

**KATEDRA
ELEKTROTECHNOLOGIE**

**ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ V PRAZE**

FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ



**PŘÍPRAVA A
CHARAKTERIZACE
KERAMICKÉ KOMPOZITNÍ
PRYSKYŘICE PRO
STEREOLITOGRAFII**

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2024

**JAROSLAV
PAZOUREK**

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Pazourek** Jméno: **Jaroslav** Osobní číslo: **507275**
Fakulta/ústav: **Fakulta elektrotechnická**
Zadávající katedra/ústav: **Katedra elektrotechnologie**
Studijní program: **Elektrotechnika, energetika a management**
Specializace: **Aplikovaná elektrotechnika**

II. ÚDAJE K BAKALÁŘSKÉ PRÁCI

Název bakalářské práce:

Příprava a charakterizace keramické kompozitní pryskyřice pro stereolitografii

Název bakalářské práce anglicky:

Preparation and Characterisation of Ceramic Composite Resin for Stereolithography

Pokyny pro vypracování:

- Zpracujte rešerši a popište aktuální stav poznání v oblasti 3D tisku keramických materiálů. Zaměřte se především na kompozitní materiály pro stereolitografii.
- Přípravte kompozitní pryskyřici pro stereolitografický 3D tisk s vybraným keramickým plnivem. Pomocí školní tiskárny vytiskněte zkušební tělesa pro různé typy materiálových zkoušek (mechanické, elektrické, tepelné).
- Proveďte materiálové zkoušky. Výsledky zpracujte a vyhodnoťte. Zhodnoťte využití připraveného kompozitního materiálu v praxi.

Seznam doporučené literatury:

- [1] Z. Chen et al., "3D printing of ceramics: A review," Journal of the European Ceramic Society, vol. 39, no. 4, pp. 661–687, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.11.013.
[2] A. Bove, F. Calignano, M. Galati, and L. Iuliano, "Photopolymerization of Ceramic Resins by Stereolithography Process: A Review," Applied Sciences, vol. 12, no. 7, Art. no. 7, Jan. 2022, doi: 10.3390/app12073591.
[3] J. Park, D.-G. Lee, S. Hur, J. M. Baik, H. S. Kim, and H.-C. Song, "A Review on Recent Advances in Piezoelectric Ceramic 3D Printing," Actuators, vol. 12, no. 4, Art. no. 4, Apr. 2023, doi: 10.3390/act12040177.

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) bakalářské práce:

Ing. Petr Veselý, Ph.D. katedra elektrotechnologie FEL

Jméno a pracoviště druhé(ho) vedoucí(ho) nebo konzultanta(ky) bakalářské práce:

Datum zadání bakalářské práce: **08.02.2024** Termín odevzdání bakalářské práce: **24.05.2024**

Platnost zadání bakalářské práce: **21.09.2025**

Ing. Petr Veselý, Ph.D.
podpis vedoucí(ho) práce

podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry

prof. Mgr. Petr Páta, Ph.D.
podpis děkana(ky)

III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Student bere na vědomí, že je povinen vypracovat bakalářskou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je třeba uvést v bakalářské práci.

Datum převzetí zadání

Podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Chtěl bych především poděkovat Ing. Petru Veselému, Ph.D. za vedení mé bakalářské práce, cenné rady a odborný dohled při práci v laboratoři. Děkuji také doc. Ing. Radku Procházkovi, Ph.D. za pomoc s polarizováním vzorků v laboratoři vysokého napětí. Rád bych také poděkoval Ing. Liboru Strakovi, Ph.D. za měření frekvenčních závislostí vzorků.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem předloženou práci vypracoval samostatně a že jsem uvedl veškeré použité informační zdroje v souladu s Metodickým pokynem o dodržování etických principů při přípravě vysokoškolských závěrečných prací.

V Praze dne 23. května 2024

.....

ABSTRAKT

Práce se zabývá přípravou kompozitního piezoelektrického materiálu pomocí stereolitografie. V úvodu se nachází rešerše o 3D tisku keramických materiálů se zaměřením na piezoelektrika. Dále je rozebrána příprava kompozitní pryskyřice pro stereolitografický 3D tisk s piezoelektrickým plnivem od firmy T&Partners Praha. Vytisknuté vzorky byly testovány mechanickou zkouškou odolnosti v tahu, a byla změřena jejich frekvenční závislost relativní permitivity, kapacity a impedance. Vytisknutá tělesa byla dále podrobena procesu pólování ve vysokém elektrickém poli. Takto připravená tělesa vykazovala piezoelektrický charakter – na krajních elektrodách bylo detekováno napětí při mechanickém namáhání vzorku ve směru pólování. To indikuje možné budoucí využití tohoto materiálu v senzorech, například v nositelné a flexibilní elektronice.

Klíčová slova: piezoelektrika, stereolitografie, keramika, 3D tisk, pryskyřice, piezoelektrická konstanta

ABSTRACT

The thesis pursues the preparation of a composite piezoelectric material using stereolithography. The introduction contains a review of 3D printing of ceramic materials focused on piezoelectric materials. Further, the preparation of a composite resin for stereolithographic 3D printing with a piezoelectric filler from T&Partners Prague is disassembled. The printed samples were tested for mechanical resistance in tension and their frequency dependence of relative permittivity, capacitance and impedance was measured. The printed samples were further subjected to the process of polarization in a high electric field. Prepared samples exhibited a piezoelectric character – voltage was detected on the outer electrodes during mechanical loading of the sample in the direction of polarization. This indicates possible future use of this material in sensors, for example, in wearable and flexible electronics.

Keywords: piezoelectric materials, stereolithography, ceramics, 3D printing, resin, piezoelectric constant

OBSAH

ÚVOD.....	1
KAPITOLA 1: TEORETICKÁ ČÁST	2
1.1 DIELEKTRIKA	2
1.2 PIEZOELEKTRIKA.....	2
1.2.1 Historie.....	3
1.2.2 Piezoelektrický jev.....	3
1.2.3 Piezoelektrické parametry	4
1.2.3.1 Piezoelektrický koeficient náboje	5
1.2.3.2 Piezoelektrická napěťová konstanta	5
1.2.3.3 Piezoelektrický koeficient spřažení	6
1.2.3.4 Mechanický činitel kvality.....	6
1.2.4 Využití piezoelektrických materiálů.....	7
1.3 TECHNOLOGIE 3D TISKU	7
1.3.1 Stereolitografie.....	7
1.3.2 Práškové technologie.....	9
1.3.3 Tryskání pojiva.....	10
1.3.4 Extruze materiálu.....	11
1.4 3D TISK KOMPOZITNÍCH MATERIÁLŮ.....	12
1.4.1 3D tisk piezoelektrických kompozitních materiálů.....	12
1.4.1.1 PZT keramika	13
1.4.1.2 BaTiO ₃ keramika	14
1.4.1.3 Proces pólování	14
1.4.2 Vize	15
KAPITOLA 2: PRAKTICKÁ ČÁST	16
2.1 MATERIÁLY	16
2.1.1 Prysčyřice	16
2.1.1.1 Prusament Resin Flex	16
2.1.1.2 Prusament Resin Tough.....	17
2.1.2 Plniva	18
2.1.2.1 Prášek od T&Partners Praha.....	18
2.2 METODY	18
2.2.1 Příprava kompozitní látky	18
2.2.2 3D tisk.....	19
2.2.2.1 Tištěné vzorky	20
2.2.3 Napařování elektrodového systému.....	21
2.2.4 Pólování vzorků	22
2.2.5 Měření relativní permitivity	23
2.2.6 Měření frekvenční závislosti relativní permitivity.....	24
2.2.7 Mechanická zkouška tahem	25
2.2.8 Piezoelektrický efekt testovaných materiálů	26
2.2.9 Zkouška teplotní roztažnosti	27
2.2.10 Mikroskopie.....	27

KAPITOLA 3: VÝSLEDKY A DISKUZE	28
3.1 ELEKTRICKÉ ZKOUŠKY	28
3.1.1 Relativní permitivita	28
3.1.2 Frekvenční závislost permitivity.....	29
3.1.3 Frekvenční závislost kapacity.....	31
3.1.4 Frekvenční závislost impedance.....	32
3.1.5 Piezoelektrický efekt testovaných materiálů	34
3.2 MĚŘENÍ TEPLOTNÍ ROZTAŽNOSTI	39
3.3 MECHANICKÁ ZKOUŠKA ODOLNOSTI V TAHU	40
3.4 ROZLOŽENÍ ČÁSTIC PLNIVA V KOMPOZITU	43
KAPITOLA 4: ZÁVĚR	48
LITERATURA	50
PŘÍLOHA A: SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK	52
A.1 SEZNAM SYMBOLŮ	52
A.2 SEZNAM ZKRATEK	52
PŘÍLOHA B: PLNIVO T&P-5	53

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1-1 Proces pólování piezoelektrika a) různá orientace domén, b) natočení domén díky statickému elektrickému poli, c) remanentní magnetizace	2
Obr. 1-2 Piezoelektrický jev přímý (vlevo) a nepřímý (vpravo)	3
Obr. 1-3 Princip stereolitografie – Bottom Up.....	8
Obr. 1-5 Základní princip SLS	9
Obr. 1-6 Základní princip Binder Jetting	10
Obr. 1-7 Základní princip Fused Deposition Modeling	11
Obr. 2-1 Tištěné vzorky: disk (vlevo) a normované tělísko ASTM-D638-IV s upravenými rozměry (vpravo)	20
Obr. 2-2 Fotografie vytištěných vzorků s plnivem 30 % (dole) a bez plniva (nahore)	20
Obr. 2-3 Masky na napařování vzorků	21
Obr. 2-4 Vzorky s napařenými elektrodami (nahore) a bez elektrod (dole).....	21
Obr. 2-5 Přípravek na polarizaci vzorků.....	22
Obr. 2-6 Celková sestava na polarizaci vzorků	23
Obr. 2-7 Návrh přípravku na měření relativní permitivity	24
Obr. 2-8 Celková sestava na polarizaci vzorků	25
Obr. 2-9 Návrh upřádkování pro testování piezoelektrických vlastností	26
Obr. 2-10 Fotografie pracoviště pro měření piezoelektrického efektu	26
Obr. 3-1 Frekvenční závislost relativní permitivity	29
Obr. 3-2 Frekvenční závislost relativní permitivity – polarizované vzorky	30
Obr. 3-3 Frekvenční závislosti kapacity – Tough	31
Obr. 3-4 Frekvenční závislosti kapacity – Flex.....	32
Obr. 3-5 Frekvenční závislost impedance	33
Obr. 3-6 Elektrická odezva na mechanické napětí – Tough	34
Obr. 3-7 Elektrická odezva na mechanické napětí – Flex.....	35
Obr. 3-8 Elektrická odezva na mechanické napětí kleštěmi	37
Obr. 3-9 Závislost změny rozměru na teplotě	39
Obr. 3-10 Výsledky mechanické zkoušky tahem.....	41
Obr. 3-11 Vzorek bez plniva – zvětšení 10x (vlevo) a 50x (vpravo).....	43
Obr. 3-12 Vzorek obsahem plniva 10 % resin Tough – zvětšení 10x (vlevo) a 150x (vpravo).....	43
Obr. 3-13 Vzorek obsahem plniva 30 % resin Tough – zvětšení 10x (vlevo) a 150x (vpravo).....	44
Obr. 3-14 Vzorek obsahem plniva 30 % resin Flex– zvětšení 10x (vlevo) a 150x (vpravo)	44

Obr. 3-15 Piezoelektrický prášek na elektronovém mikroskopu – zvětšení 5000x (vlevo) a 15000x (vpravo)	45
Obr. 3-16 Piezoelektrický prášek na elektronovém mikroskopu s velikostí částic – zvětšení 15000x.....	46
Obr. 3-17 Vzorek s 30 % obsahem plniva – resin Tough na elektronovém mikroskopu .	47
Obr. B-1 Datasheet využitého plniva T&P-5.....	53

SEZNAM TABULEK

Tab. 1-1 Materiálové vlastnosti piezoelektrických materiálů [4]	6
Tab. 2-1 Doporučené nastavení 3D tisku Prusament Resin Flex na tiskárně SL1	16
Tab. 2-2 Doporučené parametry vytvrzení po tisku Prusament Resin Flex.....	16
Tab. 2-3 Mechanické vlastnosti Prusament Resin Flex.....	17
Tab. 2-4 Doporučené nastavení 3D tisku Prusament Resin Tough na tiskárně SL1S	17
Tab. 2-5 Doporučené parametry vytvrzení po tisku Prusament Resin Tough	17
Tab. 2-6 Mechanické vlastnosti Prusament Resin Tough.....	17
Tab. 2-7 Parametry 3D tisku.....	19
Tab. 3-1 Porovnání relativní permitivity jednotlivých materiálů.....	28
Tab. 3-2 Relativní permitivita vzorků naměřená na přístroji Alpha-A.....	28
Tab. 3-3 Porovnání koeficientů kompozitního materiálu a samotného plniva	38
Tab. 3-4 Hodnoty teplotního součinitele rozměrové roztažnosti.....	40
Tab. 3-5 Porovnání sledovaných parametrů materiálů.....	41
Tab. 3-6 Porovnání naměřených parametrů materiálů s hodnotami z technických listů	42

ÚVOD

Piezoelektrické materiály jsou látky, které díky svým vlastnostem umožňují přeměňovat mechanickou energii na elektrickou a naopak. V současné době jsme kvůli metodám výroby a dostupným piezoelektrickým materiálům velmi omezeni jejich mechanickými vlastnostmi a není možné (nebo je velice obtížné) vytvářet složité tvary z těchto materiálů. Možnost vytváření objektů různých tvarů a rozměrů, které by vykazovaly piezoelektrický charakter, pomocí 3D tisku by otevřela nové možnosti k vytváření senzorů např. v nositelné a flexibilní elektronice, v harvestorech energie nebo v malých ultrazvukových zobrazovacích zařízeních.

Hlavním cílem této práce je příprava kompozitních fotopolymerních pryskyřic tištěných pomocí metody stereolitografie (SLA), které by díky obsahu keramických částic vykazovaly po polarizaci v silném elektrickém poli piezoelektrický charakter a bylo by je možné v budoucnu použít právě například jako senzory.

V práci jsou nejprve popsány jednotlivé technologie využívané k aditivní výrobě kompozitních látek a současný stav poznání v oblasti 3D tisku piezoelektrických keramik. V praktické části je detailně rozebrána příprava kompozitních látek v jednotlivých krocích (proces míchání pryskyřice s plnivem, návrh zkušebních tělísek, 3D tisk metodou SLA a proces pólování vzorků ve stejnosměrném elektrickém poli). Následně byly provedeny vybrané mechanické (zkouška pevnosti v tahu), teplotní (měření součinitele teplotní roztažnosti) a elektrické zkoušky (měření relativní permitivity, frekvenční závislosti relativní permitivity a elektrické odezvy materiálu na mechanické namáhání). Na závěr jsou posouzeny vlastnosti vytvořeného materiálu a následně zhodnoceny možnosti jeho využití v praxi.

KAPITOLA 1: TEORETICKÁ ČÁST

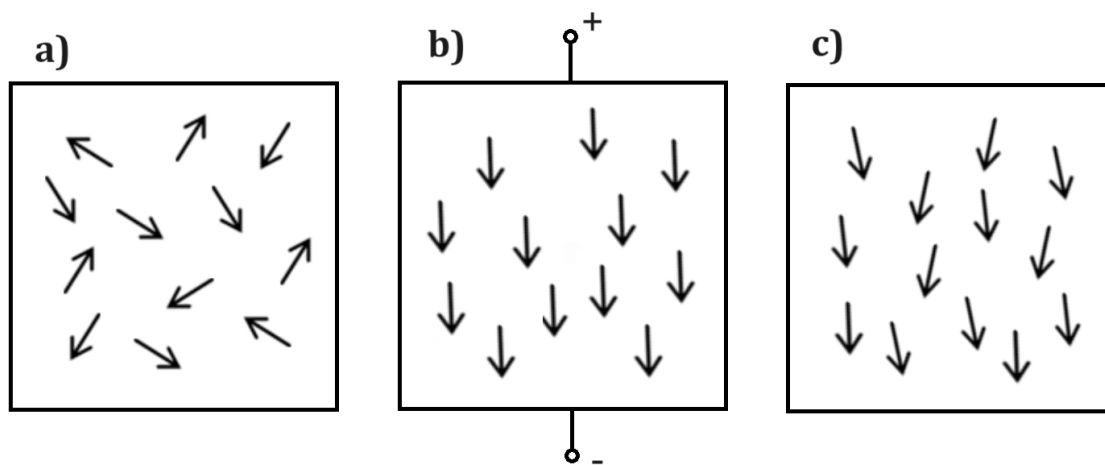
1.1 Dielektrika

Dielektrika (někdy také označované termínem izolanty) jsou látky, které za běžných podmínek nevedou elektrický proud, protože neobsahují volné nosiče náboje. Pokud dielektrikum vložíme do silného elektrického pole, nastane jev zvaný polarizace dielektrika. Podle chování v elektrickém poli rozlišujeme dva základní typy dielektrických látek – polární a nepolární dielektrika. [1]

U nepolárního dielektrika se proces polarizace odehrává u základních částic hmoty (atomů), které jsou ale navenek nábojově vyvážené, což znamená, že jejich kladné náboje v jádře a záporné orbitální elektrony mají společné těžiště ve středu jádra. Díky této skutečnosti nevznikají elementární elektrické dipóly. V polárních látkách naopak dojde ke vzniku elektrických elementárních dipólů, které jsou náhodně orientovány a jejich vzájemné elektrické působení se mezi sebou ruší. Látka se chová navenek elektricky neutrálně. [1]

1.2 Piezoelektrika

Piezoelektrické látky (zkráceně piezoelektrika) jsou podmnožinou dielektrických materiálů, které mají svůj objem rozdělený do jednotlivých útvarů nazývaných domény. V každé doméně jsou elektrické dipóly uspořádány do jednoho směru díky tzv. spontánní polarizaci. Jednotlivé domény proto můžeme charakterizovat výsledným dipólovým momentem. Pokud piezoelektrická látka nebyla vystavena vnějšímu elektrickému poli, jsou jednotlivé domény orientovány náhodně. Navzájem se ale účinky jednotlivých dipólových momentů ruší a látka je navenek elektricky neutrální. Při vložení látky do silného statického elektrického pole dojde k natočení dipólů ve směru působení elektrického pole. Tento jev nazýváme pólování. Po vyjmutí piezoelektrika z elektrického pole zůstanou elektrické dipóly natočeny přibližně ve směru vnějšího elektrického pole a látka již není navenek elektricky neutrální. Látka nadále udržuje tzv. remanentní polarizaci. Průběh pólování je znázorněn schematicky na Obr. 1-1. [1], [2]



Obr. 1-1 Proces pólování piezoelektrika a) různá orientace domén, b) natočení domén díky statickému elektrickému poli, c) remanentní magnetizace

1.2.1 Historie

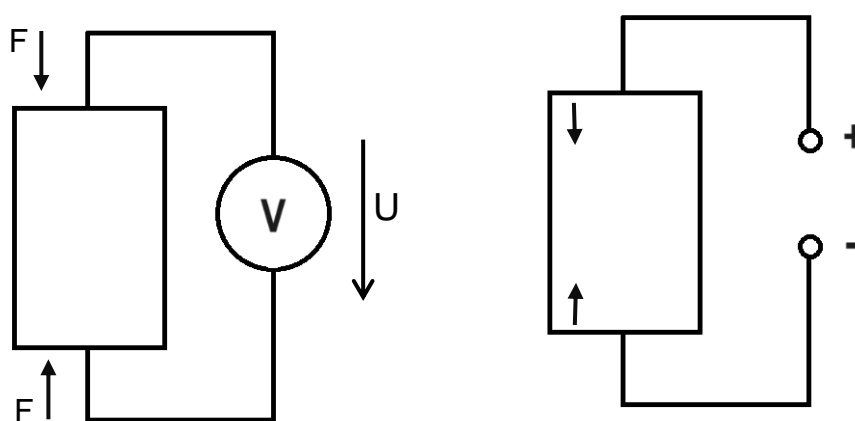
Piezelektrický jev byl objeven v roce 1880, kdy Pierre Curie a Jacques Curie začali pozorovat generování elektrického náboje při mechanickém působení na křemen (SiO_2) a další monokrystaly. Od této doby byl křemen nejvíce známým piezelektrickým materiálem až do druhé světové války, kdy byl objeven první polykrystalický piezelektrický materiál – titanát barnatý (BaTiO_3), který byl zpočátku využíván jako dielektrikum do kondenzátorů. [2]

V roce 1947 zjistil Shepard Roberts, že keramika BaTiO_3 po pólování vysokým napětím, vykazuje přibližně stokrát vyšší piezelektrické vlastnosti než křemen, díky čemuž se začala následně využívat do převodníků, senzorů a filtrů (především v Japonsku). Na seznam známých piezelektrických látek se v roce 1954 zařadil pevný roztok $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ (později označen jako PZT), jehož piezelektrická konstanta je dokonce dvakrát vyšší než titanátu barnatého a jeho Curieova teplota přesahuje $300\text{ }^\circ\text{C}$ (teplota nad kterou vymizí piezelektricitá). PZT keramika ukazuje nejlepší piezelektrické vlastnosti, když poměr zastoupení Zr/Ti je přibližně roven 52/48. [2], [3]

Navzdory tomu, že titanát barnatý byl objeven před PZT keramikou, a navíc neobsahuje olovo, je na trhu více dominantní PZT keramika díky svým výhodám oproti BaTiO_3 , které budou dále v práci rozebrány v kapitole 1.4.1. [2]

1.2.2 Piezelektrický jev

Piezelektrický jev je děj, při kterém dochází ke generování elektrického napětí díky vnějšímu mechanickému působení na piezelektrický materiál (přímý piezelektrický jev) nebo dochází ke změně rozměrů látky díky připojení stejnosměrného napětí (nepřímý piezelektrický jev). Děj je schematicky znázorněn na Obr. 1-2. Piezelektrický jev je reverzibilní (oboustranný) proces, tudíž materiály, u kterých lze pozorovat přímý piezelektrický jev, vykazují také nepřímý piezelektrický jev a naopak. [2]



Obr. 1-2 Piezelektrický jev přímý (vlevo) a nepřímý (vpravo)

1.2.3 Piezoelektrické parametry

K popsání piezoelektrického jevu lze použít vektor elektrické indukce a Hookův zákon. [4]

$$D = \varepsilon E, \quad (1-1)$$

$$S = sT, \quad (1-2)$$

kde D je vektor elektrické indukce [C/m²], ε permitivita materiálu, E intenzita elektrického pole [V/m], S mechanická deformace [relativní změna výchozí délky], T normálové napětí [N/m²] a s mechanická poddajnost materiálu. [2], [4]

Kombinací výše uvedených rovnic lze vytvořit rovnice popisující přímý a nepřímý elektrický jev. [4], [5]

$$D = dT + \varepsilon E \quad (1-3)$$

$$S = sT + d^T E \quad (1-4)$$

Elektrická indukce a intenzita elektrického pole jsou vektory. Permitivita materiálu, relativní prodloužení a normálové napětí jsou tenzory druhého řádu a mechanická poddajnost materiálu je tenzor čtvrtého řádu. Bez použití tenzorů je lze vyjádřit díky symetrii tenzorů relativního prodloužení a normálového napětí. [4]

$$\begin{bmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \\ S_5 \\ S_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11}^E & S_{12}^E & S_{13}^E & 0 & 0 & 0 \\ S_{21}^E & S_{22}^E & S_{23}^E & 0 & 0 & 0 \\ S_{31}^E & S_{32}^E & S_{33}^E & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44}^E & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{55}^E & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{66}^E \end{bmatrix} \begin{bmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \\ T_5 \\ T_6 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 & 0 & d_{31} \\ 0 & 0 & d_{32} \\ 0 & 0 & d_{33} \\ 0 & d_{24} & 0 \\ d_{15} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{bmatrix} \quad (1-5)$$

$$\begin{bmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \\ T_5 \\ T_6 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{bmatrix} \quad (1-6)$$

Piezoelektrické koeficienty mohou být vyjádřeny následovně:

$$d_{ij} = \left(\frac{\partial D_i}{\partial T_j} \right)^E = \left(\frac{\partial S_j}{\partial E_i} \right)^T \quad (1-7)$$

$$e_{ij} = \left(\frac{\partial D_i}{\partial S_j} \right)^E = - \left(\frac{\partial T_j}{\partial E_i} \right)^S \quad (1-8)$$

$$g_{ij} = - \left(\frac{\partial E_i}{\partial T_j} \right)^D = \left(\frac{\partial S_j}{\partial D_i} \right)^T \quad (1-9)$$

$$h_{ij} = - \left(\frac{\partial E_i}{\partial S_j} \right)^D = - \left(\frac{\partial T_j}{\partial D_i} \right)^S \quad (1-10)$$

d_{ij} je označován jako piezoelektrický koeficient náboje, e_{ij} piezoelektrický koeficient normálového napětí, g_{ij} piezoelektrická napěťová konstanta a h_{ij} piezoelektrická konstanta tvrdosti. Index i vyjadřuje směr elektrických veličin E, D . Pomocí indexu j je udáván směr mechanických veličin T, S . Indexy 1, 2, 3 reprezentují souřadnicové osy X, Y, Z, přičemž jako kladný směr polarizace je brán směr osy Z. Indexy 4, 5, 6 znamenají kladný směr rotace okolo souřadnicové osy X, Y, Z. Horní indexy E, D, T, S označují veličinu, která je v daném případě konstantní. [2], [4]

1.2.3.1 Piezoelektrický koeficient náboje

Tento koeficient (v angličtině piezoelectric charge coefficient) udává elektrický náboj generovaný na jednotu plochy aplikovanou mechanickou silou. Jedná se o nejčastěji využívanou konstantu k hodnocení kvality piezoelektrického materiálu. Udává se v jednotce C/N. [2]

$$d = \frac{\text{Vzniklé mechanické napětí}}{\text{Aplikované pole}} = \frac{\text{Hustota náboje}}{\text{Aplikované mechanické napětí}} \quad (1-11)$$

Konstanta d je spjata s třemi důležitými materiálovými vlastnostmi, což je vyjádřeno v následující rovnici.

$$d = k \sqrt{\varepsilon_0 k_3^T s_{11}^E} \quad [C/N] \quad (1-12)$$

k je elektromechanický koeficient spřažení, ε_0 permitivita vakua, k_T relativní dielektrická konstanta při konstantním napětí, s_E mechanická deformace při konstantním elektrickém poli.

