



Diplomová práce

Mikro-tavení skla a sklokeramiky na bázi SiO₂ pomocí CO₂ laseru

Studijní program:

N0719A270001 Nanotechnologie

Autor práce:

Bc. Alexandra Benediková

Vedoucí práce:

Ing. Štěpán Kunc, Ph.D.

Katedra fyziky

Konzultant práce:

Ing. Mgr. Barbora Nikendey Holubová, Ph.D.

Katedra chemie

Liberec 2023



Zadání diplomové práce

Mikro-tavení skla a sklokeramiky na bázi SiO₂ pomocí CO₂ laseru

Jméno a příjmení:

Bc. Alexandra Benediková

Osobní číslo:

M21000186

Studijní program:

N0719A270001 Nanotechnologie

Zadávající katedra:

Katedra fyziky

Akademický rok:

2021/2022

Zásady pro vypracování:

1. Provést rešerši v oblasti tavení materiálu na bázi SiO₂ pomocí CO₂ laseru.
2. Seznámit se s experimentálním zařízením pro mikrotavení materiálů na bázi SiO₂ v laboratoři FS a realizovat experimenty s tavením vybraných vstupních materiálů různé granulometrie.
3. Identifikovat závislosti mezi zrnitostí, energií potřebnou k tavení a chemickým složením vstupních materiálů.
4. Zpracovat naměřené výsledky a provést diskuzi.

Rozsah grafických prací: dle potřeby dokumentace
Rozsah pracovní zprávy: 50 stran
Forma zpracování práce: tištěná/elektronická
Jazyk práce: Čeština

Seznam odborné literatury:

1. CHEN Z., Z. LI, J. LI, Ch. LIU, Ch. LAO, Y. FU, Ch. LIU, Y. LI, P. WANG a Y. HE. 3D printing of ceramics: A review. *Journal of the European Ceramic Society*. 2019;39(4) : 661–687.
2. HOTAŘ V., M. STARÁ, V. MÁKOVÁ. and B. NIKENDEY HOLUBOVÁ. Present state of 3D printing from glass. *Pure and Applied Chemistry*, vol. 94, no. 2, 2022, pp. 169–179. <https://doi.org/10.1515/pac-2021-0707>
3. BRUDER A., et al. Development of a 3D-Printer for HT-SLS of Fused Silica Powder , Joint Meeting of DGG, ČSS & SSS, Proceeding of 92nd Annual Meeting of the German Society of Glass Technology in Conjunction with the Annual Meetings of the Czech Glass Society & the Slovak Glass Society, 28 – 30 May 2018, Bayreut. 2018; 110.
4. KHYMYROV R. S., S.N. GRIGORIEV, A. A. OKUNKOVA, A. V. GUSAROV. On the possibility of selective laser melting of quartz glass. *Physics Procedia*. 2014;56:345–56.
5. FATERI M., A. GEBHARDT. Selective laser melting of soda-lime glass powder. *International Journal of Applied Ceramics Technology*. 2015;12(1):53–61. DOI:10.1111/IJAC.12338.
6. DATSIU K. C., E. SALEH, F. SPIRRETT, R. GOODRIDGE, I. ASHCROFT, D. EUSTICE. Additive manufacturing of glass with laser powder bed fusion. *Journal of the American Ceramic Society*. 2019; 102: 4410– 4414. DOI: 10.1111/jace.16440.
7. LOU J., H. PAN, E. C. KINZEL. Additive Manufacturing of Glass, *Journal of Manufacturing Science and Engineering*. December 2014, 136(6): 061024. doi: <https://doi.org/10.1115/1.4028531>
8. LEI J., Y. HONG, Q. ZHANG, F. PENG, H. XIAO. Additive Manufacturing of Fused Silica Glass Using Direct Laser Melting. AW31.4. 2019; 10.1364/CLEO_AT.2019.AW31.4.
9. SALEH, B. E. A., M. C. TEICH. *Základy fotoniky I, II,III,IV* MATFYZPRESS, Praha, 1994–95.
10. HECHT E., A. ZAJAC. *Optics*, Addison-Wesley Publishing Company, 2003.

Vedoucí práce: Ing. Štěpán Kunc, Ph.D.
Katedra fyziky

Konzultant práce: Ing. Mgr. Barbora Nikendey Holubová, Ph.D.
Katedra chemie

Datum zadání práce: 8. února 2022
Předpokládaný termín odevzdání: 28. dubna 2023

L.S.

prof. Ing. Zdeněk Plíva, Ph.D.
děkan

prof. Mgr. Jiří Erhart, Ph.D.
vedoucí katedry

Prohlášení

Prohlašuji, že svou diplomovou práci jsem vypracovala samostatně jako původní dílo s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé diplomové práce a konzultantem.

Jsem si vědoma toho, 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 nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu Technické univerzity v Liberci.

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

Současně čestně prohlašuji, že text elektronické podoby práce vložený do IS/STAG se shoduje s textem tištěné podoby práce.

Beru na vědomí, že má diplomová práce bude zveřejněna Technickou univerzitou v Liberci v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů.

Jsem si vědoma následků, které podle zákona o vysokých školách mohou vyplývat z porušení tohoto prohlášení.

Poděkování

Tímto bych ráda poděkovala vedoucímu mé diplomové práce, Ing. Štěpánu Kuncovi, Ph.D. za všestrannou pomoc při vypracování práce, za ochotu proniknout na chvíli do tábora chemiků, za to, že byl vždy k dispozici a za jeho absolutní klid v jakékoliv situaci. Věřím, že to bylo potřeba.

Děkuji své konzultantce, Ing. Mgr. Barboře Nikendey Holubové, Ph.D., za cenné rady a místy velmi veselé a improvizované konzultace.

Dále bych ráda poděkovala svému partnerovi, své rodině a přátelům za nekonečnou podporu a motivaci. Velké díky patří Freye a Percymu.

Velké díky patří také dalším lidem, kteří mi s vypracováním této práce jakkoliv pomohli, jmenovitě děkuji panu Ing. Davidu Tomkovi, paní Ing. Janě Müllerové, Ph.D., panu Mgr. Martinu Slavíkovi, Ph.D. a panu doc. Ing. Petru Exnarovi, CSc.

Děkuji také členům katedry sklářských strojů a robotiky FS TUL za praktickou podporu během vypracování této práce.

Děkuji.

Anotace

Tato diplomová práce se zabývá mikrotavením SiO_2 skla pomocí CO_2 laseru metodou SLM z práškového lože. Práce se zaměřila především na stanovení závislosti potřebnou hustotou energie laseru pro slinování SiO_2 částic o specifické zrnitosti. Dalším cílem této práce bylo nastínit možnosti aplikovatelnosti této technologie při výrobě 2D a 3D objektů. Pro popis vyrobených objektů byly použity charakterizační techniky, jako je rentgenová difrakce (XRD), Ramanova spektroskopie a optická či elektronová mikroskopie, které potvrdily úspěšnou výrobu čistého křemenného skla. Výsledky ukázaly lineární vztah mezi velikostí částic a hustotou energie, což nabízí poznatky pro optimalizaci procesů v průmyslových aplikacích. V této práci byl proveden základní výzkum této technologie, přispívá k rozvoji selektivního laserového slinování pro výrobu křemenného skla jak v laboratorním, tak do budoucna i v průmyslovém měřítku a soustředí se na naznačení různých cest, jakými by se měl další vývoj v této problematice ubírat.

Klíčová slova

SLM, křemenné sklo, slinování skla CO_2 laserem, aditivní zpracování skla, SiO_2 .

Annotation

This thesis deals with the micro melting of SiO_2 glass using CO_2 laser SLM method from powder bed. The thesis is mainly focused on the determination of the laser energy density dependence required for sintering SiO_2 particles of specific grain size. Another aim of this work was to outline the applicability of this technology in the fabrication of 2D and 3D objects. Characterization techniques such as X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy and optical or electron microscopy were used to describe the fabricated objects and confirmed the successful production of pure quartz glass. The results showed a linear relationship between particle size and energy density, offering insights for process optimization in industrial applications. In this work, basic research on this technology has been carried out, contributing to the development of selective laser sintering for the production of quartz glass both in the laboratory and, in the future, on an industrial scale, and focusing on outlining the different paths that future developments in this field might take.

Key words

SLM, quartz glass, CO_2 laser glass sintering, additive glass processing, SiO_2 .

Obsah

Poděkování.....	5
Anotace	6
Klíčová slova.....	6
Annotation.....	6
Key words.....	6
Úvod.....	8
1. Teoretická část.....	12
1.1. Sklo a skelné materiály	12
1.2. Skelná přeměna, závislost entalpie na teplotě	12
1.3. Strukturní teorie vzniku skla	14
1.4. Kinetické teorie vzniku skla	16
1.5. Slinování.....	20
1.6. SLM - Selektivní tavení CO ₂ laserem	22
2. Experimentální část.....	26
2.1. Seznam použitých chemikálií a měřicích přístrojů	26
2.2. Průběh typického experimentu:.....	27
3. Diskuze výsledků.....	29
3.1. Charakterizace vstupních materiálů.....	29
3.2. Příprava vstupních materiálů	30
3.3. Výběr laseru.....	35
3.4. První pokusy SLM experimentů se skleněnými mikro-kuličkami.....	36
3.5. Určení energetické hustoty ED laseru potřebné ke slinování v závislosti na velikosti zrn zpracovávaných písků	38
3.6. Charakterizace produktů mikrotavení.....	39
3.7. Určení průměru svazku CO ₂ laseru	53
3.8. Výkon CO ₂ laseru - měření a výpočet.....	54
3.9. Energetická hustota - zavedení a výpočet.....	54
3.10. Další pokusy	57
4. Závěr	59
Reference.....	61

Seznam obrázků

Obrázek 1: Graf závislosti entalpie na teplotě sklotvorné taveniny [1]	14
Obrázek 2: Struktura podle Zachariasena - krystalické uspořádání (vlevo), amorfni uspořádání (uprostřed) a uspořádání s kationty uvnitř sítě (vpravo) [10]	15
Obrázek 3: Průběh změny volné entalpie při nukleaci [4a]	17
Obrázek 4: Dvourozměrné znázornění okamžitého uspořádání atomů v tavenině [4a]	18
Obrázek 5: Gibbsovy volné energie heterogenní nukleace ve srovnání s homogenní nukleací [2]	18
Obrázek 6: Vliv teploty na rychlost nukleace a růstu krystalů ve sklotvorné tavenině [2]	19
Obrázek 7: Křivka čas-transformace-teplota (time-transformation-temperature, TTT) pro sklotvornou taveninu pro libovolný objemový zlomek skla. [2]	20
Obrázek 8: SEM snímek SiO ₂ po slinování CO ₂ laserem při zvětšení 120x (na obrázku jsou vyznačeny krčky mezi původně krystalickými částicemi)	21
Obrázek 9: Procesní mapy pro tvorbu: (A) tenkých stěn (7 × 3 × w mm ³) a; (B) kostek (5 × 5 × 5 mm ³) [24]	24
Obrázek 10: Procesní mapy pro dosažení konsolidace v tenkostěnných strukturách pro: (a) SLSG109 a (b) SLSG44 (zelená plocha pro konsolidované části a šedá plocha pro špatně / nekonsolidované části). [25]	25
Obrázek 11: SEM snímky a proměřené velikosti pískových zrn pro písky ST2 (vlevo) při zvětšení 1 670x a STJ25 (vpravo) při zvětšení 142x.	29
Obrázek 12: Analýza distribuce velikostí částic sítováním separované 45 - 63 μm frakce písku.	30
Obrázek 13: Analýza distribuce velikostí částic sítováním separované 63 - 75 μm frakce písku.	30
Obrázek 14: Analýza distribuce velikostí částic sítováním separované 75 - 100 μm frakce písku.	31
Obrázek 15: Analýza distribuce velikostí částic sítováním separované 100 - 125 μm frakce písku.	31
Obrázek 16: Analýza distribuce velikostí částic sítováním separované 125 - 250 μm frakce písku.	31
Obrázek 17: Analýza distribuce velikostí částic sedimentací separované 43 - 53 μm frakce písku s naměřenou hodnotou d ₅₀ = 22,59 μm.	33
Obrázek 18: Analýza distribuce velikostí částic sedimentací separované 53 - 75 μm frakce písku s naměřenou hodnotou d ₅₀ = 30,35 μm.	33
Obrázek 19: Schématické znázornění uspořádání sedimentační aparatury	34
Obrázek 20: SEM snímky menší frakce částic s předpokládanou velikostí 48 μm při zvětšení 1000x (vlevo) a 250x (vpravo).	34
Obrázek 21: SEM snímky menší frakce částic s předpokládanou velikostí 64 μm při zvětšení 1000x (vlevo) a 250x (vpravo).	35
Obrázek 22: Infračervená (vlevo) a UV-viditelná (vpravo) transmisní spektra různých typů skel: taveného oxidu křemičitého (SiO ₂), sulfidu galia a germania (GaGeS), fluoridových skel (ZBLAN a fluorindát) a fluorofosfátu (FP). [O]	35
Obrázek 23: UV-viditelná a infračervená transmisní spektra krystalického křemene (vlevo) a vysoce kvalitního amorfniho skla (vpravo). [33]	36

Obrázek 24: Ukázka SLM zásobníku pro slinování CO ₂ laserem (vlevo) a zvětšený obrázek slinuté stopy pro frakci TF 159S (1 – 50 μm při ED = 0,3 J/mm ²) při zvětšení 100x.....	37
Obrázek 25: Ukázka zvětšené stopy po slinování CO ₂ laserem pro frakci TF 9 (300 - 400 μm) při zvětšení 100x.	37
Obrázek 26: Snímek stopy z optického stereomikroskopu po slinování mikročastic písku o průměru zrna d50 = 93 μm pomocí CO ₂ laseru rychlostí 1 mm/s při výkonu 16,4 W při zvětšení 100x.	38
Obrázek 27: Snímky SEM mikromletého písku ST2 po slinování CO ₂ laserem při zvětšení 159x (vlevo) a 182x (vpravo).	39
Obrázek 28: Snímky SEM mikromletého písku ST2 po slinování CO ₂ laserem při zvětšení 100x (vlevo a uprostřed) a 10 000x (vpravo).	40
Obrázek 29: Snímky SEM zobrazující povrch výborně slinuté stopy z vrchní (vlevo) a spodní (vpravo) strany při zvětšení 120x (vlevo) a 100x (vpravo).	40
Obrázek 30: Struktura skleněné destičky při pohledu shora (směr, ve kterém dopadá laserový paprsek na práškové lože, vlevo) a zespoda (vpravo) při zvětšení 100x.	41
Obrázek 31: Pohled na průřez velmi dobře slinuté stopy při zvětšení 100x (vlevo) a schématické znázornění rozložení fází v něm.	41
Obrázek 32: Ramanovo spektrum dobře slinuté a dvou špatně slinutých stop a standardu vstupního písku.	44
Obrázek 33: Ramanova spektra jednoduchých amorfních (a) a polykrystalických (b) koloidů křemíku. (c) Odpovídá referenčnímu spektru monokrystalu křemíku. [38].	44
Obrázek 34: Ramanovo spektrum stopy slinuté z písku 220 μm - změřeno v místě jasně krystalické fáze (A) a viditelně amorfni fáze (B).	45
Obrázek 35: Ramanovo spektrum stopy slinuté z písku 137 μm - změřeno v místě viditelně amorfni fáze (A) a jasně krystalické fáze (B).	45
Obrázek 36: Ramanovo spektrum stopy slinuté z písku 97 μm - změřeno v místě jasně krystalické fáze (A) a viditelně amorfni fáze (B).	46
Obrázek 37: Ramanovo spektrum stopy slinuté z písku 64 μm - změřeno v místě jasně krystalické fáze (A) a viditelně amorfni fáze (B).	46
Obrázek 38: Ramanovo spektrum stopy slinuté z písku 48 μm - změřeno v místě viditelně amorfni fáze (A) a jasně krystalické fáze (B).	47
Obrázek 39: Dvourozměrný model struktury Q modulů všech 5 úrovní pro SiO ₂ . [39]	48
Obrázek 40: Trojrozměrný model struktury Q modulů všech 5 úrovní pro SiO ₂ . [40]	48
Obrázek 41: 2D mapping přechodu fází v průřezu slinuté stopy pomocí Ramanovy spektroskopie.....	49
Obrázek 42: Schéma aparatury pro měření XRD (vlevo) a ukázka difrakčních spekter pro různé fáze SiO ₂ (vpravo). [41]	50
Obrázek 43: Rentgenový difrakční obrazec křemene (vlevo) a skla (vpravo). ZDROJ!	50
Obrázek 44: XRD analýza jemnozrnného písku ST2.....	51
Obrázek 45: XRD analýza špatně slinuté stopy.	52
Obrázek 46: XRD analýza výborně slinuté stopy (vrchní strana).....	52

Obrázek 47: XRD analýza výborně slinuté stopy (spodní strana)	53
Obrázek 48: Profil laserového svazku pro 2 různé intenzity. [47]	53
Obrázek 49: Příklad závislosti potřebného výkonu CO ₂ laseru na rychlosti skenování pro velikostní frakci SiO ₂ písku d ₅₀ = 93 μm.	55
Obrázek 50: Závislosti potřebné energetické hustoty CO ₂ laseru na velikosti částic SiO ₂ písku (pozn. hodnota pro 50 % je pro stejnou velikost pro potřeby přehlednosti o 2 μm posunuta)	56
Obrázek 51: Závislosti potřebné energetické hustoty CO ₂ laseru na velikosti částic SiO ₂ písku.	57
Obrázek 52: Čtvercová destička slinutá působením CO ₂ laseru na pískové lože metodou SLM v rozměru 1 x 1 cm.	57
Obrázek 53: Snímek zachycující průběh slinování naprogramovaného tvaru v pískovém loži pomocí CO ₂ laseru (vlevo) a pohled na pískové lože po slinování (vpravo).	58
Obrázek 54: Pohled na základní kružnici v pískovém loži (vlevo) a na hotový skleněný 3D objekt (vpravo).	58

Seznam tabulek

Tabulka 1: Shrnutí výsledků XRF analýzy mikromletého písku ST2	29
Tabulka 2: Shrnutí výsledků XRF analýzy písku STJ25	30
Tabulka 3: Tabulka shrnující předpokládanou a skutečnou hodnotu d ₅₀ síťovaných písků	32
Tabulka 4: Shrnutí výsledků slinování skleněných mikrokuliček o různé velikosti při P = 16,84 J	36
Tabulka 5: Zobrazení dvou různě slinutých stop (výborně slinutá vlevo a hůř slinutá vpravo) stejné frakce písku při různých rychlostech laseru při zvětšení 100x.	39
Tabulka 6: Porovnání poměru šířky a hloubky slinuté stopy pro dvě různé zrnitosti vstupního písku.	42
Tabulka 7: Charakteristika hlavních Ramanových píků ve spektru křemičitých skel [48]	43

Úvod

Možnost aditivního zpracování různých materiálů (běžně znám jako 3D tisk) v posledních letech způsobila revoluci ve výrobním průmyslu tím, že umožňuje výrobu složitých a komplexních struktur s nebývalou přesností a přizpůsobením. Zatímco většina technologií 3D tisku se zaměřuje na polymery a kovy, průzkum skla jako tisknutelného materiálu vzbudil značný zájem díky jeho jedinečným vlastnostem a potenciálním aplikacím v různých odvětvích, včetně optiky, elektroniky a architektury. Jednou ze slibných technik 3D tisku skla je selektivní laserové tavení (SLM), které využívá laserem indukovaného lokálního tavení a tuhnutí k vytváření objektů vrstvu po vrstvě.

Tato diplomová práce se zaměřuje na zkoumání proveditelnosti a optimalizace 3D tisku skla pomocí technologie SLM, konkrétně s využitím mikrotavení skla SiO_2 laserem CO_2 . Hlavním cílem tohoto výzkumu je určit minimální hustotu energie laseru potřebnou pro dosažení dokonalého slinutí skla. Tento parametr je klíčový pro zajištění strukturální integrity a kvality vytištěných objektů. Stanovení optimální hustoty energie je nezbytné pro zvýšení účinnosti a přesnosti 3D tisku skla a vede k přípravě půdy pro jeho široké uplatnění v různých průmyslových odvětvích.

K dosažení tohoto cíle byla provedena rozsáhlá experimentální šetření. Výzkum zahrnoval charakterizaci slinovaných skleněných struktur pomocí různých charakterizačních metod, jako je optická rastrovací elektronová mikroskopie (OM, SEM), rentgenová difrakce (XRD) či Ramanova spektroskopie. Tyto analýzy poskytují cenné poznatky o mikrostrukturních vlastnostech, krystalografické struktuře a fázovém rozložení uvnitř vytvořených objektů. Kromě toho se tato práce zaměřuje také na výzkum možností praktického využití dosažených výsledků při výrobě 2D a 3D skleněných objektů, což ukazuje potenciál této nové výrobní techniky.

Úspěšným stanovením minimální hustoty energie pro optimální slinování skla a demonstrací výroby funkčních skleněných objektů přispívá tento výzkum k rostoucímu objemu poznatků v oblasti 3D tisku skla. Výsledky této práce mají velký význam pro rozvoj aditivních výrobních technik a nabízejí nové možnosti výroby složitých skleněných komponent se zvýšenou účinností a přizpůsobením. Výjimečnost této práce spočívá v základní zpracovávané surovině, kterou je velmi čistý SiO_2 písek. Naprostá většina prací v této oblasti se totiž zabývá využitím SLM metody ke zpracování skleněných mikrokuliček (balotiny), sodnovápenatým sklem či jiných předzpracovaných prekurzorů, tato práce se ale zaměřuje na výrobu strukturovaných objektů s chemickým složením křemičitého skla. Vlastnosti sodnovápenatého skla a skla křemičitého se ale významně liší, především z pohledu chemické odolnosti, optických vlastností či mechanických vlastností. V tomto ohledu jsou vlastnosti křemenného skla mnohem zajímavější.

V následujících částech této práce jsou popsány teoretické základy chemické a fyzikální podstaty výroby skla a dále je shrnuta současná situace na poli výzkumu SLM zpracování skla. V experimentální části je představena metodika použitá během experimentů, následně jsou diskutovány získané výsledky a na závěr zhodnoceny důsledky a budoucí směřování tohoto výzkumu.

1. Teoretická část

Teoretická část této práce sestává z několika podkapitol, které se věnují charakteristice skla a skelných materiálů, shrnutí základních technologických principů zpracování sklotvorných materiálů a popisu materiální a technologické podstaty SLM (selective laser melting) metody aditivního zpracování skla. Součástí této kapitoly je také teorie spojená s využitím laseru pro mikrotavení skla a sklokeramiky.

1.1. Sklo a skelné materiály

Základem skel, která lidstvo používalo od dob jejich objevení, byl oxid křemičitý. Vzhledem k tomu, že můžeme vytvořit téměř neomezené množství anorganických skel, která neobsahují oxid křemičitý, není SiO_2 jeho nezbytnou součástí. Skla jsou tradičně vyráběná metodou řízeného ochlazování z taveniny, nicméně je také možné skla tvořit pomocí dalších metod, jako je napařování, sol-gel zpracování roztoků či neutronové ozařování krystalických materiálů. Většina tradičních skel je anorganická a nekovová, organická a v současné době ale také probíhá výzkum v oblasti výroby velké škály kovových skel. Je tedy zřejmé, že se při formulaci přesné definice skla nelze opírat pouze o chemickou povahu materiálu. [1, 2]

Všechna dosud popsaná skla mají dvě společné vlastnosti. Zprvce nemá žádné sklo periodické uspořádání atomů s dlouhým dosahem. Druhou charakteristikou je, že každé sklo vykazuje časově závislé chování při přeměně z krystalické formy do formy amorfnní. K tomuto chování dochází v teplotním rozmezí známém jako oblast skelné přeměny. Sklo lze tedy definovat jako "amorfnní pevnou látku, která zcela postrádá periodickou atomovou strukturu s dlouhým rozsahem a vykazuje změny chování v oblasti skelné přeměny". Materiál, ať už anorganické, organické či kovové povahy, vytvořený libovolnou metodou, který vykazuje skelnou přeměnu, můžeme definovat jako sklo. [1,2]

Pokud se ale přeci jen zaměříme na strukturu SiO_2 , který je stále základem valné většiny skleněných materiálů, můžeme porovnat jeho strukturu jak v krystalické, tak amorfnní fázi. V obou fázích tvoří základní strukturu tetraedrické jednotky SiO_4^{+} . V těchto jednotkách se nacházejí atomy křemíku a kyslíku ve vzdálenosti 0,16 nm. Ve fázi amorfnní se ale hodnoty těchto vzdáleností a úhlů vazeb značně odchyľují. [3]

1.2. Skelná přeměna, závislost entalpie na teplotě

Sklo tedy, na základě informací uvedených v předchozích odstavcích, definujeme jako materiál, který během svého zpracování či výroby vykazuje skelnou přeměnu, tedy se jedná o materiál, který byl z taveniny ochlazen do pevné fáze bez krystalizace. U většiny látek dochází k tomu, že v okolí teploty tání nastává její tuhnutí, krystalizace a skoková změna objemu. Pokud ale k ochlazování taveniny dochází u látek sklotvorných, neobjeví se zmiňovaná skoková změna objemu, ale pod teplotou tání se tavenina chová jako přechlazená kapalina. [1, 3]

Entalpie a volná entalpie

Entalpie, obvykle označovaná H , je termodynamická veličina, která vyjadřuje tepelnou energii uloženou v daném materiálu. Matematicky je možné ji vyjádřit součtem vnitřní energie a součinu tlaku a objemu podle následujícího vztahu (1):

$$H = U + pV \quad (1)$$

Pro účely této práce je potřeba zmínit také vztah, kterým se řídí změna entalpie za konstantního tlaku, v takovém případě je totiž změna entalpie rovna absorbovanému nebo uvolněnému teplu (*Rovnice 2*):

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \quad (2)$$

Pokud je změna entalpie kladná, teplo se absorbuje a reakce je endotermická. Je-li změna entalpie záporná, teplo se uvolňuje a reakce se označuje jako exotermická. [4] Při kinetickém popisu tvorby skla je entalpie intenzivně zkoumanou veličinou. Během chlazení taveniny pod teplotu tání mohou nastat dva případy - v prvním případě, kdy chlazení probíhá dostatečně rychle, nedochází ke skokové změně objemu a entalpie a tím vzniká tzv. podchlazená tavenina. V opačném případě, kdy chlazení probíhá pomalu, se atomy stihnou přeskupit na pozice v krystalické mřížce a tavenina se stává látkou krystalickou. [5]

Jako volná entalpie zde bude označována Gibbsova volná energie. Tato extenzivní stavová veličina je obecně značena ΔG a popisuje volnou energii, kterou je možné přeměnit na energii jinou než pouze tepelnou, tj. využít ji k práci. Vztah mezi Gibbsovou volnou energií a entalpií je vyjádřen v následující rovnici (3):

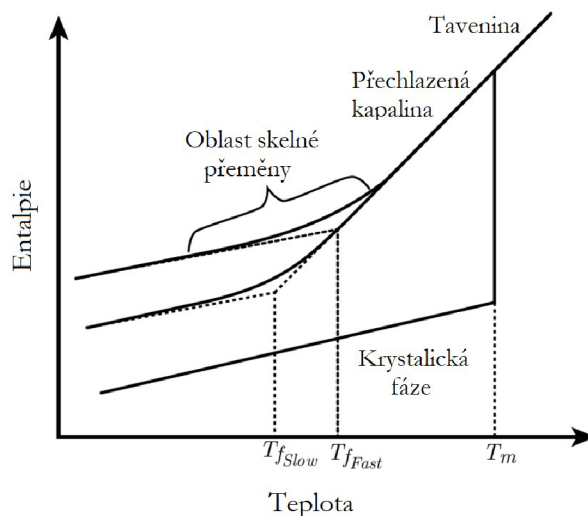
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (3)$$

kde T vyjadřuje termodynamickou teplotu a S je entropie. Z hodnoty Gibbsovy energie je možné určit míru samovolnosti určitého děje či chemické reakce. [6] Rozdíl Gibbsovy volné energie (ΔG) mezi krystalem a taveninou představuje hybnou sílu krystalizace a je zásadním parametrem pro nukleační poměr a růst krystalů. [7] Krystalizace je děj, kdy dochází k uložení molekul taveniny do krystalické mřížky, což je provázeno poklesem entalpie, a tedy uvolněním krystalizačního tepla. Aby proběhla krystalizace, volná entalpie krystalické fáze musí být nižší než volná entalpie amorfní fáze. [8] Bližší souvislosti mezi volnou entalpií (Gibbsovou volnou energií) s procesem formování skla jsou popsány v následujících odstavcích.

Závislost entalpie na teplotě

Procesy probíhající během skelné přeměny jsou obvykle charakterizovány buď na základě entalpických diagramů (závislost entalpie na teplotě, viz. Obrázek 1 níže), nebo diagramů závislosti objemu na teplotě. Pro popis vývoje takového systému je třeba si nejprve představit určitý malý objem taveniny při teplotě výrazně vyšší, než je teplota tání této látky. Postupné ochlazování této taveniny pod teplotu tání by za normálních okolností vedlo ke snižování entalpie, přechodu chaotické atomové struktury do pravidelného uspořádání atomů a postupnému vytvoření dlouhosáhlé periodické struktury. Ve chvíli, kdy se v látce začne objevovat krystalické uspořádání, dochází k prudkému poklesu hodnoty entalpie na hodnotu charakteristickou právě pro teplotu, při které se tavenina taví.

