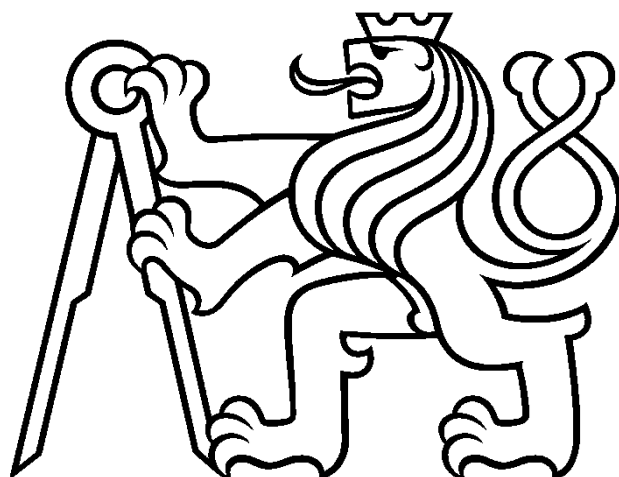


ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE



FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ
KATEDRA ELEKTROTECHNOLOGIE

Kompozitní materiály pro 3D tisk
Composite Materials Designated for 3D Printing

Bakalářská práce

Vácha Matěj

Praha 2021

Vedoucí práce: Ing. Petr Veselý

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Vácha** Jméno: **Matěj** Osobní číslo: **483803**
Fakulta/ústav: **Fakulta elektrotechnická**
Zadávající katedra/ústav: **Katedra elektrotechnologie**
Studijní program: **Elektrotechnika, energetika a management**
Specializace: **Aplikovaná elektrotechnika**

II. ÚDAJE K BAKALÁŘSKÉ PRÁCI

Název bakalářské práce:

Kompozitní materiály pro 3D tisk

Název bakalářské práce anglicky:

Composite Materials Designated for 3D Printing

Pokyny pro vypracování:

1. Zpracujte rešerši na tématiku 3D tisku, zaměřte se na technologii Fused Filament Fabrication. Popište používané materiály (včetně kompozitních) a jejich vlastnosti.
2. Seznamte se s možnostmi měření termických a mechanických vlastností polymerních materiálů.
3. Po konzultaci s vedoucím práce vyberte soubor kompozitních materiálů, které podrobíte termické analýze a mechanickým zkouškám. Podle typu zkoušky navrhnete a vymodelujete příslušná zkušební tělíska, vytisknete je na školní 3D tiskárně.
4. Proveďte příslušné zkoušky. Data vyhodnotte a porovnejte kompozitní materiály se základními materiály. Uveďte jejich využití v praxi a navrhnete možná vylepšení.

Seznam doporučené literatury:

- [1] B. Redwood, F. Schöffer, and B. Garret, The 3D Printing Handbook: Technologies, design and applications, 1st edition. Amsterdam: 3D Hubs, 2017.
- [2] J. K. Fink, 3D Industrial Printing with Polymers, 1st edition. Beverly, USA: Scrivener Publishing LLC, 2019.
- [3] O. Střítecký, J. Průša, and M. Bach, Základy 3D tisku s Josefem Průšou, 1. Praha: Prusa Research s.r.o., 2019.
- [4] V. Ducháček, Polymery - výroba, vlastnosti, zpracování, použití. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2011.

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) bakalářské práce:

Ing. Petr Veselý, katedra elektrotechnologie FEL

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

Datum zadání bakalářské práce: **02.02.2021** Termín odevzdání bakalářské práce: _____

Platnost zadání bakalářské práce: **30.09.2022**

Ing. Petr Veselý
podpis vedoucí(ho) práce

podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry

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

III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

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

_____ Datum převzetí zadání

_____ Podpis studenta

Prohlášení:

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

V Praze dne:

Podpis:

Poděkování

Tímto bych chtěl poděkovat vedoucímu této práce, panu Ing. Petru Veselému, za rady pro samotné vytvoření tohoto dokumentu, a hlavně za pomoc při realizaci praktické části.

Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá dopady přidání vybraných látek do filamentů pro Fused Filament Fabrication technologii 3D tisku. Obsahuje dvě části – rešeršní a praktickou. V rešeršní části jsou popsány základní metody 3D tisku a některé mechanické a tepelné zkoušky materiálů. Na konci se nachází odstavce o polymerech PETG a PLA s látkami TiO_2 , uhlíkové částice a nanodiamantové částice. PETG s TiO_2 , PLA s nanodiamantovými částicemi a PLA s uhlíkovými částicemi jsou zkoumané kompozity této práce. Na začátku praktické části je tabulka zahrnující důležité údaje o zkoumaných materiálech. Stěžejní součástí praktické části obsahuje výsledky provedených zkoušek – tahová zkouška, termomechanická analýza a dynamická mechanická analýza – a diskusi nad nimi. Výsledky měření ukazují, že přidání těchto látek do PLA nebo PETG pro zlepšení jedné vlastnosti se v těchto případech projeví zhoršením vlastností mechanických, někdy i tepelných.

Klíčová slova

3D tisk, technologie Fused Filament Fabrication, kompozitní materiál, zkouška pevnosti v tahu, termomechanická analýza, dynamická mechanická analýza

Abstract

This bachelor thesis focuses on impact of adding chosen materials into plastics used for Fused Filament Fabrication 3D printing technology. The work consists of two parts – the research part and the practical part. In the research part, basic methods of 3D printing are described along with mechanical and thermal testing methods. A few paragraphs about plastics PETG and PLA with materials TiO_2 , carbon particles, and nanodiamond particles are provided at the end of the research part. PETG with TiO_2 , PLA with nanodiamond particles, and PLA with carbon particles are the examined composite materials of this work. At the beginning of the practical part, a table containing important details about examined materials is located. The main part of the practical part contains results of performed tests – tensile testing, thermomechanical analysis, and dynamical mechanical analysis – and a discussion of them. The results confirm that adding these materials into PLA or PETG for enhancing a specific property leads to a deterioration of mechanical and thermal properties in some cases.

Key words

3D printing, Fused Filament Fabrication technology, composite material, tensile testing, thermomechanical analysis, dynamical mechanical analysis

Obsah

1	Úvod.....	10
2	Výroba 3D tiskem.....	11
2.1	Metoda FFF (Fused Filament Fabrication)	11
2.1.1	Části tiskárny	11
2.1.2	Průběh tisku	13
2.2	Stereolitografie.....	14
2.2.1	Části tiskárny	14
2.2.2	Průběh tisku	16
2.3	Sintrování.....	16
2.3.1	Části tiskárny	17
2.3.2	Průběh tisku	17
2.4	Další metody.....	18
2.4.1	Material Jetting.....	18
2.4.2	Binder jetting.....	20
3	Zkoušení materiálů.....	22
3.1	Mechanické zkoušky	22
3.1.1	Zkouška tahem	22
3.1.2	Zkouška tlakem.....	24
3.1.3	Zkouška ohybem.....	25
3.1.4	Zkouška vrubové houževnatosti	26
3.2	Termické zkoušky	27
3.2.1	Termomechanická analýza.....	27
3.2.2	Dynamická mechanická analýza	29
3.2.3	Diferenciální skenovací kalorimetrie	30
4	Vlastnosti analyzovaných materiálů.....	31
4.1	PLA.....	31
4.2	Uhlík, uhlíkové částice	32
4.3	Diamant, nanodiamantové částice	32
4.4	PETG.....	33
4.5	Rutil.....	34
5	Praktická část	35
5.1	Analyzované polymery a kompozity.....	35
5.2	Zkouška tahem	36

5.2.1	Popis vzorku a měřených veličin	37
5.2.2	Výsledky zkoušky pro PETG a kompozity PETG	38
5.2.3	Výsledky zkoušky pro PLA a kompozity PLA.....	43
5.3	Termomechanická analýza.....	48
5.3.1	Popis vzorku a měřených veličin	49
5.3.2	Výsledky zkoušky pro PETG a kompozity PETG	51
5.3.3	Výsledky zkoušky pro PLA a kompozity PLA.....	53
5.4	Dynamická mechanická analýza.....	54
5.4.1	Popis vzorku a měřených veličin	55
5.4.2	Výsledky zkoušky pro PETG a kompozity PETG	56
5.4.3	Výsledky zkoušky pro PLA a kompozity PLA.....	58
6	Závěr	60
	Seznam zdrojů a použité literatury	62
	Seznam obrázků.....	64
	Seznam tabulek	66

1 Úvod

Aditivní výroba je proces, kde výsledný produkt vzniká postupným přidáváním materiálu, nejznámějším příkladem je 3D tisk. 3D tisk není jednoznačně definovaná výrobní technologie, výrobek je možno získat více způsoby. Pro všechny tyto technologie existuje jeden postup obecně shrnující proces výroby. Na začátku je třeba vytvořit digitální model, který se v dalším kroku rozřeže na vrstvy a současně se pro celý model přiřadí instrukce pro 3D tiskárnu, toto je důležité kvůli samotnému provozu tiskárny, která tiskne po vrstvách. Na oba kroky je nutno použít počítačový software. Před samotným tiskem se ještě připraví tiskárna (např. podložka nebo materiál). Po ukončení tisku přichází na řadu tzv. post-processing, tedy různé úpravy materiálu po výrobě.

Již bylo naznačeno, že se v praxi používá několik různých druhů technologií 3D tisku. Mezi nejvíce používané patří metoda stereolitografie (SLA, DLP...), metoda sintrováním (SLS, DMLS...) a metoda Fused Filament Fabrication označována FFF.

Cílem této práce je prozkoumat vlastnosti různých kompozitních materiálů určených právě pro FFF. Tyto materiály se budou skládat z plastů pro tisk (PLA a PETG) a různými příměsemi – uhlíkové saze, diamantové částice či rutil. Čisté materiály pro tisk mají některé negativní vlastnosti, například velmi malá tepelná odolnost PLA nebo velká teplotní roztažnost ABS. Takto složené kompozitní materiály se prozkoušejí stejnými metodami jako čisté plasty a bude vyhodnocována změna tepelných a mechanických parametrů a hledána možná využití v praxi.

2 Výroba 3D tiskem

Kromě aditivního způsobu výroby se v praxi často objevují i další dva druhy výrobních technologií – formativní a substraktivní. Ve formativních typech výroby se materiál tvaruje vnějšími vlivy (často např. tlak a teplota) a v substraktivních se od polotovaru postupně odstraňují části až do finální podoby. 3D tisk znamená tvořit výrobek vrstvu po vrstvě, z toho vyplývá, že oproti předchozím způsobům poskytuje 3D tisk o mnoho širší škálu tvarů konečného produktu. Výrobek je ovšem silně anizotropní a může se stát, že dva kusy ze stejné výrobní série mají odlišné vlastnosti. Relativně velmi dobrá cenová dostupnost 3D tisku z něj dělá dobrý nástroj pro tvorbu prototypů nebo uskutečnění maloobjemových výrobních sérií [2].

Jak bylo již řečeno v úvodu, existuje několik možných způsobů 3D tisku – každý se uplatní v praxi jinak a je vždy potřeba si dopředu rozmyslet, který z nich se pro výrobu využije. V následující části budou popsány různé technologie 3D tisku.

2.1 Metoda FFF (Fused Filament Fabrication)

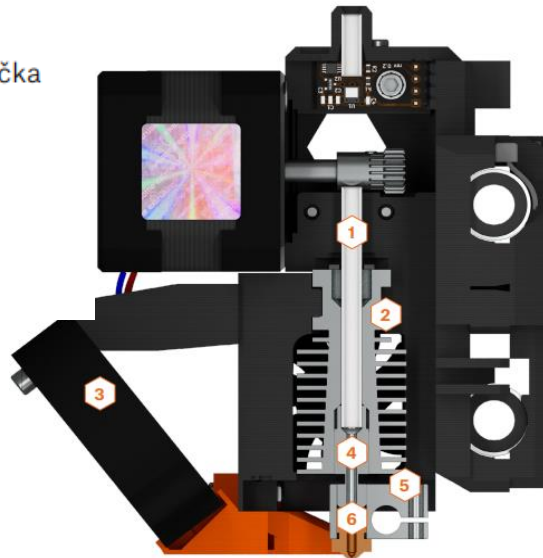
Technologie FFF neboli Fused Filament Fabrication (také někdy označována FDM – Fused Deposition Modeling) se zakládá na vytlačování materiálu (filamentu) skrze předehřátou trysku. Pro tisk se využívají převážně termoplasty, které hlavice nanáší na tiskovou podložku. Metoda FFF je nejvíce přístupná širší veřejnosti díky nízkým cenám některých tiskáren a filamentů. Výrobky vytištěné touto metodou budou předmětem této práce.

2.1.1 Části tiskárny

- Extruder – Tisková hlava, která se stará o nanášení filamentu na podložku. Skládá se z několika částí. Filament nejdříve putuje skrze teflonovou trubičku, okolo které se po cestě nachází chladič (heat sink) s ventilátorem pro zvýšení účinnosti chlazení. Po chladičí části putuje filament zúženou trubicí, která má za úkol izolovat teplo od předchozí části, aby se materiál v trubici netavil příliš brzy, tzv. heat break. Kousek za zúžením je okolo úzké trubice instalován tzv. heater block, který ohřívá termoplast a jeho vytlačení koná tryska. Tryska může mít různé průměry a tím ovlivnit kvalitu nebo dobu tisku [1].

