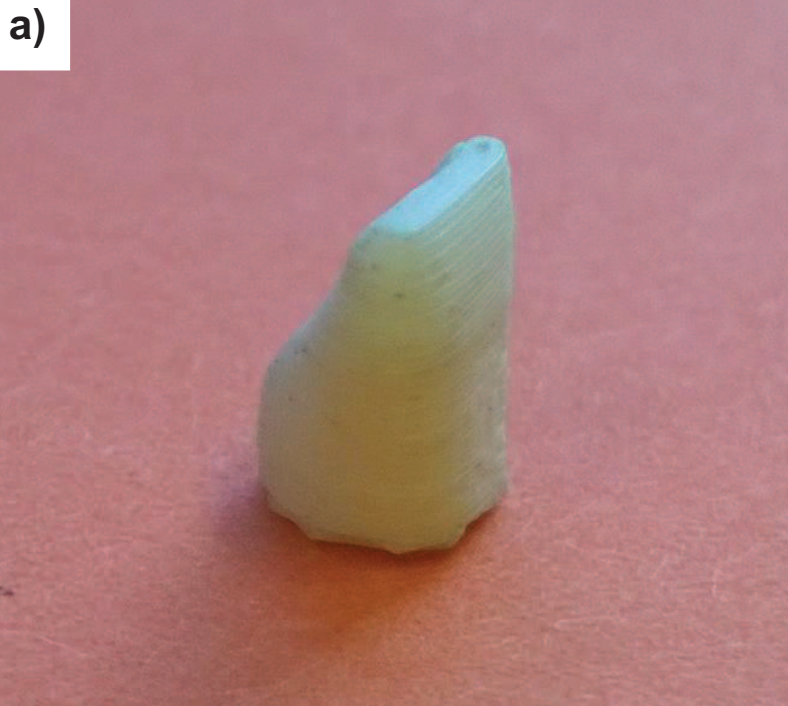


b)



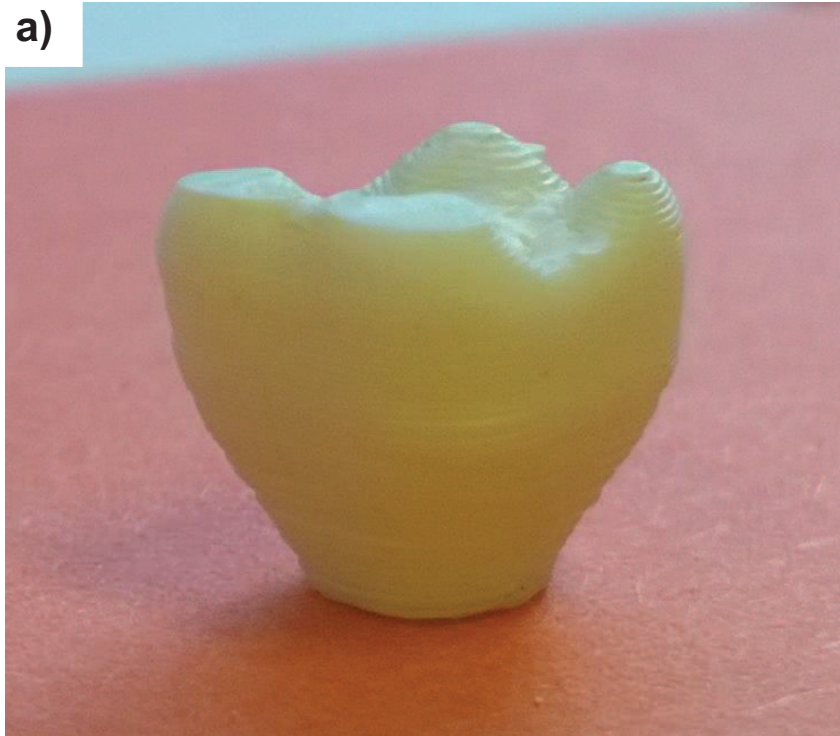
Obr. 3-9 a), b): Vytisknutý nosník po slinování

2) Zubní korunka:



Obr. 3-10 a), b): Vytisknutá frontální zubní korunka po slinování

a)



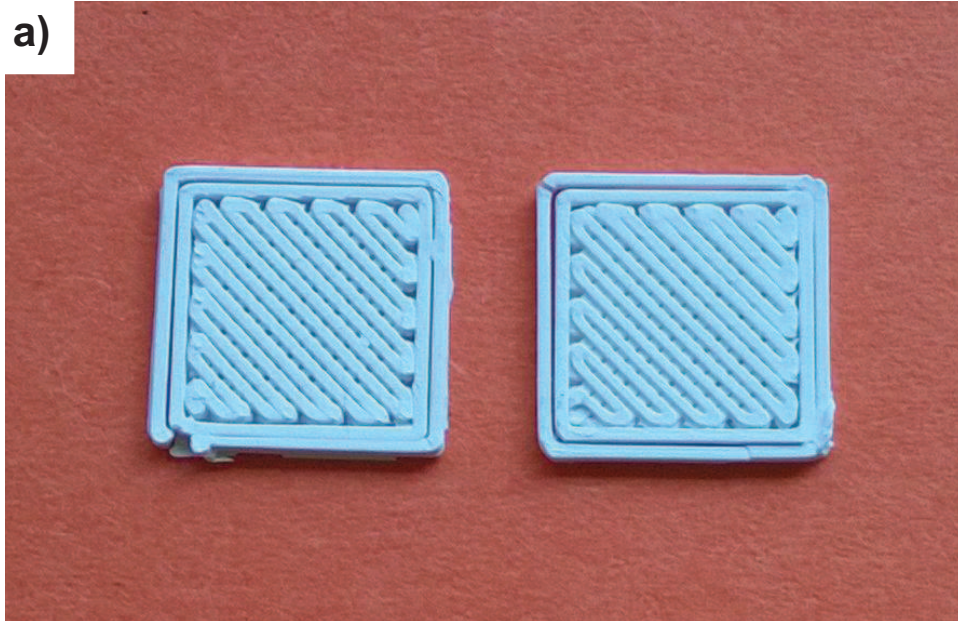
b)



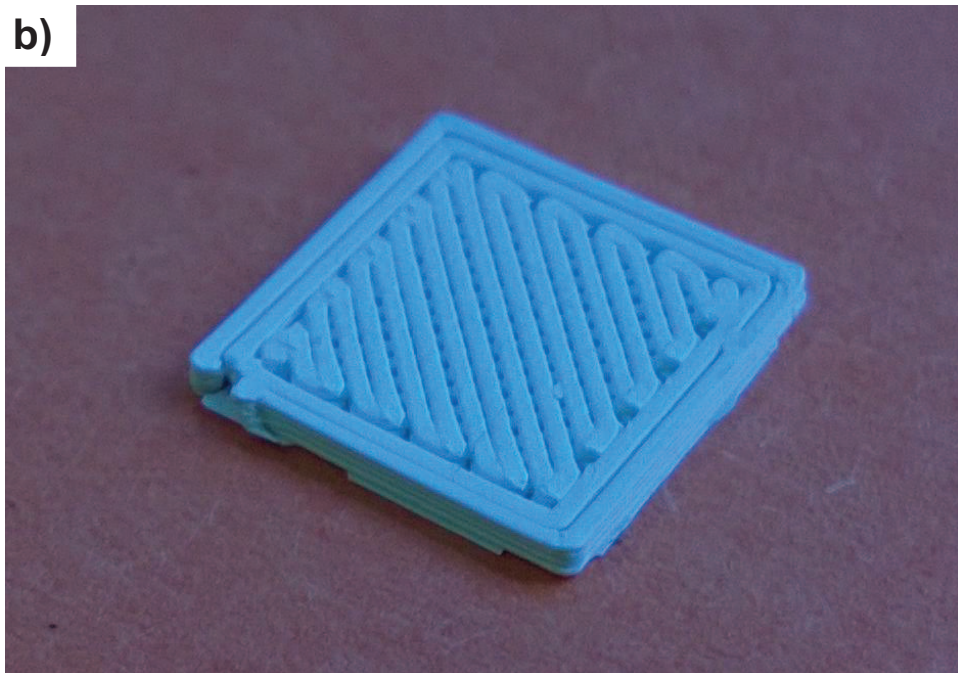
Obr. 3-11 a), b): Vytisknutá laterální zubní korunka po slinování

3) Matrice scaffold-

a)



b)



Obr. 3-12 a), b): Vytisknuté matrice scaffold po slinování

3.3.1 Mechanické a fyzikální zkoušky vyrobených 3D objektů

Vybrané vytisknuté objekty jsou podrobeny mechanickým zkouškám a měřením objemové hmotnosti, aby se ověřilo, zda jejich mechanické a fyzikální vlastnosti odpovídají hodnotám v materiálovém listu, které jsou stanoveny pro způsob výroby konvenčními technologiemi.

