

# Dielektrická spektroskopie kompozitu polymer-keramika vyrobených 3D tiskem

*České vysoké učení technické v Praze  
Fakulta elektrotechnická  
Katedra elektrotechnologie*

Tomáš Hudec

Praha 2021

Diplomová práce

Vedoucí práce:  
Ing. Josef Sedláček CSc.

## I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Hudec** Jméno: **Tomáš** Osobní číslo: **457227**  
Fakulta/ústav: **Fakulta elektrotechnická**  
Zadávací katedra/ústav: **Katedra elektrotechnologie**  
Studijní program: **Elektrotechnika, energetika a management**  
Specializace: **Technologické systémy**

## II. ÚDAJE K DIPLOMOVÉ PRÁCI

Název diplomové práce:

**Dielektrická spektroskopie kompozitu polymer-keramika vyrobených 3D tiskem**

Název diplomové práce anglicky:

**Dielectric Spectroscopy of Polymer-Ceramic Composite processed by FDM**

Pokyny pro vypracování:

- 1) Formou řešerše se seznámte s problematikou technologií FDM.
- 2) Připravte sadu polymerních kompozitů s rozdílnou koncentrací keramické příměsi.
- 3) Metodou dielektrické spektroskopie stanovte základní dielektrické parametry kompozitů a jejich frekvenční a teplotní závislosti.
- 4) Matematicky modelujte chování dielektrických parametrů připravovaných kompozitních materiálů.
- 5) Parametry měřených kompozitních materiálů porovnejte s matematickými modely.
- 6) Navrhněte možné oblasti využití kompozitních materiálů vyrobených technologií FDM v elektrotechnické praxi a popište očekávané problémy při jejich aplikaci.

Seznam doporučené literatury:

- [1] RICHERSON, David W.; LEE, William E. Modern ceramic engineering: properties, processing, and use in design. CRC press, 2018.  
[2] BARSOU, Michel. Fundamentals of ceramics. CRC press, 2019.  
[3] STRĚTESKÝ, Ondřej. Základy 3D tisku s Josefem Průšou. Praha: Prusa Research sro, 2019.

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) diplomové práce:

**Ing. Josef Sedláček, CSc., katedra elektrotechnologie FEL**

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

Datum zadání diplomové práce: **05.02.2021** Termín odevzdání diplomové práce: \_\_\_\_\_

Platnost zadání diplomové práce: **30.09.2022**

Ing. Josef Sedláček, CSc.  
podpis vedoucí(ho) práce

podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry

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

## III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

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

\_\_\_\_\_  
Datum převzetí zadání

\_\_\_\_\_  
Podpis studenta

# Obsah

<b>I Předmluva</b>	viii
<hr/>	
Prohlášení	x
Poděkování	xi
Abstrakt/Abstract	xii
<b>II Diplomová Práce</b>	1
<hr/>	
<b>1 Úvod</b>	3
<b>2 Keramické materiály</b>	4
2.1 Oxid titaničitý - TiO <sub>2</sub>	4
<b>3 Aditivní výroba</b>	7
3.1 Polymerní matrice PETG	10
3.2 Současný výzkum kompozitu polymer-keramika	11
<b>4 Experimentální část</b>	16
4.1 Výroba zkušebních vzorků	16
4.1.1 Vzorky FDM	16
4.1.2 Slinutý vzorek	19
4.2 Měřicí pracoviště a měřené veličiny	20
4.3 Čisté PETG	22
4.3.1 Shrnutí	26
4.4 PETG + 10 hm.% TiO <sub>2</sub>	27
4.4.1 Shrnutí	31
4.5 PETG + 20 hm.% TiO <sub>2</sub>	31
4.5.1 Shrnutí	34

4.6	Komparace filamentů . . . . .	35
4.6.1	Zakrytované & Nezakrytované . . . . .	39
4.6.2	Vliv žíhání na dielektrické parametry . . . . .	41
4.6.3	Shrnutí . . . . .	42
4.7	Matematické modelování . . . . .	43
4.7.1	Raleigh model . . . . .	43
4.7.2	Hanai-Bruggeman model . . . . .	43
4.7.3	Maxwell-Garnett model . . . . .	44
4.7.4	Jaysundere-Smith model . . . . .	44
4.7.5	Raju model. . . . .	44
4.7.6	Vstupní hodnoty a získané modely . . . . .	45
4.7.7	Shrnutí . . . . .	51
4.8	Využití kompozitu PETG-TiO <sub>2</sub> v elektrotechnice . . . . .	51
<b>5</b>	<b>Závěr</b>	<b>55</b>
<b>6</b>	<b>Bibliografie</b>	<b>58</b>
<b>III</b>	<b>Přílohy</b>	<b>61</b>
<hr/>		
	<b>Informace k přílohám</b>	<b>63</b>

# Seznam obrázků

2.1 Tetragonální krystalová mřížka rutilu. Zdroj: [3] . . . . .	5
3.1 Schéma extruderu technologie FDM. Zdroj: [10] . . . . .	8
3.2 Snímky pořízené SEM. Snímek vlevo zobrazuje disperzi zrn, přičemž měřítko činí 10 $\mu$ m. Pravý snímek zobrazuje stejný vzorek s měřítkem 50 $\mu$ m. Zdroj: [18] . .	12
3.3 Relativní permitivita a ztrátový činitel jako funkce hm%. Zdroj: [18] . . . . .	12
3.4 Závislost relativní permitivity na frekvenci, parametrem je objemové procento. Zdroj: [19] . . . . .	13
3.5 Vliv žíhání na výsledné mechanické parametry vzorků. Modrý sloupec představuje nežíhané vzorky, červený sloupec pak vzorky žíhané. Zkoumané parametry zleva - tvrdost, pevnost v tahu, rázová houževnatost, pevnost v ohybu. Zdroj: [23] . . . . .	14
4.1 Rozdělení vzorků do skupin. Zdroj: Vlastní zpracování . . . . .	17
4.2 Využití TinkerCad pro výrobu měřených vzorků. Zdroj: Vlastní zpracování . .	17
4.3 Využití PrusaSliceru pro získání G-code. Zdroj: Vlastní zpracování . . . . .	18
4.4 Výstup z konfokálního mikroskopu. Obrázek (a) zachycuje celý vzorek čistého PETG, obrázek (b) představuje zobrazení červené sekce z (a). Zkreslení kruhového tvaru je způsobeno úpravou obrázku. Zdroj: Vlastní zpracování . . . . .	22
4.5 Závislost relativní permitivity (vrchní graf) a ztrátového činitele (spodní graf) čistého PETG na frekvenci. Zdroj: Vlastní zpracování . . . . .	23
4.6 Závislost relativní permitivity a ztrátového činitele čistého PETG na teplotě pro 1 kHz, 1 MHz a 1 GHz. Zdroj: Vlastní zpracování . . . . .	24
4.7 Cole-Cole diagram pro čisté PETG. Zdroj: Vlastní zpracování . . . . .	26
4.8 Výstup z konfokálního mikroskopu. Obrázek (a) zachycuje celý vzorek z 10 hm.% dotovaného PETG, obrázek (b) představuje zobrazení červené sekce z (a). Zkreslení kruhového tvaru je způsobeno úpravou obrázku. Zdroj: Vlastní zpracování . .	27

4.9	Distribuce velikosti zrn PETG dotovaného z 10 hm.% TiO <sub>2</sub> . Zdroj: Vlastní zpracování . . . . .	28
4.10	Závislost $\epsilon_r(f)$ a $tg\delta(f)$ pro PETG dotované 10 hm.% TiO <sub>2</sub> . Zdroj: Vlastní zpracování . . . . .	29
4.11	Závislost $\epsilon_r(T)$ a $tg\delta(T)$ pro PETG dotované 10 hm.% TiO <sub>2</sub> . Zdroj: Vlastní zpracování . . . . .	30
4.12	Cole-Cole pro PETG dotované 10 hm.% TiO <sub>2</sub> . Zdroj: Vlastní zpracování . . . . .	30
4.13	Výstup z konfokálního mikroskopu. Obrázek (a) zachycuje celý vzorek z 20 hm.% dotovaného PETG, obrázek (b) představuje zobrazení červené sekce z (a). Zkreslení kruhového tvaru je způsobeno úpravou obrázku. Zdroj: Vlastní zpracování . . . . .	31
4.14	Distribuce velikosti zrn PETG dotovaného z 20 hm.% TiO <sub>2</sub> . Zdroj: Vlastní zpracování . . . . .	32
4.15	Závislost $\epsilon_r(f)$ a $tg\delta(f)$ pro PETG dotované 20 hm.% TiO <sub>2</sub> . Zdroj: Vlastní zpracování . . . . .	33
4.16	Závislost $\epsilon_r(T)$ a $tg\delta(T)$ pro PETG dotované 20 hm.% TiO <sub>2</sub> . Zdroj: Vlastní zpracování . . . . .	33
4.17	Cole-Cole pro PETG dotované 20 hm.% TiO <sub>2</sub> . Zdroj: Vlastní zpracování . . . . .	34
4.18	Porovnání všech vzorků, vytvořených v nezakrytované tiskárně. Zdroj: Vlastní zpracování . . . . .	35
4.19	Snímání drsnosti povrchu jednotlivých vzorků pomocí laserového mikroskopu. Zleva: Čisté PETG, PETG + 10 hm.%, PETG + 20 hm.%. Zdroj: Vlastní zpracování . . . . .	36
4.20	Teplotní závislost všech vzorků vytvořených v nezakrytované tiskárně. Zdroj: Vlastní zpracování . . . . .	38
4.21	Naměřené rezistivity, dělené dle typu zapouzdření tiskárny. Zdroj: Vlastní zpracování . . . . .	39
4.22	Frekvenční závislosti $\epsilon_r$ a $tg\delta$ pro zakrytované a nezakrytované tiskárny. Zdroj: Vlastní zpracování . . . . .	40
4.23	Závislost porozity na dotaci keramické výplně pro zakrytovanou a nezakrytovanou tiskárnu. Zdroj: Vlastní zpracování . . . . .	41
4.24	Vliv žíhání na dielektrické parametry. Zdroj: Vlastní zpracování . . . . .	42
4.25	Matematické modelování relativní permitivity pro zakrytovanou tiskárnu. Zdroj: Vlastní zpracování . . . . .	46
4.26	Porovnání experimentálně naměřených hodnot s hodnotami matematických modelů. Graf navazuje na obr. 4.25. Zdroj: Vlastní zpracování . . . . .	47
4.27	Matematické modelování relativní permitivity pro nezakrytovanou tiskárnu. Zdroj: Vlastní zpracování . . . . .	47

4.28	Porovnání experimentálně naměřených hodnot s hodnotami matematických modelů pro nezakrytovanou tiskárnu. Graf navazuje na obr. 4.27. Zdroj: Vlastní zpracování . . . . .	48
4.29	Model ztrátového činitele pro 1 kHz. Vlevo je vyobrazena zakrytovaná tiskárna, vpravo tiskárna nezakrytovaná. Zdroj: Vlastní zpracování . . . . .	48
4.30	Model ztrátového činitele pro 1 MHz. Vlevo je vyobrazena zakrytovaná tiskárna, vpravo tiskárna nezakrytovaná. Zdroj: Vlastní zpracování . . . . .	49
4.31	Citlivostní analýza relativní permitivity pro 1 kHz (vlevo) a 1 MHz (vpravo). Zdroj: Vlastní zpracování . . . . .	49
4.32	Citlivostní analýza ztrátového činitele pro 1 kHz (vlevo) a 1 MHz (vpravo). Zdroj: Vlastní zpracování . . . . .	50
4.33	Zobrazení $C = f(t, d)$ , kde $t$ je tloušťka kondenzátoru, $d$ je jeho diametr. Zdroj: Vlastní zpracování . . . . .	52
4.34	Simulace účinnosti radiace a impedanční šířky pásma v závislosti na $\epsilon_r$ a $tg\delta$ . Zdroj: [37] . . . . .	54

# Seznam tabulek

3.1	Přehled hodnot parametrů čistého PETG. Zdroj: Vlastní zpracování . . . . .	11
3.2	Souhrn vybraných článků zabývajících se 3D tiskem a jeho využitelností v elektrotechnice. Zdroj: Vlastní zpracování . . . . .	15
4.1	Přehled rozměrů testovaných vzorků. Zdroj: Vlastní zpracování . . . . .	19
4.2	Rozměry slinutého TiO <sub>2</sub> . Zdroj: Vlastní zpracování. . . . .	20
4.3	Zhodnocení drsnosti povrchu filamentů. Zdroj: Vlastní zpracování. . . . .	36
4.4	Přehled vstupních parametrů pro matematické modelování. Zdroj: Vlastní zpracování . . . . .	45
4.5	Příklady aplikací kondenzátorů. Zdroj: [36] . . . . .	51



# Seznam symbolů

$\varepsilon_r$	[-]	relativní permitivita, též dielektrická konstanta
$\bar{t}, t$	[m]	průměrná tloušťka vzorku/tloušťka vzorku
$d$	[m]	diametr
$\vec{J}$	[A.m <sup>-2</sup> ]	proudová hustota
$\gamma$	[S.m <sup>-1</sup> ]	měrná vodivost, také konduktivita
$\omega$	[s <sup>-1</sup> ]	kruhová frekvence
$\varepsilon_0$	[F.m <sup>-1</sup> ]	permitivita vakua
$\vec{E}$	[V.m <sup>-1</sup> ]	intenzita elektrického pole
$\varepsilon^*, \varepsilon', \varepsilon''$	[-]	komplexní permitivita a její reálná/imaginární složka
$\gamma_v, \gamma_p$	[S.m <sup>-1</sup> ]	stejnoseměrná/střídavá vodivostní složka
$tg\delta$	[-]	ztrátový činitel
$C_0, C_p$	[F]	kapacita vzduchového/měřeného kondenzátoru
$R, R_p$	[Ω]	odpor/odpor měřeného kondenzátoru
$S$	[m <sup>2</sup> ]	plocha elektrod
$\rho_v$	[Ω.m]	měrný odpor, též rezistivita
$f$	[Hz]	frekvence
$T, T_g$	[°C]	teplota/teplota skelného přechodu
$a, b, c, r$	[-]	parametry Cole-Cole diagramu, respektive kružnice
$C_m, C_s, C_{st}$	[F]	kapacita měřená/skutečná/stěrbiny
$\bar{R}_a$	[m]	průměrná drsnost povrchu
$\bar{\sigma}_{R_a}$	[m]	průměrná směrodatná odchylka drsnosti
$\varepsilon_{eff}, \varepsilon_1, \varepsilon_2$	[-]	permitivita kompozitu/matrice/plniva
$tg\delta_{eff}, tg\delta_1, tg\delta_2$	[-]	ztrátový činitel kompozitu/matrice/plniva
$\varphi_1, \varphi_2$	[-]	podíl objemu zastoupeného maticí/výplní
$C_{TiO_2}$	[-]	dotace keramického plniva
$Q$	[-]	Q faktor, též činitel jakosti



# Předmluva



# 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, 21. května 2021

# Poděkování

Rád bych tímto poděkoval vedoucímu mé diplomové práce panu Ing. Josefu Sedláčkovi, CSc. za cenné rady, čas a vstřícný přístup v průběhu řešení této práce. Dále bych rád poděkoval panu doc. Ing. Pavlu Ctiborovi, Ph.D. za věcné připomínky a odbornou pomoc a panu Ing. Petru Veselému za rady a poskytnutí 3D tiskárny. Rovněž děkuji panu Adamu Pinknerovi z Prusa Polymers a.s. za ochotu, čas a spolupráci, bez níž by tato práce nebyla možná. V neposlední řadě děkuji rodičům, bratrovi, ale také přátelům za jejich podporu v průběhu celého studia.

# Abstrakt/Abstract

Práce se zabývá evaluací dielektrických parametrů kompozitního materiálu PETG-TiO<sub>2</sub> (polyethylentereftalát-glykol v kombinaci s oxidem titaničitým) tvořeného technologií 3D tisku, respektive technologií FDM (Fused Deposition Modeling). Premisou práce je komparace čistého PETG s PETG dotovaným keramickým TiO<sub>2</sub>. Dotace polymerní matrice byla provedena za účelem dosažení zlepšení dielektrických parametrů.

V teoretické části jsou popsány jednotlivé komponenty kompozitního materiálu - polymerní matrice a keramická výplň. Teoretická sekce rovněž přehledně popisuje technologii FDM a na závěr diskutuje aktuální výzkum provedený v odvětví kompozitů polymer-keramika.

Praktická část je dekomponována do několika sekcí. Nejprve jsou shrnuty výrobní parametry jednotlivých vzorků a je popsáno měřicí pracoviště. Následuje komparace jednotlivých typů vzorků a jejich následné porovnání s matematickými modely tzv. směšovacími pravidly. Na závěr praktické části prezentují potenciální využití těchto kompozitů v elektrotechnické praxi.

**Klíčová slova:** 3D tisk, kompozitní materiál, PETG, TiO<sub>2</sub>, dielektrická spektroskopie, směšovací pravidla

This thesis deals with the evaluation of dielectric parameters of PETG-TiO<sub>2</sub> composite, fabricated by Fused Deposition Modeling (FDM). The premise is the comparison of pure PETG and PETG doped with TiO<sub>2</sub>, with the aim of the dielectric parameters improvement.

Individual components of the composite are discussed within the theoretical section. Moreover, FDM is explained and current research on polymer matrix composite (PMC) is described.

Practical part is divided into several sections. Firstly, parameters of the fabrication process and measurement tools are discussed. Comparison of different filaments, as well as, comparison between the actual data and mathematical models follows. The final section presents potential use of measured composites within the electrical engineering.

**Key Words:** 3D printing, composite materials, PETG, TiO<sub>2</sub>, dielectric spectroscopy, mathematical modeling



# Diplomová Práce





# 1 Úvod

Cílem diplomové práce je evaluace 3D tisku, jakožto metody pro výrobu kompozitního materiálu polymer-keramika. 3D tisk za posledních několik let výrazně získal na popularitě a stává se z něj běžně užívaná metoda v mnoha odvětvích. Technologie 3D tisku se v dnešní době využívá například na výrobu náradí, náhradních dílů, dětských her, lze ji ovšem uplatnit také ve větším měřítku na výstavbu domů. Technologie se tedy uplatňuje napříč mnoha odvětvími, nicméně její uplatnění v elektrotechnice není zdaleka tak běžné jako ve výše zmíněných aplikacích.

Předmětem práce je proto zkoumání kompozitního materiálu polymer-keramika a jeho následné uplatnění v elektrotechnice. Práce tak zahrnuje 3D tisk kompozitního materiálu – v tomto případě se bude jednat o polymerní matici tvořenou polyetylentereftalát-glykolem (PETG) a dotovanou keramickým práškem  $\text{TiO}_2$ . Výroba filamentů byla zajištěna spoluprací se společností Průša Polymers a.s.

Nejprve bude uveden teoretický popis keramických materiálů a bližší popis dielektrických parametrů oxidu titaničitého, který je užit jako plnivo kompozitu. Následovat bude kapitola popisující metodu 3D tisku, jež je v rámci této práce využita. Podsekcí bude charakteristika použité polymerní matrice. Následuje experimentální část, jež zprvu popisuje modelování měřených vzorků s využitím softwaru TinkerCad a PrusaSlicer, také ale samotnou dielektrickou spektroskopii vytvořených vzorků. Dielektrická spektroskopie zahrnuje měření relativní permitivity a ztrátového činitele v závislosti na frekvenci a teplotě, také ale měření objemové rezistivity materiálů.

Nadcházející subsekcce se věnuje matematickému modelování směšovacích pravidel pro kompozity polymer-keramika. Výsledky modelování budou následně porovnány s experimentálně naměřenými hodnotami z předchozí kapitoly s cílem predikovat chování kompozitů s vyšším množstvím dotace. Závěrečná kapitola popíše možná využití kompozitního materiálu v oblasti elektrotechniky a přiblíží očekávané problémy, které by se při použití těchto materiálů mohly vyskytovat.

## 2 Keramické materiály

Keramické materiály označují objemnou skupinu, která má značné množství definic. Obecně se jedná o pevné látky obsahující minimálně dva prvky, přičemž alespoň jeden z nich je kov, či polokov. Keramické materiály jsou ve většině případů specifické iontovou vazbou, která určuje jejich chování. Mohou ovšem obsahovat i vazbu kovalentní, jako je tomu například v kombinaci SiC. Iontová vazba se ve většině případů pojí s elektricky a tepelně izolačními schopnostmi, také ale s nízkým koeficientem teplotní roztažnosti nebo mechanickou tvrdostí. Vzhledem k tomu, že iontová vazba je izotropní Coulombická síla, která působí přitažlivými silami na atomy keramického materiálu, tak zapříčiňuje také jeho křehkost. Jinými slovy porušení iontové vazby způsobuje narušení vnitřní struktury materiálu a ten již není schopen držet v kompaktní formě [1].

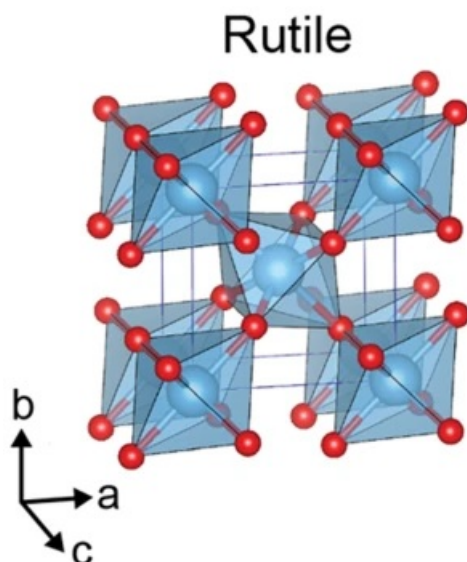
Keramické materiály se kromě dobrých izolačních schopností vyznačují rovněž plně obsazenou valenční vrstvou, která způsobuje jejich inertní vlastnosti a odolnost vůči chemikáliím. Na druhé straně se však také vyznačují svou porozitou, jež umožňuje absorpci vody, která může zcela změnit chování materiálu v elektrickém poli.

Jak již bylo řečeno, keramické materiály označují značnou skupinu, a proto se také dělí do mnoha podskupin v závislosti na jejich kompozici. Podskupiny se od sebe pak liší především množstvím záporně nabitých aniontů a kladně nabitých kationtů.

### 2.1 Oxid titaničitý - $\text{TiO}_2$

V případě oxidu titaničitého se jedná o binární keramickou strukturu, a tedy strukturu obsahující 1 aniont a 1 kationt.  $\text{TiO}_2$  se řadí do skupiny  $A_mX_n$ , ve kterém pozici A zaujímá kladně nabitý titan s nábojem +4 a pozici X zaujímají dva záporně nabité atomy kyslíku s celkovým nábojem -4 pro dosažení elektrické neutrality.  $\text{TiO}_2$  se nejčastěji vyskytuje ve třech formách – rutile, brookite a anatase, přičemž v této práci je využit titaničitý oxid ve formě rutilu, jenž je rovněž nejstabilnější variantou oxidu titaničitého [2].

Rutile obsazuje tetragonální krystalovou mřížku, ve které jsou si strany  $a$ ,  $b$  rovny. Strana  $c$  se od nich svou velikostí liší, jak lze vidět na obr. 2.1. Lze si rovněž všimnout, že celkový dipólový moment bude vzhledem k symetrii nulový a čisté  $\text{TiO}_2$  ve formě rutilu se tak projevuje nepolárním chováním v elektrickém poli. To se projeví stabilitou relativní permitivity v širokém frekvenčním spektru.



**Obr 2.1:** Tetragonální krystalová mřížka rutilu.  
Zdroj: [3]

Dielektrické parametry se pro  $\text{TiO}_2$  mohou ovšem značně lišit v závislosti na velikosti zrn a jejich orientaci a s tím úzce spjatou velikostí hranic zrn. Velikost tzv. grain boundaries může přispět ke zdánlivému zvýšení dielektrické konstanty (relativní permitivity), které je způsobené specifickým typem polarizace, jenž se nazývá Maxwell-Wagnerova.

Mezi další parametry, které určují výsledné dielektrické parametry rovněž můžeme řadit porozitu, teplotu a čas použitý při sinterování, dopanty a jiné, jak lze vidět například v referencích [4, 5]. S odkazem na [2] lze však tvrdit, že čisté  $\text{TiO}_2$  ve formě rutilu dosahuje při pokojové teplotě relativní permitivity mezi 15-170 a ztrátového činitele přibližně 0.0016 při pokojové teplotě a frekvenci  $10^6$  Hz. Bližší popis zvolených dielektrických parametrů pro účely modelování bude uveden v kapitole 4.

Na závěr této sekce je nutné uvést, že  $\text{TiO}_2$  nalézá zejména v posledních letech značná množství uplatnění, což je také důvodem, proč byl materiál vybrán jako plnivo do tisknutého kompozitu. Uplatnění lze nalézt ve fotokatalytických zařízeních, elektrických kondenzátorech, zařízeních pracujících v mikrovlnném spektru nebo v přístrojích plnící funkce senzorů. Kromě toho se objevují stále nové studie zkoumající  $\text{TiO}_2$  z důvodu vysokých hodnot dielektrické konstanty, v kombinaci se ztrátovým činitelem v řádu setin [6, 7, 8].