Extruder

- 1 Teflonová (PTFE) trubička
- 2 Heatsink (chladič)
- 3 Tiskový ventilátor
- 4 Heat break (izolátor)
- 5 Heater Block
- 6 Tryska



Obrázek 1: Řez extruderem FFF tiskárny s popsány částmi [1]

- Tisková podložka – Místo, na které se tiskne. Plocha, na kterou trubice nanáší roztavený filament, která vyhřívá se kvůli deformaci termoplastů s větší teplotní roztažností. Ideální podložka je také dokonale rovná, aby nevznikaly výškové rozdíly u výrobků. Může být i vyhřívána pro zlepšení kvality tisku, materiál díky tomu nechladne tak prudce.
- Rám – Konstrukce, která drží 3D tiskárnu pohromadě. Pevnější rámy více tlumí vibrace tvořené okolím a tiskem samotným.
- Krokový motor – Stará se o pohyb extruderu přes podložku. Další motor zajišťuje dodávku filamentu do extruderu.
- Řídící jednotka – Mozek tiskárny. Zpracovává soubor příkazů ze sliceru a dál předává instrukce na extruder, podložku a krokové motory [1].

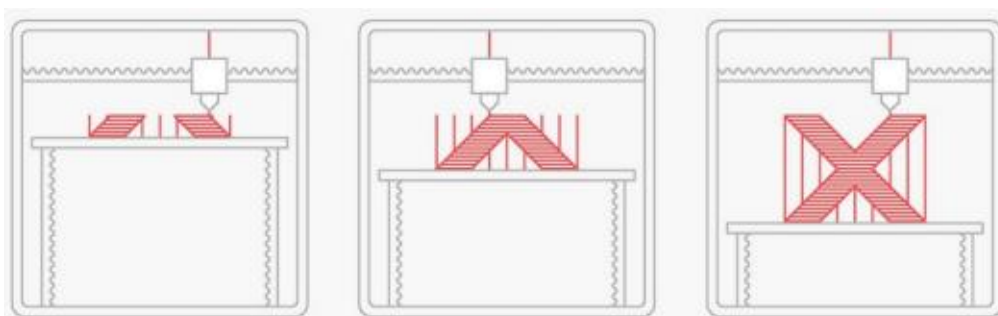


Obrázek 2: Tiskárna Original Prusa i3 MK3S. Tento typ se bude používat pro tisk v této práci [1].

2.1.2 Průběh tisku

Po získání 3D modelu (ať vlastní výrobou nebo stažením již hotového) se tento model importuje do sliceru. Slicer je software, který daný model rozřeže na vrstvy a případně přidá podpůrnou konstrukci, pokud je to třeba. Ve sliceru se také volí parametry tisku jako třeba tloušťka obvodové stěny modelu, tzv. perimetr, tloušťka vrstvy nebo objemové vyplnění produktu materiálem vevnitř – infill. Ve sliceru se zvolí typ tiskárny, kterým budeme daný model tisknout, předchozí postup tedy platí pro všechny další zmiňované metody a již nebude takto zmiňován. Výstupní data ze sliceru je na tiskárnu možno přesunout třeba pomocí USB flash disku [1,2].

Po přesunutí dat se na řídicí jednotku se na tiskárně nastaví teplota podložky a trysky. Po dosažení těchto hodnot se filament ve formě struny navinuté na cívku vtlačuje do extruderu. Termoplast, který se dostal až k heater blocku, je ohříván a v kapalné formě tryskou vytlačován na přehřátou podložku, kde okamžitě tuhne. Tímto způsobem se vykreslí první vrstva. Před začátkem další vrstvy se změní poloha trysky vůči podložce o tloušťku vrstvy a výrobek se takto kreslí vrstvu po vrstvě. Některé modely mohou být takovou geometrií, že je nevyhnutelné je tisknout s převisem (třeba ježek pro ježka v kleci). Tohle řeší už slicer přidáním podpůrných konstrukcí. Materiálem takových konstrukcí je buď stejný filament jako výrobku, anebo například může být tiskárna vybavena další tryskou, která je určena pro výrobu těchto podpěr. Tyto konstrukce se vytváří současně po vrstvách s výrobkem. Po dokončení poslední vrstvy se výrobek opatrně (kvůli možnému poškození) vyjme z podložky a odstraní se podpěry – u tiskáren se speciální tryskou na podpěry bývá tento filament rozpustný ve vodě. Následuje post-processing, tedy finální úpravy jako broušení, malování, laminování apod [1,2].



Obrázek 3: Postup tisku FFF tiskárny s vyznačenými podpěrami [2].

Vytištěný produkt je kvůli principu výroby FFF méně odolný vůči silám působícím ve směru růstu vrstev oproti směru kolmém, zároveň jsou patrné jednotlivé vrstvy při vizuální kontrole. Jejich tloušťka mimo jiné také ovlivňuje celkovou hladkost povrchu. Viditelné zhoršení povrchu se může vyskytnout u ploch, kdy se podpěra stýká s produktem, je tedy žádoucí co nejvíce redukovat počet podpěr. V závislosti na typu termoplastu se výrobek díky teplotním rozdílům vlivem teplotní roztažnosti může pokrivit či zkroutit [1,2].



Obrázek 4: Výrobek vytištěný pomocí FFF tiskárny z ABS s pokřivením vlivem rozdílu teplot [2].



Obrázek 5: Koule vytištěná s podpěrami (vlevo) a povrch té samé koule po odstranění podpěr [1].

2.2 Stereolitografie

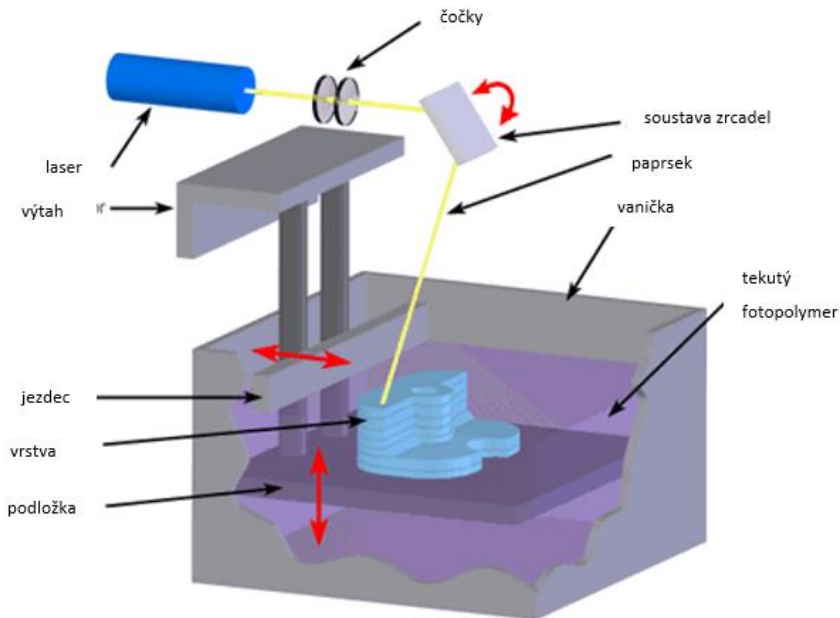
Tiskárny založené na principu stereolitografie využívají zdroj světla, kterým postupně vytvrzují světlocitlivé polymery (fotopolymery), obdobně jako u FFF, vrstvu po vrstvě. Stereolitografie (SLA) jako taková využívá soustavu laseru a dvou zrcadel a takto vykresluje vrstvy pomocí jednoho pohyblivého bodu. Metoda DLP (Direct Light Processing) funguje podobně, akorát se místo laserového paprsku využívá projektor, který vytvrdí celou vrstvu naráz. Další modifikací je MSLA (Mask SLA), kde se využívá LED či jiného svítidla a LCD displeje jako masky propouštějící UV světlo svítidla pouze ve vybraných místech. U MSLA se také tvoří celá vrstva najednou.

2.2.1 Části tiskárny

Existují tiskárny se zdrojem světla nad tiskovou podložkou (top-down) a se zdrojem světla pod tiskovou podložkou (bottom-up). Následující text bude popisovat tiskárnu typu top-down [2].

- Laser, čočky a soustava zrcadel – Mají na starost vytvrzení fotopolymery. Laser skrze čočky vypaluje paprsek, který se vhodným natočením zrcadel odráží na kapalinu.
- Vanička – Nádoba na fotopolymer. U tiskáren typu bottom-up má průhledné dno, aby světelné paprsky nenarazily na překážku.
- Jezdec (sweeper) – Po dokončení vrstvy přejede po hladině fotopolymery ve vaničce, aby vyrovnal případné nerovnosti.

- Podložka a posun osy Z (výťah) – Tisková podložka je místo, kde se tvoří první vrstva tištěného výrobku a posun osy Z se stará o to, aby světelný paprsek nedopadl přímo na již zpevněný povrch, nýbrž vrstvu kapaliny.
- Kryt – Izoluje tiskárnu. Kvůli jedovatosti par tekutého fotopolymery je potřeba vaničku odizolovat od vnějšího prostoru. Kryt také zabraňuje úniku světla do místnosti a naopak.

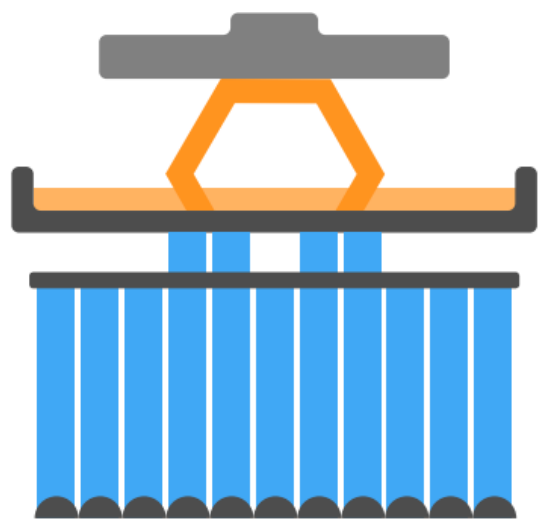


Obrázek 6: Nákrés řezu SLA tiskárnou s popisem částí [3].

Předchozí popis je pro tiskárny využívající základní SLA metodu. Dříve byly zmiňované i typy DLP a MSLA. Následující obrázky znázorňují zjednodušenou optickou soustavu těchto tiskáren pro typy se zdrojem světla pod podložkou, tedy bottom-up [2].



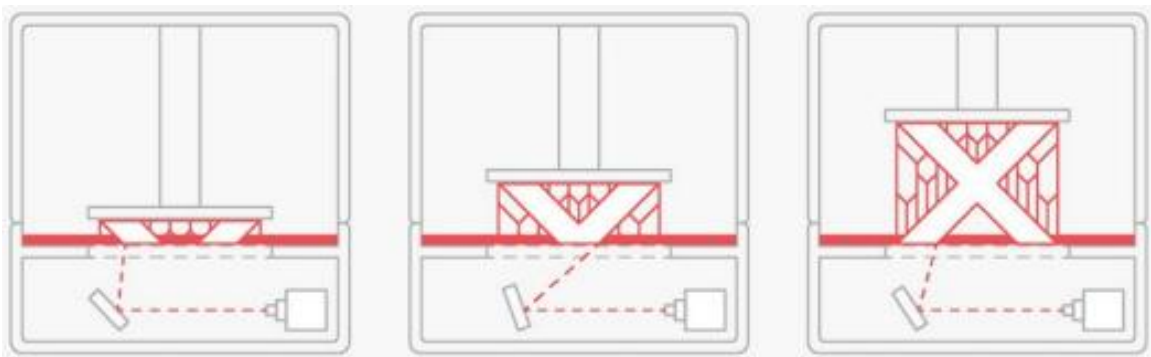
Obrázek 7: Zjednodušený DLP tisk, kde je podložka osvětlována projektorem [1].



Obrázek 8: Zjednodušený MSLA tisk, kde je podložka osvětlována LED a stíněna maskou ve formě LCD displeje [1].

2.2.2 Průběh tisku

Stejně jako u tisku metodou FFF, i zde je potřeba mít předpřipravený 3D model, který slicer již převedl na instrukce pro používanou tiskárnu. Po nahrání výstupového souboru sliceru do tiskárny se kontroluje hladina fotopolymeru v kádi a pomocí výtahu se nastaví vhodná poloha osy Z podložky. Působením světla se vytvrdí první vrstva. Po zatvrdnutí se v případě top-down tiskárny se osa Z sníží o tloušťku vrstvy a hladina se případně přejede jezdcem pro uhlazení. U bottom-up tiskáren se začíná s tloušťkou 1 vrstvy mezi kádí a podložkou a při zatvrdnutí zajišťuje povlak na povrchu kádě, že se vrstva odlepí bez deformace. Pro lepší odlepování je vanička nakloněná během procesu zvýšení polohy Z tiskové podložky. Takhle se pokračuje až do konce. Během tisku se stejně jako u FFF tvoří podpěrné konstrukce, pokud je to třeba [1,2].