U vytisknutých nosníků je měřena objemová hmotnost a pevnost v tříbodovém ohybu, jakožto standardní ukazatel pevnosti keramiky. Zároveň je toto měření pevnosti použito k porovnání požadované pevnosti u zubních korunek dle normy ISO 6872/2008. Dále jsou pořízeny a přiloženy snímky lomové plochy nosníku po provedené ohybové zkoušce. Nosníky jsou vytisknuty z materiálu od dodavatele Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo CO., LTD..

U zubních korunek je opět měřena jejich objemová hmotnost jako hlavní ukazatel jejich mechanických a fyzikálních vlastností. Materiál, ze kterého jsou vytisknuty je též od dodavatele Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo CO., LTD., abychom mohli využít naměřených výsledků pevnosti nosníku v tříbodovém ohybu.

U matrice scaffold je měřena objemová hmotnost. Dále je na matrici nanesena speciální suspenze, která je následně vypálena, aby se z ní odstranily spalitelné částice a vznikl vhodný povrch, na který se lépe zachycují buňky. Vzniklý povrch je zkoumán na elektronovém mikroskopu a porovnán s povrchem titanových výrobků, které se v současnosti používají ve zdravotnictví. Materiál, který je použit na tisk matric scaffold, je od dodavatele Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo CO., LTD..

1) Nosník:**Objemová hmotnost-**

Tab. 3-5 Naměřené hodnoty objemové hmotnosti u nosníků po slinování

Číslo měření	Nosník 1	Nosník 2
1	6,007	6,004
2	5,996	5,989
3	6,001	6,008
4	6,009	5,992
5	5,998	5,997
Střední hodnota	6,002	5,998
Směrodatná odchylka	± 0,006	± 0,007

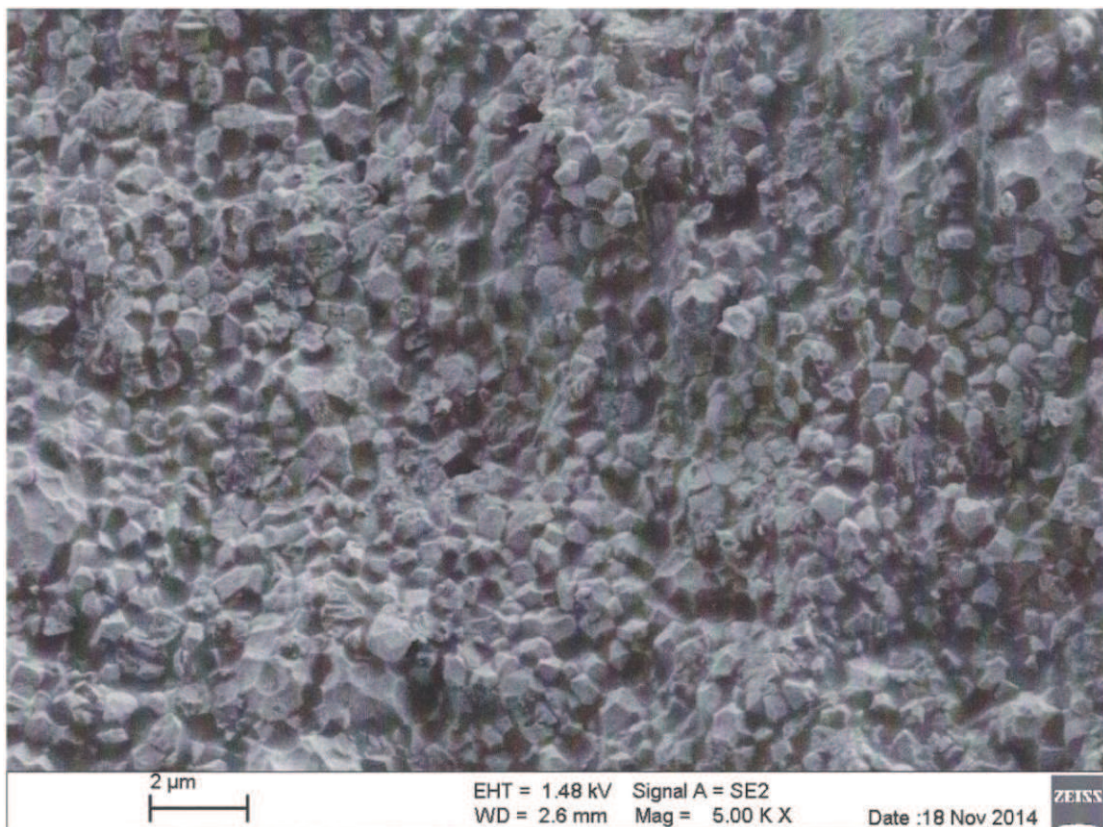
Zkouška v tříbodovém ohybu-

Tab. 3-6 Záznam o zkoušce tříbodového ohybu

Teplota vzduchu	24 °C	Relativní vlhkost vzduchu	30 %	
Vzorek číslo:	Síla při porušení [N]	Pevnost v ohybu [MPa]	Šířka [mm]	Výška [mm]
1	1 120	912	4,02	2,51
2	1 092	890	4,03	2,52
Střední hodnota	1 106	901	4,03	2,52
Směrodatná odchylka měření	-	± 100	-	-

Mikrostruktura lomové plochy nosníku po ohybové zkoušce-

Po ohybové zkoušce jsou u přelomeného nosníku udělány snímky na elektronovém mikroskopu (Obr. 3-13), aby byla prozkoumána mikrostruktura lomové plochy. Je zjištěno, že struktura je stejná jako u keramického drátu, u kterého je proveden rozbor mikrostruktury v kapitole 3.2.5 (viz Obr. 3-8 a) a b)). Zároveň výsledky ohybové zkoušky potvrdily předpoklad, který je proveden v dané kapitole, že daná mikrostruktura bude mít výborné mechanické a fyzikální vlastnosti.



Obr. 3-13 Lomová plocha přelomeného nosníku po ohybové zkoušce, Zvětšeno 5 000x (SEM)

2) Zubní korunka:

Objemová hmotnost-

Tab. 3-7 Naměřené hodnoty objemové hmotnosti u zubních korunek, po slinování

Číslo měření	Frontální zubní korunka	Laterální zubní korunka
1	6,008	5,994
2	5,999	6,017
3	6,004	6,009
4	6,015	6,018
5	6,011	6,002
Střední hodnota	6,007	6,008
Směrodatná odchylka	± 0,006	± 0,008

3) Matrice scaffold:

Objemová hmotnost-

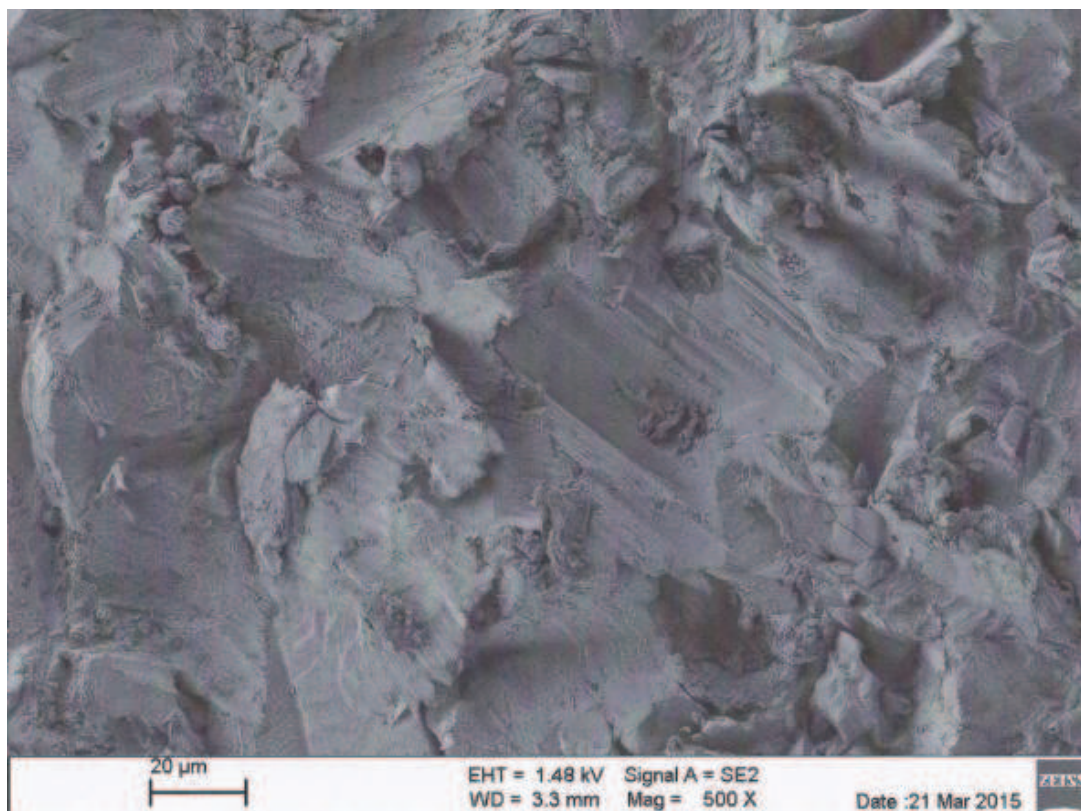
Tab. 3-8 Naměřené hodnoty objemové hmotnosti u matic scaffold, po slinování

Číslo měření	Matrice scaffold 1	Matrice scaffold 2
1	5,982	5,976
2	5,991	5,988
3	5,973	5,983
4	5,996	5,973
5	5,984	5,980
Střední hodnota	5,985	5,980
Směrodatná odchylka	± 0,007	± 0,006

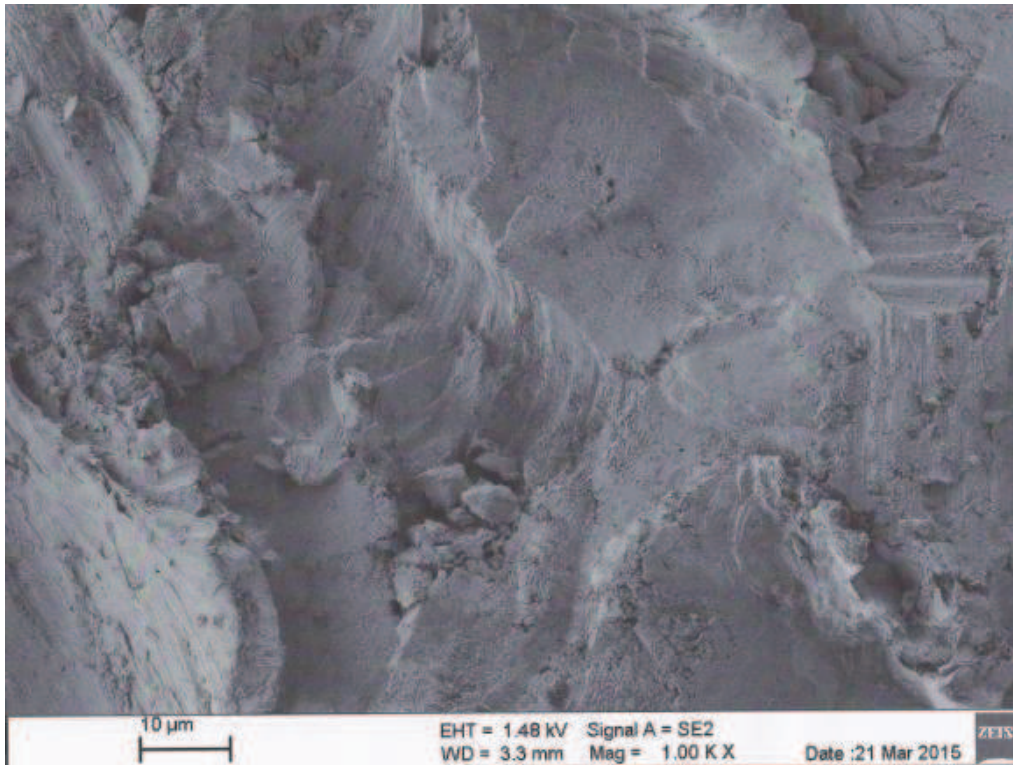
Mikroskopické porovnání povrchů-

Po nanesení speciální suspenze na matici scaffold a následném vypálení v peci, kvůli odstranění spalitelných částic, je získán unikátní povrch, který slouží pro lepší uchycení buněk a dalších mikroorganismů. U titanových výrobků, které se nyní používají ve zdravotnictví, je takový specifický povrch materiálu připraven speciální technologií otryskávání.

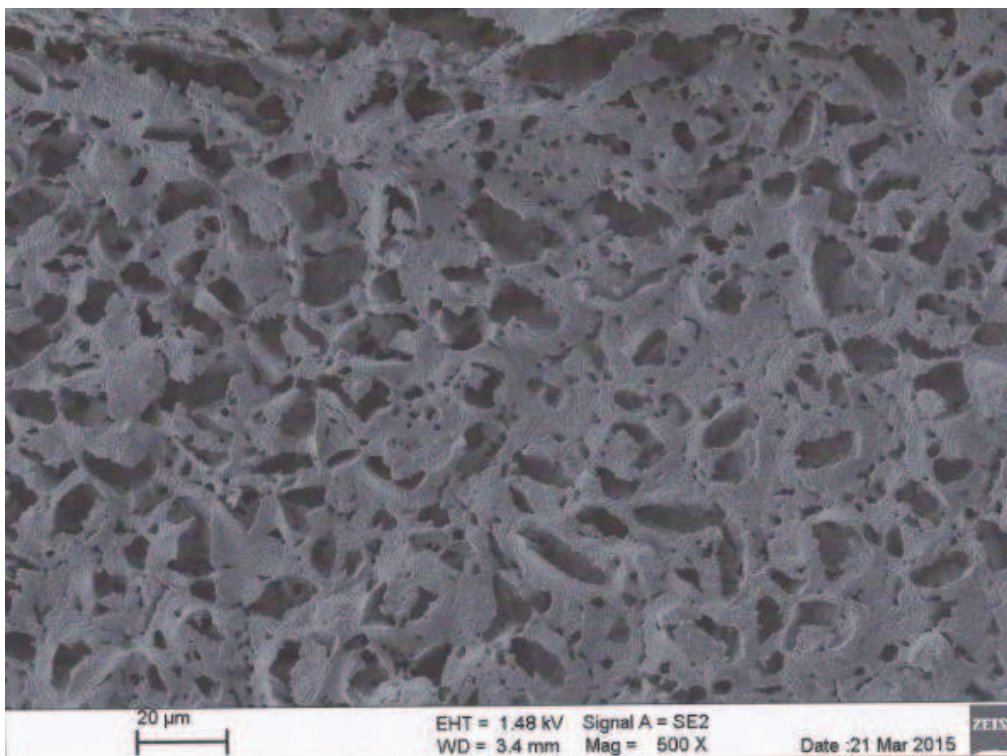
Na následujících snímcích z elektronového mikroskopu jsou tyto povrchy porovnány. U matrice scaffold lze pozorovat „jamkovitou“ strukturu (Obr. 3-14 a 3-15), díky speciální suspenzi, která je vhodná a výhodná pro usazování buněk. U upraveného povrchu titanu lze naopak pozorovat ostřejší „hornatou“ strukturu (Obr. 3-16 a 3-17). Oba povrchy budou laboratorně testovány v následujících měsících na schopnost zachycení a kultivaci buněk a mikroorganismů.