Je zřejmé, že vlastnosti dotovaných, či čistých keramických materiálů se tak napříč studii mohou značně lišit v závislosti na parametrech výroby. To s sebou ovšem přináší určité nevýhody keramických materiálů. Ty pro vlastní výrobu potřebují značné množství energie ve formě tepla, aby došlo k difuzi jednotlivých zrn a vznikl kompaktní materiál. Jejich výroba tudíž přirozeně vyžaduje sofistikované výrobní technologie.

Mezi aktuální výrobní technologie keramických materiálů řadíme především technologie Spark Plasma Sintering (SPS), konvenční slinování a jeho případné modifikace nebo technologii plazmového stříkání. Problémem těchto technologií je jednak komplexnost výrobních zařízení a také jejich náklady, ale rovněž limitace vyrobených geometrií. Jinými slovy aktuální technologie umožňují výrobu vysoce kompaktních vzorků s možností řídit velikost zrn teplotním reliéfem výrobního procesu. Nicméně geometrie, a tedy rozměry výsledných vzorků jsou značně omezeny.

Z těchto důvodů jsou keramické materiály ekonomicky nevýhodné a k jejich uplatnění v mnoha aplikacích, navzdory jejich kvalitám, nedochází. Typickým příkladem je kondenzátorová keramika, která ovšem kvůli své ceně v mnoha aplikacích použita není. Což je rovněž jeden z důvodů vzniku této práce, ve které se pokusím zhodnotit možnost náhrady čistých keramik kompozitními materiály. Na tomto místě je nutné si uvědomit, že dosažení parametrů čistých keramik užitím standardních procesů je aktuálně nereálné. Cílem práce ovšem je zjistit, zda by kompozit vytvořený 3D tiskem nemohl mít potenciál keramické materiály v některých aspektech nahradit.

## 3 Aditivní výroba

V této sekci bude probrána aditivní technologie výroby (AM z anglického additive manufacturing), jež představuje jiný název pro technologii 3D tisku. Technologie 3D tisku nabízí značný stupeň volnosti v mnoha aspektech výroby. Jedním z nich je tvarová variabilita výsledného produktu, nicméně rovněž nízká cena, minimální množství odpadu nebo rychlý výrobní proces.

AM se dělí do několika kategorií v závislosti na způsobu tisku výrobku. Ve všech případech lze ovšem tvrdit, že jde o proces, ve kterém se na sebe postupně přidává vrstva po vrstvě, až do okamžiku vzniku celého modelu. Dle [9] je několik základních technologií:

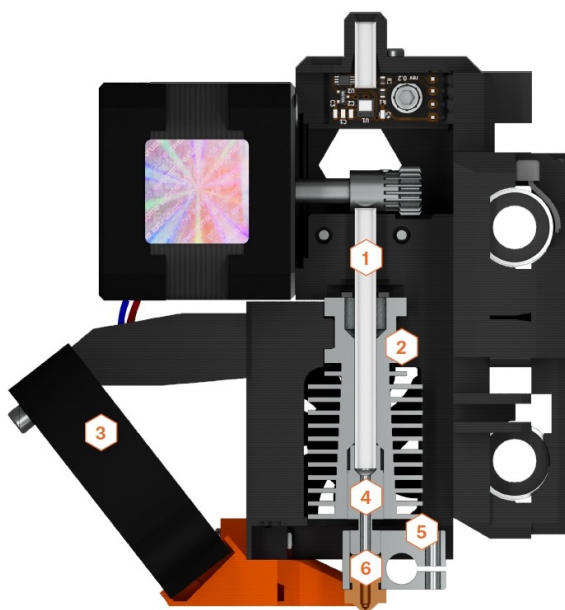
- FDM (Fused Deposition Modelling)
- Powder Bed Fusion:
  - SLS (Selective Laser Sintering)
  - SLM (Selective Laser Melting)
- SLA (Stereolithography)
- A další

Všechny tyto metody se liší způsobem, jakým jsou modely sestrojeny. Technologie SLA, což je označení pro litografickou metodu, funguje na principu vytvrzování polymeru v tekutém stavu UV světlem. Světelný zdroj v polymeru aktivuje radikály, které zapříčiňují spojení monomerů v komplexní polymerní strukturu. SLA je momentálně nejpoužívanější technologií pro výrobu kompozitu polymer-keramika a umožňuje dotovat polymerní matici keramickými částicemi o rozměrech okolo 10  $\mu\text{m}$ . Negativem SLA je jednoznačně nízká rychlost výrobního cyklu a vyšší cena v porovnání s metodou FDM [9].

Do technologie Powder bed fusion řadíme především SLS a SLM. Obě metody mají společné využívání laseru, jehož výkon se přeměňuje na teplo a působí na velmi jemné částice prášku. Prášek je tímto způsobem spékán v kompaktní materiál. V tomto případě je zřejmé, že je nutné, aby částice měly nízkou teplotu tání, potažmo sintrování. Stejně jako v případě SLA a všech aditivních metod je proces výroby postupný a vytváří výsledný produkt vrstvu po vrstvě [9].

Poslední jmenovanou technologií je FDM, někdy rovněž označovanou jako FFF (z anglického Fused Filament Fabrication). Vzhledem k tomu, že tato technologie bude v rámci této práce použita, tak si její funkci popíšeme blíže s využitím obr. 3.1.

Výrobní proces začíná vložením filamentu do teflonové (PTFE) trubičky 1. Filament pokračuje skrze oblast označenou 2, která ukrývá tepelný chladič a ochlazuje tak část filamentu. Jinými slovy zmenšuje část, ve které dochází k tavení termoplastického materiálu. Funkci a účinnost chladiče podporuje ventilátor označený 3 [10].



**Obr 3.1:** Schéma extruderu technologie FDM.

Zdroj: [10]

Po průchodu teflonovou trubicí se filament dostane do sekce 4, v níž se nachází tepelný izolátor, jehož funkcí je zamezení šíření tepla směrem vzhůru do PTFE trubice. V tomto okamžiku je filament stále v pevné fázi a dostává se do oblasti, v níž dochází k jeho ohřevu elektrickým topným tělesem 5. Po průchodu topným tělesem se filament ohřeje na teplotu skelného přechodu vloženého termoplastického materiálu a dochází k přeměně do semi-kapalné fáze. Dále je pak tryskou 6 vytlačován na vyhřívanou podložku neboli heat bed [10]. Podložka plní funkci stavebních základů, a tedy místa, na které jsou po sobě tisknuté vrstvy položeny. Rovněž však jejím ohřevem minimalizujeme rozměrové dilatace tisknutého modelu.

3D tiskárna se kromě výše zmíněných částí také skládá z rámu, jenž plní nosnou funkci pro extrudér a hraje významnou roli ve kvalitě tisku. Kvalita tisku může být snadno ovlivněna mechanickými vibracemi a robustní rám tyto vlivy eliminuje a zvyšuje kvalitu produktu. Dalším stěžejním článkem tiskárny jsou krokové motory zajišťující mechanické pohyby

extruderu a podložky v kartézské soustavě souřadnic. Posledním dílem je řídicí jednotka, jež čte a zpracovává vstupní soubor, též označovaný jako G-code. G-code v sobě má zakódované jednotlivé souřadnice, po kterých krokový motor bude postupovat a současně ovládá ohřev podložky a trysky [9, 10].

Výhodou FDM technologie je především rychlost tisku, nízká cena a obecně jednoduchost v komparaci s SLA. Přesto, že FDM přináší mnoho možností, tak se s touto technologií pojí několik hlavních problémů, které jsou předmětem dalšího zkoumání [9]:

- Tvorba dutin na rozhraní jednotlivých vrstev, což má za následek zvyšování porozity jednotlivých materiálů. Vysoká porozita je hlavním defektem FDM, neboť zhoršuje mechanické parametry výtisku a zapříčiňuje anizotropní chování mechanických vlastností a může způsobit celkový rozpad tisknuté struktury. Snížení porozity lze dosáhnout zvětšením tloušťky vzorků, to na druhé straně zvýší množství vody, jež může být absorbována do objemu materiálu [9]. Lze tedy očekávat, že se tento defekt promítne rovněž do hodnot elektrických parametrů. Dle [11] je rovněž možné porozitu snížit změnou tvaru trysky z kruhového průřezu na čtvercový.
- Anizotropní chování může být také způsobené směrem tisku [9]. Jinými slovy často dochází k tomu, že jedna vrstva je natisknuta jedním směrem a druhá je tisknuta směrem kolmým na předchozí vrstvu. Anizotropie může být navíc zvýrazněna dotací polymerní matrice a tvarem plniva. Dle [9] se odchýlením od kulového tvaru značně snižuje možnost izotropního chování materiálu.

Předchozí bod naznačil rovněž další omezující faktor, jímž je do jisté míry velikost plniva, kterým je v případě této práce keramické  $\text{TiO}_2$ . Velikost plniva se pro vzorky zpracovávané v této práci, dle dodavatele, pohybuje mezi 0-250  $\mu\text{m}$ . Menší velikost by mohla potenciálně zapříčinit nehomogenní distribuci částic v rámci polymerní matrice. Větší částice by naopak mohly poškodit extrudér.

Doposud jsem tedy popsal vybraný keramický materiál, jenž bude sloužit jako plnivo kompozitu a také jsem popsal princip a nejčtenější problémy 3D technologie FDM. Zbývá tudíž volba polymerní matrice.

Obecně se v rámci FDM používají termoplastické materiály. Jedná se o materiály s nízkou teplotou skelného přechodu tak, aby bylo možné nanášet jednotlivé vrstvy na sebe. Nejčastěji se při technologii AM setkáme s použitím tří materiálů [9]:

- PLA (kyselina polyléčná)
- ABS (akrylonitrilbutadienstyren)
- PETG (polyethylentereftalát glykol)

PLA se vyznačuje nízkou teplotní roztažností. Na druhé straně jde o materiál s horšími mechanickými vlastnostmi (nevýhodou je především křehkost) a nízkým bodem skelného přechodu, jenž se pohybuje již okolo 60°C. Některé zdroje také uvádí, že se jedná o biodegradovatelný materiál [9, 10].

ABS nabízí v porovnání s PLA i PETG vyšší mechanickou a teplotní odolnost, nicméně tento materiál nebyl v rámci přípravy filamentu k dispozici. Pro účely polymerní matrice bylo tudíž zvoleno PETG, které nabízí lepší teplotní a chemickou odolnost než PLA. Materiál je navíc snadno recyklovatelný [9, 12]. Nevýhodou PETG je takzvané „stringování“ při tisknutí, což představuje nechtěné mechanické spoje mezi některými částmi.

### 3.1 Polymerní matrice PETG

Polyethyltereftalát glykol tvoří tři základní konstituenty – kyselina tereftalová, ethylen glykol a cyklohexan di-methanol (CHDM). Tyto složky vstupují do dvou krokového polykondenzačního procesu, jehož finálním produktem je PETG. Obecně se jedná o kopolymer, který spadá do skupiny polyesterů. Oproti běžnému PET zahrnuje ve své struktuře právě zmiňovaný cyklohexan di-methanol, jenž značně zvyšuje hmotnost oproti PET a zapříčiňuje jeho nízkou úroveň krystalinity. Na druhé straně CHDM snižuje teplotu skelného přechodu a usnadňuje tak proces tisku [13].

Zajímavé je, že přestože se jedná o amorfni materiál čili takový, jenž má nízký stupeň krystalinity, tak lze žíháním zlepšit jeho mechanické parametry – jak bude možno vidět v sekci zabývající se aktuálním výzkumem technologie FDM pro elektrotechnické účely. Proces žíhání obecně u krystalických materiálů vede ke zvýšení krystalinity, která zlepšuje výsledné parametry. Amorfni látky ovšem úroveň krystalinity mají nízkou a žíhání by tak ke změně materiálových parametrů vést nemělo.

Výhodou PETG pro technologii FDM je jeho vyšší pružnost v porovnání s PLA, které je značně křehké a rovněž má nižší teplotní odolnost. Kromě mechanické odolnosti jsou dalšími výhodami například chemická odolnost, či dobrá adheze k podložce, na níž probíhá tisk. V neposlední řadě jde o snadno recyklovatelný materiál [13]. Nevýhodou je vzhledem k polárním charakteru látky absorpce vody. Před extruzí filamentu i po jeho získání je tudíž dobré cívky filamentu vložit do uzavřeného objemu, ve kterém eliminujeme vlhkost například užitím silikagelu.

Shodně jako u keramického plniva je pro účely matematického modelování nutné uvést přehled nejzásadnějších dielektrických parametrů. Vzhledem k polydisperzitě polymerních materiálů se ovšem jejich parametry nedají jednoznačně definovat. Jinými slovy ku příkladu bod tání není absolutně definován jako tomu bývá u kovů, nýbrž leží v jistém intervalu, nazývajícím se teplota skelného přechodu. Shodně je tomu také pro dielektrické parametry, které tak nemají explicitně definovanou hodnotu.

S ohledem na [14] se dielektrická konstanta PETG ve frekvenčním spektru  $10^2 - 10^6$  Hz. pohybuje mezi 2.40 – 3.46. Ztrátový činitel pak leží v intervalu 0.005 – 0.023 ( $10^3 - 10^6$  Hz). Pro výpočty směšovacíh pravidel bude rovněž potřebná hustota čistého PETG, která dle [14] leží v intervalu  $1.18-1.33 \text{ g.cm}^{-3}$ . Shrnutí jmenovaných parametrů je uvedeno v tabulce 3.1.



V tabulce lze v prvních dvou řádcích vidět nejprve vybrané frekvence a v posledním řádku lze najít rozpětí hodnot, ve kterém se dané parametry dle materiálové databáze pohybují.

**Tabulka 3.1:** Přehled hodnot parametrů čistého PETG.  
Zdroj: Vlastní zpracování

Frekvence [Hz]	Relativní permitivita [-]	Ztrátový činitel [-]	Hustota [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]	$T_g^{**}$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Reference
$10^3$	2.6	0.023	1.27	80	[15]
$10^6$	2.4	0.0050	1.27	80	[15]
$10^2 - 10^6$	2.4-3.46	0.005-0.023*	1.18-1.33	79-85	[14]

\* pro ztrátový činitel se jedná o rozpětí  $10^3 - 10^6$  Hz

\*\* teplota skelného přechodu

Před praktickou částí diplomové práce je ještě provedena rešerše zabývající se současným výzkumem kompozitu polymer-keramika a jeho uplatněním v elektrotechnice. Tato sekce je důležitá pro následné porovnání vzorků.

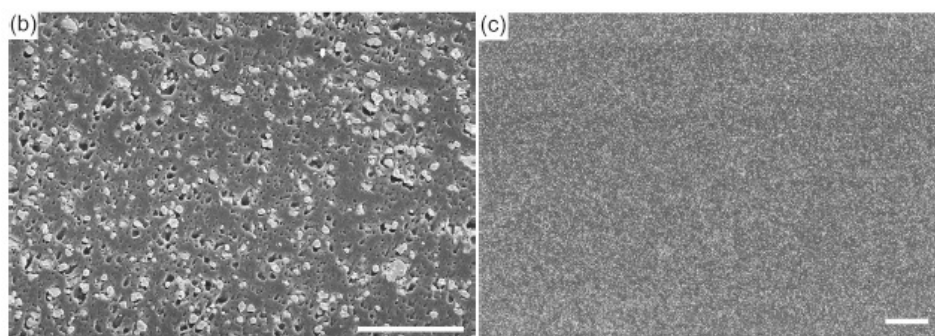
## 3.2 Současný výzkum kompozitu polymer-keramika

Jak již bylo v rámci práce řečeno, technologie aditivní výroby doposud není běžně užívanou praxí (alespoň co se elektrotechniky týče). Proto bych následující podsekcí věnoval výčtu, dle mého názoru, těch nejzajímavějších publikací. Tato rešerše zobrazuje vývoj tisku kompozitních materiálů, jenž jako plnivo používají nejen  $\text{TiO}_2$ . Cílem podsekcce je především nalezení materiálů, které byly primárně vyrobeny metodou FDM. Ty budou následně sloužit jako reference, s nimiž budou v rámci práce také porovnávány experimentálně získané hodnoty.

Dle mých znalostí bylo doposud publikováno několik článků zabývajících se technologií 3D tisku pro kompozity polymer-keramika. Nejfrekventovanějším výrobním procesem ovšem je technologie SLA, jak uvádí například [16]. V této referenci se podařilo vyplnit akrylovou pryskyřici až ze 40 obj.% práškem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o velikosti okolo  $15\ \mu\text{m}$ . Relativní permitivita ze 40 obj.% dotované pryskyřice vzrostla o přibližně 1.5 v celém frekvenčním spektru ( $10^2 - 10^6$  Hz).

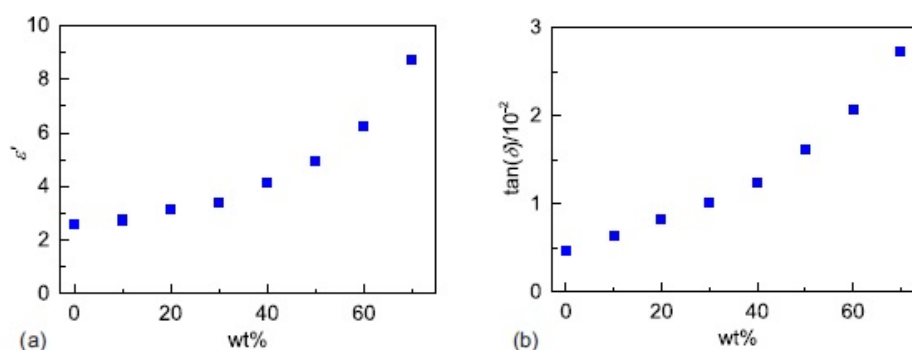
Lze rovněž najít články, které využívají FDM, nicméně ve velké většině případů je použito ABS jako materiál polymerní matrice. Ve studii [17], jenž dle mých znalostí představuje nejrozsáhlejší rešerši, je možné najít kompozity  $\text{BaTiO}_3/\text{ABS}$  [18], případně  $\text{CaTiO}_3/\text{ABS}$ . Reference [18] poukazuje na to, že nejvyšší možná dotace  $\text{BaTiO}_3$  dosahovala 70 hm.% celkového kompozitu.

Větší množství keramiky vedlo k významnému snížení mechanické pevnosti filamentu, který se následně rozpadal. Zajímavá rovněž je velikost zrn, která je v této publikaci  $<3 \mu\text{m}$ . Snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu (SEM) navíc naznačují, že u vzorků došlo k víceméně homogenní distribuci plniva, jak lze pozorovat na obr. 3.2.



**Obr 3.2:** Snímky pořízené SEM. Snímek vlevo zobrazuje disperzi zrn, přičemž měřítko činí  $10\mu\text{m}$ . Pravý snímek zobrazuje stejný vzorek s měřítkem  $50\mu\text{m}$ . Zdroj: [18]

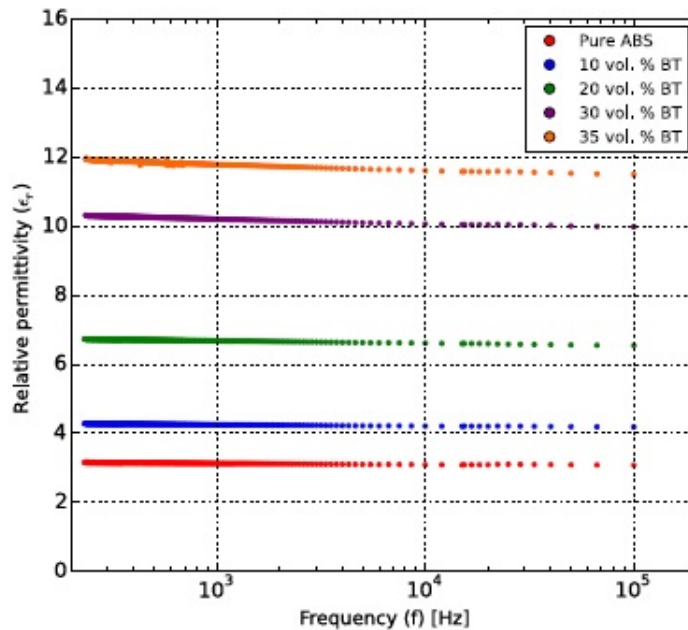
Dalším důležitým poznatkem z [18] bylo provedení rentgenové tomografie, která odhalila výrazně větší množství dutin uvnitř objemu vzorku u vzorků s horší kvalitou dielektrických parametrů. Naopak vzorky dosahující vyšších hodnot se jeví mnohem méně porézní. Dotací polymerní matrice BaTiO<sub>3</sub> (BTO) ze 70 hm.% navíc došlo k téměř čtyřnásobnému zvýšení relativní permitivity. Dle naměřených hodnot permitivit v závislosti na hm.% keramického materiálu je nárůst nelineární (viz obr. 3.3). Podobný trend lze pozorovat rovněž u ztrátového činitele. Posledním a neméně zásadním výsledkem je opakovatelnost měření, respektive reprodukovatelnost výroby. Ta byla v [18] prokázána. Relativní permitivita BaTiO<sub>3</sub>/ABS dosahuje 8.72 při frekvenci 14 GHz.



**Obr 3.3:** Relativní permitivita a ztrátový činitel jako funkce hm%.  
Zdroj: [18]

Matrice ABS je využita rovněž v článku [19], ve kterém je také využit BTO jako plnivo. V tomto případě je navíc ABS čištěno, aby se eliminovaly nerovnosti povrchu a na obě strany vzorku jsou následně naprášeny zlaté elektrody.

Stejně jako v [18] je použito částic menších než  $3\mu\text{m}$ . Nejvyšší dotace činí 35 obj.% BTO v matrici ABS, při zvýšení relativní permitivity o téměř 9 (z 3 na téměř 12) ve frekvenčním spektru od  $10^2 - 10^5$  Hz. V rámci studie také byly vytvořeny filamenty s 45 obj.% a 50 obj.%, nicméně takto vysoká koncentrace BTO v matrici znemožnila tisk – docházelo k tzv. stick-slip efektu. Při stick-slip efektu dochází k přerušovanému tisku filamentu, jenž je v tomto případě způsobený nízkou přilnavostí materiálu k podložce. Závislost permitivity na frekvenci s měnícím se objemovým procentem BTO lze pozorovat na obr. 3.4.



**Obr 3.4:** Závislost relativní permitivity na frekvenci, parametrem je objemové procento.  
Zdroj: [19]

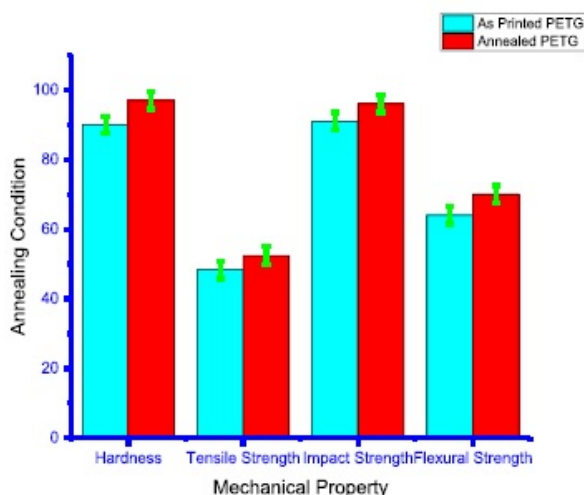
Zajímavou komparací je porovnání [18] a [19], neboť v prvně citované publikaci je dosaženo 40 obj.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , zatímco druhá v pořadí uvedená publikace dosahuje pouze 35 obj.% (BTO). Příčinou tedy logicky buďto může být omezení FDM, jakožto metody pro výrobu kompozitních materiálů oproti SLA nebo použití keramický materiál. Jinými slovy binární keramické materiály by teoreticky mohly zaujímat větší množství polymerní matrice. Složitější systémy tak možná kvůli své vyšší hmotnosti a složitosti snižují dovolenou hranici dotace.

Použití  $\text{TiO}_2$  jakožto plniva jsem našel v [6, 20]. V obou případech ovšem pro výrobu kompozitu byla použita jiná technologie, v prvním případě šlo o tzv. dip coating a v druhém případě šlo o tenkou naprášenou vrstvu. Citace [20] používá jako matrici PMMA a PVA. V obou případech je ovšem naměřená relativní permitivita značně teplotně závislá, což se rovněž projevuje na ztrátovém činiteli. Reference [6] naopak využívá kombinaci  $\text{TiO}_2/\text{PAA}$ . Ani jeden z těchto článků však nepoužil PETG jako polymerní matrici a ani není použita výrobní technologie FDM. Výrobu kompozitního  $\text{TiO}_2$  pomocí FDM lze najít v [21].

Nicméně článek neuvádí materiál využitý pro polymerní matrici. Jiao a spol. dosáhli dotace polymeru až ze 76 hm.%, přičemž materiál vykazuje konstantní permitivitu v rozmezí od 1 do 18 GHz. Nejvyšší hodnota dielektrické konstanty, při nejvyšší koncentraci  $\text{TiO}_2$  dosahuje přibližně 9. Dle [17] lze nalézt kombinaci  $\text{TiO}_2$ /ABS vyrobenou technologií FDM, kompozit byl ovšem zkoumán pro své mechanické parametry. Jmenovitě pak zlepšil pevnost v tahu a modul pružnosti. Kombinace  $\text{TiO}_2$ /PETG vyrobená technologií FDM tedy dle mých znalostí nebyla doposud zkoumána.