Obrázek 9: Průběh tisku SLA s vyznačenými podpěrami [2].

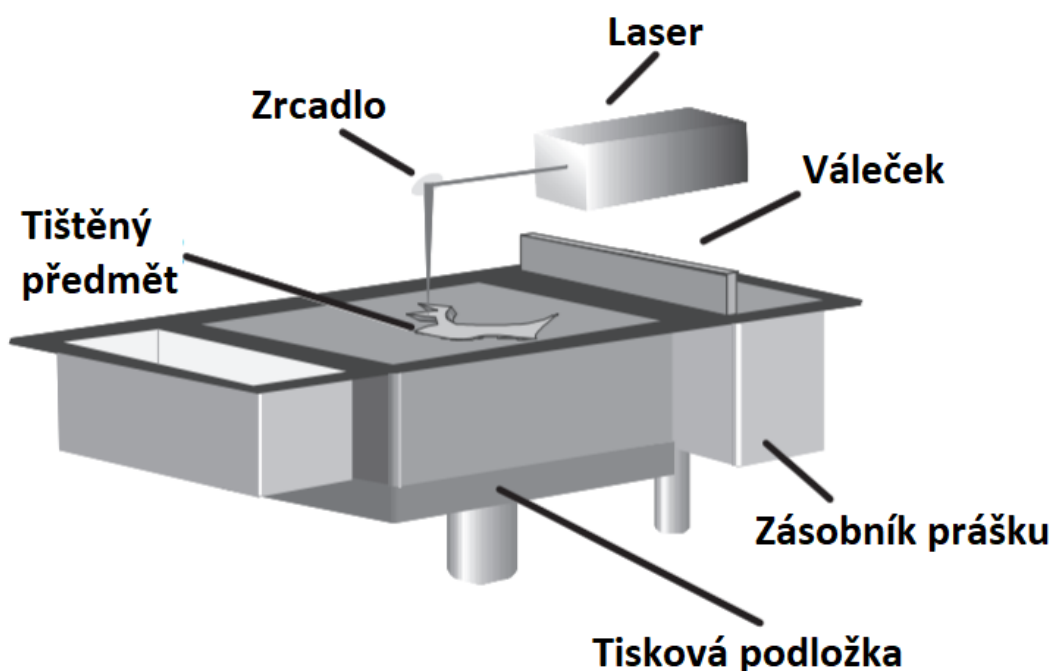
Důsledkem toho, že tisk proběhl prostřednictvím laserového paprsku, jsou hrany výrobku díky zaobleným trajektoriím hladké. U metod DLP a MSLA je tato hladkost omezena definovaným rozlišením projektoru v pixelech, ovšem doba trvání tisku je výrazně kratší. Výrobek tištěný pomocí některé z těchto metod nemá viditelné vrstvení narozdíl od metody FFF, ale je nutno jej podrobit post-processingu už jen kvůli toxicitě kapalného polymeru [1,2].

2.3 Sintrování

Metoda sintrování využívá práškových materiálů pro tisk. Prášek se vlivem zdroje tepla (laseru) zahřeje na teplotu pod bodem tání a spéká se. Takový tisk využívající polymerový prášek se nazývá SLS (Selective Laser Sintering) a kovový prášek se používá v technologiích DMLS (Direct Metal Laser Sintering). Kovový prášek se navíc používá i v tisku SLM (Selective Laser Melting), kde se zahřeje až do bodu tání [2].

2.3.1 Části tiskárny

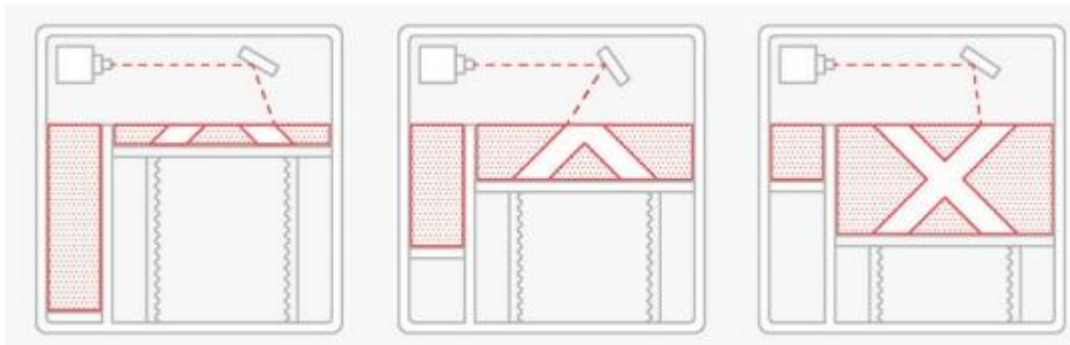
- Laser se zrcadlem – Starají se o spékání prášku. Laser jako zdroj tepla, který je usměrněn zrcadlem.
- Tisková podložka – Podložka, která s každou vrstvou snižuje svoji polohu osy Z.
- Tisková komora – Místo, kde se tvoří objekt.
- Systém podávání prášku s válečkem (nanášecí čepelí) – Oproti snižování polohy tiskové podložky, se zásobník prášku zvyšuje a po každé změně polohy je prášek přesunut pod působící pole laseru [1,2].



Obrázek 10: Schéma SLS tiskárny s popisem částí [4].

2.3.2 Průběh tisku

Jako v obou předchozích případech je nejdříve potřeba 3D model nechat zpracovat ve sliceru, kde se nastaví parametry tisku. Technologie SLS a DMLS využívají laser, který je optickou soustavou odražen na velmi jemný práškový polotovar nacházející se na tiskové podložce a teplem jej spéká do tuhého tělesa, které je vysoké jako nastavená tloušťka vrstvy. Po dokončení obkreslování a tuhnutí první vrstvy se zvedne spodní část zásobníku prášku a vysunutý prášek je přesunut pomocí válečku na tiskovou komoru. Takto přesunutý polotovar je také podroben teplu laseru a tvoří se zde druhá vrstva. Při spékání se spékaná vrstva slučuje s vrstvou pod ní. Důsledkem takového slučování může být díky teplotním rozdílům smrštění aktuální vrstvy. Výskyt nežádoucích smrštění je redukován vyhříváním tiskové komory těsně pod teplotu spékání. Tisk pokračuje vrstvu po vrstvě až do konce [1,2].



Obrázek 11: Průběh tisku SLS [2].

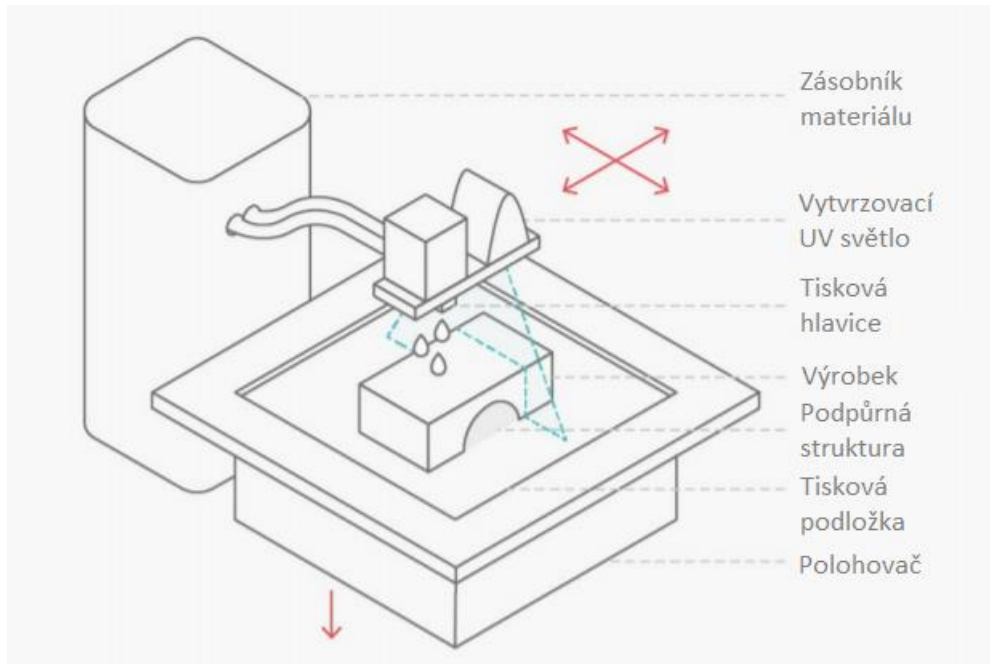
Velikou výhodou je oproti technologiím dříve zmiňovaných fakt, že podpěrné konstrukce nejsou díky prášku v tiskové komoře třeba. Celkový tisk je také velmi přesný a vrstvení materiálu nevýrazné. Prášek v tiskové komoře ale zároveň znemožňuje tisknout duté objekty bez otvorů pro vysypání zbytkového polotovaru. Při použití kovového prášku tiskneme technologií DMLS a tady už je nutno využívat podpěry kvůli velikému tepelnému namáhání, které může zkroutit spečený materiál. Ze stejného důvodu se na konci čeká, než tištěný předmět přirozeně vychladne v tiskové komoře, protože náhlá změna teploty by mohla mít za následek deformaci [1,2].

2.4 Další metody

Kromě již zmíněných metod FFF, SLA a SLS existuje řada dalších technologií řadících se do aditivní výroby. Konkrétněji je tato podkapitola zaměřena na metodu Material Jetting a Binder Jetting, které kombinují již popsané technologie s principy jiných přístrojů, např. inkoustové tiskárny.

2.4.1 Material Jetting

Technologie Material Jetting je velice podobná procesu tisku inkoustovou tiskárnou. Princip spočívá v nanášení kapalného polotovaru velice tenkými tryskami a následného ozařování UV světlem pro vytvrzení. Materiál používaný při této metodě je fotopolymerní resin (podobně jako u stereolitografie, zde je ovšem navíc požadavek na nízkou viskozitu), tisk MJ je tedy podobný tisku SLA i FFF zároveň. Na rozdíl od FFF zde zahříváme resin mnohem méně než filameny, vhodná teplota je okolo 30 °C až 60 °C. Takto zahřátý fotopolymer putuje skrze velice tenké trysky na předem určenou polohu (slicer), kde je vzápětí vytvrzen pomocí UV světla. Podobně jako u FFF se výrobek tiskne vrstvu po vrstvě, akorát místo změny polohy trysek ve směru růstu vrstev (osa z) se zde pohybuje celá podložka pomocí polohovače [2].



Obrázek 12: Schéma Material Jetting tiskárny s popisem důležitých částí [2].

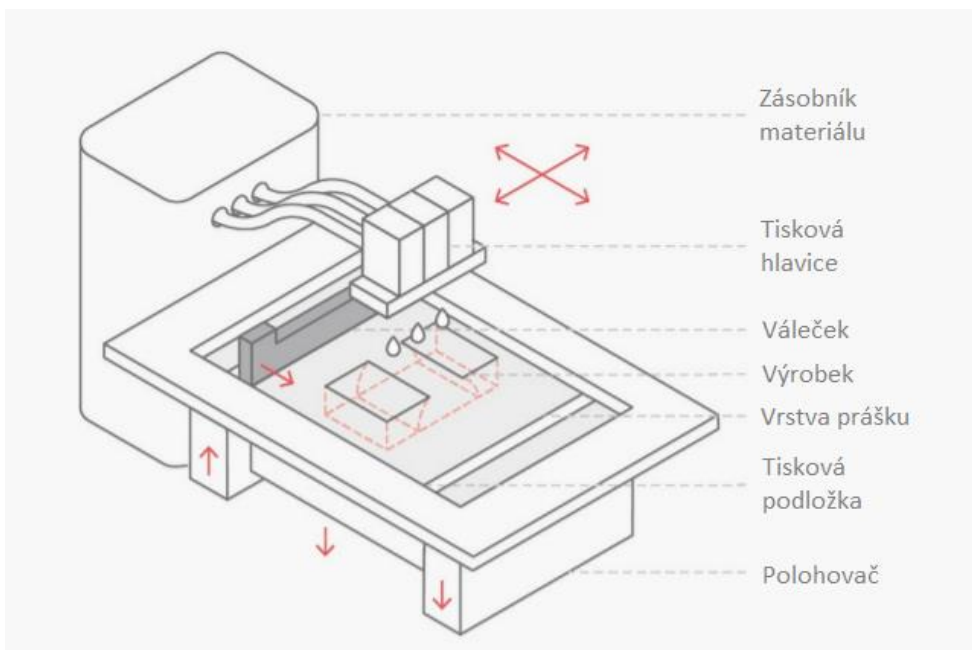
Na obrázku č. 12 je nakreslená tiskárna při tisku metodou Material Jetting. Kromě materiálu tvořícího samotný výrobek se využívá i jiného pro podpůrné struktury. Resin používaný na podpěry bývá většinou snadno rozpustitelný, aby zanechal minimální stopy na povrchu výrobku, zároveň je během tisku velice jednoduché zaměnit fotopolymer pro výrobek a pro podpěry i naopak. Tisk touto technologií je velice přesný – oproti FFF zde neexistují vysoké teplotní rozdíly působící kroucení a díky velmi malým průměrům trysek je možno dosáhnout tloušťky vrstvy pouhých 16 μm . Výraznou nevýhodou je poměrně velmi vysoká cena fotopolymeru (který se využívá i na podpěry) a tiskárny, kromě toho mají takto vytvořené modely špatné mechanické vlastnosti oproti jiným metodám a jsou křehké [2].