V případě, že je možné taveninu ochladit pod teplotu tání krystalu, aniž by došlo k její krystalizaci, vzniká přechlazená kapalina. Struktura taveniny se s klesající teplotou nadále přeskupuje, ale nedochází v tomto případě k prudkému poklesu entalpie (tak jako by tomu bylo v případě pozvolného chladnutí) v důsledku přerušovaného strukturního přeskupování. Při dalším ochlazování kapaliny se zvyšuje viskozita. Tento nárůst viskozity je v konečné fázi natolik velký, že se již atomy nemohou zcela přeskupit do rovnovážné struktury taveniny. Struktura atomů v tavenině začne zaostávat za strukturou, která by byla přítomna, kdyby byl poskytnut dostatečný čas k dosažení rovnováhy. Entalpie se začíná odchýlovat od rovnovážné přímky a sleduje křivku s postupně klesajícím sklonem, až se nakonec stane závislou na tepelné kapacitě přechlazené kapaliny, tj. viskozita se stane tak velkou, že se struktura taveniny ustálí a přestane být závislá na teplotě. Teplotní oblast, která se nachází mezi rovnovážnými křivkami entalpie rovnovážné taveniny a entalpie pevné látky, se nazývá oblast skelné přeměny. Ochlazená tavenina se zde stává sklem. [2, 3]



Obrázek 1: Graf závislosti entalpie na teplotě sklotvorné taveniny [1]

Vzhledem k tomu, že teplota, při které se entalpie odchyloje od rovnovážné křivky, je řízena viskozitou kapaliny, tj. kinetickými faktory, je umožněna pomalejší rychlost ochlazování tak, aby entalpie sledovala rovnovážnou křivku až do nižší teploty. Oblast skelné přeměny se posune k nižším teplotám a ke vzniku zcela ochlazené taveniny nebo skla dojde až při nižší teplotě. Získané sklo bude mít nižší entalpii než sklo získané při rychlejší ochlazení. Uspořádání atomů bude takové, jaké je charakteristické pro rovnovážnou taveninu při nižší teplotě, než je tomu u taveniny s vyšší teplotou rychleji ochlazeného skla. V neposlední řadě je třeba zmínit veličinu, která nemá jasně daný fyzikální význam, ale často se s ní při popisu skelné přeměny můžeme setkat, a tou je *teplota skelné přeměny*. Teplota skelné přeměny může být definována změnami na křivkách termické analýzy či na křivkách teplotní roztažnosti. Tuto teplotu můžeme považovat za přibližný ukazatel teploty, při které se přechlazená tavenina mění na pevnou látku, nebo naopak teplotu, při které se pevná látka začne chovat jako viskózní tavenina během zahřívání. [1, 2]

1.3. Strukturní teorie vzniku skla

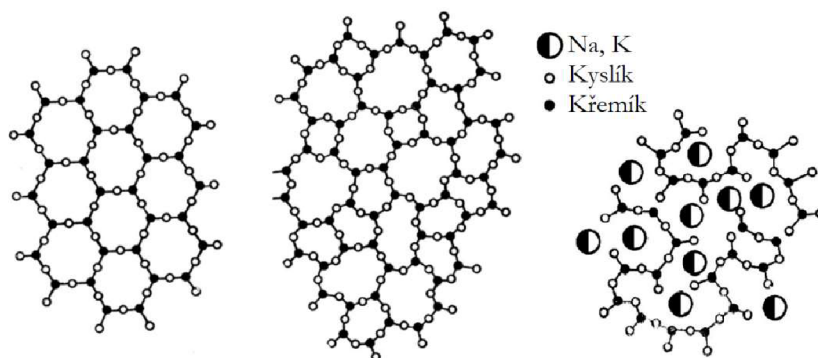
Historický vývoj různých teorií popisujících princip vzniku skla započal na přelomu 19. a 20. století a tyto teorie byly zaměřeny především na popis chování silikátových tavenin, jelikož do roku 1900 nebyla známa žádná skla vytvořená z jiných materiálů. Proto byly první strukturní teorie vzniku skla založeny na znalosti chování silikátových materiálů. V posledních letech byly ale popsány nové možnosti tvorby skel nesilikátových, a je všeobecně známo, že sklo je možné vytvořit z materiálů jako jsou polymery, kovy či jiné neoxidické anorganické struktury. Strukturní teorie vzniku skla se tedy již nezaměřují na zjišťování, zda je možné z daného materiálu vytvořit sklo. Zaměřují se na popis postupu, kdy je z daného materiálu možné sklo připravit sérií kroků či změnami v procesu výroby, z čehož vyplývá důležitost role kinetiky pro popis takového postupu. Z tohoto důvodu nový přístup k tvorbě skel, známý jako *kinetická teorie tvorby skel*, z velké části nahradila dřívější strukturní teorie. [1, 2, 3]

Goldschmidtova teorie je nejstarší a nejjednodušší z nich a tvrdí, že skla obecného vzorce R_nO_m se nejsnáze tvoří, když poměr iontového poloměru kationtu R vůči O leží v rozmezí 0,2 až 0,4. Protože poměry poloměrů mají tendenci vytvářet kationty obklopené čtyřmi kyslíkovými ionty v rozmezí 1,5 až 2,5 ve formě tetraedrů, Goldschmidt se domníval, že pouze taveniny, které obsahují tetraedricky koordinované kationty mají tendenci tvořit sklo při ochlazení taveniny. Toto tvrzení bylo čistě empirické, bez snahy vysvětlit, proč by tetraedrická koordinace měla být tak příznivá pro tvorbu skla. [2, 3]

Zachariasenova teorie byla publikována o několik let později a předchozí Goldschmidtovu teorii rozšířila. Předmětem této teorie bylo vysvětlení, proč určitá koordinační čísla mohou podporovat vznik skel. Tato teorie se stala základním kamenem nejrozšířenějších modelů struktury skla. Zachariasen si v podstatě všiml, že křemičitanové krystaly, které po roztavení a ochlazení snadno tvoří skla, místo aby rekrystalizovaly, mají síťovou strukturu, a nikoliv těsné uspořádání. Tyto sítě se skládají z tetraedrů spojených ve všech čtyřech rozích, stejně jako v odpovídajících krystalech, ale sítě nejsou periodické a symetrické, jako v krystalech. Tyto sítě se rozprostírají ve všech třech rozměrech, takže průměrné chování ve všech směrech je izotropní. Zachariasen tvrdí, že schopnost vytvářet takovéto sítě tak poskytuje konečnou podmínku pro tvorbu skel. [3, 9]

Zachariasenovy myšlenky lze nejlépe shrnout jeho tvrzením, že k tvorbě oxidového skla může dojít, pokud:

- materiál obsahuje vysoký podíl kationtů, které jsou obklopeny buď kyslíkovými trojúhelníky nebo kyslíkovými čtyřstěny, tedy musí být k dispozici dostatečný počet síťotvorných kationtů, aby se mohla vytvořit souvislá skleněná struktura.
- Tyto mnohostěny jsou spojeny pouze v místech svých vrcholů, síť je tedy struktura otevřená.
- Některé atomy kyslíku jsou spojeny pouze se dvěma takovými kationty a netvoří další vazby s jinými kationty. V síti mnohostěnů tedy musí existovat dostatečný počet vazeb, aby byl umožněn vznik kontinuální struktury.



Obrázek 2: Struktura podle Zachariasena - krystalické uspořádání (vlevo), amorfni uspořádání (uprostřed) a uspořádání s kationty uvnitř sítě (vpravo) [10]

Smekalova teorie stanovuje, že skla vznikají pouze z tavenin, které obsahují vazby, jež mají přechodný charakter mezi čistě kovalentními a čistě iontovými vazbami. Protože čistě iontové vazby nemají žádné směrové charakteristiky, vysoce iontové materiály netvoří síťové struktury. Na druhé straně vysoce kovalentní vazby mají tendenci vynucovat si ostře definované vazebné úhly, což brání vzniku neperiodické sítě. Smekal tedy tvrdil, že pouze vazby, které mají přechodnou povahu a leží mezi čistě iontovými a čistě kovalentními vazbami v tavenině, by umožnily vznik skla. [2]

Stanworthova teorie lépe kvantifikuje koncept smíšené vazby pomocí Paulingova modelu částečného iontového charakteru. Oxidy rozděluje do tří skupin na základě elektronegativity kationtu.

- *Sítotvorné látky* (skupina I.) vytvářejí vazby s kyslíkem s frakčním iontovým charakterem blízkým 50 % a měly by vytvářet dobrá skla. Příklady síťotvorných látek mohou být např. B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 , As_2O_3 , Sb_2O_3 , chalkogeny, hality, apod.
- *Intermediální látky* s mírně nižší elektronegativitou (skupina II.) tvoří s kyslíkem o něco více iontových vazeb, nemohou samy o sobě tvořit skla, ale mohou částečně nahradit látky síťotvorné. Příklady intermediálních látek jsou např. TeO_2 , SeO_2 , MoO_3 , WO_3 , B_2O_5 , Al_2O_3 , apod.

- *Modifikátory* jsou látky, které mají velmi nízkou elektronegativitu (skupina III.) a proto tvoří vysoce iontové vazby s kyslíkem. Nikdy se nechovají jako síťotvorné kationty. Příklady modifikátorů jsou např. Li_2O , Na_2O , K_2O , CaO , ZnO , PbO , atp. Do této kategorie spadají především barvítko, plniva, atd. [2, 12]

Sunova teorie tvrdí, že silné vazby brání reorganizaci taveniny do krystalické struktury během ochlazování a tím podporují tvorbu amorfního skla. V tomto konkrétním případě byla síla vazby definována jako energie potřebná k disociaci oxidu na jeho strukturální atomy v plynném stavu. Použití tohoto kritéria vede k výsledkům podobným jako v případě Stanwortha, se skupinami prvních, přechodných a modifikujících kationtů. Ačkoli tento model poskytuje výsledky, které jsou v souladu s empirickými pozorováními, nepřinesl žádný zvláštní vhled do procesu tvorby skla.]

Rawsonova teorie naznačuje, že Sun ve svém modelu ignoroval význam teploty. Domnívá se, že vysoké teploty tání silikátových materiálů znamenají, že je k dispozici značná energie pro narušení vazby. Z toho vyplývá, že materiál s velmi silnými jednoduchými vazbami a nízkou teplotou tání bude mnohem lepším sklotvorným materiálem než materiál s podobnou pevností jednoduché vazby, ale mnohem vyšší teplotou tání. Aplikace tohoto modelu na oxidy s jedním kationtem nepřinesla žádné významné poznatky ve srovnání se Sunovým modelem, nicméně předpovídá např. extrémně dobrou sklotvornost oxidu boritého. Rozšíření do binárních a ternárních systémů přináší předpověď, že sklotvornost by se měla zlepšit pro složení blízka eutektikům. [2] Eutektika jsou slitiny anorganických (většinou hydratovaných solí) a/nebo organických látek. Mají jedinou teplotu tání, která je obvykle nižší než teplota tání kterékoli z konstitutivních sloučenin. Eutektika tvoří při krystalizaci jeden společný krystal. Tento jev se nazývá *vliv teploty liquidu* (liquidus temperature effect). [12a]

1.4. Kinetické teorie vzniku skla

Výše uvedené teorie berou v úvahu pouze relativní jednoduchost tvorby skla. Jakákoli sloučenina nebo směs, která tvoří sklo z taveniny při mírné rychlosti ochlazování, se považuje za "dobrý" sklotvorný materiál, zatímco materiály, které vyžadují rychlejší chlazení, se považují za "špatné" sklotvorné materiály. Taveniny, které nelze ochladit tak, aby se z nich vytvořila skla, aniž by bylo nutné použít extrémně vysoké rychlosti chlazení, jsou považovány za "nesklotvorné". [2] Novější teorie týkající se tvorby skel přehodnotily kritéria pro definici látky jako sklotvorné. Z pohledu kinetiky tvorby skla je obecně uznáváno, že prakticky jakýkoliv materiál vytváří sklo, pokud je ochlazen tak rychle, že nemá dostatek času na reorganizaci struktury do periodického uspořádání, které vyžaduje krystalizace. Z toho vyplývá, že otázka nezní: "Vytvoří daný materiál sklo?", ale spíše: "Jakým způsobem a jak rychle musí být materiál ochlazován, aby nedošlo k detekovatelné krystalizaci?" [2]

Krystalizace je jev pro účely této práce nechtěný z toho důvodu, že z pohledu sklotvorby se jedná o defekt. Zároveň se ale během experimentů může stát, že se krystalizace při slinování objeví, jelikož během vytváření skla pomocí CO_2 laseru metodou SLM dochází k neřízenému ochlazování taveniny. Z tohoto důvodu jsou v této části práce zpracovány následující kapitoly věnující se krystalizaci.

Nukleace

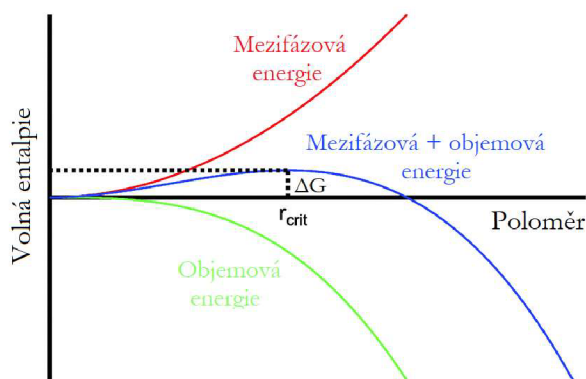
Procesy, které mohou vést ke vzniku skla či krystalizace taveniny zpět do krystalické fáze, mohou být velmi spolehlivě popsány zákonitostmi nukleace a růstu nové fáze. Právě termín *krystalizace* ve skutečnosti označuje souběh dvou procesů: *nukleace* a následného *růstu krystalů*. Krystalizace vyžaduje přítomnost jádra (nucleus), na kterém následně krystal vyroste do zjiitelné velikosti. Velikosti těchto jader se pohybuje v řádech nm. Jádro může být buď homogenní, tj. vzniká spontánně v tavenině a je tedy stejné materiálové povahy jako tavenina, nebo heterogenní, tj. tvořící se na již existujícím povrchu, například v důsledku přítomnosti nečistoty, stěny kelímku atd. Pokud nejsou přítomna žádná jádra, nemůže nastat růst krystalů a materiál tvoří sklo. V případě,

že jsou jádra přítomna, ale nedochází k žádnému růstu krystalů, extrémně malá velikost a nízká koncentrace brání jejich detekci, takže pevná látka je, pro všechny praktické účely, stále považována za sklo. [1]

Stejně jako jádra můžeme rozdělit samotný proces nukleace na homogenní a heterogenní. Pokud uvažujeme tvorbu nové fáze procesem *homogenní nukleace* (např. krystalizace jednoduchých tavenin), dochází při ochlazení taveniny pod teplotu tání k tvorbě malých uspořádaných oblastí, což je dáno procesy molekulárních fluktuací. Vznik těchto oblastí je doprovázen změnou volné entalpie ΔG , která je charakterizována dvěma členy, tento vztah je popsán v následující rovnici (4):

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v, \quad (4)$$

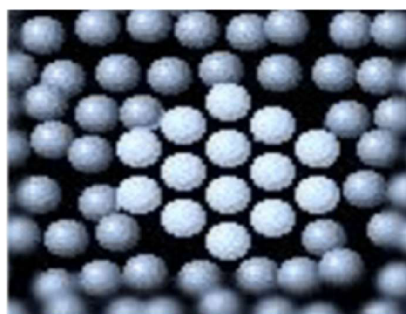
kde ΔG je celková změna volné entalpie, r je poloměr nové kulové izotropní oblasti, γ je interfaciální energie a ΔG_v označuje změnu volné entalpie na jednotku objemu při fázové přeměně. První člen $4\pi r^2 \gamma$ popisuje tvorbu nového fázového rozhraní a vede k růstu volné entalpie, druhý člen $\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v$ popisuje přechod molekul z taveniny (homogenní fáze) do nové stabilní krystalické fáze a ukazuje pokles volné entalpie. [1, 3] Oba tyto děje jsou znázorněny na *Obrázku 2* níže:



Obrázek 3: Průběh změny volné entalpie při nukleaci [4a]

Z *Obrázku 2* je patrné, že pro tvorbu nukleí nové krystalické fáze je změna volné entalpie pozitivní. Rozdíl entalpií ΔG nabývá svou maximální hodnotu v místě, kde poloměr zárodku nuklea překročí tzv. *kritickou velikost*, což se děje ve chvíli, kdy fluktuace volné entalpie překročí kritickou mez. V tento moment vzniká skutečný zárodek nové fáze, který postupně roste za současného poklesu celkové volné entalpie. [3] Od překročení kritické velikosti r začne krystalizace a další růst nukleí probíhat spontánně.

Rychlost nukleace, tedy rychlost, kterou se atomy spojují v zárodky, je úměrná pravděpodobnosti vzniku těchto zárodků a je dána difúzí, tedy transportem atomů či molekul mezi fázemi na fázovém rozhraní. Z dilatometrických měření je možné stanovit, že v bodě tání má kapalná fáze o 4 % větší objem než fáze pevná. Z tohoto důvodu je v tavenině po určitou dobu mnohem větší volnost pohybu atomů, polohy atomů se v tomto bodě jeví jako zcela náhodně zprůměrované. Pokud bychom se ale rozhodli taveninu v určitý okamžik prozkoumat, odhalili bychom zde přítomnost mnoha malých těsných shluků atomů v celém objemu taveniny - tyto atomy se dočasně nacházejí ve stejném krystalickém uspořádání, jako by tomu bylo v pevné látce (viz. *Obrázek 4*). Tato místa těsných atomových shluků se následně stávají zárodky nové fáze. [3, 5]



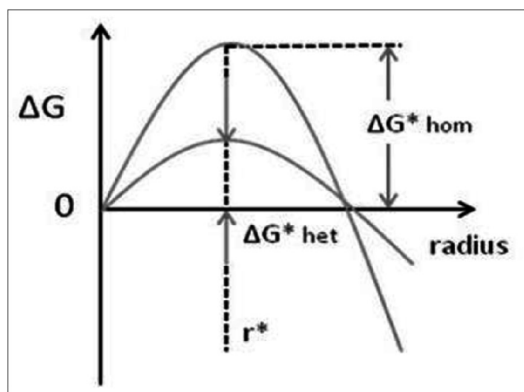
Obrázek 4: Dvourozměrné znázornění okamžitého uspořádání atomů v tavenině [4a]

Přibližnou velikost volné entalpie na jednotku objemu při fázové přeměně ΔG_v lze spočítat ze vztahu (5):

$$\Delta G_v = \frac{\Delta H(T_0 - T)}{T_0}, \quad (5)$$

kde ΔH značí teplo fázové přeměny na jednotku objemu a rozdíl teplot vyjadřuje přechlazení pod teplotu tání dané látky T_0 . [1] Při nízkých hodnotách přechlazení ($T_0 - T$) rychlost nukleace s klesající teplotou roste, zatímco v případě většího přechlazení naopak rychlost nukleace klesá. Tato závislost je znázorněna na obrázku 4. Pod teplotou skelného přechodu dochází k úplnému zpomalení rotačně vibračního pohybu molekul a tím je také zamezen růst nadmolekulární struktury. Na druhou stranu nad touto teplotou volná entalpie plynu stoupá a slučování je na základě kohezních sil znemožněno. [8]

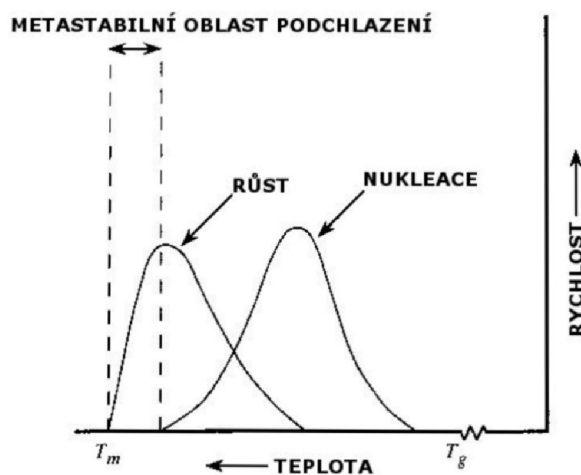
V případě *heterogenní nukleace* je rychlost nukleace také závislá na interfasciální energii mezi původní a novou fází. Stupeň přechlazení nutný k vyloučení nové fáze se při heterogenní nukleaci zpravidla snižuje, a proto je tento případ nukleace rychlejší. Heterogenní nukleace je případ daleko reálnější (homogenní nukleace je spíše ideální případ), protože v praxi je velmi pravděpodobná přítomnost cizího tělesa v tavenině během zpracování. To je také důvod, proč je matematický popis heterogenní nukleace daleko náročnější než případ ideální nukleace homogenní. Průběh nukleace je v obou případech velice podobný, dochází pouze k posunutí křivek závislosti rychlosti nukleace na teplotě a volné entalpie, viz. Obrázek 4.



Obrázek 5: Gibbsovy volné energie heterogenní nukleace ve srovnání s homogenní nukleací [2]

Dokud je tavenina udržována při teplotě vyšší, než je teplota tání T_0 , nedochází ke vzniku jádra. Jakmile se teplota sníží na $\leq T_0$, změna volné energie systému je taková, že se jádro může stát stabilním, pokud se však teplota taveniny drží velmi blízko teploty tání T_0 , je hodnota ΔG_v velmi malá. Z toho vyplývá, že kritický poloměr pro stabilní jádro bude velmi velký. Protože pravděpodobnost, že jádro dosáhne tak velkého rozměru, je velmi malá, zůstane tavenina fakticky bez jader, i když je teplota nižší než T_0 . S dalším poklesem teploty se bude ΔG_v zvyšovat, čímž se bude hodnota kritického poloměru snižovat. Nakonec bude kritický poloměr tak

malý (často jen několik desetin nanometru), že pravděpodobnost vzniku jádra dostatečně velkého, aby překročilo kritický poloměr, bude významná a jádra se začnou tvořit v detekovatelném množství. Vzhledem k tomu, že před poklesem kritického poloměru na úroveň, kdy v tavenině existují detekovatelná jádra, musí dojít k významnému přechlazení, které může být jen malý zlomek stupně nebo až několik set stupňů, vzniká metastabilní zóna přechlazení. Výše uvedená tvrzení jsou zobrazena na *obrázku 5* níže. [1, 2]



Obrázek 6: Vliv teploty na rychlost nukleace a růstu krystalů ve sklotvorné tavenině [2]

Růst nové fáze

V případě růstu krystalů z taveniny může být samotný růst řízen rychlostí povrchového procesu, kterým hmota vstupuje do struktury fáze nové. Dalšími faktory, které hrají významnou roli v procesu tvorby krystalů, jsou např. tepelné poměry na rozhraní fází. V případě, kdy je vznik nové fáze doprovázen uvolňováním tepla (což je děj charakteristický např. při krystalizaci tavenin), může teplota na rozhraní dosáhnout na hodnotu podstatně vyšší, než je teplota okolí. Tento nárůst tepla má za následek změnu rychlosti růstu krystalů, což je děj velmi významný při rychlé krystalizaci v materiálech s nízkou tepelnou vodivostí. [1]

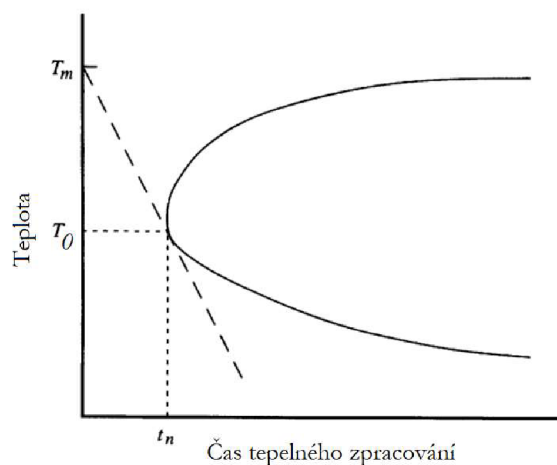
Rychlost růstu krystalů z tavenin má velmi podobný průběh jako nukleace. Rychlost růstu krystalů je řízena rychlostí difúzního převodu atomů rozhraním. Tato rychlost závisí na difúzním koeficientu, volné entalpii, průměru přecházejících částic a teplotě. Rychlost růstu vzrůstá úměrně stupni přechlazení, při určité teplotě dosáhne maxima a s dalším přechlazením postupně klesá. Při tomto růstu je ale třeba do volné entalpie zahrnout také objemovou změnu v důsledku pružné deformace. [1]

Kinetika sklotvorného procesu

Při tvorbě skla dochází k ochlazení taveniny takovým způsobem, aby se zabránilo výrazné tvorbě krystalů. Výše uvedené modely pro rychlost nukleace a růstu krystalů považují nukleaci a růst krystalů za nezávislé entity. Ve skutečnosti však k nukleaci a růstu krystalů dochází během ochlazení taveniny současně, přičemž rychlost se s klesající teplotou plynule mění. Pragmatický přístup k tvorbě skla se proto musí zabývat interakcí mezi těmito procesy. [2]

Při jakékoliv teplotě pod bodem tání tedy dochází k nukleaci a růstu současně. Při každé teplotě by určitý objemový zlomek přešel do krystalické fáze. Tento objem lze vypočítat při znalosti rychlosti nukleace a rychlosti růstu. Pokud libovolně definujeme nějaké velmi malé množství, objemový zlomek krystalizátu určíme jako bod, pod nímž lze materiál považovat za sklo, a nakreslíme průběh času potřebného k této přeměně při různých teplotách, pak získáme křivku ve tvaru písmene C, která se nazývá časově-teplotní přeměna (TTT, obrázek 6). Tečna vedená k vrcholu této křivky pak udává kritickou rychlost ochlazení,

kteřá je nutná pro vznik skla. Pokud by rychlost ochlazování byla nižší, než je tato hodnota, tavenina by krystalizovala a nevytvořilo by se sklo. To je podstata kinetické teorie tvorby skla. [2, 11]



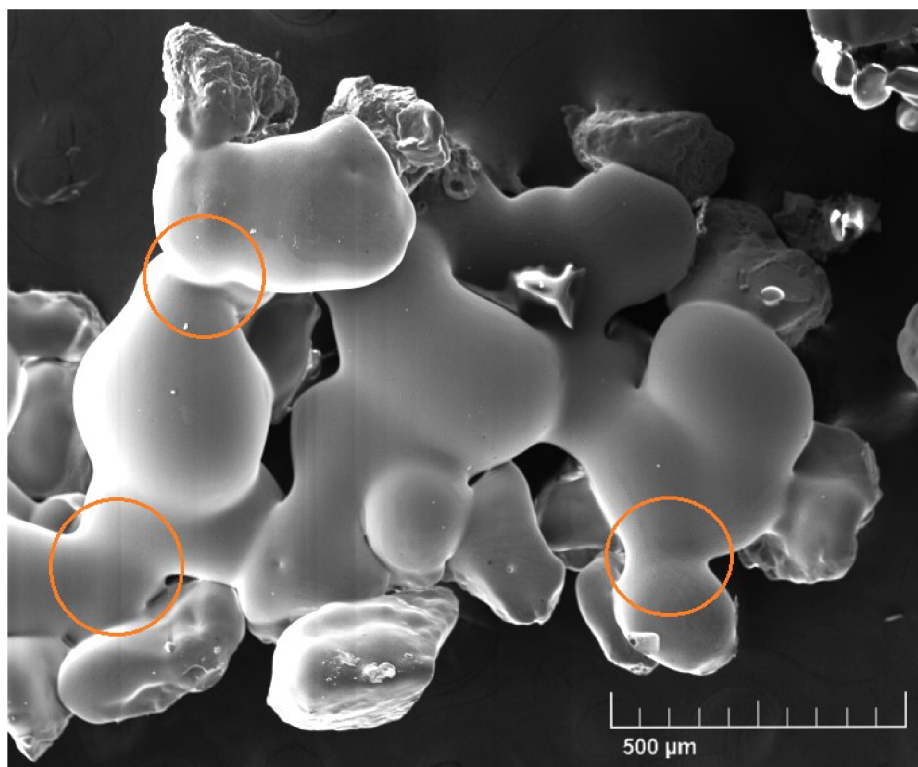
Obrázek 7: Křivka čas-transformace-teplota (time-transformation-temperature, TTT) pro sklotvornou taveninu pro libovolný objemový zlomek skla. [2]

Ačkoli se TTT diagramy běžně nepoužívají, tento typ obecného kinetického diagramu poskytuje značný přehled o kritériích pro tvorbu skel. Tento přístup mění postoje k otázkám týkajícím se toho, proč některé taveniny snadno tvoří skla, zatímco jiné ne a také k otázkám týkajícím se podmínek nezbytných k tomu, aby tavenina sklo během ochlazování vytvořila. Koncept kritické rychlosti ochlazování tak vede k jednoduché otázce - jak rychle musí být vzorek ochlazován, aby se vytvořilo sklo. Dále je možné diskutovat faktory, které povedou k malým kritickým rychlostem ochlazování. Viskozita taveniny je zjevně důležitým faktorem při tvorbě skla. Kinetická bariéra krystalizace bude velmi velká, pokud je viskozita taveniny při teplotě tání T_0 vysoká. To může být důsledkem buď vysoké viskozity při teplotě tání, jak je tomu u oxidu křemičitého, oxidu boritého a mnoha dalších oxidových skel, nebo velmi strmé křivky viskozita/teplota, takže viskozita, která je při T_0 nízká, stoupá do T_n (nejméně příznivá teplota pro tvorbu skla) na vysokou hodnotu. [2]

Aby se podpořila tvorba skla, je třeba zabránit heterogenní nukleaci tím, že se do taveniny nedostanou cizí pevné částice. Viskozita taveniny by měla být vysoká v bodě tání nebo by se měla rychle zvyšovat s teplotou klesající pod bod tání [12].