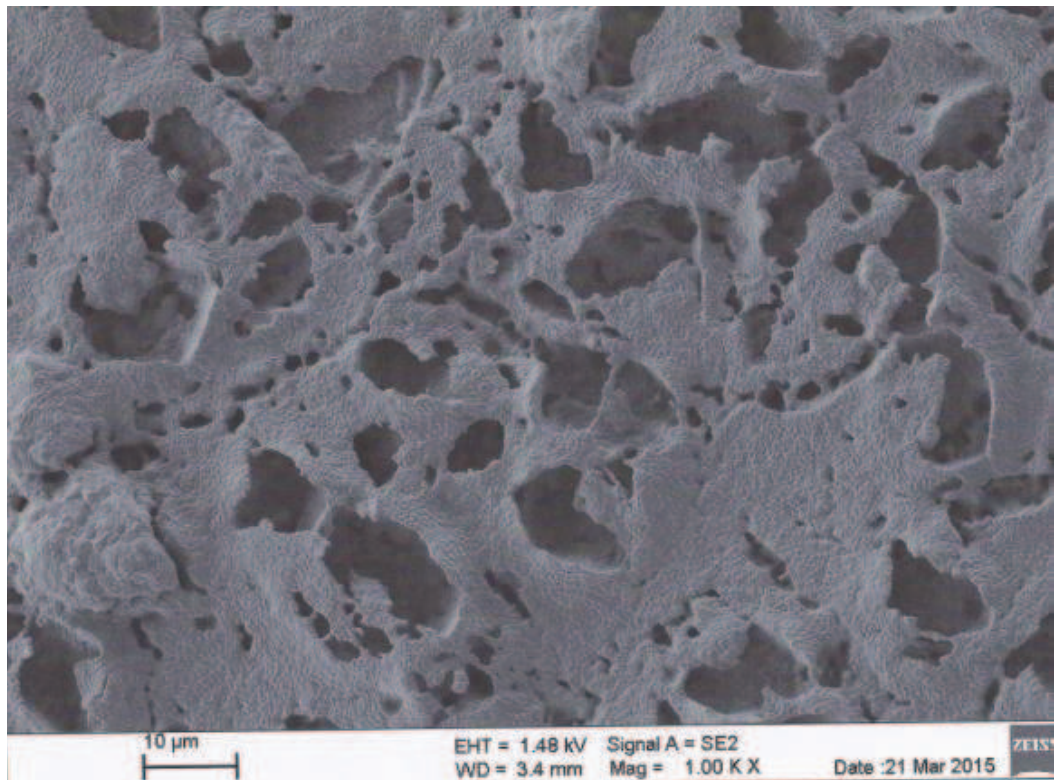
Obr. 3-14 Speciálně upravený povrch titanu pro zdravotní aplikace, Zvětšeno 500x (SEM)



Obr. 3-15 Speciálně upravený povrch titanu pro zdravotní aplikace,
Zvětšeno 1 000x (SEM)



Obr. 3-16 Povrch matric scaffold po nanesení speciální suspenze a následném
vypálení v peci, kvůli odstranění spalitelných částic, Zvětšeno 500 x
(SEM)



Obr. 3-17 Povrch matric scaffold po nanesení speciální suspenze a následném vypálení v peci, kvůli odstranění spalitelných částic, Zvětšeno 1 000 x (SEM)

3.4 Zhodnocení a diskuze

Cílem experimentální části bylo zhotovit vhodný polotovar z keramického materiálu, který bude obsahovat vysoký podíl keramické složky, aby byly po slinování výrobků zaručeny výborné mechanické a fyzikální vlastnosti, které dosahují díly vyrobené konvenčními technologiemi.

Z teoretické části diplomové práce byl určen jako nejvhodnější materiál pro zdravotní aplikace Y-TZP, který byl následně vybrán od tří dodavatelů. Tyto tři materiály se lišily použitými plastifikátory a jejich samotným podílem v materiálu, čímž byl zaručen dostatečný rozsah a množství variant při následném zpracování i 3D tisku.

Nejlepší vlastnosti pro naši aplikaci prokázal materiál od firmy Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo CO., LTD., jelikož měl nejnižší teplotu plastifikace (130 °C), která byla zároveň důsledkem dostatečné elasticity drátu při nejnižší teplotě (45 °C), ze všech tří materiálů, během odmotávání z cívky při 3D tisku, což je velmi důležité z hlediska tepelného namáhání součástek 3D tiskárny a nezkrácování jejich životnosti. Zároveň drát z tohoto materiálu má hladký povrch a konstantní barvu.

Keramický drát (Obr. 3-18) byl vyroben na standardní rozměr, tzn. průměr 1,75 mm, který používají všechny 3D tiskárny na světě, které pracují na principu Fused Deposition Modeling, což usnadňuje jeho zavedení do praxe.

Jeho funkčnost a použitelnost byla ověřena tiskem zvolených 3D objektů - nosník, zubní korunka a matrice scaffold.

Byla také zkoumána jeho mikrostruktura na elektronovém mikroskopu, kde lze vyhodnotit, že daná struktura je dle metody E. O. Teuschera submikrostrnná až mikrostrnná, kde přibližně 80 % zrn má velikost do 0,5 μm a mají vejčitý tvar. Dále struktura obsahuje střední póry, které jsou kulovité nebo protáhlé a jsou různého průměru od 0,5 μm až do 5 μm . Tato mikrostruktura u materiálu Y-TZP je, z dlouhodobých experimentálních zkušeností keramického průmyslu, předpokladem vynikajících mechanických, fyzikálních i chemických vlastností, jak vyrobeného drátu, tak i budoucích výrobků.

Tento předpoklad se dá u keramiky nepřímo potvrdit či vyvrátit měřením objemové hmotnosti. Proto byla u vyrobeného drátu a u všech vytisknutých 3D objektů po jejich slinování měřena objemová hmotnost imerzní metodou. Naměřené hodnoty byly vždy porovnány s hodnotou z materiálového listu od konkrétního dodavatele, viz tabulka 3-9. Výsledek tohoto porovnání je, že u všech vyrobených 3D objektů byla jejich objemová hmotnost prakticky totožná s hodnotami, kterých by dosáhly, kdyby

byly dané objekty vyrobeny konvenčními technologiemi, což potvrdilo předpoklad, který byl vyneseno po zkoumání mikrostruktury, že vyrobené 3D objekty budou mít vynikající mechanické, fyzikální a chemické vlastnosti.

Nad rámec zadání této diplomové práce byly provedeny dvě činnosti:

Za prvé, u matric scaffold byl upraven jejich povrch, nanesením speciální suspenze, který má zlepšit usazování a kultivaci buněk a mikroorganismů. Vzniklý povrch byl porovnán, pomocí elektronového mikroskopu, se speciálním povrchem titanových výrobků, které se v současnosti používají ve zdravotnictví.

Za druhé, u vytisknutých nosníků byla po jejich slinování provedena zkouška v tříbodovém ohybu dle normy ISO 6872/2008 a následné pozorování lomové plochy na elektronovém mikroskopu, které potvrdilo vynikající mikrostrukturu, která byla pozorována u slinutého drátu. Tato mikrostruktura dávala předpoklad k vynikajícím mechanickým vlastnostem vyrobených 3D objektů, což výsledky ohybové zkoušky potvrdily, když naměřená pevnost v tříbodovém ohybu byla 901 ± 100 MPa.



Obr. 3-18 Výsledný namotaný drát z keramického materiálu o vysokém podílu keramické složky

Všechny tyto výsledky dokazují a potvrzují, že je možné pomocí 3D tisku vyrábět celokeramické zubní korunky a případně další výrobky ze zdravotní keramiky, které budou mít shodné mechanické, fyzikální a chemické vlastnosti jako díly vyrobené konvenčními technologiemi. Což je na závěr ukázáno i na provedeném srovnání naměřených hodnot s požadovanými hodnotami z normy ISO 6872/2008 – Stomatologie – keramické materiály, viz tabulka 3-10.

Další vývoj bude směřován k nalezení nejvhodnějších parametrů 3D tisku, aby kvalita povrchu a přesnost vytisknutých objektů byla co nejvyšší. Provádění dalších mechanických a fyzikálních zkoušek daných vyrobených 3D objektů pro potvrzení jejich vlastností a zpracování dalších keramických materiálů do unikátního polotovaru pro 3D tisk technologií Fused Deposition Modeling, jímž je drát namotaný na cívce.