Na závěr této sekce bych ještě uvedl možná zlepšení v závislosti na parametrech tisku a možnosti žhání materiálu. Yadav a spol. porovnávali vliv parametrů tisku na výsledné mechanické vlastnosti. Jmenovitě mez pevnosti v tahu termoplastických ABS a PETG. Teplota trysky se pohybovala v rozmezí 210-240°C, přičemž nejlepší pevnosti bylo dosaženo pro oba materiály shodně při 225°C [22]. Publikace se nezabývá zkoumáním dielektrických parametrů, nýbrž parametrů mechanických. Přesto lze předpokládat, že kvalita výsledných mechanických vlastností se promítne rovněž do parametrů dielektrických jako je tomu například u hustoty tisku. Nízká hustota tisku zapříčiňuje snížení mechanické pevnosti [23], rovněž ale snižuje dielektrickou konstantu [18]. Lze tedy předpokládat, že změna teploty trysky se promítne rovněž do výsledných dielektrických parametrů.

Zajímavá je rovněž skutečnost, že dle [23] se žháním PETG zlepšují všechny měřené mechanické parametry, jak lze vidět na obr. 3.5. Přesná teplota žhání v článku není zmíněna. Je zde ovšem uvedeno, že proces probíhá při teplotě, jež je o 5 °C vyšší než teplota skelného přechodu termoplastu. Žhání pak probíhá po dobu 60 min a vzorek dále chladne přirozeným chlazením až na pokojovou teplotu. S ohledem na [12] lze očekávat, že teplota žhání se pohybovala okolo 86 °C.



**Obr 3.5:** Vliv žhání na výsledné mechanické parametry vzorků. Modrý sloupec představuje nežíhané vzorky, červený sloupec pak vzorky žíhané. Zkoumané parametry zleva - tvrdost, pevnost v tahu, rázová houževnatost, pevnost v ohybu. Zdroj: [23]

Přehledné shrnutí kompozitních materiálů vyrobených technologií 3D tisku je uvedeno níže v tabulce 3.2. V tabulce nejsou uvedeny citace [4, 20], neboť se nejedná o technologie aditivní výroby.

**Tabulka 3.2:** Souhrn vybraných článků zabývajících se 3D tiskem a jeho využitelností v elektrotechnice.  
Zdroj: Vlastní zpracování

Polymerní matrice	Keramické plnivo	Technologie výroby	Velikost zrn[ $\mu\text{m}$ ]	Dotace [%]*	Frekvence měření [Hz]	$\epsilon_r$ [-]	Citace
Pryskyřice	$\text{Al}_2\text{O}_3$	SLA	15	40obj.	$10^2$ - $10^6$	6.5-5.5	[16]
ABS	$\text{BaTiO}_3$	FDM	<3	29obj.	$10^9$	8.72	[18]
ABS	$\text{BaTiO}_3$	FDM	<3**	35obj.	$10^2$ - $10^5$	12	[19]
-	$\text{TiO}_2$	FDM	-	76hm.	$2 \cdot 10^9$ - $18 \cdot 10^9$	9	[21]

\* uvedené množství je buďto v objemových (obj.) nebo hmotnostních (hm.) procentech

\*\* materiál vykazuje bimodální distribuci částic - většina leží lehce pod  $3\mu\text{m}$ , ale je zde také malá část ležící v rozmezí pod mikronovou velikostí

## 4 Experimentální část

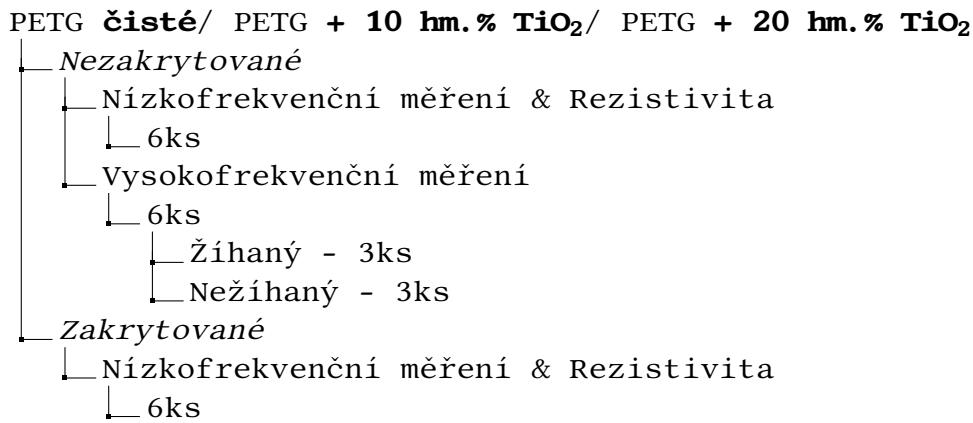
Vzhledem k velkému množství naměřených hodnot je experimentální sekce rozdělena do několika podsekcí. Nejprve bude následovat část zaměřená na výrobu vzorků z připravených filamentů a budou popsány parametry výrobního procesu. Dále je uvedena sekce popisující měřicí pracoviště. Následují sekce zabývající se určitým typem filamentu tj. čistým, či dotovaným PETG. Každá z těchto podsekcí bude rovněž obsahovat jakousi diskusní část, ve které shrnu nejpodstatnější získané výsledky. Následovat bude sekce porovnávající všechny typy filamentů mezi sebou. Obsahem bude ovšem také porovnání žíhaných a nežíhaných vzorků a vzorků vyrobených v zakrytované a nezakrytované tiskárně. Na závěr experimentální sekce bude matematické modelování a část zabývající se aplikacemi těchto kompozitů v elektrotechnické praxi. Navíc budou uvedeny problémy, jež by se při aplikaci měřených kompozitů mohly vyskytovat.

### 4.1 Výroba zkušebních vzorků

#### 4.1.1 Vzorky FDM

V rámci diplomové práce jsem vytvořil 54 vzorků technologií FDM a 1 vzorek standardním slinovacím procesem. Účelem slinovaného vzorku je získání co možná nejměřodnějších dielektrických parametrů, které budou následně použity v sekci 4.7. Přehled vyrobených vzorků, je shrnut na obr. 4.1.

Z obrázku je zřejmé, že každá skupina - představující 18 vzorků je následně dělena na dvě podskupiny. Jedná se o vzorky vytvořené v tzv. zakrytované tiskárně (tj. tiskárně ohraničené tepelně izolující konstrukcí). Úkolem tiskárny je uvnitř boxu udržovat teplotu blízkou teplotě tisku. Naopak tiskárna nezakrytovaná je taková, jež není v průběhu tisku ničím ohraničena a teplota tím pádem konverguje k teplotě okolí rychleji. Další dělení je poté dle rozsahu měřené frekvence - tj. nízko a vysokofrekvenční měření. Vzorky vytvořené pro měření na vysokých frekvencích (oblast GHz) jsou navíc vždy napařeny dvouelektrodovým systémem z důvodu velikosti vzorků. Tříelektrodový systém je pak využit u nízkofrekvenčního měření. Použitím tohoto systému je možné lépe eliminovat parazitní kapacity, které by ovlivňovaly naměřené výsledky. Všechny vzorky mají napařeny hliníkové elektrody.

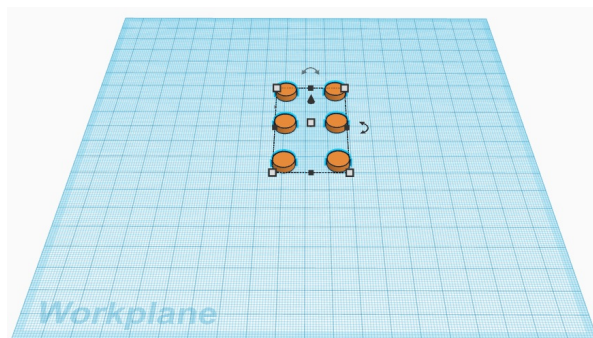


**Obr 4.1:** Rozdělení vzorků do skupin.  
Zdroj: Vlastní zpracování

Jak již bylo řečeno, kromě porovnání vzorků vyrobených v nezakrytovaných a zakrytovaných tiskárnách, jsou navíc vysokofrekvenční vzorky rozděleny na žíhané a nežíhané. Žíhané vzorky byly s ohledem na [12, 23] žíhány po dobu 60 minut, při teplotě o 5°C vyšší než je teplota skelného přechodu tj. přibližně 86°C.

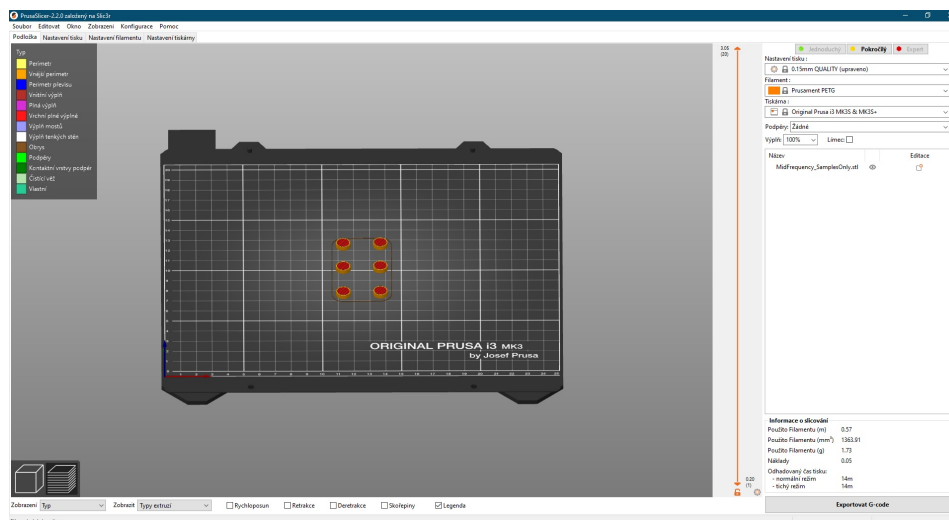
Samotná výroba probíhá v několika krocích:

1. Namodelování vzorků požadovaných rozměrů s použitím volně dostupného online softwaru TinkerCad. Ačkoli vytvoření modelu může být někdy značně komplikované, v mém případě se jedná převážně o vzorky kruhového průřezu viz obr. 4.2.



**Obr 4.2:** Využití TinkerCad pro výrobu měřených vzorků.  
Zdroj: Vlastní zpracování

- Následuje proces tzv. slicování, které rozdělí vytvářený objekt na jednotlivé po sobě tisknuté vrstvy. Poté se vytvoří dříve zmiňovaný G-code, jenž je kompatibilní s tiskárnou. V rámci PrusaSliceru rovněž dochází k nastavení parametrů tisku, jak je možno vidět na obr. 4.3 (specifikace parametrů je uvedena níže).



**Obr 4.3:** Využití PrusaSliceru pro získání G-code.

Zdroj: Vlastní zpracování

- Dalším krokem je samotný tisk, který jsem vždy prováděl na tiskárně Prusa i3 MK3S.
- Poslední položkou po dokončení tisku bylo opatření vzorků hliníkovými kontakty.

Aby byly vzorky zcela porovnatelné a reprodukovatelné, tak jsou všechny (i s ohledem na [22, 23]) vyrobeny s následujícími výrobními parametry:

- 100% výplň
- 0.15mm diametr tisknutého filamentu
- Tisk 1. vrstvy vzorku
  - Teplota filamentu po průchodu extruderem - 240°C
  - Teplota podložky (heat bed) - 85°C
- Tisk navazujících vrstev vzorku
  - Teplota filamentu po průchodu extruderem - 250°C
  - Teplota podložky (heat bed) - 90°C

Na závěr této podsekce následuje tabulka 4.1 uvádějící rozměry jednotlivých vzorků, které jsou dále využity při kalkulaci dielektrických parametrů.



**Tabulka 4.1:** Přehled rozměrů testovaných vzorků.

Zdroj: Vlastní zpracování

Materiál	ks	Dotace TiO <sub>2</sub> [hm.%]	Elektrodotový systém	$\bar{t}$ [mm]	d [mm]
PETG	12	-	Tříelektrodotový	2.8	19.1
PETG	6	-	Dvouelektrodotový	3	9.5
PETG	12	10	Tříelektrodotový	2.8	19.1
PETG	6	10	Dvouelektrodotový	3	9.5
PETG	12	20	Tříelektrodotový	2.8	19.1
PETG	6	20	Dvouelektrodotový	3	9.5

$\bar{t}$  značí průměrnou tloušťku vzorků (tloušťka byla vždy odečtena v 5 bodech a zprůměrována), d značí průměr vzorků užitý ve výpočtech.

#### 4.1.2 Slinutý vzorek

Kromě 54 vzorků vytvořených technologií aditivní výroby, jsem rovněž ve spolupráci s Ústavem fyziky plazmatu AV ČR vytvořil 1 slinutý vzorek. Vzorek byl vyroben za účelem získání dat potřebných pro matematické modelování. Pro účely modelování je nutné znát dielektrickou konstantu a ztrátový činitel plniva na požadovaných frekvencích. V tomto případě tedy hodnoty TiO<sub>2</sub>. Ačkoli by se hodnoty teoreticky daly rovněž určit měřením samotného prášku, jak uvádí například [24], vyžaduje tato varianta speciální měřicí celou způsobenou měření kapalin. Takovéto měřicí zařízení ovšem není k dispozici, proto jsem se rozhodl pro vytvoření kompaktního vzorku, jehož dielektrické parametry půjdou změřit na standardním mikrometrickém kondenzátoru.

Pro dosažení co nejpřesnějších hodnot je použit stejný prášek, jenž byl použit i jako plnivo PETG. Výrobní parametry slinutého vzorku jsou uvedeny níže:

- Zrnitost 17-22  $\mu\text{m}$
- Předlisování tlakem 300 MPa po dobu 5 min
- Slinování na vzduchu po dobu 8 hodin, při teplotě 1250°C
- Teplotní rampa 8°C/min pro ohřev i chladnutí

Na tomto místě je nutno říci, že původní prášek musel být pro účely slinování upraven mletím na nižší zrnitost. Zakoupený TiO<sub>2</sub> má dle výrobce zrnitost v rozmezí 0-250  $\mu\text{m}$ . Pro snazší proces slinutí tedy byla zrnitost upravena. Přestože úprava zrnitosti přirozeně vede ke změně dielektrických parametrů, budou takto získané hodnoty TiO<sub>2</sub> alespoň sloužit jako reference pro účely modelování. Stejně jako v předchozí sekci - tj. vzorky vyrobené FDM je i zde uvedena tabulka 4.2 představující rozměry keramického vzorku.

**Tabulka 4.2:** Rozměry slinutého TiO<sub>2</sub>.

Zdroj: Vlastní zpracování

Materiál	ks	Elektrodový systém	$\bar{t}$ [mm]	d [mm]
TiO <sub>2</sub>	1	Dvouelektrodový	4.9	18.6

## 4.2 Měřicí pracoviště a měřené veličiny

Po vytvoření všech vzorků byly vybrané vzorky žihány v teplotním kalibrátoru Jupiter Isotech. Jak již bylo zmíněno, vzorky byly žihány po dobu 60 min při 86°C - jako teplotní čidlo jsem použil Pt100. Před napařovacím procesem jsem zároveň provedl vizuální analýzu za pomoci konfokálního mikroskopu KEYENCE. Výstup konfokálního mikroskopu by měl pomoci potvrdit, případně objasnit diskrepance naměřených hodnot (výstupy z mikroskopu jsou přiloženy v sekci III). Poslední krok před měřením elektrických parametrů bylo opatření vzorků hliníkovými elektrodami.

Pro samotná měření byla využita následující zařízení:

- Nízkofrekvenční měření (20 Hz - 1 MHz) - LRC metr Keysight E4980AL
- Vysokofrekvenční měření (1 MHz - 3 GHz) - Impedanční analyzátor E4991B
- Ohřev (teplotní charakteristiky) je zajištěn pomocí pece Novotherm
- DC rezistivita - elektrometr Keithley 617

Výstupem z nízko a vysokofrekvenčního měření je impedance  $Z$ , respektive její reálná a imaginární část. Z těchto hodnot je následně vypočtena komplexní permitivita, plynoucí z Ohmova zákona:

$$\vec{J} = (\gamma + j\omega\epsilon_0\epsilon_r)\vec{E} \quad [A.m^{-2}] \quad (4.1)$$

kde  $\vec{J}$  je proudová hustota,  $\gamma$  značí měrnou vodivost,  $\omega$  je kruhová frekvence,  $\epsilon_0$  je permitivita vakua,  $\epsilon_r$  je relativní permitivita a  $\vec{E}$  vyznačuje intenzitu elektrického pole. Komplexní permitivita  $\epsilon^*$  má tvar:

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' \quad [-] \quad (4.2)$$

$$\epsilon' = \epsilon_r \quad [-] \quad (4.3)$$

$$\epsilon'' = \frac{Y}{\omega\epsilon_0} = \frac{Y_v}{\omega\epsilon_0} + \frac{Y_p}{\omega\epsilon_0} \quad [-] \quad (4.4)$$

po úpravách zjistíme, že  $\epsilon'$  je rovno relativní permitivitě a  $\epsilon''$  reprezentuje ztrátovou složku. Ta se skládá z  $\gamma_v$ , jež značí vodivostní složku (též stejnosměrnou) a  $\gamma_p$  značící polarizační složku (též střídavou) [25].

Ztrátový činitel se získá jako podíl reálné a imaginární složky:

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad [-] \quad (4.5)$$

Abychom byli schopni vypočítat hodnoty obou složek komplexní permitivity a zároveň vypočítat ztrátový činitel, tak použijeme paralelní náhrady ztrátového kondenzátoru. Porovnáním admitancí po vyjádření získáme [25]:

$$\varepsilon'' = \frac{1}{\omega C_0 R_P} \quad [-] \quad (4.6)$$

$$\varepsilon' = \frac{C_P}{C_0} \quad [-] \quad (4.7)$$

$C_0$  reprezentuje vzduchový kondenzátor o rozměrech měřeného kondenzátoru,  $R_P$  je odpor měřeného kondenzátoru, respektive jeho paralelní náhrady a  $C_P$  je kapacita měřeného kondenzátoru.  $C_0$  získáme jako:

$$C_0 = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{S}{t} \quad [F] \quad (4.8)$$

$S$  značí plochu elektrod kondenzátoru a vypočte se jako  $S = \frac{\pi d^2}{4}$  (kde  $d$  značí průměr, vzhledem k použití kruhových elektrod),  $t$  je tloušťka. Dosazením 4.6 a 4.7 do 4.5 získáme finální vztah pro ztrátový činitel:

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{\frac{1}{\omega C_0 R_P}}{\frac{C_P}{C_0}} = (\omega C_P R_P)^{-1} \quad [-] \quad (4.9)$$

Výše uvedené dielektrické parametry jsou měřeny v teplotním rozmezí od teploty okolí  $25 \pm 3^\circ\text{C}$  do  $60^\circ\text{C}$ . Teplotní rozsah byl zvolen s ohledem na teplotu skelného přechodu polymerní matrice PETG. Materiál by velmi pravděpodobně bylo možné zahřát na přibližně  $80^\circ\text{C}$ , nicméně abych předešel případné změně parametrů kompozitního materiálu, tak byl teplotní rozsah zvolen s jistou rezervou. Ohřev byl zajištěn pecí Novotherm.

Objemovou rezistivitu jsem změřil pomocí elektrometru Keithley 617. Pro zjištění byla využita V/I metoda, v jejímž případě je rezistance vypočtena z Ohmova zákona. Napětí na napěťové elektrodě je 100 V a pro eliminaci parazitních efektů jsem měřicí celou pro každé měření vložil do pece Novotherm, jež plnila funkci Faradayovy klece. Měření rezistivity probíhalo po dobu 30 min, aby bylo zajištěno ustálení polarizačních dějů, které mohou navyšovat velikost měřeného proudu a tudíž snižovat reálnou hodnotu odporu vzorku.

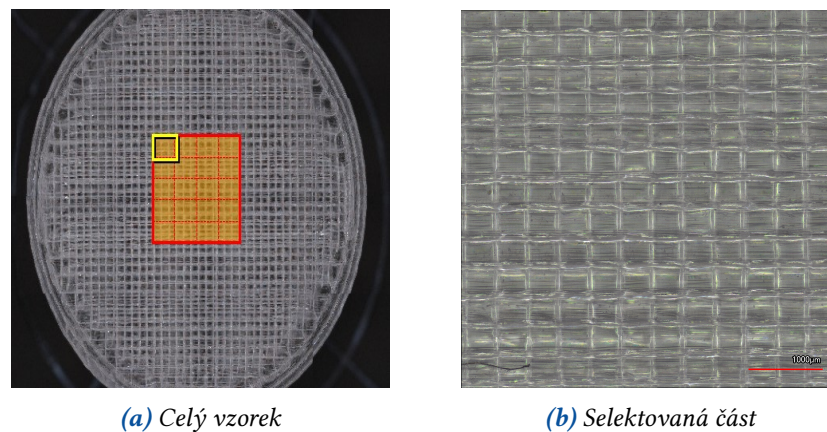
Objemová rezistivita je obecně definována jako hodnota odporu krychle o hraně jednoho metru daného materiálu, mezi jehož protilehlými stěnami protéká proud [26]. Matematicky je objemový měrný odpor vyjádřen:

$$\rho_v = R \frac{S}{t} \quad [\Omega m] \quad (4.10)$$

R značí rezistanci, S a t jsou plocha elektrod, resp. průřez vzorku a tloušťka.

### 4.3 Čisté PETG

Prvním diskutovaným filamentem je čisté PETG. To rovněž zastává funkci polymerní matrice vyrobených kompozitních materiálů. Všechny zobrazené hodnoty reflektují vzorky vytvořené v nezakrytované tiskárně. Před samotnou dielektrickou spektroskopií jsem rovněž provedl vizuální kontrolu na konfokálním mikroskopu, jež je patrná níže na obr. 4.4.



**Obr 4.4:** Výstup z konfokálního mikroskopu. Obrázek (a) zachycuje celý vzorek čistého PETG, obrázek (b) představuje zobrazení červené sekce z (a). Zkreslení kruhového tvaru je způsobeno úpravou obrázku. Zdroj: Vlastní zpracování

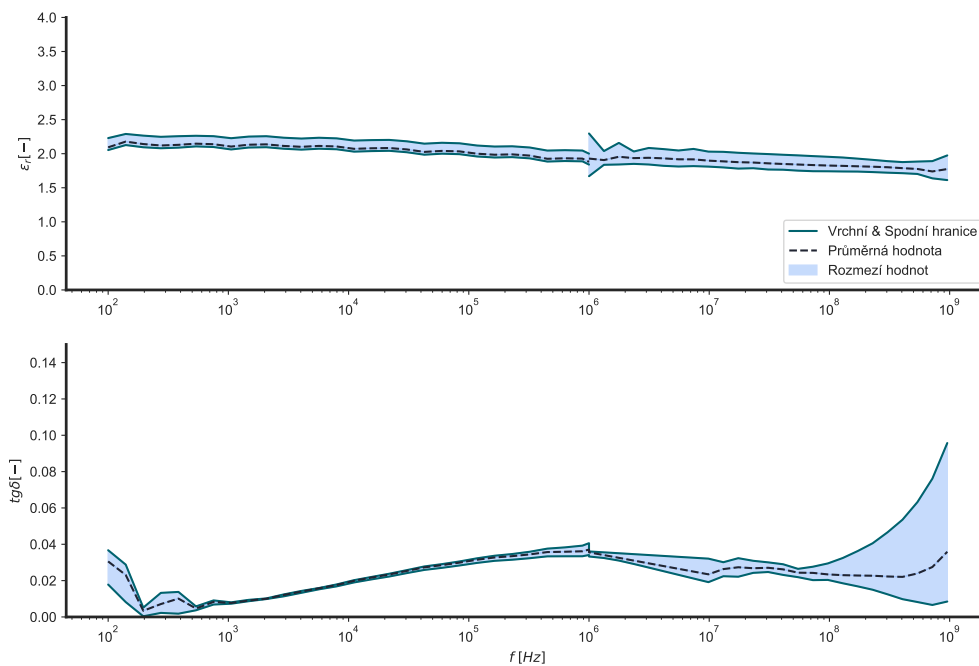
Z obrázku je zřejmé, že navzdory tisku se zvoleným 100% vyplněním je vzorek jistě porézní. K tomu do velké míry přispívá kruhová geometrie vzorku, jenž obzvláště v místech uchycení jednotlivých vláken k obvodu vytváří velké množství pórů. Porozitu jsem vyčíslil za pomoci Archimédovy metody. Hustota vzorku odpovídá  $1.25 \text{ g.cm}^{-3}$  a porozita činí 2.3 %.