V praxi se nejčastěji používají konstanty d_{31} a d_{33} . Velká hodnota piezoelektrické konstanty d souvisí s velkými mechanickými změnami, které jsou obvykle požadovány u převodníků pohybu. Na konstantu může být také pohlíženo jako na množství náboje nahromaděného na elektrodách vzhledem aplikovanému mechanickému napětí. [2]

1.2.3.2 Piezoelektrická napěťová konstanta

Také bývá někdy označována jako konstanta výstupního napětí (voltage output konstant), která je definována jako poměr elektrického pole k mechanickému napětí aplikovaného na materiál a udává se v jednotce Vm/N. [2]

$$g = \frac{\text{Vzniklé mechanické napětí}}{\text{Aplikovaná hustota náboje}} = \frac{\text{Vzniklé elektrické pole}}{\text{Aplikované mechanické napětí}} \quad (1-13)$$

Piezoelektrickou konstantu g lze vypočítat z konstanty d a permitivity materiálu ε :

$$g = \frac{d}{\varepsilon} \quad [Vm/N] \quad (1-14)$$

Nejčastěji se uvádí konstanty g_{31} a g_{33} , které korespondují s označením konstanty d .

V Tab. 1-1 jsou uvedeny hodnoty koeficientů piezoelektrických koeficientů d a g pro vybrané piezoelektrické materiály.

Tab. 1-1 Materiálové vlastnosti piezoelektrických materiálů [4]

Materiál	Piezoelektrický koeficient d [pC/N]	Piezoelektrická napěťová konstanta g [mVm/N]
Křemen	2,3	57,8
ZnO	12	15,2
NKN	80	31,5
BaTiO ₃	190	12,6
PZT-5A	390	40
PVDF	23	216

1.2.3.3 Piezoelektrický koeficient spřažení

Piezoelektrický koeficient spřažení (piezoelectric coupling coefficient) označovaný též jako elektromechanický koeficient spřažení (electromechanical coupling coefficient) je definován jako odmocnina z podílu akumulované mechanické energie v odpovědi na elektrický signál. Odpovídá také odmocnině z podílu elektrické energie, která může být převedena na mechanickou energii. [2]

$$k = \sqrt{\frac{\text{Uložená mechanická energie}}{\text{Aplikovaná elektrická energie}}} = \sqrt{\frac{\text{Uložená elektrická energie}}{\text{Aplikovaná mechanická energie}}} \quad (1-15)$$

Často bývá důležité vyjádření efektivního koeficientu spřažení u libovolných tvarů, k čemuž je využíván parametr k_{eff} , který lze určit změřením rezonanční frekvence f_r a antirezonanční frekvence f_a piezoelektrického prvku. [2]

Efektivní koeficient spřažení udává, kolik elektrické energie je materiál schopen přeměnit na elektrickou a naopak. [6]

$$k_{eff}^2 = 1 - \left(\frac{f_r}{f_a}\right)^2 \quad (1-16)$$

1.2.3.4 Mechanický činitel kvality

Mechanický činitel kvality (mechanical quality factor) je podílem reaktance k rezistanci v sériovém zapojení náhradního schématu představující piezoelektrický prvek. Mechanický činitel kvality může být vypočítán z následující rovnice. [2]

$$Q_m = \frac{f_r}{f_2 - f_1} \quad (1-17)$$

f_r je rezonanční frekvence, f_1 a f_2 jsou frekvence při -3 dB z maximální admitance. Tento výpočet se proto někdy označuje jako „metoda - 3 dB“. [7]

Tento parametr je také spjatý s piezoelektrickým koeficientem spřažení a lze ekvivalentně určit z rovnice (1-18). [2]

$$Q_m = \frac{1}{2\pi F_r Z_m C_0} \left(\frac{F_a^2}{F_a^2 F_r^2} \right) \quad (1-18)$$

F_r je rezonanční frekvence, F_a antirezonanční frekvence, Z_m impedance při rezonanční frekvenci, C_0 statická kapacitance.

1.2.4 Využití piezoelektrických materiálů

Díky schopnosti převádět mechanickou energii na elektrickou a naopak, mají piezoelektrické materiály využití v oblastech jako jsou např. medicína, průmysl a tiskové technologie. Piezoelektrické látky se v průmyslu využívají především v ultrazvukových defektoskopech ke zjišťování skrytých vad materiálu. V medicíně mají využití v ultrazvukovém zobrazování lidského plodu, ultrazvukových mikromasážích a při likvidaci ledvinových a žlučnickových kamenů. [8], [9]

Dalším využitím piezoelektrik je tzv. energy harvesting (sbírání energie), což je technologie, která umožňuje získat energii z prostředí nebo z mechanických pohybů jako jsou vibrace, tlaky nebo deformace a převést ji na elektrickou energii. Tato technologie je využívána v různých oblastech jako jsou například energetické systémy, senzory, komunikační systémy nebo medicínské zařízení. [10]

1.3 Technologie 3D tisku

Výroba objektů aditivními technologiemi (3D tiskem) se v poslední době stává stále oblíbenějším způsobem výroby nejen prototypů, ale i pro koncové díly z plastů, kovů nebo kompozitů. Velké uplatnění získává tato technologie především v lékařství a průmyslu, ale zájem o ni stále roste. Základním principem 3D tisku je vytváření předmětu z jednotlivých vrstev, které se vrství na sebe a vytváří se z nich konečný předmět. V následujících odstavcích budou popsány nejčastěji užívané technologie. [11], [12]

1.3.1 Stereolitografie

Jednou z nejvíce využívaných technologií je stereolitografie (SLA), která je jednou z nejpřesnějších metod 3D tisku. Objekty jsou vytvářeny postupným vytvrzováním jednotlivých vrstev pryskyřic citlivých na světlo (fotoresinů, fotopolymerů) pomocí působení UV záření. Tloušťka vrstvy se běžně pohybuje od 0,05 do 0,25 mm. Tato technologie se vyznačuje vysokou přesností a kvalitou povrchu tištěných modelů. Další výhodou je nezávislost doby tisku na množství předmětů v daném tisku, ale pouze na počtu tištěných vrstev („výšce předmětu“), což je výhodné zejména pro sériovou výrobu. Hlavními výhodami této technologie jsou krátká doba tisku a možnost kvalitního tisku i velmi složitých struktur. [13]

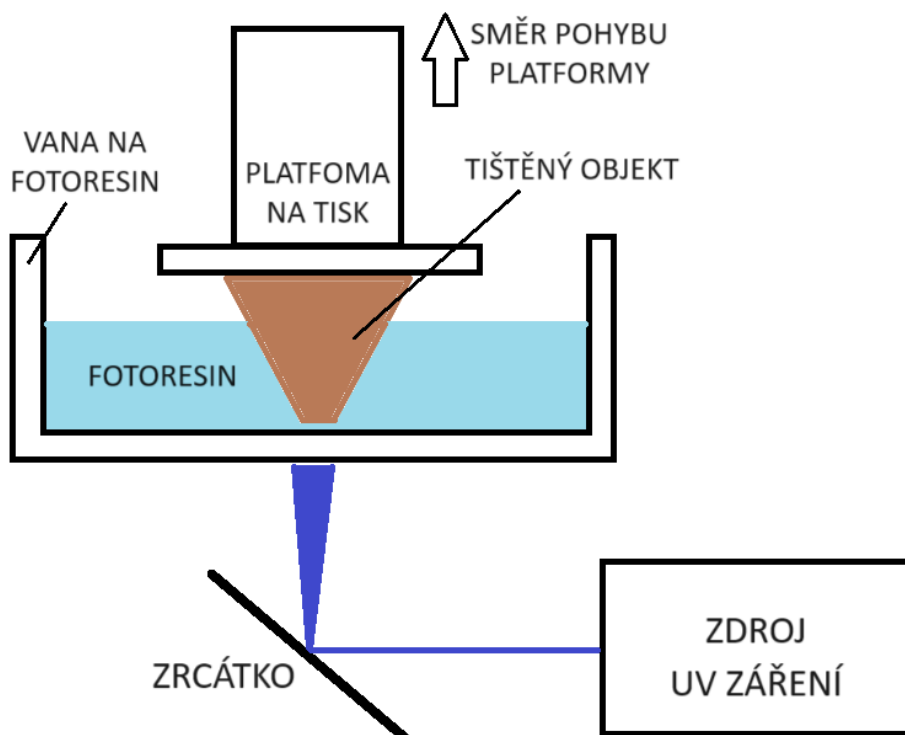
Používají se tři základní typy tisku metodou stereolitografie – Bottom Up, Top Down a CLIP (Continuous Liquid Interface Production). Při využití techniky Bottom Up je fotoresin vytvrzován UV zářením skrz průhledné okno na dně nádoby a tisková platforma se pohybuje směrem nahoru. K vytvrzování dochází po jednotlivých vrstvách. Při použití Top Down tisku je pryskyřice vytvrzována ze zdroje UV záření, který se nachází nad nádobou s resinem a dochází k posunu tiskové platformy ve vaně s resinem směrem dolů. K vytvrzování dochází nepřetržitě, nikoliv po jednotlivých vrstvách. Metoda CLIP je velmi podobná metodě Bottom Up, ale dochází ke kontinuálnímu vytvrzování resinu

skrz speciální dno, skrze které kromě UV záření prochází i kyslík. Vrstva kyslíku na dně má za úkol zamezit přilepení vytvrzované vrstvy ke dnu nádoby. [14]

Dále bude podrobněji popsána technika Bottom Up, která byla použita při přípravě vzorků. Modely jsou vytvářeny díky postupnému vytvrzování jednotlivých vrstev pryskyřice pomocí UV záření, které je odráženo zrcátkem dle přesně definované šablony pro danou vrstvu, kterou získáme rozřezáním (slicováním) modelu v počítačovém programu. Po stanovenou dobu dochází k vytvrzování jedné vrstvy a následně se tisková platforma posune směrem nahoru o výšku jedné vrstvy. Následně dojde k pohybu vaničky, kterým dojde k promíchání resinu. Poté pokračuje vytvrzování další vrstvy až vznikne konečný objekt. Po vyjmutí je objekt nutné opláchnout od přebytečného nevytvrzeného resinu a následně většinou dochází k jeho vytvrzení pomocí UV záření. Princip metody Bottom Up je zobrazen na Obr. 1-3. [13]

V praxi se využívají tři typy pryskyřic – akrylátové, epoxidové a plněné. Nejstaršími užívanými jsou akrylátové, které se vyznačují velkou smrštitivostí a malou přesností. Epoxidové pryskyřice vynikají větší přesností a nižší smrštitivostí. Plněné (kompozitní) pryskyřice jsou vyplňovány organickými materiály, kovy nebo keramikou, díky kterým dochází k ovlivnění vlastností výsledného modelu. [15]

Tato metoda nachází uplatnění v různých odvětvích, kde je potřeba vytvářet především složitější tvary. Proto se kromě výroby prototypů využívá v zubním lékařství k výrobě zubních implantátů nebo snímacích zubních rovnátek, dále pak k výrobě dílů do automobilů a kosmického průmyslu. Díky této technologii lze vytvářet i velmi přesné a odolné kostní implantáty, modely pro plánování (přípravu) složitých chirurgických zákroků a využívá se i k výrobě naslouchátek. [13]

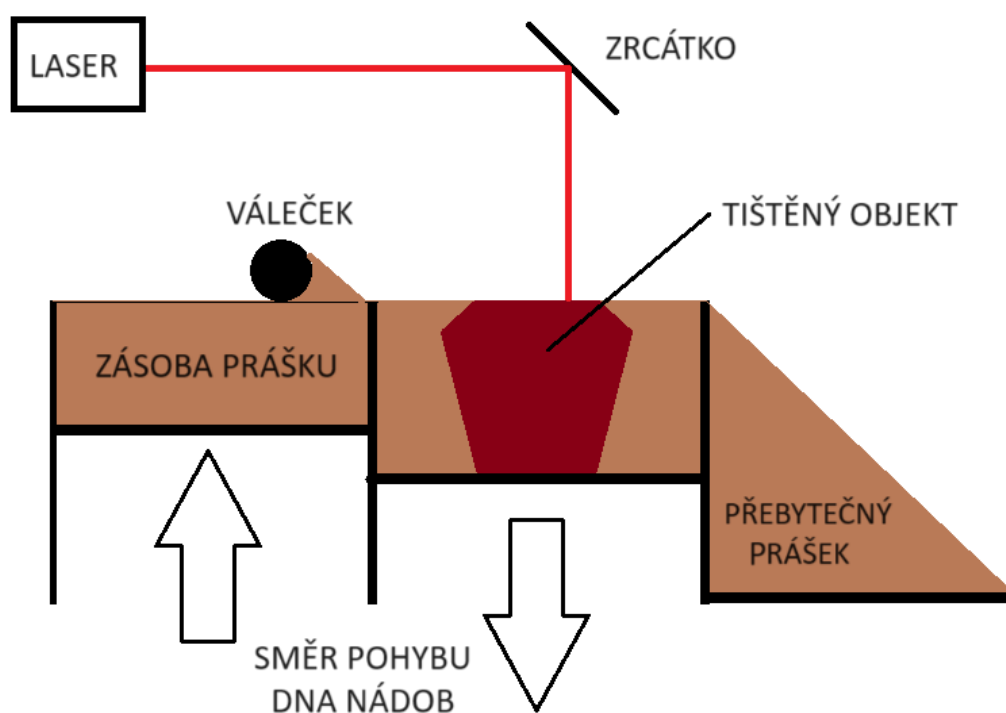


Obr. 1-3 Princip stereolitografie – Bottom Up

1.3.2 Práškové technologie

Prášková technologie aditivní výroby (anglicky Selective laser sintering, SLS) je technika výroby, která využívá výkonný laser ke spékání (sintrování) práškového materiálu do pevné struktury. Tato technologie umožňuje rychle vytvářet velmi rozmanité tvary bez nutnosti vytváření podpěr. Jejím hlavním využitím je prototypová výroba a produkce koncových dílů především v automobilovém a leteckém průmyslu. Někdy se využívá i v lékařství především k výrobě dlah nebo protéz. Hlavním materiálem je nylon, ze kterého je možné vytvářet velmi odolné a pevné součástky s dlouhou dobou životnosti. [16]

Princip je podobný jako u SLA, ale k tisku dochází z práškového média. Rovnoměrná vrstva prášku je rozprostřena nejčastěji pomocí válečku pod tiskovou hlavicí s laserem, který díky programem nastaveným pohybům spéká materiál na určitých místech. Následně dojde k rozprostření další vrstvy a proces se opakuje, dokud nedojde k vytvoření finálního objektu. Postup je schematicky zobrazen na Obr. 1-4. V rámci post-processingu je nutné očištění objektu od přebytečného prášku a někdy dochází také k dodatečnému zapečení celého objektu. [16]

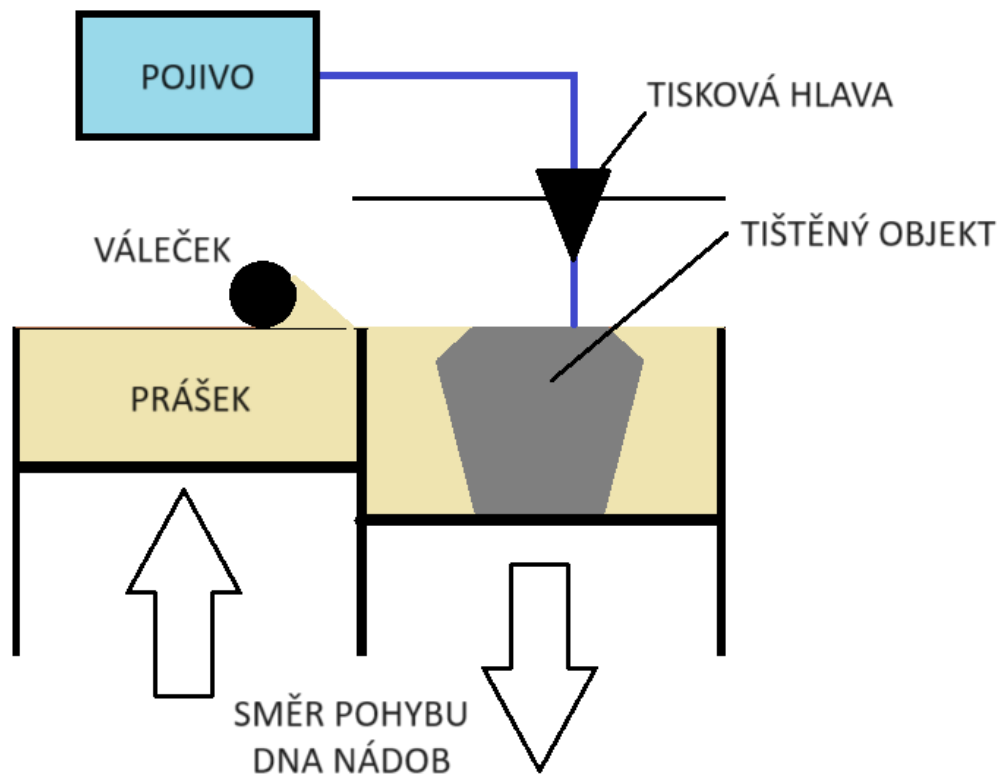


Obr. 1-4 Základní princip SLS

1.3.3 Tryskání pojiva

Technologie tryskání pojiva (Binder Jetting) funguje na principu nanášení pojiva na tenkou vrstvu prášku, který je rozprostírán rovnoměrně na tiskové ploše. Pojivo spojuje částice prášku v požadovaných místech a rychle tvrdne. Tento proces se opakuje vrstva po vrstvě až do vytvoření kompletního modelu. Po dokončení tisku je třeba vytisknutý díl dokončit v peci, kde se odstraní pojivo a částice se spečou dohromady. Princip je zachycen na Obr. 1-5. [17]

Nejvíce se tato technologie uplatňuje ve výrobě kovových dílů, protože dokáže dobře zpracovávat kovy s vysokou optickou odrazivostí, vysokou tepelnou vodivostí a nízkou tepelnou stabilitou. Oproti jiným technologiím práškové aditivní výroby nejsou u technologie Binder Jetting požadovány podpůrné struktury pro odvod zbytkového tepla nebo podpůrné struktury převisů, protože vytvářený díl je dokonale podepřen okolními volnými částicemi prášku. Ke klíčovým přednostem patří možnost rychle měnit design výrobků bez nutnosti použití nástrojů, vytváření velmi složitých tvarů a také vysoká produktivita (možno vyrábět i několik tisíc kusů výrobků během jednoho týdne). [18]



Obr. 1-5 Základní princip Binder Jetting

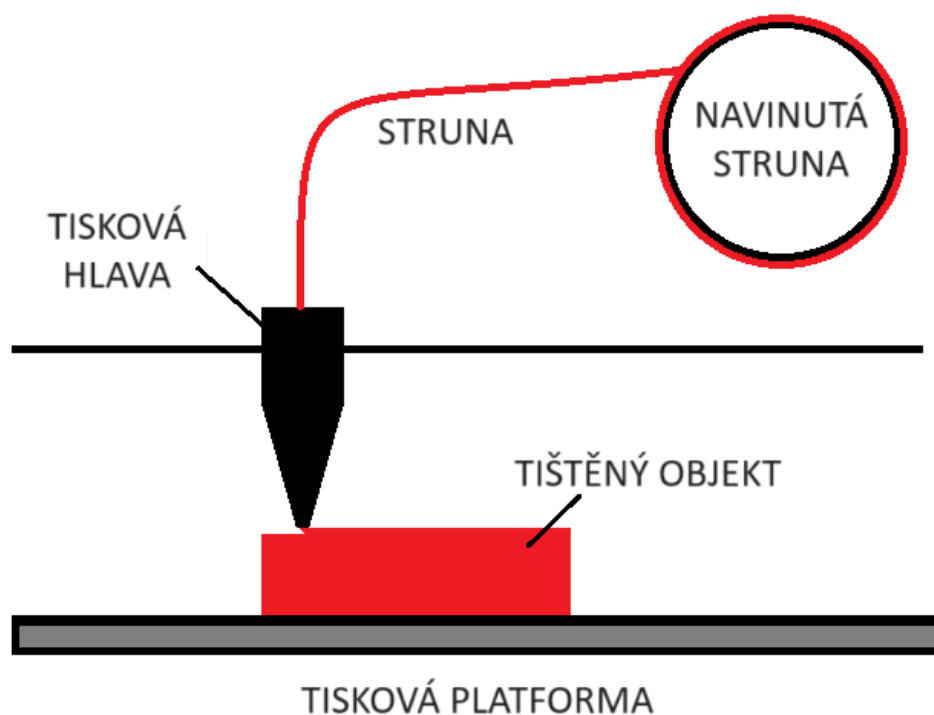
1.3.4 Extruze materiálu

Technologie 3D tisku pomocí extruze materiálu, známá také jako Fused Deposition Modeling (FDM) nebo Fused Filament Fabrication (FFF), funguje na principu vytváření objektů z taveného materiálu, který je postupně vytlačován z trysky na tiskovou podložku (platformu). [19]

Technologie využívá tiskových materiálů ve formě plastových strun, které jsou umístěny na cívce v zásobníku 3D tiskárny. Tisková hlava 3D tiskárny odmotává materiál z cívky a taví ho. Materiál po vytlačení z tiskové hlavy rychle tuhne a dochází k vytváření jednotlivých vrstev, které se skládají na sebe a postupně se vytváří konečný model. Zjednodušený pohled na technologii je znázorněn na Obr. 1-5. Vytvořené modely mohou mít různé mechanické vlastnosti, což záleží především na použitém druhu materiálu. Nejčastěji využívanými materiály jsou plasty (např. PLA, ABS, PETG, ...). [19]

Mezi hlavní výhody této technologie patří jednoduchost výroby, která je spojená s nízkými náklady. Tato technologie umožňuje vytvářet komplexní tvarové součásti a díly s přesností až do 0,1 mm. U složitějších tvarů je ale nutné vytvářet tiskové podpěry, které ale v některých případech mohou být složitě odstranitelné, proto se často využívají materiály rozpustné ve vodě (např. PVA), které lze jednoduchým opláchnutím z modelu odstranit. [20], [21]

FDM je v současné době pravděpodobně nejrozšířenější a nejznámější metoda aditivní výroby. Nachází uplatnění v různých oborech včetně průmyslové výroby, zdravotnictví, automobilového průmyslu a domácího prostředí. Stále častěji se však můžeme setkat s pořizováním 3D tiskáren pro osobní účely, kdy dochází k vytváření svépomocí od běžně užívaných předmětů až po složitější náhradní součástky. [19], [21]