Tab. 3-9 Porovnání naměřených hodnot objemové hmotnosti a pevnosti v třibodovém ohybu s hodnotami z materiálových listů

		Objemová hmotnost [$\text{g}\cdot\text{cm}^3$]		Pevnost v třibodovém ohybu [MPa]	
		Naměřená hodnota	Hodnota z materiálového listu	Naměřená hodnota	Hodnota z materiálového listu
Nosník	Č. 1	6,002 ± 0,006	6,010	912 ± 100	900 ± 100
	Č. 2	5,998 ± 0,007	6,010	890 ± 100	900 ± 100
Drát	Daichii	6,001 ± 0,007	6,010		
	Tosoh	6,010 ± 0,007	6,040		
	Inmatec	6,012 ± 0,007	6,050		
Zubní korunka	Frontální	6,007 ± 0,006	6,010		
	Laterální	6,008 ± 0,008	6,010		
Matrice scaffold	Č. 1	5,985 ± 0,007	6,010		
	Č. 2	5,980 ± 0,006	6,010		

Tab. 3-10 Porovnání naměřených hodnot vytisknutých 3D objektů z materiálu od dodavatele firmy Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo CO., LTD. a hodnoty z materiálového listu s požadovanými hodnotami dle normy ISO 6872/2008

NAMĚŘENÉ HODNOTY a CERTIFIKOVANÉ HODNOTY OD DODAVATELE		POŽADOVANÉ HODNOTY	
Pevnost v tříbodovém ohybu [MPa]	901 ± 100	> 300	Pevnost v tříbodovém ohybu [MPa]
Radioaktivita [Bq/g]	< 0,7	< 1,0	Radioaktivita [Bq/g]
Chemická rozpustnost [$\mu\text{m} \cdot \text{cm}^2$]	0	< 2 000	Chemická rozpustnost [$\mu\text{m} \cdot \text{cm}^2$]
Objemová hmotnost [g/cm^3]	6,005 ± 0,007	6,010	Objemová hmotnost od dodavatele [g/cm^3]

4. Závěr

Nejdříve byla provedena rešerše současného stavu 3D tisku keramických materiálů. Jsou zde podrobně popsány jednotlivé technologie, které se v dnešní době věnují 3D tisku z keramických materiálů. Po nastavení námi zvolených kritérií pro danou aplikaci budoucích výrobků a pečlivém porovnání je vybrána, pro 3D tisk umělých celokeramických zubních korunek, technologie Fused Deposition Modeling.

Pro tuto metodu 3D tisku musí být materiál, z kterého se bude tisknout ve vhodném polotovaru, což je drát namotaný na cívce. V teoretické části diplomové práce byl pro zdravotní aplikace určen jako nejvhodnější materiál Y-TZP, který byl následně testován ve třech různých verzích od tří dodavatelů. Tyto verze se lišily použitými plastifikátory a jejich samotným podílem v materiálu. Polotovar byl vyroben technologií vytlačování na šnekovém lisu a ihned namotáván na cívku.

Nejlepší vlastnosti pro danou technologii zpracování prokázal materiál od firmy Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo CO., LTD., který měl nejnižší teplotu plastifikace (130 °C), hladký povrch a dostatečnou elasticitu drátu při nejnižší teplotě (45 °C) během odmotávání z cívky při 3D tisku. Keramický drát (Obr. 3-18) byl vyroben na standardní rozměr, tzn. průměr 1,75 mm, který používají všechny 3D tiskárny na světě, které pracují na principu Fused Deposition Modeling, což usnadňuje jeho zavedení do praxe.

Aby vytisknuté výrobky získaly stejné mechanické, fyzikální a chemické vlastnosti jako keramické díly, které jsou vyrobeny konvenčními technologiemi, musí být po vytisknutí následně vypáleny v peci. Aby dosáhly správné mikrostruktury, která je největším předpokladem vynikajících vlastností, musí být zvolena optimální křivka výpalu. Jelikož je zvolený materiál pro výrobu keramického drátu, Y-TZP, již řadu let zpracováván konvenčními výrobci těchto zdravotních výrobků, je proto zvolena optimální křivka výpalu (Obr. 3-8), která je v praxi pro tento materiál experimentálně optimalizována několik let.

Pro ověření a zhodnocení, zda je daná křivka výpalu opravdu optimální, bylo provedeno imerzní metodou měření objemové hmotnosti drátu po slinování, které je u keramiky nejlepším a velmi spolehlivým ukazatelem, zda má materiál správnou mikrostrukturu a bude mít odpovídající požadované vlastnosti.

Z naměřených hodnot vyplývá, že objemová hmotnost materiálu po slinutí je shodná s objemovou hmotností, která je uváděna dodavatelem materiálu v materiálovém listu, po zpracování konvenčními technologiemi, viz tabulka 3-3. Dále

k vyhodnocení mechanických a fyzikální vlastností vyrobeného drátu slouží snímky z elektronové mikroskopie, na kterých byla zkoumána mikrostruktura slinutého drátu, viz obrázek 3-10 a 3-11.

Je nainstalována a vhodně softwarově a hardwarově upravena 3D tiskárna Rebelix, aby se ověřila funkčnost vyrobeného keramického drátu. Ta je ověřena výrobou tří zvolených objektů – nosník, zubní korunka a matrice scaffold. Tyto objekty byly nejdříve vytvořeny v CAD programu a následně vytisknuty na 3D tiskárně. Prostor, ve kterém je uložen polotovar na cívce, je zakryt a vytápěn horkým vzduchem, aby se odmotával při teplotě zhruba 45 °C. Tím je zaručena elasticita drátu a zároveň zlepšena kvalita tisku, především jakost povrchu a přilnavost jednotlivých vrstev. Pro ověření kvality vytisknutých 3D objektů bylo provedeno u každého objektu měření objemové hmotnosti a hodnoty porovnány s hodnotami z materiálových listů, viz tabulka 3-9. Toto porovnání opět potvrdilo, že námi vyrobené díly mají srovnatelnou kvalitu s těmi, které jsou vyrobeny konvečními technologiemi, jelikož jejich objemové hustoty téměř shodné, v rozmezí statistické chyby měření.

Nad rámec zadání této diplomové práce byly provedeny ještě tyto činnosti:

Za prvé, u matric scaffold byl upraven jejich povrch, nanesením speciální suspenze, který má zlepšit usazování a kultivaci buněk a mikroorganismů.

Za druhé, u vytisknutých nosníků byla po jejich slinování provedena zkouška v tříbodovém ohybu dle normy ISO 6872/2008. Naměřená pevnost v tříbodovém ohybu byla 901 ± 100 MPa, čímž byl potvrzen předpoklad vynikajících mechanických vlastností, který byl stanoven na základě měření objemové hmotnosti.

Získané výsledky této diplomové práce mohou být použity k vytvoření užitého vzoru na výrobu polotovaru pro danou 3D tiskárnu, technologického postupu k výrobě zubních korunek a také podnětem k dalšímu výzkumu v dané oblasti.



Seznam použité literatury

- [1] http://www.aaid.com/about/press_room/dental_implants_faq.html [online].
[cit. 2015-05-02]
- [2] PRŮŠA, J.: Základy 3D tisku, Praha, 2014
- [3] <http://www.3d-tisk.cz/3d-tisk/> [online]. [cit. 2015-03-17]
- [4] HODEK, J.: Aditivní technologie, Praha, 2013
- [5] PÍŠKA, M.: Speciální technologie obrábění, Brno, 2009
- [6] NAVRÁTIL, R.: Rapid prototyping. [online]. 2002. [cit. 2015-04-28].
Dostupné z: <http://robo.hyperlink.cz/index.html>
- [7] <http://www.3d-tisk.cz/selective-laser-sintering/> [online]. [cit. 2015-04-22]
- [8] <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2187076413000584> [online].
[cit. 2015-05-02]
- [9] Printing technologies. [online]. 2010. [cit. 2015-04-15].
Dostupné z: <http://kylestetzerp.wordpress.com/category/printing-technologies>
- [10] <http://www.3d-tisk.cz/fused-deposition-modeling/> [online]. [cit. 2015-04-22]
- [11] DRÁPELA, M. Modul Rapid Prototyping. [online]. [cit. 2015-04-28].
Dostupné z: <http://www.vu.vutbr.cz/digidesign/Moduly/Rapid%20Prototyping%20-%20Ing.%20Milosvav%20Drápela.pdf>
- [12] <http://www.objet.cz/3D-tiskarny/technologie-fdm> [online]. [cit. 2015-04-22]
- [13] MIYAZAKI, T., HOTTA, Y., KUNII, J., KURIYAMA, S. a TAMAKI, Y.. A review of dental CAD/CAM: current status and future perspectives from 20 years of experience. [online]. 2009. [cit. 2015-05-11].
Dostupné z: <http://joi.jlc.jst.go.jp/JST.JSTAGE/dmj/28.44?from=CrossRef>
- [14] http://www.sirona.com/en/products/digital-dentistry/cad-cam-materials/?tab=254&teaser=sec_teaser5 [online]. [cit. 2015-05-10]
- [15] <http://www.mujzubar.cz/cad-cam-technologie-cerec-pro-celokeramicke.html>
[online]. [cit. 2015-05-08]
- [16] <http://www.svdc.com.au/cerec-technology/> [online]. [cit. 2015-04-10]
- [17] <http://www.harrisonburgsmiles.com/procedures/2157-cerec--one-visit-crowns.html>
[online]. [cit. 2015-04-10]
- [18] <http://www.14220.cz/technologie/3d-tisk-metody/> [online]. [cit. 2015-04-20]
- [19] <http://3dceram.com/en/glossaire/stereolithographie/> [online]. [cit. 2015-03-07]
- [20] <http://3dceram.com/wp-content/uploads/2010/07/3DCeram-schema-stereolithographie3D.png> [online]. [cit. 2015-03-16]