Obrázek 13: Fotografie modelu vyrobeného pomocí technologie Material jetting (vpravo) a podpěr, které se při tisku využily (vlevo) [2].

2.4.2 Binder jetting

Binder Jetting kombinuje prvky používané při tisku sintrováním a Material Jettingu – materiál, ze kterého se model vytváří je před tiskem ve formě prášku, ale při této metodě je tvarován tužícím činidlem ve formě malých kapiček. Binder Jetting se zároveň dělí na dvě skupiny podle použitého práškového materiálu, a to jsou materiály pískové (pískovec, slída, křemičitý písek) a kovové. Před začátkem tisku se na podložce zanechá tenká vrstva práškového polotovaru, na který tisková hlavice skrze tenké trysky vypouští kapalinu, jež tmelí prášek (pouze v místech, ve kterých se bude nacházet vyrobený kus). Po dokončení vrstvy se pomocí válečku na podložku nanese další prášek a proces se opakuje (obdobně jako u SLS). Změnu výšky zde zajišťuje polohovač, který zároveň skladuje přebytečný materiál [2].



Obrázek 14: Schéma Binder Jetting tiskárny s popisem důležitých částí [2].

Po dokončení tisku je nutno zbavit produkt zbytků nestmeleného prášku, např. stlačeným vzduchem. Výsledkem je poté předmět se zrnitým povrchem a velice špatnými mechanickými vlastnostmi – u pískových prášků se to řeší různými povlaky, ale kovové prášky se dávají do pece, kde je stmelený výrobek spékán dohromady. Možné je i nechat vypařit tmelící kapalinu a pórovité těleso vyplnit roztaveným kovem (např. bronz). Tomuto procesu se říká melt infiltration a pro zaplnění pórů využívá kapilárních jevů [30]. Pískový Binder Jetting je poměrně přesná a levná varianta 3D tisku, protože při procesu (tisku) není potřeba nic zahřívat a vstupní materiál není drahý. Oproti tomu kovové prášky stojí více peněz a pro dobré vlastnosti je nutná přítomnost pece [2].



Obrázek 15: Odstraňování přebytečného prášku z výrobku vyrobeného technologií Binder Jetting [2].

3 Zkoušení materiálů

Zkoušení je velice důležitá činnost nejen v elektrotechnice. Ve všech odvětvích průmyslu zabývajících se určitým druhem výroby se setkáme s nějakou formou zkoušení. Mezi testované artikly patří již zhotovené produkty i polotovary a materiály potřebné pro jejich výrobu. Zkouška je velice široký pojem – může to znamenat například krátce trvající vizuální kontroly snažící se o nalezení různých vad či nežádoucích prvků, jednorázové destruktivní úkony zjišťující limity použití nebo i dlouhodobé simulace skutečného provozu v praxi ve velice drahých přístrojích. Výstupem těchto zkoušek by měla být data, která nás informují o kvalitě testovaného objektu. Obecně platí, že cena roste s požadovanou přesností. V následujících odstavcích se blíže zmíním o nějakých metodách, které využívají mechanickou nebo tepelnou energii k určení různých vlastností materiálu.

3.1 Mechanické zkoušky

Zkoušky mechanické jsou takové, které posuzují mechanické vlastnosti materiálu (např. pevnost, tvrdost či pružnost) při zatížení vhodně zvolenými vnějšími silami. Rozdělují se na statické a dynamické. U statických mechanických zkoušek zatěžovací síla pozvolna roste na svoji maximální hodnotu, k takovým patří třeba zkouška tahem, tlakem, ohybem, stříhem a krutem. U dynamických se tyto síly dostanou na svoji hodnotu náhle (dynamické rázové, např. Charpyho kladivem) nebo se jejich působení opakuje v cyklech (dynamické cyklické či únavové) [5].

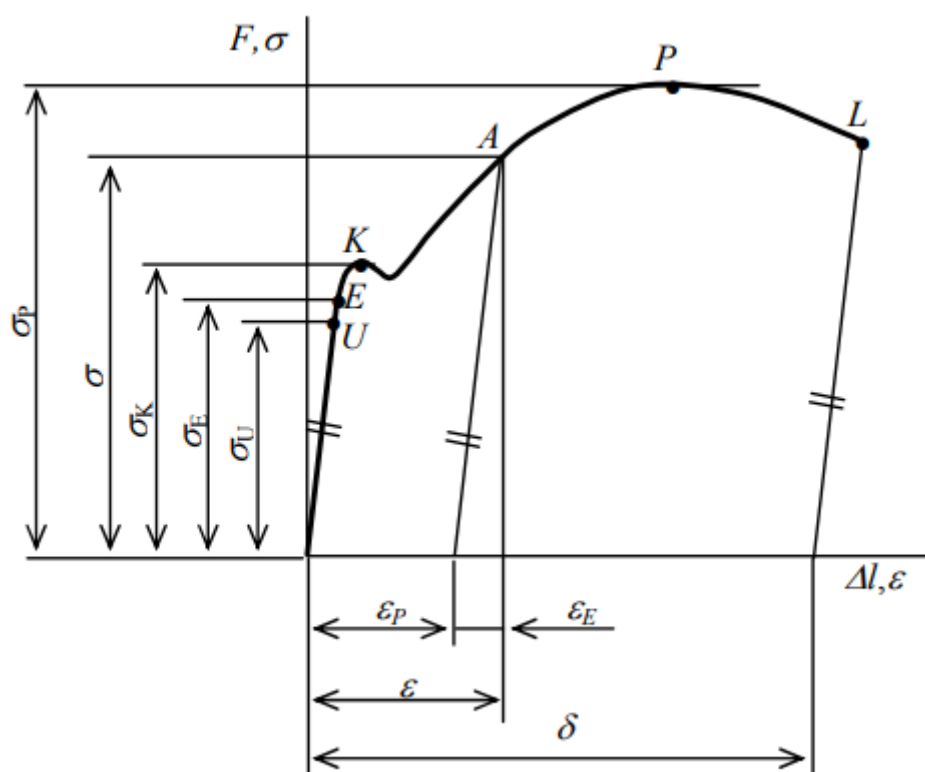
3.1.1 Zkouška tahem

Při zkoušce tahem se využívá válcové nebo ploché tyče délky l_0 [m] a průřezu S_0 [m²] se zesílenými konci upravenými pro uchycení ve zkušebním přístroji – měřicímu systému síly (trhačce). Vzorek může být opatřen ryskami s definovanou roztečí pro lepší zachycení účinků deformace. Na začátku zkoušky se vzorek upevní mezi čelisti trhačky. Na oba konce zachyceného vzorku začíná pozvolna působit tahová síla F [N] s opačnou orientací směrem od prostředku tyče. Při zvyšování síly F zaznamenáváme prodloužení vzorku Δl [m]. Postupujeme stejně až do přetržení, kdy se zaznamená hodnota Δl_{max} při F_{max} . Na konci experimentu tedy máme vykreslenou křivku závislosti $F(\Delta l)$ (vykreslenou přístrojem) nebo pouze některé její body. Obě tyto veličiny jsou závislé na rozměrech zkušebního vzorku. Tento fakt se řeší převedením prodloužení vzorku na relativní prodloužení (1) a síly na napětí v tahu (2), kde ovšem nastává problém díky faktu, že při působení síly se vzorek kromě prodlužování i zužuje a mění se tak jeho průřez.

$$\varepsilon = \Delta l / l_0 [-] \quad (1)$$

$$\sigma = F / S_0 [N/m^2] \quad (2)$$

Všechny přístroje ale nejsou schopny zaznamenat změny průřezu, proto se používá dříve definované napětí nazvané „smluvní napětí“, kde se po celou dobu experimentu počítá s původními rozměry, i když se průřez v průběhu mění [5,6].



Obrázek 16: Závislost relativního prodloužení na napětí při zkoušce tahem oceli [5].

Na obrázku 16 je ukázán příklad zpracovaných dat z měření zkoušky tahem. Na křivce je vyznačeno několik bodů a příslušných napětí. Mez úměrnosti v tahu σ_U s příslušným bodem U odpovídá největšímu smluvnímu napětí, kdy je deformace přímo úměrná napětí podle Youngova modulu.

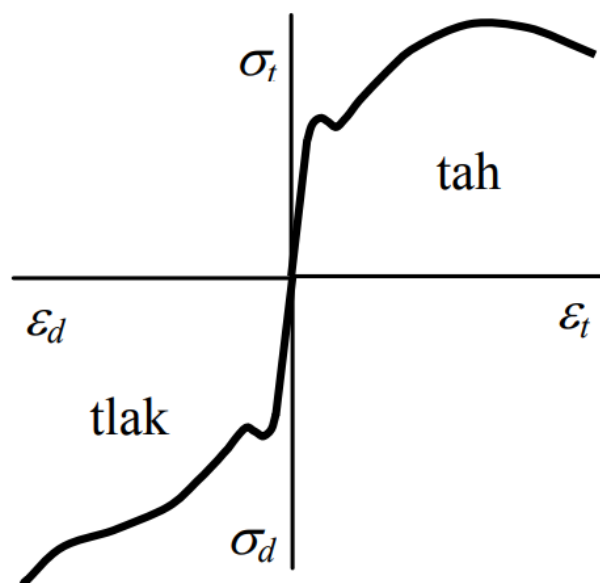
$$E = \operatorname{tg} \alpha = \sigma / \varepsilon [N/m^2] \quad (3)$$

Youngův modul – také modul pružnosti v tahu – (3), kde $\operatorname{tg} \alpha$ je směrnice křivky, σ a ε jsou okamžité hodnoty relativního prodloužení a napětí v tahu v lineární části závislosti (do bodu U), vyjadřuje poměr napětí ku prodloužení materiálu v oblasti vratné deformace. V praxi potřebujeme materiály pružné i pevné, díky tomu je tento údaj velice žádaný. Další věc, která se může hodnotit, je poměr délky úseku deformace vratné a nevratné. Bod E a mez pružnosti v tahu σ_E vyjadřuje maximální hodnotu napětí, které způsobují pouze pružné deformace. Bod K s mezí kluzu v tahu σ_K je velikost smluvního napětí, po jehož překročení pokračují deformace po určitou dobu bez zvýšení síly. Na grafu je dále bod A, kterému náleží napětí označené σ a úsečka rovnoběžná se směrnicí $\operatorname{tg} \alpha$, která končí na

ose ε . K tomuto bodu patří ještě hodnoty relativního prodloužení označené ε , ε_P a ε_E . V situaci, kdy se natahovaný materiál dostane do bodu A vzápětí začneme sílu ubírat, tak bude průběh změny relativního prodloužení postupovat lineárně se směrnicí $\tan \alpha$. Při $F = 0$ N se prodloužení při bodě A ε rozloží na poměrné prodloužení ε_P , které v materiálu zůstává, a pružnou složku deformace ε_E . Mez pevnosti σ_P při bodě P určuje největší dosažené napětí při zkoušce, vzorek se začíná prudce zužovat. Poslední bod L značí prasknutí tyče. Z hodnot získaných po přetrhnutí jsme schopni určit veličinu δ [-] zvanou tažnost materiálu. Tažnost materiálu je trvalá složka maximálního relativního prodloužení ε_{max} . Je také možné ε_{max} vynásobit 100 pro hodnotu v procentech [5,6].

3.1.2 Zkouška tlakem

Pro tuto zkoušku se využívají vzorky tvaru válce nebo krychle o délce l_0 [m] a průřezu S_0 [m²]. Od pevnosti v tahu se tato metoda liší ve směru působení sil, které v tomto případě směřují dovnitř materiálu. Průběh je stejný – pro okamžitou hodnotu síly F [N] odečítáme rozměr Δl [m]. Tento rozměr v tomto případě znamená zkrácení namísto prodloužení. Další analogie oproti tahové zkoušce je v rozšiřování vzorku, které se odehrává zároveň s krácením. Zkouška končí rozdrčením materiálu nebo při získání dostatku dat [5].



Obrázek 17: Porovnání zkoušky tahem (index t) a zkoušky tlakem (index d) [5].