1.5. Slinování

Slinování je obecně proces zpevňování či zhutňování disperzních systémů za zvýšené teploty. Příčinou tohoto procesu je snaha molekul zmenšit svůj povrch analogicky ke snaze kapek vody zmenšit povrchové napětí. Účelem takového chování systémů je dostat se do energeticky nejméně náročného stavu. Slinování probíhá mechanismem utvoření tzv. krčku mezi dvěma částicemi, následným růstem tohoto krčku a spojením dvou částic v jednu, podobně jako se spojují kapky. Na rozdíl od kapek je pevné částice nutno nejdříve zahřát na teploty, které umožňují jejich deformaci. Slinování tedy může probíhat za teplot nižších, než je teplota tání daných částic, běžně se tyto slinovací teploty pohybují v rámci 80 - 90 % teploty tání. V případě slinování pevných částic do jedné struktury je na nové částici vidět pozice částic slinutých (Obr. 8 pořízený během experimentální části této práce). [1]



Obrázek 8: SEM snímek SiO_2 po slinování CO_2 laserem při zvětšení 120x (na obrázku jsou vyznačeny krčky mezi původně krystalickými částicemi).

Slinování tedy můžeme definovat jako transport hmoty v místě dotyku dvou a více pevných částic. Tento přesun může probíhat několika transportními mechanismy:

- *Pohyb makroskopický* (viskózní) je důsledkem právě povrchového napětí v místě dotyku částic pevné látky. Tento mechanismus se uplatňuje především v práškových systémech o velikosti částic v řádu několika μm , zde totiž existují síly, které mohou makroskopický tok materiálu vyvolat. Makroskopický pohyb materiálu se vyskytuje především při slinování částic skla nebo za přítomnosti taveniny.
- *Objemový difúzní tok* je zase vyvolán rozdílem koncentrace vakancí na zakřiveném povrchu. V okolí místa s negativním zakřivením (spojovací krčky) se nachází zvýšená koncentrace vakancí, které pak následně difundují do okolí a jejich difúze je ekvivalentní protisměrné difúzi atomů hmoty do spojovacích míst. Vakance následně zanikají na dislokacích v krystalické mřížce nebo na rozhraních a površích. Tento děj se uplatňuje především u látek krystalických a má pro sklo a keramiku velký význam.
- K *vypařování a kondenzaci* dochází u látek s dostatečně velkou tenzí par.
- *Povrchová difúze* způsobuje pohyb hmoty po povrchu částic.

První dva mechanismy, tedy makroskopický pohyb a objemový difúzní tok, mají za následek přiblížení středů částic při současném zvyšování pevnosti materiálu a jeho zhuštění. V těchto případech zůstávají tvary původních zrn zachovány. Poslední dva mechanismy vedou pouze ke zpevnění materiálu a změně tvaru částic, neobjevuje se při nich kontrakce. Výše uvedené jsou obecně platná ustanovení, která jsou definována pro ideální modelové systémy. V systémech reálných je ale slinování velmi složitým procesem a jejich přesný matematický popis je takřka nemožný. [1]

Slinování v reálných systémech

Slinování v reálných systémech se od slinování modelového liší především následujícími směry. V reálných systémech je mnohem větší pravděpodobnost, že částice nebudou mít ideální tvar částic a pórů. Částice bývají obvykle malé a celý systém je spíše polydisperzního charakteru, což může (ale nemusí) být příčinou nestejněmého uložení částic v amorfní struktuře a následné tvorby pórů různých velikostí. Krystalické částice jsou v reálných systémech anizotropní a mohou zde být přítomny nečistoty, které způsobují vznik nových fází. [1, 3]

Jak už bylo výše zmíněno, některé z těchto faktorů nemusejí nutně působit negativně, např. v případě polydisperzity se jedná naopak o vliv velmi příznivý. Velmi důležitým faktorem je pórovitost v daném materiálu. Bylo prokázáno, že pokud míra pórovitosti mezi částicemi přesahuje 60 %, dochází ke značnému snížení zhutňování. Při 70 % pórovitosti již zhutňování neprobíhá téměř vůbec. Rozhodujícími faktory, které mohou slinování ovlivňovat, jsou např. granulometrické složení výchozí suroviny, složení atmosféry, vnější tlak, vzdušná vlhkost a přítomnost vody při slinování. V případě granulometrického složení není překvapením, že snadněji budou slinovat směsi s menší velikostí částic, protože ty mají zpravidla větší povrch. Nejlépe pak slinují polydisperzní směsi - malé částice vyplňují volná místa mezi částicemi většími, čímž vzniká větší počet styčných míst, kde mohou vznikat krčky. Granulometrie systému působí na slinování ve dvou směrech - na jednu stranu menší rozměr částic způsobuje znásobení styčných ploch vlivem zvětšení povrchu, na stranu druhou jemnozrnné systémy částic se vyznačují poměrně velkou pórovitostí, což zamezuje zhutňování materiálu. Atmosférické podmínky mají, jak jsme již zmínili, také velký vliv na snadnost slinování - zatímco oxidy dusíku a uhlíku mají v oxidických taveninách velmi malou rozpustnost, vodní pára a vodík se v nich rozpouštějí lépe a jejich difuze do taveniny je relativně rychlá. Popis dějů při slinování v reálných systémech je velmi obtížný a většinou je nutné pro tento popis zvolit vhodný model a celý průběh aproximovat. [1, 3]

1.6. SLM - Selektivní tavení CO₂ laserem

Princip a vliv CO₂ laseru

Hlavním zkoumaným parametrem při výběru laseru pro následné zpracování skleněných materiálů je vlnová délka laseru. Vhodný výběr vlnové délky spočívá v tom, že záření CO₂ laserů o určitých vlnových délkách je silně absorbováno v křemičitých sklech a zde následně přeměněno na tepelnou energii. Interakce laserových paprsků s materiálem je dána optickými, tepelnými a fyzikálně-chemickými vlastnostmi daného materiálu. [13,14]. Hlavním mechanismem interakce laserového záření s taveným materiálem je jednofotonová absorpce s lineární závislostí na hustotě energie [15]. Protože vazba Si-O ve skle má příliš vysokou vazebnou energii na to, aby mohla být přerušena procesem s jedním fotonem (4,60 eV oproti energii fotonu 4,02 eV), je třeba vzít v úvahu další interakční mechanismy ve skle. Při vyšších hustotách energie se zvyšuje pravděpodobnost multifotonových procesů [16, 17].

Jak už bylo výše zmíněno, čistý skelný oxid křemičitý pohlcuje UV záření pod hranicí 160 nm a infračervené záření nad 5 μ m. Přidané oxidy a nečistoty posouvají obě absorpční hranice směrem k viditelné oblasti spektra. Z tohoto důvodu je třeba volit ke zpracování IR CO₂ laser či laser excimerový, který pracuje pod spodní hranicí transmittance křemičitého skla. [17]

Základní principy metod SLM a SLS ve vztahu ke zpracování skla

V tomto odstavci bude vysvětlen princip metod SLM a SLS ve vztahu k této konkrétní práci, jelikož v teoretické i experimentální části této práce jsou obě tyto metody zmiňovány. Zkratka SLM označuje metodu selektivního tavení laserem. Jedná se o techniku 3D tisku, která využívá laser s vysokou hustotou energie k úplnému roztavení práškových materiálů a následné výrobě skleněných objektů různých velikostí. [18, 19]

Naproti tomu SLS metoda (Selektivní laserové spékání) je technologie aditivní výroby založená na spékání částic prášků, která využívá energii dodávanou laserem k natavení a spojení částic a následnému vrstvení materiálu vrstvu po vrstvě, čímž vzniká tištěný díl na základě dat z 3D modelu. Kvalita prášku významně ovlivňuje výkonnost dílů spěkaných SLS, a proto je výběr a příprava prášku stěžejní pro možnost zpracování touto metodou. [20]

Pro účely této práce a obecně zpracování SiO_2 materiálů je třeba rozlišit, že metodou SLM je možné přeměnit krystalický SiO_2 na amorfni sklo vlivem úplného roztavení částic SiO_2 prášků. Metoda SLS je uváděna především v případě prášků skleněných, tedy kdy výchozí surovinou jsou skleněné mikrokuličky, které jsou k sobě působením CO_2 laseru spékány.

Aditivní zpracování skla pomocí SLM na práškovém loži

Aditivní zpracování skla má potenciál otevřít nové možnosti v oblasti designu a snížit náklady spojené s výrobou složitých skleněných struktur na míru, které je obtížné tvarovat tradičními metodami odlévání. [21] Navzdory významnému pokroku v aditivní výrobě kovů, polymerů a keramiky však byl výzkum aditivní výroby skla omezen. V minulosti byla zkoumána především metoda laserové fúze v práškovém loži sodnovápenatého či sodnodraselného skla. [22] Studie, které představují shrnutí experimentálního výzkumu SLM pro použití k aditivnímu zpracování skleněných práškových materiálů, jsou zaměřené především na zpracování sodnovápenatého skla [23, 24, 25].

Metoda SLM má ve srovnání s ostatními metodami aditivního zpracování mnoho výhod. Použití uvedeného procesu pro materiály na bázi oxidu křemičitého lze rozdělit do dvou kategorií: přímé a nepřímé slinování a tavení. Při nepřímém SLM a tavení materiálu na bázi oxidu křemičitého je pro slepení částic nutná přítomnost pojiva s nízkou teplotou tání. [23] *J. L. Song a kol.* [50] např. zkoumali rychlou výrobu prototypů (RPM) z křemičitého písku (99 % SiO_2) s použitím PF (fenolformaldehydová pryskyřice) jako pojiva. Přímé SLM postupy pracují rovnou se surovým zpracovávaným materiálem, *M. Fateri a kol.* studovali možnosti procesu SLM s použitím standardního plážového písku a vyrobili základní 3D objekty. [23] Přestože v surovém materiálu existují nečistoty, které obvykle znesnadňují slinování materiálu, byla ve studii prokázána proveditelnost výroby pomocí procesu SLM s pískem.

Fateri et. al. tedy ve své práci z roku 2014 [23] analyzovali parametry procesu SLM s využitím práškového sodnovápenatého skla. V této práci byla analyzována a stanovena řada optimalizovaných parametrů procesu, která je použita pro konstrukci více objektů. Byla také analyzována morfologie a mechanické vlastnosti vyrobených dílů. Výsledky ukázaly proveditelnost procesu SLM pro úspěšné vytváření objektů z práškového sodnovápenatého skla pro různé aplikace. Ke slinování byl použit Yb:YAG vláknový laser s maximálním výkonem 100 W při vlnové délce 1070 nm. Pro tuto studii bylo použito sodnovápenaté sklo s nízkým podílem oxidu vápenatého o průměrné velikosti $d_{50} = 160 \mu\text{m}$. Byla provedena kvalitativní chemická analýza pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM) a energiově disperzní analýzy EDX. Závěrem této práce bylo stanovení parametrů proveditelnosti aditivního zpracování sodnovápenatého skla pomocí CO_2 laseru metodou SLM, a to pro 1D (liniové), 2D (plošné) i 3D (prostorové) objekty.

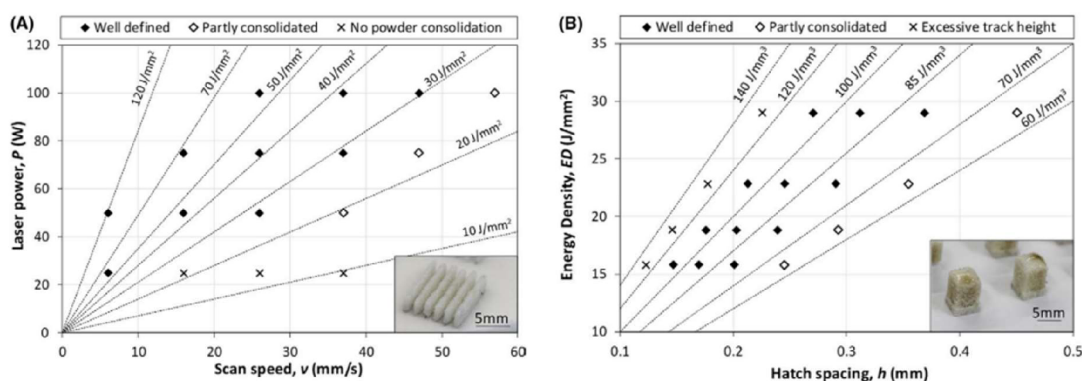
Se sodnovápenatým sklem pracovali také *Datsiou et. al.* [24], v roce 2019 publikovali práci, která byla zaměřena na vývoj metody laserového tavení sodnovápenatého křemenného skla v práškovém loži. Hlavním cílem bylo prokázat potenciál laserového tavení skleněného prášku v práškovém loži při vytváření složitých vícevrstvých skleněných struktur. Použitý prášek (sodnovápenatý oxid křemičitý $72\text{SiO}_2\text{-}14\text{Na}_2\text{O-}10\text{CaO-}3\text{MgO-}1\text{Al}_2\text{O}_3$) byl popsán Gaussovým rozdělením částic s průměrnou velikostí $d_{50} = 44 \mu\text{m}$. Skleněný prášek byl zpracován v komerčním laserovém systému pro tavení (*ReaLizer GmbH SLM-50*), který využívá vláknový laser pracující na vlnové délce 1064 nm k selektivnímu tavení částic prášku ve vrstvách o kontrolované tloušťce. V této studii byla zvolena tloušťka $70 \mu\text{m}$, aby se do ní vešla největší velikost částic. Trajektorie laseru jsou definovány řezy provedenými v intervalech po $70 \mu\text{m}$ v celé jeho tloušťce. Na konci každého přírůstku se

plošina vertikálně posunula tak, aby bylo možné nanést další vrstvu prášku, a proces se opakoval až do dokončení objektu. Optimalizace parametrů laserového zpracování (výkon laseru, rychlost skenování a vzdálenost mezi šrafi) byla nejprve provedena za účelem stanovení oblasti zpracování pro tvorbu vícevrstvých struktur. Přístupy 2D a 3D hustoty energie ED (Rovnice 6) byly použity k vytvoření procesních map pro tenké stěny ($7 \times 3 \times w \text{ mm}^3$, kde w : šířka jedné stopy laserového skenování), resp. krychle ($5 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$).

$$ED (2D) = \frac{P}{v \cdot t}, \text{ resp. } ED (3D) = \frac{P}{v \cdot h \cdot t} \quad (6)$$

kde P označuje výkon laseru (W), v je rychlost skenování (mm/s), h je vzdálenost mezi šrafi, tj. vzdálenost mezi sousedními laserovými skeny (mm) a t je tloušťka vrstvy (mm).

Mapy procesů pro plošné a prostorové struktury (Obrázek 9) jsou rozděleny do oblastí v závislosti na kvalitě skla vyrobených dílů. Objekty byly rozlišeny na dobře slinuté, částečně konsolidované a neslinuté. Kvalita slinování byla hodnocena pomocí optické mikroskopie. Bylo zjištěno, že kvalitně slinuté objekty vznikají při hustotě energie vyšší než $ED \geq 27 \text{ J/mm}^2$ pro vlnovou délku 1064 nm a předpokládanou absorpci 4 % (Obr. 22).



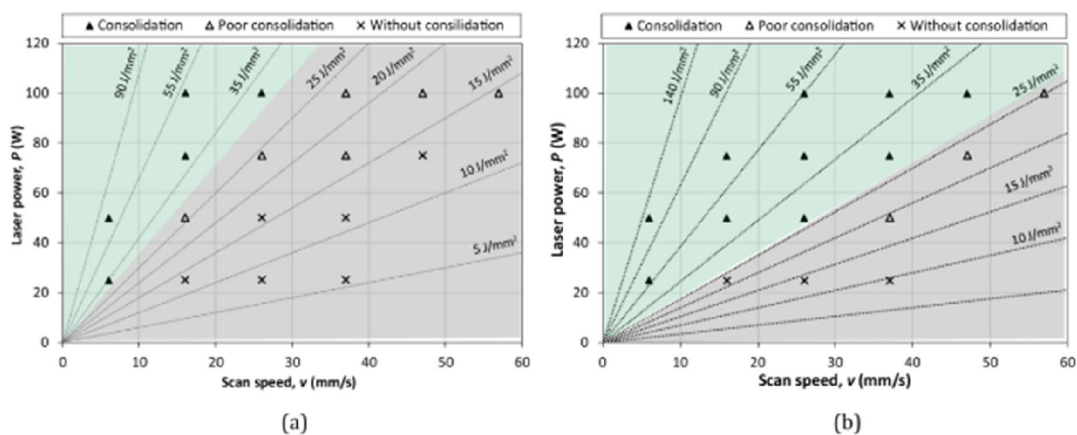
Obrázek 9: Procesní mapy pro tvorbu: (A) tenkých stěn ($7 \times 3 \times w \text{ mm}^3$) a; (B) kostek ($5 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$) [24]

Tato práce [24] také úspěšně prokázala potenciál metody laserové fúze v práškovém loži pro tvarování skleněných struktur s vysokou úrovní složitosti designu, které nelze dosáhnout standardními metodami tvarování skla. Byly vytvořeny procesní mapy pro tvorbu tenkých stěn a pevných kostek, které lze použít jako vodítko pro tvorbu jakékoli skleněné struktury malého měřítko. Tato studie může otevřít možnosti pro širokou škálu aplikací od chemie a biomedicíny až po dekorativní sklářský průmysl.

V práci z roku 2021 navázali Datsiou et. al. [25] na předešlou studii a provedli optimalizaci procesu tavení v laserovém práškovém loži. Dále byly v této práci charakterizovány fyzikální a mechanické vlastnosti vyrobených dílů. Byly úspěšně demonstrovány příklady proveditelnosti, které naznačují, že je možné vytvářet geometricky složité tvary. Přestože jsou vyrobené díly neprůhledné, mohly by potenciálně najít využití v aplikacích, kde potřeba chemické inertnosti a geometrické složitosti převyšuje potřebu průhlednosti, jako je tomu v chemickém a farmaceutickém průmyslu, např. v podobě kontinuálních průtočných reaktorů nebo strukturovaných katalyzátorů. Jako výchozí materiál byly použity dva prášky sodnovápenatého křemičitého skla, v této studii pojmenované SLSG109 a SLSG44. Oba výchozí materiály měly z velké části shodné chemické složení a lišily se pouze velikostí částic, aby bylo možné posoudit jejich vliv na zpracování skla. V této studii byl

ke zpracování vybrané skleněné suroviny opět použit komerční systém *ReaLizer GmbH SLM-50* s laserem s vlnovou délkou 1064 nm.

Výchozí materiál byl nanášen ve vrstvách o stejné tloušťce prostřednictvím automatického stíracího systému na plošně o průměru 70 mm. Tloušťka vrstvy byla zvolena tak, aby odpovídala největší velikosti částic vstupní suroviny, která byla 70 μm pro SLSG44 a 120 μm pro SLSG109. Teplota platformy byla během výrobního procesu udržována na 250 $^{\circ}\text{C}$ pomocí integrovaného ohříváče. Bylo zjištěno, že plošné struktury vyžadují alespoň 27 J/mm^2 pro SLSG44 a 30 J/mm^2 pro SLSG109 pro vlnovou délku laseru 1064 nm. Energie pod touto hranicí vedly ke špatné konsolidaci (Obr. 10).



Obrázek 10: Procesní mapy pro dosažení konsolidace v tenkostěnných strukturách pro: (a) SLSG109 a (b) SLSG44 (zelená plocha pro konsolidované části a šedá plocha pro špatně / nekonsolidované části). [25]

V tomto článku [25] byla představena optimalizace metody laserového tavení skla v práškovém loži, vyhodnoceny mechanické a fyzikální vlastnosti vyrobených dílů a uvedeny možné aplikace. Byly sestaveny procesní mapy pro dva výchozí materiály ze sodnovápenatého skla o různé velikosti částic. Nepřekvapivě se však rozlišení zlepšilo při použití jemnější vstupní suroviny, protože ve výrobní fázi bylo možné zvolit menší tloušťku vrstvy. Problematikou 3D tisku skla použitím laseru ke zpracování tavené křemenné vrstvy se zabývali také Lei et. al. [26], kterým se podařilo získat trojrozměrný skleněný průhledný objekt.

Vedle rozsáhlého výzkumu v oblasti trojrozměrného (3D) tisku polymerů, kovů a nově i skla se 3D tisk keramiky je stává dalším trendem, který se dostal do centra pozornosti. Schopnost vyrábět keramické součásti libovolně složitých tvarů byla bez 3D tisku velmi náročná. Práce Chen a kol. [27] se zaměřuje na nejnovější pokroky v oblasti 3D tisku keramiky a představuje historický původ a vývoj jednotlivých souvisejících technik.

Bruder et. al. publikovali výzkum zaměřený na prozkoumání využití 3D tiskáren pro prototypy elektrochemických článků a zařízení pro různé aplikace v chemii. V uvedené práci jsou zahrnuty především nejnovější publikace informující o použití techniky taveného depozičního modelování. [28]

2. Experimentální část

Experimentální část této práce zahrnuje řadu klíčových úkolů zaměřených na splnění stanovených cílů. Úvodní úkol zahrnoval charakterizaci vstupních materiálů, konkrétně křemičitého písku s různou velikostí zrn. Za tímto účelem byla provedena komplexní analýza s využitím pokročilých technik, jako je skenovací elektronová mikroskopie (SEM), analýza distribuce velikosti částic a rentgenová fluorescence (XRF) pro ověření prvkového i oxidického složení. Prostřednictvím těchto charakterizačních metod byla vstupní surovina důkladně prozkoumána a byly pochopeny její vlastnosti, což položilo základ pro následné kroky zpracování.

Pro přípravu vstupní suroviny k dalšímu zpracování bylo použito technik prosévání částic a sedimentace. Cílem těchto postupů bylo zpřesnit distribuci velikosti částic vstupního materiálu (po prvotních analýzách bylo zjištěno, že pro určení závislosti ED na velikosti částic je distribuce příliš široká) a zajistit optimální podmínky pro další fáze. Kromě toho byly za účelem komplexního pochopení procesu selektivního laserového tavení (SLM) s použitím křemičitého písku jako vstupní suroviny zopakovány experimenty dříve popsané v příslušné literatuře. Tyto experimenty se zaměřily na využití skleněných mikrokuliček jako vstupní suroviny, což odráželo podmínky popsané v předchozích výzkumných studiích.

Na tomto základě byla v další fázi provedena řada experimentů s cílem co nejpřesněji určit optimální hustotu energie CO₂ laseru potřebnou pro slinování s ohledem na rozdíly ve velikosti zrn zpracovávaných písků. Typický experiment zahrnoval systematické zkoumání, při kterém se při dané granulometrii zrn, měnily parametry energetické hustoty laseru. Výsledky těchto experimentů byly následně podrobeny charakterizaci pomocí řady analytických metod, mezi něž patří zejména SEM, Ramanova spektroskopie, rentgenová difrakce a optická mikroskopie. Prostřednictvím těchto analytických technik bylo dosaženo komplexního hodnocení výsledných produktů, které poskytlo cenné poznatky o jejich mikrostrukturních vlastnostech, fázovém složení a celkové kvalitě.

V závěrečné fázi experimentu byla provedena další šetření s cílem prozkoumat potenciální aplikace a dále zdokonalit metodu zpracování křemičitého písku s využitím techniky SLM. Tato fáze zahrnovala výrobu 2D i 3D skleněných objektů, což ukázalo všestrannost a potenciál vyvinuté metodiky. Rozšířením rozsahu experimentů o složitější geometrie objektů bylo dosaženo hlubšího pochopení možností a omezení této techniky, což dále přispělo k rozvoji procesu SLM aplikovaného na křemičitý písek.

2.1. Seznam použitých chemikálií a měřících přístrojů

Použité chemikálie:

Mikromletý písek ST2 (99,6 % SiO₂, d₅₀ = 27 μm), Sklopísky Střeleč
Jemný sklářský písek STJ 25 (99,7 % SiO₂, d₅₀ = 0,20 mm), Sklopísky Střeleč
Skleněné kuličky, balotina TF 159S (sodnodraselné sklo, d = 0 - 50 μm), Ginzl s.r.o.
Skleněné kuličky, balotina TF 159 (sodnodraselné sklo, d₅₀ = 70 - 110 μm), Ginzl s.r.o.
Skleněné kuličky, balotina TF 10 (sodnodraselné sklo = 200 - 300 μm), Ginzl s.r.o.
Skleněné kuličky, balotina TF 134 (sodnodraselné sklo, d₅₀ = 100 - 200 μm), Ginzl s.r.o.
Skleněné kuličky, balotina TF 9 (sodnodraselné sklo, d₅₀ = 300 - 400 μm), Ginzl s.r.o.

Použité přístroje:

SEM | Skenovací elektronový mikroskop Tescan MIRA

- Vzorokly byly zvodiveny nanosením vrstvy Au, obraz byl získán SE elektrony urychlenými napětím v závislosti na druhu vzorku 5, 10, 15 nebo 20 kV v závislosti na měřeném vzorku.
- Měření velikosti částic proběhlo v základním softwaru společnosti Tescan.

XRD | X-Ray diffractometer Q/C/Theta, EFG Berlin

- Měření probíhalo při otáčení vzorku (theta sken) ve standardní atmosféře. Krok měření měl velikost 1°, úhel dopadu 43,5° a rychlost měření 5 °/min. Napětí 30 kV.

OM | Optický stereomikroskop MV 3000 HDMI-LCD, Labor-komplet s.r.o.

- Měření probíhalo při zvětšeních 1,5x a 4,5x pro přesné určení kvality slinutých stop. Během měření byly měněny parametry obrazu (jas, kontrast, barevnost) za účelem dosažení co nejvíce vypovídajícího obrazu.

PSA | Analýza distribuce velikostí částic - Saturn DigiSizer 5200 V1.12

- Parametry měření byly optimalizovány v průběhu měření, měření probíhalo ve vodním médiu.

RS | Ramanova spektroskopie - Nicolet DXR Microscope (Thermo Scientific)

- Měření probíhalo pomocí laseru 532 nm a plným rozsahem byla použita mřížka s 900 řádky/mm. Vzorokly byly umístěny do optického mikroskopu Olympus. Spektra byla získána v rozsahu 49,7 – 3499,7 cm⁻¹. Úroveň výkonu laseru byla nastavena na 5 mW. Spektra byla upravena korekcí fluorescence a proběhla korekce základní linie v softwaru Omnic.

XRF | Rentgen-fluorescenční spektroskopie

- K provedení prvkové analýzy byl použit sekvenční vlnově-disperzní rentgenový spektrometer ARL 9400 XP, který je vybaven rentgenovou lampou s Rh anodou typu 4GN s koncovým Be okénkem tloušťky 50 μm.
- Analýza byla provedena ve vakuu a vyhodnocena programem WinXRF – výsledky byly normalizovány na 100 % z původních 87 %, vzorkem byl vždy lisovaný prášek, nebyla použita korekce pro médium, byla použita korekce pro film. Výsledky byly porovnány s databází *omnian_2kw30mm*.

Dále byly použity tyto přístroje:

- Gravírovací plotr s CO₂ laserem Sh-G350
- Konzole pro měření parametrů laseru PM100D, ThorLABS
- Termální hlavice S322C, ThorLABS

2.2. Průběh typického experimentu:

Proces definování hustoty energie potřebné pro slinování částic písku o definovaném poloměru a stanovení závislosti mezi těmito parametry zahrnoval několik klíčových kroků. Díky vytřídění pěti frakcí písku sedimentačními a prosévacími technikami byl zajištěn výběr částic písku s odlišnými průměrnými hodnotami d₅₀. Tyto hodnoty označovaly medián průměru částic pro každou frakci a byly naměřeny jako 48 μm, 64 μm, 93 μm, 137 μm a 220 μm. Vzorokly každé frakce písku vloženy na plošinu z nerezové oceli, podobnou té, která je znázorněna na *Obrázku 24*. Platforma z nerezové oceli sloužila jako podklad, na kterém byly částice písku uspořádány tak, aby tvořily rovnoměrné pískové lože. Vrstva písku byla do plošiny vtlačena, čímž se zajistilo

vytvoření kompaktního a rovnoměrného povrchu připraveného k následnému zpracování. Přitlačením se mimo jiné také zlepšilo nasednutí částic na sebe, což prokazatelně vede ke snížení potřebné energetické hustoty pro slinování. Další výhodou tkví v redukci množství vzduchových bublin, které jsou při slinování uvězněny v amorfní struktuře. Laser pracující s konstantním výkonem byl poté nasměrován nad pískové lože. Rychlost skenování laseru byla jediným proměnným parametrem, který se během experimentů systematicky upravoval. Změnou rychlosti skenování bylo možné řídit hustotu energie dodávanou do pískového lože, což umožnilo zkoumat vztah mezi hustotou energie a slinováním částic. Po laserovém skenování byly jednotlivé slinuté stopy vyhodnoceny pomocí optického stereomikroskopu.