Měření dielektrických parametrů je zobrazeno na obr. 4.5, který zobrazuje závislost  $\epsilon_r = f(f)$  a  $tg\delta = f(f)$  při pokojové teplotě. Z grafů je patrných několik důležitých závěrů. Prvním je viditelná diskontinuita v oblasti  $10^6 \text{ Hz}$ , ve které dochází ke změně měřicího přístroje, a tedy rovněž ke změně měřeného vzorku. Je ovšem zásadní, že získané hodnoty na sebe, v obou případech, alespoň do jisté míry navazují. Grafy obou veličin jsou obecně reprezentovány světle modrou oblastí, která vymezuje naměřené hodnoty všech testovaných vzorků. Dále lze v grafu pozorovat čárkovanou, černou křivku, jež reprezentuje průměrnou naměřenou

hodnotu (tj. průměr šesti naměřených vzorků v nízko a vysokofrekvenční části). Nakonec je světle modrá oblast vymezena tmavě modrými křivkami, které značí minimální a maximální naměřené hodnoty. Závislost relativní permitivity se vyznačuje mírnou zápornou směrnici. Permitivita ve frekvenčním intervalu  $< 10^2 - 10^9 \text{ Hz} >$  nabývá hodnot  $< 2.3 - 1.6 >$ .

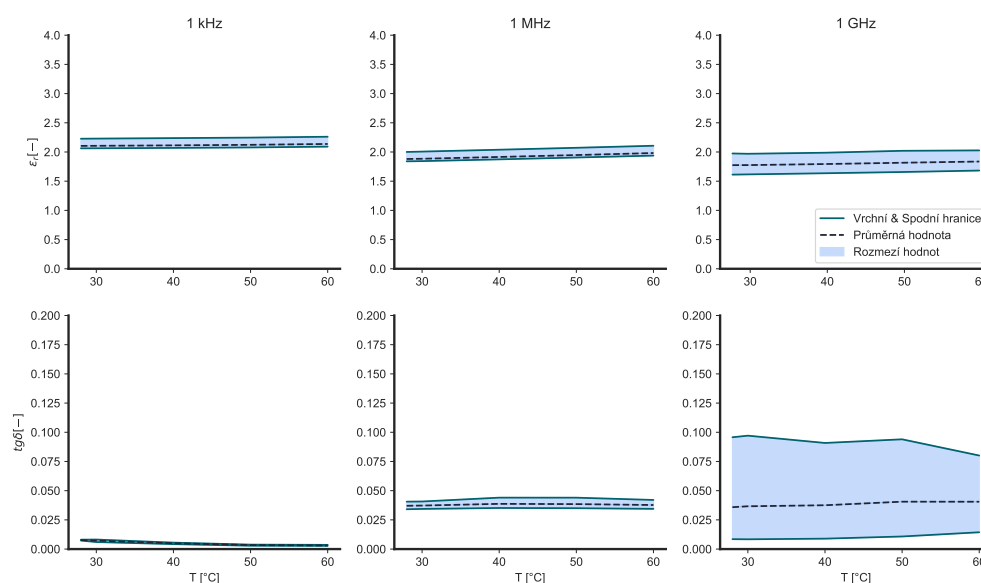
Křivku ztrátového činitele lze rozdělit do tří sekcí. První část představuje oblast nízkých frekvencí -  $10^2 - 10^3 \text{ Hz}$ , ve které hodnoty vykazují určitou variabilitu. Lze předpokládat, že ta je způsobena převážně rušivými vlivy.

Druhá sekce je vymezena oblastí frekvencí od  $10^3 \text{ Hz}$  do přibližně  $10^7 \text{ Hz}$ . Tato část se vyznačuje mírně rostoucí křivkou, jejíž inflexní bod se vyskytuje v okolí  $1 \text{ MHz}$ . Dále má křivka klesající charakter, a to do  $10^8 \text{ Hz}$ . Od této frekvence dochází k nárůstu ztrátového činitele. S ohledem na naměřené hodnoty se nicméně jedná o statisticky odlehlou hodnotu (tzv. „outlier“), což je patrné rovněž na průměrné hodnotě. Ta je sice touto odlehlou hodnotou zkreslená, přesto je patrná afinita k nižším hodnotám ztrátového činitele. Dále je nutné si uvědomit, že se nacházíme v řádu setin a tudíž ztráty jsou ve své podstatě velmi stabilního charakteru. Dielektrické ztráty leží napříč frekvenčním spektrem v intervalu  $< 0.04 - 0.003 >$ , pomineme-li již zmiňovaný outlier.



**Obr 4.5:** Závislost relativní permitivity (vrchní graf) a ztrátového činitele (spodní graf) čistého PETG na frekvenci.  
Zdroj: Vlastní zpracování

Teplotní charakteristika dielektrických parametrů je zobrazena na obr. 4.6, jenž se skládá z šesti grafů. Každý sloupec reprezentuje jednu frekvenci - 1 kHz, 1 MHz a 1 GHz. První řádek pak zachycuje relativní permitivitu a druhý řádek ztrátový činitel. Z obrázku je patrná teplotní stabilita v rámci celého měřeného rozmezí. Konstantně se pro jednotlivé frekvence jeví rovněž  $tg\delta$ . Jedinou výjimkou je výše zmiňovaný outlier, který výsledné ztráty pro 1 GHz značně zkresluje.



**Obr 4.6:** Závislost relativní permitivity a ztrátového činitele čistého PETG na teplotě pro 1 kHz, 1 MHz a 1 GHz.  
Zdroj: Vlastní zpracování

Vzhledem k tomu, že prakticky není možné naměřit dielektrické parametry v rámci celého frekvenčního spektra, tak se používá tzv. Cole-Cole diagram. Diagram obecně zobrazuje závislost  $\epsilon'' = f(\epsilon')$ . Výsledkem je semi-kruhový tvar, jenž zobrazuje změnu velikosti celkových ztrát a permitivity se změnou frekvence. Kruhový tvar mimo jiné zobrazuje relaxační procesy odehrávající se v daném dielektriku. V závislosti na měřeném materiálu může být graf složen i z vícero semi-kruhových tvarů. Jinými slovy v materiálu by se tím pádem odehrávalo větší množství relaxačních procesů [27]. Relaxace přitom probíhá při rezonančních frekvencích, které mohou být v některých aplikacích velmi důležité.

Jak vyplývá z výše uvedeného textu, Cole-Cole diagram může být užitečný rovněž proto, že může poskytovat informace o velikosti ztrát i permitivity při frekvencích, jenž nelze z nějakého důvodu měřit. Dalším příkladem může být diagnostika dielektrických materiálů užívaných ve vysokonapěťových zařízeních, jimiž mohou být ku příkladu transformátory. V těchto aplikacích lze ze změny Cole-Cole diagramu určit, zda nedošlo k trvalému poškození izolačního materiálu [28].

Vzhledem k tomu, že naměřená data nejsou pro vytvoření celého diagramu dostačující, aplikují metodu nejmenších čtverců na rovnici kružnice. Tím získáme soustavu lineárních rovnic ve tvaru [29]:

$$\sum (\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2) = nc + 2a \sum \varepsilon' - 2b \sum \varepsilon'' \quad (4.11)$$

$$\sum \varepsilon'(\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2) = c \sum \varepsilon' + 2a \sum \varepsilon'^2 - 2b \sum \varepsilon' \varepsilon'' \quad (4.12)$$

$$\sum \varepsilon' \varepsilon'' = c \sum \varepsilon''^2 + 2b \sum \varepsilon'' - 2a \sum \varepsilon''(\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2) \quad (4.13)$$

$$r = \sqrt{c + a^2 + b^2} \quad (4.14)$$

kde  $n$  je počet naměřených hodnot. Pro získání rovnice kružnice je nutné vypočítat parametry  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $r$ . Dosazením do 4.11 - 4.14 získáme následující soustavu rovnic:

$$\begin{bmatrix} 93 & -2.3 & 29 \\ 187 & -4.5 & 46.3 \\ -8.9 & 2.3 & 0.07 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 93.5 \\ 189 \\ 2.24 \end{bmatrix}$$

Vyřešením soustavy dostaneme parametry kružnice jako:

$$a = 1.1$$

$$b = -5.5$$

$$r = 5.6$$

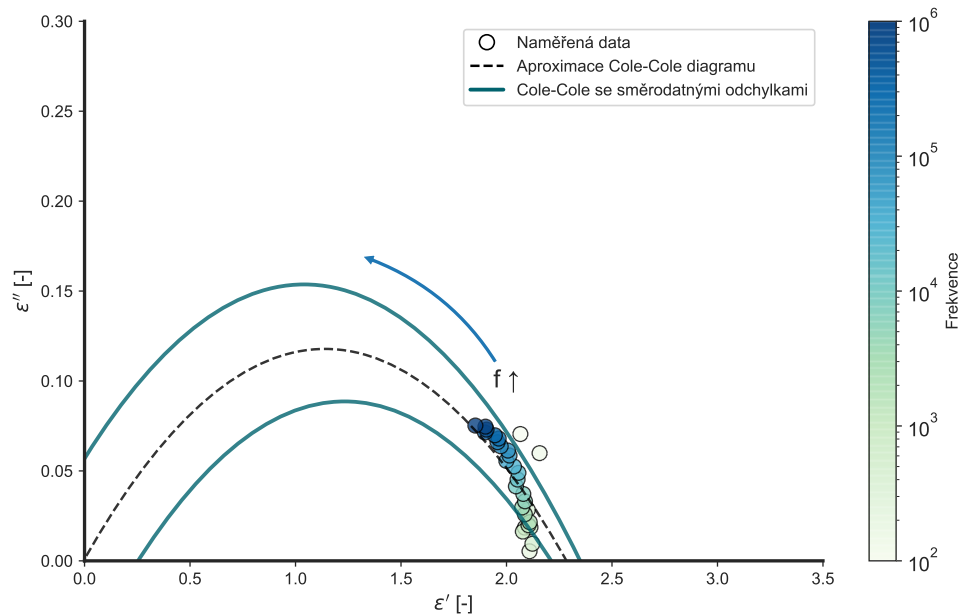
kde  $a$ ,  $b$  jsou souřadnice středu a  $r$  je poloměr získané kružnice. Z čehož plyne:

$$(\varepsilon' - 1.1)^2 + (\varepsilon'' + 5.5)^2 = 5.6^2$$

Aproximaci Cole-Cole diagramu lze vidět na obr. 4.7. Diagram zobrazuje naměřená data jakožto kruhové body, jejichž parametrem je frekvence. Dále je v grafu vyobrazena Cole-Cole aproximace pomocí černé, čárkované křivky. Křivka je navíc ohraničena dvěma modrými křivkami, které zobrazují aproximaci se započtením směrodatných odchylek. Za předpokladu normální distribuce naměřených dat, tudíž vyznačují modré křivky meze, ve kterých by se mělo vyskytovat 68.2% naměřených hodnot pro čisté PETG. Je nutno zdůraznit, že jde o pouhou aproximaci a permitivita nemůže reálně nabývat negativních hodnot (jak by naznačovala vrchní modrá křivka).

Z grafu lze rovněž vypočítat permitivitu odpovídající nulové frekvenci a teoreticky nekonečné frekvenci. Hodnota odpovídající nulové frekvenci se pohybuje okolo 2.3 a hodnota při teoreticky nekonečné frekvenci jde limitně k nule. V reálném využití, například pro dielektrické rezonátory se aplikují frekvence z oblasti GHz.

Vizuálně jde říci, že v řádu GHz se permitivita čistého PETG bude pohybovat okolo 1.5. Posledním parametrem, jenž lze z grafu vyčíst, je relaxační frekvence, která by se pro tento vzorek mohla pohybovat v řádu  $10^{11}$  Hz, což odpovídá maximální hodnotě  $\epsilon''$ .



**Obr 4.7:** Cole-Cole diagram pro čisté PETG.  
Zdroj: Vlastní zpracování

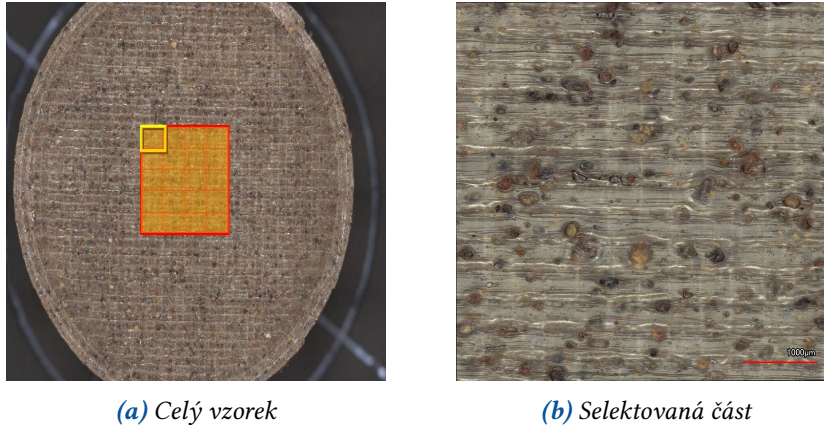
### 4.3.1 Shrnutí

Prvním testovaným filamentem bylo čisté PETG, které bylo nejprve zkoumáno mikroskopicky. Ukazuje se, že vzorek vykazuje porozitu 2.3 %. Hustota vzorku  $1.25 \text{ g.cm}^{-3}$  spadá do tabulkových hodnot uvedených v tab. 3.1. Naměřená dielektrická konstanta, jež v maximu odpovídá 2.3 je nižší hodnoty než uvádí tab. 3.1. Dle tab. 3.1 se permitivita do 1 MHz pohybuje okolo 2.4. Ztrátový činitel rovněž koresponduje s citovanou literaturou s hodnotami mezi 0.04-0.003 (za předpokladu, že neuvažujeme zmíněnou statisticky odlehlou hodnotu jednoho z měřených vzorků).



## 4.4 PETG + 10 hm.% TiO<sub>2</sub>

Druhým měřeným filamentem je PETG dotované z 10 hm.% TiO<sub>2</sub>. Shodně jako v předchozí sekci se jedná o vzorky vytvořené v nezakrytované tiskárně. Prvním krokem je vizuální kontrola pomocí konfokálního mikroskopu, jež je patrná na obr. 4.8. Z obrázku se zdá, že jde o homogenně distribuované částice TiO<sub>2</sub>, což by mělo eliminovat variabilitu naměřených výsledků.



(a) Celý vzorek

(b) Selektovaná část

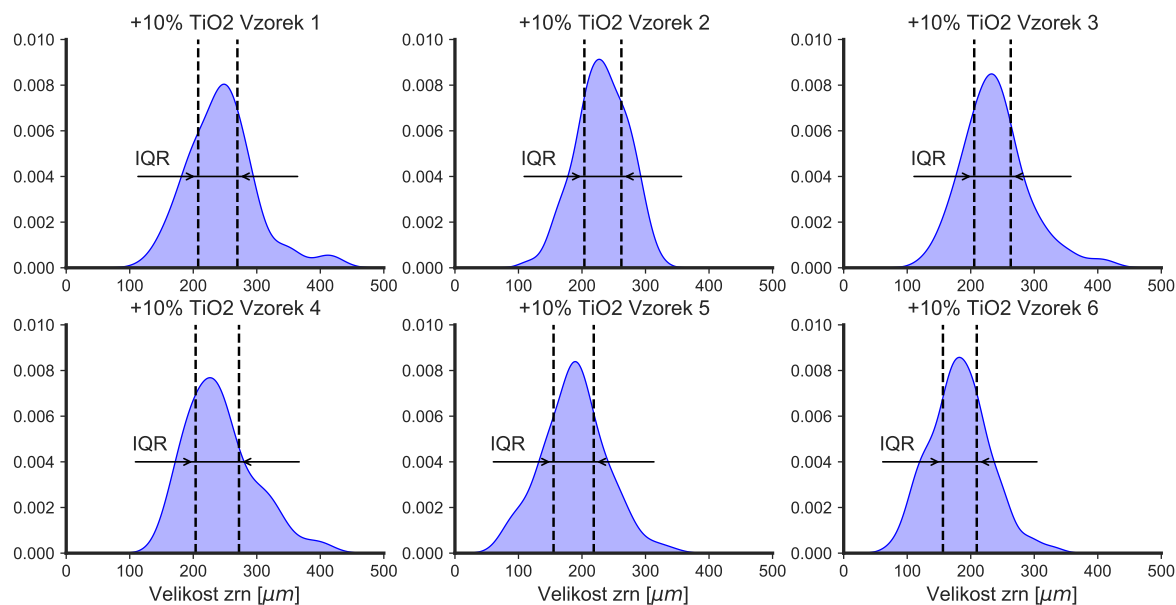
**Obr 4.8:** Výstup z konfokálního mikroskopu. Obrázek (a) zachycuje celý vzorek z 10 hm.% dotovaného PETG, obrázek (b) představuje zobrazení červené sekce z (a). Zkreslení kruhového tvaru je způsobeno úpravou obrázku. Zdroj: Vlastní zpracování

Hustota vzorku se v porovnání s čistým polymerem přirozeně zvýšila a činí  $1.34 \text{ g.cm}^{-3}$ , porozita se zvýšila na 3.0 %. Lze předpokládat, že zvýšení porozity je zapříčiněno zanesením keramických zrn do polymerní matrice. Keramická zrna pak kolem sebe nejspíše vytvářejí vzduchové bubliny.

Na snímcích 6 vzorků vytvořených pro nízkofrekvenční měření jsem navíc s použitím softwaru ImageJ vytvořil distribuce velikosti zrn. Hustoty rozdělení pravděpodobnosti jsou patrné na obr. 4.9. Obrázek se skládá z 6 grafů, v němž každý reprezentuje jiný vzorek. Distribuce jsem získal zkoumáním snímků, které jsou přiloženy v sekci III (z důvodu velikosti obrázků nejsou přiloženy všechny grafické výstupy). Z obrázku je patrné, že ve všech případech jde o unimodální rozdělení. Vzorky 2, 5 a 6 se navíc zdají vcelku symetrické. Naopak vzorky 1, 3 a 4 se jeví pravostranně sešikmeným dojmem. Tyto vzorky tedy obsahují rovněž větší keramická zrna, jenž v některých případech dosahují téměř  $500 \mu\text{m}$ . Každý graf rovněž zobrazuje vymezení dané dvěma vertikálními čarami, které značí mezikvartilové rozpětí (z anglického Interquartile range, IQR). Význam IQR spočívá ve vymezení velikosti intervalu, zobrazující 50% hodnot. IQR pro jednotlivé vzorky vychází následovně (V.1 značí Vzorek 1 v obr. 4.9, V.2 je Vzorek 2 atd.):

- V.1 -  $61.7 \mu\text{m}$
- V.2 -  $58.2 \mu\text{m}$
- V.3 -  $57.5 \mu\text{m}$
- V.4 -  $68.2 \mu\text{m}$
- V.5 -  $63.2 \mu\text{m}$
- V.6 -  $53.2 \mu\text{m}$

50 % hodnot tedy leží v mezích vymezených mezikvartilovým rozpětím, které ve většině případů činí přibližně 60  $\mu\text{m}$ . Širší rozpětí v porovnání s ostatními vzorky má například vzorek 4. Otázkou je, zda se širší IQR promítne do naměřených hodnot, a tedy zda rozdílné distribuce mohou působit diskrepance v rámci naměřených hodnot? Otázkou rovněž je, zda větší keramická zrna ve vzorcích 1, 3 a 5 neovlivní naměřené hodnoty?

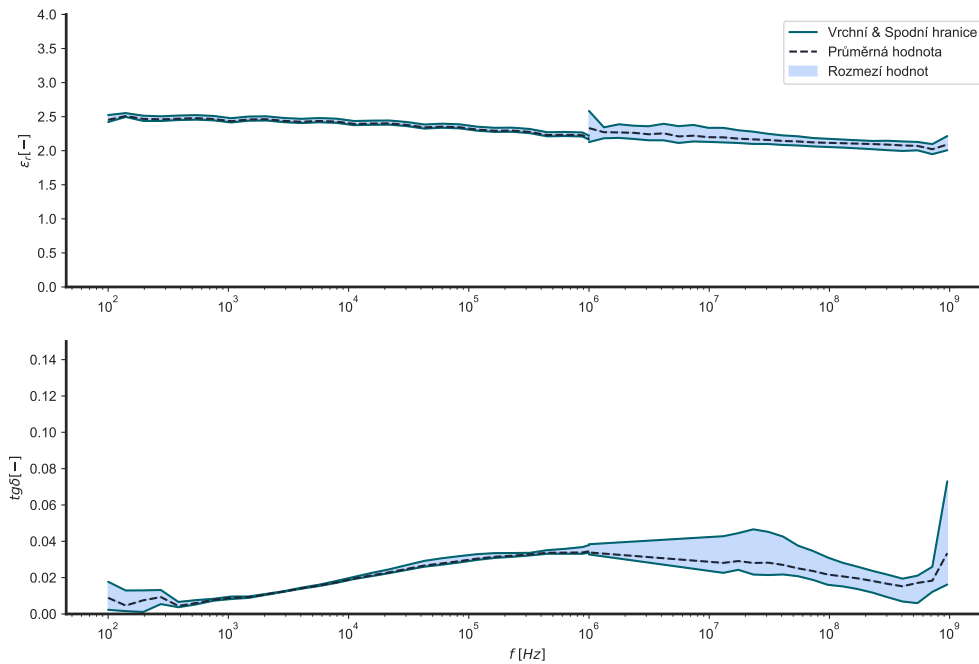


**Obr 4.9:** Distribuce velikosti zrn PETG dotovaného z 10 hm.% TiO<sub>2</sub>.

Zdroj: Vlastní zpracování

Závislost naměřených dielektrických parametrů lze pozorovat na obr. 4.10. Z obrázku je na první pohled zřejmé zvýšení  $\epsilon_r$  oproti čistému PETG o přibližně 4 desetiny. Kromě toho lze konstatovat, že není patrná kauzalita mezi malými výchyly v distribucích zrn a naměřenými hodnotami. Jinými slovy, permitivita je napříč jednotlivými vzorky v rámci nízkofrekvenčního měření téměř neměnná. Obdobně se chová též ztrátový činitel. Zajímavé je, že rozpětí naměřených hodnot pro nízkofrekvenční měření se zúžilo oproti čistému PETG.

Jako v případě čistého PETG je v grafu pozorovatelná nespojitost při změně měřicího zařízení. Opět je však důležité, že přesto na sebe hodnoty navazují. Mírné zvýšení permitivity (v oblasti vysokofrekvenčního měření) může být zapříčiněno nepřesným změřením rozměrů, které vstupují do kalkulace permitivity. Obdobnou situaci lze pozorovat na grafu  $tg\delta$ , která od  $10^6$  Hz mírně roste. Respektive se zvětšuje rozmezí, v němž hodnotu ztrátového činitele najdeme. Diference mezi jednotlivými vzorky je nicméně v řádu setin, s maximem pohybujícím se okolo 0.08. Vzhledem k tomu, že při měření na vysokých frekvencích se s ohledem na [25] výrazně uplatňuje vliv indukčnosti přívodů, který ovlivňuje naměřené hodnoty impedance. Je možné, že by mohlo dojít ke zvýšení ztrátového činitele, neboť ten je nepřímo úměrný kapacitě a rezistanci.



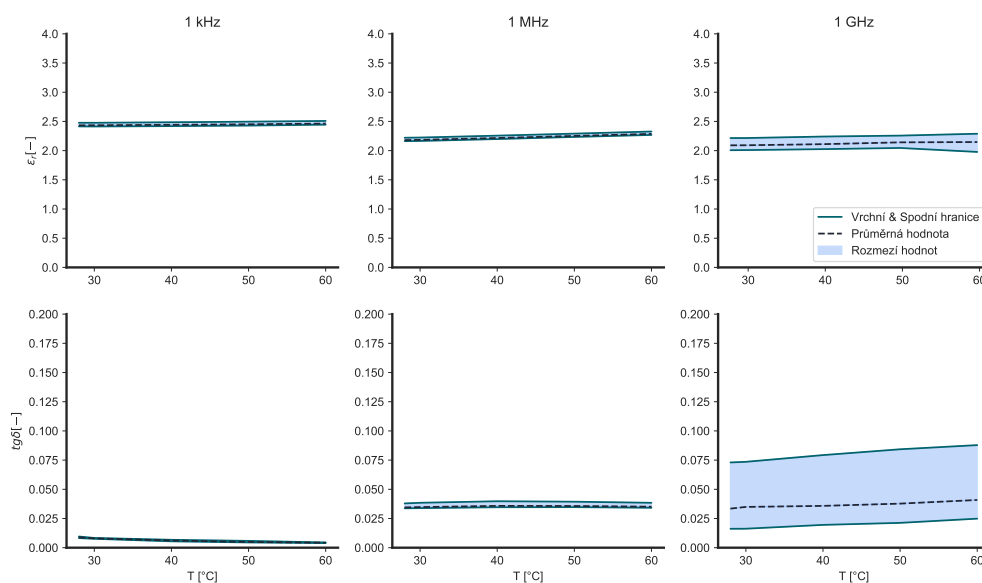
**Obr 4.10:** Závislost  $\epsilon_r(f)$  a  $\text{tg}\delta(f)$  pro PETG dotované 10 hm.% TiO<sub>2</sub>.  
Zdroj: Vlastní zpracování

Teplotní závislost dielektrických parametrů následuje trend čistého PETG, jak lze sledovat na obr. 4.11. Jinými slovy, parametry jsou v rámci měřeného teplotního rozmezí pro dané frekvence téměř konstantní. Výjimku tvoří ztrátový činitel na frekvenci 1 GHz, při níž se naměřené hodnoty vyskytují v širších mezích. Jak již bylo řečeno, větší variabilita je pravděpodobně zapříčiněna parazitním vlivem indukčnosti.