Na obrázku 17 vidíme průběh zkoušky u nějakého měkkého a houževnatějšího materiálu. Průběhy u těchto materiálů jsou do určitého bodu středově souměrné i jednotlivé mezní body téměř odpovídají a není potřeba u nich tuto zkoušku provádět. Rozdíl na konci je způsoben tím, že se takové materiály zkoušené tlakem nezničí. Odlišný průběh mají křehké materiály. U křehkých vzorků bývají mezní hodnoty napětí až několikanásobně vyšší a materiál se skutečně rozdrťí. Získané veličiny jsou

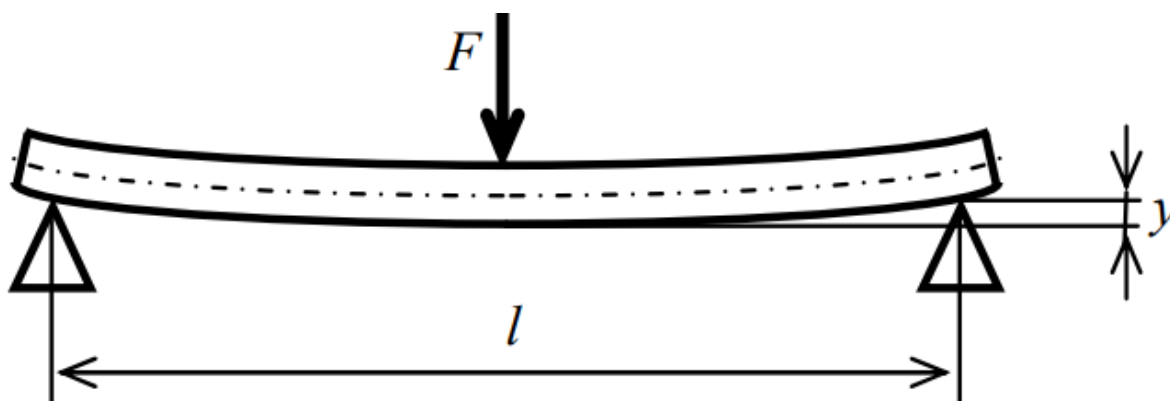
obdobné veličinám při tahové zkoušce – poměrné zkrácení (4) a poměrné zkrácení v procentech (5). Definice veličiny δ je způsobena tím, že se materiál nemusí zničit [5].

$$\varepsilon_d = \Delta l_d / l_0 [-] \quad (4)$$

$$\delta = \varepsilon_d * 100 [\%] \quad (5)$$

3.1.3 Zkouška ohybem

Při zkoušce ohybem se využívá tyče kruhového nebo obdélníkového průřezu. Takový vzorek se před začátkem položí na dvě podpěry, jejichž body dotyku s tyčí mají mezi sebou vzdálenost l [m]. Na počátku experimentu zatěžujeme silou F [N] bod ideálně přesně uprostřed vzdálenosti l . V průběhu sílu F zvyšujeme až do okamžiku poškození vzorku při působení silou F_{max} [5].



Obrázek 18: Průběh zkoušky ohybem [5].

Na obrázku je kromě síly F a vzdálenosti l vyznačen i rozměr y [m], který odpovídá celkovému průhybu. Výsledkem zkoušky jsou veličiny pevnost v ohybu σ_{po} [N/m²] a poměrný průhyb v okamžiku nalomení tyče ϕ [%]. Pevnost v ohybu je podíl dvou dalších veličin – maximálního ohybového momentu $M_{o max}$ a modulu průřezu v ohybu W_o . Pro válcový vzorek platí, že modul průřezu v ohybu závisí pouze na průměru válce - (6). Ohybový moment se spočítá jako čtvrtina součinu působící síly F a vzdálenosti l (7), kde se pro výpočet maximálního momentu dosadí síla F_{max} . Poměrný pohyb zjistíme relativně snadno vztahem (8).

$$W_o = \pi * d^3 / 32 [m^3] \quad (6)$$

$$M_o = F * l / 4 [Nm] \quad (7)$$

$$\phi = 100 * y / l [\%] \quad (8)$$

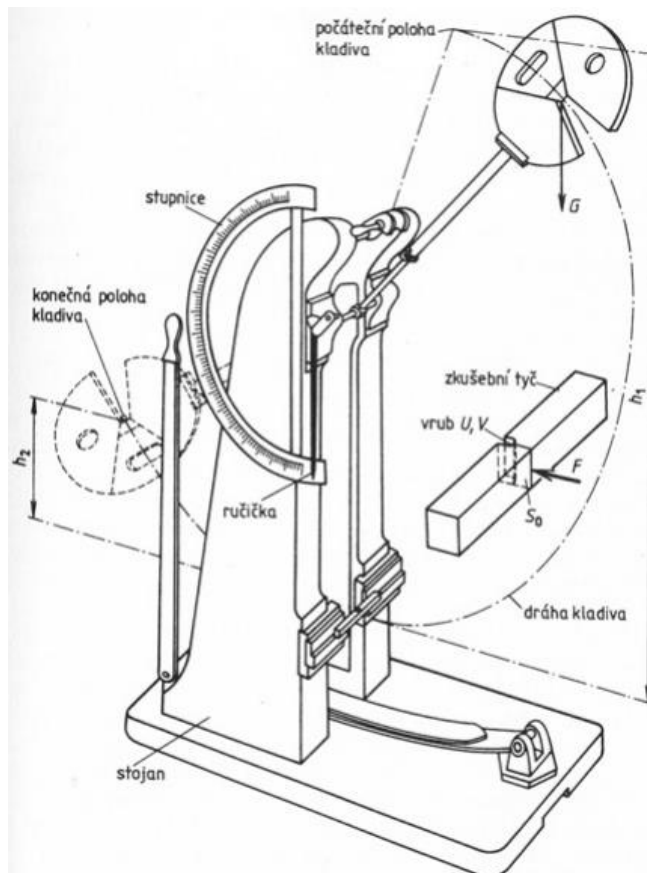
Vhodný testovací materiál (obdobně jako u zkoušky tlakem) nesmí být příliš houževnatý, aby zkouška měla konec. Když budeme testovat materiál, který není dostatečně křehký, je nutno si předem stanovit hranici deformace, pro které určujeme napětí a poměrný průhyb [5].



Obrázek 19: Zkouška ohybem u hliněné cihly [7].

3.1.4 Zkouška vrubové houževnatosti

Pro zkoušku vrubové houževnatosti neboli zkoušku rázem v ohybu je potřeba tzv. Charpyho kyvadlové kladivo. Charpyho kladivo je těžké kyvadlo s tíhou G [N] zavěšené na stojanu. Pro experiment se používají tyče s vrubem do tvaru U nebo tvaru V. Na začátku se kladivo vychýlí do svojí počáteční polohy s výškou h_1 [m] a ke stojanu se do nejnižší polohy dráhy kladiva připevní vzorek s průřezem S_0 [m²] v místě vrubu. Kladivo se spustí, přerazí vzorek a na druhé straně se vychýlí do výšky h_2 [m] [8].



Obrázek 20: Nákres Charpyho kladiva s popisem částí a detailem na vzorek [9].

Na přelomení tyčového vzorku byla kladivem vynaložena práce. Tato práce se jednoduše spočítá podle vztahu (9), kde KC je označení pro vykonanou práci. Podíl práce KC a nejmenšího průřezu S_0 definujeme jako vrubovou houževnatost, kterou pro vrub tvaru U označujeme KCU a pro vrub tvaru V KCV . KCU i KCV dostaneme ze vztahu (10). Čím je materiál houževnatější, tím kladivo spotřebuje více práce [8,9].

$$KC = G * (h_2 - h_1) [J] \quad (9)$$

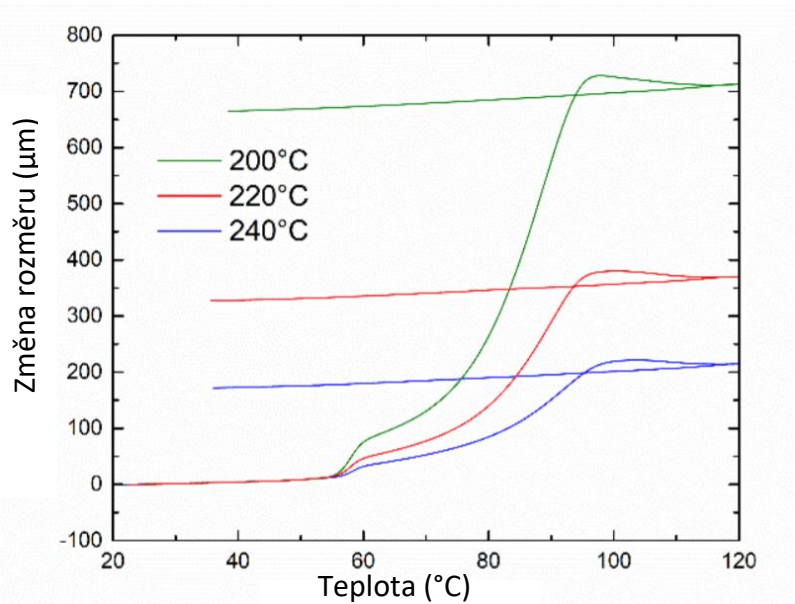
$$KCV = KV/S_0 [J/m^2] \quad (10)$$

3.2 Termické zkoušky

Podobně jako se u mechanických zkoušek testovaly vlivy mechanické energie na různé vzorky, tak se u termických zkoušek testují vlivy různých hodnot energie tepelné a její dopady, protože nejen v elektrotechnické praxi se setkáváme s oběma druhy energie. Zástupci termických zkoušek jsou například termomechanická analýza, dynamická mechanická analýza nebo diferenciální skenovací kalorimetrie.

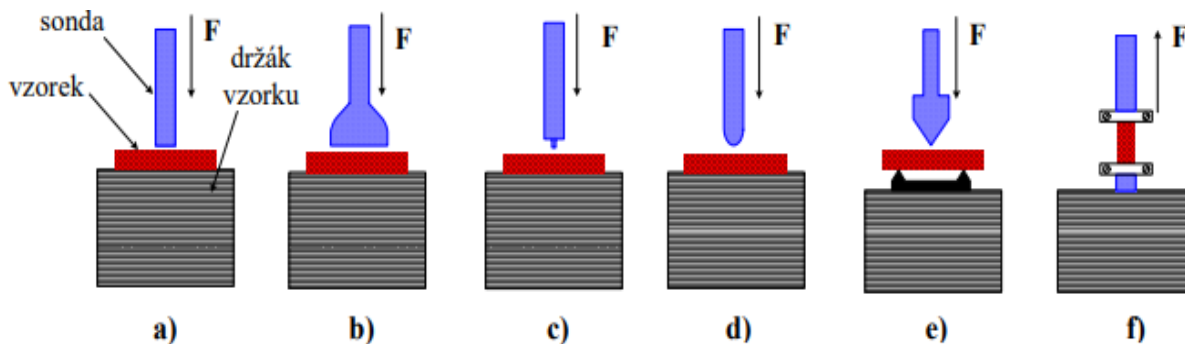
3.2.1 Termomechanická analýza

Termomechanická analýza (v tomto případě expanzní TMA) zkoumá účinky měnící se teploty na vzorku v klidu. Takový vzorek může mít například tvar hranolu. Na začátku zkoušky se hranolek upevní mezi podložku a sondu tlačící na vzorek určitou silou, která by měla být dostatečně velká pro udržení vzorku a zároveň dostatečně malá pro zajištění nerušené změny objemu. Soustava sonda, vzorek a podložka se následně tepelně izoluje od zbytku místnosti. Teplotu této soustavy je možno regulovat pecí. Experiment můžeme začít už s okolní teplotou nebo si skrz pec nastavit jinou. Při dosažení žádané teploty, nebo po upevnění, odečítáme rozměr délky v ose z , který můžeme označit jako referenční nulový a sledovat tak rozdíl během zkoušky. Dále postupujeme po definovaném teplotním kroku až do předem definované hodnoty. Podle zkoušeného materiálu můžeme v největším teplotním bodě zkoušku ukončit nebo ještě zkoumat změny při chladnutí [10,11].



Obrázek 21: Průběh TMA pro polymer, který se vytiskl při různých teplotách trysky metodou FFF [10].