- [21] <http://www.lithoz.com/en/technology/lcm%E2%80%93technology/> [online].
[cit. 2015-04-14]
- [22] Schwentenwein, M. a HOMA, J.: Additive Manufacturing of Dense Alumina Ceramics. [online]. 2014. [cit. 2015-05-18].
Dostupné z: <http://www.readcube.com/articles/10.1111%2Fijac.12319>
- [23] ŘASA, J a KEREČANINOVÁ, Z.: Nekonvenční metody obrábění 9. díl. MM Průmyslové spektrum. [online]. 2008. [cit. 2015-04-16]. Dostupné z: <http://www.mmspektrum.com/clanek/nekonvecni-metody-obrabeni-9-dil.html>
- [24] ŘASA, J a KEREČANINOVÁ, Z.: Nekonvenční metody obrábění 10. díl. MM Průmyslové spektrum. [online]. 2008. [cit. 2015-04-16]. Dostupné z: <http://www.mmspektrum.com/clanek/nekonvecni-metody-obrabeni-10-dil.html>
- [25] MAZÁNEK, J.: Zubní lékařství: Propedeutika, Praha, 2014
- [26] VALENTA, L.: Keramická příručka. 2. upr. vyd. Praha, 2007
- [27] HERAINOVÁ, M.: Keramické suroviny a jejich úpravy. Praha, 2002
- [28] HANYKÝŘ, V.: Technologie keramiky. 2. vyd. Praha, 2008
- [29] Kratochvíl B., Švorčík V., Vojtěch D.: Úvod do studia materiálů. Praha, 2003
- [30] KRATOCHVÍL, B., ŠVORČÍK, V. a VOJTĚCH, D.. Úvod do studia materiálů. [online]. [cit 2015-05-04]
- [31] NAVARRO, M., MICHIARDI, A., CASTANO, O. a PLANELL, J.. Biomaterials in orthopaedics: Biological, Mechanical and Optical Considerations. [online]. 2008. [cit. 2015-05-04].
Dostupné z: <http://rsif.royalsocietypublishing.org/cgi/doi/10.1098/rsif.2008.0151>
- [32] http://www.wikiskripta.eu/index.php/Um%C4%9BI%C3%A9_tk%C3%A1n%C4%9B [online]. [cit. 2015-05-16]
- [33] http://www.nbcnews.com/id/48976348/ns/health-mens_health/t/modern-medicine-lab-grown-genitals-spray-on-skin/ [online]. [cit. 2015-05-15]
- [34] <http://www.nist.gov/mml/bbd/biomaterials/3dtissuescaffolds.cfm> [online]. [cit. 2015-05-15]
- [35] <http://3dprinting.com/materials/plastics/15-year-old-wants-start-filament-recycling-program/> [online]. [cit. 2015-04-30]
- [36] <http://reprap4u.cz/rebelix/> [online]. [cit. 2015-05-15]
- [37] http://reprap4u.cz/wp-content/gallery/web/rebelix_main.jpg [online]. [cit. 2015-05-15]
- [38] <http://www.vahy-svec.cz/laboratorni-vahy-vibra> [online]. [cit. 2015-04-09]
- [39] POSPÍŠIL, Z.: Jemná keramika. Praha, 1981.
- [40] SOKOLÁŘ, R.: Keramika online. Brno, 2010

Seznam obrázků

Obr. 2-1 Schéma metody Laser sintering [9]	14
Obr. 2-2 Schéma metody Fused deposition modeling [12]	15
Obr. 2-3 Keramický blok materiálu do frézy CEREC [14]	16
Obr. 2-4 Vyfrézovaná zubní korunka na fréze CEREC [14]	16
Obr. 2-5 Fréza CEREC [16]	17
Obr. 2-6 Detail pracovního prostoru frézy CEREC [17]	17
Obr. 2-7 Schéma metody Laser stereolithography – pramic [20]	18
Obr. 2-8 Schéma metody Lithography-based Ceramic Manufacturing [22].....	20
Obr. 2-9 Křivky délkových změn zirkoničité keramiky různého složení v závislosti na teplotě při ohřevu i ochlazení [28]	29
Obr. 2-10 Část rovnovážného fázového diagramu soustavy $ZrO_2 - Y_2O_3$ v oblasti nízkých koncentrací Y_2O_3 [28]	32
Obr. 2-11 Schématické znázornění mikrostruktury základních druhů transformačně zpevněné ZrO_2 keramiky [28]	33
Obr. 2-12 Ukázky keramických scaffoldů [33,34]	36
Obr. 3-1 Polotovary z polymerních materiálů pro 3D tisk metodou FDM [35]	40
Obr. 3-2 3D tiskárna Rebelix [37]	42
Obr. 3-3 Laboratorní váhy Vibra HJ series [38]	43
Obr. 3-4 Materiál ve formě granulí	44
Obr. 3-5 Proces vytlačování keramického drátu a jeho následné namotávání na cívku	46
Obr. 3-6 Křivka výpalu materiálu Y-TZP	48
Obr. 3-7 Princip keramického konceptu dle Lacha [40]	50
Obr. 3-8 Mikrostruktura vyrobeného drátu po slinutí, Zvětšeno 1 500x	52
Obr. 3-9 a), b): Vytisknutý nosník po slinování	54
Obr. 3-10 a), b): Vytisknutá frontální zubní korunka po slinování	55
Obr. 3-11 a), b): Vytisknutá laterální zubní korunka po slinování	56
Obr. 3-12 a), b): Vytisknuté matrice scaffold po slinování	57
Obr. 3-13 Lomová plocha přelomeného nosníku po ohybové zkoušce, Zvětšeno 500x	60
Obr. 3-14 Speciální povrch titanových destiček, které se používají ve zdravotnictví... 62	
Obr. 3-15 Detail speciálního povrchu titanových destiček, Zvětšeno x	63
Obr. 3-16 Povrch keramických scaffoldů po nanesení speciální suspenze, Zvětšeno x	63
Obr. 3-17 Detail povrchu keramických scaffoldů po nanesení speciální suspenze, Zvětšeno x	64
Obr. 3-18 Výsledný keramický drát namotaný na cívku	66

Seznam tabulek

Tab. 2-1 Porovnání metod 3D tisku keramických materiálů [2, 23, 24]	21
Tab. 2-2 Vybrané vlastnosti dentální keramiky (orientační hodnoty) [25]	26
Tab. 2-3 Přehled základních keramických systémů a jejich užití v protetice [25]	27
Tab. 2-4 Vlastnosti modifikací oxidu zirkoničitého [28]	29
Tab. 2-5 Označení druhů transformačně zpevněné keramiky [28]	31
Tab. 2-6 Příklady vlastností transformačně zpevněné keramiky [28]	34
Tab. 3-1 Vybrané hodnoty z materiálových listů daných testovaných materiálů	44
Tab. 3-2 Tepelné vlastnosti testovaných materiálů a posouzení jejich zpracovatelnosti technologí vytlačování	46
Tab. 3-3 Naměřené hodnoty objemové hmotnosti keramického drátu po slnutí	49
Tab. 3-4 Klasifikace mikrostruktur z hlediska velikosti zrn [40]	51
Tab. 3-5 Naměřené hodnoty objemové hmotnosti u vytisknutých nosníků, po slinování	59
Tab. 3-6 Záznam o zkoušce v třibodovém ohybu, nosník	59
Tab. 3-7 Naměřené hodnoty objemové hmotnosti u vytisknutých zubních korunek, po slnutí	61
Tab. 3-8 Naměřené hodnoty objemové hmotnosti u vytisknutých matic scaffold, po slnutí	61
Tab. 3-9 Porovnání naměřených hodnot objemové hmotnosti a pevnosti v třibodovém ohybu s hodnotami z materiálových listů	65
Tab. 3-10 Porovnání naměřených hodnot vytisknutých 3D objektů z materiálu od dodavatele firmy Daichii a hodnoty z materiálového listu s požadovanými hodnotami dle normy ISO 6872/2008	68