Obr. 1-6 Základní princip Fused Deposition Modeling

1.4 3D tisk kompozitních materiálů

3D tisk kompozitních keramických materiálů je poměrně nový soubor technologií, které nabízí mnoho výhod oproti tradičním metodám výroby keramiky. Tradiční výroba keramiky vyžaduje dlouhou dobu zpracování, která trvá minimálně 8 až 12 týdnů, a navíc není vhodná pro vytváření složitých geometrických tvarů. Určité designové prvky nebo geometrické tvary mohou vyžadovat nákladné následné zpracování, u kterého je nutné použití drahých nástrojů z karbidu nebo diamantu pro zpracování před a po sintrováním keramiky. [22], [23]

Dnes je proto snaha v co největším množství začít využívat aditivní výrobu. Jedná se o mnohem rychlejší alternativu oproti tradičním metodám výroby keramiky, neboť snižuje dobu výroby až o 90 %, ale také umožňuje rychle a jednoduše měnit parametry předmětů během procesu výroby. Výhodami aditivní výroby jsou jednoduchá opakovatelnost provedených kroků, rychlá výroba prototypů, vysoká účinnost a ekologičnost. [22], [24]

Jedním z hlavních omezení 3D tisku keramických materiálů je obtížnost dosažení rovnoměrné disperze keramických částic v základním materiálu použitého pro tisk. Keramické částice mají tendenci se shlukovat a usazovat, což může vést k nerovnoměrnému rozložení při tisku a špatným mechanickým vlastnostem vytištěného objektu. Je proto nutné zajistit kvalitní smíchání obou složek směsi, ze které bude tisk uskutečněn. Plnivo nesmí mít příliš velké částice, jelikož by způsobovaly problémy při tisku jednotlivých vrstev. Dalším omezením 3D tisku keramických materiálů je omezený rozsah tisknutelných materiálů některých 3D tiskových metod. [25]

Tisková technologie kompozitních materiálů může být použita s velkou škálou keramických materiálů, včetně keramiky z hliníku a zirkonia, které jsou vysoce odolné vůči opotřebení a mohou odolat vysokým teplotám až 1500–1700 °C. Tyto součástky se používají v leteckém a automobilovém průmyslu, kde jsou lehké komponenty velmi ceněny. Dalším příkladem využití 3D tisku kompozitů je zubní lékařství, kde se využívá oxid zirkoničitý (ZrO_2) k vytváření zubních korunek. Dále se v biomedicínských aplikacích využívá např. hydroxylapatit (HA) nebo silikátové keramiky. Hydroxylapatit se využívá na výrobu kostních implantátů. Díky výborné tepelné odolnosti a nízké teplotní vodivosti nacházejí silikátové keramiky uplatnění v umělecké tvorbě a při vytváření objektů, které vypadají jako skleněné. [22], [24]

1.4.1 3D tisk piezoelektrických kompozitních materiálů

3D tisk keramických piezoelektrických materiálů je oblastí, která získává v poslední době velkou pozornost díky svému potenciálu revolučně změnit výrobu piezoelektrických materiálů a zařízení, kde se tyto materiály využívají. [4]

Tradiční metody výroby piezoelektrických materiálů jsou omezeny svou neschopností vytvářet složité geometrické tvary, které budou nezbytné pro další generaci piezoelektrických zařízení. Obrábění piezoelektrických materiálů pro dosažení potřebných vlastností při užití konvenčních způsobů výroby může způsobit praskání a reorientaci domén, což může vést ke zkrácení pracovní doby materiálu. K řešení tohoto problému mnoho výzkumníků používá metody 3D tisku k výrobě piezoelektrických převodníků. Tyto 3D tisknuté keramiky prokázaly schopnost přeměňovat tlakové a tahové napětí na elektrický náboj a naopak, což potvrzuje jejich potenciální použití jako senzory. [5], [26]

Aditivní výroba umožňuje vytvářet složité geometrické tvary s vysokou přesností a vysokým piezoelektrickým koeficientem. Existují různé technologie, které se používají k výrobě piezoelektrických materiálů. Nejčastěji využívanými jsou stereolitografie, práškové technologie, tryskání pojiva a extruze materiálu. [4]

Tištěné piezoelektrické materiály můžeme rozdělit do tří skupin: piezoelektrické keramiky, piezoelektrické polymery a piezoelektrické kompozity. [27]

Piezoelektrické keramiky disponují především výbornými mechanickými, piezoelektrickými a akustickými vlastnostmi a jejich výroba není příliš nákladná. Nejčastěji využívanými plnivy jsou PZT a BaTiO₃, které budou rozebrány v kapitolách 1.4.1.1 a 1.4.1.2. Pro výrobu piezoelektrických keramik aditivními technologiemi se nejčastěji využívá technika SLA. [5], [27]

Vývoj flexibilní elektroniky si žádá užití materiálů, které budou také flexibilní a bude je možné ohýbat a natahovat při zachování původních elektrických a strukturálních vlastností. Proto je stále větší zájem o flexibilní materiály s flexibilními vlastnostmi zejména v oblasti biomedicíny. Nejběžněji užívaným piezoelektrickým polymerem je PVDF (polyvinylidendifluorid), který se získává polymerizací 1,1-difluorethylenu (vinildenfluorid). PVDF existuje ve třech fázích α , β (polární) a γ nepolární. Polární fáze β je využívána zejména k vytváření tenkých vrstev při výrobě senzorů. Uplatnění nachází především v podvodních sonarech, senzorech tlaku a senzorech rázových vln. [5], [27]

Piezoelektrické kompozity jsou pak složené z více piezoelektrických materiálů. Nejvíce se užívá kombinace piezokeramiky a piezopolymeru. Tato kombinace dosahuje výborných piezoelektrických vlastností a je o ni velký zájem ve výzkumu, který zkouší různé kombinace polymerů a piezokeramik (např. BaTiO₃ s PVDF nebo PZT s PVDF). [27]

1.4.1.1 PZT keramika

Jeden z nejčastěji používaných piezoelektrických materiálů je titaničitán-zirkoničitán olovnatý (PbTiO₃-PbZrO₃, PZT, zirkonium titanát), který má výborné piezoelektrické vlastnosti a je snadno zpracovatelný. [28]

Hlavními výhodami PZT keramiky oproti BaTiO₃ jsou lepší piezoelektrické vlastnosti (přibližně dvakrát větší konstanty d a g viz Tab. 1-1 Materiálové vlastnosti piezoelektrických materiálů [4]). Další výhodou je vyšší Curieova teplota (PZT keramika 300 °C a BaTiO₃ pouze 120 °C). PZT keramika má navíc mírně nižší teplotu spékání (1250 °C) než titanát barnatý (1290 °C). [2], [26], [28]

Optimalizované piezoelektrické kompozity pro 3D tisk z PZT ukázaly slibné výsledky pro svůj potenciál jako další generace multifunkčních zařízení s nízkými náklady a vysokou účinností. [28]

Potenciální aplikace 3D tisku keramického PZT směřují do oborů dentální a lékařské péče, kde tato technologie ukazuje velký potenciál. PZT keramika je předmětem výzkumu díky své vysoké dielektrické konstantě, dobrému piezoelektrickému koeficientu d a příznivému elektromechanickému koeficientu spřažení, což ji činí vhodnou pro aplikace v ultrazvukovém zobrazování. Výzkum vztahů mezi hmotnostním podílem, mikrostrukturou a elektrickými vlastnostmi je stále nedostatečný, a je třeba provést další výzkum k dosažení kvalitních keramik pro aplikace v ultrazvukových zařízeních. [23], [29]

1.4.1.2 BaTiO₃ keramika

Dalším piezoelektrickým materiálem využívaným v aditivní výrobě keramik je titanát barnatý (BaTiO₃, baryum titanát), který má velký potenciál v možném využití v senzorech, mikro-elektromechanických systémech (MEMS) a optických komponentech. Studie 3D tisku keramických pryskyřic BaTiO₃ ukázaly slibné výsledky. Tisknuté keramiky prokázaly dobré elektrické vlastnosti a potenciál pro použití v ultrazvukových převodnících. [5], [26], [30]

Mnoho zemí iniciuje v rámci ochrany zdraví pracovníků a životního prostředí využití bezolovnatého piezoelektrického materiálu, proto dochází k širšímu využití a výzkumu možností využití BaTiO₃, i přes horší piezoelektrické vlastnosti než PZT keramika. [2], [4]

V provedených pokusech s keramickou pryskyřicí s BaTiO₃ pomocí byla využita technologie stereolitografie s použitím stolní 3D tiskárny (s vlnovou délkou 405 nm). Hlavním předmětem zkoumání byl vliv mikro a nanočástic prášku BaTiO₃ na viskozitu a vlastnosti tuhnutí keramických pryskyřic. Studie zjistila, že nanočástice ve srovnání s mikročásticemi prášku způsobily větší zvýšení viskozity, zvýšené rozptylování a sníženou hloubku vytvrzení. Tiskové vlastnosti keramických resinů z obou prášků byly vhodné pro tisk s tloušťkou vrstvy 50 μm. [30]

Kromě toho byly také studovány mikrostruktury a elektrické vlastnosti keramiky BaTiO₃. Studie zjistila, že keramika prokázala dobré elektrické vlastnosti s piezoelektrickou konstantou d_{33} ve výši 166 pC/N při 80% hmotnostním podílu BaTiO₃. Pro vyhodnocení vlastností vytištěných keramik BaTiO₃ bylo využito ultrazvukové pole o frekvenci 1,4 MHz, přičemž výsledky ukázaly, že keramika BaTiO₃ má dobrý potenciál k použití v ultrazvukových převodnících pro různé aplikace. [26]

1.4.1.3 Proces pólování

V praxi se využívá několik různých procesů pólování materiálu. Některé výzkumy využívají pólování materiálu ještě před samotným tiskem. Další možností je pólování „během tisku“, které se využívá především při využití technologie extruze materiálu. Nejčastěji využívanou variantou je pólování až po vytištění vzorku pomocí koróny nebo přímého kontaktního pólování. [5]

Při polarizaci vytištěného vzorku pomocí koróny je vzorek (většinou ve tvaru tenkého disku) položen na uzemněnou podložku, nad kterou se nachází jehla. Jehla je připojena ke zdroji vysokého stejnosměrného napětí a vychází z ní výboj koróny, který dopadá na povrch polarizovaného vzorku. Celé uspořádání je umístěno v ochranném pouzdře, aby nedošlo k interakci ionizovaných molekul vzduchu s okolními objekty. Vzdálenost hrotu jehly od vzorku může hrát významnou roli ve výsledku procesu pólování. Ke zlepšení efektu polarizace se v některých případech využívá i několik jehel vedle sebe. V prováděných experimentech se většinou operuje se vzdáleností jehly od vzorku přibližně 10 mm. Velikost pole užitého k polarizaci se pohybuje v rozmezí 2 kV/mm až 20 kV/mm, což je odvislé od daného materiálu a uspořádání. Doba pólování se pohybuje v řádu desítek minut až jednotek hodin. Vliv na polarizaci má také zvýšená teplota, která výrazně zlepšuje dosažené výsledky. Pólování pomocí výboje koróny a jeho optimalizace by si zcela určitě zasloužily další výzkum. [5], [31], [32]

Další alternativou je kontaktní pólování, kdy je vzorek přímo vodivě kontaktován s elektrodami připojenými ke zdroji vysokého stejnosměrného napětí. Největšími riziky

této metody jsou elektrický průraz materiálu ve slabých místech a zkrat mezi elektrodami, proto bývá vzorek s elektrodami umístěn do silikonového oleje, který slouží jako elektrický izolant. V některých případech bývá ze stejného důvodu kontaktní pólování prováděno ve vakuové komoře. Velikost elektrického pole v provedených experimentech v silikonovém oleji o teplotě 70 °C se pohybuje na hodnotě 30-40 kV/cm a doba trvání okolo 15 minut. [5], [26], [27]

1.4.2 Vize

Ačkoli tisk piezoelektrických materiálů pomocí technologií 3D tisku nabízí perspektivu ve zlepšování jejich vlastností a rozšíření možností aplikací, stále existují některé výzvy a omezení, které je třeba v budoucnu řešit. Jedním z hlavních problémů je pórovitost tisknutých piezoelektrických keramik, což ztěžuje vytvoření husté struktury. Navíc během výroby je šance poškození materiálů vyšší než u metody lisování. Dalším omezením je skutečnost, že materiály používané pro 3D tisk nemusí mít stejné vlastnosti jako konvenčně zpracované piezoelektrické keramiky, což může ovlivnit jejich výsledné chování. Naopak výhodou je téměř neomezený tvar piezoelektrických prvků, které lze tisknout, což umožňuje jejich použití v určitých aplikacích, kde není možné využít konvenčně vyráběné piezoelektrické prvky. [4]

Jedním z cílů výzkumu je vytvoření bezolovnatého piezoelektrického materiálu, aby mohlo dojít k omezení používání PZT keramiky. Dochází proto k mnoha pokusům k využití BaTiO₃, který má ale horší piezoelektrické vlastnosti, a proto se z něho vytváří kompozit společně s PVDF, což se ukazuje zatím jako jedna z nejlepších alternativ. Další oblastí výzkumu je vytváření flexibilních piezoelektrických materiálů, především pro biomedicínské aplikace, kdy je studován především PVDF, ale i např. PLA nebo PVF. [4], [5], [27]

Přestože je třeba provést ještě mnoho experimentů a optimalizovat všechny dílčí procesy, výzkum v této oblasti se ubírá velmi pozitivním směrem, což by mělo vést k dalšímu pokroku v oblasti piezoelektrických technologií a možnosti širšího užití těchto materiálů.

KAPITOLA 2: PRAKTICKÁ ČÁST

2.1 Materiály

Cílem práce je vytvořit piezoelektrický kompozitní materiál pro 3D tisk technologií SLA, což znamená, že je nutné využít dostupný fotoresin a přimíchat do něho prášek z piezoelektrické keramiky jako plnivo. Je nezbytné dodržet správný poměr plniva a resinu, neboť při malém množství plniva by kompozitní látka nevykazovala piezoelektrický charakter, a naopak při příliš vysokém obsahu plniva by nebylo možné spolehlivé provedení 3D tisku, protože by při ozáření UV zářením nedošlo k dostatečnému vytvrzení pojiva a požadovaný objekt by vůbec neměl možnost být vytvořen. Další limitací je optimální nastavení výšky jedné vrstvy tak, aby došlo ke správnému vytvrzení materiálu v jednotlivých vrstvách.

2.1.1 Pryskyřice

Jako základní pryskyřice pro výrobu jsem si zvolil dva transparentní fotoresiny od firmy Prusa Research, a to konkrétně Prusament Resin Flex Transparent a Prusament Resin Tough Transparent. Průhledné pryskyřice jsem si zvolil, protože se dá očekávat, že s rostoucím obsahem plniva bude klesat možnost dobrého prosvícení dané vrstvy pomocí UV záření a využití barevného resinu by díky částicím barviva tuto skutečnost ještě zhoršovalo. Flexibilní resin byl vybrán záměrně za účelem možného případného využití výsledného materiálu ve flexibilní elektronice.

2.1.1.1 Prusament Resin Flex

Prusament Resin Flex je resin podobný gumě s tvrdostí kolem 80 Shore A, který je určen k tisku objektů s měkkým a zároveň odolným povrchem. Pružnost vytištěných objektů lze přirovnat k automobilové pneumatice nebo gumové podrážce obuvi.

Parametry tohoto fotoresinu jsou uvedeny v následujících tabulkách: [33]

Tab. 2-1 Doporučené nastavení 3D tisku Prusament Resin Flex na tiskárně SL1

Tloušťka vrstvy [mm]	Tiskový čas [s]
0,025	10
0,05	15
0,1	20
První vrstva	30

Tab. 2-2 Doporučené parametry vytvrzení po tisku Prusament Resin Flex

Proces	Doba trvání [min]
Mytí v isopropylalkoholu	3
Sušení při 45 °C	10
Vytvrzení (minimálně)	5

Tab. 2-3 Mechanické vlastnosti Prusament Resin Flex

Vlastnosti	Nevytvrzený	Vytvrzený
Pevnost v tahu [MPa]	2,1 ± 0,17	8,87 ± 0,58
Prodloužení [%]	26,25 ± 2	60,25 ± 2,46
Modul pružnosti v tahu [MPa]	9,30 ± 0,06	17,87 ± 1,23
Tvrdość (Shore A)	75	82

2.1.1.2 Prusament Resin Tough

Prusament Resin Tough je materiál vhodný především pro jemné a propracované modely figurek, plastické modely, prototypy a doplňky k větším projektům. Materiál lze navíc snadno brousit za sucha i za mokra. Díky krátké době osvitů jedné vrstvy je navíc výsledná doba tisku je výrazně kratší než u FFF/FDM tiskáren.

Parametry tohoto fotoresinu jsou uvedeny v následujících tabulkách: [34]

Tab. 2-4 Doporučené nastavení 3D tisku Prusament Resin Tough na tiskárně SL1S

Tloušťka vrstvy [mm]	Tiskový čas [s]
0,025	5–6
0,05	6–7
0,1	14
První vrstva	35–45

Tab. 2-5 Doporučené parametry vytvrzení po tisku Prusament Resin Tough

Proces	Doba trvání [min]
Mytí v isopropylalkoholu	5
Sušení při 45 °C	3
Vytvrzení (minimálně)	3

Tab. 2-6 Mechanické vlastnosti Prusament Resin Tough

Vlastnosti	Nevytvrzený	Vytvrzený
Pevnost v tahu [MPa]	24,3 ± 0,9	41,6 ± 3,7
Prodloužení [%]	8,0 ± 1,3	5,8 ± 1,2
Modul pružnosti v tahu [GPa]	0,6 ± 0,04	1,6 ± 0,1
Tvrdość (Shore D)	70,7 ± 0,8	75,7 ± 1,2

2.1.2 Plniva

2.1.2.1 Prášek od T&Partners Praha

Jako plnivo do pryskyřice jsem použil dodaný keramický prášek od firmy T&Partners Praha T&P-5 (Navy Type VI), jehož datasheet je přiložen v příloze B. Tento materiál se nyní nachází ve fázi vývoje a očekává se, že bude mít využití v především senzorech pro měření průtoku, tlaku, hladiny, v diagnostice pomocí ultrazvuku a mikrofonech.

Materiál disponuje vysokou hodnotou relativní permitivity (relativní dielektrické konstanty), která se pohybuje v rozmezí 1710–2090. Jeho piezoelektrická konstanta typu d má hodnotu $d_{33} = 450$ pC/N. Hodnoty dalších důležitých piezoelektrických konstant typu g jsou $g_{33} = 25$ mVm/N, $-g_{31} = 12,4$ mVm/N a $g_{15} = 36$ mVm/N.

Z uvedených údajů lze usoudit, že daný materiál vykazuje velmi dobré piezoelektrické vlastnosti a je pravděpodobné, že je vhodný pro využití jako plnivo do piezoelektrického kompozitu, protože při dostatečném obsahu a v kombinaci s vhodnou pryskyřicí, by bylo možné zachovat u výsledné látky piezoelektrické vlastnosti.

2.2 Metody

2.2.1 Příprava kompozitní látky

Nejprve je nutné zvolit množství plniva, které bude přimícháno do pryskyřice. Následně pomocí výpočtu trojčlenkou se vypočítá množství plniva a resinu, které je nutné smíchat. Ideální celková hmotnost sloučeniny je okolo 100 g, jelikož 80 g přibližně odpovídá nejmenšímu nutnému množství fotoresinu pro zvolenou tiskárnu. Z důvodu možnosti opakovaného tisku (např. nepřilepení první vrstvy, špatného vyčištění tiskové platformy atd.) je důležité mít připraveno více materiálu, abych při opakování tisku mohl využít stejný materiál. Po navážení potřebného množství obou látek jsou v uzavřené nádobě vloženy do ultrazvukové vany, kde je nutné nechat obě složky po dobu 15 minut promíchat. Ihned po dokončení míchání se musí materiál nalít do připravené tiskové vany a zahájit tisk. Pokud by se nechal namíchaný materiál chvíli stát v klidu, hrozil by vznik sedimentů, a tudíž jeho nerovnoměrné rozložení plniva, což by zapříčinilo rozdíly mezi jednotlivými objekty v rámci jedné tiskové série.

Kompozitní materiály jsem připravoval mícháním v ultrazvukové vaně DIGITAL ULTRASONIC CLEANER PS-20A, která využívá frekvenci ultrazvuku 40 kHz. Dobu promíchávání a teplotu lze nastavit na digitálním displeji umístěném na zařízení.

Údaje o množství plniva jsou udávány v tzv. hmotnostních procentech, kdy údaj „20 % plniva“ znamená, že celková hmotnost použité sloučeniny je z 20 % tvořena plnivem a z 80% základní látkou (resinem). Analogicky pro jiné hodnoty.

Pro testování vlastností keramiky jsem zvolil obsahy plniva 0 % (pouze fotoresin), 10 %, 20 % a 30 %. Vyššího obsahu plniva se bohužel kvůli vlastnostem zvolené technologie tisku nepodařilo docílit, protože pravděpodobně nedocházelo k dostatečnému prosvícení jednotlivých vrstev a materiál nebyl dostatečně vytvrzen. Dalším důvodem může být nerovnoměrné rozložení částic plniva v kompozitu, protože mohlo dojít k sedimentaci plniva na dně tiskové vany, a proto nedošlo k dostatečnému vytvrzení vrstvy.

Z tohoto důvodu nebyla přichycena první vrstva a nemohlo dojít k vytvoření objektu. Pokoušel jsem se daný problém řešit změnou tloušťky vytvrzované vrstvy, ale ani při snížení ani při zvýšení tloušťky vrstvy nedošlo ke změně. Jedinou další možností bylo zvýšení doby vytvrzování první vrstvy, kterou jsem nastavil na maximální čas pro zvolenou tiskárnu (59 s).

2.2.2 3D tisk

Při vytváření vzorků jsem dodržoval obecný postup pro proces aditivní výroby objektů pomocí metody SLA:

1. Návrh digitálního modelu v grafickém programu TinkerCAD.
2. Příprava souboru s instrukcemi pro tiskárnu z připraveného digitálního modelu v programu PrusaSlicer, který „rozřeže“ celý model na jednotlivé vrstvy.
3. Příprava 3D tiskárny (vyčištění, kalibrace, nastavení parametrů tisku, nalití fotoresinu).
4. Samotný 3D tisk daného objektu.
5. Vyjmutí objektu a omytí předmětu od přebytečného resinu v izopropylalkoholu.
6. Osušení předmětu a vytvrzení pomocí UV záření (post-processing).

Protože jsem vytvářel pouze jednoduché tvary, využil jsem k návrhu objektů volně dostupný program – Tinkercad, v němž je možné rychle a jednoduše vytvářet základní 3D objekty a následně exportovat do formátu .STL potřebného pro slicer.

K přípravě modelu pro tiskárnu jsem využil program PrusaSlicer 2.6.1., díky němuž jsem mohl rozmístit vzorky na tiskovou platformu s co nejefektivnějším využitím prostoru. Při tisku nebylo nutné použít podpěry ani tisk podložky.

Pro tisk vzorků jsem zvolil tiskárnu Original Prusa SL1, která používá monochromatický osvitový displej s vysokým rozlišením a UV LED pole, díky kterým vytvrzuje tenké vrstvy resinu, díky kterým lze dosáhnout vysoké úrovně detailů při tisku.

Tloušťka tisknuté vrstvy, doba vytvrzení první vrstvy a doba vytvrzení dalších vrstev jsou uvedeny v Tab. 2-7 (stejně pro resiny Tough i Flexible).

Tab. 2-7 Parametry 3D tisku

Množství plniva	Tloušťka vrstvy [mm]	Doba vytvrzení první vrstvy [s]	Doba vytvrzení dalších vrstev [s]
0%	0,05	15	5
10%		20	8
20%		59	20
30%		59	20

K vytvrzování vytvořených vzorků jsem využil Mycí a vytvrzovací stanici (CW1S), která disponuje možností nastavení různých časů mytí, vysoušení a vytvrzování vytvořených objektů. Doba mytí vytištěných vzorků byla nastavena na 5 minut, sušení 10 minut a vytvrzování pomocí UV záření také 10 minut.