Posledním grafickým výstupem 10 hm.% dotovaného PETG je Cole-Cole diagram, jenž je možné pozorovat na obr. 4.12. Diagram získáme vyřešením soustavy rovnic 4.11 - 4.14, kterou lze získat uplatněním metody nejmenších čtverců na rovnici kružnice. Výsledná rovnice má tvar:

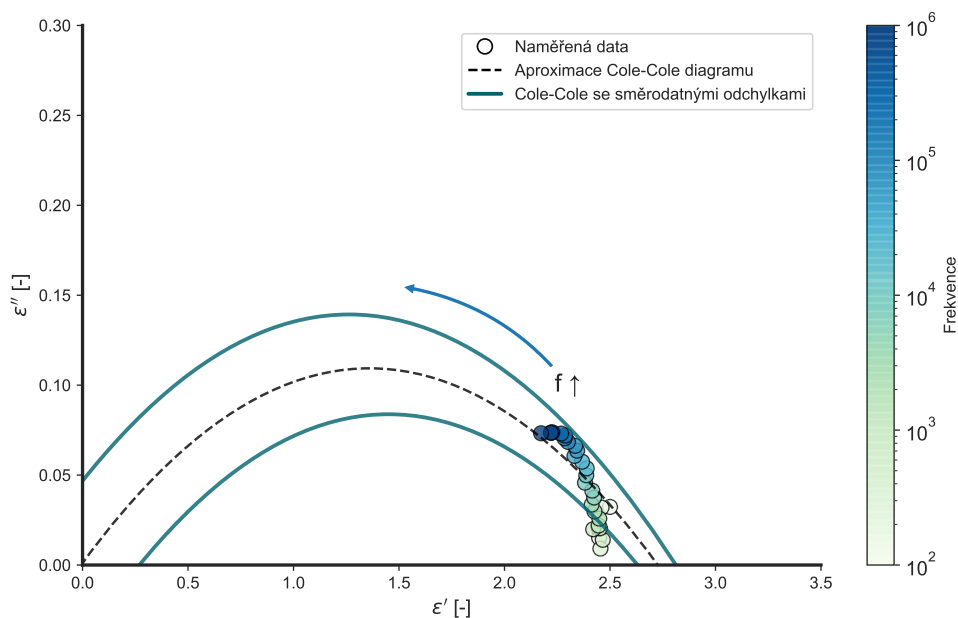
$$(\epsilon' - 1.4)^2 + (\epsilon'' + 8.5)^2 = 8.6^2$$

Z diagramu lze odečíst permitivitu při nulové frekvenci, rovnající se zhruba 2.7 a permitivitu při nekonečné frekvenci, jež limitně směřuje k nule. S ohledem na diagram lze říci, že v materiálu se odehrává pouze jeden relaxační proces a to přibližně v řádu 10<sup>10</sup> Hz. V řádech GHz by dotovaný materiál, dle aproximace, mohl dosahovat permitivity kolem 1.8. Takový výsledek se vzhledem k obr. 4.10 zdá být celkem přesný. V porovnání s čistým PETG můžeme rovněž sledovat zploštění křivky a tudíž rovněž maxima  $\epsilon''$ . Jinými slovy snížení celkových ztrát.



**Obr 4.11:** Závislost  $\epsilon_r(T)$  a  $\text{tg}\delta(T)$  pro PETG dotované 10 hm.% TiO<sub>2</sub>.

Zdroj: Vlastní zpracování



**Obr 4.12:** Cole-Cole pro PETG dotované 10 hm.% TiO<sub>2</sub>.

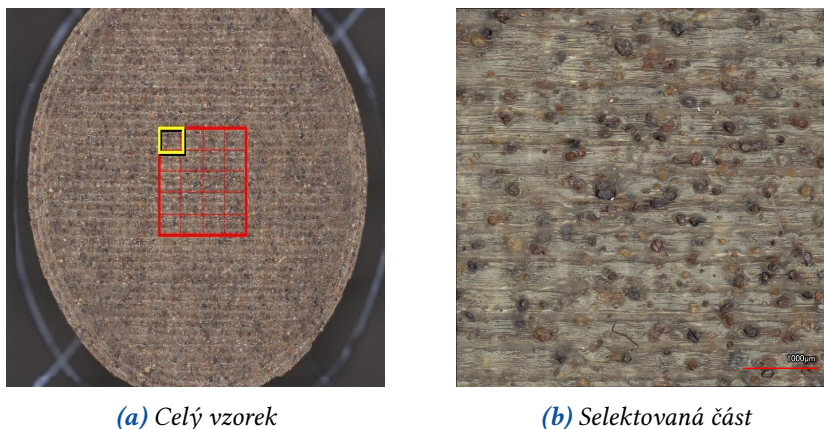
Zdroj: Vlastní zpracování

#### 4.4.1 Shrnutí

PETG dotované 10 hm.% v porovnání s čistým PETG dosahuje vyšší permitivity o přibližně 0.4 a na první pohled obdobného ztrátového činitele. Rovněž došlo ke zvýšení porozity kompozitního materiálu. Kompozit byl také zkoumán z hlediska pravděpodobnostní funkce distribuce zrn. Ukazuje se, že vzorky vykazují velmi podobné distribuce zrn a mírné rozlišení ve tvaru křivky se nepromítají do naměřených výsledků. Diskrepance se nevyskytují ani u vzorků mající sešikmené distribuce, obsahující zrna o větších rozměrech. Dalším poznatkem je zúžení oblasti, které v grafech označují jako *rozmezí hodnot*. Zúžení naznačuje, že by materiál dotací keramických zrn mohl získávat krystalický charakter.

### 4.5 PETG + 20 hm.% TiO<sub>2</sub>

Posledním vytvořeným filamentem je kompozit skládající se z PETG a 20 hm.% TiO<sub>2</sub>. Následující výsledky jsou uvedeny pro vzorky vytvořené v nezakrytované tiskárně. Konfokální mikroskopie jako v předchozím případě značí, že jde o víceméně homogenní distribuci zrn v rámci celého filamentu. Výstup z konfokálního mikroskopu lze pozorovat na obr. 4.13.



(a) Celý vzorek

(b) Selektovaná část

**Obr 4.13:** Výstup z konfokálního mikroskopu. Obrázek (a) zachycuje celý vzorek z 20 hm.% dotovaného PETG, obrázek (b) představuje zobrazení červené sekce z (a). Zkreslení kruhového tvaru je způsobeno úpravou obrázku. Zdroj: Vlastní zpracování

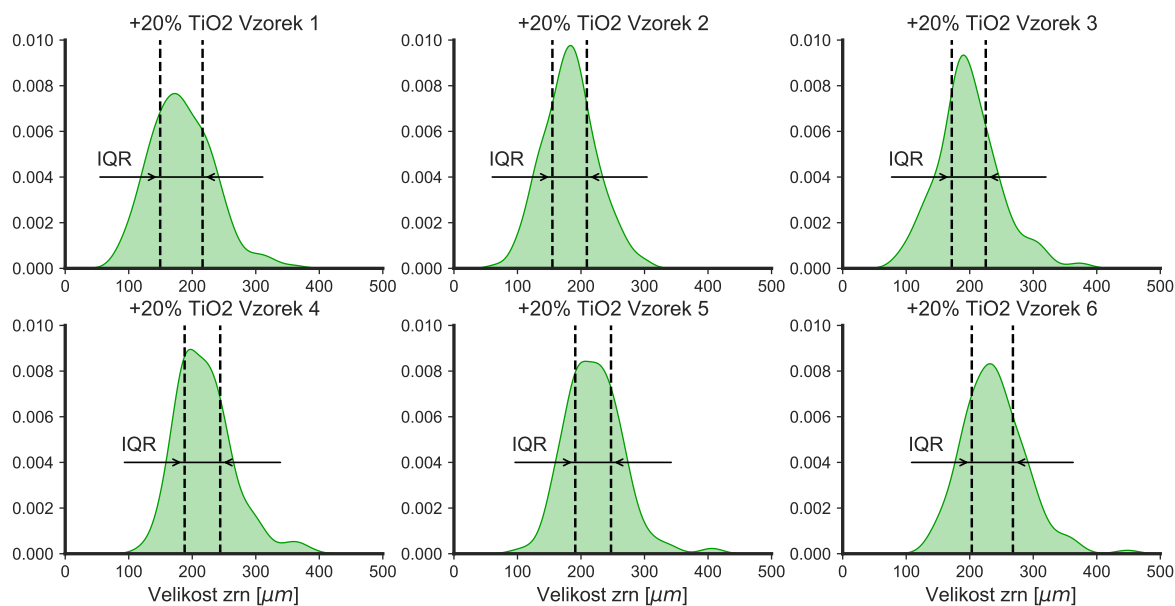
Hustota vzorku určena opět Archimédovou metodou činí  $1.41 \text{ g.cm}^{-3}$ , porozita vzrostla na 4.8 %. Porovnáním s předchozími hodnotami porozit se zdá, že vztah mezi dotací a porozitou není lineární a při určité dotaci by porozita mohla limitovat k určité hodnotě. Korelace porozity vzorků s dielektrickými parametry bude diskutována v nadcházející kapitole, porovnávající všechny vzorky dohromady.

I v tomto případě jsem s použitím ImageJ zpracoval distribuce zrn na 6 vzorcích vytvořených pro nízkofrekvenční měření. Výsledné pravděpodobnostní funkce jsou patrné na obr. 4.14. Všechny vzorky vykazují unimodální a téměř symetrickou distribuci.

Oproti předchozímu filamentu se zdá, že se ve vzorcích rovněž nevyskytuje takové množství odlehlých hodnot. IQR pro jednotlivé vzorky činí:

- V.1 - 66.8  $\mu\text{m}$
- V.2 - 54.2  $\mu\text{m}$
- V.3 - 53.5  $\mu\text{m}$
- V.4 - 56.0  $\mu\text{m}$
- V.5 - 56.2  $\mu\text{m}$
- V.6 - 64.8  $\mu\text{m}$

Hodnoty naznačují, že distribuce zrn jsou až na 1. a 6. vzorek vymezeny velmi úzkým IQR čítajícím přibližně 55  $\mu\text{m}$ . S ohledem na obr. 4.15 lze ovšem opět tvrdit, že tvar distribuce (užší, či širší) nemá na výsledné dielektrické parametry vliv. Výstup jednotlivých vzorků z mikroskopu lze opět nalézt v sekci III.

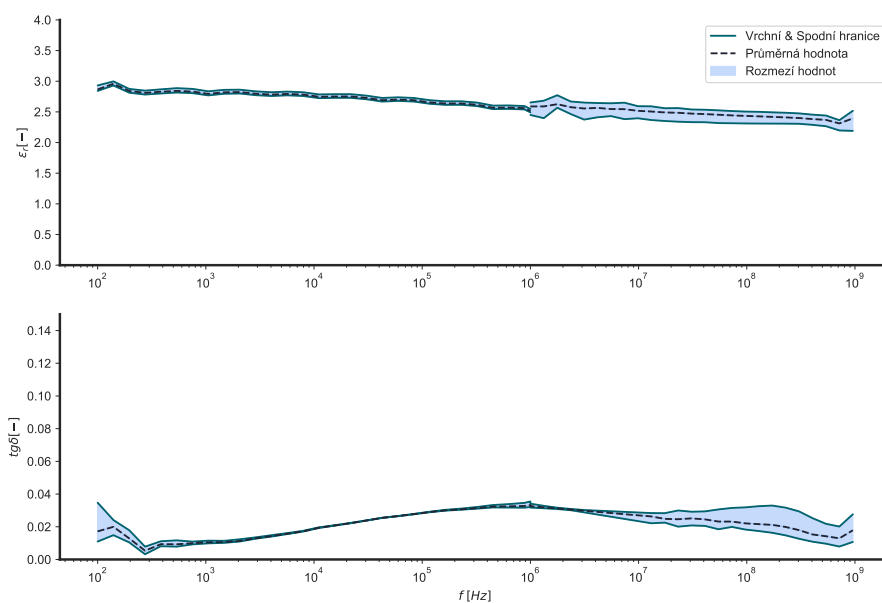


**Obr 4.14:** Distribuce velikosti zrn PETG dotovaného z 20 hm.% TiO<sub>2</sub>.

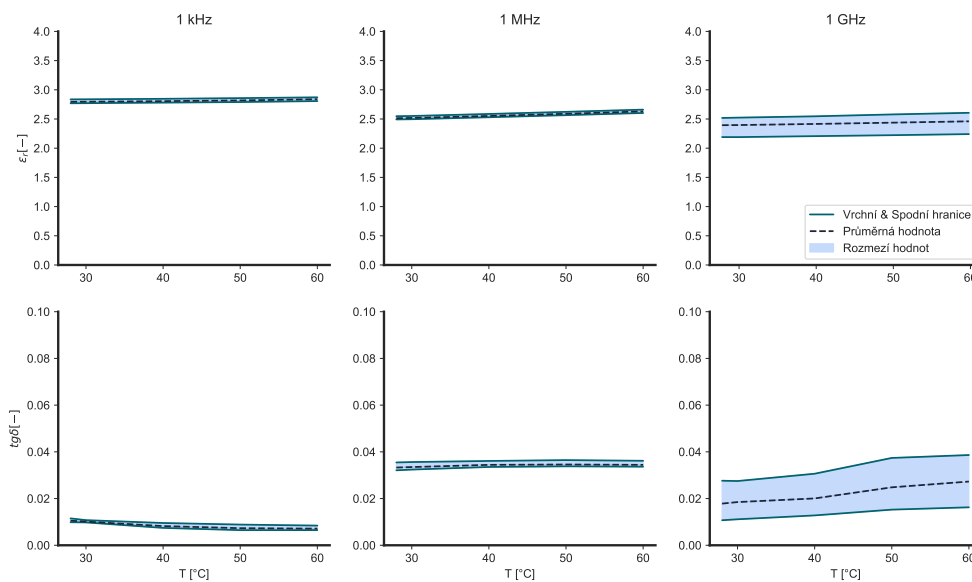
Zdroj: Vlastní zpracování

Závislost dielektrické konstanty na frekvenci se opět navýšila o přibližně 0.5 a i v tomto případě je patrná velmi úzká oblast rozmezí naměřených hodnot. Zdá se tedy, že opravdu dochází ke změně chování materiálu a ten získává krystaličtější charakter. Ten je v porovnání s polymerním charakterem typický svou uniformností. Jinými slovy naměřené hodnoty se mezi jednotlivými měřeními téměř nemění. Širší rozmezí je patrné až na vyšších frekvencích, které je citlivější na externí vlivy způsobené zejména indukčností přívodů [25]. Ztrátový činitel se taktéž vyskytuje ve velmi úzkém intervalu hodnot, s maximem pohybujícím se okolo 0.04.

Teplotní závislost permitivity a ztrátového činitele lze pozorovat na obr. 4.16. Všechny závislosti mají obdobný trend, jenž bylo možno sledovat na dvou předchozích filamentech. V první řadě jde o stabilitu obou parametrů v celém teplotním spektru. Výjimkou je opět nejvyšší měřená frekvence. Dále pak pozorujeme mírně zápornou směrnici permitivity s rostoucí frekvencí a nejprve rostoucí a následně klesající charakter pro ztrátový činitel.



**Obr 4.15:** Závislost  $\epsilon_r(f)$  a  $tg\delta(f)$  pro PETG dotované 20 hm.% TiO<sub>2</sub>.  
Zdroj: Vlastní zpracování

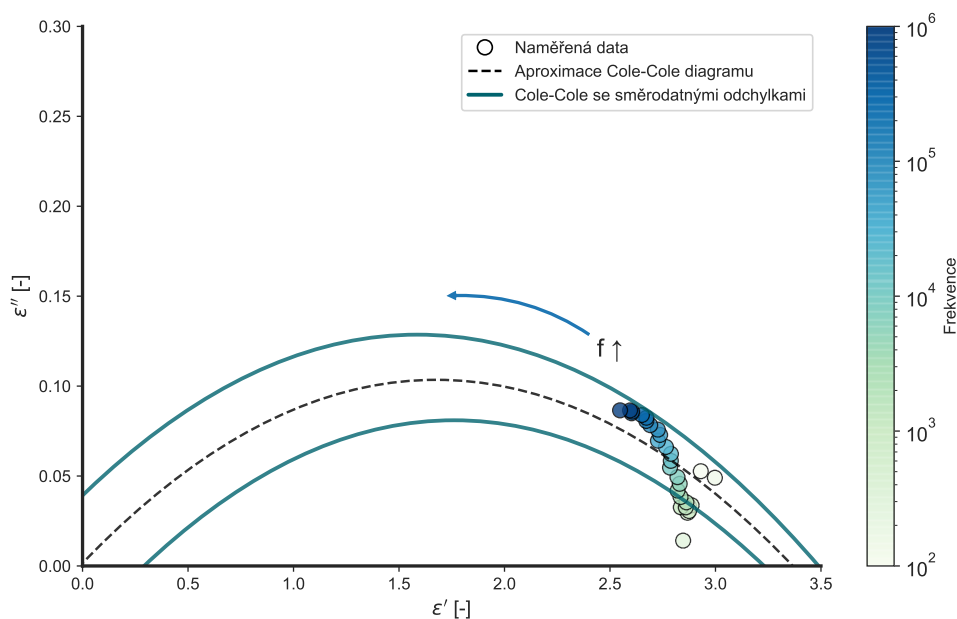


**Obr 4.16:** Závislost  $\epsilon_r(T)$  a  $tg\delta(T)$  pro PETG dotované 20 hm.% TiO<sub>2</sub>.  
Zdroj: Vlastní zpracování

S použitím rovnic 4.11 - 4.14 opět získáme aproximaci Cole-Cole digramu, jenž má následující tvar:

$$(\epsilon' - 1.7)^2 + (\epsilon'' + 13.7)^2 = 13.8^2$$

Z digramu je zřejmé, že s rostoucí dotací získáváme plošší charakter a tedy celkové ztráty se opět zdají být nižší. Dle aproximace pak permitivita při nulové frekvenci nabývá hodnoty kolem 3.4 a při nekonečné frekvenci opět limituje k nule. Hodnota permitivity v řádu GHz se pohybuje přibližně v okolí 2.3, což s přihlédnutím na obr. 4.15 lze považovat za směrodatný výsledek.



**Obr 4.17:** Cole-Cole pro PETG dotované 20 hm.% TiO<sub>2</sub>.  
Zdroj: Vlastní zpracování

#### 4.5.1 Shrnutí

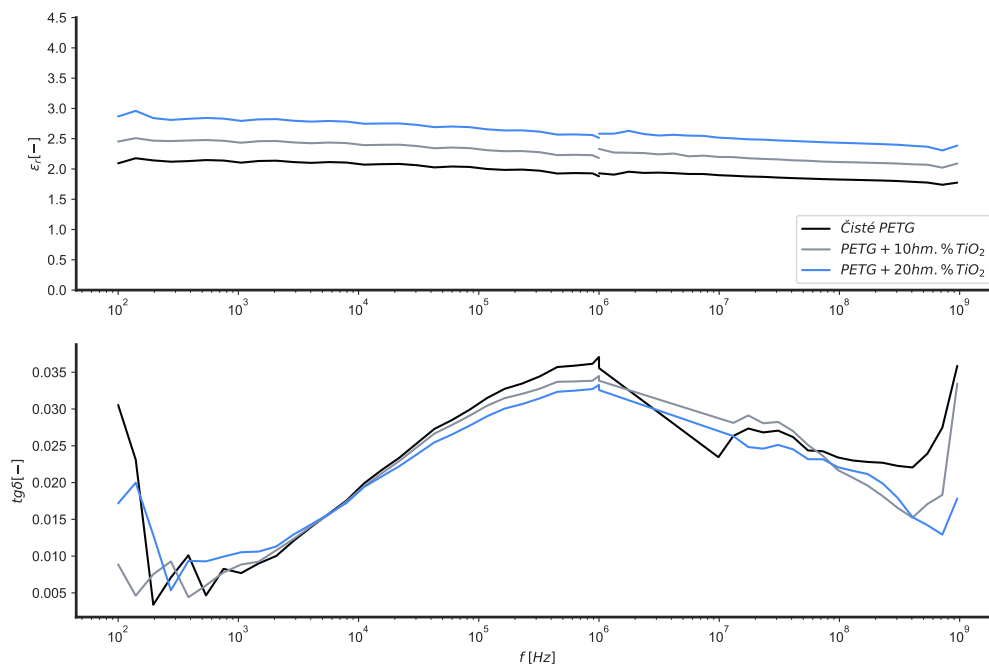
Důležitým poznatkem je opětovné zvýšení permitivity v celém frekvenčním spektru, při snížení ztrátového činitele. Došlo taktéž k nárůstu porozity, jejíž vliv na dielektrické chování bude probrán v následující sekci. Distribuce keramických zrn potvrzují tezi, že menší výchyly v distribuci zrn, tvar křivky, ani nízká četnost odlehlých hodnot nemají na naměřené parametry vliv. Zároveň se znovu zúžilo rozpětí naměřených hodnot, jež podporuje předpoklad krystalického chování materiálu.



## 4.6 Komparace filamentů

V této sekci se dostáváme k porovnání všech výše diskutovaných filamentů. Nejprve se zaměřím na frekvenční a teplotní závislosti permitivity a ztrátového činitele. Kromě toho ovšem také porovnám rezistivity a budou zde uvedeny podseky diskutující vlivy žíhání a zakrytování vytvořených vzorků.

První graf, který je patrný na obr. 4.18 zobrazuje frekvenční závislost  $\epsilon_r$  a  $tg\delta$ . Křivka každého filamentu zobrazuje průměrnou hodnotu 6 měřených vzorků pro nízko i vysokofrekvenční měření. Nyní je jasně patrné, že dotování čistého polymeru zlepšuje dielektrické parametry. Permitivita z 20 hm% dotovaného PETG v porovnání s čistým polymerem zlepšila o 1, což činí zlepšení o 50 %. Tato hodnota se nemusí jevit jako výrazné zlepšení - je nicméně důležité si uvědomit, že aktuálně ještě nejsou uvedeny informace k samotnému prášku oxidu titanu. Vzhledem k citované literatuře [19], lze ovšem konstatovat, že keramický prášek mající vyšší hodnoty permitivity výrazněji zvyšuje hodnotu dielektrické konstanty. S odkazem na sekci 2.1 si však lze povšimnout vcelku velkého rozmezí hodnot permitivity  $TiO_2$  (15-170). Z toho vyplývá, že pokud dielektrické parametry zakoupeného prášku leží například v nižší polovině rozmezí permitivit. Lze kvalitnějším práškem teoreticky dosáhnout výrazného zlepšení. Jakým způsobem by selekce kvalitnějšího prášku ovlivnila měřené parametry, bude zkoumáno v sekci 4.7.

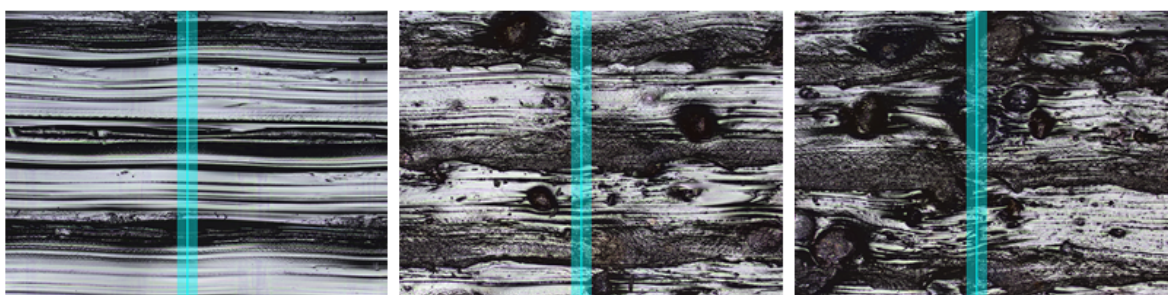


**Obr 4.18:** Porovnání všech vzorků, vytvořených v nezakrytované tiskárně.  
Zdroj: Vlastní zpracování

Zároveň je možné předpokládat, že reálné hodnoty permitivity (zvláště pak pro dotované filamenty) budou o něco vyšší, než hodnoty naměřené. Tato skutečnost vyplývá z následujícího vztahu:

$$C_m = C_s \left( 1 - \frac{C_m}{C_{st}} \right) \quad [F] \quad (4.15)$$

kde  $C_m$  značí naměřenou kapacitu,  $C_s$  kapacitu skutečnou (kapacitu vzorku) a  $C_{st}$  představuje kapacitu štěrbin.  $C_{st}$  vzniká mezi plochou kontaktu měřeného vzorku a plochou elektrody měřicího zařízení. Z rovnice plyne, že naměřená hodnota je vždy menší než hodnota reálná. To je navíc umocněno velikostí mezery, jež mezi kontakty vznikne. Čím větší mezera, tím nižší kapacita štěrbin a tudíž větší hodnota, která se od finální měřené hodnoty odečte.



**Obr 4.19:** Snímání drsnosti povrchu jednotlivých vzorků pomocí laserového mikroskopu.

Zleva: Čisté PETG, PETG + 10 hm.%, PETG + 20 hm.%.