Seznam použitých zkratk a symbolů

SLA.....	Laser stereolithography
SLS.....	Laser sintering
FDM.....	Fused Deposition Modeling
CEREC.....	Ceramic reconstruction
LCM.....	Lithography-based ceramic manufacturing
CAD.....	Computer Aided Design
CNC.....	Computer Numeric Control
mm.....	milimetr, délková jednotka soustavy SI
STL, .stl.....	Univerzální výměnný formát 3D dat
ot/min.....	otáčky za minutu, vedlejší jednotka soustavy SI pro frekvenci
LED.....	Light-Emitting Diode
μm.....	mikrometr, délková jednotka soustavy SI
°C.....	stupeň Celsia, jednotka teploty soustavy SI
Kč.....	Koruna česká, měna v České republice
CT.....	Computed Tomography
MPa.....	megapascal, jednotka silového napětí v soustavě SI
K ⁻¹	kelvin na mínus prvou, jednotka délkové roztažnosti v soustavě SI
μg*cm ²	jednotka chemické rozpustnosti
Bq/g.....	Becquerel na gram, jednotka zdroje radioaktivního záření v soustavě SI
CAD/CAM.....	Computer Aided Design and Computer Aided Manufacturing
V.....	Volt, jednotka elektrického napětí v soustavě SI
W.....	Watt, jednotka výkonu v soustavě SI
EU.....	Evropská Unie
g.....	gram, jednotka hmotnosti v soustavě SI
kg.....	kilogram, jednotka hmotnosti v soustavě SI
l.....	litr, jednotka objemu v soustavě SI
kW.....	kilowatt, jednotka výkonu v soustavě SI





Seznam příloh

Příloha č. 1	Použité stroje a zařízení	41
Příloha č. 2	Materiálový list vybraného materiálu Y-TZP od firmy Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo CO., LTD.	42
Příloha č. 3	Materiálový list vybraného materiálu Y-TZP od firmy Tosoh Corporation	42
Příloha č. 4	Materiálový list vybraného materiálu Y-TZP od firmy INMATEC Technologies GmbH	42
Příloha č. 5	Parametry výpalu materiálu Y-TZP	46



PŘÍLOHY



Příloha č. 1 Použité stroje a zařízení

Laboratorní váhy Vibra HJ series:

Vysoce přesná kompaktní váha VIBRA HJ je díky odolné robustní konstrukci vhodná do mnoha oblastí průmyslu, laboratoří i do výroby.

Tato váha je schválena pro obchodní použití ve všech zemích EU s třídou přesnosti OIML I a OIML II s možností připojení k PC nebo tiskárně pomocí sériového portu RS232, který je součástí základního vybavení váhy.

Cejchuschopná kompaktní váha VIBRA HJ (OIML I a II) s dílkem již od 0,001 g v široké škále rozsahů od 220g do 31 kg. Díky odolné robustní konstrukci je vhodná do mnoha oblastí průmyslu, laboratoří i do výroby. Vysoká přesnost těchto vah je zajištěna díky jedinečnému snímacímu členu VIBRA MMTS, který pracuje na principu vibračního článku a je vysoce odolný proti elektromagnetickému a elektrostatickému rušení a změnám teploty.

Vysokoteplotní pec Clasic 2017S:

Vysokoteplotní pece jsou vyráběny ve více variantách. Standardní konstrukce s dvířky zepředu jsou určeny zejména pro keramické a sklářské laboratoře a poloprovozy. Jsou vhodné i pro tepelné zpracování kovů.

Základem pecí je rám příhradové konstrukce. V pecích jsou použity vysokoteplotní desky z vláknité keramiky fy RATH na teploty až 1800°C a superkanthalové smyčky až na 1900°C. V dolní části rámu je umístěn programovatelný regulátor CLARE 4, transformátor, tyristorová napájecí jednotka a u elevátorových pecí elektrický zdvihový pohon.

Parametry vysokoteplotní pece Clasic 2017S

T_{\max} [°C]	1 700
vnitřní š-v-h [mm]	250 – 200 – 400
vnější š-v-h [mm]	670 – 600 - 650
objem [l]	20
napětí [V]	400
příkon [kW]	8
hmotnost [kg]	135
Cena [Kč]	750 000



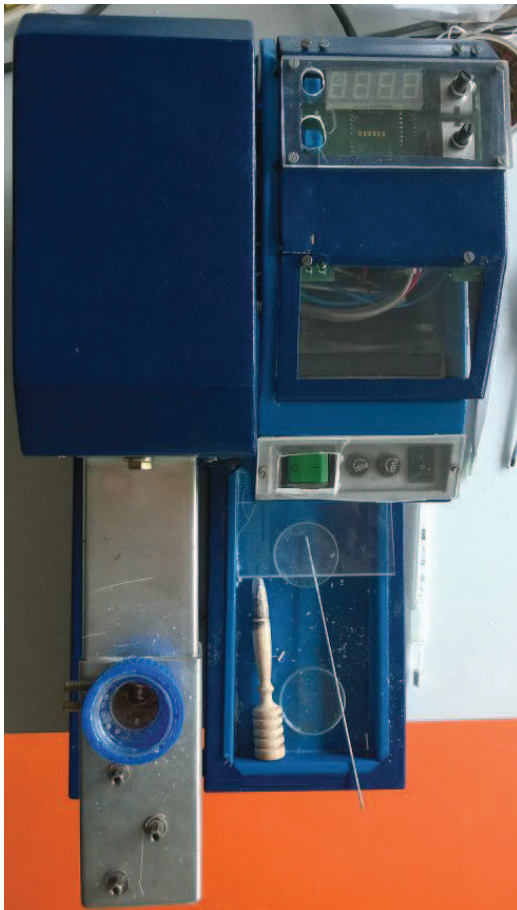
Vysokoteplotní pec Clasic 2017S

Vytlačovací stroj:

Při našem procesu výroby je použit vytlačovací stroj s horizontálním šnekem a úpravou elektronické řídicí jednotky, která umožňuje plynule měnit otáčky šneku do 50 ot/min a regulovat teplotu v komoře šneku až do 250 °C.