Toto zkoumání umožnilo makroskopickou analýzu slinutých stop a pozorování případných změn v morfologii částic, konsolidaci nebo tavení. Kromě optické analýzy byly vybrané vzorky podrobeny podrobnějším charakterizačním technikám. Ke studiu mikrostruktury slinutých částic s vyšším rozlišením byla použita elektronová mikroskopie, která umožnila nahlédnout do mechanismů spojování a hranic zrn uvnitř slinutých stop. Ramanova spektroskopie byla využita ke zkoumání jakýchkoli strukturních změn nebo chemických interakcí, k nimž dochází během procesu slinování/tavení. Dále byla použita rentgenová difrakce k analýze krystalografických vlastností slinutých částic, včetně fázového složení a modifikací krystalové struktury.

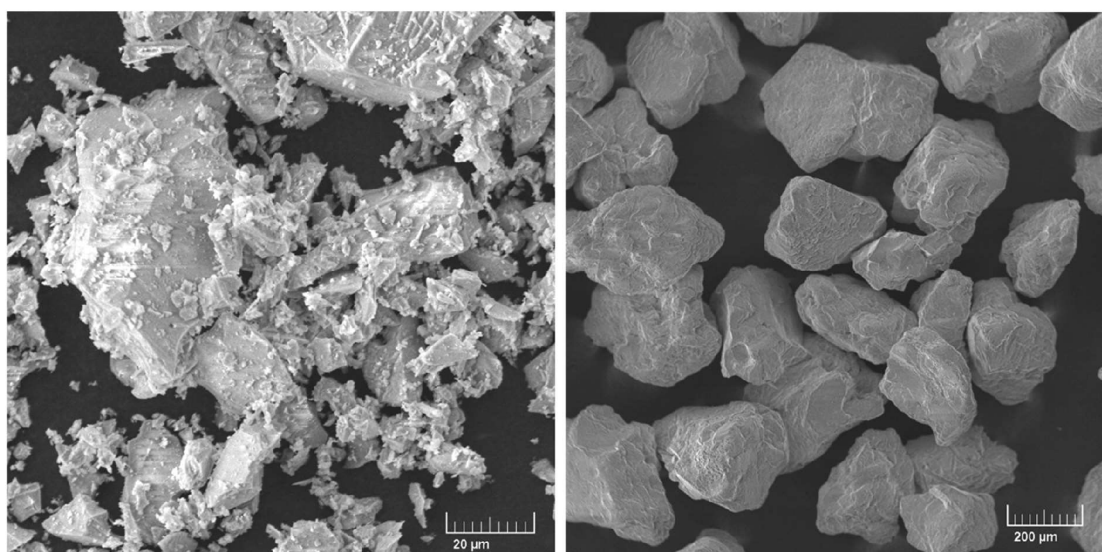
3. Diskuze výsledků

V diskuzní části této práce jsou zaznamenány výpočty a diskutovány výsledky charakterizačních analýz.

3.1. Charakterizace vstupních materiálů

Vstupním materiálem pro experimentální část této práce byly dva druhy komerčně dostupných písků od dodavatele Sklopísky Střeleč, a.s., konkrétně se jednalo o písky s označením ST2 (s deklarovaným rozměrem $d_{50} = 27 \mu\text{m}$ v rozsahu 0 - 90 μm) a STJ25 (s deklarovaným rozměrem $d_{50} = 200 \mu\text{m}$ v rozsahu 63 - 315 μm) [29]. Chemická čistota obou těchto písků byla uváděna v podílu SiO_2 přes 99,5 %. Tyto údaje byly ověřeny pomocí elektronové mikroskopie, analýzy distribuce velikosti částic a XRF analýzy.

Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) ukázala, že na zkoumané mikrolokalitě je distribuce částic velmi široká a v případě mikromletého písku ST2 jsou částice velmi tvarově nehomogenní (Obr. 11).



Obrázek 11: SEM snímky a proměřené velikosti pískových zrn pro písky ST2 (vlevo) při zvětšení 1 670x a STJ25 (vpravo) při zvětšení 142x.

XRF analýza

Prvková analýza metodou rentgenové fluorescence ukázala, že písky jsou, tak jak deklaroval výrobce, vysoce křemenné s nižším obsahem Al_2O_3 , který obvykle vysoce přírodní křemenné písky doprovází stejně jako nízká procenta ostatních oxidů (alkalických aj.). Důležitou informací je dále také ověření nízkého hmotnostního procenta oxidu železa, který má již v nízkém obsahu silné barvicí účinky. Tyto písky ani v průběhu experimentálního tavení zabarvení nevykazují. Výsledky XRF analýzy pro písky ST2 a STJ25 jsou uvedeny v *Tabulce 1* a 2 níže.

Tabulka 1: Shrnutí výsledků XRF analýzy mikromletého písku ST2

Prvek/skupina	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	CaO	TiO_2	Fe_2O_3
Koncentrace [%]	0,502	99,343	0,018	0,010	0,066	0,034
Absolutní chyba [%]	0,020	0,100	0,004	0,003	0,008	0,006

Tabulka 2: Shrnutí výsledků XRF analýzy písku STJ25

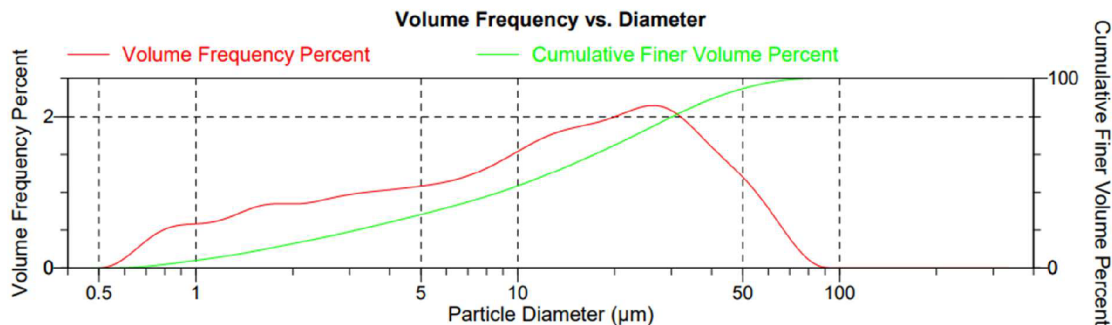
Prvek/skupina	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
Koncentrace [%]	0,293	99,544	0,013	0,007	0,071	0,029
Absolutní chyba [%]	0,020	0,100	0,003	0,003	0,008	0,005

Z charakterizace vstupních surovin vyplývá, že informace týkající se prvkového složení použitých písků deklarované dodavatelem korespondují s naměřenými daty. Na základě zjištění, že distribuce velikostí částic je u obou písků velmi široká (zároveň naměřená průměrná hodnota velikosti zrna d₅₀ neodpovídá informacím deklarovaným), nebylo by tedy možné dostatečně přesně určit závislost ED (*energy density*, energetická hustota) laseru na velikosti zrna, bylo potřeba písky ještě dodatečně zpracovat, aby mohly být experimenty správně provedeny.

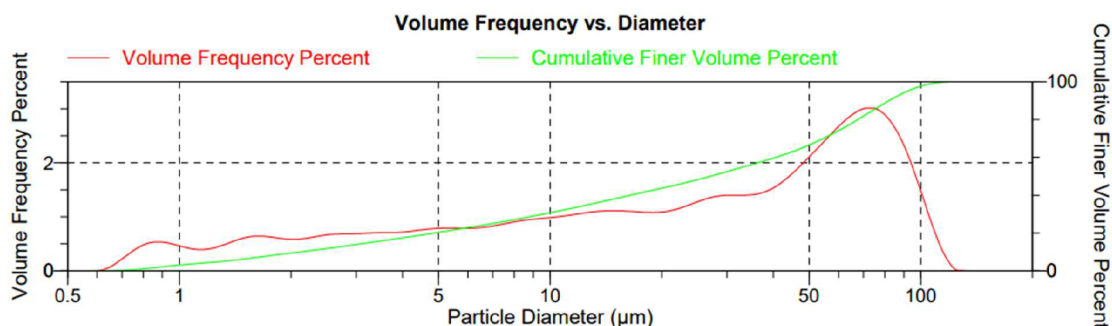
3.2. Příprava vstupních materiálů

Třídění částic dle velikosti za použití suchého sítování

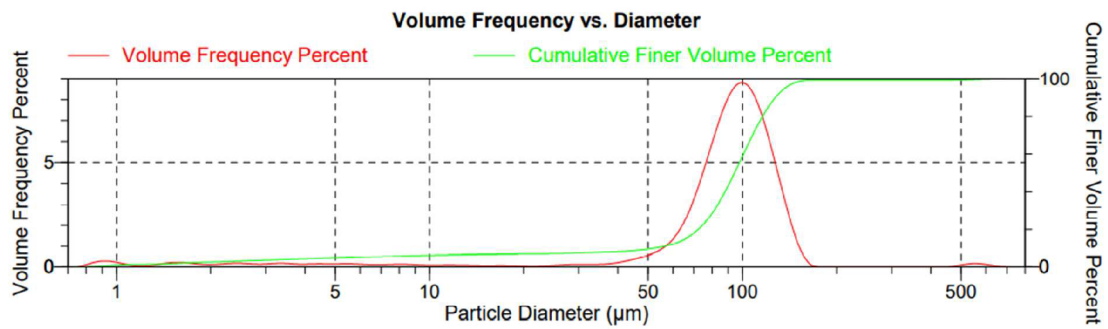
První krok příprav vedl ke zúžení distribuce velikostí částic. U částic velikosti nad 70 μm bylo možné částice rozseparovat pomocí sítování. K separaci byla použita síta s velikostí oka 45, 69, 75, 100, 125 a 250 μm. Výsledné pískové směsi byly podrobeny analýze distribuce velikostí částic na přístroji *Saturn DigiSizer 5200 V1.12* pro ověření účinnosti sítování.



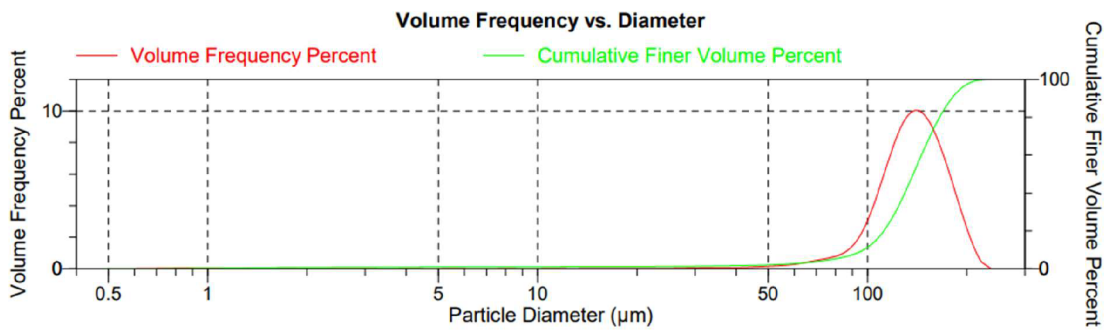
Obrázek 12: Analýza distribuce velikostí částic sítváním separované 45 - 63 μm frakce písku.



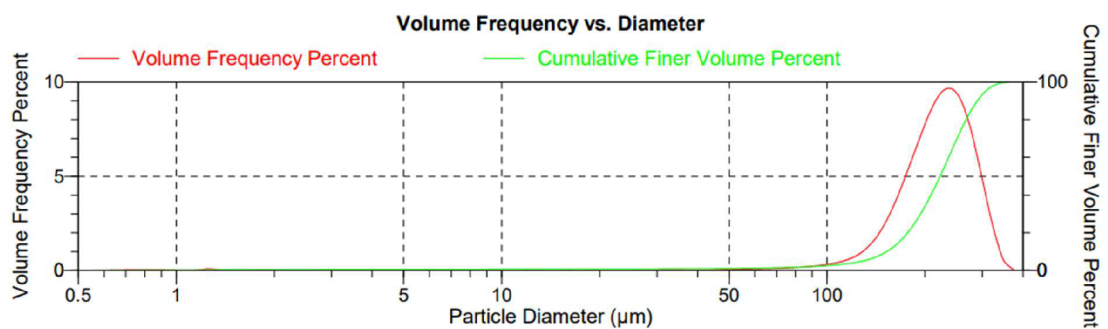
Obrázek 13: Analýza distribuce velikostí částic sítváním separované 63 - 75 μm frakce písku.



Obrázek 14: Analýza distribuce velikostí částic síťováním separované 75 - 100 μm frakce písku.



Obrázek 15: Analýza distribuce velikostí částic síťováním separované 100 - 125 μm frakce písku.



Obrázek 16: Analýza distribuce velikostí částic síťováním separované 125 - 250 μm frakce písku.

Tabulka 3: Tabulka shrnující předpokládanou a skutečnou hodnotu d_{50} síťovaných písků

Číslo vzorku	1	2	3	4	5
Velikostní rozsah sít	45 – 63	63 – 75	75 – 100	100 – 125	125 - 250
Předpokládaná velikost d_{50} [μm]	54	69	87,5	112,5	187,5
Naměřená velikost d_{50} [μm]	17,5	35,7	93,1	136,8	220,1
Zavedené označení frakcí pro účely této práce [μm]	-	-	93	137	220

Z uvedených distribučních grafů a naměřených hodnot d_{50} lze vyčíst, že v případě dvou nejmenších frakcí je distribuce velikostí částic stále relativně široká. Prosévání je obecně nevhodnější pro prášky, jejichž průměrná velikost částic přesahuje 25-50 μm [30], nicméně tyto hodnoty se liší pro částice křemičitého písku. Nejmenší možná velikost oka pro suché síťování křemičitého písku je 75 μm , což také potvrzují Obr. 12 a Obr. 13 (*Analýza distribuce velikostí částic síťováním separované 46 - 63 a 63 – 75 μm frakce písku*), kde pod 75 μm dochází k zanášení síta drobnými částicemi a jeho následnému ucpávání, což je důvod, proč byla distribuce velikostí zrn v prvních dvou frakcích široká - drobné částice zůstávaly vlivem ucpávání ok nad sítem a nebylo možné nechat částice propadnout.

Z tohoto důvodu bylo potřeba provést separaci velikostních frakcí jiným způsobem. Pro tyto účely je možné použít separaci sedimentací, proto byla tato metoda odzkoušena i v případě těchto písků.

Třídění částic dle velikosti za použití Stokesova vztahu

Princip sedimentačního třídění částic podle velikostí obecně slouží k třídění částic ve velikostním rozsahu 1-100 μm , v tomto rozsahu jsou částice dostatečně malé, aby nevyvolávaly turbulentní proudění, a zároveň jsou dostatečně velké na to, aby nebyly výrazně ovlivněny Brownovým pohybem. Principem této metody spočívá v tom, že v polydisperzním systému částic v suspenzi klesají vlivem působení gravitace rychleji než částice menší. [31]

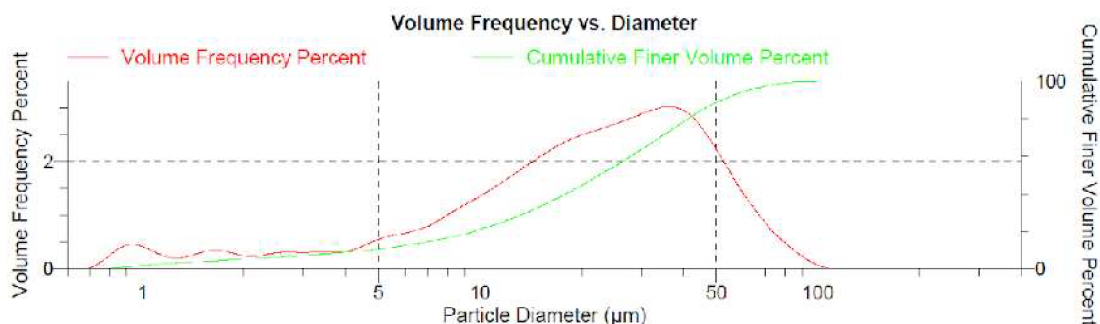
Laboratorní aparatura je v tomto případě velmi jednoduchá a sestává z odměrného válce s vyznačenou dráhou, kterou mají částice za daný čas urazit, a systému umožňující odsávání suspenze obsahující malé, lehčí částice. Při výpočtu sedimentačního času t , za který mají těžší částice o daném poloměru d urazit sedimentační dráhu h , potřebujeme dále znát viskozitu kapalného média η , hustotu této kapaliny ρ_{kap} , hustotu sedimentovaných částic ρ_{sed} a hodnotu gravitačního zrychlení g . Stokesova rovnice je zde aproximovaná, jelikož považujeme tvar částic za perfektní Stokesovu kouli, a tedy pracujeme s tzv. Stokesovým průměrem. Stokesův vztah má následně podobu:

$$d = \sqrt{\frac{18 \cdot \eta \cdot h}{(\rho_{sed} - \rho_{kap}) \cdot g \cdot t}} \quad (6)$$

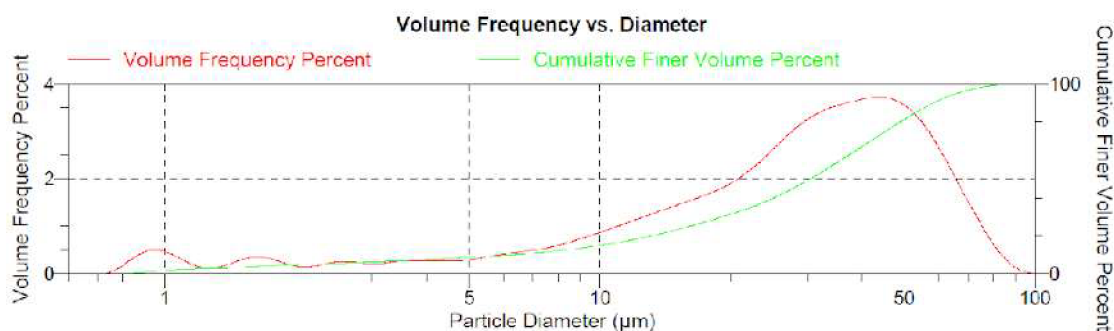
Z tohoto vztahu následně (po dosazení vztahu pro výpočet objemu koule) odvodíme vztah pro určení času sedimentace pro námi požadovaný minimální rozměr částic:

$$t = \frac{9 \cdot h \cdot \eta}{d^2 \cdot g \cdot (\rho_{sed} - \rho_{kap})} \quad (7)$$

V tomto případě se jednalo o částice menší než 75 μm , což je maximální velikost oka síta, kterým bylo možné písek separovat podle velikostních frakcí při zachování úzké distribuce velikosti částic (viz. Obr. 14). Jako krajní velikosti (minimální d) byly zvoleny hodnoty 43 a 53 μm , tyto hodnoty byly tedy dosazeny do výše uvedeného vztahu. Pokud tedy vezmeme v potaz průměr z těchto krajních hodnot a oka síta 75 μm , průměr sedimentovaných částic by se měl pohybovat pro větší frakci mezi 75 a 53 μm - tedy $d_{50} = 64 \mu\text{m}$ a pro menší frakci mezi 43 μm a 53 μm se $d_{50} = 48 \mu\text{m}$. Výsledná distribuce velikostí částic po sedimentaci je uvedena níže na Obrázku 17 a 18.



Obrázek 17: Analýza distribuce velikostí částic sedimentací separované 43 - 53 μm frakce písku s naměřenou hodnotou $d_{50} = 22,59 \mu\text{m}$.



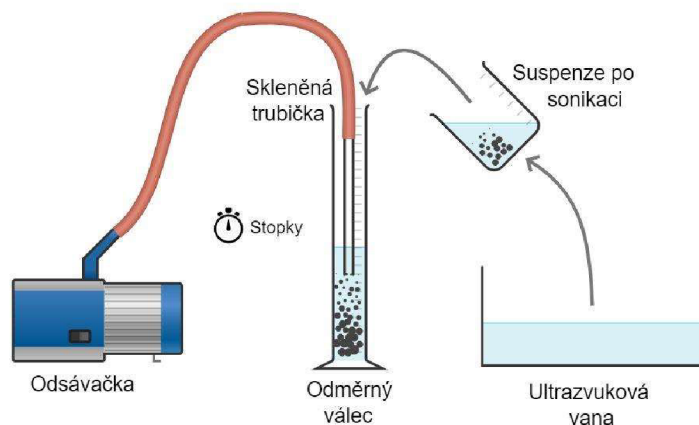
Obrázek 18: Analýza distribuce velikostí částic sedimentací separované 53 - 75 μm frakce písku s naměřenou hodnotou $d_{50} = 30,35 \mu\text{m}$.

Separace sedimentací ve vodě pomohla distribuci velikostí částic písku zúžit, nicméně je třeba počítat s určitou nepřesností v souvislosti s určováním závislosti na velikosti částic vlivem přítomnosti částic malých, které dle předpokladu [1,3] potřebnou energii laseru snižují. Hodnoty energií, které byly naměřeny pro tyto sedimentované jemné písky, se tedy dle předpokladu odchylovaly od hodnot, které byly předpokládány podle viditelného trendu u hrubozrnných frakcí.

Důvody, které vedly k částečnému neúspěchu třídění sedimentací, mohly mít různý charakter. Jeden z důvodů může být relativně velký vliv lidské chyby při praktickém provádění sedimentace. Čas potřebný pro oddělení částic dle velikosti se pohyboval v jednotkách sekund, tudíž nepřesnost v dostatečně rychlém odsátí jemné frakce byla relativně výrazná. Z tohoto důvodu byl sedimentační a cyklus pětkrát opakován. Další z důvodů naznačuje Obrázek 11 umístěný výše v textu. Charakterizace vstupních materiálů. Zde na SEM snímku vlevo pozorujeme, že malé částice v rádech jednotek μm jsou poměrně pevně vázány na částice větší (vycházíme z

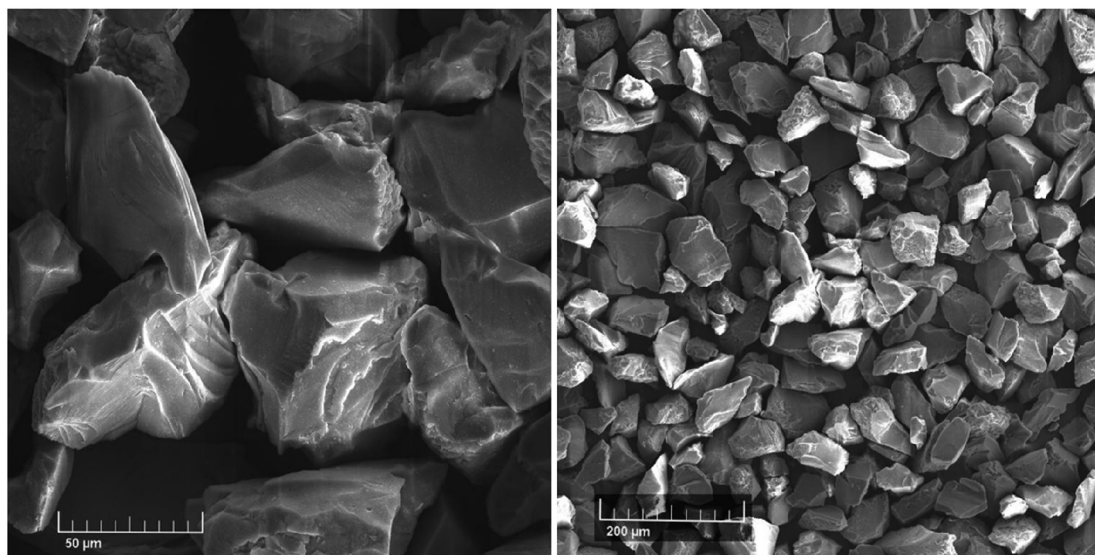
faktu, že částice byly před vložením do mikroskopu ofouknuty). Je velmi pravděpodobné, že se mikročástice držely na povrchu i během sedimentace, a tudíž nemohly být odděleny od větší frakce.

Z tohoto důvodu byla sedimentace zopakována s přidáním dalšího kroku - mezi jednotlivými cykly sedimentace a odsávání byla suspenze obsahující těžké částice vložena na 7 minut do ultrazvukové vany za účelem oddělení malých částic z povrchu částic větších a tím i zlepšení účinnosti sedimentačního třídění. Konečná podoba sedimentační aparatury je zobrazena na schématu níže (Obr. 19).



Obrázek 19: Schématické znázornění uspořádání sedimentační aparatury

Nový postup sedimentace doplněný o sonikaci v ultrazvukové vaně již z technických důvodů nebylo možné otestovat na přístroji *Saturn DigiSizer 5200 V1.12*, nicméně její účinnost byla prokázána pomocí SEM (Obr. 20 a 21). Na skenovacím elektronovém mikroskopu byl pozorován povrch částic (byly zde stále přítomny jemné částice, ale v mnohem menší míře než před sedimentací; jemné částice jsou v takové velikostní frakci, u které není předpoklad ovlivňování měřených parametrů laseru) a byly změřeny jejich velikosti, ze kterých byla následně spočtena průměrná velikost d_{50} .

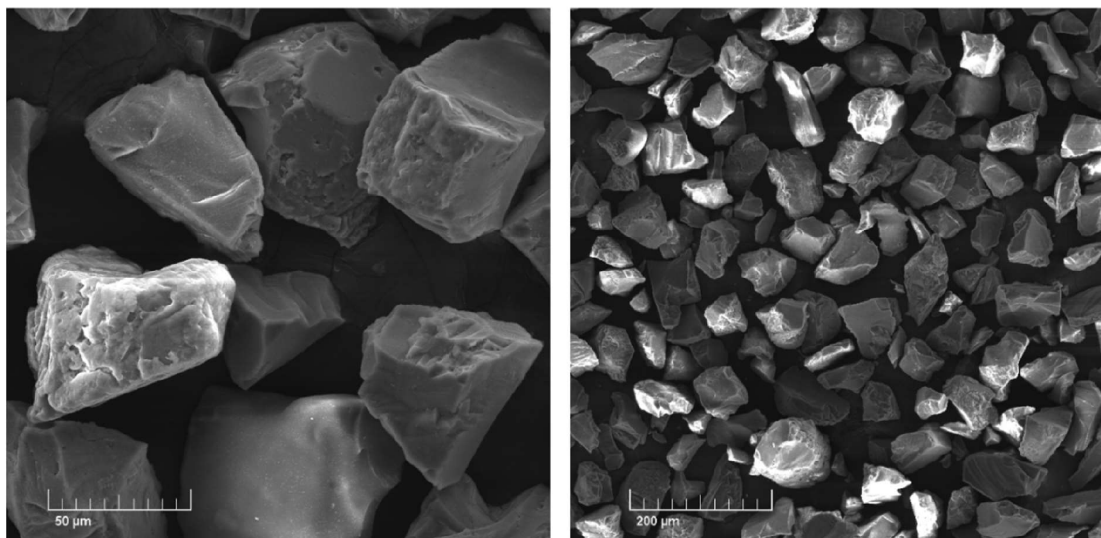


Obrázek 20: SEM snímky menší frakce částic s předpokládanou velikostí 48 µm při zvětšení 1000x (vlevo) a 250x (vpravo).

Velikost částic menší frakce byla spočtena na hodnotu $d_{50} = 68,58 \mu\text{m}$ s průměrnou odchylkou $13,63 \mu\text{m}$. Tento rozdíl ve velikosti oproti uvedené hodnotě $48 \mu\text{m}$ může být výsledkem samotného způsobu měření, jelikož měření velikost částic probíhá zpravidla na nejdelší hraně, kdežto Stokesův zákon (použitý pro

sedimentaci) počítá s ideálními kulovými částicemi. Z tohoto důvodu budou tyto sedimentované frakce v této práci uvedeny i nadále pod hodnotami 48 μm a 64 μm .

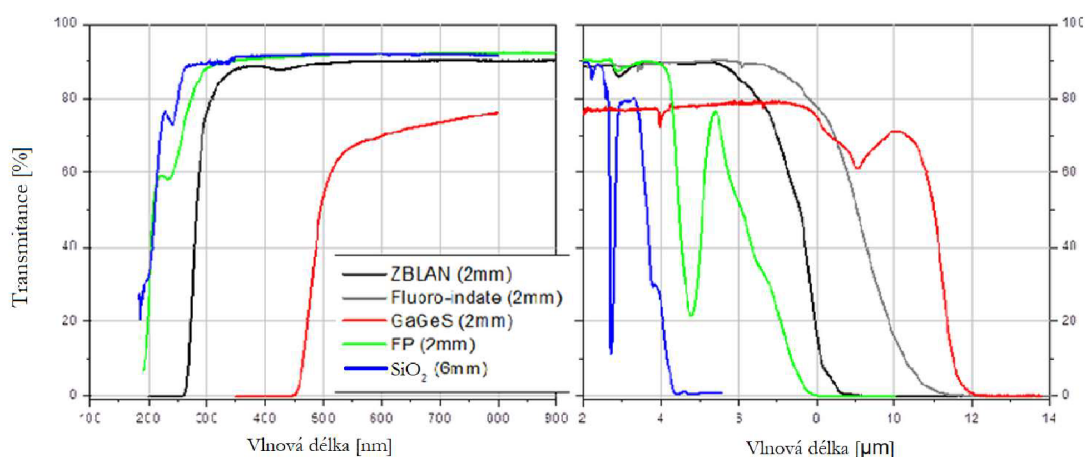
Druhá, větší frakce (předpoklad $d_{50} = 64 \mu\text{m}$), byla taktéž zkoumána na skenovacím elektronovém mikroskopu (*Obr. 21*). Velikost větší frakce byla spočtena na hodnotu $73,61 \pm 16,92 \mu\text{m}$, ale z výše uvedených důvodů bude dále v práci uváděna jako předpokládaných 64 μm .