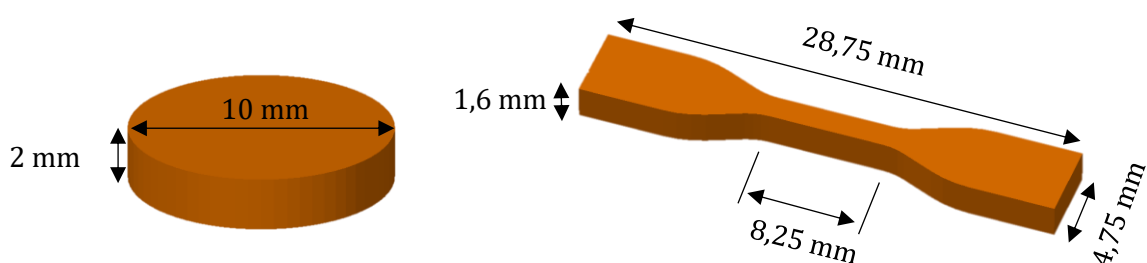
2.2.2.1 Tištěné vzorky

Pro zkoušky elektrických vlastností jsem tisknul válcové disky s průměrem 10 mm a tloušťkou 2 mm. Rozměr tělesa byl navržen s ohledem na použitou měřicí aparaturu a uspořádání systému pro proces polarizace pod VN.

Pro mechanické zkoušky jsem využil normované tělísko ASTM D-638-IV, které jsem kvůli úspoře materiálu zmenšil v šířce a délce na 25 % své normované velikosti a v tloušťce na 50 %. Tuto úpravu je možné učinit pouze, pokud budeme mezi sebou porovnávat odpovídající si vzorky.

Tělíska pro mechanickou zkoušku v tahu se nepovedlo vytisknout s obsahem plniva 30 %, jelikož nedocházelo k dobrému přichycení první vrstvy k podložce po celé délce tělíska.

Návrh tištěných tělísek s okótovanými rozměry se nachází na Obr. 2-1 a vytištěné vzorky na Obr. 2-2.



Obr. 2-1 Tištěné vzorky: disk (vlevo) a normované tělísko ASTM D-638-IV s upravenými rozměry (vpravo)



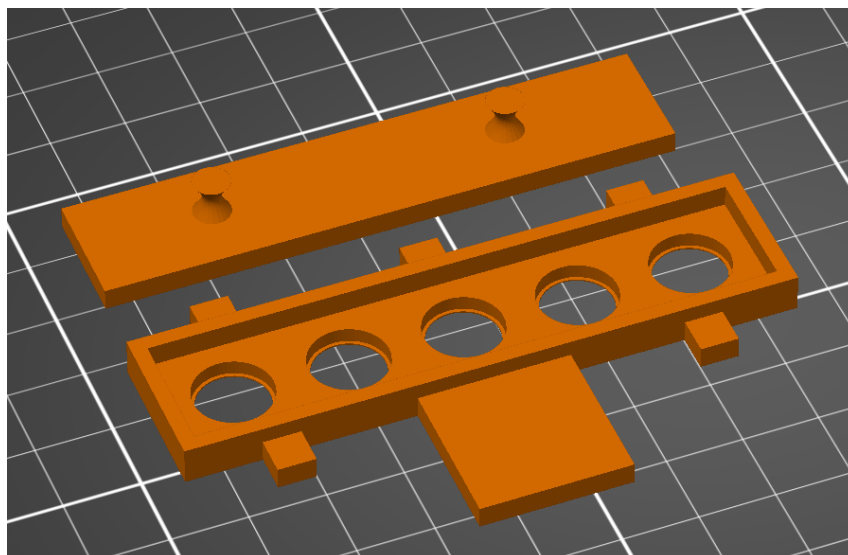
Obr. 2-2 Fotografie vytištěných vzorků s plnivem 30 % (dole) a bez plniva (nahore)

2.2.3 Napařování elektrodového systému

Z důvodu potřeby vodivých ploch na obou stranách vytvořených diskových vzorků, jsem na nich musel vytvořit z obou stran elektrody. Zvolil jsem metodu vakuového napařování elektrod z hliníkového drátu, který byl umístěn do odpařovací lodičky (spirály) a díky průchodu proudem spirálou dojde k jejímu rozžhavení, což má za následek odpaření vloženého drátu. Páry hliníku kondenzují na masce se vzorky.

Proces byl proveden ve školní napařovačce při tlaku v rozmezí 2–3 Pa, kde proces vakuování trval přibližně 45 minut. Hliníkový drátek odpařovaný z lodičky měl délku 40 mm a průměr 1 mm.

Pro napařování vzorků jsem vytvořil masku (Obr. 2-3) s využitím 3D tisku (FFF). Pomocí šablony bylo možné napařovat pět vzorků najednou, což značně zkrátilo dobu napařování elektrod na jednotlivé vzorky. Po napaření elektrody na jednu stranu je nutné vzorky ze šablony vyjmout a ručně otočit. Důležité je nedotýkat se napařené elektrody prsty, neboť by mohlo dojít k poškození tenké vrstvy hliníku. Vzorky s napařenými elektrodami lze vidět na Obr. 2-4.



Obr. 2-3 Maska na napařování vzorků

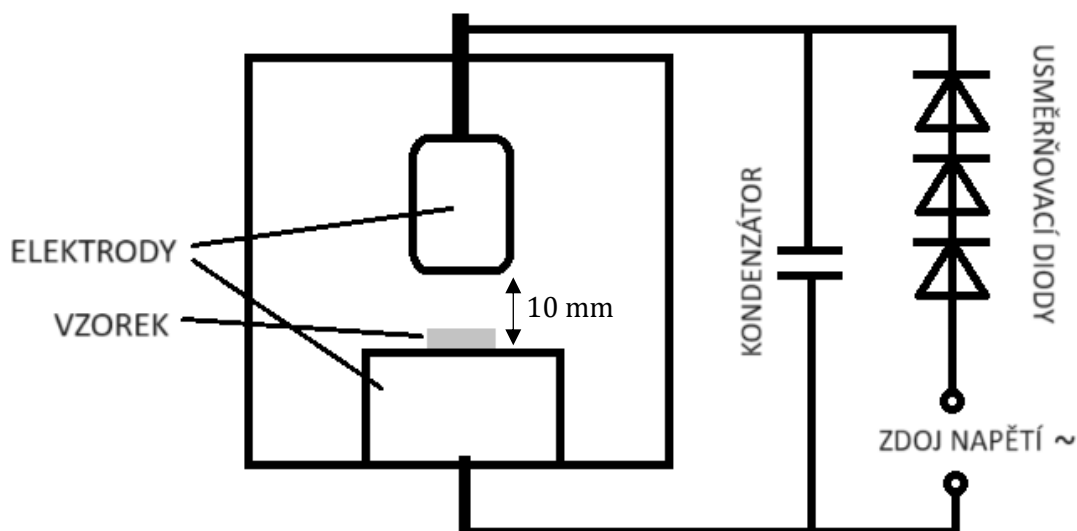


Obr. 2-4 Vzorky s napařenými elektrodami (nahore) a bez elektrod (dole)

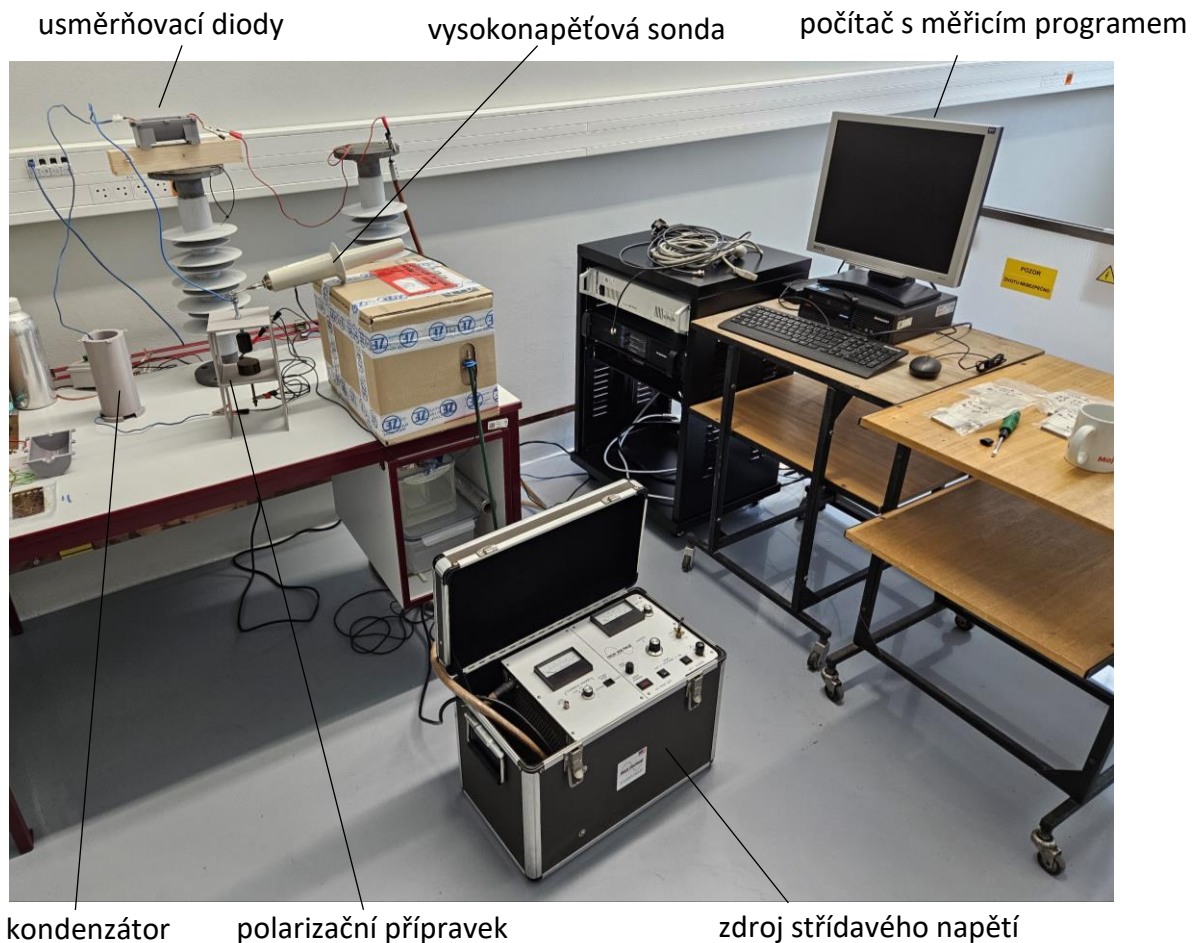
2.2.4 Pólování vzorků

K polarizaci vzorků jsem využil metodu pólování pomocí koróny. Aparatura se skládala ze zdroje střídavého napětí, usměrňovacích diod (3 x 10 kV), kondenzátoru a dvou elektrod zajištěných na místě díky platovému krytu (Obr. 2-5 a Obr. 2-6). Pro pólování piezoelektrických vzorků jsem se pokusil vytvořit stejnosměrné elektrické pole o intenzitě přibližně 2 kV/mm. Velikost elektrického pole je omezeno aktuálními možnostmi Laboratoře pro vysokonapětovou diagnostiku, proto nelze využít vyšší hodnoty. Nicméně i tato hodnota by měla stačit pro úspěšnou polarizaci materiálu. [32]

Využil jsem zdroj střídavého napětí, které bylo díky usměrňovacím diodám usměrněno na stejnosměrné o velikosti 20 kV. Kontrolní měření stejnosměrného napětí bylo provedeno pomocí vysokonapětové sondy spojené s počítačem. Vzdálenost dvou elektrod byla 10 mm. Vzorky jsem nechal polarizovat po dobu 90 minut.



Obr. 2-5 Přípravek na polarizaci vzorků



Obr. 2-6 Celková sestava na polarizaci vzorků

2.2.5 Měření relativní permitivity

Permitivita materiálu vyjadřuje míru odporu materiálu při vytváření elektrického pole v určitém médiu. Relativní permitivitu jsem určoval výpočtem ze změřené kapacity daného vzorku s napařenými elektrodami, který jsem vložil do speciálního měřícího přípravku s jednou pohyblivou a jednou pevnou elektrodou. Díky pružině je pohyblivá elektroda vzdálena od pevné a teprve díky stlačení směrem dolů dojde ke kontaktu mezi elektrodou a vzorkem. Nákres aparatury se nachází na Obr. 2-7.

Kapacitu získám měřením pomocí RLC metru, který je spojen s měřicím přípravkem. Relativní permitivitu získám výpočtem z rovnice:

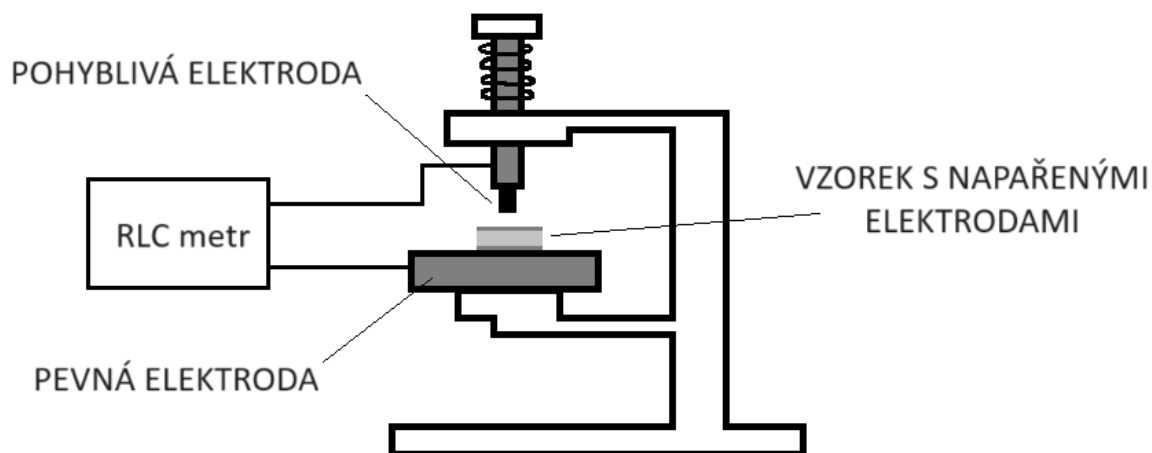
$$C_x = \varepsilon_r \cdot C_0 \rightarrow \varepsilon_r = \frac{C_x}{C_0}, \quad (2-1)$$

kde C_x je změřená kapacita vzorku, ε_r relativní permitivita a C_0 teoreticky vypočítaná kapacita elektrod ze vztahu:

$$C_0 = \frac{\varepsilon_0 \cdot S}{l}, \quad (2-2)$$

kde S je plocha elektrod, l tloušťka vzorku a ε_0 permitivita vakua ($\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m).

Vlivem různé velikosti měřicích elektrod v okolí vzorku může docházet k vytvoření vzduchového kondenzátoru, který má za následek vznik parazitních kapacit. Přesná analýza parazitních kapacit by byla velmi složitá, proto s nimi není dále počítáno.



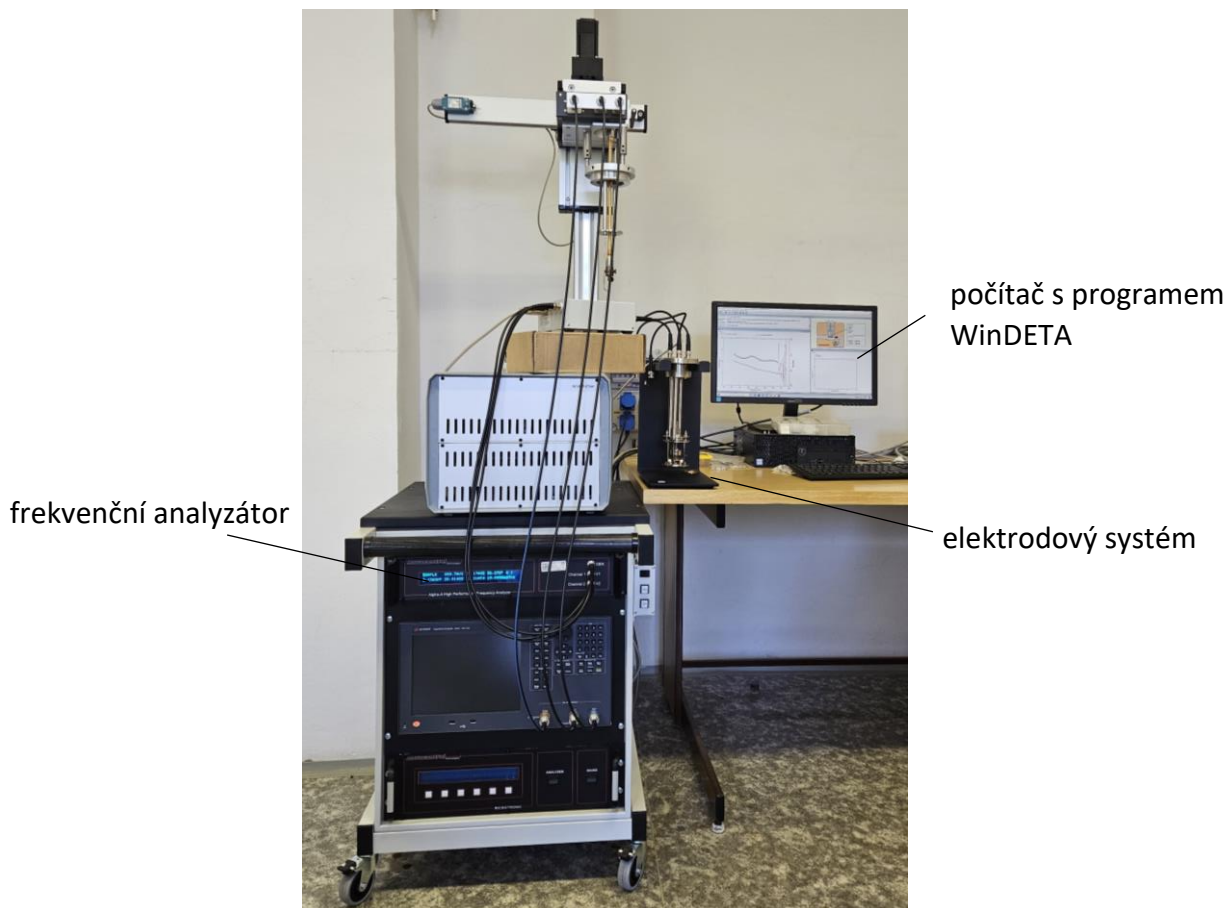
Obr. 2-7 Náskres přípravku na měření relativní permitivity

2.2.6 Měření frekvenční závislosti relativní permitivity

Důležitým parametrem pro posouzení vlastností dané látky je závislost relativní permitivity na frekvenci, proto bylo provedeno měření frekvenční závislosti relativní permitivity v rozmezí 20 Hz – 18 MHz. Dle výsledné závislosti lze určit, zda látka vykazuje polární nebo nepolární charakter.

Měření relativní permitivity bylo provedeno na zařízení Alpha-A High Performance Frequency Analyzer od společnosti Novocontrol Technologies, které umožňuje přesnou elektrickou/dielektrickou charakterizaci materiálů v širokém frekvenčním (od 3 μ Hz do 40 MHz) a impedančním (od 10 m Ω do 10 T Ω) rozsahu, a to při vysoké citlivosti měření ztrátového faktoru. Vzorky jsou při měření vkládány do elektrodového systému ZGS Active Sample Cell Test Interface, které je spojeno s frekvenčním analyzátozem. Data jsou přenášena do počítače, kde jsou zpracována v programu WinDETA. Upořádání aparatury je vidět na Obr. 2-8.

Díky tomuto systému bylo také možné vynést závislost kapacity a impedance obou materiálů na frekvenci.



Obr. 2-8 Celková sestava na polarizaci vzorků

2.2.7 Mechanická zkouška tahem

Zkoušky pevnosti v tahu byly prováděny na vertikální trhačce Testometric X250-3, která je přímo spojená s počítačem, kde dochází k záznamu hodnot díky nainstalovanému programu. Vertikální trhačka disponuje několika tenzometry. Pro provedené měření jsem využil silový článek typ LC50, který dokáže měřit v rozmezí 2–500 N. V počítači lze nastavit parametry průběhu zkoušky (rychlost posunu, nulová pozice, ...) a rozměry testovaného vzorku, aby následně došlo k výpočtu sledovaných parametrů materiálu. Do čelistí trhačky se umístí vzorek a spustí se proces měření, při kterém dojde k přetržení vzorku. V počítači se automaticky zaznamenávají a ukládají data.

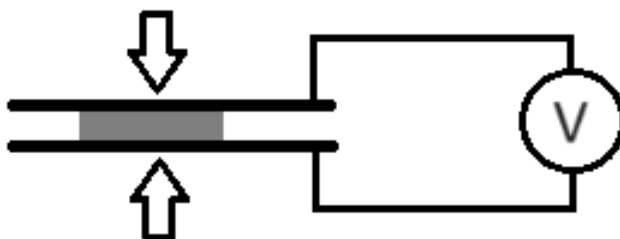
Sledované parametry u testovaných vzorků:

- Síla při přetržení
- Pevnost
- Tažnost
- Modul pevnosti v tahu (Youngův modul)

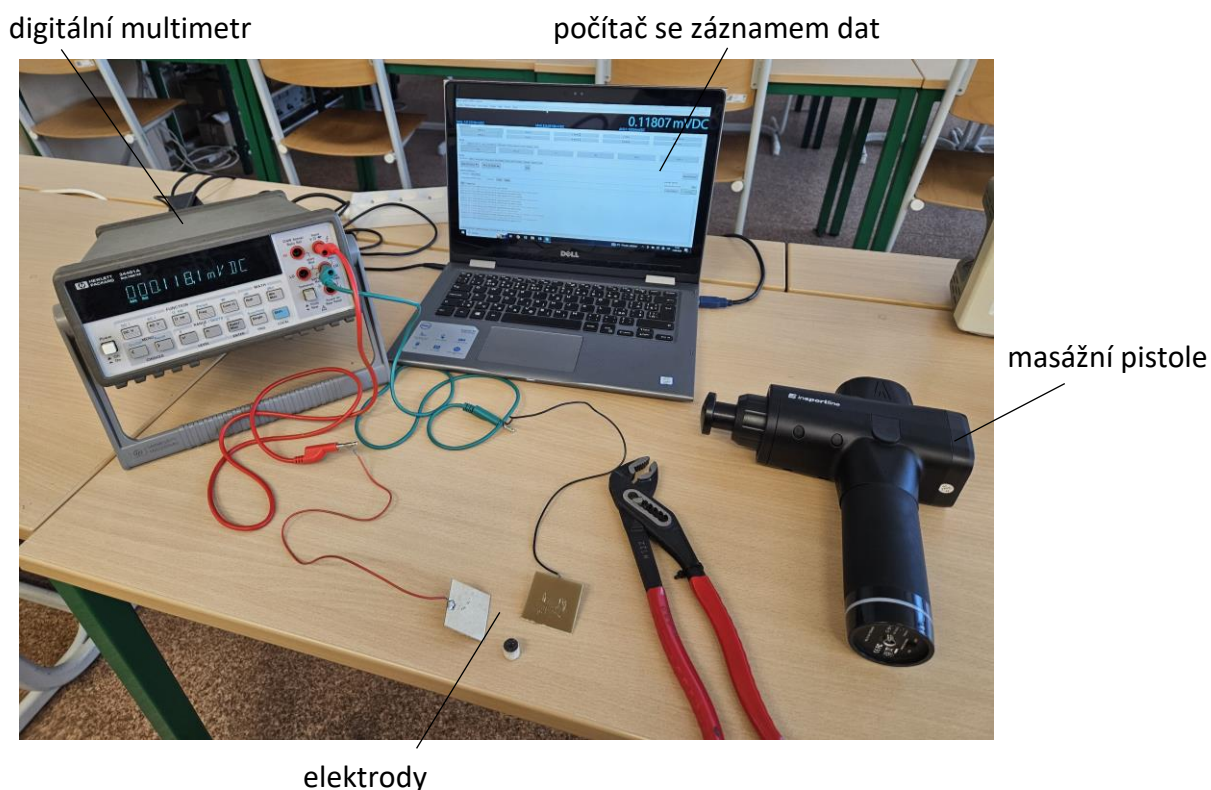
2.2.8 Piezoelektrický efekt testovaných materiálů

Pro zjišťování, zda daný materiál vykazuje piezoelektrické vlastnosti (při působení silou generuje napětí), jsem vzorek umístil mezi dvě deskové elektrody, které jsem vodivě spojil s digitálním multimetrem HP 34401A s možností záznamu dat v počítači. Následně jsem na elektrody z vnějšku působil silou a na časovém průběhu napětí jsem pozoroval velikost generovaného napětí. Princip provedené zkoušky je zobrazen na Obr. 2-9.