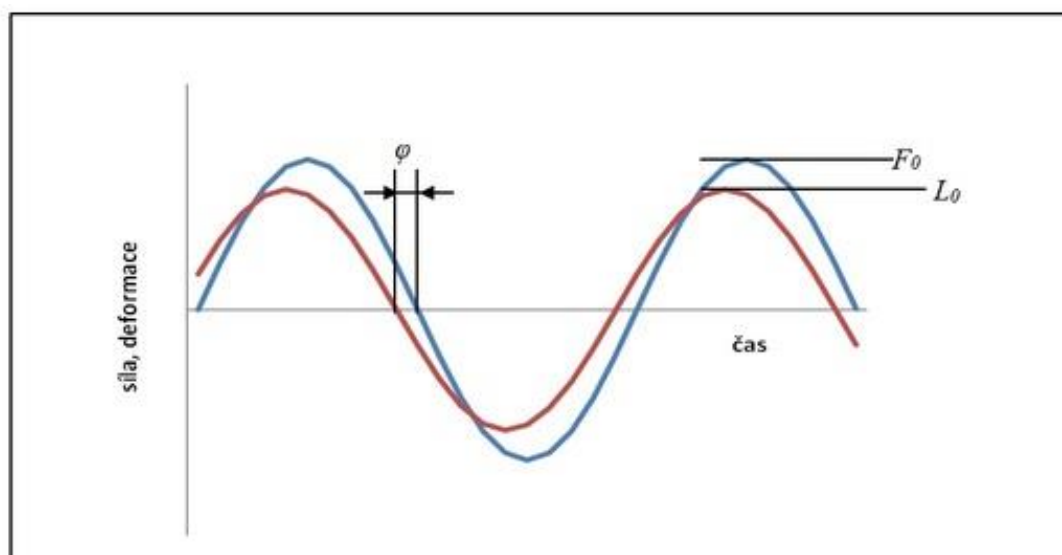
Na obrázku 21 jsou nakresleny tři různé průběhy změny rozměru při TMA, které náležejí různým teplotám trysky při výrobě plastového vzorku z PLA metodou FFF, pro změny teplot z 20 °C na 120 °C a zpět na 40 °C. Expanzní termomechanická analýza nás informuje o celkové změně rozměru na nastaveném teplotním rozmezí i o chemicko-fyzikálních změnách, které ve vzorku nastaly a jsou patrné z výsledku zkoušky. Na příkladu z obrázku 21 vidíme, že okolo teploty 60 °C se rychlost roztažení v závislosti na teplotě zvyšuje až do svého maxima na teplotě okolo 90 °C. U teploty těsně před prudkou změnou expanze se materiál díky tepelné energii dostává ze skelného do tzv. kaučukovitého stavu, kde v tomto případě dochází ke změně některých vlastností (díky tomu se najednou tolik rozpíná ve směru osy z). Tyto změny se projeví při chlazení, kdy se vzorek smršťuje téměř po přímce s velmi malou směrnicí – po zchladnutí dochází u vzorků ke smrštění v osách X a Y. Kromě expanzních sond existují i další, které zkoumají vzorky jiným způsobem, viz obrázek 22. Pomocí těchto sond můžeme zjišťovat např.: koeficient tepelné roztažnosti v určitém teplotním intervalu a jeho průběh v závislosti na teplotě, bod měknutí a tavení materiálu, teplotu skelného přechodu, objemovou relaxaci nekrytalických materiálů (smrštění), moduly pružnosti a zbytkové pnutí v materiálu [10,11].



Obrázek 22: Zjednodušené schéma komory se vzorkem při TMA s příklady různých sond, a) expanzní, b) makroexpanzní, c) penetrační, d) hemisférická, e) pro tříbodový ohyb, f) tahová [11].

3.2.2 Dynamická mechanická analýza

Dynamická mechanická analýza (DMA) využívá kromě změn tepelné energie i energii mechanickou v podobě malého oscilačního napětí. Existuje mnoho možných provedení geometrie vzorku pro uskutečnění DMA kvůli mnoha možným způsobům deformace, například ohybem či stříhem. Podobně jako u TMA i pro DMA existuje více druhů měřících sond (viz obr. 21). I postup měření je obdobný TMA – měřený vzorek se umístí mezi sondu a podpěrný držák a vloží do izolovaného prostředí s regulovatelnou teplotou. DMA se od TMA liší vyvíjenou silou sondy během experimentu, při DMA se například sondou vyvíjí síla sinusového tvaru (viz obrázek 23) s definovanou frekvencí a amplitudou. Takové síly jsou často definované sinusovým průběhem $F(t)$ s amplitudou F_0 [N]. Dalším důležitou veličinou je teplota okolí. Teplotu je možné nastavit na nějakou hodnotu, na níž setrvá po dobu celého měření, nebo ji třeba měnit lineárně v čase. Výstupní snímaná veličina DMA je stejně jako vstupní závislá na čase a amplitudě – $L(t)$ a L_0 [13,14].

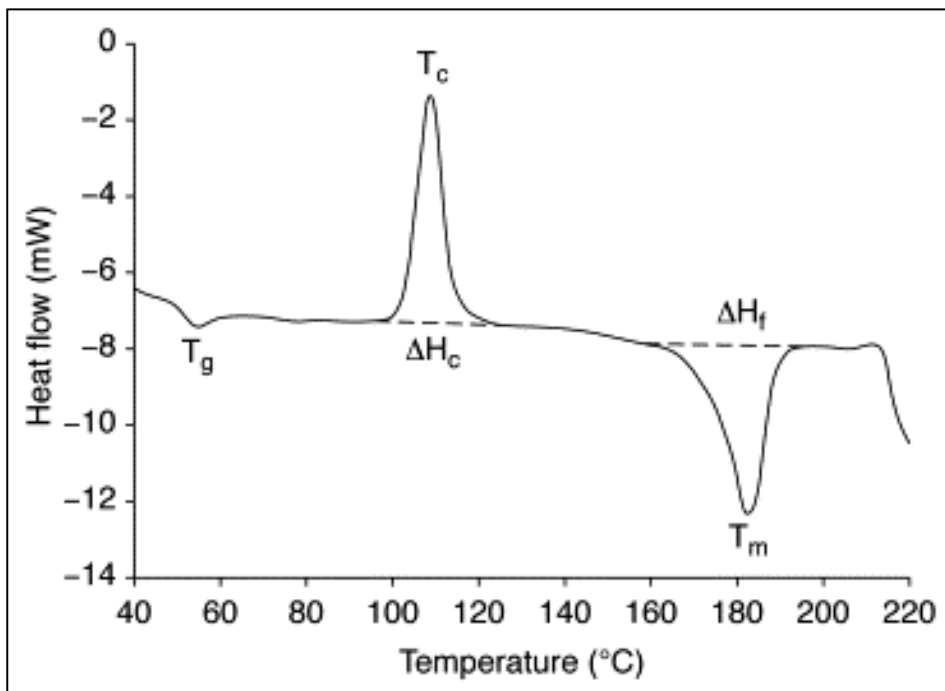


Obrázek 23: Průběh vstupní a výstupní veličiny DMA [14].

Z obrázku je patrné, že i výstupní veličina má sinusový průběh, avšak je fázově posunutá oproti $F(t)$ o úhel ϕ . Tangens tohoto úhlu se označuje LF – loss factor, ztrátový faktor nebo ztrátový úhel – a vyjadřuje poměr energie, která se během deformace ztrácí vůči energii, která se zachovává. Tato zkouška tedy hodnotí vztah mezi veličinou deformující a její deformační vlivy. Velké uplatnění má pro vzorky z tzv. viskoelastických materiálů neboli materiálů, u nichž jsou vlivy vlastní viskozity nezanedbatelné oproti vlivům pružnosti. Mezi takové materiály patří například guma nebo některé plasty [14,15].

3.2.3 Diferenciální skenovací kalorimetrie

Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) spočívá ve sledování rozdílu velikosti okamžitého tepelného toku oproti dané referenci. Při DSC máme k dispozici dvě nádoby – jedna je prázdná (referenční) a ve druhé je vzorek. Na začátku se obě nádoby uzavřou v přístroji, kde se budou obě ohřívat, a spustí se ohřev. Řídící jednotka zajišťuje, že obě nádoby mají stejnou teplotu, která se zvyšuje stejným tempem. Právě zvyšování teploty způsobuje rozdíl v tepelných tocích potřebných pro ohřev nádob, protože vzorek má vyšší tepelnou kapacitu. Měření tepelného toku nádoby se vzorkem takto pokračuje až do ohřevu na předem definovanou konečnou teplotu [12].



Obrázek 24: Příklad měření DSC, je zde vykreslena závislost tepelného toku (heat flow) na teplotě (temperature) [35].

Na obrázku vidíme průběh velikosti tepelného toku při ohřívání polymerního vzorku a tři vyznačené teploty, okolo kterých se mění potřebný tepelný tok pro ohřátí vzorku z polymeru – vlivem teploty došlo k materiálovým změnám. Kdyby se struktura vzorku po celou dobu měření nezměnila, tak materiál neprošel žádným významným bodem změny a grafem by byla přímka s konstantní hodnotou. V teplotě T_g se odehrává skelný přechod materiálu (podobně jako u TMA) do kaučukovitého stavu. Dalším bodem je krystalizace při teplotě T_c , při které se teplo potřebné pro zvýšení teploty snižuje. Poslední bod je označen T_m a vyjadřuje teplotu tání, u které je potřeba mnoho energie pro rozložení krystalické mřížky. Pomocí metody DSC můžeme zjistit tyto body u mnoha druhů materiálu [12].

4 Vlastnosti analyzovaných materiálů

V této kapitole budou krátce popsány filamenty zkoumané v této práci – PLA a PETG, které tak dělí část na 2 podkapitoly. V každé podkapitole bude zároveň popsána i látka, kterou přidáváme do kompozitu s příslušným polymerem.

4.1 PLA

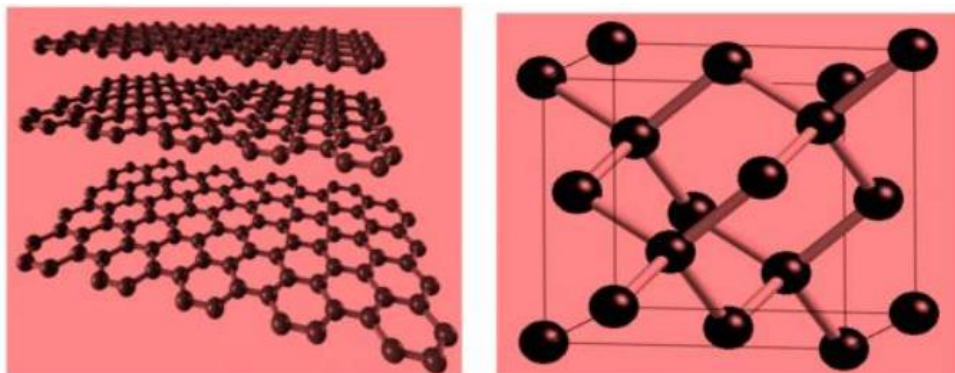
První ze dvou základních filamentů, jimiž se tato práce zabývá je PLA (polymléčná kyselina nebo polylactic acid či polylaktid). Obrovskou výhodou PLA je způsob výroby, který využívá obnovitelné zdroje jako zkvašený škrob kukuřice, cukrové třtiny nebo řepných řízků (odpadní materiál z cukrové řepy po zpracování při výrobě cukru). Z těchto surovin se získává kyselina mléčná, která se chemickým procesem polymerizace za přítomnosti katalyzátoru stává polylaktidem. Výsledný produkt je tedy biologicky odbouratelný a bezpečný při využití v aplikacích s potravinami, protože jeho odpadní látkou je pro metabolismus neškodná kyselina mléčná. Další výhodou je možnost PLA rozložit kompostováním za poměrně krátkou dobu, recyklace tak není jediný způsob vypořádání se s tímto plastem na konci jeho životnosti. Mechanické a tepelné vlastnosti jsou u tohoto plastu horší než u PETG (druhý typ filamentu, kterým se tato práce zabývá) [18]. Na tzv. bioplast jsou takové mechanické vlastnosti velice dobré a spolu s nízkou cenou a snadným tiskem dělají z PLA nejpoužívanější druh filamentu pro metodu FFF. Kromě 3D tisku se PLA využívá v textilním průmyslu či zdravotnictví [21,22].



Obrázek 25: Potravinové tácy vyrobené z PLA [26].

4.2 Uhlík, uhlíkové částice

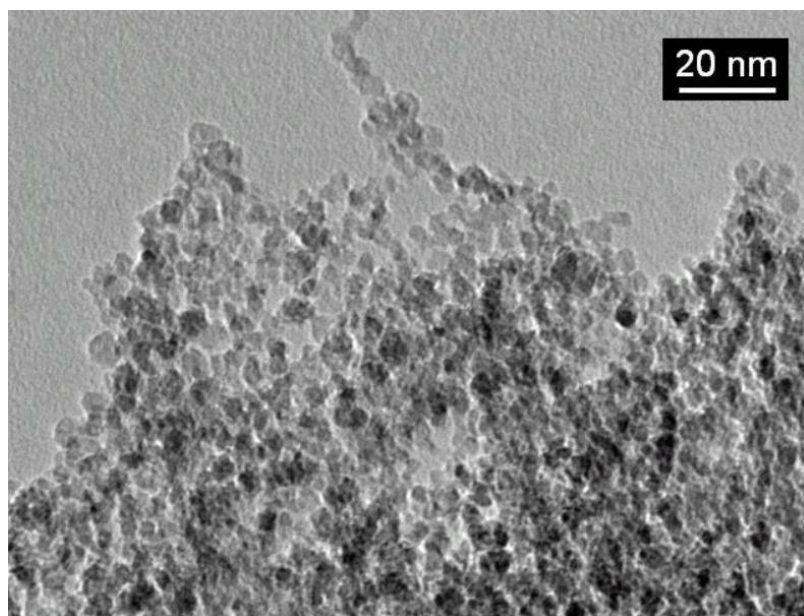
Jeden z materiálů přidaných do kompozitu s PLA je uhlík (lat. Carbonium). Uhlík je velice rozšířený prvek vyskytující se v obrovském množství organických i anorganických látek. V přírodě je možné uhlík spatřit v mnoha podobách, nejznámější jsou měkký grafit a tvrdý diamant. Zajímavé je využití tohoto prvku v mnoha kompozitních materiálech – přidáním uhlíkových vláken do různých polymerů, kovů, skla či keramiky výrazně zvyšuje mechanickou pevnost původního materiálu a zároveň se může dosáhnout i snížení hustoty, a tedy i hmotnosti. Rozšířené jsou polymery s uhlíkovými vlákny, které se často využívají v letectví či sportu. Zlepšování mechanických vlastností ovšem není jediný důvod přidávání uhlíků do plastů. Elektrická vodivost grafitu se pohybuje v řádu 10^4 S/m a dotací dostatečného množství do jinak nevodivé látky se prudce snižuje její odpor. Podíl hmotnosti uhlíku v kompozitním materiálu, kdy se tento materiál stává vodičem se nazývá perkolační práh. V této práci se materiál tiskl z kompozitu o 30 % hmotnosti uhlíku a zbytku PLA, perkolační práh je zde překonán a filament se chová jako vodič. Cílem je zjistit mechanické vlastnosti výrobků vyrobených z tohoto kompozitu [23,24].