Zdroj: Vlastní zpracování

Obr. 4.19 zobrazuje snímky z konfokálního mikroskopu využívajícího laserové skenování, pomocí něhož je možné určit střední aritmetickou úchylku  $R_a$ . Ta je využívána pro evaluaci drsnosti povrchu [30].  $R_a$  jsem pro každý vzorek proměřil ve 3 bodech. Přehledné shrnutí lze pozorovat v tabulce 4.3 níže.

Materiál	$\bar{R}_a [\mu m]$	$\bar{\sigma}_{R_a} [\mu m]$
Čisté PETG	7.76	0.21
PETG + 10 hm.%	9.89	0.34
PETG + 20 hm.%	9.45	0.39

**Tabulka 4.3:** Zhodnocení drsnosti povrchu filamentů.

Zdroj: Vlastní zpracování

Druhý sloupec tabulky představuje střední hodnotu naměřených  $R_a$  a třetí sloupec značí střední hodnotu směrodatných odchylek  $R_a$  pro jednotlivé filamenty. Z tabulky plyne, že čisté PETG dosahuje o téměř 30% nižší hodnoty  $\bar{R}_a$  než kompozit dotovaný z 10 hm.%  $TiO_2$ .

Paradoxní je, že kompozit dotovaný z 20 hm.%  $\text{TiO}_2$  nabývá nižší hodnoty  $\bar{R}_a$  než méně dotovaný vzorek. Na druhé straně jeho hodnoty mají vyšší průměrnou směrodatnou odchylku, a tudíž hodnoty obou dotovaných filamentů se budou pravděpodobně pohybovat v podobných mezích. Potvrzuje se tedy domněnka, že keramická zrna zvyšují drsnost povrchu a tím pádem by měla snižovat velikost naměřené hodnoty oproti velikosti kapacity reálného vzorku.

Méně očekávané je chování ztrátového činitele, jenž s výjimkou počátečních frekvencí dosahuje obdobných velikostí pro všechny měřené vzorky. Jak již dříve bylo řečeno, oblast počátečních frekvencí je velmi pravděpodobně ovlivněna elektromagnetickým rušením. Zbývá však zodpovědět, z jakého důvodu dotace polymerního materiálu v zásadě nemění ztrátový činitel, či ho dokonce snižuje.

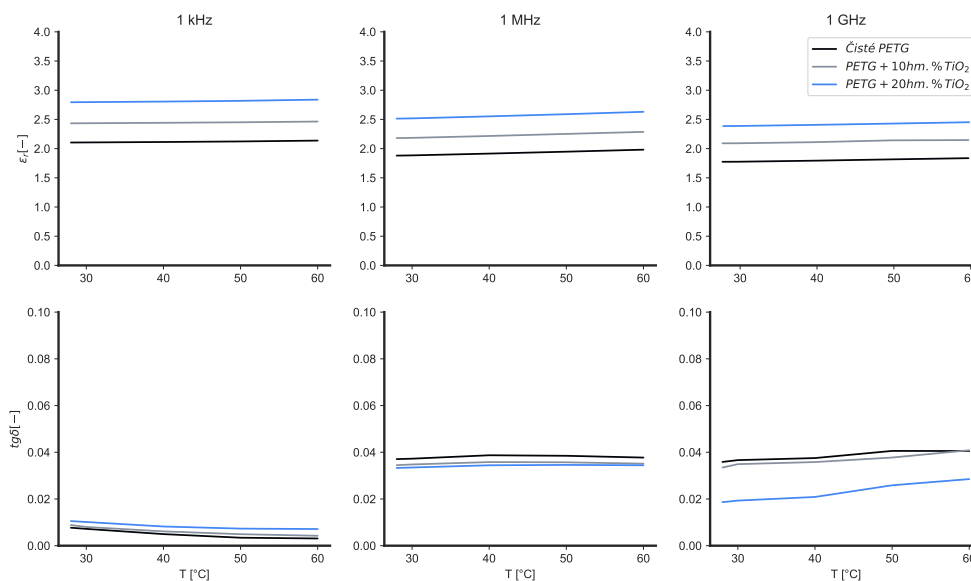
S ohledem na [31], ve kterém autoři měří dielektrické parametry kompozitního PMMA-CCTO, dochází se zvětšujícím se objemovým procentem CCTO ( $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ) k postupnému zvyšování  $\epsilon_r$  i  $tg\delta$ . CCTO má ovšem dle [31] 2.5x vyšší ztrátový činitel v porovnání s PMMA. Studie [32] nahrazuje CCTO za PZT (obecně  $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ). V tomto případě jde o kombinaci PZT-PMMA (tudíž část PZT je substituována polymerním PMMA). Vyšší procento PMMA snižuje dielektrickou konstantu a zároveň zvyšuje  $tg\delta$ . PMMA dosahuje ztrátového činitele kolem 0.02 [31]. S odkazem na [33] se může ztrátový činitel PZT pohybovat v řádech tisícín, v závislosti na parametrech výrobního procesu.

Zdá se tedy, že výsledná velikost obou měřených parametrů je určena materiálem s nižší hodnotou permitivity/tangenty. V sekci 4.1.2 hovořím o referenčním vzorku, pomocí něhož budou modelovány dielektrické parametry při vyšších dotacích apod. Na tomto místě je ovšem s ohledem na předchozí argumenty nutno uvést hodnoty, jichž slinutý  $\text{TiO}_2$  dosahuje.

- |                      |                      |                      |
|----------------------|----------------------|----------------------|
| ○ 1 kHz:             | ○ 100 kHz:           | ○ 1 MHz:             |
| • $\epsilon_r$ - 63  | • $\epsilon_r$ - 55  | • $\epsilon_r$ - 55  |
| • $tg\delta$ - 0.215 | • $tg\delta$ - 0.009 | • $tg\delta$ - 0.003 |

Výsledné dielektrické parametry jsou funkcí vícero parametrů výrobního procesu. Na druhé straně takto vyrobený referenční vzorek představuje nejlepší aproximaci reálné hodnoty  $\text{TiO}_2$ , jenž je v rámci této práce použit. Pozitivní je rovněž fakt, že experimentálně naměřená data souhlasí s hodnotami uvedenými v sekci 2.1. Relativní permitivita se pohybuje v nižší polovině literaturou uváděných hodnot. Ztrátový činitel se pohybuje v řádu tisícín, což také reflektuje hodnoty uvedené v citované literatuře [2]. Výjimku tvoří ztráty při nízkých frekvencích, které jsou velmi pravděpodobně ovlivněny polarizací prostorového náboje, neboť hodnota permitivity následně rychle klesá k 55. Z toho plyne, že  $\text{TiO}_2$  dosahuje vyšší permitivity než polymerní matrice PETG a současně nižších hodnot ztrát.

Uvedená myšlenka je znovu pozorovatelná na obr. 4.20. Ten zobrazuje závislost jednotlivých filamentů na teplotě pro 3 různé frekvence. Zobrazovanou hodnotu tvoří průměr 6 měřených vzorků jako v případě frekvenční závislosti (obr. 4.18).

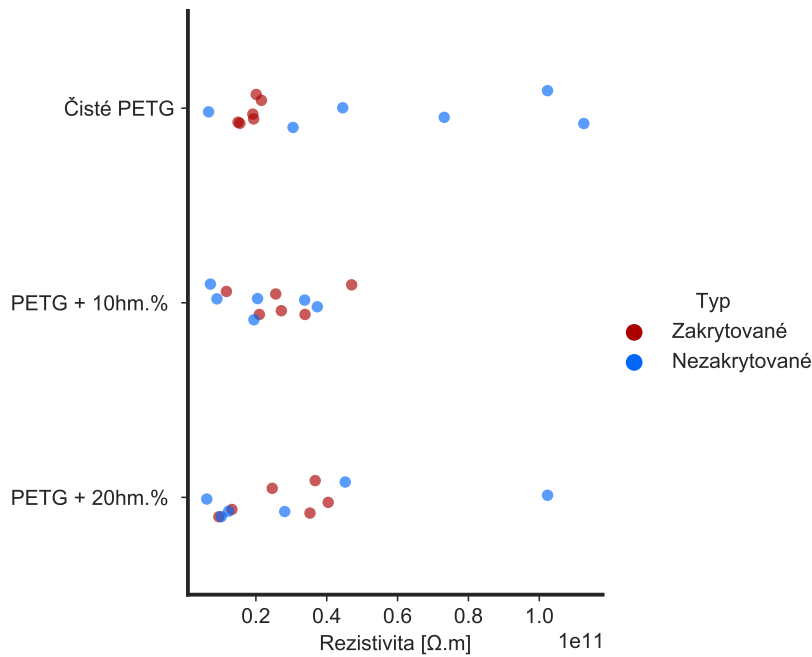


**Obr 4.20:** Teplotní závislost všech vzorků vytvořených v nezakrytované tiskárně.  
Zdroj: Vlastní zpracování

Při bližším pohledu je zcela patrné, že při měření na frekvenci 1 kHz dosahuje z 20 hm.% dotovaný PETG nejvyšších ztrát v porovnání se zbývajících filamenty. To reflektuje rovněž naměřená hodnota ztrát čistého  $\text{TiO}_2$  pro tuto frekvenci ( $\text{tg}\delta - 0.215$ ). Další měřené frekvence již zobrazují nejvýše dotovaný filament s nejnižší hodnotou ztrát, blížíci se 0.02 pro 1 GHz.

Nyní se podíváme rovněž na naměřené hodnoty objemové rezistivity. Obr. 4.21 zobrazuje experimentálně získané hodnoty objemových rezistivit. Lze říci, že zakrytovaná tiskárna ve všech případech působí na vzorky tak, že koncentruje velikosti rezistivit v mnohem užším intervalu hodnot. Domnívám se, že to je zapříčiněno rozdílem porozit vzorků vytvořených v tiskárně zakrytované a nezakrytované. Zda se porozity opravdu liší bude diskutováno v sekci 4.6.1. Naopak širší distribuce je patrná pro vzorky nezakrytované, s výjimkou PETG dotovaného 10 hm.%.

Obecně v grafu nelze nalézt korelaci mezi dotací a rezistivitou, jako tomu bylo u permitivity a ztrátového činitele. Ačkoliv u PETG dotovaného z 20 hm.% je patrná inkluze několika vzorků v okolí  $0.4\text{E}11 \Omega\text{m}$ , podobnou distribuci pozorujeme rovněž u PETG dotovaného 10 hm.%. Výjimku tvoří čisté PETG, jež zaujímá největší rozptyl hodnot, což je pro typickým příkladem polydisperzního charakteru polymerů.



**Obr 4.21:** Naměřené rezistivity, dělené dle typu zapouzdrění tiskárny.  
Zdroj: Vlastní zpracování

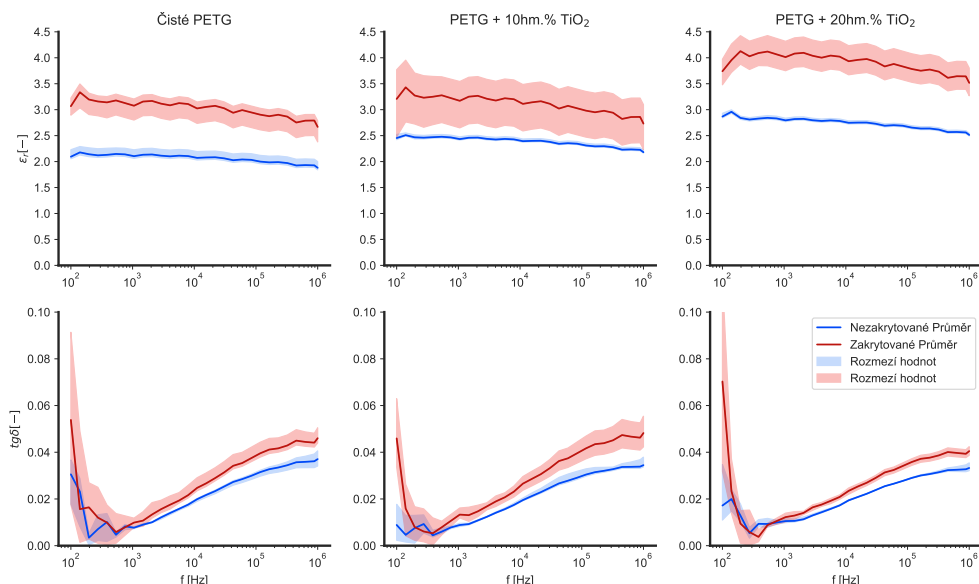
#### 4.6.1 Zakrytované & Nezakrytované

Závěr předchozí sekce již naznačil záměr stávající části, jež se zabývá komparací vzorků vyrobených v tiskárně zakrytované a nezakrytované. Cílem je popsat difference mezi naměřenými hodnotami vzorků obou typů tiskáren. Také však nalézt korelaci, která by mohla lépe vysvětlit, proč jeden, či druhý typ dosahuje lepších parametrů.

Z obr. 4.22 lze usoudit, že zakrytovaná tiskárna ve všech případech zvyšuje velikost relativní permitivity. Můžeme konstatovat, že u všech filamentů dochází ke zvýšení permitivity v průměru o 1. Lze však dosáhnout navýšení až o 1.5. Což ovšem také vyzdvihuje problém, jímž je rozšíření oblasti naměřených hodnot oproti vzorkům vyrobeným v tiskárně nezakrytované. Na jedné straně vyšší teplota uvnitř boxu zjevně přispívá k vyšším hodnotám dielektrické konstanty. Na druhé straně výchyly teplot v rámci výrobního procesu ovlivňují výsledné chování vzorků.

Nejvyšší teplotní rozdíly se velmi pravděpodobně vyskytovaly při tisku PETG dotovaného z 10 hm.%. Teplotní rozdíly mohly být způsobeny neúplným uzavřením boxu, větším teplotním gradientem mezi vnitřkem boxu a okolím, nebo otevřením krytu v průběhu tisku z důvodu kontroly výrobního procesu. Je zcela zjevné, že tento teplotní gradient je v rámci nezakrytované tiskárny eliminován, neboť naměřené hodnoty permitivit leží ve velmi úzkém rozmezí.

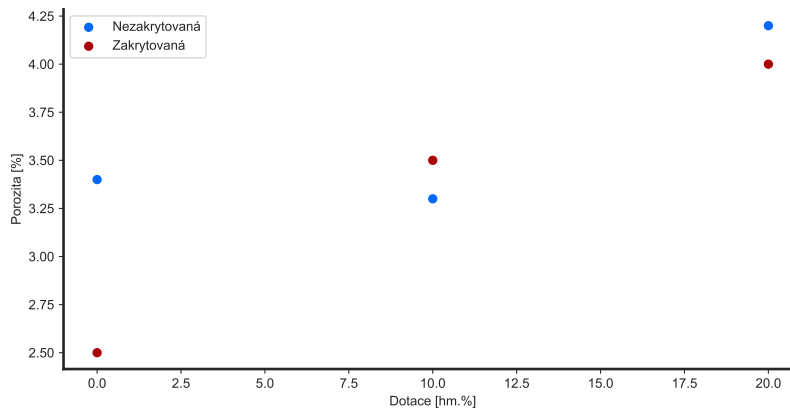
I v případě ztrátového činitele došlo ve všech případech zakrytovaných vzorků k mírnému růstu a současně se zvětšil interval naměřených hodnot. Rovněž v tomto případě lze pozorovat úzký interval hodnot pro tiskárny nezakrytované. S ohledem na získané výsledky lze usoudit, že volbou teploty užití při výrobním procesu je možné ovlivnit požadované parametry. Obecně se však zdá že: udržování vyšší teploty uvnitř boxu v průběhu tisku zvyšuje velikost relativní permitivity a rovněž se promítá na velikosti  $tg\delta$ .



**Obr 4.22:** Frekvenční závislosti  $\epsilon_r$  a  $tg\delta$  pro zakrytované a nezakrytované tiskárny.  
Zdroj: Vlastní zpracování

Kromě teploty lze předpokládat, že faktorem ovlivňujícím chování výsledných dielektrických parametrů je rovněž porozita. Za účelem korelace porozity na dotaci keramické výplně byly vytvořeny vzorky zobrazené v sekci III. Naměřené hodnoty jsou patrné na obr. 4.23.

Z grafu je patrné, že pro čisté PETG a PETG dotované z 20 hm.% dosahuje zakrytovaná tiskárna menší porozity, v porovnání s tiskárnou nezakrytovanou. Naopak vyšší porozitu lze sledovat pro tiskárnu zakrytovanou v případě 10hm.%. Tato hodnota se však s ohledem na hodnotu naměřenou a uvedenou v sekci vyhrazené pouze PETG dotovanému z 10hm.% (kde je uvedena hodnota 3.0) zdá být diskrepancí.



**Obr 4.23:** Závislost porozity na dotaci keramické výplně pro zakrytovanou a nezakrytovanou tiskárnu.  
Zdroj: Vlastní zpracování

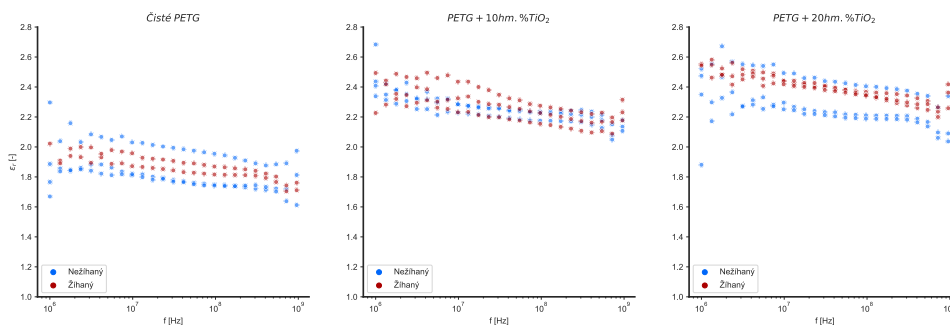
S ohledem na tyto získané hodnoty je tudíž možné spatřit určitou korelaci mezi porozitou a výslednými hodnotami dielektrické konstanty. S výjimkou PETG dotovaného z 10hm.% dosahují všechny filameny vyšších hodnot permitivit pro zakrytované tiskárny a rovněž tyto vzorky mají nižší porozitu. Jak již bylo řečeno, vzorek s 10hm.% je výjimkou a navzdory vyšší hodnotě permitivity, také dosahuje vyšší porozity. Závěr plynoucí z obr. 4.22 a 4.23 je následující: nižší porozita do jisté míry koreluje s vyšší hodnotou dielektrické konstanty, což koresponduje s citovanou literaturou [18]. Na druhé straně pórovitost vzorků se nejeví jako majoritní faktor ovlivňující dielektrické chování. To je patrné například z nejvýše dotovaného filamentu, který se v porozitě vzorků liší velmi málo, hodnoty permitivit jsou však celkem odlišné.

Navíc se zdá, že se zvyšující se dotací se zmenšují rozdíly v naměřené porozitě. Největší rozdíl porozit je patrný pro čisté PETG, kde zakrytovaná tiskárna dosahuje porozity přibližně 2.5 %, naopak nezakrytovaná téměř 3.5 %.

Korelace mezi porozitou a rezistivitou z obr. 4.21 a 4.23 není zcela zřejmá. Jediným poznatkem je diference mezi zakrytovanou a nezakrytovanou tiskárnou u čistého PETG. Nezakrytovaná tiskárna dosahuje vyšší porozity, ta by mohla zapříčínovat rozdíly mezi naměřenými rezistivitami. Jinými slovy, u poréznějších vzorků může docházet k ionizaci malých dutin, což může ovlivnit výslednou hodnotu rezistivity.

#### 4.6.2 Vliv žíhání na dielektrické parametry

V závěrečné části této sekce se zaměřím na porovnání vzorků žíhaných a nežíhaných. Žíhání má dle [23] pozitivní vliv na mechanické parametry kompozitních materiálů vyrobených technologií 3D tisku. Proto jsem se rozhodl ověřit, zda bude tepelné zpracování rovněž působit na parametry elektrické. Získané naměřené hodnoty jsou uvedeny na obr. 4.24.



**Obr 4.24:** Vliv žhání na dielektrické parametry.  
Zdroj: Vlastní zpracování

Všechny vzorky byly vyrobeny standardně, jak je uvedeno v sekci 4.1. Rozdílem je, že vzorky žháné byly vystaveny teplotě 86°C po dobu 1 hodiny (s ohledem na [23]), následně pak přirozeným chlazením dosáhly teploty okolí. Výsledek nepotvrdil závěry naměřené citovanou literaturou, respektive žhání neprokázalo zlepšení dielektrických parametrů. Ke změně parametrů by pravděpodobně byla nutná vyšší teplota, ta by nicméně mohla zapříčinit například změnu velikosti vzorků.

### 4.6.3 Shrnutí

V rámci této sekce jsou komparovány jednotlivé typy filamentů. Znovu byla potvrzena myšlenka, že dotace přispívá ke zvýšení dielektrických parametrů a zároveň mírně snižuje dielektrické ztráty. Majoritním faktorem zapříčiňujícím toto chování se zdají být dielektrické parametry keramického plniva. Za předpokladu, že plnivo dosahuje vyšší relativní permitivity a nižší tangenty než polymerní matrice, tak obdobným způsobem ovlivní parametry výsledného kompozitu.

Dále jsou v této sekci porovnávány rezistivity jednotlivých filamentů. S ohledem na obr. 4.21 není ovšem vliv dotace pozorovatelný jako v případě dielektrických parametrů. Ačkoli se dotace nepromítá do výsledných rezistivit, výrobní technologie - tj. zakrytovaná a nezakrytovaná tiskárna značně chování kompozitu mění. Ve všech případech lze sledovat zvýšení permitivity a ztrátového činitele pro zakrytovanou tiskárnu. Regulací teploty uvnitř boxu, tak velmi pravděpodobně lze dosáhnout výrazného zlepšení parametrů. Vliv porozity vzorků, s výjimkou PETG + 10 hm.%, koreluje s naměřenými dielektrickými parametry. Výsledné chování se však tímto parametrem nezdá být determinováno.

Posledním bodem bylo ověření vlivu žhání dle [23]. Tato myšlenka však nebyla potvrzena a nelze prokazatelně pozorovat zlepšení dielektrických parametrů (viz obr. 4.24).



## 4.7 Matematické modelování

V této sekci budou nejprve uvedeny jednotlivé matematické modely a jejich popis. Následovat bude komparace výsledků experimentálních a teoreticky získaných. Cílem sekce je nalézt model, jehož hodnoty budou v souladu s experimentálně získanými a bude je možné taktéž využít pro predikci vzorků s vyššími dotacemi.

Všechny modely použité v této práci jsou založeny na materiálu tvořeném dvěma komponenty a vyskytují se v nich následující parametry [34]:

- $\varepsilon_{eff}$  - výsledná hodnota permitivity kompozitu
- $\varepsilon_1$  - permitivita polymerní matrice
- $\varepsilon_2$  - permitivita keramického plniva
- $tg\delta_{eff}$  - výsledná hodnota ztrátového činitele kompozitu
- $tg\delta_1$  - ztrátový činitel polymerní matrice
- $tg\delta_2$  - ztrátový činitel keramického plniva
- $\varphi_1$  - podíl objemu zastoupeného polymerní matricí
- $\varphi_2$  - podíl objemu představující keramický materiál

### 4.7.1 Raleigh model

Raleigh model je jedním z nejčastěji používaných modelů pro predikci chování kompozitu polymer-keramika. Model předpokládá válcovitý tvar keramických zrn a je definován jako [34]:

$$\frac{\varepsilon_{eff} - 1}{\varepsilon_{eff} + \varepsilon_1} = \frac{\varphi_2(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{\varepsilon_2 + \varepsilon_1} \quad (4.16)$$

### 4.7.2 Hanai-Bruggeman model

Dalším užívaným modelem je rovnice definovaná Hanai-Bruggemanem (HB). Výhodou HB je, že ve svém odvození respektuje efekt inkluzí keramického plniva uvnitř objemu kompozitu. HB platí za předpokladu, že  $\varphi_2 < 50$  obj.% a uvnitř kompozitu není vytvořen perkolační práh [34].

$$\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \left( \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_{eff}} \right)^{\frac{1}{3}} = 1 - \varphi_2 \quad (4.17)$$

### 4.7.3 Maxwell-Garnett model

Maxwell-Garnett (MG) se skládá ze tří částí. První je v zásadě definována sériovou kombinací dvou kondenzátorů, z nichž jeden využívá polymerní matrici jako dielektrikum a druhý keramické plnivo. Z toho lze vyvodit následující rovnici [34]:

$$\varepsilon_{eff,S} = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 \varphi_2 + \varepsilon_2 \varphi_1} \quad (4.18)$$

Druhou část tvoří naopak kombinace paralelní, jež je definována jako [34]:

$$\varepsilon_{eff,P} = \varepsilon_1 \varphi_1 + \varepsilon_2 \varphi_2 \quad (4.19)$$

Dle teorie pak MG model musí spadat do těchto mezí, tudíž musí platit  $\varepsilon_{eff,S} < \varepsilon_{eff,MG} < \varepsilon_{eff,P}$ . Předpokladem MG modelu je kulovitý tvar zrn. Výsledek zároveň není ovlivněn rozdílnými rezistivitami polymeru a keramiky. Rovnice je definována jako [34]:

$$\varepsilon_{eff,MG} = \varepsilon_1 \left[ 1 + \frac{3\varphi_2(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{(1 - \varphi_2)(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) + 3\varepsilon_1} \right] \quad (4.20)$$

### 4.7.4 Jaysundere-Smith model

Posledním takzvaným směšovacím pravidlem pro permitivitu, jak se modelovací rovnice kompozitů někdy nazývají, je pravidlo pojmenované jako Jaysundere-Smith (JS). Výhoda JS spočívá v respektování interakce částic při vyšších dotacích. Model dle JS je definován následující rovnicí [34]:

$$\varepsilon_{eff} = \frac{\varepsilon_1 \varphi_1 + \varepsilon_2 \varphi_2 \frac{3\varepsilon_1}{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \left[ 1 + 3\varphi_2 \frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \right]}{\varphi_1 + \varphi_2 \frac{3\varepsilon_1}{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \left[ 1 + 3\varphi_2 \frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \right]} \quad (4.21)$$

### 4.7.5 Raju model

V případě ztrátového činitele je nejznámější model Raju, který je definován jako [34]:

$$tg\delta_{eff} = \frac{\varphi_2 \varepsilon_1 tg\delta_2 + \varphi_1 \varepsilon_2 tg\delta_1 (1 + tg^2 \delta_2)}{\varphi_2 \varepsilon_1 + \varphi_1 \varepsilon_2 (1 + tg^2 \delta_2)} \quad (4.22)$$

### 4.7.6 Vstupní hodnoty a získané modely

Vzhledem k tomu, že pro výpočty je nutné znát podíl objemu jednotlivých komponent. Budou v této sekci přepočítána hm.% na obj.%, ta pak budou dále pro účely celé části využívána. Pro úplnost je před modely níže uvedena tabulka 4.4 prezentující data, jež budou následně využita pro výpočty.