Obrázek 21: SEM snímky menší frakce částic s předpokládanou velikostí 64 μm při zvětšení 1000x (vlevo) a 250x (vpravo).

3.3. Výběr laseru

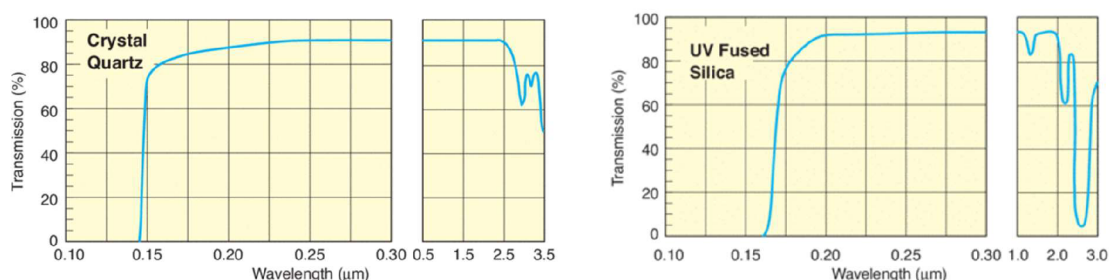
Absorpce je pro laserové zpracování materiálů zásadní. Čistý skelný oxid křemičitý pohlcuje UV záření pod vlnovou délkou 160 nm a infračervené záření nad 5 μm . Přidané oxidy a nečistoty posouvají absorpci směrem k viditelné oblasti spektra (viz. *Obrázek 22*). [32]



Obrázek 22: Infračervená (vlevo) a UV-viditelná (vpravo) transmissní spektra různých typů skel: taveného oxidu křemičitého (SiO_2), sulfidu galia a germania (GaGeS), fluoridových skel (ZBLAN a fluoroindát) a fluorofosfátu (FP). [O]

V tomto bodě je třeba ještě poznamenat, že absorpční spektra čistého křemenného skla a krystalického křemene se mohou lehce lišit a při výběru laseru je třeba brát v potaz, zda se v experimentech bude zpracovávat právě krystalická nebo již amorfnní forma SiO_2 . Vlastnosti jako propustnost světla a homogenita amorfnního

skla dalece převyšují krystalický křemen, eliminující problémy s orientací a teplotní nestabilitou, které jsou vlastní krystalické formě. [33]



Obrázek 23: UV-viditelná a infračervená transmisní spektra krystalického křemene (vlevo) a vysoce kvalitního amorfního skla (vpravo). [33]

Tento obrázek mimo jiné reprezentuje jeden z důvodů, proč se tato práce zabývá právě ekonomicky výhodnou výrobou křemičitého skla. Křemičité sklo má totiž řadu velmi dobrých vlastností, kterých se využívá např. v optice. Kromě výrazně lepší chemické a mechanické odolnosti (ve vztahu ke krystalickému SiO_2 či např. sodnovápenatému sklu) má také posunuté hranice ve spektru transmitance.

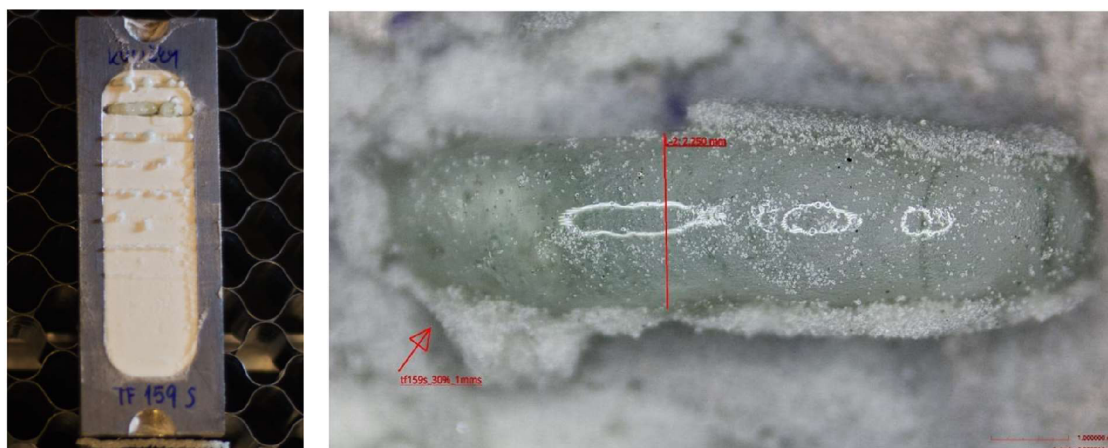
3.4. První pokusy SLM experimentů se skleněnými mikrokuličkami

Jelikož naprostá většina prací [22, 23, 24, 25, 26, 33] týkajících se SLM pracuje s různými formami prekurzorů, ne přímo se surovými křemičitým pískem (nejčastěji se jedná o tzv. balotinu, tedy skleněné mikrokuličky o definovaném poloměru), byly tyto experimenty provedeny v našem laboratorním uspořádání za účelem ověření správnosti práce s CO_2 laserem, plnění zásobníku s pískem (kuličkami) a celkově zvolené metodiky procesu mikrotavení. V následující tabulce (*Tab. 4*) jsou shrnuty výsledky slinování skleněných mikrokuliček.

Tabulka 4: Shrnutí výsledků slinování skleněných mikrokuliček o různé velikosti při $P = 16,84 \text{ J}$

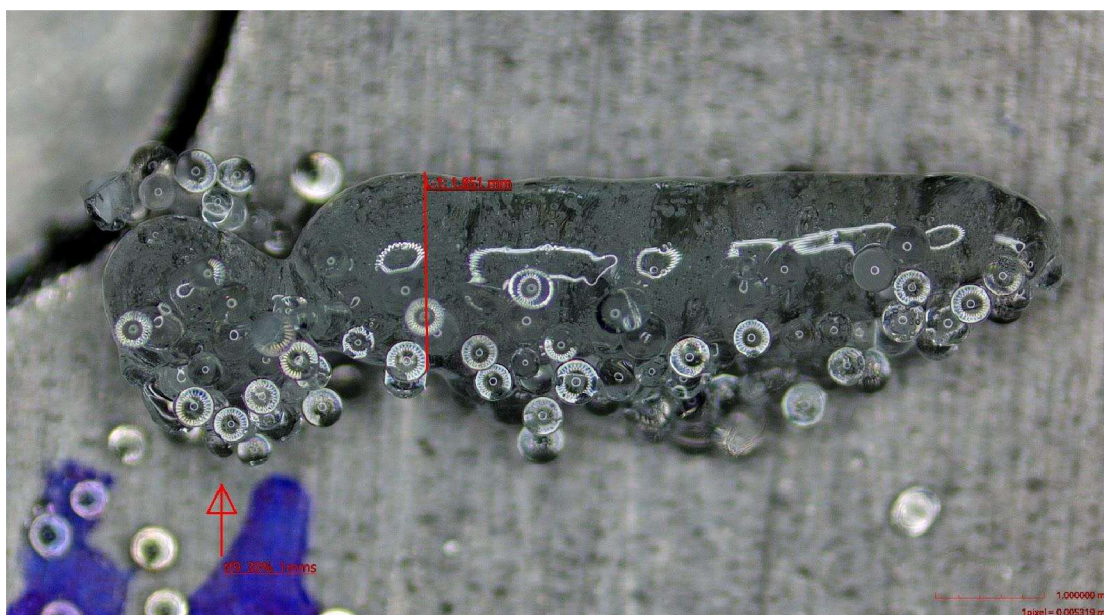
Parametr/vzorek	TF 159S	TF 159	TF 10	TF 134	TF 9
Velikost [μm]	1 - 50	70 - 110	100 - 200	200 - 300	300 - 400
Rychlost laseru [mm/s]	140	60	37	15	-
Energetická hustota [J/mm^2]	0,20	0,47	0,76	1,87	-

Práce s mikrokuličkami je v některých ohledech mnohem těžší než práce s pískem, z tohoto důvodu se nepodařilo změřit poslední frakci TF 9 – při přenášení pod mikroskop se přes sebe kuličky začaly přelévat a nebylo možné určit minimální rychlost slinování, nicméně hodnota by se dala podle změřeného trendu odhadnout, jednalo by se pravděpodobně o jednotky mm/s.



Obrázek 24: Ukázka SLM zásobníku pro slinování CO₂ laserem (vlevo) a zvětšený obrázek slinuté stopy pro frakci TF 159S (1 – 50 μm při ED = 0,3 J/mm²) při zvětšení 100x.

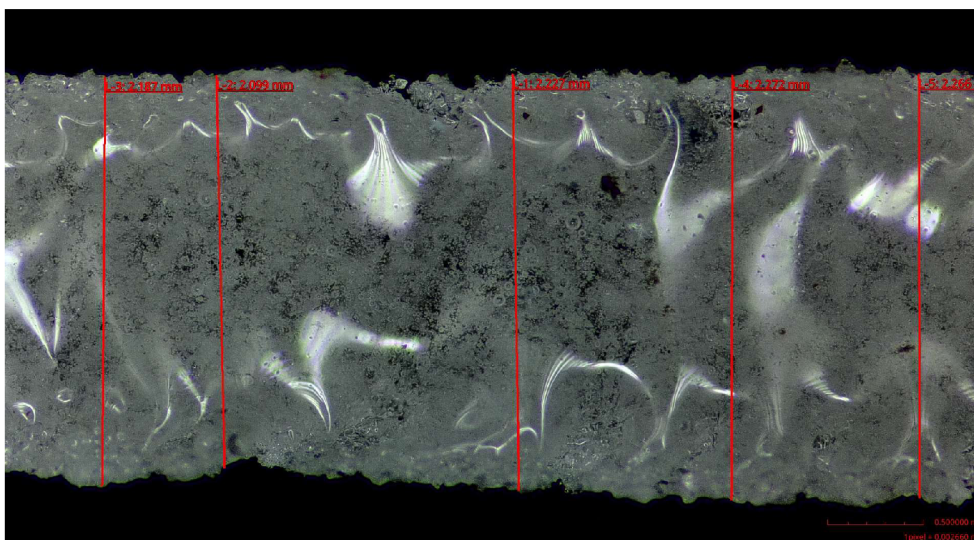
Výsledky měření ve formě minimální rychlosti laseru byly následně použity pro výpočet energetické hustoty laseru. Výsledky byly porovnány s původními články [23, 25]. Zároveň byly zjištěny řádové rozdíly mezi potřebnou energetickou hustotou pro slinování mikrokuliček a písku.



Obrázek 25: Ukázka zvětšené stopy po slinování CO₂ laserem pro frakci TF 9 (300 - 400 μm) při zvětšení 100x.

3.5. Určení energetické hustoty ED laseru potřebné ke slinování v závislosti na velikosti zrn zpracovávaných písků









Stopy vzniklé po přejetí laseru po pískovém loži byly následně zkoumány pod optickým (a v některých případech elektronovým) mikroskopem. Díky měření na optickém stereomikroskopu *MV 3000 HDMI-LCD* od společnosti *Labor-komplet s.r.o.* bylo možné určit průměr dané stopy odpovídající konkrétnímu výkonu a rychlosti laseru (*Obr. 26*).



Obrázek 26: Snímek stopy z optického stereomikroskopu po slinování mikročástic písku o průměru zrna $d_{50} = 93 \mu\text{m}$ pomocí CO_2 laseru rychlostí 1 mm/s při výkonu $16,4 \text{ W}$ při zvětšení $100\times$.

Průměr stopy, výkon laseru a průměr stopy představují veličiny, které je potřeba znát pro výpočet energetické hustoty. V této fázi experimentu bylo nezbytné určit parametry posuzování kvality slinování podle vzniklé stopy. Je třeba definovat, jak je možné slinování vyhodnotit v závislosti na použité energetické hustotě. Slinování v tomto případě rozlišujeme na výborné slinování, špatné slinování a neúčinné slinování. **Výborné slinování** je definováno vznikem amorfní fáze a úplného roztavení původní krystalické fáze tak, aby nebylo možné rozpoznat původní uspořádání pískových mikročástic. Okraje výborně slinuté stopy jsou jen nepatrně roztřepené a spíše kopírují pomyslnou přímkou. Vzniká skleněný produkt. V případě **špatného slinování** jsou polohy původních částic patrné, nicméně dochází mezi nimi ke vzniku spojovacích krčků. Stopa je sice soudržná, ale lze u ní pozorovat roztřepené okraje a vyskytuje se v ní jak amorfní, tak krystalická fáze. Dalo by se stanovit, že při špatném slinování dochází ke vzniku sklokeramiky. Ve chvíli, kdy nedochází ani ke vzniku spojovacích krčků mezi částicemi písku (tedy jejich povrch není působením laseru nataven), je tento proces vyhodnocen jako **neúčinné slinování**. Všechny tyto případy lze pozorovat v *Tabulce 5* níže.

Tabulka 5: Zobrazení dvou různě slinutých stop (výborně slinutá vlevo a hůř slinutá vpravo) stejné frakce písku při různých rychlostech laseru při zvětšení 100x.

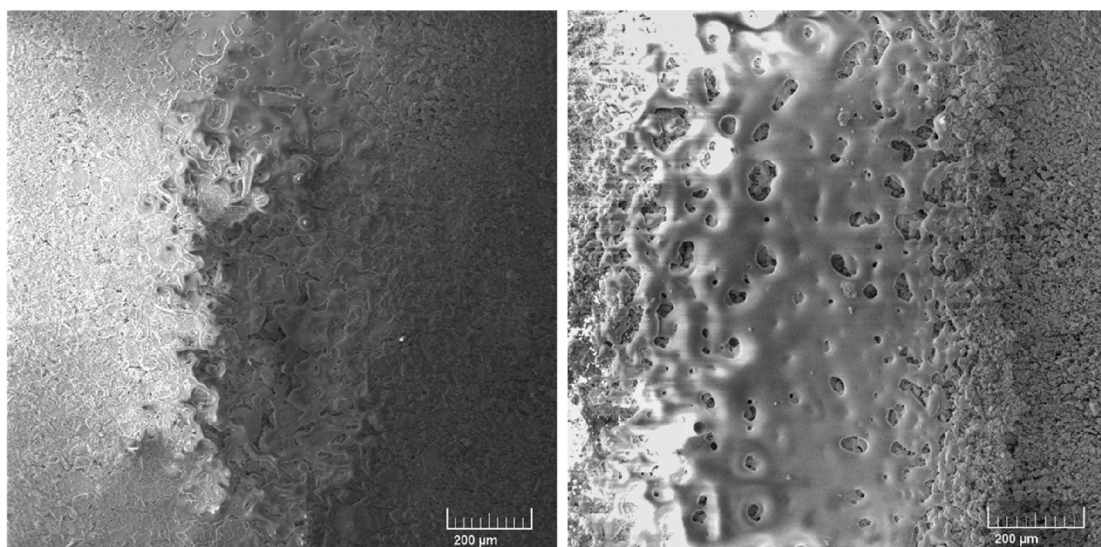
64 μm				
	ED = 6,61 J/mm ²	ED = 1,65 J/mm ²	ED = 0,60 J/mm ²	ED = 0,29 J/mm ²
220 μm				
	ED = 28,07 J/mm ²	ED = 9,36 J/mm ²	ED = 5,61 J/mm ²	ED = 0,93 J/mm ²

Výše popsaným způsobem byla provedena sada experimentů, z níž získaná data byla následně využita ke stanovení závislosti potřebné energetické hustoty pro slinování na velikosti částic písku.

3.6. Charakterizace produktů mikrotavení

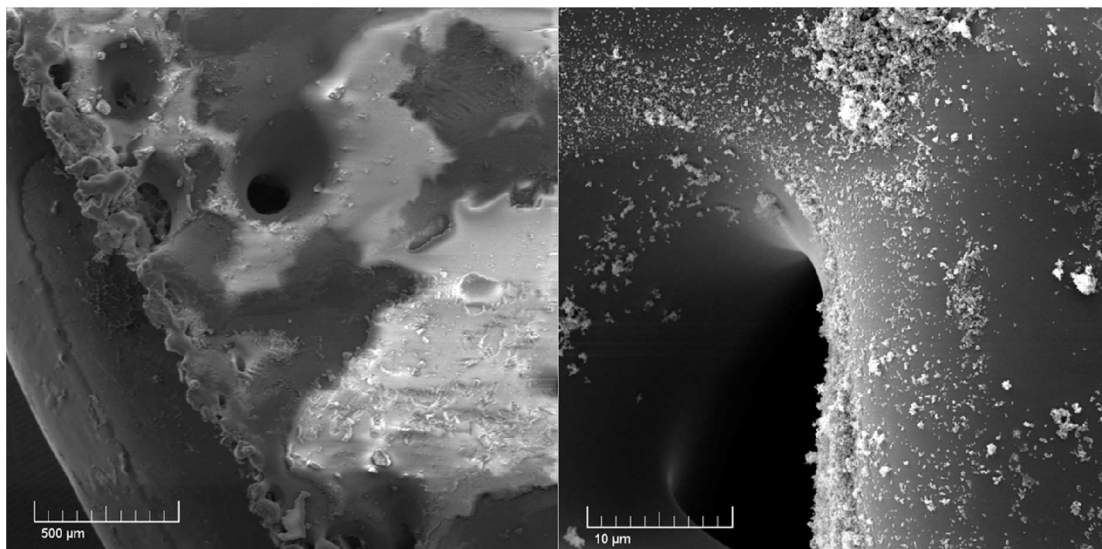
Skenovací elektronová mikroskopie - SEM

Pomocí SEM elektronového mikroskopu Tescan MIRA3 byly analyzovány stopy z prvních pokusů. V těchto pokusech figuroval ještě mikromletý písek ST2 nerozseparovaný na jednotlivé velikostní frakce. Aby bylo objasněno, zda vůbec dochází ke slinování (spojování částic) písku, byly pořízeny snímky při zvětšení 159x a 247x (Obrázek 27).



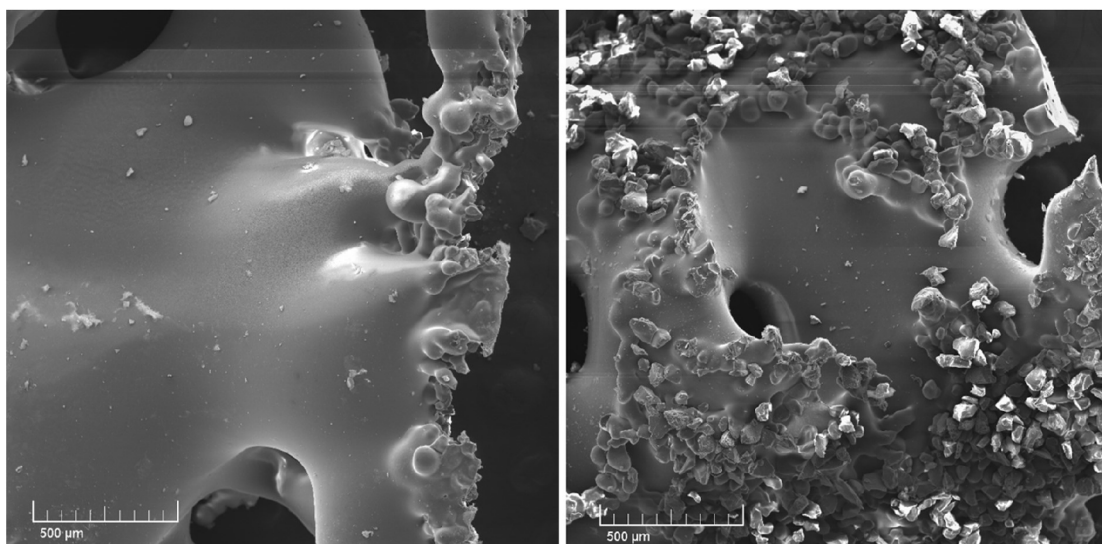
Obrázek 27: Snímky SEM mikromletého písku ST2 po slinování CO₂ laserem při zvětšení 159x (vlevo) a 182x (vpravo).

Další využití v této práci našla skenovací elektronová mikroskopie při zkoumání některých produktů tavení, konkrétně (na Obr. 28) plošné skleněné čtvercové destičky.



Obrázek 28: Snímky SEM mikromletého písku ST2 po slinování CO₂ laserem při zvětšení 100x (vlevo a uprostřed) a 10 000x (vpravo).

Na obrázku 28 výše lze pozorovat strukturu na povrchu skleněné destičky v okolí jednoho z velkých pórů. Na obrázku vlevo lze rozeznat roztržený okraj destičky, uprostřed pak okolí jednoho z pórů. Bližší pohled na pór odhaluje obrázek vpravo, kde můžeme pozorovat hladkou skleněnou strukturu, na které jsou však ulpělé mikročástice písku. Tyto částice pravděpodobně nasedly na povrch skleněné destičky v momentě krátce po slinování - působení tak velké energie CO₂ laseru v místě pískového lože způsobí, že určitá část SiO₂ částic je z místa dopadu laseru odfouknuta a po dopadu se následně přilepí na povrch chladnoucí amorfni stopy. Je třeba počítat s tím, že tyto malé částice mohou následně zkreslovat další měření. Částice na povrchu zůstávají i přes následný oplach objektu vodou.

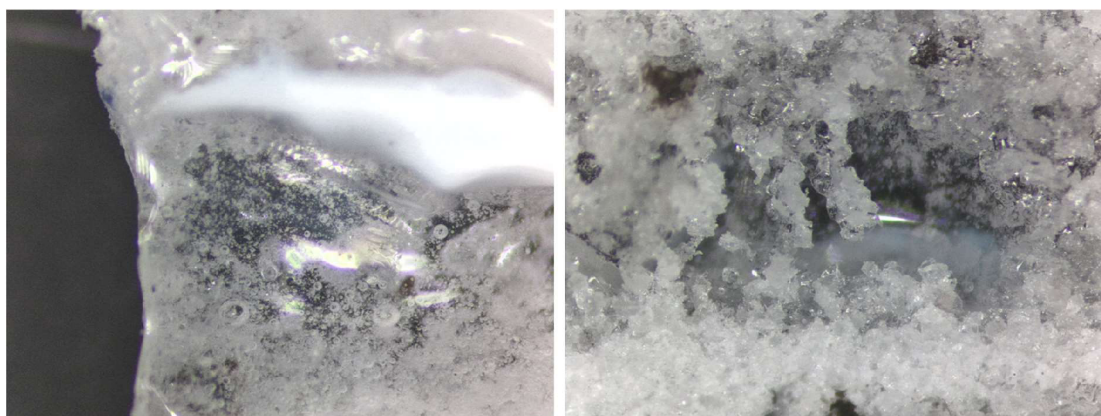


Obrázek 29: Snímky SEM zobrazující povrch výborně slinuté stopy z vrchní (vlevo) a spodní (vpravo) strany při zvětšení 120x (vlevo) a 100x (vpravo).

SEM byla také využita ke zmapování struktury vrchní a spodní části slinuté stopy (*Obr. 29 vpravo*). Vrchní strana výborně slinuté stopy je dle očekávání krásně hladká a nejsou na ní vidět polohy částic, ze kterých amorfni fáze vznikla. Na spodní straně je ale velmi pevně nalepen písek, který nemohl být odstraněn oplachem ani ofukem. Pro další zpracování by nejspíš bylo potřeba vytisknuté objekty od přebytečného písku obrušovat, případně by tento problém mohl být řešen opětovným tepelným zpracováním.

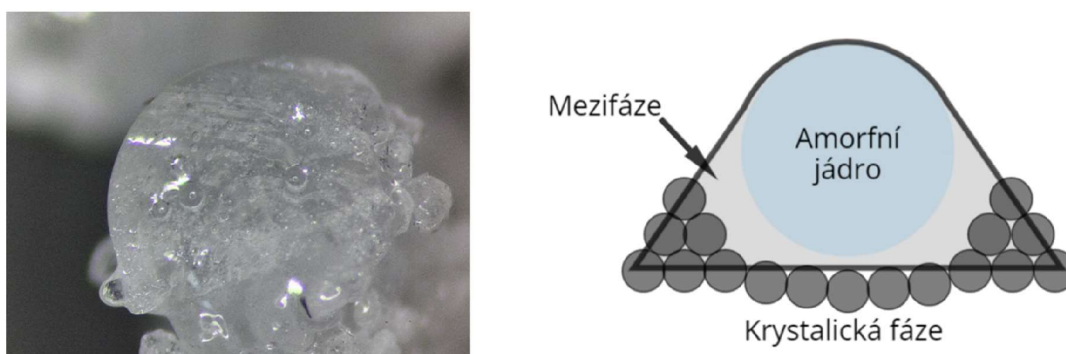
Optická mikroskopie

Některé ze snímků z optického stereomikroskopu MV 3000 již byly umístěny výše v textu. Optický mikroskop sloužil především k průběžnému určování minimální a maximální rychlosti laseru při konstantním výkonu (*Tab. 5*). Dále byl použit k bližšímu pozorování skleněné destičky, na *Obrázku 30* lze pozorovat její vnitřní strukturu. Ze snímku je patrná vysoká pórovitost skleněné struktury a četné množství bublinek nehomogenní velikosti ve struktuře.



Obrázek 30: Struktura skleněné destičky při pohledu sbora (směr, ve kterém dopadá laserový paprsek na práškové lože, vlevo) a zespoda (vpravo) při zvětšení 100x.

Jeho využití bylo ale také klíčové ke zjištění, jakým způsobem jsou rozloženy fáze ve vzorku (stopě) a jak hluboko do pískového lože se dostává energie z laseru ve formě tepla. Předpokladem bylo, že při vytváření skleněných tyčinek (čárové rastrování laserem) vzniká kulaté amorfni jádro, které může být obaleno přilepenými krystalickými částicemi prostřednictvím vznikajících krčků. Z části je tato představa pravdivá, nicméně přesnější popis rozložení fází ukazuje schéma na *Obr. 31* níže.

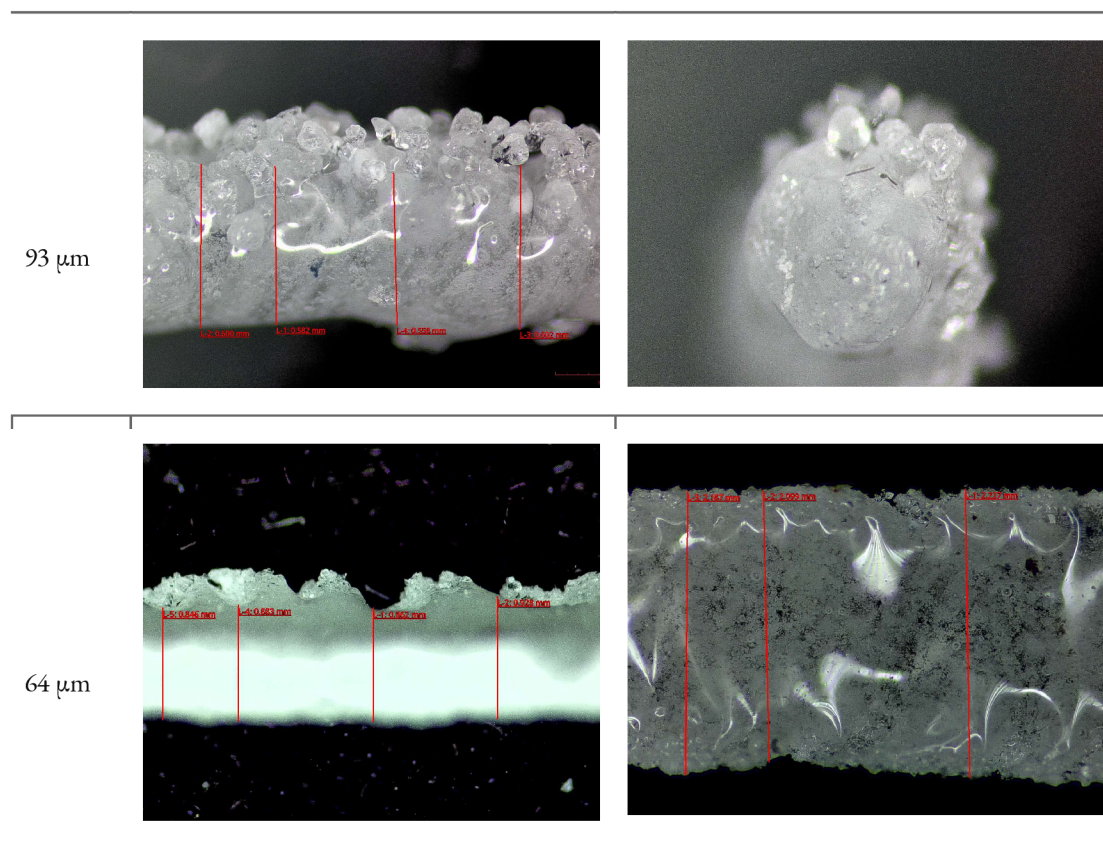


Obrázek 31: Pohled na průřez velmi dobře slinuté stopy při zvětšení 100x (vlevo) a schématické znázornění rozložení fází v něm.