Obrázek 26: Krystalická struktura grafitu (vlevo) a diamantu (vpravo) [36].

4.3 Diamant, nanodiamantové částice

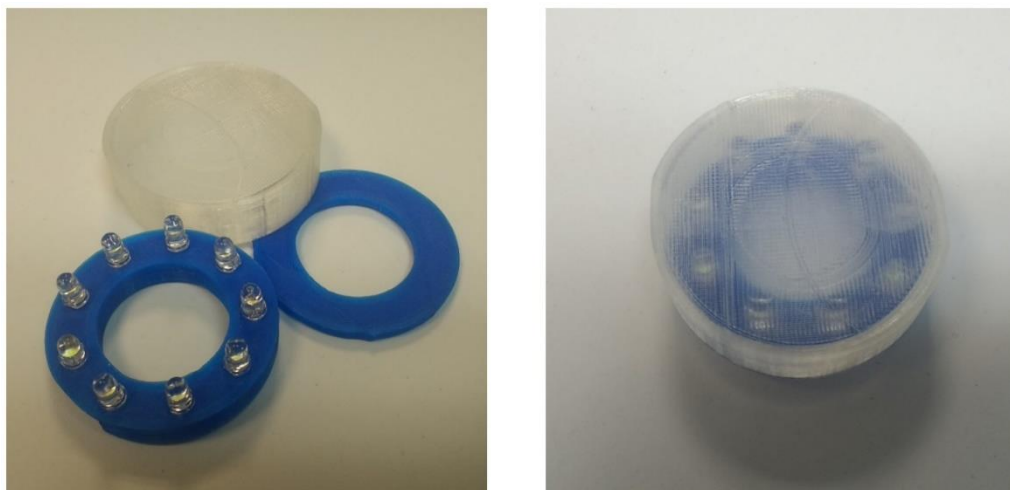
Druhou látkou tvořící kompozit s PLA je diamant, resp. nanodiamantové částice neboli nanodiamanty. Tyto částice, jejichž průměr se pohybuje pod $1 \mu\text{m}$, se nejčastěji vyrábí pomocí tzv. detonační syntézy. Tento proces spočívá v explozi trhavin jako trinitrotoluen (TNT) nebo hexogen v uzavřené komoře, kde přesycené uhlíkové páry díky klesajícímu tlaku a teplotě kondenzují ve formě velice malých diamantových částic. Nanodiamanty se vyznačují velkým množstvím výborných vlastností, díky kterým mají velice široké uplatnění – velice tvrdé a chemicky odolné povlaky plastů nebo kovů, biokompatibilní nádoby pro lékařské potřeby, ingredience do opalovacích krémů s velkým indexem lomu a dobré schopnosti rozptylu nebo jako přísada do maziv. Přidáním diamantových částic do kompozitu s PLA by se měly zlepšit mechanické a tepelné vlastnosti i zvýšit odolnost proti opotřebení [25].



Obrázek 27: Mikroskopický snímek nanodiamantového krystalu [27].

4.4 PETG

Druhý plast, kterým se tato práce zabývá je PETG. PETG je ve svojí podstatě polyethylentereftalát (PET) s přidaným glykolem, který se při výrobě získá z etylenglykolu. Tato příbuznost k PET znamená, že PETG sdílí spoustu vlastností – polymer je velmi lehký a zároveň houževnatý a odolný proti nárazům, pružný, chemicky odolný, recyklovatelný a má nízkou tepelnou roztažnost. Oproti PET je trochu měkčí a lépe se s ním tiskne. Při vystavení vysokým teplotám po dostatečně dlouhou dobu hrozí, že PETG začne hořet a vypouštět do okolí oxidy uhlíku (například oxid uhelnatý). Ve srovnání s PLA je PETG vhodnější pro tisk větších těles, protože se méně zakřivuje vlivem rozdílu teplot, zároveň vydrží větší teploty. Kromě 3D tisku se tento plast používá jako nádoba pro komerční i zdravotnické potřeby (potvrzeno spolkem FDA – Food and Drug Administration, česky Úřad pro kontrolu potravin a léčiv), elektrická izolace nebo pro různá venkovní použití [17,18].



Obrázek 28: Využití PETG jako kryt světla určenému pro dopravní značení [28].

4.5 Rutil

Druhá složka kompozitu je oxid titaničitý, také zvaný rutil. Jako minerál může být žlutý, červený, šedý, hnědý až černý, je dokonale štěpný a na stupnici tvrdosti se nachází ve stupni 6 až 6,5. Hlavním využitím rutilu je získávání titanu, jehož slitiny mají dobrý poměr pevnosti ku hmotnosti a vysokou odolnost vůči korozi. Slitiny jsou i relativně kompatibilní a díky tomu se v medicíně používají jako implantáty většinou tvrdých tkání. V elektrotechnice se rutilová keramika používá jako dielektrikum v kondenzátorech. Souběžně s touto prací se zkoumají elektrické vlastnosti kompozitu PETG + TiO₂, je však potřeba zjistit i mechanické a tepelné, které mohou výrazně ovlivnit celkové možné využití tohoto kompozitu v praxi [19,20].



Obrázek 29: Fotografie rutilu [29].

5 Praktická část

V této kapitole budou u každé části popsány jednotlivě průběhy jednotlivých provedených zkoušek a zároveň i rozebrány vzorky, které se v daném experimentu využily. Zároveň se i budou hodnotit naměřená data a srovnávat materiály čisté a materiály s kompozitem u každé zkoušky zvlášť i obecně.

5.1 Analyzované polymery a kompozity

V následující tabulce je seznam materiálů a přidaných složek, které byly v rámci této práce zkoušeny a některé údaje, které je blíže specifikují a dodávají potřebné informace:

Tabulka 1: Některá data popisující zkoumané materiály a práci s nimi. *: Relativní permitivita při 100 Hz, **: Měřeno souběžně v rámci diplomové práce p. Tomáše Hudce, ***: Měřeno na katedře elektrotechnologie pro Prusa Research.

Polymer	PETG			PLA		
Přílada kompozitu	-	Rutil (10 % hmotnosti)	Rutil (20 % hmotnosti)	-	Uhlíkové částice (30 % hmotnosti)	Diamant. částice (v řádu nm)
Zkrácené označení	PETG	PETG-R10	PETG-R20	PLA	PLA-C	PLA-nD
Výrobce	Prusa Polymers					Carbodeon
Cena za kg [31,32,33]	699 Kč	Není komerčně dostupné		599 Kč	Není komerčně dostupné	1830 Kč
Teplota trysky během tisku	250 °C			215 °C		230 °C
Teplota podložky během tisku	90 °C			60 °C		
Speciální vlastnost	-	$\epsilon_r^* = 2,43$ **	$\epsilon_r^* = 2,81$ **	-	Rezistivita 302 Ωm^{***}	-

Každý zmíněný kompozit má svoje opodstatnění, proč byl vytvořen. Motivace pro přidání rutilu do PETG byla vytvořit filament, ze kterého se vytiskne materiál s dobrými dielektrickými vlastnostmi. Z experimentů kolegy Hudce vzešlo, že relativní permitivita PETG-R10 a PETG-R20 se pohybuje okolo 2,43 a 2,81 – tyto hodnoty jsou srovnatelné například s polystyrenem [37]. PLA-C se pro změnu vyrobilo za účelem vytvoření filamentu pro tisk vodivých materiálů (překonání tzv. perkolačního prahu, viz 4.2). Z tabulky je možno získat elektrickou vodivost, která se nachází v řádu 10⁻³ S/m a je srovnatelná s některými kompozity polyanilinu, který se používá jako vodivý polymer [38]. Přidáním nanodiamantových částic do PLA výrobce slibuje zlepšení mechanických a tepelných vlastností oproti výrobkům z čistého filamentu [33].



Obrázek 30: Srovnání vzorků vytisknutých z materiálů s PETG. Shora dolu – PETG, PETG-R10, PETG-R20.



Obrázek 31: Srovnání vzorků vytisknutých z materiálů s PLA. Shora dolu – PLA, PLA-C, PLA-nD

5.2 Zkouška tahem

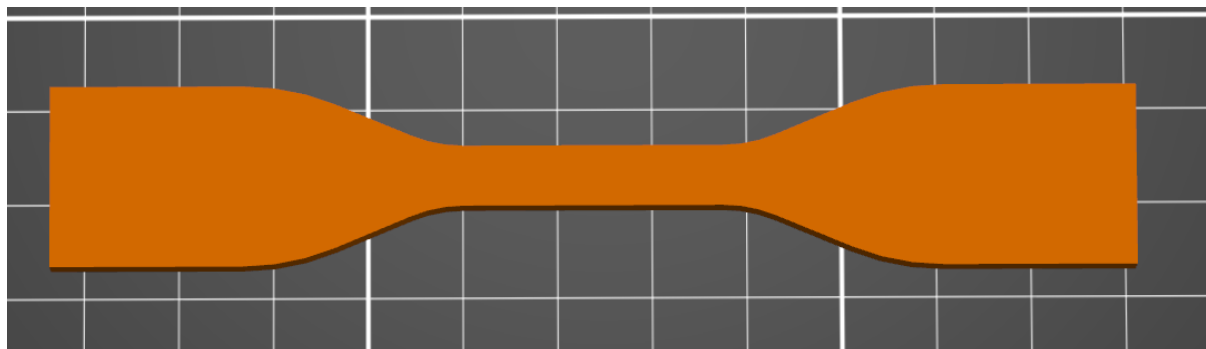
Experiment je detailněji popsán v části „3.1.1 Zkouška tahem“ a zároveň s touto částí v souladu. Proběhl na přístroji X250-3 AT od firmy Testometric. Při zkoušce se horní čelist pohybovala rychlostí 50 mm/min.



Obrázek 32: Fotografie měřícího systému síly těsně po zkoušce s roztrženým vzorkem.

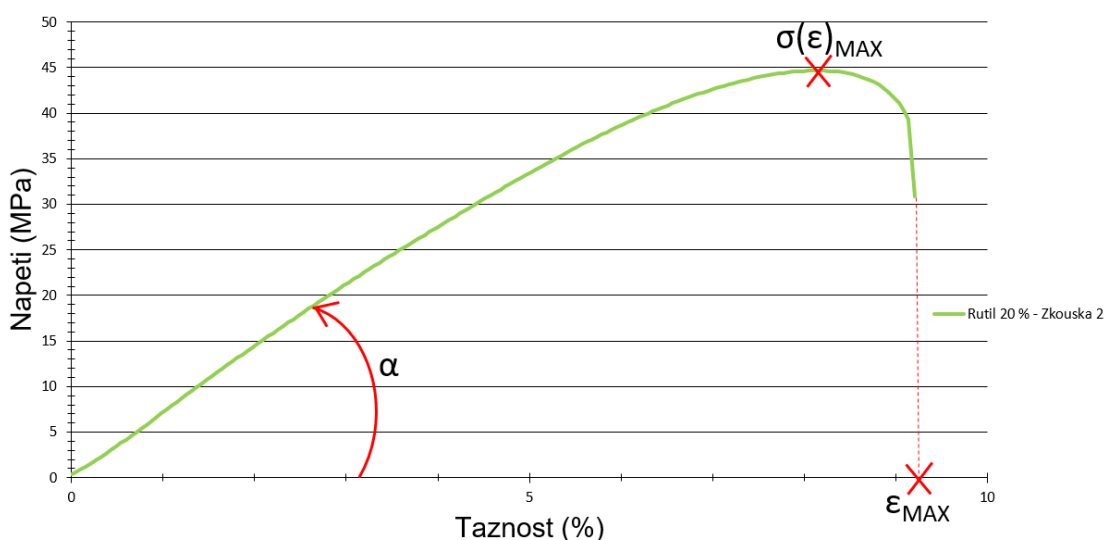
5.2.1 Popis vzorku a měřených veličin

Vzorek (viz obr. 33) byl nejdříve stažen jako 3D model (ze zdroje [16], použita byla varianta IV dle normy ASTM D638) z internetu, který byl připravený na práci ve sliceru. Tvar vzorku je vhodný pro usazení do přístroje pro měření pevnosti v tahu – trhačce, kde se za široké konce upevní a aktivní část je tenký prostředek. Model vzorku je tlustý 4,06 mm a tenká aktivní část je dlouhá 30 mm. Při výrobě se pro efektivitu vždy tiskla 3 nebo 2 taková tělíska najednou.



Obrázek 33: Pohled shora na model vzorku ve sliceru.