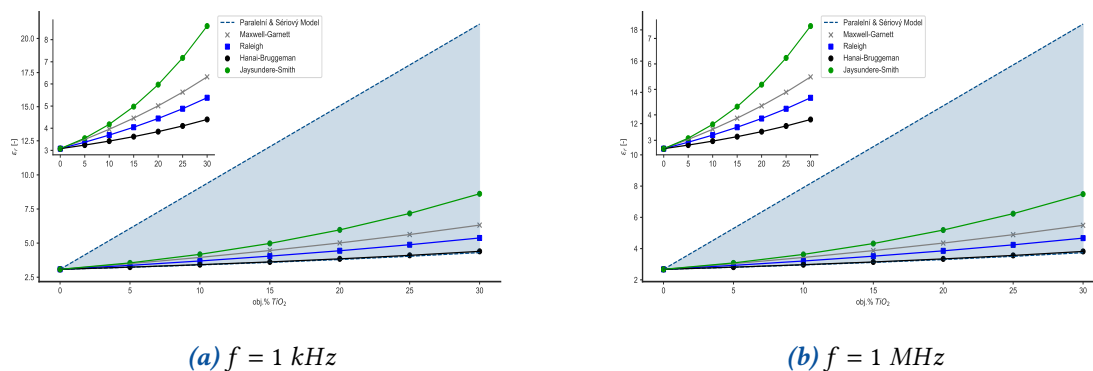
Parametr	Zakrytovaná		Nezakrytovaná	
	1 kHz	1 MHz	1 kHz	1 MHz
$\varepsilon_1 [-]$	3.1	2.7	2.1	1.9
$\varepsilon_2 [-]$	63	55	63	55
$tg\delta_1 [-]$	0.010	0.050	0.008	0.040
$tg\delta_2 [-]$	0.215	0.003	0.215	0.003

**Tabulka 4.4:** Přehled vstupních parametrů pro matematické modelování.  
Zdroj: Vlastní zpracování

V tabulce je patrné rozdělení dle typu tiskárny na zakrytovaná a nezakrytovaná. Kromě toho se dělení dále větví dle velikosti frekvence. Tímto dělením zajistím, že modely budou pravděpodobněji směrodatné pro širší frekvenční spektrum, nikoli pouze pro jednu selektovanou frekvenci. Je také dobré zmínit, že velikosti ztrátového činitele a permitivity pro keramický vzorek ( $\varepsilon_2$  a  $tg\delta_2$ ) nejsou přímo udávány pro zakrytovanou a nezakrytovanou tiskárnu, neboť čistě keramický vzorek byl vytvořen slinováním. Pro úplnost jsou ovšem hodnoty v tabulce uvedeny společně se zbývajícími parametry, jež vstupují do směšovacíh pravidel.

Zbývajícími parametry je množství keramického prášku v kompozitu, vyjádřeno v objemových procentech. To se přepočte ze známého hmotnostního procenta a ze získaných hustot naměřených pomocí Archimédovy metody. Pro PETG dotované z 10 hm.% vychází, že keramický materiál v tomto případě zastává 4 obj.%. PETG s 20 hm.% po přepočtu vychází na 9.9 obj.%. Na první pohled je ihned patrná nelinearita mezi hmotnostním a objemovým procentem, je však nutno si uvědomit, že vyšší podíl keramických zrn se pojí s vyšší porozitou kompozitu.

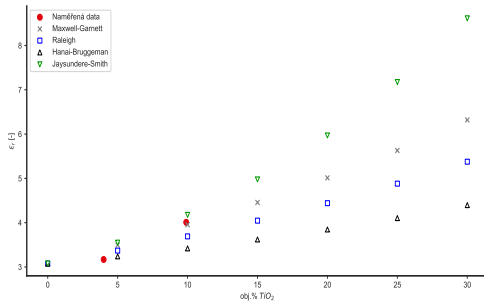
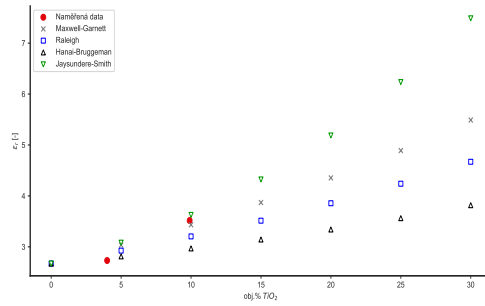
Nejprve se podíváme na obr. 4.25, v němž lze pozorovat dva grafy, tvořené pro zakrytovanou tiskárnu. V grafech lze vidět světle modrou zónu, jež je ohraničena paralelním a sériovým modelem, respektive maximální a minimální možnou hodnotou. Zbývající modely se vyskytují uvnitř ohraničené plochy. Pro snazší odečet hodnot je v grafu navíc vytvořen menší graf zobrazující pouze čtyři hlavní modely.



**Obr 4.25:** Matematické modelování relativní permitivity pro zakrytovanou tiskárnu.  
Zdroj: Vlastní zpracování

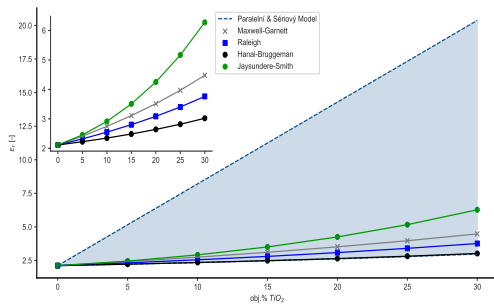
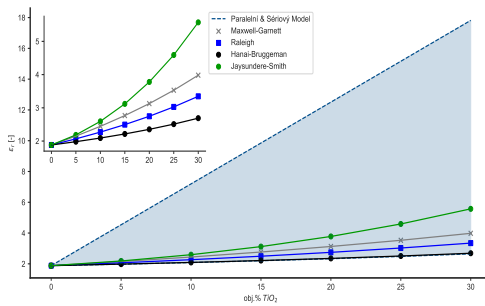
Jakým způsobem koreluje naměřené hodnoty s matematickými modely lze pozorovat na obr. 4.26. Obrázek je znovu rozdělen na dva grafy, kde každý reprezentuje jinou frekvenci. Z obou grafů lze vyvodit dva závěry. Prvním je, že se zvyšující se dotací oba grafy inklinují ke křivkám daným MG a JS. Jinými slovy grafy následují nejrychleji rostoucí křivky. Druhým závěrem je neměnné chování pro obě frekvence. Lze se tudíž domnívat, že i pro odlišné frekvence budou naměřené hodnoty (zobrazená naměřená hodnota je dána průměrem 6 naměřených vzorků) korelovat s těmito dvěma modely. Přestože se naměřené hodnoty pohybují pro výše dotovaný vzorek mezi dvěma křivkami, pro obě frekvence více inklinují k MG modelu.

Dle [19] autoři úspěšně dosáhli až na dotaci 35 obj.% BaTiO<sub>3</sub>. Vytvořili ovšem i vzorky 40+ obj.%, ty se jim však nepodařilo kvůli nízké vnitřní integritě vzorku zdárně vytisknout. V [16] se podařilo vytisknout (SLA) ze 40 obj% dotovaný vzorek Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Z toho vyplývá, že aktuálně lze dosáhnout dotace až 4x vyšší, v porovnání s filamenty měřenými v této práci. Jinými slovy lze dle potřeb vytvářet vzorky v relativně širokém rozpětí parametrů.

(a)  $f = 1 \text{ kHz}$ (b)  $f = 1 \text{ MHz}$ 

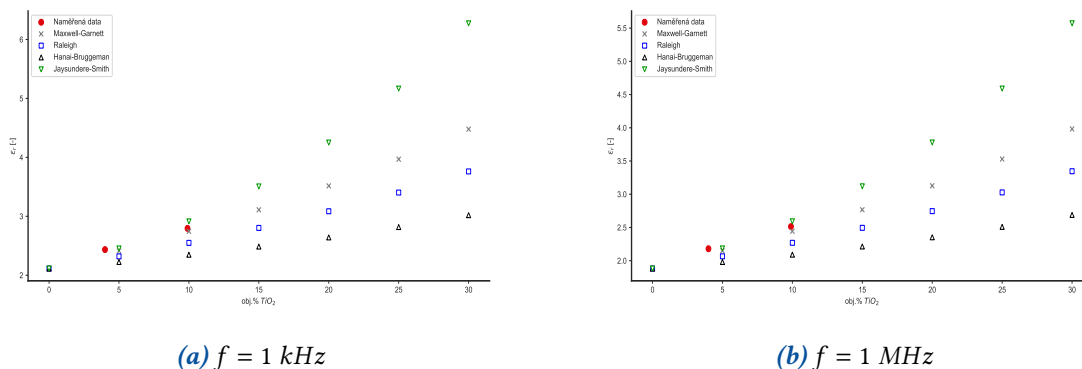
**Obr 4.26:** Porovnání experimentálně naměřených hodnot s hodnotami matematických modelů. Graf navazuje na obr. 4.25. Zdroj: Vlastní zpracování

Obdobné grafy jsem zároveň vytvořil pro vzorky vytvořené v nezakrytované tiskárně. Premisa spočívá v tom, že by změnou varianty tisku nemělo dojít k ovlivnění, ke kterému modelu budou naměřená data inklinovat. Z obr. 4.26 a 4.28 je zřejmá změna velikosti permitivity. Ta již však byla diskutována v předchozích sekcích. Kromě toho však lze potvrdit výše uvedený předpoklad. V případě obou frekvencí se naměřené hodnoty opět vyskytují v oblasti mezi JS a MG. Pro vyšší dotaci hodnoty kopírují chování zakrytovaných vzorků - pro 1 kHz se hodnota velmi přesně blíží hodnotě MG modelu, při 1 MHz naměřená hodnota leží mezi JS a MG. Rozdílná je velikost hodnot pro nižší dotaci, ve které nezakrytované vzorky více následují trend již zmíněných modelů JS a MG v porovnání se zakrytovanými vzorky. Nicméně zakrytované vzorky, jak již bylo uvedeno (viz obr. 4.22) zaujímají širší rozmezí hodnot a průměrná hodnota může být zkusena, statisticky odlehlou hodnotou.

(a)  $f = 1 \text{ kHz}$ (b)  $f = 1 \text{ MHz}$ 

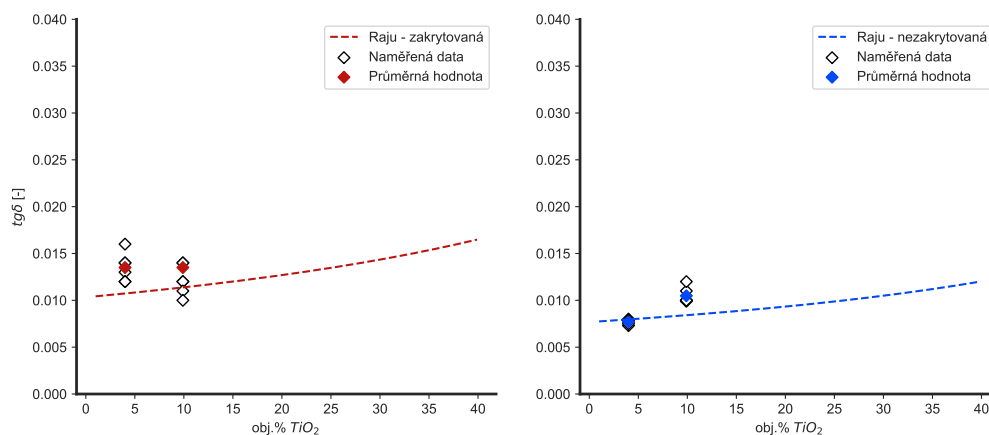
**Obr 4.27:** Matematické modelování relativní permitivity pro nezakrytovanou tiskárnu. Zdroj: Vlastní zpracování

Nyní se podíváme na modely ztrátového činitele, jako v předchozích situacích, i zde jsou uvedeny modely pro 1 kHz a 1 MHz. Obdobně jako v případě permitivity, i zde v grafech 4.29 a 4.30 můžeme pozorovat porovnání mezi vzorky tvořenými v tiskárně zakrytované a nezakrytované. Z modelů je s určitou odchylkou patrná návaznost na naměřené hodnoty.



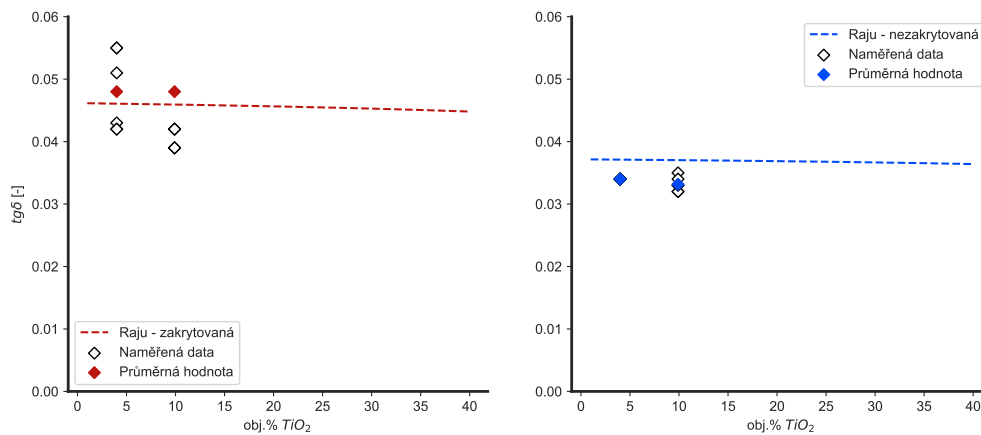
**Obr 4.28:** Porovnání experimentálně naměřených hodnot s hodnotami matematických modelů pro nezakrytovanou tiskárnu. Graf navazuje na obr. 4.27. Zdroj: Vlastní zpracování

Při měření na frekvenci odpovídající 1 kHz je s rostoucí dotací patrný mírný rostoucí trend. S ohledem na model získaný při 1 MHz, jenž má naopak mírnou zápornou směrnici a rovněž dle [34] lze předpokládat, že reálně však dochází se zvyšující se dotací k mírnému snižování ztrátového činitele. Vyšší hodnota ztrátového činitele při frekvenci 1 kHz v tomto případě zkresluje reálnou hodnotu. To může být zapříčiněno tím, že referenční keramický vzorek má značně porézní charakter (dle naměřené hodnoty se porozita rovná 21%) a velikost zrn pohybující se okolo 20  $\mu\text{m}$ . Vyšší porozita a větší velikost zrn obecně koreluje s vyšším ztrátovým činitelem - což může být spjato s polarizací prostorového náboje [35].



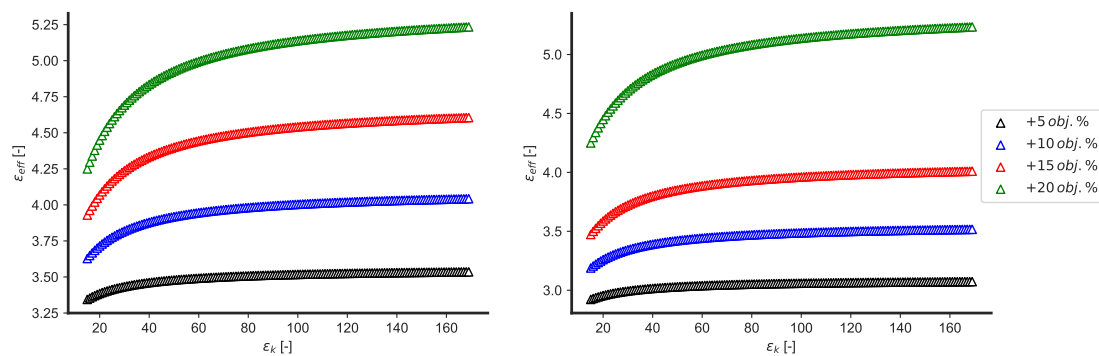
**Obr 4.29:** Model ztrátového činitele pro 1 kHz. Vlevo je vyobrazena zakrytovaná tiskárna, vpravo tiskárna nezakrytovaná. Zdroj: Vlastní zpracování

Dle [34] je navíc model ztrátového činitele aplikovatelný i pro vyšší dotace - citovaná literatura uvádí dotaci až 38 obj.% pro  $\text{TiO}_2$ . Je tedy možné predikovat, že ztrátový činitel navzdory zvyšující se dotaci zůstane neměnný, tj. bude se vyskytovat v rádech setin.



**Obr 4.30:** Model ztrátového činitele pro 1 MHz. Vlevo je vyobrazena zakrytovaná tiskárna, vpravo tiskárna nezakrytovaná. Zdroj: Vlastní zpracování

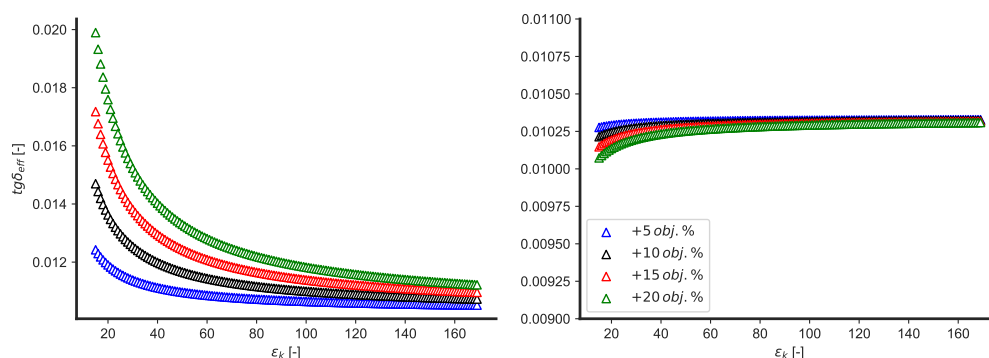
Na závěr sekce zabývající se matematickým modelováním se podíváme na citlivostní analýzy relativní permitivity a ztrátového činitele. Vzhledem k tomu, že naměřené hodnoty nejlépe odpovídají modelu Maxwell-Garnett, je analýza vypracována specificky pouze pro tento model. Citlivostní analýza relativní permitivity zobrazuje závislost  $\epsilon_{eff} = f(\epsilon_k)$ , kde  $\epsilon_k \in < 15, 170 >$  (meze stanovené citovanou literaturou) a značí relativní permitivitu keramického plniva. Zároveň je také vypracována citlivostní analýza pro ztrátový činitel, jež představuje závislost  $tg\delta_{eff} = f(\epsilon_k)$ . Citlivostní analýza permitivity je patrná na obr. 4.31.



**Obr 4.31:** Citlivostní analýza relativní permitivity pro 1 kHz (vlevo) a 1 MHz (vpravo). Zdroj: Vlastní zpracování

Z obr. 4.31 plyne několik závěrů. Vyšší permitivita keramického plniva implikuje vyšší permitivitu kompozitního materiálu. Z grafů je navíc zřejmé, že permitivita narůstá strměji přibližně do  $\epsilon_k = 40$  a poté se nárůst zpomaluje. Zajímavý je rovněž fakt, že se zvyšující se dotací polymerní matrice markantněji roste efektivní permitivita (tj. permitivita kompozitu).

Příkladem může být dotace zobrazená černými trojúhelníky (5 obj.%), jež napříč celým spektrem permitivity keramického materiálu vzroste o přibližně 0.2. Na druhé straně dotace zobrazená zelenými trojúhelníky (20 obj.%) vzroste o 1. S ohledem na referenční keramický vzorek, jež má permitivitu 55 (po mletí na menší zrnitost) se tedy nacházíme lehce za oblastí prvotního strmého růstu. Kromě toho grafy implikují, že zvyšování dotace se promítne do chování permitivity v závislosti na frekvenci. Z grafů frekvenčních závislostí (např. 4.18) je totiž patrná záporná směrnice permitivity (permitivita s rostoucí frekvencí klesá). Pro vyšší dotace (20 obj.%) a vyšší hodnoty  $\epsilon_r$  však obě frekvence (1 kHz a 1 MHz) limitují k přibližně stejné hodnotě, již je 5.25.



**Obr 4.32:** Citlivostní analýza ztrátového činitele pro 1 kHz (vlevo) a 1 MHz (vpravo).  
Zdroj: Vlastní zpracování

Citlivostní analýza ztrátového činitele je patrná na obr. 4.32 a opět ji dále dělíme dle frekvencí tj. 1 kHz (vlevo) a 1 MHz (vpravo). V tomto případě jsou zajímavé rozdílné trajektorie křivek obou grafů. To je způsobeno relativně velkým ztrátovým činitelem respektujícím referenční keramický vzorek na 1 kHz a naopak nízkou tangentou reflektující vyšší frekvenci. Z grafů lze navíc interpretovat minimálně dva závěry. Při nižší kvalitě keramického prášku a tedy vyšším ztrátovém činitele, je vždy žádoucí, aby byl zvolen prášek s vyšší relativní permitivitou. Všechny dotace totiž pro vyšší permitivitu keramických zrn konvergují k podobně velkému ztrátovému činitele. Pokud je ztrátový činitel keramického plniva dostatečně nízký (jako v případě 1 MHz), řádově tisíce, tak je  $tg\delta_{eff}$  (tangenta kompozitu) na velikosti permitivity plniva nezávislá.



### 4.7.7 Shrnutí

V sekci byly nejprve popsány jednotlivé matematické modely a byla nalezena korelace s modelem Maxwell-Garnett. Pozitivní navíc je, že korelace se nemění ani pro odlišnou technologii výroby - tj. při přechodu z nezakrytované na zakrytovanou tiskárnu a opačně. Technologie aditivní výroby tak poskytuje velmi flexibilní výrobní technologii, která umožňuje vytvořit vzorky požadovaných parametrů, které lze predikovat např. dle obr. 4.25 a 4.30. V našem případě lze s využitím stejného keramického prášku vytvořit kompozitní materiál, jehož permitivita leží v rozmezí  $< 3 - 6 >$  pro zakrytovanou tiskárnu, respektive  $< 2 - 4.5 >$  pro nezakrytovanou tiskárnu ( $C_{\text{TiO}_2} \epsilon < 0 - 30 >$ , kde  $C_{\text{TiO}_2}$  je dotace keramického plniva v obj.%).

Dále bylo naznačeno, že keramická zrna mající vyšší dielektrickou konstantu by mohla zajistit téměř frekvenční nezávislost relativní permitivity (viz dotace při 20 obj.% na obr. 4.31). Velikost ztrátového činitele na rozdíl od permitivity nelze výrazněji upravit. Nastavitelnost je možná pouze, pokud keramické plnivo dosahuje vyšších hodnot ztrátového činitele (řádově desetiny). Při využití materiálu, jenž má nízkou tangentu (v řádu setin/tisícin) ovšem ztráty upravit nelze. Obecně však z výsledků plyne - vyšší permitivita výplně mírně snižuje velikost ztrátového činitele.

## 4.8 Využití kompozitu PETG-TiO<sub>2</sub> v elektrotechnice

Závěrečná kapitola diplomové práce se zabývá uplatněním kompozitu polymer-keramika v elektrotechnické praxi a poukazuje na problémy s materiálem spojené. Dle [36] byl podíl trhu pasivních součástek v roce 2012 v USA tvořen z téměř 70 % kondenzátory. Ty jsou dnes využívány v širokém spektru aplikací, příklady užití jsou patrné v tabulce 4.5.