Z důvodu nutné rychlé změny definované působící síly jsem použil masážní pistoli Rondys od firmy inSPORTline, která dokáže při úderu působit tlakovou silou 150 N. Údery masážní pistole jsem působil na elektrody, mezi kterými byl umístěn vzorek a pozoroval jsem elektrickou odezvu. Měřicí aparatura je vidět na Obr. 2-10.



Obr. 2-9 Náskres upořádání pro testování piezoelektrických vlastností



Obr. 2-10 Fotografie pracoviště pro měření piezoelektrického efektu

2.2.9 Zkouška teplotní roztažnosti

Jednou z důležitých vlastností kompozitního materiálu je teplotní součinitel rozměrové roztažnosti α_L (CTE), který odpovídá relativní změně rozměru materiálu při změně teploty o 1 K (resp. 1 °C). Měření bylo provedeno na zařízení TMA Q400 od společnosti TA Instruments, které umí přímo díky rozšířenému měření určit tento koeficient. Nastavené teplotní rozmezí pro měření bylo 20-100 °C. Teplota se během testu zvyšovala s krokem 5 °C/min.

CTE se vypočítá z následující rovnice: [35]

$$\alpha_L = \frac{1}{L} \frac{dL}{dT}, \quad (2-3)$$

kde T je teplota vzorku a L je sledovaný rozměr vzorku.

2.2.10 Mikroskopie

Rozložení částic plniva v kompozitu může výraznou měrou ovlivnit vlastnosti látky, proto je nutné zkontrolovat, zda jednotlivé částice piezoelektrického prášku jsou rovnoměrně rozloženy a neshlukují se. Pokud by došlo k nerovnoměrnému rozložení nebo k výraznému shlukování částic, každý vytištěný vzorek by měl jiné vlastnosti v závislosti na množství částic plniva v dané oblasti.

Kontrolu rovnoměrného rozložení jsem provedl na laserovém skenovacím mikroskopu Keyence VK-X1000, kde jsem prosvícením vzorků získal přibližnou představu o rozložení částic piezoelektrického prášku. Mikroskop umožňuje několik zvětšení, pro účely analýzy vytištěných tenkých vzorků (1-2 vrstvy o tloušťce 0,05 mm) jsem využil zvětšení 10x, 50x a 150x.

Následně jsem provedl analýzu velikosti částic piezoelektrického prášku pomocí elektronového mikroskopu Phenom ProX desktop SEM (Thermo Fisher Scientific), se kterým byl možné pozorovat částice se zvětšením 15 000x. Při používání elektronového mikroskopu jsem provedl pozorování i vytištěného vzorku kompozitního materiálu, na kterém jsem také provedl kontrolu rovnoměrného rozložení částic plniva v pryskyřici.

KAPITOLA 3: VÝSLEDKY A DISKUZE

3.1 Elektrické zkoušky

3.1.1 Relativní permitivita

Relativní permitivitu jsem měřil nejprve na přípravku pro měření permitivity pro frekvenci 1 kHz vždy u 5 vzorků a výslednou hodnotu získal průměrem z těchto měření. Výsledky tohoto měření jsou uvedeny v Tab. 3-1.

Tab. 3-1 Porovnání relativní permitivity jednotlivých materiálů

Parametr	Tough				Flex			
	0 %	10 %	20 %	30 %	0 %	10 %	20 %	30 %
Relativní permitivita	9,6	9,8	10,4	11,6	9,2	10,3	11,1	11,4

Dle očekávání relativní permitivita přidáním keramického prášku do resinu mírně vzrostla, jelikož permitivita keramiky je výrazně vyšší než permitivita samotné pryskyřice. Přidáním prášku z piezoelektrické keramiky musí dojít ke zvýšení permitivity. U pevného resinu pozorujeme větší nárůst relativní permitivity než u flexibilního materiálu.

Hodnoty naměřené touto metodou musím prohlásit za poměrně nepřesné, neboť měření ovlivňuje celá řada nepřesností. Mezi různě velkými elektrodami vznikají parazitní kapacity, které do značné míry ovlivňují výsledky měření. Další nepřesnost vzniká při přitisknutí kontaktující elektrody na napařenou tenkou vrstvu na vzorku, protože je při každém měření přitisknuta jinou silou, což má za následek různé kontaktování vzorku při jednotlivých měřeních.

Zanedbat nelze ani rušení sítě, a ne zcela dokonalé připojení svorek k měřicímu přípravku. Jako relevantní hodnoty relativní permitivity považuji proto hodnoty získané měřením frekvenční závislosti pomocí impedančního analyzátoru Aplha-A, který má definovanou sílu přitlaku elektrod, proto by měření mělo být výrazně přesnější. Měření byla z časových důvodů provedena pouze pro vzorky z čistých resinů a vzorky s obsahem 30 % plniva, což je nicméně dostačující k porovnání relativní permitivity resinu a vytvořeného kompozitního materiálu s maximálním obsahem plniva. Výsledky měření jsou uvedeny v Tab. 3-2.

Tab. 3-2 Relativní permitivita vzorků naměřená na přístroji Alpha-A

Parametr	Tough		Flex	
	0 %	30 %	0 %	30 %
Relativní permitivita	3,9	6,7	5,2	6,5

Hodnoty vyšly odlišné oproti měření na přípravku, a protože se jedná o jednu z nejpřesnějších metod měření permitivity a dielektrických parametrů materiálů, budu nadále pracovat jen s hodnotami z tohoto přístroje.

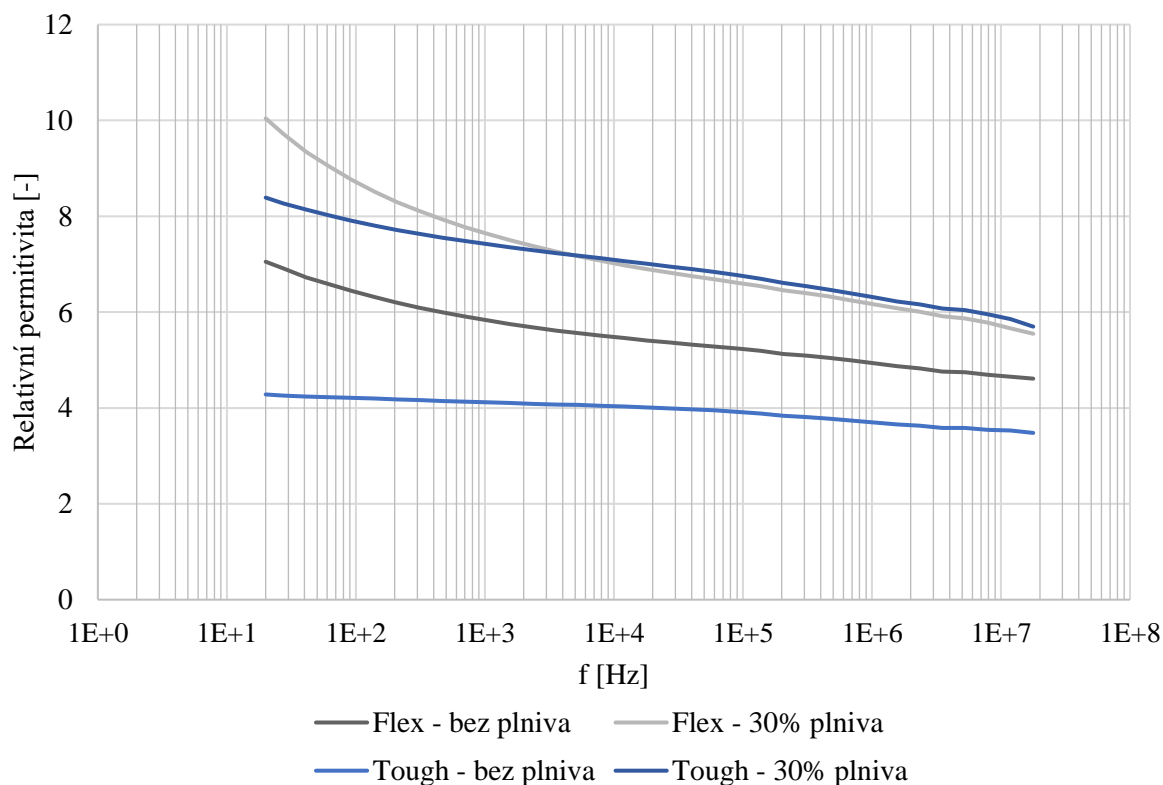
Z odečtených dat lze vidět, že resin Flex má vyšší hodnotu relativní permitivity než resin Tough, což bude dáno pravděpodobně chemickým složením dané látky (jejími materiálovými vlastnostmi). Po přidání 30 hm.% plniva dojde u obou resinů ke zvýšení permitivity materiálu vlivem přítomnosti keramických částic a její hodnota je přibližně stejná u obou resinů. Bez přítomnosti plniva se hodnota relativní permitivity lišila, z čehož lze usoudit, že množství plniva v materiálu má zásadnější vliv na hodnotu permitivity než pryskyřice. Stejná hodnota relativní permitivity může být zapříčiněna různými hustotami resinů Flex a Tough. Resin Tough má vyšší hustotu než resin Flex, proto objemová procenta plniva jsou vyšší pro resin Tough, což znamená, že resin Flex obsahuje při stejném hmotnostním plnění menší množství částic keramiky než Tough. Zvýšení permitivity u resinu Flex může být z tohoto důvodu nižší než u resinu Tough.

Stejný závěr lze vyvodit i z hodnot získaných předchozím měřením pomocí přípravku, kdy je také permitivita flexibilního resinu vyšší než pevného, ale při přidání 30 % plniva je hodnota u obou resinů přibližně stejná.

3.1.2 Frekvenční závislost permitivity

Frekvenční závislost permitivity byla měřena před polarizací vždy alespoň u třech vzorků s daným obsahem plniva (u vzorku Tough 30 % - plniva pouze u jednoho). Všechny průběhy frekvenční závislosti relativní permitivity vyobrazené na Obr. 3-1 pro odpovídající si vzorky byly přibližně stejné, proto od každého vzorku vkládám pouze jeden typický průběh pro porovnání.

Frekvenční závislost relativní permitivity



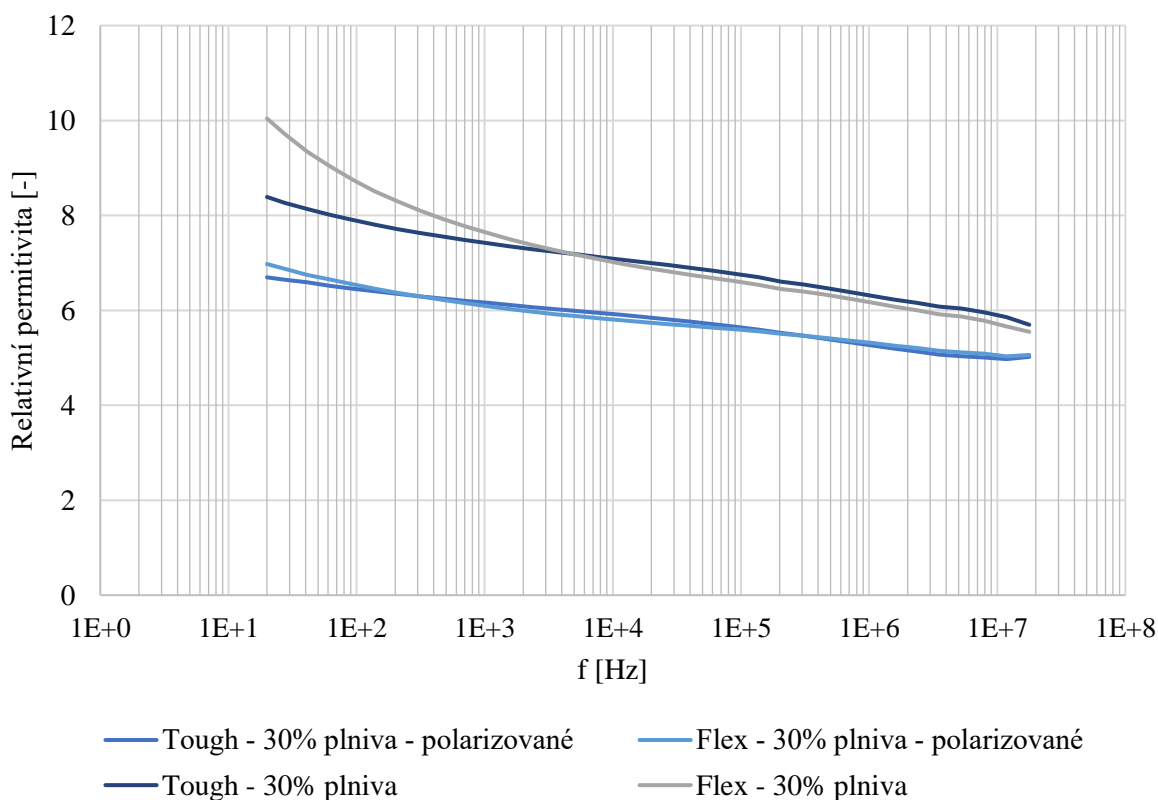
Obr. 3-1 Frekvenční závislost relativní permitivity

Z grafu lze pozorovat, že resin Flex má v celém testovaném frekvenčním rozsahu vyšší hodnotu relativní permitivity než resin Tough. Nutno ale podotknout, že při nižších frekvencích je tento rozdíl větší než při nejvyšších frekvencích. Při přidání 30% plniva dochází k posunu obou křivek k vyšším hodnotám a ke zmenšení rozdílu mezi oběma materiály. Při nižších frekvencích má kompozit s flexibilním resinem lehce vyšší relativní permitivitu, ale při frekvenci přibližně 4 kHz se rozdíl ztrácí a až do konečné hodnoty (18 MHz) je hodnota téměř stejná pro oba resiny (dokonce i mírně vyšší pro resin Tough).

Resin Flex vykazuje vyšší pokles permitivity s rostoucí frekvencí zejména v oblasti nižších frekvencí (50-1000 Hz), což může být zapříčiněno polární charakteristikou materiálu. Tento jev je ještě umocněn přidáním částec plniva, ve kterých dochází k natáčení elektrických dipólů. Od frekvence 4 kHz se elektrické dipóly pryskyřice a plniva nestíhají natáčet do krajních poloh tak rychle, a proto se oba materiály chovají podobným způsobem. Lze z toho usoudit, že tvar průběhu frekvenční závislosti není ovlivněn přítomností částic plniva.

Vliv na frekvenční závislost by mohla mít také teplota, nicméně měření bylo z časových důvodů provedeno při pokojové teplotě. Dalo by se očekávat, že zvýšení teploty by u obou materiálů způsobilo posun k vyšším hodnotám permitivity, jelikož díky zvýšení teploty by mělo dojít ke snížení vnitřní viskozity materiálu a částice by se mohly rychleji a ve větším rozsahu natáčet v elektrickém poli. Naměřené závislosti po provedení polarizace se nachází na Obr. 3-2.

Frekvenční závislost relativní permitivity

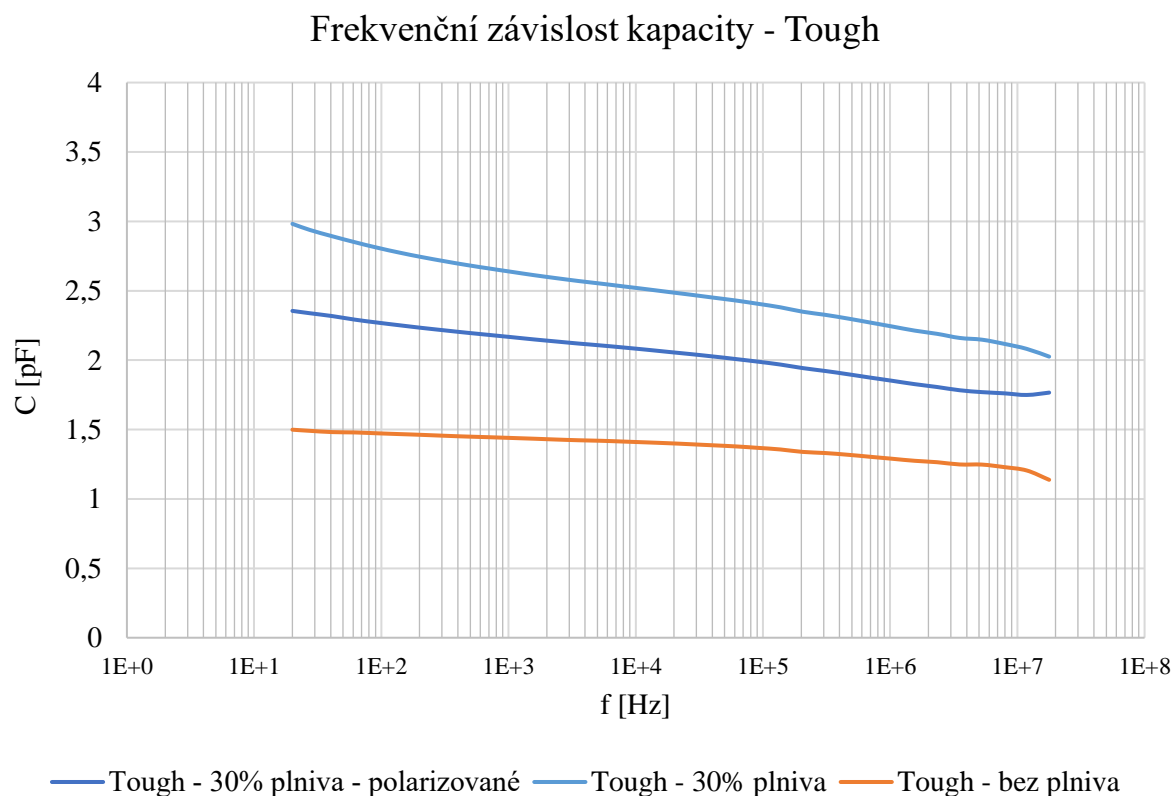


Obr. 3-2 Frekvenční závislost relativní permitivity – polarizované vzorky

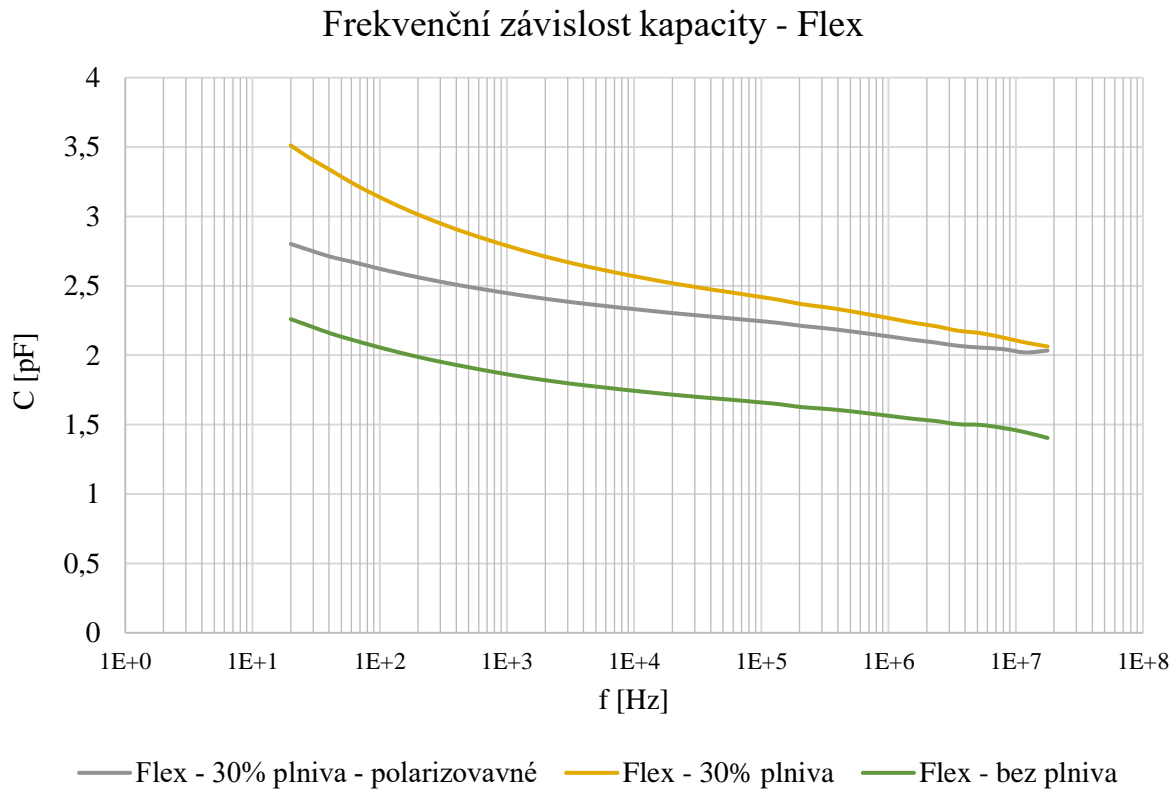
Po polarizování vzorků s 30% obsahem plniva došlo k posunu obou křivek směrem dolů (snížení relativní permitivity), ale téměř vymizel rozdíl mezi oběma materiály, neboť křivky jsou téměř totožné. Díky polarizaci došlo ke stejnému natočení domén u obou materiálů do jednoho směru, který je totožný se směrem měření. Pólování způsobilo trvalé natočení dipólů, které se po opětovném vložení do elektrického pole (při měření relativní permitivity – respektive kapacity) natácejí ve směru pole menší měrou. To vysvětluje pokles relativní permitivity (kapacity) v celém měřeném frekvenčním rozsahu. Ze získaných údajů je možné usoudit, že po provedení polarizace, má přítomnost částic piezoelektrické keramiky zásadní vliv na chování látky z hlediska relativní permitivity.

3.1.3 Frekvenční závislost kapacity

Z naměřených hodnot na impedančním analyzátoru Alpha-A možné vynést pro porovnání frekvenční závislost kapacity obou materiálů, která je vidět na Obr. 3-3 a Obr. 3-4.



Obr. 3-3 Frekvenční závislosti kapacity – Tough



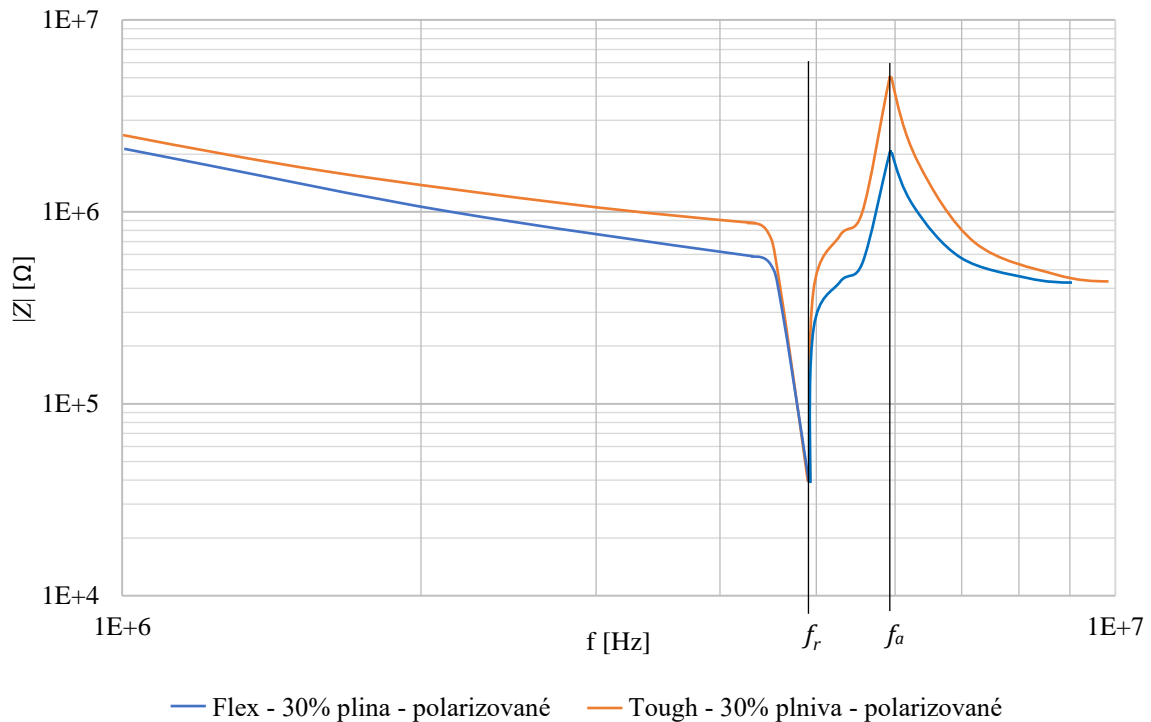
Obr. 3-4 Frekvenční závislosti kapacity – Flex

Vzhledem k tomu, že hodnota kapacity je velmi úzce spojena s hodnotou relativní permitivity (viz rovnice (2-1)), mají křivky frekvenční charakteristiky stejný tvar jako frekvenční závislosti reaktivní permitivity. Chování průběhů závislostí resinů Flex i Tough je stejné jako u frekvenční závislosti relativní permitivity.