Fáze při pohledu na stopu můžeme rozdělit na čistě amorfni jádro, krystalickou fázi, kterou představují částice písku, a nakonec jakousi mezifází, která se skládá částečně z obou jmenovaných fází - mohou se zde vyskytovat jak částice krystalického písku zabalené v amorfni fázi, tak krystalky částečně slinuté. Hloubka pronikání energie do pískového lože se bude vždy lišit podle dané energetické hustoty a také velikosti částic. Výsledky měření na optickém mikroskopu totiž naznačují, že čím jemnější částice jsou ke zpracování metodou SLM

použity, tím větší bude rozdíl mezi šířkou stopy a její hloubkou, tedy hloubkou pronikání tepla do práškového lože (Tab. 6).

Tabulka 6: Porovnání poměru šířky a hloubky slinuté stopy pro dvě různé zrnitosti vstupního písku.



Ramanova spektroskopie

Principem Ramanovy spektroskopie je měření rozdílu energií vibračních hladin molekul. Vzhledem k tomu, že tyto vibrace jsou kvantovány, lze tím pádem díky nim relativně přesně určit chemicko-strukturální povahu zkoumaného materiálu. [34] Ramanova spektroskopie může být šikovně použita při charakterizaci materiálů, kde je předpoklad existence amorfní fáze, spektrum takového materiálu je pak hladké bez ostrých píků. Z tohoto důvodu byla tato metoda vybrána k charakterizaci produktů mikrotavení CO₂ laserem.

V této části charakterizace produktů mělo dojít k ověření dvou předpokladů - že mikrotavením CO₂ laserem v námi nastavených podmínkách opravdu vzniká amorfní sklo a že se jedná o sklo křemenné. Kromě tvaru a intenzity píků jsou zde také pozorovány jejich polohy.

Charakteristické Ramanovy píky krystalického SiO₂ (křemen) a amorfního SiO₂ (skelný oxid křemičitý) lze v Ramanově spektroskopii studovat za pomoci příslušných "oblastí otisků prstů". Oblast otisků prstů označuje rozsah vlnových délek, kde lze pozorovat jedinečné vibrační módy a spektrální vlastnosti materiálu, což umožňuje jeho identifikaci a rozlišení. Ramanova spektroskopie silikátových skel se zabývá sledováním tvorby strukturálních jednotek orthokřemičitanů, symetrické a antisymetrické valenční vibrace (vibrace se změnou délky vazby) a deformační vibrace (vibrace se změnou úhlu) vazeb Si-O v tetraedrických silikátových jednotkách a mezitetraedrických Si-O-Si vazeb. Strukturální jednotky Qⁿ, tzv. Q motivy představují tetraedrické jednotky (SiO₄)⁴⁻ v různém stupni propojení s další/dalšími takovými jednotkami, kde Q představuje tetraedrální jednotku a n počet přemostujících kyslíků (BO – bridging oxygen). U sloučenin křemíku se n pohybuje mezi 0 a 4, kde Si je centrální atom tetraedru a n variuje v rozmezí od Q⁰ (osamocená

jednotka/monomer - ortokřemičitany), přes Q^1 (spojení dvou tetraedrů/dimer), Q^2 (řetězovité propojení tetraedrických jednotek), Q^3 (větvení tetraedrických jednotek) až po Q^4 (plně 3D sesíťované jednotky - tektokřemičitany). [35]

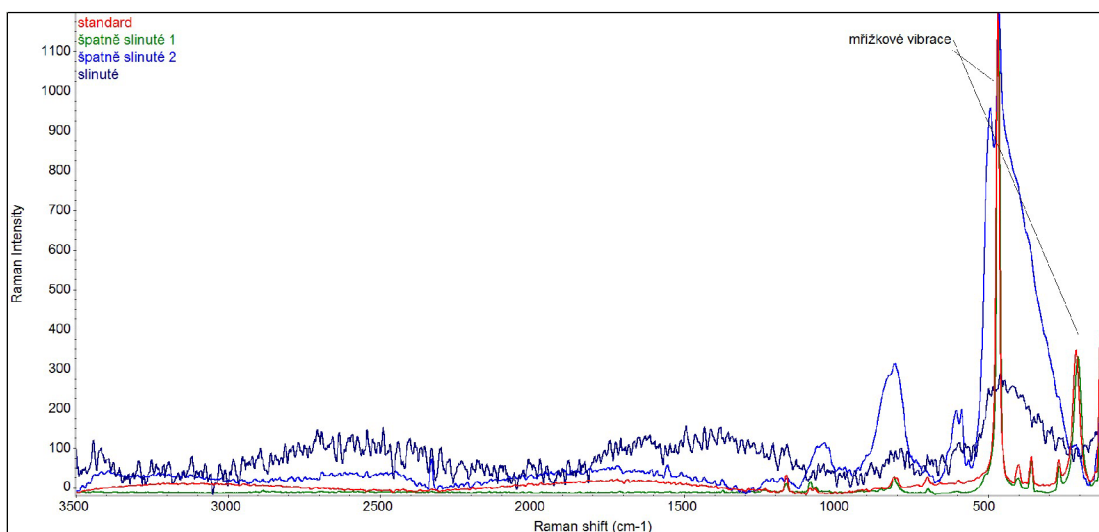
Čistý krystalický SiO_2 (křemen), vykazuje výrazné Ramanovy píky, které se liší od píků amorfního SiO_2 . Ramanovo spektrum krystalického SiO_2 obvykle obsahuje charakteristické píky na hodnotách kolem 462 cm^{-1} , další pík na hodnotě 559 cm^{-1} . Krystalický SiO_2 také vykazuje píky, které jsou pozorovány na vyšších vlnových délkách a ty se vyskytují přibližně při 697 cm^{-1} , 805 cm^{-1} a 1070 cm^{-1} . [36] Skelný oxid křemičitý obvykle také vykazuje několik charakteristických píků. Ramanovo spektrum sklovitého SiO_2 je charakterizováno širokým pásem v oblasti nízkých vlnových čísel (pod 200 cm^{-1}) a výrazným silným polarizovaným pásem v blízkosti 430 cm^{-1} . Dále vykazuje slabé pásy v blízkosti 1200 a 1060 cm^{-1} a skupinu pásů střední intenzity v blízkosti 800 cm^{-1} a [37]. Tyto výše popsané píky o různé intenzitě odpovídají charakteristickým vibracím silikátových skel, viz Tab. 7 níže.

Tabulka 7: Charakteristika hlavních Ramanových píků ve spektru křemičitých skel [48]

Vlnová délka [cm^{-1}]	Typy vibrací
580	Si – O^0 kolébavá deformační vibrace v plně zesíťované mřížce (Q^4)
600	Si – O – Si deformační vibrace v nezesíťované mřížce
700 – 850	Si – O – Si symetrická valenční vibrace můstkových kyslíků (mezi tetraedry)
1050 – 1100	Disilikát
950 – 1000	Metasilikát
790	Si – O – Si symetrická valenční vibrace
807	Si – O – Si deformace
850	Orthosilikát SiO_4^{4-}
900	Pyrosilikát
970	Si – OH vibrační mód
1083	SiO_4 asymetrická valenční vibrace
1100	Si – O – Si asymetrická vibrace

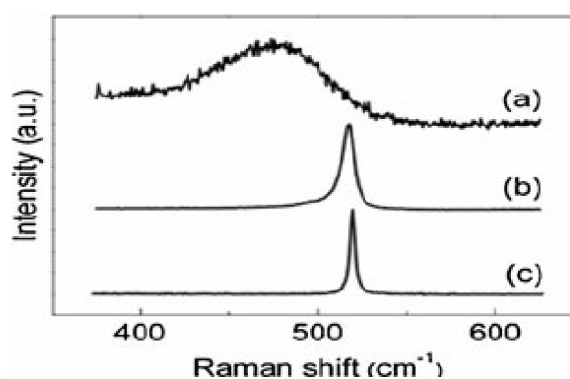
Porovnáním Ramanových spekter neznámého vzorku s charakteristickými píky krystalického i amorfního SiO_2 lze určit, zda je vzorek spíše krystalické nebo amorfní povahy. Rozdíly v poloze, tvaru a intenzitě píků lze využít jako otisk prstu k rozlišení těchto dvou forem SiO_2 a poskytnout cenné informace o struktuře a složení vzorku [37].

Měření Ramanových spekter probíhalo na přístroji *Nicolet DXR Microscope (Thermo Scientific)*. Během prvního pokusu s využitím Ramanovy spektroskopie pro charakterizaci produktů mikrotavení byly analyzovány 3 vzorky stop, z nichž jedna byla výborně slinutá, další dvě byly slinuté špatně. K měření byl přidán standard písku, ze kterého byly stopy slinuty. Spektrum lze vidět na obrázku 32 níže.



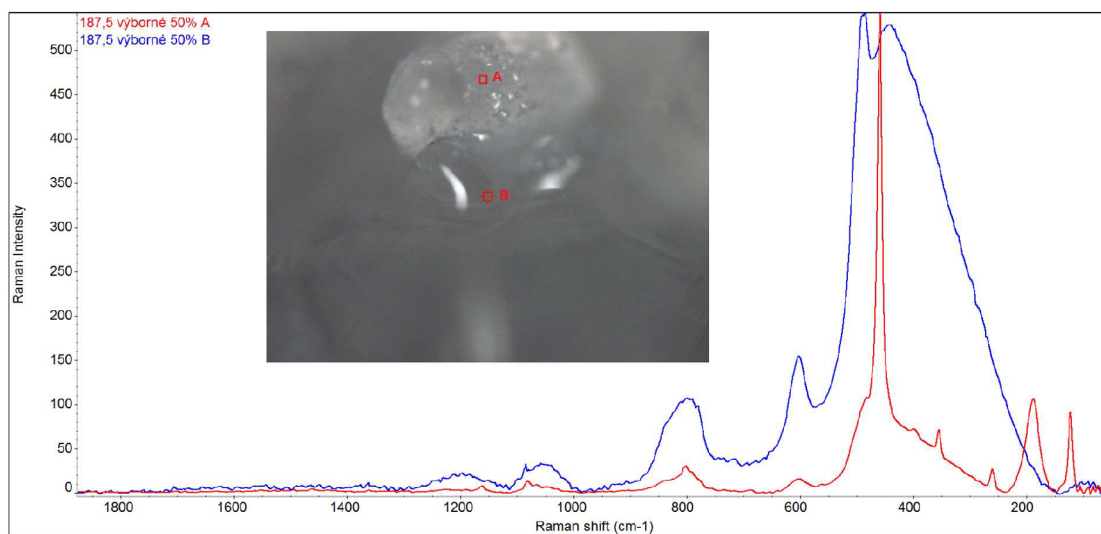
Obrázek 32: Ramanovo spektrum dobře slinuté a dvou špatně slinutých stop a standardu vstupního písku.

Na prvním spektru můžeme vidět viditelně amorfni spektrální čáru výborně slinuté tyčinky bez výrazných píků. Nejvýraznější píky mřížkových vibrací leží na hodnotách kolem 450 cm^{-1} a 200 cm^{-1} . Tyto píky jsou relativně přesně kopírovány spektrální křivkou vzorku špatně slinuté tyčinky, z čehož můžeme soudit převažující množství mřížkových vibrací. U tohoto špatně slinutého vzorku nejspíš došlo jen k povrchovému natavení a tvorbě krčků, krystalická jádra částic ale pravděpodobně zůstala neporušena. U druhého špatně slinutého vzorku jsou píky sice viditelné a v některých místech kopírují křivku standardu, nicméně šířka píků je znatelně větší, což ukazuje na přítomnost značného podílu amorfni fáze. Spektrum je možné porovnat se zveřejněnými spektry, např. na Obr. 33 níže z práce Shabira a spol. [38] Na obrázku lze pozorovat široké amorfni spektrum s rozšuměnou křivkou, dále křivku polykrystalického materiálu, kde je sice vytvarovaný pík, ale v porovnání s ostře krystalickým spektrem je o něco širší. V porovnání s tímto grafem můžeme tedy s určitostí říci, že výborně slinutý vzorek je jednoznačně amorfni, špatně slinuté vzorky v sobě mají podíl krystalické složky a ostrý úzký pík vidíme u spektra surového písku (podle polohy píku křemene).

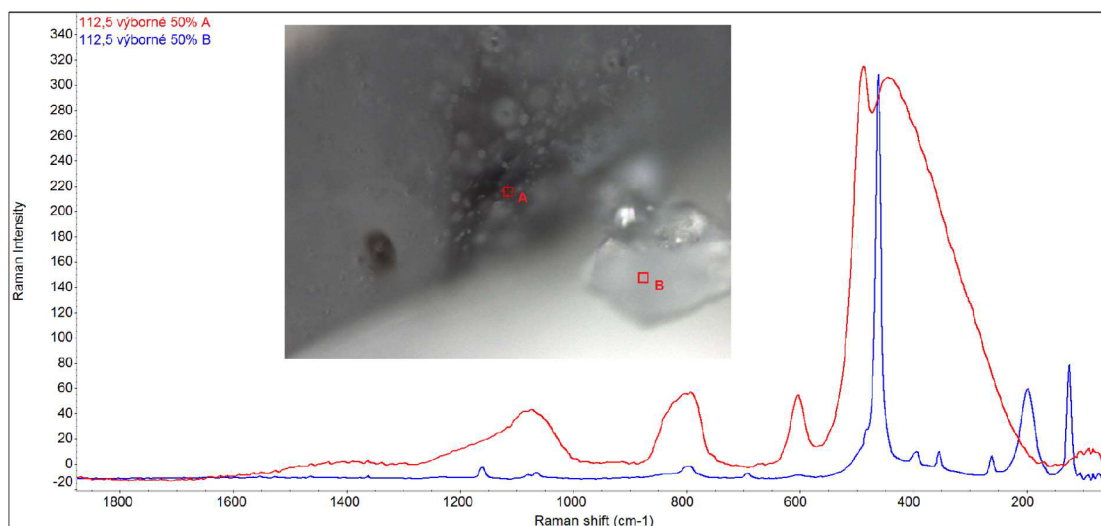


Obrázek 33: Ramanova spektra jednoduchých amorfniých (a) a polykrystalických (b) koloidů křemíku. (c) Odpovídá referenčnímu spektru monokrystalu křemíku. [38]

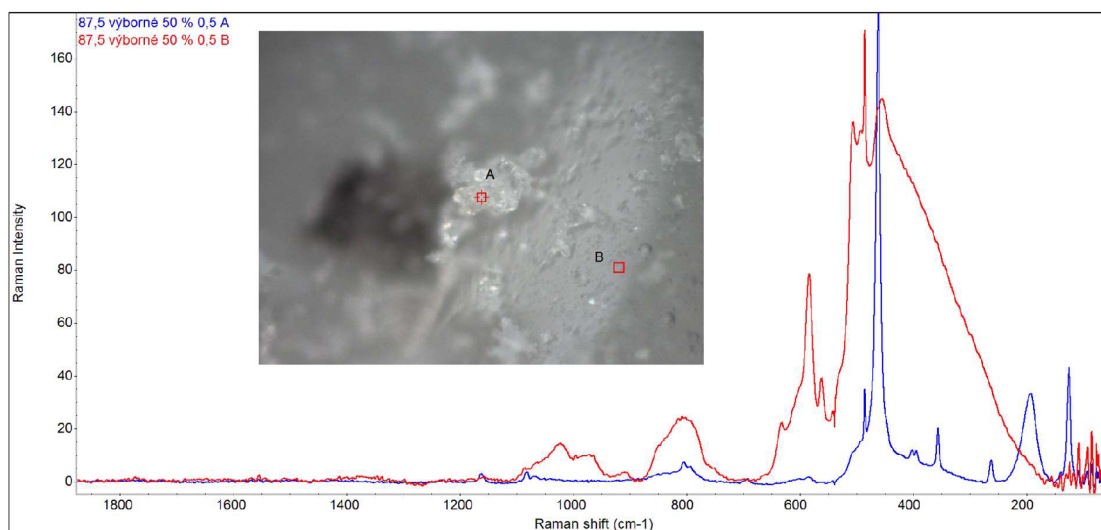
Ramanova spektroskopie byla dále použita k analýze stop slinutých z různě velkých frakcí písku (Obr. 34 - 38).



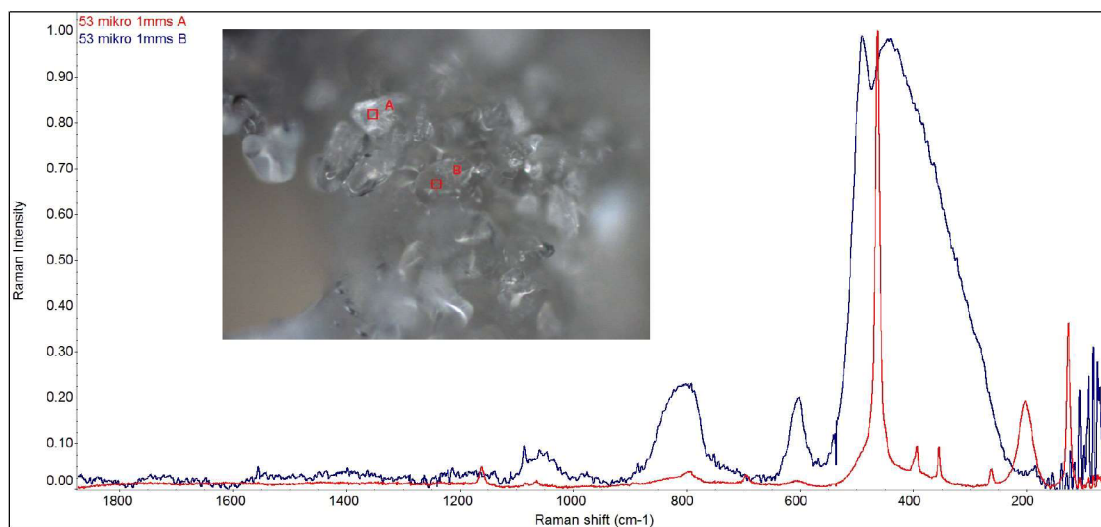
Obrázek 34: Ramanovo spektrum stopy slinuté z písku 220 μm - změřeno v místě jasně krystalické fáze (A) a viditelně amorfni fáze (B).



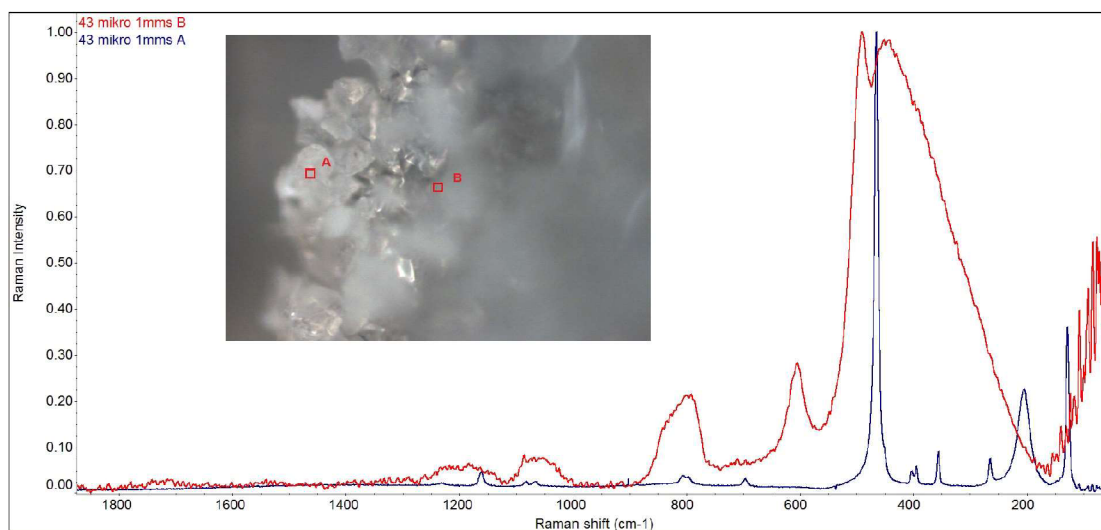
Obrázek 35: Ramanovo spektrum stopy slinuté z písku 137 μm - změřeno v místě viditelně amorfni fáze (A) a jasně krystalické fáze (B).



Obrázek 36: Ramanovo spektrum stopy slinuté z písku 97 μm - změřeno v místě jasně krystalické fáze (A) a viditelně amorfni fáze (B).



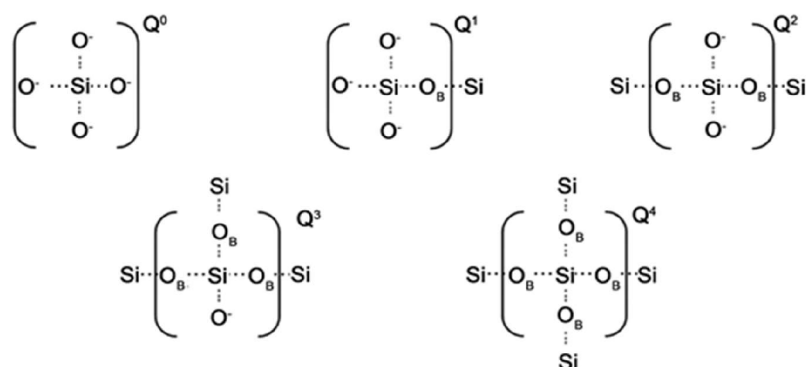
Obrázek 37: Ramanovo spektrum stopy slinuté z písku 64 μm - změřeno v místě jasně krystalické fáze (A) a viditelně amorfni fáze (B).



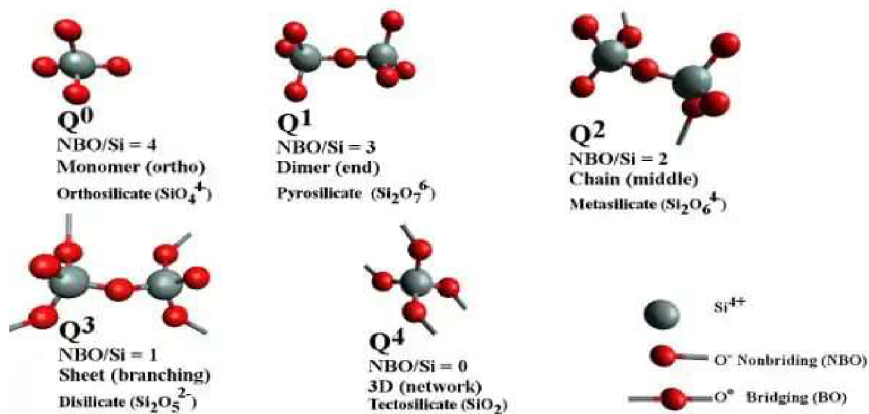
Obrázek 38: Ramanovo spektrum stopy slinuté z písku $48\ \mu\text{m}$ - změřeno v místě viditelně amorfni fáze (A) a jasně krystalické fáze (B).

Na spektrech zobrazených na obrázcích 34 - 38 je možné rozeznat spektrální křivky amorfni a krystalické části slinuté stopy. V žádném z těchto grafů nelze pozorovat čistě amorfni spektrum, vzhledem k přítomnosti (širokých) píků ale můžeme konstatovat, že v daném měřeném bodě se spíše nachází mix amorfni a krystalické fáze. Tento fakt může být vyložen několika způsoby. Prvním z nich je, že se zkrátka nepodařilo vyrobit čistě skleněnou amorfni strukturu, ať už z důvodu použití příliš nízké energetické hustoty laseru či nedostatečným podmínkám chlazení. Nicméně na *Obr. 32* výše jsme viděli, že touto metodou by výroba skleněných objektů být možná měla. Dalším možným vysvětlením je, že měření proběhlo na okraji stopy, kde může být (viz schéma na *Obr. 31 vpravo*) rozložení fází jiné než v jejím jádře. Dále je také možné, že se na amorfni povrchu usadily jemné krystalky písku, které byly při přejetí laserem po povrchu pískového lože odfouknuty. Poslední možností je mírná změna spektra vlivem přítomnosti fluorescence. Důležitým faktem ale zůstává, že se od sebe spektra různých granulometrií nijak zásadně neliší a v případě, že byla správně určena minimální hustota energie ED pro slinování dané velikostní frakce, je možné pomocí SLM dosáhnout tvorby amorfniho skla působením CO_2 laseru.

Z pohledu kvality skla je možné díky Ramanově spektroskopii charakterizovat tzv. Q moduly vytvořeného skla, které se obecně rozlišují v 5 stupních a které popisují výskyt již výše zmíněných nemůstkových či můstkových kyslíků (non-bridging/bridging oxygen, NBO/BO). Sklo se skládá především z oxidu křemičitého (SiO_2), který tvoří síťovou strukturu s atomy křemíku (Si) přemostěnými atomy kyslíku (O). V této síti působí některé atomy kyslíku jako přemostující kyslík (BO), který spojuje sousední atomy křemíku, zatímco jiné působí jako nepřemostující kyslík (NBO). Přítomnost NBO v amorfni síti narušuje propojení atomů křemíku, což vede k neuspořádanější a méně propojené struktuře. Nemůstkové atomy kyslíku tedy nevedou ke vzniku pevné kovalentní vazby, a proto přispívají k pružnosti a deformovatelnosti skla. Tato pružnost ovlivňuje mechanické, tepelné a optické vlastnosti skla. [39] Přibližná struktura těchto variací Q modulů ve struktuře SiO_2 je ukázána na *Obr. 39 a 40* níže.



Obrázek 39: Dvourozměrný model struktury Q modulů všech 5 úrovní pro SiO₂. [39]



Obrázek 40: Trojrozměrný model struktury Q modulů všech 5 úrovní pro SiO₂. [40]

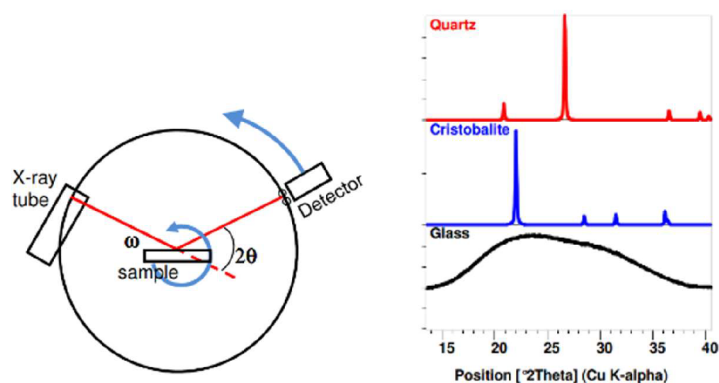
Nemůstkovým kyslíkům jsou v Ramanově spektru přiřazeny širší pásy spíše nižší intenzity při 1100 - 1050 cm⁻¹, 1000 - 950 cm⁻¹, 900 cm⁻¹ a 850 cm⁻¹. Tyto hodnoty jsou tedy připsány symetrickým valenčním vibracím silikátových tetraedrů s resp. jedním, dvěma, třemi až čtyřmi nemůstkovými kyslíky [37, 39, 40]. V souvislosti s uvedenými hodnotami vztaženými na naměřená spektra je možné konstatovat, že se v námi měřených lokalitách ve slinutých stopách pravděpodobně nacházejí taktéž i Q¹ struktury. Je ale třeba brát v úvahu, že vzhledem k měření na povrchu slinuté stopy je téměř jasné, že se výskyt ne vazebných kyslíků objeví. Na povrchu skla může být uspořádání atomů mírně odlišné v důsledku přítomnosti volných vazeb. Tyto volné vazby jsou častější na povrchu, kde struktura skla interaguje s okolním prostředím (např. vazby Si-OH, Si-O⁻). Na povrchu skla může být vyšší koncentrace NBO ve srovnání s celkovým objemem. Utavené skleněné stopy taktéž obsahují mikroskopem viditelné defekty ve formě bublin.

Pro kompletní zmapování rozložení fází ve slinuté stopě a ověření validity Obrázku 31 byl nakonec pomocí Ramanovy spektroskopie proveden 2D mapping na vybroušeném průřezu stopy zalitém v epoxidové pryskyřici (Obr. 41).

Na snímku 2D mappingu lze velmi konkrétně pozorovat přechod ze slinuté fáze amorfnní (modrá) do mezifáze, kde jsou krystalické částice písku zalaty v amorfnním okolí. Oranžové a červené oblasti již vyznačují striktně krystalickou fázi.