Aplikace	Velikost kondenzátoru	Požadovaná stabilita	Požadovaná tolerance
Filtr	1 pF - 100 nF	Přiměřená	Přiměřená
A/D převodník	1 pF - 10 nF	Velmi vysoká	Velmi vysoká
Decoupling	1 - 100 nF	Nízká	Nízká
Úložiště energie	>1 $\mu$ F	Nízká	Nízká

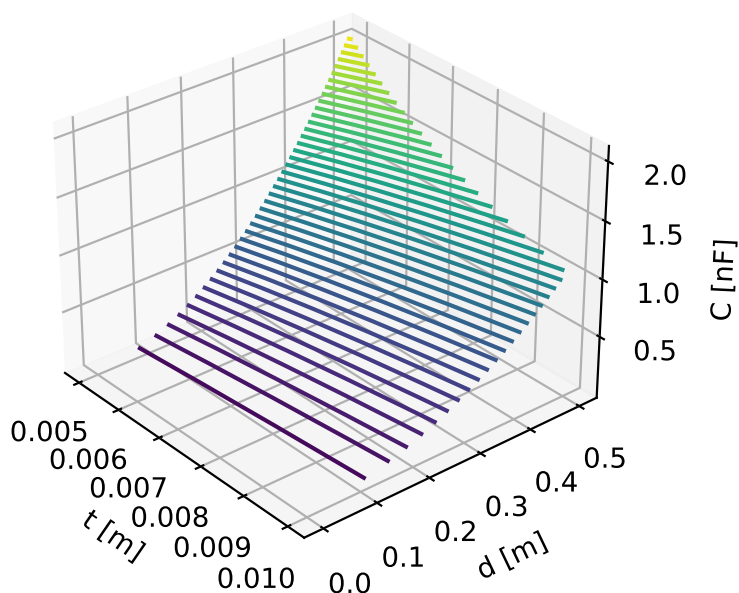
**Tabulka 4.5:** Příklady aplikací kondenzátorů.

Zdroj: [36]

První potenciální uplatnění tedy lze najít v kapacitorech. S ohledem na tab. 4.5 lze říci, že kapacitory využívající kompozit polymer-keramika jako dielektrikum se nabízí pro A/D převodníky, jenž vyžadují velmi vysokou stabilitu kapacity. Zároveň pro tuto aplikaci není nutná tak vysoká kapacita, jako v porovnání s kondenzátory užívanými pro úložiště energie. S ohledem na frekvenční i teplotní stabilitu relativní permitivity a tudíž kapacity vytvořených

kompozitních materiálů lze proto předpokládat, že by materiál pro aplikaci analogově-digitálních převodníků mohl sloužit. Uplatnění by se dalo nalézt také pro kondenzátory určené k filtraci vyšších harmonických. Pro tuto aplikaci rovněž není nutně vyžadována vysoká kapacita, nicméně je žádoucí mít stabilní úroveň permitivity, respektive kapacity.

Aplikace vyžadující vyšší kapacitu - kondenzátory pro Decoupling (jejichž úkolem je udržovat konstantní napěťovou hladinu např. pro integrované obvody), či úložiště energie nepožadují vysokou stabilitu kapacity. Na druhé straně musí být schopny udržet velké množství náboje, což je pro materiál s takto nízkou hodnotou permitivity téměř nerealizovatelné. Jak je naznačeno na obr. 4.33 - abychom byli schopni vyrobit kondenzátor s kapacitou  $>1$  nF, bylo by nutné vytvořit kondenzátor o rozměrech přibližně  $t \in < 5 - 10 \text{ mm} >$  a  $d \in < 40 - 50 \text{ cm} >$  (za předpokladu, že  $\epsilon_r = 6$ ). Z toho je patrné, že takto objemný kondenzátor není absolutně vhodný.



**Obr 4.33:** Zobrazení  $C = f(t, d)$ , kde  $t$  je tloušťka kondenzátoru,  $d$  je jeho diametr.

Zdroj: Vlastní zpracování

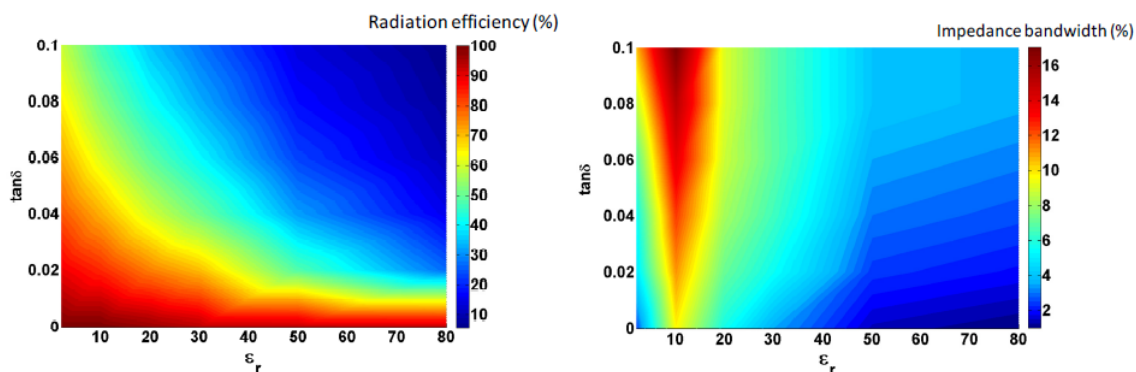
Užití kompozitního materiálu, jakožto výplně kapacitoru, je tedy možné především pro filtrovací kondenzátory a kondenzátory využitě v A/D převodnících. Výhodou je možnost výroby v zásadě jakéhokoli tvaru o teoreticky libovolných rozměrech. Nedostatkem může být teplotní stabilita, jejíž vrchní hranice je ohraničena teplotou skelného přechodu tj. přibližně 80°C.

Poté dojde ke změně stavu materiálu a velmi pravděpodobně simultánně ke změně chování dielektrických parametrů. Takovéto kondenzátory by tedy nutně musely mít kvalitní chlazení. Kromě standardních kondenzátorů je aktuálně zajímavou variantou taktéž využití technologie 3D tisku pro výrobu tzv. zabudovaných pasivních komponent (z anglického Embedded Passive Components - EPC). Standardně jsou desky plošných spojů osazeny pasivními prvky pomocí povrchové montáže (Surface Mount Technology), či TH (Through-Hole) technologie. Tyto technologie však vzhledem k neustálému zmenšování jednotlivých komponent, vyžadují komplexnější zařízení a také snižují plochu, jež může být využita pro aktivní prvky. EPC tak přináší variantu, v níž jsou pasivní prvky zabudovány do desky plošného spoje a umožňují tak celkové zmenšení daného systému a rovněž snížení hmotnosti [36].

Tato technologie se dále typicky dělí na technologii tenkých a tlustých vrstev. FDM je v tuto chvíli, s odkazem na [9], z důvodu rozlišení tisku (50-200  $\mu\text{m}$ ) pro tenké vrstvy nerealizovatelné. Na druhé straně kondenzátory tlustých vrstev by takto teoreticky mohly vznikat. Výhodou by byla jednoduchá a levná technologie pro výrobu kondenzátorů zabudovaných do desky plošného spoje (PCB). Nevýhodou by zcela jistě bylo využitelné teplotní rozmezí, jenž je úzce spjato s proudovou hustotou. Pokud by navíc došlo k poškození pasivních komponent, tak by takto vytvořené desky plošných spojů nemohly dále fungovat. Dle [36] však tato technologie obecně dosahuje nižší poruchovosti než PCB osazená pasivními komponenty. V případě PETG-TiO<sub>2</sub> by navíc určitě byla nutná vyšší dotace keramiky, aby zabudované kondenzátory dosahovaly požadované kapacity. Vyšší dotace s sebou ale přináší také vyšší drsnost povrchu, která může komplikovat adhezi vytvořené vrstvy k substrátu [36].

Kromě využití kompozitu polymer-keramika jako kondenzátoru, lze najít uplatnění v oblasti velmi vysokých frekvencí ( $1 \text{ GHz} < f < 40 \text{ GHz}$ ) pro tzv. dielektrické rezonanční antény (z anglického Dielectric Resonator Antenna - DRA). Výhodou DRA oproti konvenční anténě tvořené kovovým materiálem, je především vyšší účinnost a také větší šířka impedančního pásma. V každém případě výběr dielektrického materiálu (především relativní permitivita a ztrátový činitel) je pro DRA stěžejní, neboť má vliv na Q faktor (reprezentující ztráty), rezonanční frekvenci, účinnost radiace, či zmíněnou impedanční šířku pásma (ta reprezentuje frekvence, na nichž jsou ztráty pro daný systém stále přijatelné) [37].

Dle [37] představují dielektrické parametry zásadní stupeň volnosti v návrhu dielektrických rezonátorů. Zároveň nelze říci, že vyšší permitivita nutně značí kvalitnější DRA, neboť může značně snižovat účinnost radiace, či impedanční šířku pásma (simulaci dle [37] lze spatřit na obr. 4.34). Za stupeň volnosti lze považovat rovněž rozměry DRA. Vzhledem k tomu, že DRA jsou vyráběny z keramických materiálů, je tak úprava rozměrů problematická. Kompozit PETG-TiO<sub>2</sub> proto v tomto ohledu nabízí alternativu, jež téměř není limitována geometrií DRA. Rovněž navíc s ohledem na předchozí sekci (4.7) umožňuje vhodnou volbou keramického plniva - tj. jeho množstvím a velikostí dielektrických parametrů vytvořit stabilní materiál požadovaných vlastností. S odkazem na [38], by navíc v případě DRA teplota ani nemusela být limitujícím faktorem. Přínosem by také mohla být větší elasticita kompozitu, v porovnání s keramickým vzorkem.



**Obr 4.34:** Simulace účinnosti radiace a impedanční šířky pásma v závislosti na  $\epsilon_r$  a  $\tan \delta$ .  
Zdroj: [37]

Nevýhodou může být dotace kompozitu keramickou výplní, jež aktuálně dosahuje přibližně 40obj.%. To omezuje požadovanou velikost dielektrické konstanty, respektive zužuje rozmezí, v němž se relativní permitivita může vyskytovat. Navíc by teoreticky mohlo docházet k nehomogennímu rozložení elektromagnetického pole v objemu kompozitu, z důvodu tisku vrstvy po vrstvě.

V neposlední řadě by kompozit PETG-TiO<sub>2</sub> mohl být využit pro takzvané FGM materiály (z anglického Functionally Graded Materials). Jedná se o materiály, které mění své vlastnosti s měnící se vzdáleností od povrchu. Příkladem by mohly být mikrovlnné susceptory, či stínící kryty, v nichž dochází ke změně absorpce mikrovln se zvětšující se vzdáleností od povrchu daného susceptoru/stínícího krytu. Dosažení odlišné absorpce v jednotlivých vrstvách kompozitu by bylo zapříčiněno změnou velikosti dotace polymeru. Omezení by opět mohlo spočívat v použitelném teplotním rozmezí. Problematický by rovněž mohl být výrobní proces, který by vyžadoval řízení dotace odlišným množstvím plniva v rámci filamentu. Výhodou by jako v případě DRA byla možnost tisku téměř libovolné geometrie [39, 40].

## 5 Závěr

Diplomová práce se zabývá využitím technologie FDM, jakožto výrobní metody kompozitu polymer-keramika. Ve spolupráci s Prusa Polymers a.s byly vytvořeny tři filamenty - čisté PETG a PETG dotované z 10 a 20 hm.% TiO<sub>2</sub>. Cílem práce bylo zjistit, zda dotace polymerní matrice keramickými zrny bude modifikovat dielektrické parametry a zda tato velmi rychlá a energeticky nenáročná technologie (v porovnání s konvenčními metodami výroby keramických materiálů) má potenciál tyto konvenční technologie nahradit.

V rámci práce bylo pro měření dielektrických parametrů vytvořeno 54 vzorků technologií FDM a z naměřených výsledků vyplývají následující závěry:

### Relativní permitivita:

1. Vykazuje frekvenční ( $10^2 - 10^9$  Hz) i teplotní (25 - 60°C) stabilitu, ač s mírnou zápornou směrnici.
2. Se zvyšující se dotací dochází ke zvýšení dielektrické konstanty. Z 20 hm.% dotovaný PETG dosahuje v porovnání s čistým polymerem zvýšení permitivity o 1, napříč celým frekvenčním spektrem.
3. Permitivita navíc může být ještě navýšena použitím zakrytované tiskárny.
4. Příčinou vyšší permitivity pro vzorky vytvořené v zakrytované tiskárně jsou 2 faktory - teplota a porozita.
5. Analýza distribuce zrn indikuje, že statisticky odlehle hodnoty velikosti zrn nemění výslednou hodnotu permitivity. Zároveň nedochází k její změně v případě rozdílných IQR a tedy širším, či užším charakteru distribuce zrn.
6. Nebyla nalezena žádná korelace mezi žíháním a velikostí dielektrické konstanty, jak uvádí [23].

### Ztrátový činitel:

1. Vykazuje mírné zvýšení v oblasti 1 MHz, následně se opět snižuje. V rámci celého frekvenčního spektra se pohybuje v řádech setin-tisícin.
2. Napříč teplotním rozmezím je stabilní.
3. Se zvyšující se dotací mírně klesá jeho velikost. Toto chování je přičítáno nízkému ztrátovému činiteli keramického plniva.
4. Použitím zakrytované tiskárny se téměř nemění.

5. Obdobně jako v případě permitivity, nedochází k modifikaci ztrátového činitele v závislosti na distribuci zrn.

**Rezistivita:**

1. S dotací polymeru keramickou výplní se zdá, že se rezistivita koncentruje v oblasti kolem  $10^{10} \Omega m$ .
2. Velikost dotace na hodnotu měrného odporu nemá vliv. Lze ovšem předpokládat, že se pohybujeme hluboko pod perkolačním prahem, jehož překročením pravděpodobně ke změnám dojde.
3. Na rozdíl od permitivity a tangenty nelze říci, že by použití zakrytované tiskárny měnilo velikost rezistivity.
4. Lze pozorovat jistou korelaci mezi porozitou a velikostí rezistivity. To je především patrné pro čisté PETG, kde rozdíl porozit v nezakrytované a zakrytované tiskárně činí 1 %. Nižší porozita se pak projevuje užším intervalem naměřených hodnot.

**Závěry z matematického modelování:**

1. Získané dielektrické parametry (relativní permitivita a ztrátový činitel) nejvíce inklinují k modelům Maxwell-Garnett a Jaysundere-Smith.
2. S ohledem na literaturu [19] lze dotaci navýšit až 4 násobně. Tato skutečnost je velmi pozitivní, neboť umožňuje velkou variabilitu v chování tištěných vzorků.
3. Z obr. 4.31 navíc plyne, že volbou  $TiO_2$  s vyšší permitivitou by mělo být možné dosáhnout ještě vyšší dielektrické konstanty.
4. Efekt navýšení permitivity je ještě umocněný zvyšující se dotací (opět patrné na obr. 4.31).
5. Obr. 4.32 indikuje nezávislost ztrátového činitele se změnou velikosti permitivity keramického plniva.

Technologie FDM s ohledem na výše uvedené body nabízí atraktivní výrobní technologii s velkým potenciálem. Pozitivní je bez pochyby rovněž mnoho proměnných, které lze měnit v závislosti na kýžených parametrech. Mezi zmiňované proměnné patří kvalita keramické výplně, velikost dotace, či použití zakrytované/nezakrytované tiskárny. S ohledem na sekci 4.7 navíc je možné efektivně využít matematických modelů a modifikovat kompozit v závislosti na požadovaných vlastnostech.

Vytvořené kompozity by pak mohly najít uplatnění jako kondenzátory pro A/D převodníky, či filtrační kapacitory. Aktuálně velmi diskutovanou aplikací je rovněž využití pro dielektrické rezonanční antény, jež se využívají v oblasti GHz. Chování dielektrických rezonátorů je obecně definováno dielektrickými parametry a běžně se pro toto užití používají keramické materiály. Ty jsou ovšem limitovány geometrií vzorků, z důvodu vysoké křehkosti. Tento faktor je pro technologii FDM v zásadě eliminován a nabízí tak pro dielektrické rezonátory, kromě možnosti měnit dielektrické chování, další stupeň volnosti. Zajímavou a nadčasovou aplikací by taktéž mohlo být využití kompozitu vytvořeného pomocí 3D tisku pro účely FGM (Functionally Graded Materials) materiálů.

Na závěr bych rád provedl porovnání této diplomové práce s aktuálně publikovaným výzkumem. Například na obr. 3.4 lze pozorovat dotaci ABS keramickým BaTiO<sub>3</sub>, přičemž při 10 obj.% dosahuje kompozit permitivity 4 ( $f \epsilon < 10^2 - 10^5 \text{ Hz} >$ ). Ačkoli při vyšších dotacích tento kompozit dosahuje hodnot vyšších, tak je jistě pozitivní, že TiO<sub>2</sub> při shodné dotaci může dosahovat i vyšších hodnot dielektrické konstanty (viz 4.22). Dalším příkladem je pryskyřice dotovaná Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ze 40 obj.%. Tyto vzorky ve frekvenčním spektru 10<sup>2</sup> – 10<sup>6</sup>Hz dosahují permitivity 6.5-5.5. Opět je tudíž pozitivní, že navzdory vcelku nízké dotaci filamentů měřených v této práci, dosahují filamenty jen o málo nižší permitivity, i přesto že nejvíce dotovaný filament má 4x nižší množství obj.%. Tato pryskyřice navíc byla vytvořena technologií SLA a doba výroby tak jistě byla vyšší. Je proto zcela zřejmé, že TiO<sub>2</sub> jakožto keramická výplň je velmi vhodnou volbou. TiO<sub>2</sub> je navíc velmi dostupným a levným materiálem [41].

## 6 Bibliografie

- [1] Michel Barsoum. *Fundamentals of ceramics*. CRC press, 2019.
- [2] David W Richerson. *Modern ceramic engineering: properties, processing, and use in design*. CRC press, 2018.
- [3] Haggerty, James ES et al. „High-fraction brookite films from amorphous precursors“. **in** *Scientific reports*: 7.1 (2017), **pages** 1–11.
- [4] Li, Jinglei et al. „Microstructure and dielectric properties of (Nb+In) co-doped rutile TiO<sub>2</sub> ceramics“. **in** *Journal of applied physics*: 116.7 (2014), **page** 074105.
- [5] D Mardare **and** GI Rusu. „Comparison of the dielectric properties for doped and undoped TiO<sub>2</sub> thin films“. **in** *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*: 6.1 (2004), **pages** 333–336.
- [6] Liu, Lihu et al. „Preparation and dielectric properties of order nanoporous TiO<sub>2</sub>/PAA film“. **in** *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*: 31.23 (2020), 21617–21622.
- [7] Noh, Jun Hong et al. „Dielectric properties of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> prepared using spark plasma sintering“. **in** *Journal of electroceramics*: 17.2-4 (2006), **pages** 913–917.
- [8] Noh, Jun Hong et al. „Microwave dielectric properties of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> prepared using spark plasma sintering“. **in** *Journal of the European Ceramic Society*: 27.8-9 (2007), **pages** 2937–2940.
- [9] Ngo, Tuan D et al. „Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges“. **in** *Composites Part B: Engineering*: 143 (2018), **pages** 172–196.
- [10] Ondřej Stříteský. *Základy 3D tisku s Josefem Průšou*. 2019.
- [11] Paul, Suvash Chandra et al. „Fresh and hardened properties of 3D printable cementitious materials for building and construction“. **in** *Archives of civil and mechanical engineering*: 18 (2018), **pages** 311–319.
- [12] Materialpro3d.cz. *Rozdíl mezi ABS, PLA a PETG*. [online]. Dostupné z: <https://www.materialpro3d.cz/blog/rozdily-abs-pla-petg/>.
- [13] [online]. Dostupné z: <https://www.filaments.directory/en/plastics/petg>.
- [14] MatWeb [online]. Dostupné z: [http://www.matweb.com/search/datasheet\\_print.aspx?matguid=4de1c85bb946406a86c52b688e3810d0](http://www.matweb.com/search/datasheet_print.aspx?matguid=4de1c85bb946406a86c52b688e3810d0).



- [15] MatWeb [online]. Dostupné z: <http://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=590c1994902443599537e1a9384db77a>.
- [16] Kurimoto, Muneaki et al. „Dielectric properties and 3D printing of UV-cured acrylic composite with alumina microfiller“. *in IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*: 23.5 (2016), **pages** 2985–2992.
- [17] Wang, Xin et al. „3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective“. *in Composites Part B: Engineering*: 110 (2017), **pages** 442–458.
- [18] Castles, Flynn et al. „Microwave dielectric characterisation of 3D-printed BaTiO<sub>3</sub>/ABS polymer composites“. *in Scientific reports*: 6.1 (2016), **pages** 1–8.
- [19] Khatri, Bilal et al. „Fused deposition modeling of abs-barium titanate composites: A simple route towards tailored dielectric devices“. *in Polymers*: 10.6 (2018), **page** 666.
- [20] S Sugumaran and CS Bellan. „Transparent nano composite PVA–TiO<sub>2</sub> and PMMA–TiO<sub>2</sub> thin films: Optical and dielectric properties“. *in Optik*: 125.18 (2014), **pages** 5128–5133.
- [21] Jiao, Xiangyan et al. „Designing a 3D printing based channel emulator“. *in 2014 IEEE International Symposium on Electromagnetic Compatibility (EMC)*: IEEE. 2014, **pages** 956–960.
- [22] Yadav, Dinesh et al. „Modeling and analysis of significant process parameters of FDM 3D printer using ANFIS“. *in Materials Today: Proceedings*: 21 (2020), **pages** 1592–1604.
- [23] Kumar, K Sathish et al. „Augmenting effect of infill density and annealing on mechanical properties of PETG and CFPETG composites fabricated by FDM“. *in Materials Today: Proceedings*: (2020).
- [24] Petrovsky, Vladimir et al. „Dielectric constant of particles determined by impedance spectroscopy“. *in Journal of applied physics*: 100.1 (2006), **page** 014102.
- [25] Vilém Koblížek. *Měření a kontrola v elektrotechnologii I*. České vysoké učení technické v Praze, 1989.
- [26] Václav Mentlík. *Dielektrické prvky a systémy*. BEN-technická literatura, 2006.
- [27] JG Powles. „The interpretation of dielectric measurements using the Cole-Cole plot“. *in Proceedings of the Physical Society. Section B*: 64.1 (1951), **page** 81.
- [28] Ojha, Sandip Kumar et al. „Application of Cole–Cole model to transformer oil-paper insulation considering distributed dielectric relaxation“. *in High Voltage*: 4.1 (2019), **pages** 72–79.
- [29] Samiha T Bishay. „Numerical methods for the calculation of the Cole-Cole parameters“. *in Physics department, AimShams University, Cairo, Egypt*: (2000).
- [30] Petr Šňupárek. *Technická dokumentace*. VŠB-KAT 453 [online]. Dostupné z: [fei1.vsb.cz/kat410/studium/studijni\\_materialy/td/01-textyVSB/005\\_Drsnost%20povrchu.pdf](http://fei1.vsb.cz/kat410/studium/studijni_materialy/td/01-textyVSB/005_Drsnost%20povrchu.pdf).
- [31] Thomas, P et al. „Dielectric properties of Poly (methyl methacrylate)(PMMA)/CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> composites“. *in 2012 IEEE 10th International Conference on the Properties and Applications of Dielectric Materials*: IEEE. 2012, **pages** 1–4.

- [32] Kumar, B Praveen et al. „Effect of porosity on dielectric properties and microstructure of porous PZT ceramics“. **in** *Materials Science and Engineering: B*: 127.2-3 (2006), **pages** 130–133.
- [33] Sharma, Pramod K et al. „Dielectric and piezoelectric properties of microwave sintered PZT“. **in** *Smart materials and structures*: 10.5 (2001), **page** 878.
- [34] Juan De Dios Castro. „Engineered Nanocomposite Materials for Microwave/Millimeter-Wave Applications of Fused Deposition Modeling“. phdthesis. 2017.
- [35] Penn, Stuart J et al. „Effect of porosity and grain size on the microwave dielectric properties of sintered alumina“. **in** *Journal of the American Ceramic Society*: 80.7 (1997), **pages** 1885–1888.
- [36] Dang, Zhi-Min et al. „Fundamentals, processes and applications of high-permittivity polymer–matrix composites“. **in** *Progress in materials science*: 57.4 (2012), **pages** 660–723.
- [37] Laure Huitema **and** Thierry Monédière. „Dielectric materials for compact dielectric resonator antenna applications“. **in** *Dielectric Material*: 2 (2012).
- [38] EMWORKS [online]. Dostupné z: <https://www.emworks.com/application/thermal-analysis-of-dielectric-resonator-antennas-dra-for-5g-applications>.
- [39] Bohidar, Shailendra Kumar et al. „Functionally graded materials: A critical review“. **in** *International Journal of Research*: 1.4 (2014), **pages** 289–301.
- [40] VŠCHT [online]. Dostupné z: [https://ukp.vscht.cz/files/uzel/0007696/Kzg6MzUI7\\_DCowuzExWcAhQMLQE.pdf?redirected](https://ukp.vscht.cz/files/uzel/0007696/Kzg6MzUI7_DCowuzExWcAhQMLQE.pdf?redirected).
- [41] Radka Kuncová. *Vývoj robustních testů pro sledování fotokatalýzy*. Technická Univerzita v Liberci, 2009.



# **Přílohy**



# Informace k přílohám

Z důvodu velikosti diplomové práce jsou přílohy uvedeny v samostatném souboru ve formátu .zip, který je rovněž ke stažení na ČVUT DSpace u této práce.