3.1.4 Frekvenční závislost impedance

Měřením pomocí impedančního analyzátoru bylo možné také proměřit závislost absolutní hodnoty impedance vzorku $|Z|$ na frekvenci (Obr. 3-5), přičemž hlavním cílem bylo zjištění rezonanční a antirezonanční frekvence kompozitního materiálu, díky kterým bude možné přibližně zjistit mechanický činitel kvality a efektivní koeficient spřažení.

Frekvenční závislost impedance



Obr. 3-5 Frekvenční závislost impedance

Na Obr. 3-5 je vidět průběh závislosti impedance na frekvenci v rozmezí 1–10 MHz, ve kterém je možné sledovat rezonanční a antirezanční frekvenci. Průběh není zcela hladký, protože naměřené body bylo nutné proložit několika polynomy.

K výpočtu efektivního koeficientu spřažení k_{eff} a mechanického činitele kvality Q_m byly použity rovnice (1-16) a (1-17), proto bylo nutné z naměřených hodnot odečíst hodnoty f_r , f_a , f_1 a f_2 .

Pro oba materiály jsou hodnoty stejné:

$$f_r = 4,915 \text{ MHz}$$

$$f_a = 5,911 \text{ MHz}$$

$$f_1 = 4,85 \text{ MHz}$$

$$f_2 = 4,93 \text{ MHz}$$

Dosazení do rovnic:

$$Q_m = \frac{f_r}{f_2 - f_1} = \frac{4,915}{4,93 - 4,85} = 61,44 \quad (3-1)$$

$$k_{eff}^2 = 1 - \left(\frac{f_r}{f_a}\right)^2 \quad (3-2)$$

$$k_{eff} = \sqrt{1 - \left(\frac{f_r}{f_a}\right)^2} = \sqrt{1 - \left(\frac{4,915}{5,911}\right)^2} = 0,56 \quad (3-3)$$

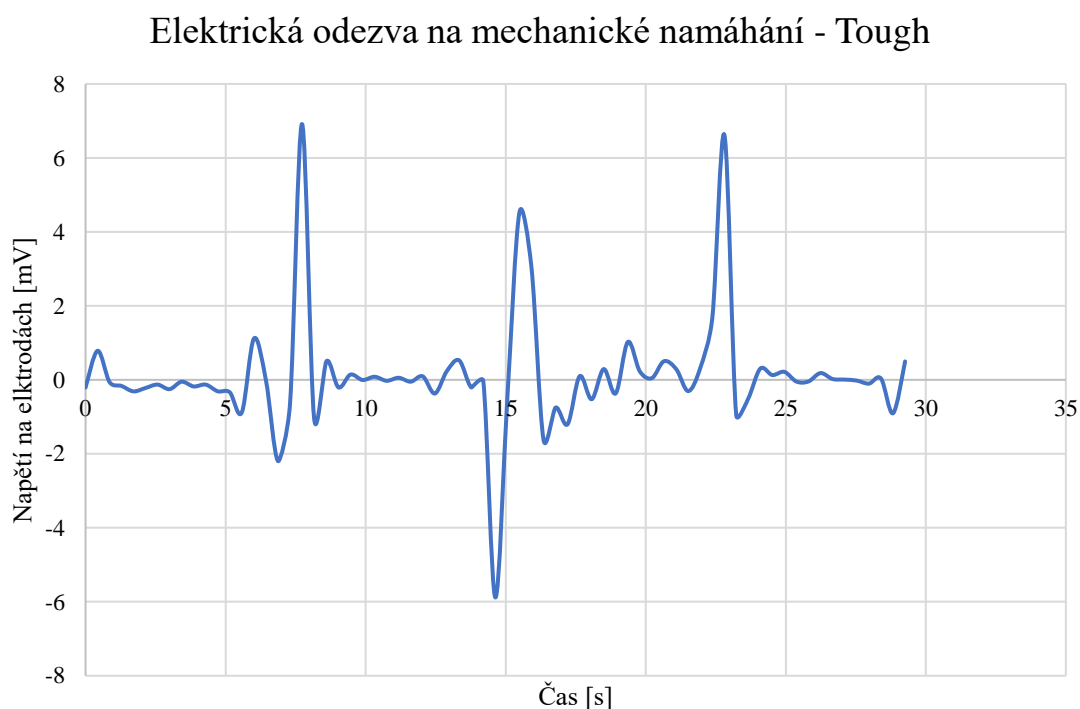
Hodnota činitele kvality připraveného piezoelektrického kompozitního materiálu vypočítaná metodou - 3 dB vyšla přibližně 61, což je ve srovnání s hodnotami ztrátového činitele u běžných piezoelektrických materiálů několikanásobně menší (pohybuje se v rozmezí přibližně 250 u horších materiálů až do 1400 u kvalitnějších materiálů) [7], [36]. Nízká hodnota činitele kvality znamená, že v materiálu dochází k poměrně velkým ztrátám při vnitřních vibracích.

Efektivní koeficient spřažení má hodnotu 55 %, což znamená, že téměř polovina energie je ztracena při přeměně elektrické energie na mechanickou. Pro piezoelektrika se nejedná o špatnou hodnotu, jelikož pro piezoelektrické keramiky se hodnoty efektivního koeficientu spřažení pohybují v rozmezí 30–75 % [6].

Výpočty obou parametrů jsou zatíženy chybami při odečtu hodnot ze sestrojeného grafu. Ke zlepšení by mohlo dojít při vícenásobném opakovaném měření vzorků, kdy by následně mohlo dojít ke zprůměrování naměřených hodnot. Další možností zpřesnění je zjemnění kroku měření, aby bylo možné provést proložení jednodušším způsobem.

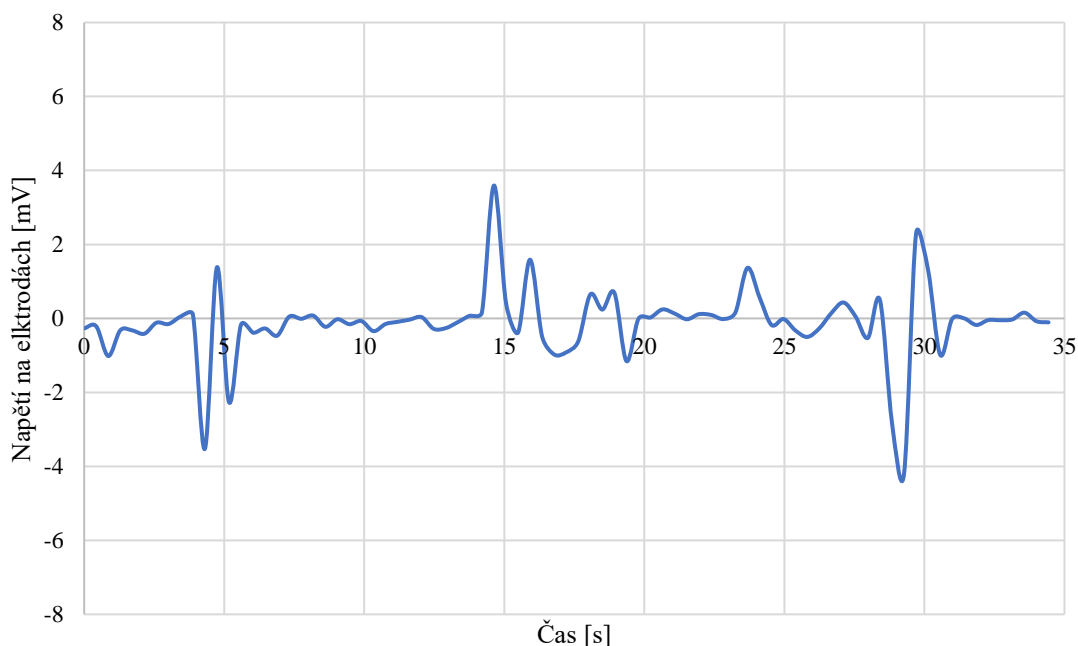
3.1.5 Piezoelektrický efekt testovaných materiálů

Na Obr. 3-6 a Obr. 3-7 se nachází průběh generovaného napětí při působení vnější silou o velikosti 150 N na vzorky kompozitního materiálu s 30% obsahem plniva po provedení polarizace. V momentě úderu do materiálu je vidět generace napětí mezi elektrodami.



Obr. 3-6 Elektrická odezva na mechanické napětí – Tough

Elektrická odezva na mechanické namáhání - Flex



Obr. 3-7 Elektrická odezva na mechanické napětí – Flex

Při porovnání obou průběhů je vidět, že materiál Flex s 30% obsahem piezoelektrického prášku generuje při stejném mechanickém namáhání než materiál Tough. Nižší hodnota generovaného napětí je pravděpodobně způsobena pružností materiálu, protože při mechanickém působení na materiál dochází ke změně tvaru vzorku. Na částice plniva, které by měly generovat napětí, působí proto mnohem menší síla. U materiálu Tough nedochází k tak výrazným změnám rozměrů, a proto je hodnota generovaného napětí přibližně o třetinu vyšší. Materiál Flex může také vykazovat horší piezoelektrické vlastnosti, protože má nižší hustotu než materiál Tough a při stejném hmotnostním podílu plniva má nižší objemový podíl plniva, jehož množství ovlivňuje piezoelektrické vlastnosti kompozitu.

Nejvyšší hodnota generovaného napětí připraveným kompozitním materiálem s matricí z resinu Flex je 4,21 mV a s matricí z resinu Tough 6,91 mV.

Z naměřených hodnot generovaného napětí při působení silou 150 N, je možné výpočtem s využitím rovnic z kapitoly 1.2.3 určit hodnoty piezoelektrických koeficientů d a g , které jsou zásadní pro posouzení piezoelektrických vlastností připravených kompozitních materiálů.

Rovnici (1-13) upravím do tvaru:

$$g = \frac{\text{intenzita el. pole [V} \cdot \text{m}^{-1}\text{]}}{\text{mechanické napětí [N} \cdot \text{m}^{-2}\text{]}} = \frac{\frac{\text{generované napětí [mV]}}{\text{tloušťka vzorku [mm]}}}{\frac{\text{působící síla [N]}}{\text{plocha (obsah)vzorku [m}^2\text{]}}} \quad (3-4)$$

$$g_{flex} = \frac{\frac{4,21}{2}}{\frac{150}{7,85 \cdot 10^{-5}}} = 1,102 [\mu Vm/N] \quad (3-5)$$

$$g_{tough} = \frac{\frac{6,91}{2}}{\frac{150}{7,85 \cdot 10^{-5}}} = 1,808 [\mu Vm/N] \quad (3-6)$$

K výpočtu konstanty d jsem použil vzorec (1-14) a hodnoty relativní permitivity získané měřením na impedančním analyzátoru.

$$d_{flex} = g_{flex} \cdot \varepsilon_{r flex} \cdot \varepsilon_0 = 1,102 \cdot 6,5 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} = 6,339 \cdot 10^{-5} [pC/N] \quad (3-7)$$

$$d_{tough} = g_{tough} \cdot \varepsilon_{r tough} \cdot \varepsilon_0 = 1,808 \cdot 6,7 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} = 1,072 \cdot 10^{-4} [pC/N] \quad (3-8)$$

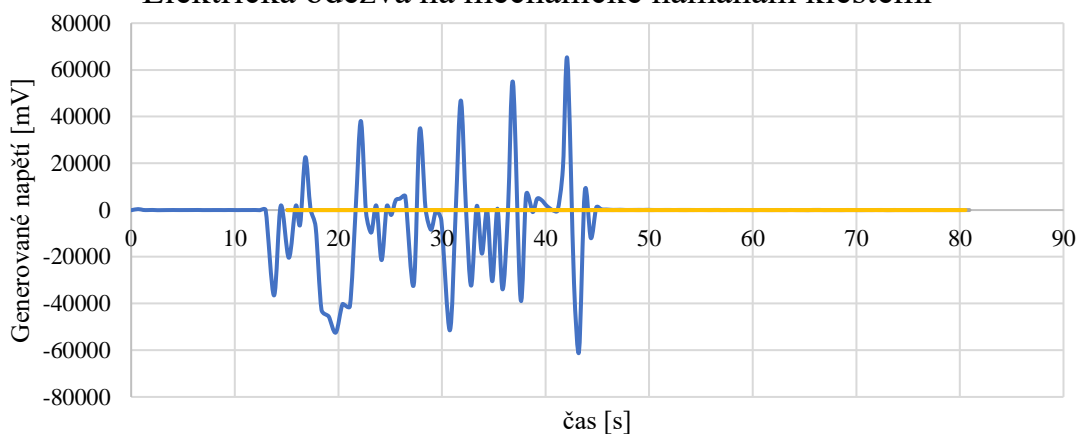
Hodnoty piezoelektrické konstanty g jsou přibližně o čtyři řády menší než hodnoty tohoto koeficientu jiných piezoelektrických materiálů uvedených v tabulce Tab. 1-1. Vypočítaná hodnota konstanty d je dokonce o pět až sedm řádů nižší než u běžně užívaných piezoelektrických materiálů. V praxi to by to znamenalo, že generované napětí při velkém mechanickém namáhání je velmi malé.

Provedl jsem proto porovnání generovaného napětí s válečkem z PZT keramiky o průměru 10 mm a výšce 10 mm, který byl vyroben metodou sintrování. Jednalo se o vzorek sloužící k demonstračním účelům v předmětu Materiály pro výkonovou elektrotechniku, a bohužel nelze dohledat bližší informace.

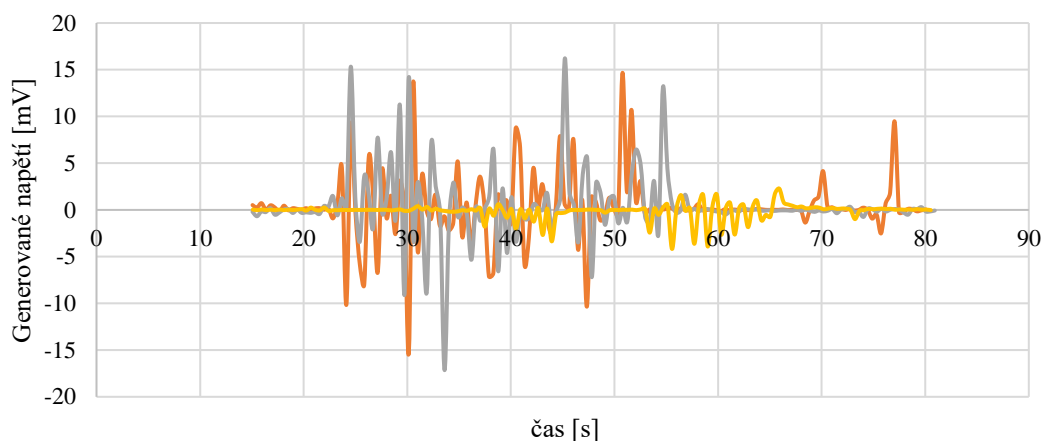
Aby byly porovnávané vzorky více rozměrově srovnatelné, dodatečně jsem vytiskl navíc válec se stejnými rozměry. Z důvodu vyšší tloušťky vzorků nebylo možné působit na vzorky silou pomocí masážní pistole, tak jsem přistoupil k užití kleští, kterými jsem z vnějšku stlačoval elektrody. Vyvinutá síla nebyla sice pokaždé stejná, ale z důvodu velkých rozdílů stačí jen přibližné porovnání.

Porovnání elektrické odezvy při mechanickém namáhání vzorku kleštěmi je vidět na Obr. 3-8.

Elektrická odezva na mechanické namáhání kleštěmi



— PZT
— Tough - 30% plniva - polarizované
— Flex - 30% plniva - polarizoavané
— Flex - 30% plniva - polarizované - výška 10 mm



— Flex - 30% plniva - polarizoavané
— Tough - 30% plniva - polarizované
— Flex - 30% plniva - polarizované - výška 10 mm

Obr. 3-8 Elektrická odezva na mechanické napětí kleštěmi

Z prvního grafu je na první pohled vidět, že napětí generované vzorky z připraveného kompozitního materiálu je téměř tisíckrát menší než u PZT keramiky. Na vzorek z PZT keramiky navíc nebyla vyvinuta tak velká síla jako na ostatní vzorky, neboť jsem se obával poškození vzorku. Rozdíl ve velikosti generovaného napětí vysvětluje výrazné rozdíly ve vypočítaných piezoelektrických koeficientech.

Ve druhém grafu vidíme detailněji srovnání vzorků materiálů Flex a Tough tlustých 2 mm a jednoho vzorku materiálu Flex tlustého 10 mm. Přestože byl tlustší vzorek polarizován dvojnásobnou dobu (3 hodiny), generuje ještě menší napětí než tenké vzorky. Nižší hodnota generovaného napětí je způsobena pružnou maticí, jelikož při stisku dochází k velmi výrazným změnám rozměru materiálu a na jednotlivé částičky plniva nepůsobí tak velká síla. Zároveň díky tloušťce materiálu bylo oslabeno elektrické pole při polarizaci, což může být jeden z důvodů nižšího piezoelektrického efektu.

V Tab. 3-3 se nachází srovnání konstant piezoelektrického materiálu od firmy T&Partners Praha, který byl využit jako plnivo.

Tab. 3-3 Porovnání koeficientů kompozitního materiálu a samotného plniva

Koeficient	Piezoelektrický prášek	Flex - 30 % plniva	Tough - 30 % plniva
d [pC/N]	450	$6,3 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$
g [mVm/N]	25	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
k_{eff} [%]	60	56	
Q_m [%]	71	61,44	

Z hodnot uvedených v Tab. 3-3 je patrné, že ke zhoršení parametrů k_{eff} a Q_m dochází pouze mírně, jelikož tyto parametry jsou závislé pouze na rezonanční (případně antirezonanční) frekvenci, která není přimícháním plniva do pryskyřice příliš ovlivněna. Domény v jednotlivých částicích plniva v matrici se ve vysokofrekvenčním poli mohou chovat téměř stejným způsobem jako v piezoelektrickém materiálu, ze kterého byl prášek vytvořen.

Naopak u koeficientů d a g je vidět výrazné zhoršení o několik řádů, protože tyto parametry jsou závislé na chování kompozitního materiálu jako celku. Mezi jednotlivými částicemi plniva se nachází matrice z pryskyřice, kvůli které na sebe přímo nepůsobí jednotlivé částičky mechanickými silami, ale mnoho energie se spotřebuje na změnu rozměrů vzorku díky pružnější matrici, což je jeden z možných důvodů nižší generace napětí. U materiálu Flex proto dochází ke generaci nižšího napětí než u materiálu Tough, který je tvrdší.

Dalším důvodem může být izolační charakter matrice mezi jednotlivými částičkami, kde dochází k zeslabování elektrického pole vytvářeného piezoelektrickým plnivem při mechanickém namáhání, což se shoduje se závěrem v [37].

Horší piezoelektrické vlastnosti mohou být způsobeny i nedostatečnou polarizací materiálu, která nepůsobí dostatečné natočení dipólů do jednoho směru, a proto je generované napětí při vnějším mechanickém namáhání nižší. Nejjednodušší možností, jak se pokusit zlepšit polarizaci by bylo prodloužení času pólování nebo zahřátí vzorku, což by mohlo ulehčit proces natáčení domén v jednotlivých částičkách plniva. Při zahřívání vzorku by se muselo dát pozor na maximální teplotní odolnost vytvrzené pryskyřice, která se u využitých pryskyřic pohybuje okolo 50-60 °C, ale vzorek by bylo potřeba v ideálním případě ohřát až na Curieovu teplotu piezoelektrického prášku, jež se pohybuje okolo 360 °C. Existují ale i pryskyřice s vyšší teplotní odolností (až 220 °C), které by mohly být pro zahřívání při polarizaci vhodnější. [38]

Lepší polarizace vzorků by bylo možné dosáhnout zvýšením intenzity elektrického pole, což by ale pravděpodobně muselo znamenat změnu provedení polarizace na metodu kontaktního pólování a umístění vzorku do silikonového oleje, protože by jinak bylo těžké udržet takto vysoké napětí mezi elektrodami ve vzduchu.

Dosáhnout lepších piezoelektrických vlastností by také bylo možné zvýšením obsahu plniva, protože by mezi jednotlivými částičkami nebyly tak velké mezery, které způsobují zeslabení elektrického pole a částičky by navíc na sebe vyšším vzájemným dotyku mohly více působit mechanickými silami při namáhání materiálu. Ke zlepšení piezoelektrických

vlastností by mohlo dojít při využití plniva s menší velikostí částic, stejně jako je uvedeno ve studii [39].

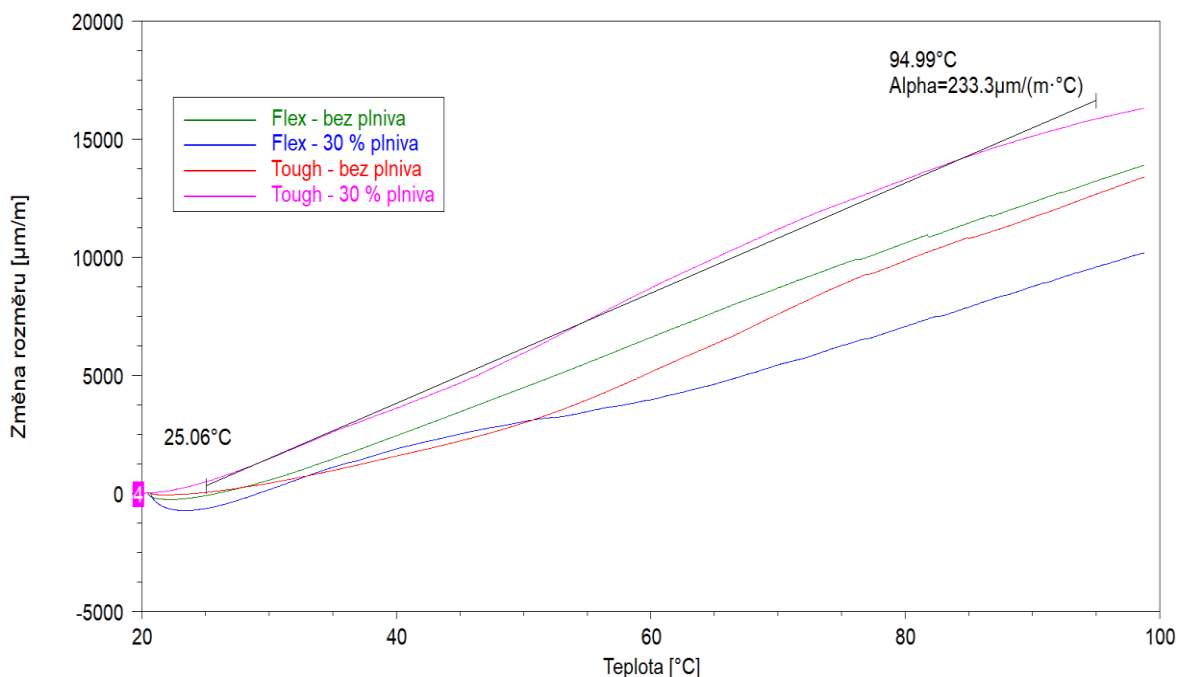
Pro eliminaci pravděpodobné aglomerace částic při vyšších procentech plnění by však bylo zapotřebí pro přípravu kompozitu využití látek bránící tomuto efektu, tzv. dispergantů, jejichž užití se ve studii [40] ukázalo jako velmi užitečné.

Zlepšení piezoelektrických vlastností by také mohlo dojít při využití jiné pryskyřice, případně přípravy tříšložkového kompozitu, který by se skládal z fotoresinu, piezoelektrického polymeru (PVDF) a piezoelektrického prášku. Využit lze také přímo fotoresin určený k 3D tisku pomocí stereolitografie, který sám o sobě obsahuje PVDF [41]. Tento resin má potenciál vykazovat mírné piezoelektrické vlastnosti a přidáním piezoelektrické keramiky by bylo možné tyto vlastnosti ještě zlepšit.