Rentgenová difrakce - XRD

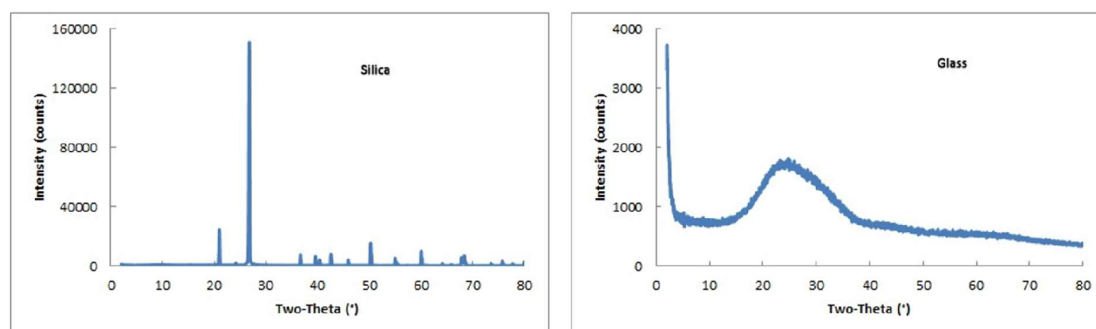
Principem rentgenové difrakce je měření intenzity rentgenového záření měřeným vzorkem rozptýleného pod různými úhly. Detektor se pohybuje po kruhu kolem vzorku. Poloha detektoru se zaznamenává jako úhel 2θ . Detektor zaznamenává počet rentgenových paprsků pozorovaných v každém úhlu 2θ a tato intenzita rentgenového záření se obvykle zaznamenává jako "počty" nebo jako "počty za sekundu". Aby byl rentgenový paprsek správně zaostřen, vzorek se také otáčí. Výsledný graf zobrazuje závislost intenzity píků na hodnotě úhlu 2θ . Podle polohy píků a celkového vzhledu spektra je možné určit fázové složení zkoumaného materiálu. Fáze je specifické chemické a atomové uspořádání. Např. pro SiO_2 rozlišujeme křemen, cristobalit a sklo, popř. fázi amorfnní. Tyto fáze SiO_2 jsou chemicky identické, ale atomy jsou uspořádány odlišně. Jak je ukázáno na *Obrázku 42* níže, rentgenová difrakce je pro každou z těchto fází odlišná. [41]



Obrázek 42: Schéma aparatury pro měření XRD (vlevo) a ukázka difrakčních spekter pro různé fáze SiO_2 (vpravo). [41]

Difraktogram je tedy „otiskem prstu“, který umožňuje zjistit, co se ve zkoumaném vzorku nachází. Ze vzorku XRD lze určit, jaké krystalické fáze se ve směsi nacházejí, kolik je ve směsi jednotlivých krystalických fází, či zda je ve směsi přítomen amorfnní materiál. [41] Z tohoto důvodu byla tato metoda vybrána ke kvalitativnímu stanovení míry slinování při naší zkoumané metodě SLM.

V rentgenové difrakční analýze (XRD) se oblastí "otisku prstu" rozumí rozsah difrakčních úhlů nebo hodnot 2θ , které jsou charakteristické pro určitý materiál. Tyto difrakční píky poskytují jedinečné informace o krystalové struktuře a složení analyzované látky. Pro SiO_2 (oxid křemičitý), který je běžně známý jako křemen, zahrnuje oblast otisků prstů při XRD obvykle difrakční píky o hodnotách kolem 20 - 25° 2θ . Další oblast, kde lze pozorovat výrazné píky krystalické struktury SiO_2 leží mezi 40° 2θ a 50° 2θ .

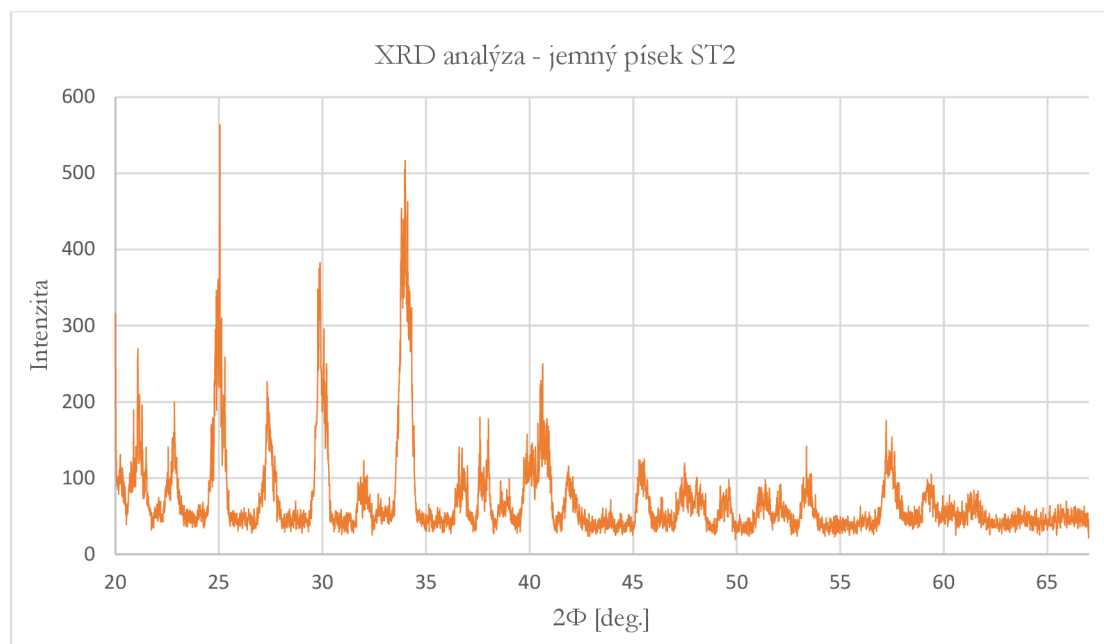


Obrázek 43: Rentgenový difrakční obrazec křemene (vlevo) a skla (vpravo).

Je třeba poznamenat, že přesná poloha a intenzita difrakčních píků se může lišit v závislosti na faktorech, jako je příprava vzorku, velikost krystalu a nastavení přístroje. [42, 43]

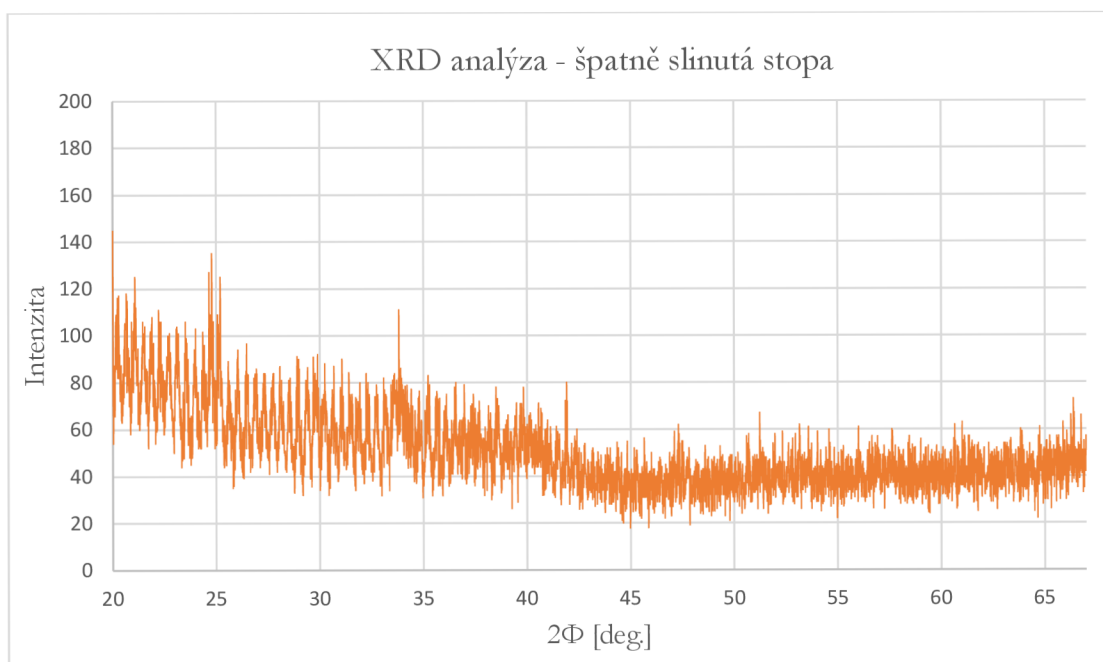
Měření probíhalo na přístroji *X-Ray Diffractometer Q/C/Theta* vždy po několika měřeních. Naměřená data byla následně zpracována a byly z nich sestaveny difraktogramy. Zpracování dat probíhalo v případě této metody po vzoru pracoviště, kde byla data pořízena, nicméně se pravděpodobně nejedná o zcela běžný postup. Vzhledem k tomu, že výsledkem této metody není spektrum, ale právě difraktogram, dává z fyzikálního hlediska smysl výsledné intenzity z vícero měření sečíst tak, aby byly ve výsledku zvýrazněny píky krystalické fáze. Jelikož se polohy úhlů mezi jednotlivými měřeními nemění, je možné sestavit závislost součtu určitého počtu intenzit na neměnné hodnotě úhlu 2θ . V případě, kdy by se jednalo o spektrum, kde zkoumaným parametrem je posun nebo šířka píků (jako tomu je např. u Ramanovy spektroskopie), tento způsob zpracování dat by nepřicházel v úvahu. V difraktogramu jsou ale jedinými zkoumanými parametry poloha píků na ose x a intenzita zobrazená na ose y, tudíž jejich sečtením dosáhneme akorát zvýraznění určitých píků ve spektru. Tento fakt vede k tomu, že zvyšující se počet měření znamená vyšší pravděpodobnost, že se píky ze spektra “vynoří”, tedy se i zpřesňuje tvrzení o (ne)přítomnosti krystalické fáze ve vzorku. Aby byly jednotlivé difraktogramy mezi sebou porovnatelné, k jejich vytvoření byl použit vždy stejný počet měření, a to konkrétně 10.

Prvním zkoumaným vzorkem byl čistý surový jemnozrný písek ST2, u kterého bylo potřeba zmapovat polohu píků (*Obr. 44*). Jak už bylo výše zmíněno, měření probíhalo desetkrát při stejných podmínkách, aby bylo možné data sečíst a získat tak lépe tvarované spektrum.



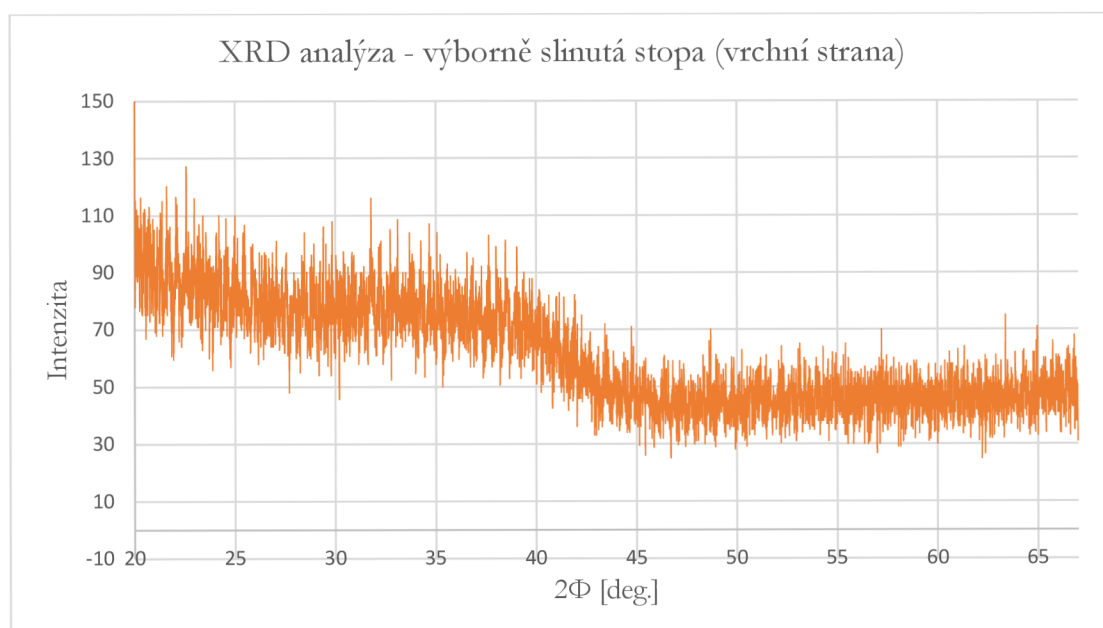
Obrázek 44: XRD analýza jemnozrného písku ST2.

Difraktogram jemného písku s označením ST2 ukazují nejvýraznější píky na hodnotách $25^\circ 2\theta$ a $34^\circ 2\theta$. Tyto hodnoty jsou pozorovány u následujících vzorků produktů metody SLM.

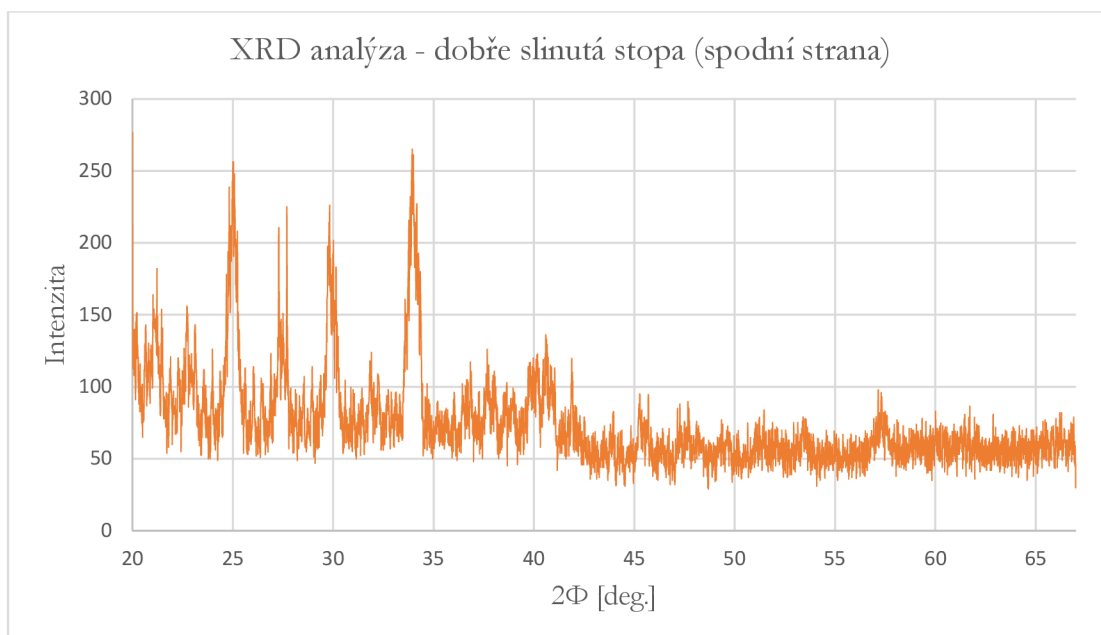


Obrázek 45: XRD analýza špatně slinuté stopy.

Na *Obrázku 45* je možné pozorovat difraktogram špatně slinuté stopy. Difraktogram popisuje z větší části amorfni fázi, doplněnou o píky kryštalické fáze na pozicích 25° a 34° v jednotkách 2 θ . Píky mají velmi nízkou intenzitu, z čehož lze soudit, že amorfni fáze ve vzorku převažuje.



Obrázek 46: XRD analýza výborně slinuté stopy (vrchní strana).

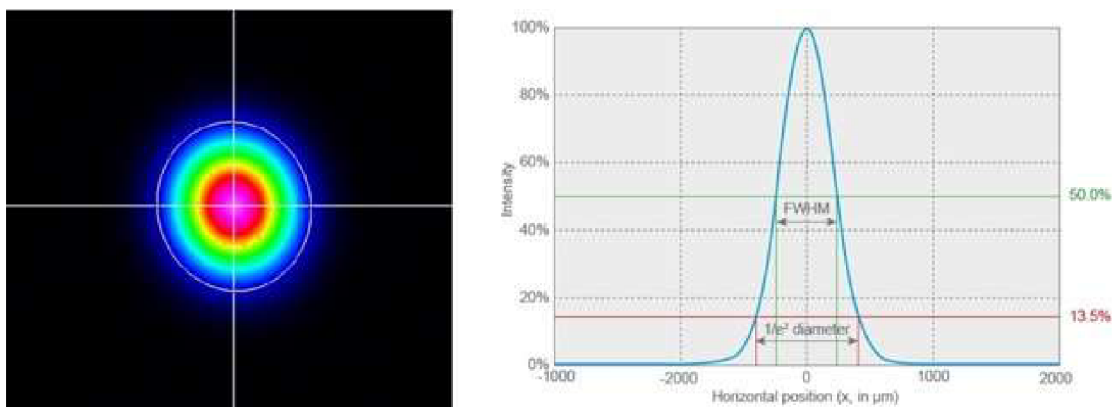


Obrázek 47: XRD analýza výborně slinuté stopy (spodní strana).

Z XRD difraktogramů lze jasně stanovit, že v případě výborně slinuté stopy se jedná o čistě amorfni fázi bez nejmenších náznaků krystalických píků v polohách $25^\circ 2\theta$ a $34^\circ 2\theta$. Difraktogram spodní strany výborně slinuté stopy naznačuje krystalické uspořádání, nicméně v intenzitě, která vypovídá o vícefázovém složení měřeného místa - jedná se zde tedy o směs krystalické a amorfni fáze. Je třeba brát v potaz, že měření provedená v této práci nemusí nutně odpovídat publikovaným datům především z důvodu, že námi užívaný přístroj není určen pro analýzu prášku, píky mohou být v našem případě tedy posunuty.

3.7. Určení průměru svazku CO₂ laseru

Průměr svazku byl určen pomocí optické mikroskopie. Za běžných okolností by měla šířka stopy korespondovat s průměrem laserového svazku. Jako průměr svazku je naměřený průměr laserového bodu, přičemž existuje mnoho různých způsobů měření paprsku a metoda měření je určena aplikací. [44].



Obrázek 48: Profil laserového svazku pro 2 různé intenzity. [47]

V případě CO₂ laseru používaného v této práci, který je mimořádně vysoce energetický, je ale měření průměru laserového svazku námi dostupnými metodami nemožný. Z tohoto důvodu byl ve výpočtu energetické hustoty později použit jiný, snadno měřitelný parametr, a to šířka slinuté stopy. Šířka stopy je relativně snadno měřitelná na optickém stereomikroskopu - stopy naměřené při různých hodnotách výkonu laseru. Ze změřené průměrné stopy slinutí byla následně vypočten výsledný průměr svazku na základě gussovského průběhu intenzity, viz. *Obrázek 48*. Průměr svazku CO₂ laseru byl tedy výpočetně stanoven na $t = 0,69 \pm 0,04 \text{ mm}$ pro interval spolehlivosti 95 %.

3.8. Výkon CO₂ laseru - měření a výpočet

Výkon laseru (CO₂ laser v plotru Sh-G350) je možné regulovat pomocí nastavování % úrovně. Výkon laseru byl před a po každé práci pravidelně měřen pomocí konzole PM100D připojené k termální hlavici S322C od firmy ThorLABS. Měření probíhalo pro dvě úrovně výkonu, a to konkrétně pro 30 % a 50 %, při kterých také probíhalo slinování SiO₂ písku metodou SLM. Pro 30% hodnotu výkonu byla stanovena hodnota $P = 16,8 \pm 0,8 \text{ W}$ a pro 50% hodnotu výkonu byla stanovena hodnota $P = 22,4 \pm 1,1 \text{ W}$ pro interval spolehlivosti 95 %.

3.9. Energetická hustota - zavedení a výpočet

Parametry procesu, jako je výkon laseru P a rychlost skenování v , jsou důležitými faktory, které ovlivňují proces SLM a dále ovlivňují kvalitu finálního vyrobeného dílu. Hustota energie je široce používanou nezávislou metrikou pro porovnání procesů a objektů vyrobených při různých parametrech. Obecně se k určení energetického rozložení laserového svazku používá lineární hustota energie (definovaná jako $EDL = P/v$), dále je možné počítat s plošnou hustotou energie (definovaná jako $ED = P/v \cdot h$, kde h je rozestup drážek) a objemová hustota energie (definovaná jako $EDV = P/v \cdot h \cdot l_t$, kde h a l_t jsou rozestupy drážek, resp. tloušťka vrstvy prášku). Bylo však publikováno jen málo prací, které by hodnotily přesnost výpočtu energetické hustoty. [45] Bertoli a kol. se např. zabývali omezeními objemové hustoty energie jako konstrukčního parametru pro SLM. [46]

Pro účely této práce byla zavedena pouze energetická hustota plošná, definována *Rovnicí 8*:

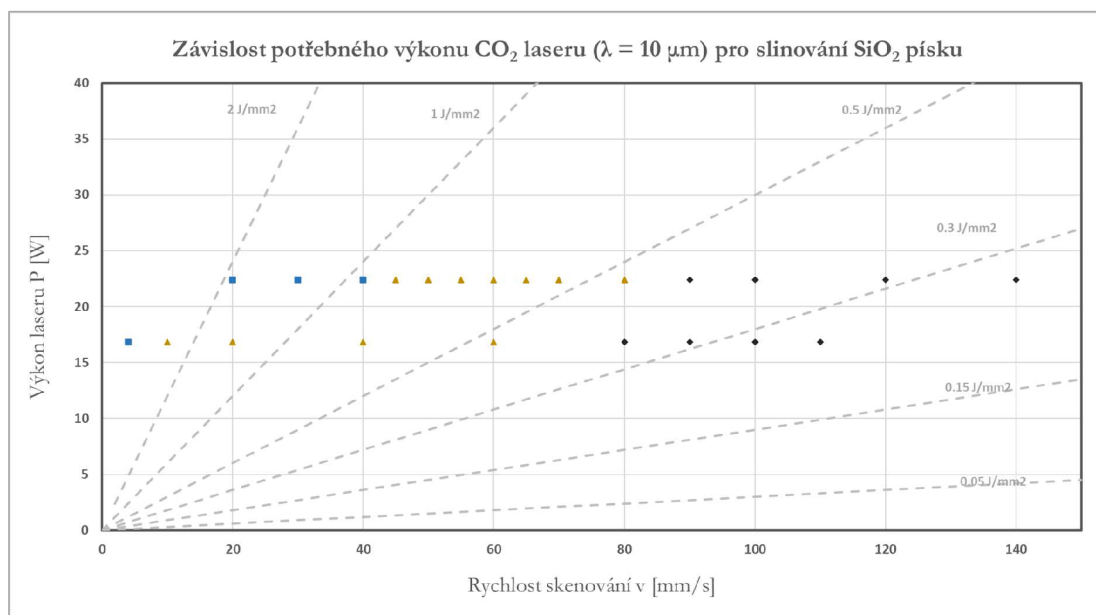
$$ED = \frac{P}{v \cdot t}, \quad (8)$$

kde P je výkon laseru, v je rychlost skenování a t je tloušťka/průměr stopy/laserového svazku. Pro jednotlivé stopy byly tedy zaznamenány následující parametry:

- Průměrná velikost zrn v dané frakci SiO₂ písku;
- výkon laseru - výkon byl nastaven na jednu z hodnot (30 nebo 50 %) a držten na této hodnotě během celé série skenování;
- rychlost skenování - rychlost přejíždění laseru po vzorku byla systematicky měněna tak, aby bylo následně možné určit úroveň slinování;
- kvalita slinování byla určena v závislosti na vyhodnocení snímků z optického mikroskopu, kde bylo jednak možné určit, zda je daná stopa slinutá, částečně slinutá, nebo ke slinování nedochází vůbec; dále bylo možné měřit šířku stopy a tento údaj následně využít k určení průměrné velikosti laserového svazku.

Tyto parametry byly vyhodnoceny a následně využity při výpočtu energetické hustoty laseru. Energetická hustota ED byla vypočtena pro každou vytvořenou stopu v každé z 5 různých granulací písku při dvou různých výkonech laseru. Níže je příklad závislosti výkonu laseru P na rychlosti skenování v pro písek o velikosti $d_{50} = 93 \mu\text{m}$.

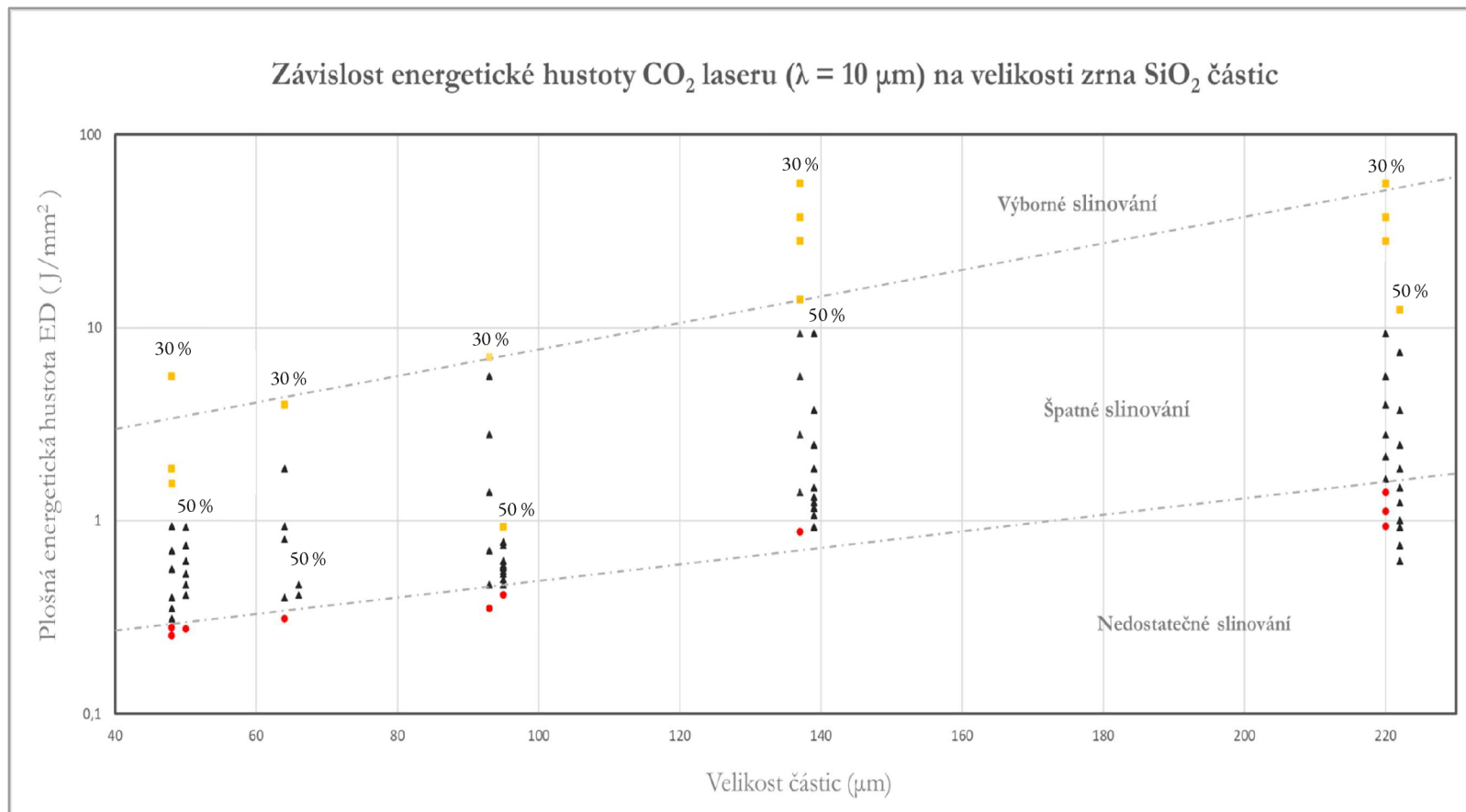
Z těchto dat bylo stanoveno, že např. pro velikostní frakci $93 \mu\text{m}$, minimální plošná energetická hustota potřebná pro začátek slinování (vytváření krčků) je $0,4 \text{ J/mm}^2$ (Obr. 49 níže). V témže případě můžeme konstatovat, že minimální energetická hustota potřebná pro výborné slinování této frakce se pohybuje kolem hodnoty $1,5 \text{ J/mm}^2$. Hustota energie pod touto hranicí vedla ke špatnému či nedostatečnému slinování a vzniku křehkých objektů. Tyto procesní mapy mohou být dále využity při zavádění tohoto druhu technologie do praxe.



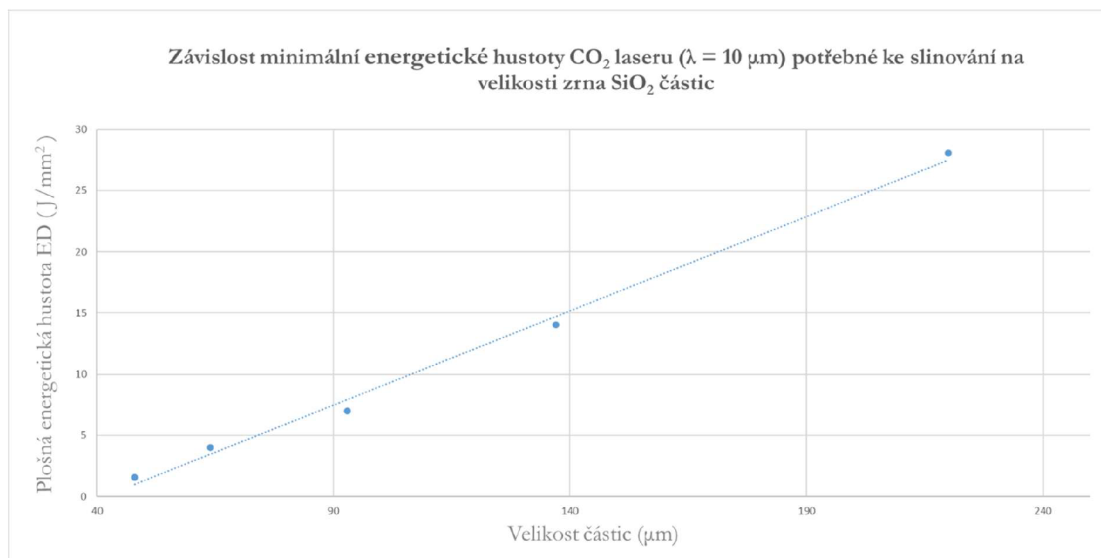
Obrázek 49: Příklad závislosti potřebného výkonu CO₂ laseru na rychlosti skenování pro velikostní frakci SiO₂ písku $d_{50} = 93 \mu\text{m}$.