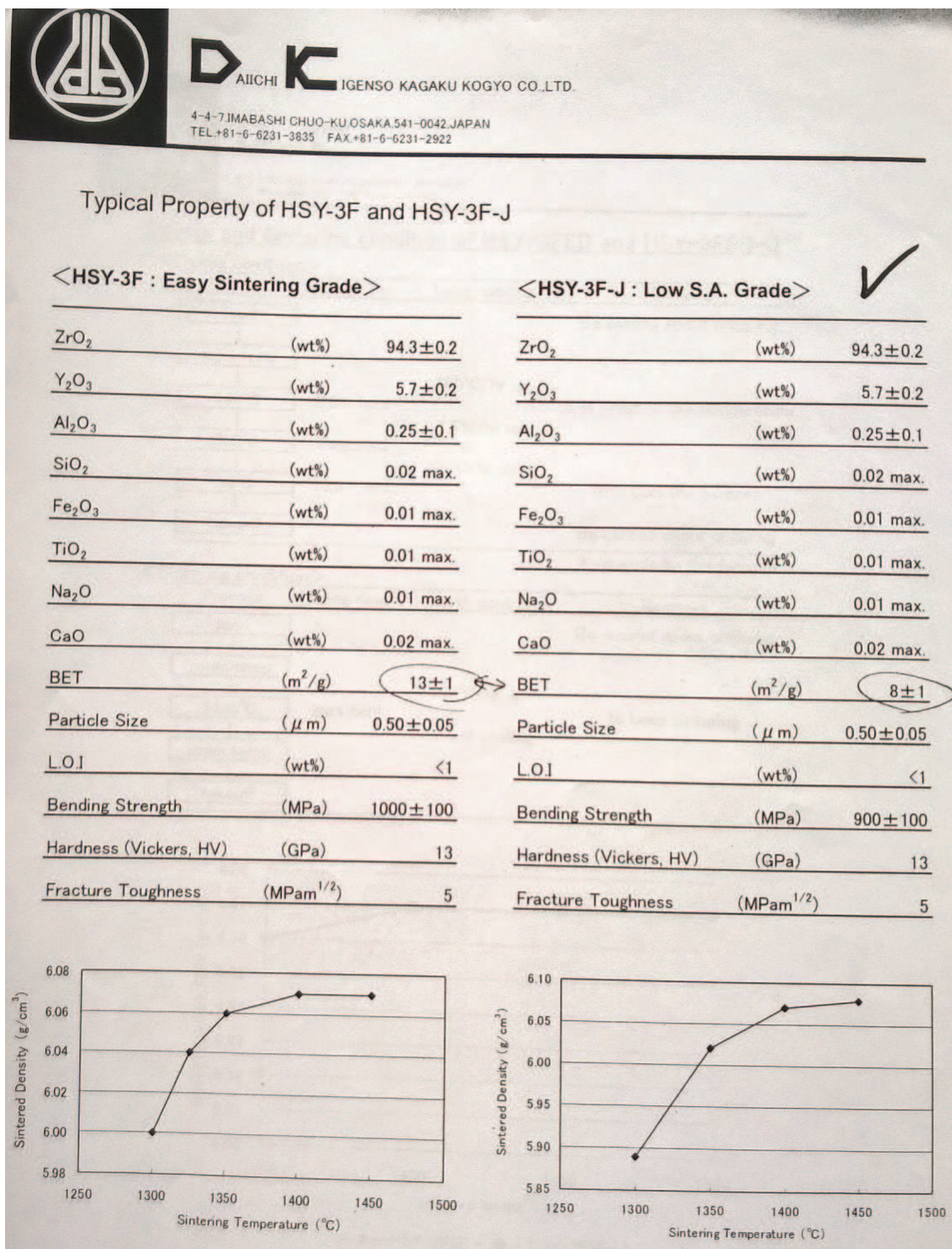
Parametry-

- rozměry: 400 × 200 × 150 mm
- otáčky šneku: 0 – 50 ot/min, plynulá regulace
- teplota v pracovní komoře šneku: 0 – 250 °C, plynulá regulace
- průměr trysky: 1.75 mm – celokovová tryska
- zdroj: 230 V/ 50 Hz



Vytlačovací stroj s horizontálním šnekem

Příloha č. 2 Materiálový list vybraného materiálu Y-TZP od firmy Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo CO., LTD.





Příloha č. 3 Materiálový list vybraného materiálu Y-TZP od firmy Tosoh Corporation

MONOCLINIC ZIRCONIA						PARTIALLY STABILISED ZIRCONIA							
	DK-1	DK-2	DK-3	DK-4	RC-100	HSY 2.6	HSY-3	HSY 3U	HSY3B	HSY 3SD	HSY 3SLSSD	CEZ 12	MSZ 8
ZRO2 (wt%)	99.70	99.81	99.94	99.56	99.74	94.8	94.2	93.8	93.4	94.2	94.3	83	86.8
Y2O3 (wt%)	--	--	--	--	--	4.6	5.4	5.3	5.3	5.4	5.4	15.8	2.70
SiO2 (wt%)	0.045	0.042	0.02	0.17	0.045	0.13	0.11	0.08	0.12	0.1	0.01	0.05	0.10
FE2O3 (wt%)	0.035	0.002	0.0003	0.11	0.0035	0.004	0.003	0.006	0.003	0.004	0.003	0.005	0.003
TiO2 (wt%)	0.14	0.14	0.05	0.15	0.13	0.13	0.11	0.01	0.14	0.10	0.02	0.15	0.10
AL2O3 (wt%)	--	--	--	--	--	0.25	0.24	0.75	0.98	0.25	0.25	0.25	0.125
AVERAGE PARTICLE SIZE (μm)	0.80	1.90	8.0	1.5	1.10	0.42	0.47	0.20	0.75	42	42	0.35	1.0
SURFACE AREA (m ² /g)	23.5	4.8	--	3.0	105	7.0	7.0	20.0	5.3	--	--	12	4.0
SINTERED DENSITY (g/cm ³)						6.03	6.04	5.8	6.0	6.01	6.01	6.2	6.7
BENDING STRENGTH MPa						1014	1000	1000	920	900	900	700	700
HARDNESS MPa						12000	12000	12500	12000	12500	12500	900	11000
FRACTURE TOUGHNESS MPa·m ^{1/2}						6	6.5	6.5	6	6.5	6.5	7-8	9





Příloha č. 4 Materiálový list od firmy InMatec Technologies GmbH

Data Sheet	
Product	Zirconium Oxide ZrO_2 plus processing additives
Ceramic powder	ZrO_2 , 94.5 %, partly Y_2O_3 - stabilized TZ-3YS-E (Tosoh Corp.)
Appearance	White to greyish granulate material
Product description	Injection moulding feedstock for production of sintered ceramic components
Theoretical density	6.05 g/cm ³
Shrinkage approx.	22 % corresponding
Mold factor approx.	1.28
Processing temperature	From feeding zone 150 °C to nozzle tip 160 °C
Mold temperature	50 °C – 65 °C
Debinding	2 step water & thermal Particular conditions are depending on part dimension and design.
Sintering temperature	1,500 °C in air
Storage and Lifetime	Product can be used for approx. 6 months after opening if stored dry at room temperature. Vessel has to be closed airtight <u>thoroughly</u> after feedstock withdrawal.
Manufacturer	INMATEC Technologies GmbH Heerstrassenbenden 10 D- 53359 Rheinbach

Advice: Due to the abrasive behaviour of ceramic powder we strongly recommend production with cylinder, screw and mold made from hard metal only.

Version 1 01.02.2013





INMAFEED K1012



Data Sheet	
Product	Zirconium Oxide ZrO_2 plus processing additives
Ceramic powder	ZrO_2 , 94.5 %, partly Y_2O_3 - stabilized TZ-3YS-E (Tosoh Corp.)
Appearance	White to greyish granulate material
Product description	Injection moulding feedstock for production of sintered ceramic components
Theoretical density	6.05 g/cm ³
Shrinkage approx.	22 % corresponding
Mold factor approx.	1.28
Processing temperature	From feeding zone 150 °C to nozzle tip 160 °C
Mold temperature	50 °C – 65 °C
Debinding	2 step water & thermal Particular conditions are depending on part dimension and design.
Sintering temperature	1,500 °C in air
Storage and Lifetime	Product can be used for approx. 6 months after opening if stored dry at room temperature. Vessel has to be closed airtight <u>thoroughly</u> after feedstock withdrawal.
Manufacturer	INMATEC Technologies GmbH Heerstrassenbenden 10 D- 53359 Rheinbach

Advice: Due to the abrasive behaviour of ceramic powder we strongly recommend production with cylinder, screw and mold made from hard metal only.

Version 1

01.02.2013





Příloha č. 5 Parametry výpalu materiálu Y-TZP

General Guidelines for INMAFEED K1012



Powder: ZrO₂, TZ-3YS-E

Water Debinding

First step is to debind approx. 40 – 50 % of the binder out of the green part by laying them on a grid into a water bath with enough tap water at room temperature for about 24 hours.

Thermal Debinding

from [°C]	to [°C]	Heating rate [K/h]
Drying at 80°C for 4 hours		
80	145	20
145	155	5
155	160	2
Dwell at 160°C for 4 hours		
160	170	2
170	220	10
220	300	20
Dwell at 300°C for 2 hours		

Sintering

from [°C]	to [°C]	Heating rate [K/h]
25	300	60
300	330	10
330	420	20
Dwell at 300°C for 1 hour		
420	1250	100
1250	1500	20
Dwell at 1500°C for 2 hours		
1500	25	cooling

These general guidelines are based on a wall thickness of approx. 5 mm
Note: These recommendations are considered to work as a standard guideline and have to be adapted to individual wall-thickness and part-design. For more details please contact us.

Version 1

01.02.2013