3.2 Měření teplotní roztažnosti

Díky měřicímu programu v počítači spojeném s TMA Q400 je možné přímo určit teplotní součinitel roztažnosti pomocí naměřených dat. Princip spočívá ve výpočtu změny rozměru při změně teploty (rovnice (2-3) popisuje tento vztah). Naměřené průběhy jsou znázorněny na Obr. 3-9. U vzorku Tough - 30 % plniva je naznačen odečet hodnot.

Závislost změny rozměru na teplotě



Obr. 3-9 Závislost změny rozměru na teplotě

Hodnota teplotního součinitele rozměrové roztažnosti pro všechny měřené materiály je uveden v Tab. 3-4.

Tab. 3-4 Hodnoty teplotního součinitele rozměrové roztažnosti

Materiál	α_L [$\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-1}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$]
Tough – bez plniva	195,6
Tough – 30 % plniva	233,3
Flex – bez plniva	198,6
Flex – 30 % plniva	137,9

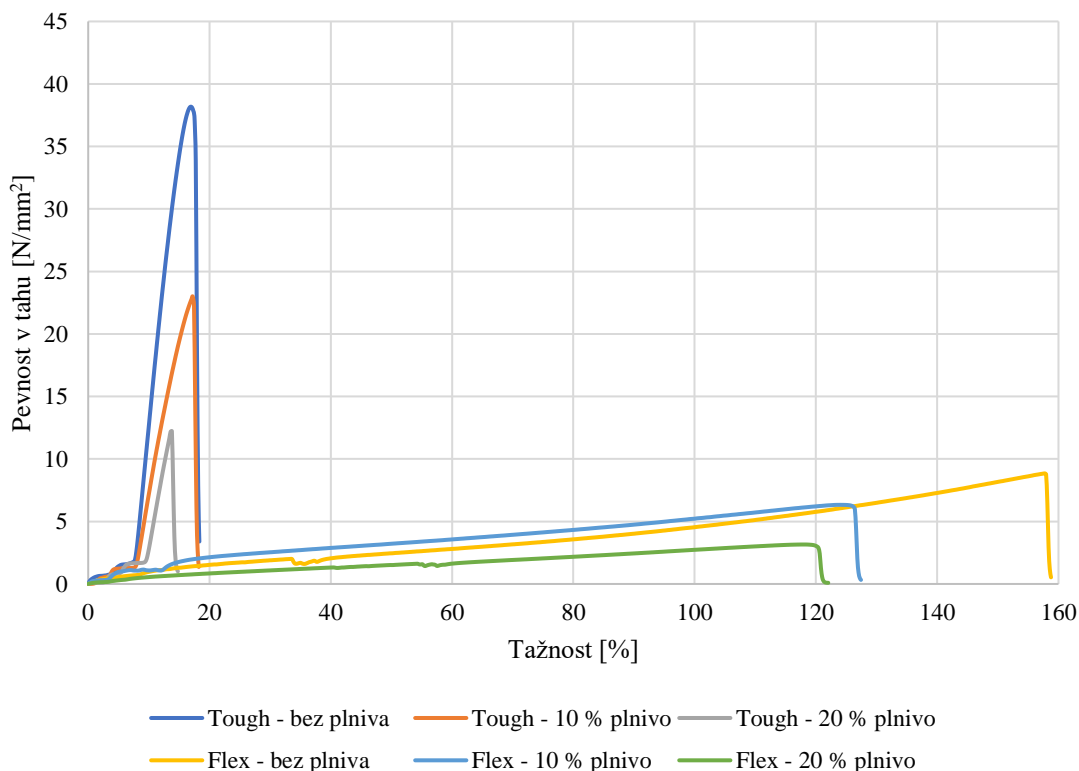
Z naměřených dat je vidět, že obě pryskyřice mají téměř stejný součinitel teplotní roztažnosti. Přidáním 30 % plniva do pryskyřice Flex dochází ke snížení součinitele roztažnosti přibližně o 30 %, což je způsobeno tím, že keramický prášek přidáný do resinu má mnohem menší teplotní roztažnost a teplotní součinitel kompozitního materiálu je proto nižší. Při přidání 30 % plniva do pryskyřice Tough, dojde ke zvýšení teplotního součinitele roztažnosti. Chování pryskyřice Tough s plnivem nevychází dle předpokladů, proto je potřeba provést další, preciznější měření s pomalejším zahříváním vzorku.

3.3 Mechanická zkouška odolnosti v tahu

Mechanickou zkoušku tahem jsem vždy provedl pro 10 vzorků se stejným resinem a stejným obsahem plniva. Do grafu (Obr. 3-10 Výsledky mechanické zkoušky tahem) vkládám pro srovnání pouze jeden typický průběh pro daný materiál a v tabulce se nachází průměrná hodnota z deseti provedených měření.

Vzorky s obsahem plniva 30 % na mechanickou zkoušku se kvůli tiskovým vlastnostem kompozitního materiálu (adheze k podložce, viskozita, absorpce záření) a využití 3D tiskárny nepodařilo vytisknout, proto jsem provedl porovnání pouze se vzorky s nižšími obsahy plniva.

Mechanická zkouška tahem



Obr. 3-10 Výsledky mechanické zkoušky tahem

Tab. 3-5 Porovnání sledovaných parametrů materiálů

Parametr	Tough			Flex		
	bez plniva	10 %	20 %	bez plniva	10 %	20 %
Síla přetrhu [N]	16,72	8,76	6,26	2,64	2,28	1,80
Pevnost v tahu [N/mm ²]	38,6	23,4	12,5	9,1	6,4	3,3
Tažnost [%]	19,5	17,8	15,1	157	128	121
Youngův modul [MPa]	901 ± 160	783 ± 131	639 ± 108	14 ± 4	12 ± 3	10 ± 3

Z naměřených údajů uvedených v Tab. 3-5 můžeme pozorovat rozdílné chování obou použitých materiálů, které můžeme na první pohled sledovat díky odlišným tvarům průběhů závislosti mechanického napětí na tažnosti.

Pevný fotoresin (Tough) vykazuje několikanásobně vyšší pevnost než flexibilní (Flex). Naopak vzorky vytištěné z flexibilního resinu (bez příměsí) je možné natáhnout před přetržením téměř o 160 % jejich původní délky, naopak vzorky vytvořené z pevného fotoresinu vykazují maximální tažnost maximálně 20 %.

Pro porovnání naměřených výsledků obou resinů jsem převedl naměřené hodnoty na stejné jednotky, jaké jsou u daných parametrů uvedeny v technických listech a provedl jejich porovnání v Tab. 3-6.

Tab. 3-6 Porovnání naměřených parametrů materiálů s hodnotami z technických listů

Parametr	Tough		Flex	
	naměřené	z tech. listu	naměřené	z tech. listu
Pevnost v tahu [MPa]	38,6	41,6 ± 3,7	9,1	8,87 ± 0,58
Prodloužení [%]	19,5	5,8 ± 1,2	157	60,25 ± 2,46
Youngův modul [MPa]	901	1600 ± 100	14	17,87 ± 1,23

Z porovnání údajů lze usoudit, že pevnost v tahu byla měřena poměrně přesně i přes výrazné změny v rozměrech vzorku. Prodloužení vzorku vyšlo několikanásobně vyšší, protože použité vzorky mají nižší tloušťku a díky tomu lze očekávat, že budou více pružné než tlustší vzorky. Z podobného důvodu vyšel pravděpodobně nižší Youngův modul, což ale pro provedená měření nevedí, protože mým cílem není potvrdit přesnost naměřených údajů výrobcem, ale porovnat chování materiálů mezi sebou po přimíchání plniva.

Ze získaných hodnot a grafů lze pozorovat, že s větším množstvím plniva klesá výrazně pevnost i síla přetrhu vzorků. Přidáním plniva do flexibilního i pevného resinu dochází k výraznému snížení pevnosti v tahu, kdy přidáním 10% plniva dojde ke snížení pevnosti téměř o třetinu. Pevnost v tahu je u vzorků z flexibilního resinu přibližně čtyřikrát menší než u vzorků s odpovídajícím obsahem plniva.

Tažnost materiálu s použitím resinu Tough je již sama o sobě poměrně nízká a s přidáváním příměsi se ještě snižuje (přibližně o 10 % při přidání 10 % plniva). Tažnost materiálu s resinem Flex klesá přibližně o 20 % při přidání 10% plniva, ale při přidání dalších 10% plniva nedochází ke snížení ani o 10 %. V absolutní hodnotě je tažnost u vzorků se stejným obsahem piezoelektrického prášku přibližně osmkrát vyšší při použití flexibilního resinu oproti pevnému.

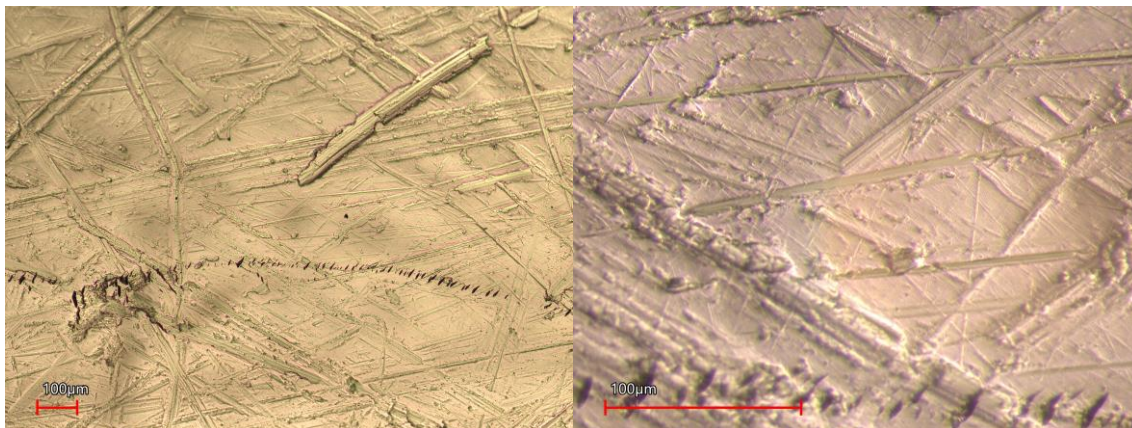
Z naměřených údajů můžeme tedy usoudit, že přidáním plniva dochází k výrazné změně pevnosti v tahu u obou vzorků, jelikož částičky narušují strukturu vytvrzeného resinu a snižují stykovou plochu mezi částicemi pryskyřice v průřezu, což má za následek snížení potřebné síly pro přetržení vzorku. Tažnost obou materiálů přidáním plniva mírně klesá, taktéž z důvodu horšího spojení matrice.

Z hlediska možného využití obou materiálů v senzorech, kde materiál má funkci přeměny mechanického namáhání vysokofrekvenčními vlnami (případně stisknutím v jiných typech senzorů) na elektrické signály, tak změny naměřených parametrů nejsou limitujícím faktorem pro toto užití, protože se od materiálu neočekává, že by plnil pevnostní funkci. U flexibilního materiálu je pružnost stále velká i při 20% obsahu plniva, proto by jeho užití ve flexibilní elektronice z hlediska mechanických vlastností mohlo být možné. Svou činnost by z hlediska provedených materiálových zkoušek měly být schopny vykonávat oba materiály.

Pro další ověření vlastností by bylo dobré provést zkoušku materiálu v ohybu a vyzkoušet pevnost materiálu při stlačení, což by v případě postačující malé síly ke způsobení výrazné nevratné deformace mohlo být velmi limitující pro užití v praxi. Dále by bylo dobré otestovat teplotní odolnost materiálu, protože může nastat přenos tepla z jiných součástí v zařízení nebo ke generaci tepla díky vysokofrekvenčnímu namáhání a pokud by daný materiál (zejména pryskyřice) nevydržela zvýšenou teplotu, mohlo by dojít ke zničení součástky a nevratného poškození celého zařízení.

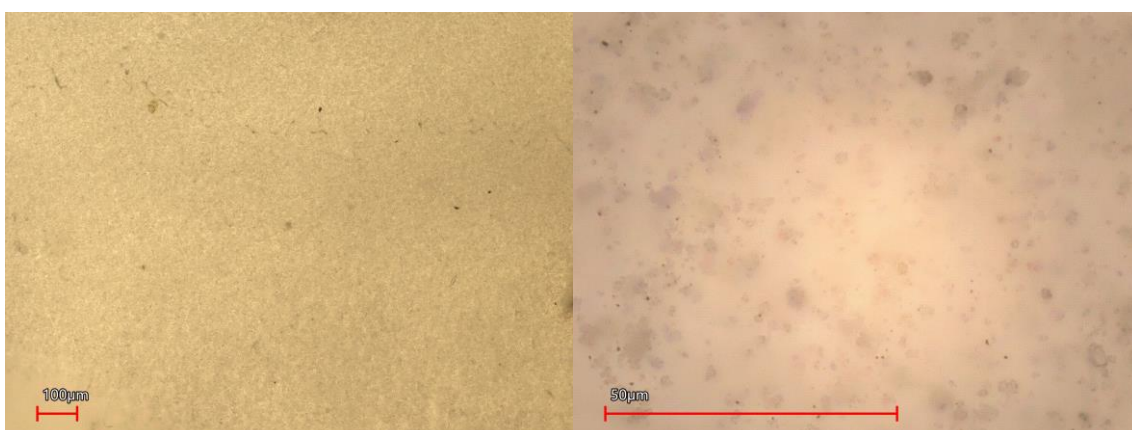
3.4 Rozložení částic plniva v kompozitu

Rozložení částic jsem zkoumal u obou resinů při obsahu plniva 30 %. Pro porovnání jsem provedl analýzu i vzorku bez plniva a s 10% obsahem plniva.



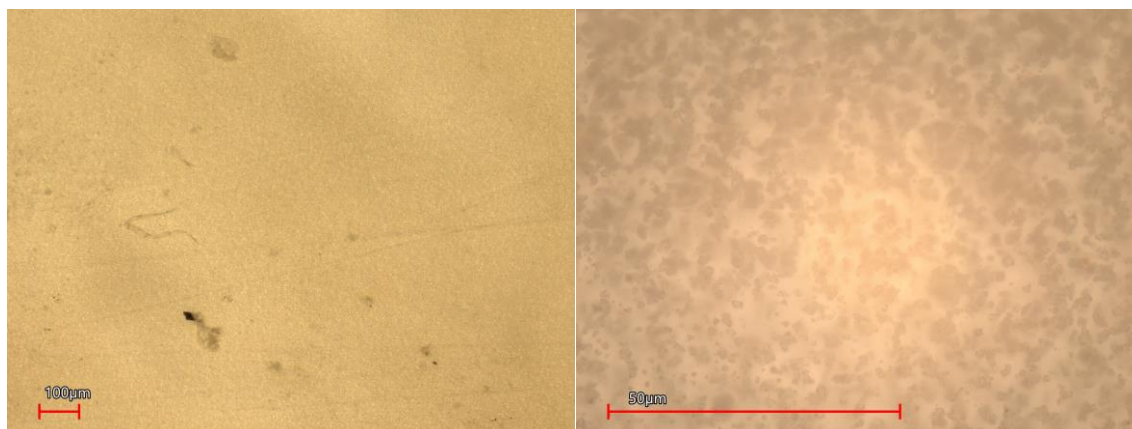
Obr. 3-11 Vzorek bez plniva – zvětšení 10x (vlevo) a 50x (vpravo)

Na snímkách z mikroskopu na Obr. 3-11 nejsou vidět ve vytvrzeném fotoresinu žádné částičky a světlo prochází přímo skrz, jelikož uvnitř vzorku nedochází k jeho odrazu od jednotlivých částiček. Na povrchu vzorku je vidět poměrně velké množství rýh a nerovností, což může být způsobeno především poškrábáním tiskové platformy, kterou vytištěné vzorky přesně kopírují. Nerovnosti na povrchu mohly vzniknout také poškrábáním při odstraňování vzorku z tiskové platformy pomocí špachtle.

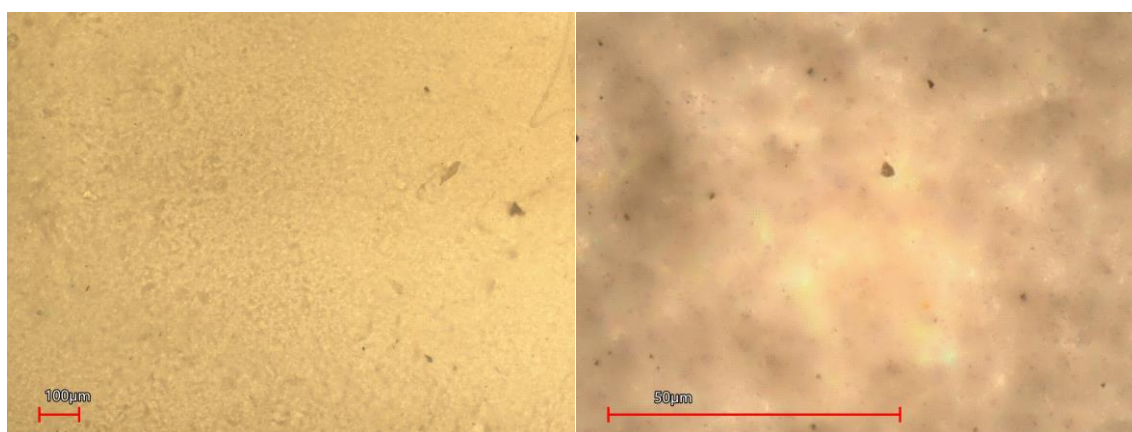


Obr. 3-12 Vzorek obsahem plniva 10 % resin Tough – zvětšení 10x (vlevo) a 150x (vpravo)

Na rozdíl od předchozího vzorku lze na snímcích (Obr. 3-12) vidět přítomnost částic plniva v pryskyřici. Jednotlivé částice jsou rozloženy relativně rovnoměrně ve zkoumaném materiálu a příliš se neshlukují do větších skupin. Průsvitnost materiálu není již zdaleka tak dobrá jako při tisku z čistého transparentního materiálu, jelikož se světlo při průchodu odráží od jednotlivých částiček a dochází k větší disperzi.



Obr. 3-13 Vzorek obsahem plniva 30 % resin Tough – zvětšení 10x (vlevo) a 150x (vpravo)



Obr. 3-14 Vzorek obsahem plniva 30 % resin Flex– zvětšení 10x (vlevo) a 150x (vpravo)

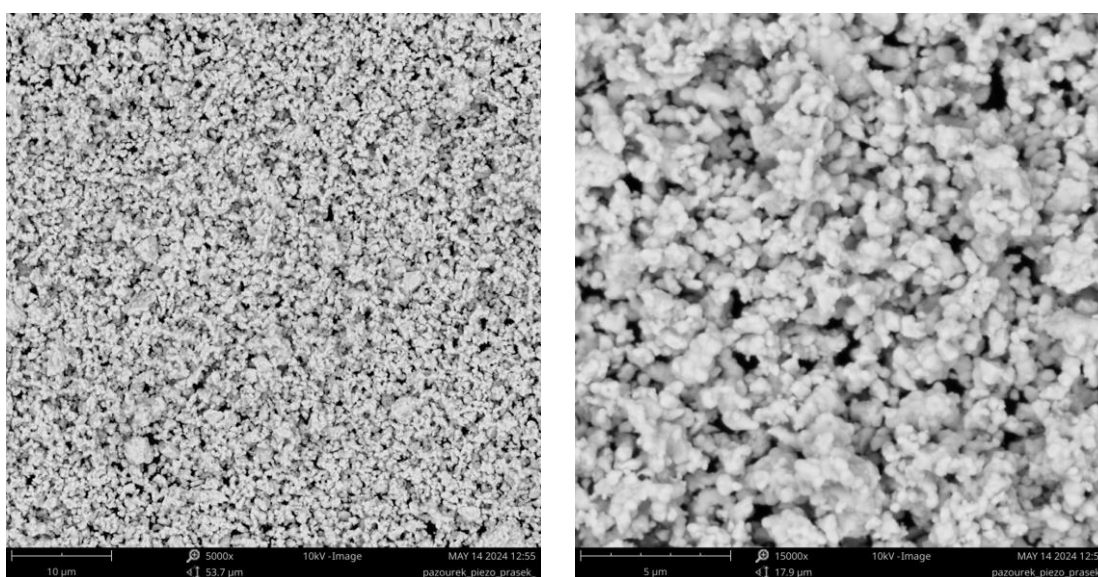
U obou vzorků s obsahem plniva 30 % (Obr. 3-13 a Obr. 3-14) je vidět větší množství rovnoměrně rozmístěných částic plniva, což potvrzuje, že kompozitní materiál byl dobře promíchán a nedošlo k sedimentaci materiálu ihned po nalití do tiskové nádoby. Pokud by k sedimentaci plniva došlo, tak by množství částic bylo srovnatelné s množstvím při obsahu 10 %.

Vzorek s resinem Flex byl lehce tlustší než vzorek s resinem Tough, což zapříčinilo větší disperzi světla při průchodu více vrstvami s plnivem a působí tak dojmem „rozmažené fotografie“. Dalším důvodem nejednoznačnosti okrajů částic plniva může být způsobeno shlukováním částic ve větší celky, které vzájemně lehce splývají.

I přes to, že se povedl tisk s nejvyšším obsahem 30 % (hmotnostních) je ze snímků patrné, že objemové množství plniva v materiálu je vyšší. Právě objemové množství plniva hraje zásadní roli z hlediska výsledných dielektrických a piezoelektrických vlastností výsledného kompozitu. Zde se hrubým odhadem jednalo až o polovinu objemu kompozitu, a proto bylo u dopovaných vzorků pozorováno významné zvýšení dielektrické konstanty a po polarizačním procesu také piezoelektrický efekt. Při příliš velkých vzdálenostech mezi jednotlivými částicemi by totiž nedocházelo k vzájemné interakci a převažující vliv by měla matrice tvořená pryskyřicí, která není sama o sobě piezoelektrikem.

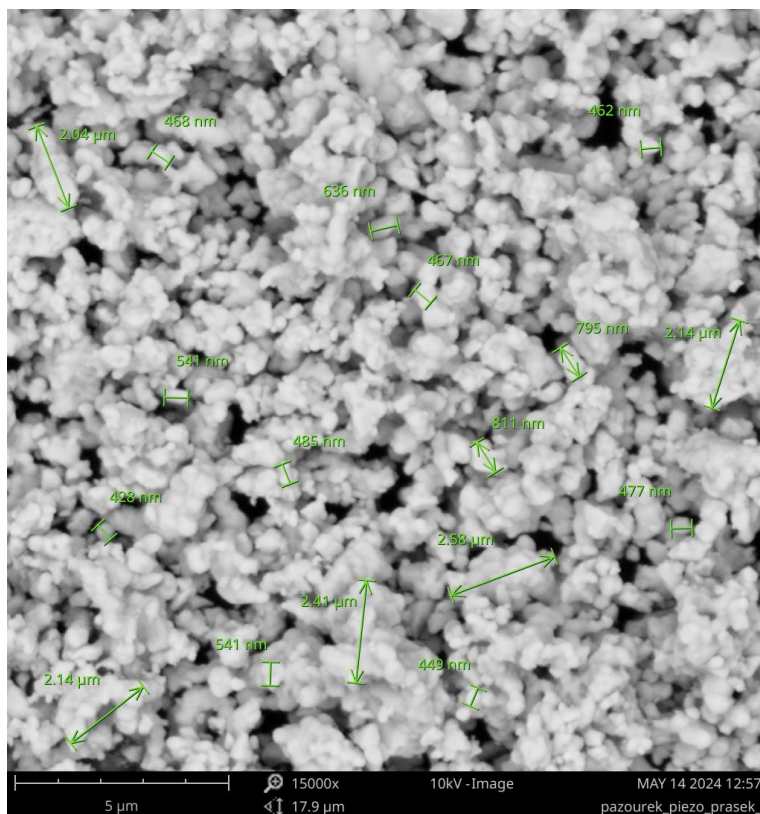
Pro ještě lepší potenciální využití dané látky by bylo dobré, pokud by bylo možné provést tisk ještě s vyšším obsahem plniva v pryskyřici. Jednou z možností by bylo zvýšení světelného výkonu UV záření, aby docházelo k lepšímu vytvrzení vrstev, dále pak vyzkoušet využití i jiných fotoresinů, u kterých by díky jejich vlastnostem byl možný i tisk s větším obsahem plniva. Další možností by bylo vyzkoušet tisk na tiskárně, která tiskne metodou Top Down, kde by mohlo docházet k lepšímu přichycení první vrstvy, jelikož by u prosvěcování materiálu UV zářením nepřekážela průhledná fólie (dno nádoby na resin), na které může docházet k sedimentaci částic keramiky. Stejně tak by lepší tiskové výsledky mohla dodat i metoda CLIP, protože by nemuselo docházet k přilepení první vrstvy ke dnu nádoby místo tiskové platformy.