Jedním z hlavních cílů této práce bylo určit hraniční hodnoty energetické hustoty pro slinování jednotlivých velikostních frakcí SiO₂ písku. Níže byl tedy za naměřených a vypočtených dat formulován graf závislosti potřebné energetické hustoty CO₂ laseru ($\lambda = 10 \mu\text{m}$) ED na velikosti částic SiO₂ písku ($d_{50} = 48, 64, 93, 137$ a $220 \mu\text{m}$). Z grafu na obr. 50 lze vidět lineární závislost potřebné plošné energetické hustoty na velikosti částic, tedy vliv velikosti je v tomto případě zásadní. Z grafu je také patrný mírný nesoulad mezi dvěma sadami dat výkonu laseru. Zde mohla být vnesena chyba vlivem složitějšího přenášení vzorků od plotru k mikroskopu či špatně (nesourodě) definovanými parametry pro určování kvality slinování v brzkých fázích experimentů. Zde je třeba poznamenat, že každá velikostní frakce vytváří trochu jiný tvar a velikost stop, pro co nejpřesnější definování kvality slinování by musely být zavedeny instrumentálně náročné postupy, jak stopy vyhodnocovat (např. každá stopa by musela být podrobena kvalitativní pokročilé analýze, jako je např. XRD či Ramanova spektroskopie), např. aby bylo možné rozlišovat, zda vzniká ve stopě s určitostí amorfní jádro. Nicméně i s touto chybou bylo možné vykreslit přibližné hranice mezi dobrým, špatným a nedostatečným slinováním.

Obrazek 50: Závislosti potřebné energetické hustoty CO₂ laseru na velikosti částic SiO₂ písku (pozn. hodnota pro 50 % je pro stejnou velikost pro potřeby přehlednosti o 2 μm posunuta)



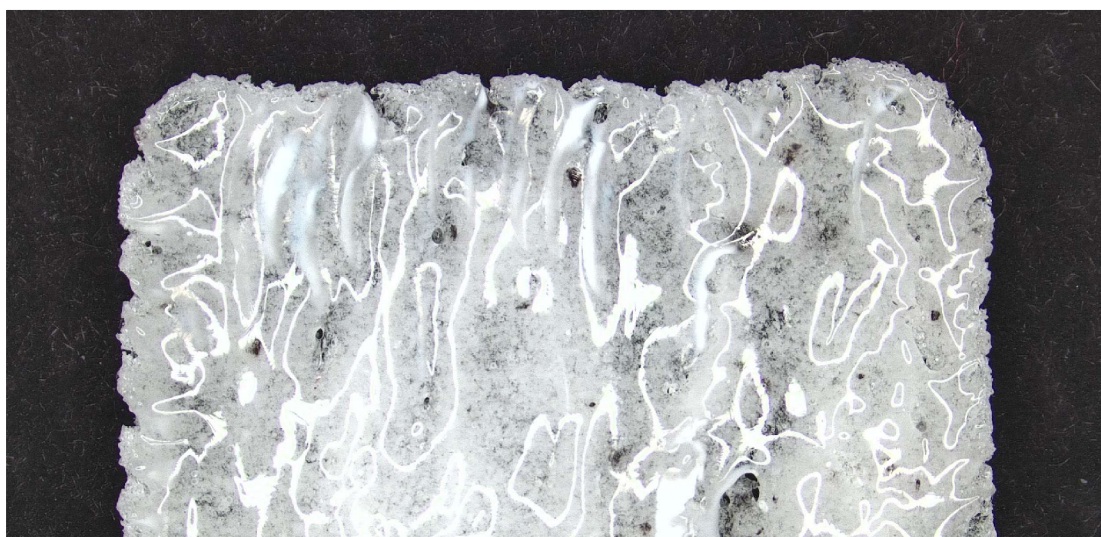
Pro ucelený pohled na trend této závislosti minimální energetické hustoty potřebné ke slinování na velikosti zrna SiO_2 částic byl vynesena graf této závislosti (Obr. 51). Z grafu je patrný lineární trend, který poukazuje na výrazný vliv velikosti částic na potřebou energetickou hustotu CO_2 laseru.



Obrázek 51: Závislosti potřebné energetické hustoty CO_2 laseru na velikosti částic SiO_2 písku.

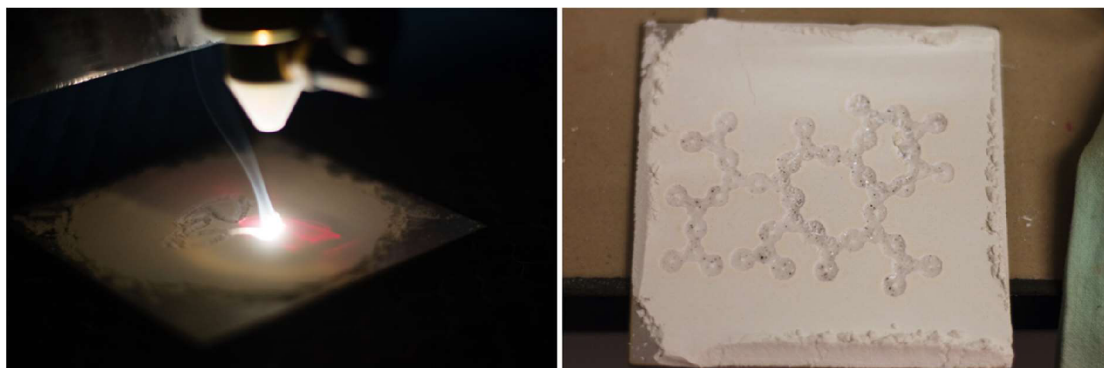
3.10. Další pokusy

Pro zjišťování možností aplikačního potenciálu tohoto druhu SLM byly následně vyrobeny plošné a prostorové objekty. Znalosti potřebných rychlostí při daném výkonu laseru byly následně využity k převedení slinutých objektů do 2D a 3D. Nejjednodušším 2D tvarem, který bylo možné metodou SLM z písku vyrobit, byla čtvercová plocha, destička (Obrázek 52).



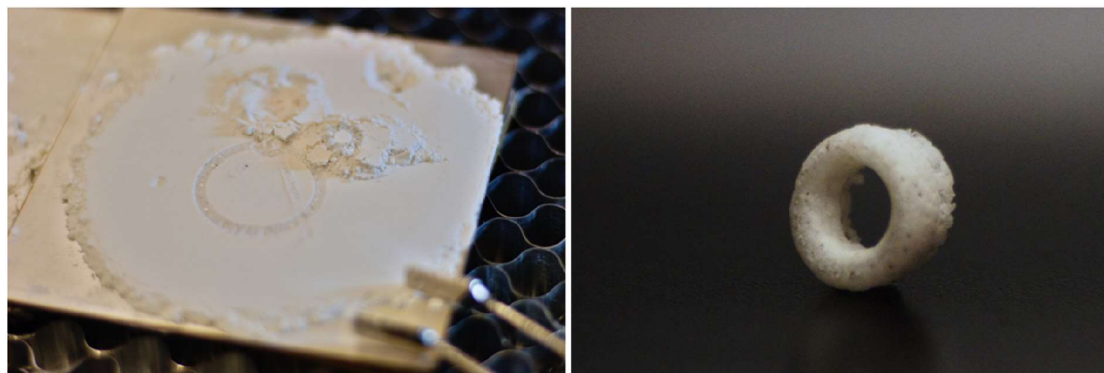
Obrázek 52: Čtvercová destička slinutá působením CO_2 laseru na pískové lože metodou SLM v rozměru $1 \times 1 \text{ cm}$.

Vzhledem k omezeným možnostem laseru (není možné programovat různé rychlosti v jednom vektorovém poli) byly 1D stopy v programu LaserDRW zadávány manuálně jedna po druhé. Tento program ale nabízí možnost zadat vektorové tvary, které laser následně opisuje do materiálu, tedy vypaluje do pískového lože při konstantní rychlosti (Obr. 53).



Obrázek 53: Snímek zachycující průběh slinování naprogramovaného tvaru v pískovém loži pomocí CO₂ laseru (vlevo) a pohled na pískové lože po slinování (vpravo).

V poslední fázi zkoušení aplikačního potenciálu slinování křemičitého písku pomocí CO₂ laseru proběhly pokusy s cílem vytvořit prostorovou skleněnou strukturu. Do pískového lože byla vypálena základní struktura (v tomto případě kruh), která se po postupném přidávání vrstev písku v těchto vrstvách opakovala. Tímto vrstvením byl postupně vytvořena skleněná trubička o průměru 1 cm (Obr. 54).



Obrázek 54: Pohled na základní kružnici v pískovém loži (vlevo) a na hotový skleněný 3D objekt (vpravo).

Výše popsané 2D a 3D skleněné objekty byly vytvořeny z mikromletého písku ST 2, který nebyl roztříděn na velikostní frakce. Vstupní písek tedy obsahoval podíl jak jemnozrnné frakce, tak i větších zrn. Díky tomu byla ke slinování potřebná relativně malá energetická hustota ED, což potvrzuje teorii, že přítomnost malých zrn velmi výrazně zjednodušuje slinování a snižuje tak potřebnou energii.

4. Závěr

Tato práce zahrnovala několik základních cílů. Prvním z nich bylo provedení rešerše k danému tématu týkající se mikrotavení SiO_2 skla pomocí CO_2 laseru. Dále bylo za cíl kladeno seznámit se s experimentálním zařízením pro mikrotavení materiálů na bázi SiO_2 a realizovat experimenty s tavením vybraných vstupních materiálů různé granulometrie. Po realizaci experimentů bylo třeba identifikovat závislosti mezi zrnitostí, energií potřebnou k tavení a chemickým složením vstupních materiálů. Posledním cílem bylo zpracovat naměřené výsledky tyto výsledky také diskutovat. Splnění těchto cílů a závěry vyplývající z této práce jsou popsány v následujících odstavcích.

Na základně rešerše k dané problematice bylo stanoveno, že jedinečnost této práce spočívá ve využití čistého písku SiO_2 jako základní suroviny používané pro zpracování metodou SLM, čímž se liší od většiny předchozích studií, které jako vstupní materiál využívaly skleněné mikrokuličky, sodnovápenaté sklo nebo předem zpracované prekurzory. Místo toho se tento výzkum zaměřil na výrobu strukturovaných objektů s chemickým složením křemenného skla.

Jedním z cílů tohoto výzkumu bylo určit minimální hustotu energie laseru potřebnou pro dosažení kvalitně slinutého skla. K dosažení cílů výzkumu byla provedena rozsáhlá experimentální šetření. Kromě určení minimální hustoty energie potřebné pro dobré slinování částic oxidu křemičitého v SLM tato práce také odhaluje lineární vztah mezi těmito dvěma parametry. S rostoucí velikostí částic tedy roste i energetická hustota potřebná k jejich dobrému slinutí a tento vliv je velmi výrazný. Tato závislost může být způsobena jak změnou povrchu částic (při menších velikostech roste plocha povrchu a tím pádem i pravděpodobnost dotyku dvou částic, čímž se usnadňuje tvorba krčků), tak i měnícím se tvarem částic. Již při prvotní analýze bylo zjištěno, že čím větší jsou částice, tím více se jejich tvar blíží tvaru ideální koule. Částice menších frakcí mají tvar nepravidelný, místy i ve tvaru jehliček, což může vést po stlačení v pískovém loži k jejich lepšímu nasednutí jedna na druhou a tím také snížení energetické hustoty potřebné ke slinování. Pozorovaný lineární vztah poskytuje důležité poznatky pro optimalizaci procesu. Díky znalosti minimální potřebné rychlosti přejíždění laseru (a tím i hustoty energie) je možné spolehlivě určit, jakým způsobem je nutné písek o určitém poloměru zrna zpracovávat. Přestože lineární závislost se jeví relativně jednoznačně, stále je nutné připustit jistou míru chybovosti během sběru a vyhodnocování dat. Relativně velká chyba je do měření zanesena nejistotou ve velikosti průměru stopy laseru a subjektivním hodnocením kvality slinování. Přesto je tento výsledek aplikovatelný v případě průmyslové výroby - v takovém případě není předpoklad striktně vytříděné velikostní frakce písku o extrémně vysoké čistotě.

Charakterizace struktur spékaného skla pomocí různých technik, jako je optická a skenovací elektronová mikroskopie (OM, SEM), rentgenová difrakce (XRD) a Ramanova spektroskopie, poskytla cenné poznatky o mikrostrukturních vlastnostech, krystalografické struktuře a rozložení fází v objektech vytvořených touto SLM metodou. V této práci bylo jednoznačně ověřeno, že uvedenými postupy je možné vytvořit čisté křemenné sklo s relativně nízkým energetickým vstupem, což ukazuje potenciál této metody pro efektivní tisk takto čistého skla, a to při výrobě tvarově náročných a drobných objektů s vysokou přesností. Díky mappingu provedenému pomocí Ramanovy spektroskopie bylo zmapováno rozložení fází ve vzorku slinuté stopy. S tímto se pojí také otázka, jakým způsobem bude při výrobě objektů touto technikou řešeno nerovnoměrné rozložení těchto fází - bylo několikrát potvrzeno, že na amorfním jádře zůstávají po tisku nalepeny zbytky krystalické fáze ve formě neslinutých částic. Tento problém má několik možných řešení. Jedním z nich je mechanické ošetření materiálu např. zbroušením. Toto řešení je ale poměrně invazivní a neřeší další strukturní problémy, které se během těchto experimentů ukázaly. Mimo tyto nalepené krystalky také dochází ke vzniku bublinek a pórů uvnitř amorfni struktury. V některých případech zůstávají tyto krystalky uvnitř amorfni fáze zalité. Tyto problémy mohou být řešeny ve třech různých fázích, a to před slinováním, během něj a po slinování. Řešení ve fázi před slinování zahrnuje modifikaci vstupní směsi přidáním čefiva, vodního skla či vody. Během slinování je možné ovlivňovat energetickou hustotu, která na písek působí, během experimentů

bylo zaznamenáno, že pomalejší rychlost skenování (pokud neklesla pod stanovenou minimální hodnotu), pozitivně ovlivňovala tvar výsledné stopy. Zpracování po samotném slinutí by zahrnovalo teplotní relaxaci na teplotách kolem horní chladící teploty daného materiálu. Tyto možnosti zlepšení celkové homogenity a struktury skleněných produktů mohou pomoci vyřešit jak přítomnost krystalické fáze, tak i potřebné odbublinkování, zaplnění pórů a relaxaci vazeb ve výsledném objektu.

Tento výzkum slouží jako základní průzkum v oblasti 3D tisku skla s výchozí surovinou SiO_2 a poskytuje cenné poznatky o vztahu mezi hustotou energie, velikostí zrn a úspěšnou výrobou amorfního křemenného skla. Jedná se o bottom-up metodu, která je oproti bulk výrobě velmi přesná, ale energeticky a ekonomicky mnohem méně náročná. Přestože bylo provedené značné množství experimentů, které byly následně vyhodnoceny, je třeba stále zdůrazňovat fakt, že se jedná o zcela elementární výzkum, který pouze pokládá základní kameny pro výzkum daleko rozsáhlejší a složitější. Budoucí směry výzkumu mohou zahrnovat další optimalizace s cílem zlepšit parametry procesu a dosáhnout ještě vyšší přesnosti a kvality tisku. Dalším krokem by mělo být vyřešení způsobu vrstvení plošných vrstev na sebe tak, aby bylo možné definovaně tisknout prostorové objekty. Bylo by také přínosné zkoumat mechanické vlastnosti, jako je pevnost a trvanlivost tištěných skleněných struktur, stanovit možnosti jejich zlepšení a prozkoumat potenciální aplikace v různých průmyslových odvětvích.

Závěrem lze říci, že tato práce přispěla k poznání a pochopení základů 3D tisku skla s výchozí surovinou SiO_2 pomocí metody SLM a nabídla cenné poznatky o vztahu hustoty energie a velikosti zrn v souvislosti s úspěšnou tvorbou amorfního křemenného skla. Výsledky výzkumu položily základ pro další pokrok v této oblasti a otevřely dveře pro inovativní aplikace a vývoj technologie 3D tisku skla.

Reference

- [1] MATOUŠEK, Josef. *Anorganické nekovové materiály*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1992. ISBN 80-7080-160-3.
- [2] SHELBY, James E. *Introduction to glass science and technology*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1997. ISBN 978-1839161414.
- [3] HLAVÁČ, Jan. *Základy technologie silikátů*, SNTL, Praha, 1981.
- [4] LEWIS, Michael J. *Physical Properties of Foods and Food Processing Systems* [online]. Elsevier Science, 1990. Ellis Horwood series in food science and technology. ISBN 978-1-85573-272-8.
- [4a] ATIYAH, A. *Lecture 2: Homogeneous nucleation*. Course: Solidification of Metals & Alloy. University of Technology - Baghdad, Department of Materials Engineering. 2016. Dostupné z [cit. 16. 05. 2023]: https://www.researchgate.net/publication/291346367_LECTURE_1_GENERAL_INTRODUCTION
- [5] PILNÝ, P. *O čem to celé je, Sklo, DSC*. Petr Pilný – Nerozumíte počítačům? Já občas také ne... [online]. 2012. Dostupné z [cit. 19.05.2023]: <http://www.petrpilny.cz/oldsite/?kapitola-1-o-cem-to-cele-je-sklo-dsc,25>
- [6] FEGLEY, Bruce, et al. Chapter 7 - Phase Equilibria of Pure Materials. *Practical Chemical Thermodynamics for Geoscientists*. Boston: Academic Press, 2013, s. 225–286. ISBN 978-0-12-251100-4. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-251100-4.00007-9>
- [7] JI, Xiulin., PAN, Ye. Gibbs free energy difference in metallic glass forming liquids. *Journal of Non-Crystalline Solids*. Vol. 353, str. 2443-2446. 2007. ISSN 0022-3093. Dostupné z [cit. 19. 05. 2023]: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.04.015>.
- [8] MEISSNER, Bohumil, ZILVAR, Václav. *Fyzika polymerů: Struktura a vlastnosti polymerních materiálů*. [online]. 1. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1987, 306 s. Dostupné také z [cit. 19. 05. 2023]: <https://pol.vscht.cz/studium/studmat/fyzikapolymeru>
- [9] ZACHARIASEN, William H. The atomic arrangement in glass. *Journal of the American Chemical Society*. 54 (1932) 3841-51. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01349a006>
- [10] TULYAGANOV, D., BAINO, F. (2021). Silicate Glasses and Glass–Ceramics: Types, Role of Composition and Processing Methods. *Ceramics, Glass and Glass-Ceramics*. PoliTO Springer Series. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-85776-9_4
- [11] AGRAWAL, Dinesh C. *The Kinetic Theory of Glass Formation*. Kanpur: Indian institute of technology Kanpur. Předmět: Ceramics. Lesson: Glass and Glass Ceramics. Učební text. (nedat.) Dostupné z [cit. 16-05-2023]: http://epgp.inflibnet.ac.in/epgpdata/uploads/epgp_content/S000831ME/P001860/M030553/ET/1526469534Unit6_Glass_Mod2_Quad1.pdf
- [12] BRAGG, William. CHAPTER 2 - THE GLASSY STATE. *Structural Chemistry of Glasses*. Elsevier Science Ltd, 2002. Str. 13-76. ISBN 9780080439587. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-008043958-7/50020-0>.
- [12a] LINGAI, Luo. *Chapter 3 - Innovative Systems for Storage of Thermal Solar Energy in Buildings*. Academic Press, 2015, Pages 27-62. ISBN 9780124095403. [cit. 16-05-2022]. [Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409540-3.00003-7>]
- [13] SALEH, B. E. A., M. C. TEICH. *Základy fotoniky I, II,III,IV* MATFYZPRESS, Praha, 1994-95.

- [14] HECHT E., A. ZAJAC. Optics, Addison-Wesley Publishing Company, 2003.
- [15] DREYFUS Russel W. et al. Laser energy deposition at sapphire surfaces studied by pulsed photothermal deformation. *Appl. Phys. Lett.* 1987; 50 (21): 1491–1493. <https://doi.org/10.1063/1.97809>.
- [16] REIF, Juergen. Dynamics and Processes on Laser-Irradiated Surfaces. *Nanomaterials* [online]. 13(3), 379. 2023. ISSN 2079-4991. Dostupné z: doi:10.3390/nano13030379.
- [17] ROTHSCHILD, Mordechai. et. al. Effects of excimer laser irradiation on the transmission, index of refraction, and density of ultraviolet grade fused silica. *Appl. Phys. Lett.* 25 September 1989; 55 (13): 1276–1278. <https://doi.org/10.1063/1.102471>.
- [18] CHEN, Xiao, et. al. *Chapter 3 - Laser additive manufacturing of SiC ceramics*. In Elsevier Series on Advanced Ceramic Materials, Advanced Ceramics for Versatile Interdisciplinary Applications, Elsevier, 2022, Pages 41-67, ISBN 9780323899529, <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-89952-9.00014-2>.
- [19] KHMYROV R. S., S.N. GRIGORIEV, A. A. OKUNKOVA, A. V. GUSAROV. On the possibility of selective laser melting of quartz glass. *Physics Procedia*. 2014; 56: 345–56.
- [20] ADAM, Laurent et al. Structure and Properties of Additive Manufactured Polymer Components, Woodhead Publishing, 2020, ISBN 9780128195352. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819535-2.00018-1>.
- [21] HOTAŘ V., M. STARÁ, V. MÁKOVÁ. and B. NIKENDEY HOLUBOVÁ. Present state of 3D printing from glass. *Pure and Applied Chemistry*, vol. 94, no. 2, 2022, pp. 169-179. <https://doi.org/10.1515/pac-2021-0707>
- [22] BUTKUTE, A.; JONUŠAUSKAS, L. 3D Manufacturing of Glass Microstructures Using Femtosecond Laser. *Micromachines*. 12, 499. 2021. Dostupné z [cit. 16-05-2023]: <https://www.researchgate.net/deref/https%3A%2F%2Fdoi.org%2F10.3390%2Fmi12050499>
- [23] FATERI, Mirand, GEBHART Andreas. Selective Laser Melting of Soda-Lime Glass Powder.” *International Journal of Applied Ceramic Technology* 12 (2015): 53-61. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1111/ijac.12338>
- [24] DATSIU, Kyriaki C et. al. Additive manufacturing of glass with laser powder bed fusion. *Journal of the American Ceramic Society*. 2019. Dostupné z DOI: 10.1111/jace.16440.
- [25] DATSIU, Kyriaki C et. al. Laser powder bed fusion of soda lime silica glass: Optimisation of processing parameters and evaluation of part properties. *Additive Manufacturing*. 39. 101880. Dostupné z DOI: 10.1016/j.addma.2021.101880.
- [26] LEI J., Y. HONG, Q. ZHANG, F. PENG, H. XIAO. Additive Manufacturing of Fused Silica Glass Using Direct Laser Melting. *AW3I.4*. 2019; 10.1364/CLEO_AT.2019.AW3I.4
- [27] CHEN Z., Z. LI, J. LI, Ch. LIU, Ch. LAO, Y. FU, Ch.LIU, Y. LI, P. WANG a Y. HE. 3D printing of ceramics: A review. *Journal of the European Ceramic Society*. 2019;39(4) : 661–687.
- [28] BRUDER A., et al. Development of a 3D-Printer for HT-SLS of Fused Silica Powder , Joint Meeting of DGG, ČSS & SSS, Proceeding of 92nd Annual Meeting of the German Society of Glass Technology in Conjunction with the Annual Meetings of the Czech Glass Society & the Slovak Glass Society, 28 – 30 May 2018, Bayreut. 2018; 110.
- [29] UVM interactive, [nedat.]. Sklopísek Střelč, a. s. *Písek ze Střelče - kvalita v každém zrnku* [online]. Dostupné z [16-05-2023]: <https://glassand.eu/>

- [30] AMIDON, J. E. et. al. Developing Solid Oral Dosage Forms (Second Edition), Academic Press, 2017, Pages 271-293, ISBN 9780128024478. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802447-8.00010-8>.
- [31] PABST, W., GREGOROVÁ, E. Charakterizace částic a částicových soustav. VŠCHT Praha 2007.
- [32] BUERHOP, Claudia. Glass surface treatment with excimer and CO2 lasers, Applied Surface Science, Vol. 46, Pages 430-434. 1990. ISSN 0169-4332. Dostupné z DOI: [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(90\)90184-2](https://doi.org/10.1016/0169-4332(90)90184-2).
- [33] FATERI, Miranda, KHOSRAVI, M. On-site Additive Manufacturing by Selective Laser Melting of Composite Objects. LPI Contribution 1679-4368. Concepts and Approaches for Mars Exploration, Houston, Texas, USA. 2012.
- [34] ATKINS, P., DE PAULA, J. *Fyzikální chemie*. 1. vyd. Praha: VŠCHT, 2013. ISBN 978-80-7080-830-6.
- [O] YANNICK, L. Colorless chalcogenide Ga₂S₃-GeS₂-CsCl glasses as new optical material. *Proceedings of the SPIE*, Volume 8847, id. 884704 8 pp. 2013. DOI: 10.1117/12.2024461.
- [35] HAFID, J. et al. Surface enhanced Raman spectroscopy in nanofibers mats of SiO₂-TiO₂-Ag, Results in Physics, Volume 7, 2017, str. 2520 - 2527. ISSN 2211-3797,
Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.07.006>.
- [36] SHIV, Sharma et. al. (2006). Remote Raman Spectroscopy of Various Mixed and Composite Mineral Phases at 7.2 m Distance. *Lunar and Planetary Science*. Vol. XXXVII (2006). Dostupné z [cit. 16-05_2023]: <https://www.lpi.usra.edu/meetings/lpsc2006/pdf/2285.pdf>
- [37] MCMILLAN, Paul. Structural studies of silicate glasses and melts-applications and limitations of Raman spectroscopy. *American Mineralogist*. Vol. 69, str. 622 - 644, 1984.
- [38] QURRAT, Shabir et. al. Medically Biodegradable Hydrogenated Amorphous Silicon Microspheres. Silicon. 2011. Dostupné z DOI: 3. 10.1007/s12633-011-9097-4.
- [39] ALZHRANI, A. (2022) A Review of Glass and Crystallizations of Glass-Ceramics. *Advances in Materials Physics and Chemistry*, 12, 261-288. Dostupné z DOI [cit. 16-05-2023]: [10.4236/ampc.2022.1211018](https://doi.org/10.4236/ampc.2022.1211018).
- [40] MOHASSAB, Yousef, SOHN, Hong Yong. Analysis of Slag Chemistry by FTIR-RAS and Raman Spectroscopy: Effect of Water Vapor Content in H₂H₂O-CO₂ Mixtures Relevant to a Novel Green Ironmaking Technology. Steel research International. Vol. 86, Issue 7. 2014. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1002/srin.201400186>
- [41] Scott A Speakman. *Introduction to X-Ray Powder Diffraction Data Analysis*. Center for Materials Science and Engineering MIT. [online] Prezentace. Dostupné z [cit. 16-05-2023]: <http://prism.mit.edu/xray/introduction%20to%20xrd%20data%20analysis.pdf>
- [42] MCDONALD, Calum et. al. 2017. . Zero-dimensional methylammonium iodo bismuthate solar cells and synergistic interactions with silicon nanocrystals. *Nanoscale*. Dostupné z DOI: 9. 10.1039/C7NR05764D.
- [43] CHAI, Cameron, 2021. X-Ray Diffraction for Materials Science. *AXT* [online]. 2021. Dostupné z [cit. 16-05-2023]: <https://www.axt.com.au/x-ray-diffraction-for-materials-science/>
- [44] ANON. Laser Beam Measurement Vocabulary, [nedat.]. *Laser Beam Measurement Vocabulary | Ophir Photonics* [online]. Dostupné z [cit. 16-05-2023]: <https://www.ophiropt.com/laser-measurement/knowledge-center/article/9547>

- [45] XIANG Zhaowei et. al. Modeling of the thermal physical process and study on the reliability of linear energy density for selective laser melting. *Results in Physics*, Vol. 9, 2018. Pages 939-946, ISSN 2211-3797. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.03.047>.
- [46] BERTOLI, Umberto Scipioni et. al. On the limitations of Volumetric Energy Density as a design parameter for Selective Laser Melting, *Materials & Design*, Volume 113, 2017, Pages 331-340, ISSN 0264-1275. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.10.037>.
- [47] ANON. The beginner's guide on spot size of laser beam, 2023. *The beginner's guide on spot size of laser beam* [online]. Dostupné z [cit. 16-05-2023]: <https://www.gentec-eo.com/blog/spot-size-of-laser-beam>
- [50] SONG, Jianli et. al. Rapid prototyping manufacturing of silica sand patterns based on selective laser sintering. *Journal of Materials Processing Technology*. Vol. 187–188, 2007, Pages 614-618. ISSN 0924-0136. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2006.11.108>.
- [48] YADAV, Avadhesh Kumar, PRABHAKAR P. Singh. A review of the structures of oxide glasses by Raman spectroscopy. *RSC Advances* 5 (2015): 67583-67609.