Pro lepší analýzu kompozitního materiálu bylo provedeno ještě pozorování na elektronovém mikroskopu, jak samotného prášku, tak kompozitního materiálu.



Obr. 3-15 Piezoelektrický prášek na elektronovém mikroskopu – zvětšení 5000x (vlevo) a 15000x (vpravo)

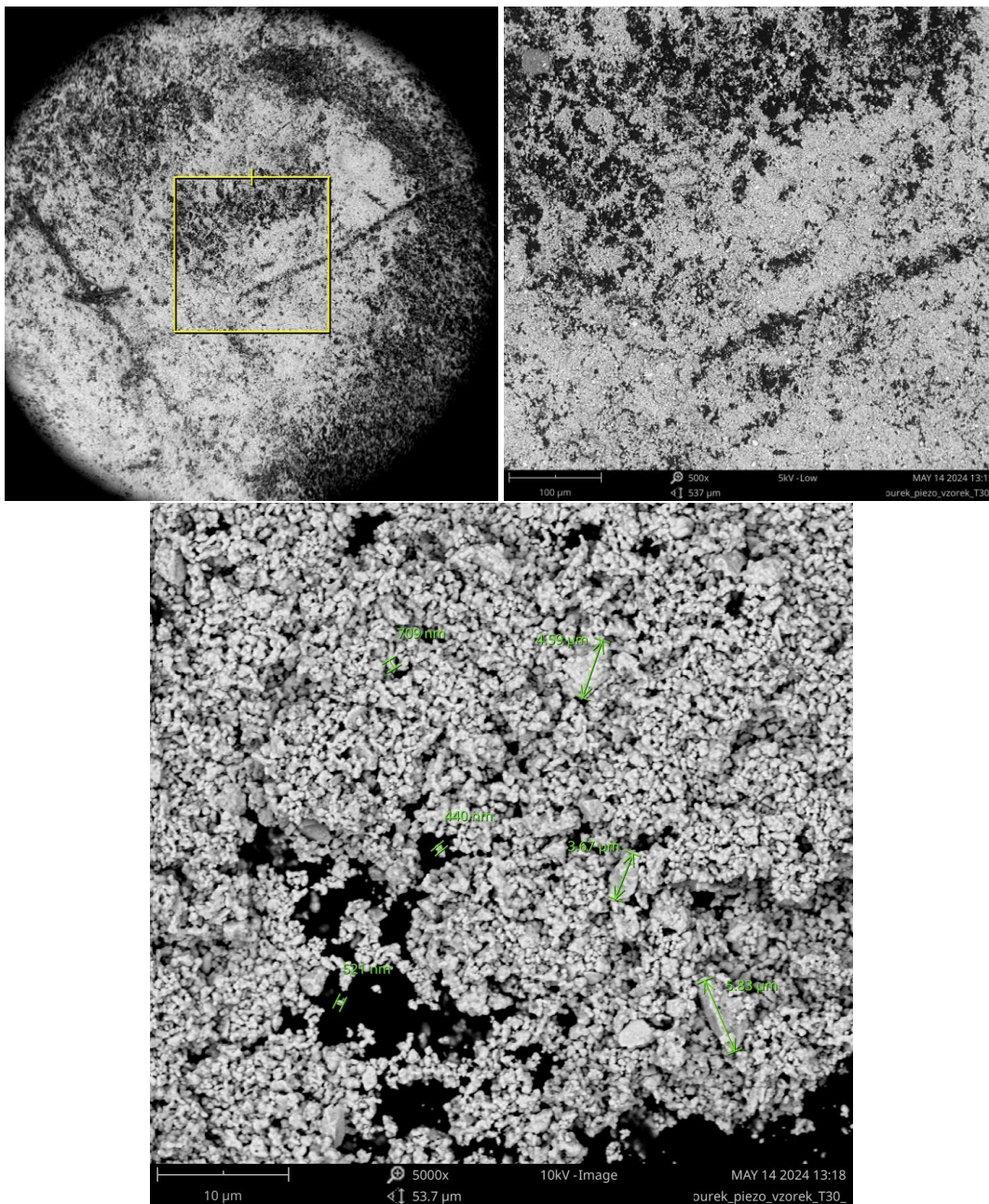
Na snímku z elektronového mikroskopu (Obr. 3-15) lze vidět, že prášek se skládá z opravdu malých částic, které jsou v některých případech vzájemně slepeny ve větší útvary. Pomocí funkce v ovládacím programu mikroskopu bylo provedeno měření velikosti částic plniva.



Obr. 3-16 Piezoelektrický prášek na elektronovém mikroskopu s velikostí částic – zvětšení 15000x

Díky okótování velikosti částic na snímku (Obr. 3-16) lze usoudit, že velikost jednotlivých částeček se pohybuje přibližně v rozmezí 400-600 nm, přičemž průměrná hodnota z 10 náhodně vybraných částic vyšla 490 nm. Tyto částice se mohou vzájemně spojovat ve větší celky, které mohou mít rozměr až několik μm . Velikost větších celků je důležitá zejména pro správné nastavení tloušťky jedné vrstvy při 3D tisku. Pokud by byla velikost částice větší než tloušťka jedné vrstvy, nebylo by možné tisk kompozitu provést. Nastavená tloušťka jedné vrstvy je 50 μm , proto by velikost částic z tohoto pohledu neměla být pro tisk limitujícím faktorem.

Velikost jednotlivých částic je ale i důležitá z hlediska šíření UV záření ve vytvrzovaném materiálu, protože tiskárna je kalibrována pro vytvrzování s vlnovou délkou 405 nm. Pokud je velikost částic větší než vlnová délka, dochází k odrazu vln a nedochází k průchodu materiálem. Znamená to, že při tloušťce vrstvy 50 μm dochází při vytvrzování k mnohočetným odrazům a nemusí docházet ke správnému vytvrzení celé vrstvy. Snížením tloušťky jedné vrstvy by pravděpodobně bylo možné zvýšit pravděpodobnost vytvrzení celé vrstvy, ale přitom zachovat tloušťku jedné vrstvy několikanásobně větší, než jsou největší částice plniva.



Obr. 3-17 Vzorek s 30 % obsahem plniva – resin Tough na elektronovém mikroskopu

Ze snímků na Obr. 3-17 lze vidět, že částice v materiálu nejsou dokonale rovnoměrně rozložené, protože na elektronovém mikroskopu není vidět skrz materiál, ale pouze horní vrstva, což znamená, že na některých místech je na povrchu větší koncentrace částic plniva (bílé částečky) a na některých místech je na povrchu více pryskyřice (černá místa – elektronový mikroskop zobrazuje uhlovodíky černou barvou). Toto nerovnoměrné rozložení částic na povrchu může mít také za následek snížení velikosti vytvořeného elektrického pole při mechanickém namáhání materiálu.

Na snímku dole je okótována velikost některých částic plniva, kde lze opět vidět malé částečky plniva o velikosti přibližně 500 nm, ale i větší celky tvořené pravděpodobně shlukem těchto částic, které mají velikost až 5 μm .

KAPITOLA 4: ZÁVĚR

V bakalářské práci jsem se zaměřil na vytvoření piezoelektrického kompozitního materiálu, který by mohl být potenciálně použit v senzorech v nositelné a flexibilní elektronice nebo v energetických harvestorech. Kompozitní materiál byl připraven ve dvou variantách. Jako plnivo byl v obou případech použit piezoelektrický prášek T&P-5 (Navy Type VI) od společnosti T&Partners Praha. Pryskyřice byla využita pro každý kompozit odlišná. Obě použité pryskyřice byly od společnosti Prusa Research, konkrétně Prusament Resin Flex a Prusament Resin Tough. Připravené materiály byly tištěny technologií stereolitografie na tiskárně Original Prusa SL1. Nejvyšší obsah plniva, se kterým se úspěšně dařil 3D tisk, bylo 30 hm.%. Vytvořené materiály byly poté charakterizovány z hlediska elektrických a mechanických vlastností a byly vystaveny účinkům velkého elektrického pole, kterým jsem se snažil o polarizaci vytištěných vzorků.

Výsledný kompozitní materiál vykazuje piezoelektrické vlastnosti – při mechanickém namáhání generuje elektrické napětí. Velikost generovaného napětí je ale zatím přibližně tisíckrát menší než u běžně používaných piezoelektrických keramik (např. PZT vyrobené metodou sintrování). Výrazně horší piezoelektrické vlastnosti lze vidět i při výpočtu piezoelektrických konstant d a g , které jsou zásadními parametry určujícími kvalitu piezoelektrika. Naopak efektivní koeficient spřažení a mechanický činitel kvality kompozitu vyšly jen lehce nižší, než je uvedeno v datasheetu samotného piezoelektrického materiálu, který byl využit jako plnivo.

Teplotní součinitel roztažnosti při přidání 30 hm.% piezoelektrického prášku do pryskyřice Flex klesl přibližně o 30 %, protože piezoelektrická keramika užitá jako plnivo téměř nemění své rozměry při rostoucí teplotě. Materiál s matricí z resinu Tough vykazuje opačné chování, neboť hodnota jeho teplotního součinitele rozměrové roztažnosti přidáním 30 hm.% plniva roste.

Z hlediska mechanických vlastností došlo přidáním plniva do pryskyřice ke snížení pevnosti obou materiálů přibližně o 30 % s přidáním 10 hm.% plniva. Tažnost materiálů se kvůli přítomnosti částec plniva snížila. Z hlediska elektrických vlastností, hodnota relativní permity dle očekávání přidáním plniva do pryskyřice vzrostla. Pozorováním kompozitního materiálu pod velkým zvětšením lze usoudit, že částice plniva jsou v kompozitu poměrně rovnoměrně rozmístěny a nedochází k příliš výraznému shlukování částic, které by mělo za následek výrazné ovlivnění mechanických a piezoelektrických vlastností materiálu.

Využití připraveného kompozitního materiálu s matricí z resinu Tough v praxi by bylo teoreticky možné, nicméně by bylo poměrně obtížné, protože by bylo nutné využít operační zesilovače napětí, aby bylo umožněno lépe pozorovat malé změny napětí při mechanickém namáhání. Pro vhodnost užití materiálu v senzorech je potřebné, aby vykazoval podobné piezoelektrické vlastnosti jako keramiky užívané v současné době, čehož bohužel materiál zdaleka nedosahuje.

Kompozitní materiál s matricí z resinu Flex by bylo z mechanického hlediska možné využít ve flexibilní elektronice, protože je dostatečně pružný, ale vykazuje dokonce mírně horší piezoelektrické vlastnosti než materiál Tough (při stejném hmotnostním zastoupení plniva), proto není jeho užití příliš pravděpodobné.

Celkově lze říct, že tento experiment byl prvním krokem v tvorbě nového piezoelektrického materiálu a že výsledky jsou povzbuzující. V budoucnu bych rád pokračoval ve výzkumu a experimentálním zkoumání vlastností kompozitních piezoelektrických materiálu. Cílem by mělo být optimalizovat parametry přípravy materiálu vykazujícího stejné, nebo dokonce lepší piezoelektrické vlastnosti než sintrovaná PZT keramika, která je nyní nejvíce rozšířená. Lepších výsledků by bylo možné dosáhnout např. díky většímu obsahu plniva v kompozitu nebo optimalizací procesu pólování vzorku. Dále bych chtěl zkoumat možné aplikace tohoto materiálu v různých oblastech, jako jsou senzory, mikroelektronické systémy, harvestory energie nebo lékařství.

LITERATURA

- [1] J. Lipták a J. Sedláček, *Úvod do elektrotechnických materiálů*. Praha: Vydavatelství ČVUT, 2008.
- [2] J.-F. Li, „Fundamentals of Piezoelectricity”, in *Lead-free piezoelectric materials*, Weinheim: Wiley-VCH, 2021.
- [3] S. Roberts, „Dielectric and Piezoelectric Properties of Barium Titanate”, *Phys. Rev.*, roč. 71, č. 12, s. 890–895, čer. 1947, doi: 10.1103/PhysRev.71.890.
- [4] J. Park, D.-G. Lee, S. Hur, J. M. Baik, H. S. Kim, a H.-C. Song, „A Review on Recent Advances in Piezoelectric Ceramic 3D Printing”, *Actuators*, roč. 12, č. 4, s. 177, dub. 2023, doi: 10.3390/act12040177.
- [5] E. R. Cholleti, „A Review on 3D printing of piezoelectric materials”, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, roč. 455, s. 012046, pro. 2018, doi: 10.1088/1757-899X/455/1/012046.
- [6] „Electromechanical Coupling Factor - an overview | ScienceDirect Topics”. Viděno: 15. květen 2024. [Online]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/electromechanical-coupling-factor>
- [7] H. N. Shekhani a K. Uchino, „Evaluation of the mechanical quality factor under high power conditions in piezoelectric ceramics from electrical power”, *Journal of the European Ceramic Society*, roč. 35, č. 2, s. 541–544, úno. 2015, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.08.038.
- [8] „Pyroelektrický a piezoelektrický jev | Eduportál Techmania”. Viděno: 20. březen 2024. [Online]. Dostupné z: <https://edu.techmania.cz/cs/encyklopedie/fyzika/elektrostatika/pyroelektricky-piezoelektricky-jev>
- [9] „Princip a aplikace piezoelektrického jevu - Znalosti - PZT Electronic Ceramic Co., Ltd”. Viděno: 20. březen 2024. [Online]. Dostupné z: <https://cz.pztpiezo.com/info/the-principle-and-application-of-piezoelectric-60184971.html>
- [10] N. Sezer a M. Koç, „A comprehensive review on the state-of-the-art of piezoelectric energy harvesting”, *Nano Energy*, roč. 80, s. 105567, úno. 2021, doi: 10.1016/j.nanoen.2020.105567.
- [11] „Vybíráme z trendů 3D tisku pro rok 2023”. Viděno: 20. březen 2024. [Online]. Dostupné z: <https://3dwiser.com/trendy-3d-tisku-2023-prumysl-armada-ai-lekarstvi/>
- [12] Materialpro3d.cz, „Co je 3D tisk materialpro3d.cz”, materialpro3d.cz. Viděno: 20. březen 2024. [Online]. Dostupné z: <https://www.materialpro3d.cz/3d-tisk-v-kostce/>
- [13] „Guide to Stereolithography (SLA) 3D Printing”, Formlabs. Viděno: 30. duben 2024. [Online]. Dostupné z: <https://formlabs.com/eu/blog/ultimate-guide-to-stereolithography-sla-3d-printing/>
- [14] „Bottom-Up vs Top-Down vs CLIP 3D Printing”, The Ortho Cosmos. Viděno: 1. květen 2024. [Online]. Dostupné z: <https://theorthocosmos.com/bottom-vs-top-vs-clip-3d-printing/>
- [15] „Stereolithography - an overview | ScienceDirect Topics”. Viděno: 20. březen 2024. [Online]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/topics/materials-science/stereolithography>
- [16] „Guide to Selective Laser Sintering (SLS) 3D Printing”, Formlabs. Viděno: 20. březen 2024. [Online]. Dostupné z: <https://formlabs.com/eu/blog/what-is-selective-laser-sintering/>
- [17] „Metal Binder Jetting Technology for 3D Printing | Metal 3D Printing”, forcyst. Viděno: 9. duben 2024. [Online]. Dostupné z: <https://www.forcyst.com/metal-binder-jetting?lang=cs>
- [18] kristianv, „Binder Jetting jako revoluční nástroj aditivní výroby kovových dílů”, Additive Systems. Viděno: 9. duben 2024. [Online]. Dostupné z: <https://additivesystems.cz/binder-jetting-jako-revolucni-nastroj-aditivni-vyroby-kovovych-dilu/>
- [19] „Jak funguje 3D tiskárna: Základní technologie 3D tisku | TonerPartner.cz”. Viděno: 9. duben 2024. [Online]. Dostupné z: <https://www.tonerpartner.cz/clanky/jak-funguje-stolni-3d-tiskarna-zakladni-technologie-3d-tisku-24967cz39332/>
- [20] „Stolní 3D tiskárna - jak vlastně funguje a kterou si vybrat”. Viděno: 9. duben 2024. [Online]. Dostupné z: <https://www.3dees.cz/blog/3d-tiskarna-jak-vlastne-funguje-a-kerou-si-vybrat>
- [21] J. Průša, „Original Prusa i3 MK2 Multi Material Upgrade Release - Dual/Quad extrusion”, Original Prusa 3D Printers. Viděno: 9. duben 2024. [Online]. Dostupné z: https://blog.prusa3d.com/original-prusa-i3-mk2-multi-material-upgrade-release_4557/
- [22] „Introduction of Ceramic 3D Printing”. Viděno: 9. duben 2024. [Online]. Dostupné z: <https://www.preciseceramic.com/blog/introduction-of-ceramic-3d-printing.html>
- [23] M. Abdelkader, S. Petrik, D. Nestler, a M. Fijalkowski, „Ceramics 3D Printing: A Comprehensive Overview and Applications, with Brief Insights into Industry and Market”, *Ceramics*, roč. 7, č. 1, s. 68–85, led. 2024, doi: 10.3390/ceramics7010006.
- [24] „Why You Should Consider 3D Printing Ceramic for Your Next Projects | AT-Machining”, <https://at-machining.com/>. Viděno: 9. duben 2024. [Online]. Dostupné z: <https://at-machining.com/3d-printing-ceramic/>

- [25] Z. Chen *et al.*, „3D printing of ceramics: A review”, *Journal of the European Ceramic Society*, roč. 39, č. 4, s. 661–687, dub. 2019, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.11.013.
- [26] J. Cheng, Y. Chen, J.-W. Wu, X.-R. Ji, a S.-H. Wu, „3D Printing of BaTiO₃ Piezoelectric Ceramics for a Focused Ultrasonic Array”, *Sensors*, roč. 19, č. 19, s. 4078, zář. 2019, doi: 10.3390/s19194078.
- [27] Y. Zeng *et al.*, „Recent progress in 3D printing piezoelectric materials for biomedical applications”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, roč. 55, č. 1, s. 013002, led. 2022, doi: 10.1088/1361-6463/ac27d2.
- [28] G. H. Yesner a J. F. Tressler, „3D Printing of PZT Piezoelectric Transducer Elements”.
- [29] W. G. Nelson, Ed., *Piezoelectric materials: structure, properties and applications*. in Materials science and technologies. New York, NY: Nova Science Publ, 2010.
- [30] E. Stefan, T. Didriksen, T. O. Sunde, M.-L. Fontaine, H. Ræder, a P. M. Rørvik, „Effects of powder properties on the 3D printing of BaTiO₃ ceramic resins by stereolithography”, *Prog Addit Manuf*, roč. 8, č. 6, s. 1641–1651, pro. 2023, doi: 10.1007/s40964-023-00431-w.
- [31] S.-M. Chang *et al.*, „Optimization of piezoelectric polymer composites and 3D printing parameters for flexible tactile sensors”, *Additive Manufacturing*, roč. 67, s. 103470, dub. 2023, doi: 10.1016/j.addma.2023.103470.
- [32] D. Waller a A. Safari, „Corona poling of PZT ceramics and flexible piezoelectric composites”, *Ferroelectrics*, roč. 87, č. 1, s. 189–195, 1988, doi: 10.1080/00150198808201381.
- [33] „Technický list - Prusament Resin Flex80 Transparent Clear by Prusa Polymers”. Prusa Polymers by Josef Prusa.
- [34] „Technický list Prusament Tough Resin - všechny barvy”. Prusa Polymers by Josef Prusa.
- [35] „What is the Coefficient of Thermal Expansion? - Matmatch”. Viděno: 21. květen 2024. [Online]. Dostupné z: <https://matmatch.com/learn/property/what-is-coefficient-of-thermal-expansion>
- [36] „What is the mechanical quality factor Qm and what is it for?” Viděno: 9. květen 2024. [Online]. Dostupné z: https://www.atcp-ndt.com/en/support/faq_trz/413-what-is-the-mechanical-quality-factor-qm-and-what-is-it-for.html
- [37] C. Carbone, M. Benwadih, G. D’Ambrogio, M.-Q. LE, J.-F. Capsal, a P.-J. Cottinet, „Influence of Matrix and Surfactant on Piezoelectric and Dielectric Properties of Screen-Printed BaTiO₃/PVDF Composites”, *Polymers (Basel)*, roč. 13, č. 13, s. 2166, čer. 2021, doi: 10.3390/polym13132166.
- [38] R. MANUFACTURING, „Crealty High Temperature Resin - Oranžovo červená - 0,5 kg - RICHVALSKY MANUFACTURING”, richvalsky.cz. Viděno: 16. květen 2024. [Online]. Dostupné z: <https://www.richvalsky.cz/high-temperature-resin-oranzovo-cervena-0-5-kg/>
- [39] K. Kim, J. L. Middlebrook, J. E. Chen, W. Zhu, S. Chen, a D. J. Sirbuly, „Tunable Surface and Matrix Chemistries in Optically Printed (0–3) Piezoelectric Nanocomposites”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, roč. 8, č. 49, s. 33394–33398, pro. 2016, doi: 10.1021/acsami.6b12086.
- [40] F. Wei, D. Y. Zheng, Z. H. Peng, L. Yang, H. W. Zhu, a T. Zhou, „The effect of dispersant on the properties PSN-PMS-PNN-PZT piezoelectric ceramics”, *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.*, roč. 186, č. 2, s. 012063, zář. 2018, doi: 10.1088/1755-1315/186/2/012063.
- [41] „Light Link™ SLA Resin Made With Kynar® PVDF”, Tetra Growth LLC. Viděno: 16. květen 2024. [Online]. Dostupné z: <https://www.tetragrowth.solutions/products/light-link-kynar-3d-printing-resin>

PŘÍLOHA A: SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK

A.1 Seznam symbolů

α_L [$\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-1}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$]	teplotní součinitel rozměrové roztažnosti
ϵ_0 [F/m]	permitivita vakua
ϵ_r [-]	relativní permitivita
C [F]	kapacita
d [C/N]	piezoelektrický koeficient náboje
f [Hz]	frekvence
g [Vm/N]	piezoelektrická napěťová konstanta
k_{eff} [-]	efektivní koeficient spřežení
Q_m [-]	mechanický činitel jakosti
Z [Ω]	impedance

A.2 Seznam zkratek

BaTiO ₃	titanát barnatý
BJ	binder jetting (tryskání pojiva)
CTE	teplotní součinitel délkové roztažnosti
FDM	fused deposition modelling (extruze materiálu)
FFF	fused filament fabrication (extruze materiálu)
NKN	(Na,K)NbO ₃
PLA	polylactic acid (plastická hmota vyrobená z biomasy)
PVDF	polyvinylidendifluorid
PVF	polyvinylfluorid
PZT	titaničitan-zirkoničitan olovnatý
SLA	stereolitografie
SLS	selective laser sintering (spékání materiálu pomocí laseru)
ZnO	oxid zinečnatý

PŘÍLOHA B: PLNIVO T&P-5

Physical and Piezoelectric Properties of T&P Materials

Material:	T&P-5
-----------	-------

Relative Dielectric Constant

K^T	1710 - 2090
-------	-------------

Dielectric Dissipation Factor (Dielectric Loss (%))*

Tan δ	1.4
--------------	-----

Curie Point (°C)**

T_c	360
-------	-----

Electromechanical Coupling Factor (%)

K_p	0.60
-------	------

Piezoelectric Charge Constant (10^{-12} C/N or 10^{-12} m/V)

d_{33}	450
----------	-----

Piezoelectric Voltage Constant (10^{-3} Vm/N or 10^{-3} m²/C)

g_{33}	25
----------	----

$-g_{31}$	12.4
-----------	------

g_{15}	36
----------	----

Young's Modulus (10^{10} N/m²)

Y_{11}^E	5.3
------------	-----

Frequency Constants (Hz·m or m/s)

N_L (longitudinal)	1500
----------------------	------

N_T (thickness)	2000
-------------------	------

N_p (planar)	2000
----------------	------

Density (g/cm³)

ρ	7.7
--------	-----

Mechanical Quality Factor

Q_m	70
-------	----

All values nominal; measurements made 24 hours after polarization.

Maximum voltage: 5-7 VAC /mil for T&P-5 VDC ~2X.

9-11 VAC /mil for T&P-4, T&P-8 VDC ~2X.

*At 1 kHz, low field.

**Maximum operating temperature = Curie point/2.

Obr. B-1 Datasheet využitého plniva T&P-5