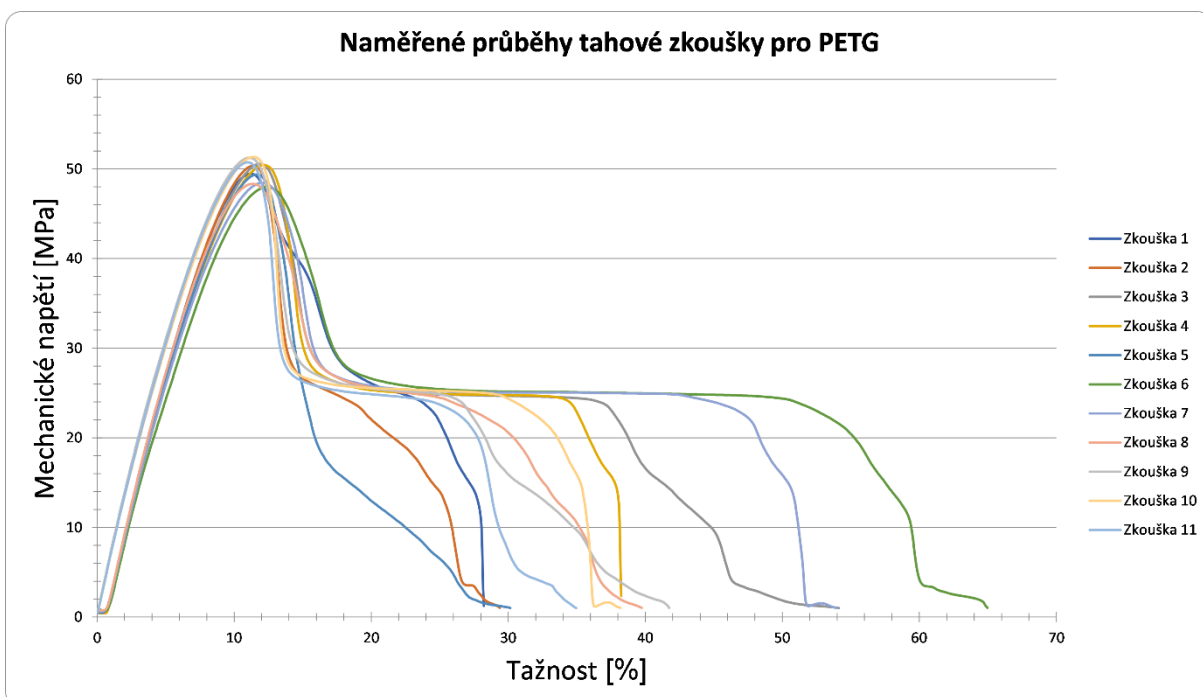
Trhačka, na které experiment probíhá, je schopna vykreslit závislost relativního prodloužení na působícím mechanickém napětí a takto i spočítat mnoho veličin, které mohou být nějak důležité. Veličiny důležité pro nás jsou: Youngův modul E (zde $tg \alpha$, tedy směrnice lineární části deformační křivky), mechanická pevnost v tahu $\sigma(\epsilon)_{MAX}$ a tažnost při přetrhu ϵ_{MAX} . Všechny tyto veličiny jsou názorně ukázané na následujícím obrázku. Obrázek je upravený průběh jednoho výsledku měření pro materiál PETG s příměsí rutilu.



Obrázek 34: Graf zkoušky pevnosti v tahu s vyznačenými body a úhlem od osy x lineární části.

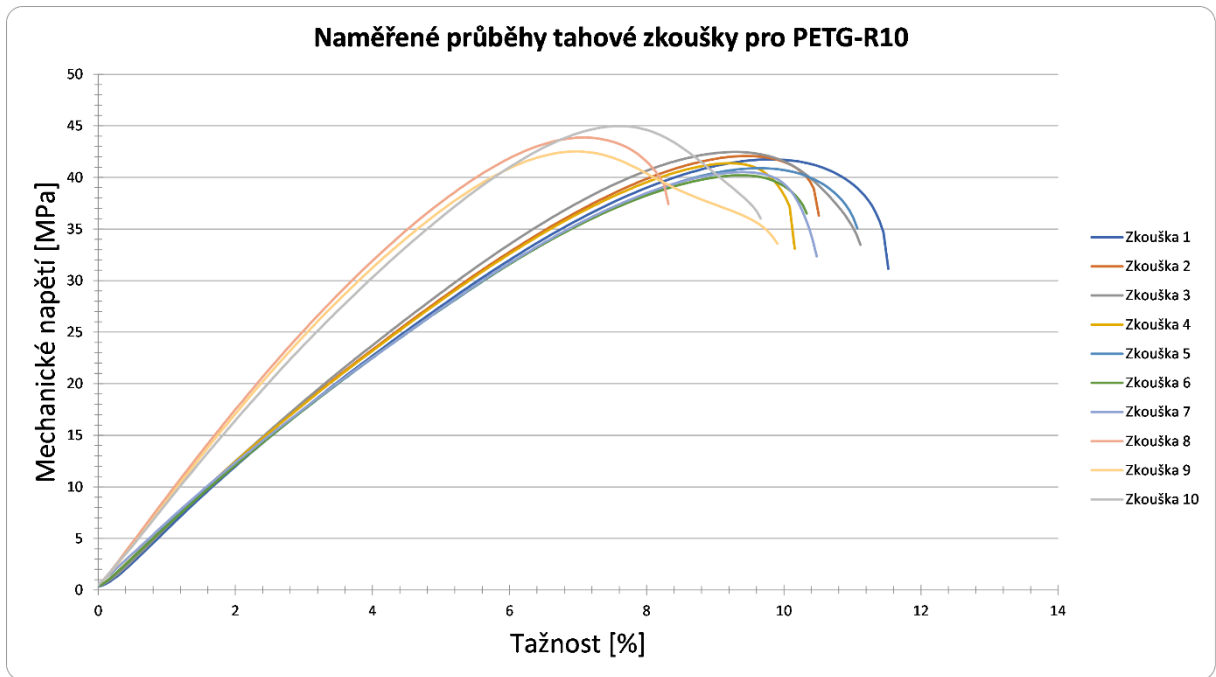
5.2.2 Výsledky zkoušky pro PETG a kompozity PETG

Na obrázku pod tímto odstavcem vidíme 11 různých měření. Všechny tyto průběhy se od sebe poměrně dost liší i přesto, že vzorky byly vyrobené ze stejného materiálu a na té samé tiskárně. Tyto rozdíly jsou způsobeny samotnými vlastnostmi PETG, které je relativně houževnaté a pružné. Dalším faktorem je vlastnost tisku – 3D tisk má oproti ostatním druhům výroby špatnou opakovatelnost, ve vzorcích jsou tedy miniaturní rozdíly ve struktuře. Nutno však podotknout, že fluktuace vlastností nastává až po překročení meze pružnosti, tedy až po pracovní oblasti. Z toho vyplývá, že se při normálním použití tento kolísavý charakter tolik neprojeví. Obtížné je také správně určit moment přetržení, protože se PETG v průběhu zkoušky před úplným oddělením na dvě části velice zužovalo a tvořily se švy, jak je vidět v posledních částech průběhů, které jsou kolísavé.

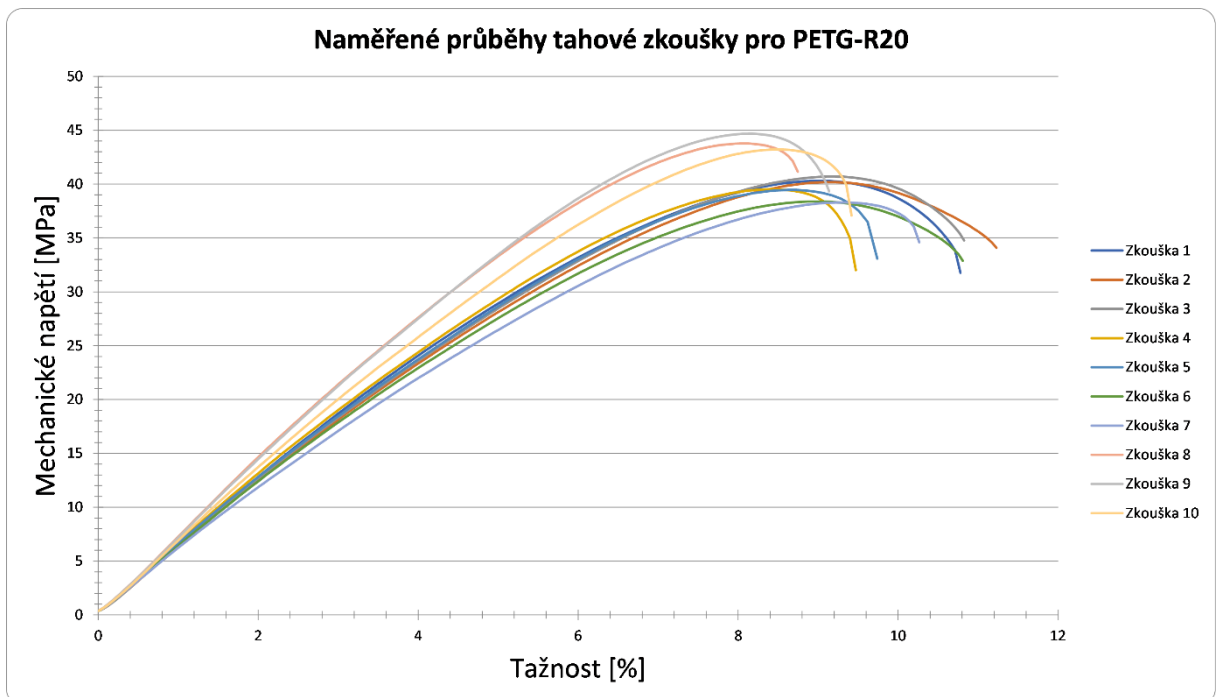


Obrázek 35: Graf závislosti napětí na relativním prodloužení u tahové zkoušky pro vzorky z PETG.

Měření pokračovalo pro vzorky vyrobené z PETG-R10 a PETG-R10. U těchto grafů je patrné, že výsledky posledních třech vzorků označené Zkouška 7 až Zkouška 10 se od zbytku poměrně liší. Kromě průběhů jsou jiné i důležité měřené veličiny, proto se tyto vzorky vyřazují pro další práci s naměřenými daty, kde mohou způsobit výrazné nepřesnosti. Tyto změny byly pravděpodobně způsobeny nějakou změnou v tisku vzorků.

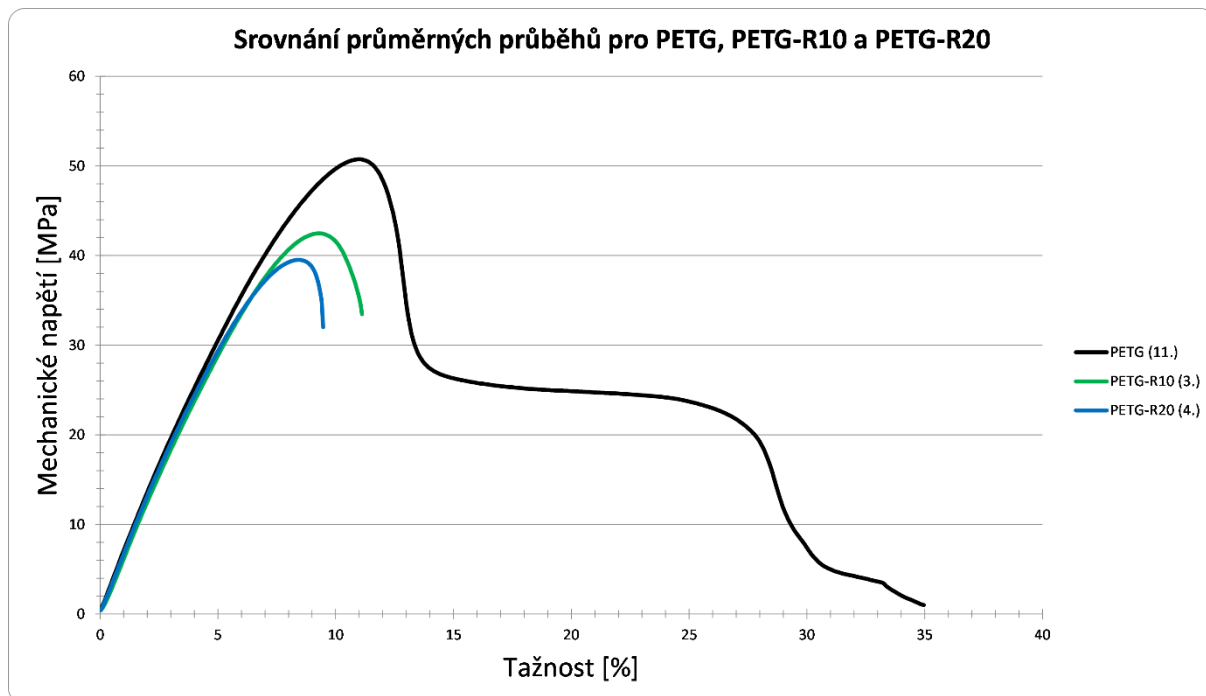


Obrázek 36: Graf závislosti napětí na relativním prodloužení u tahové zkoušky pro vzorky z PETG-R10.



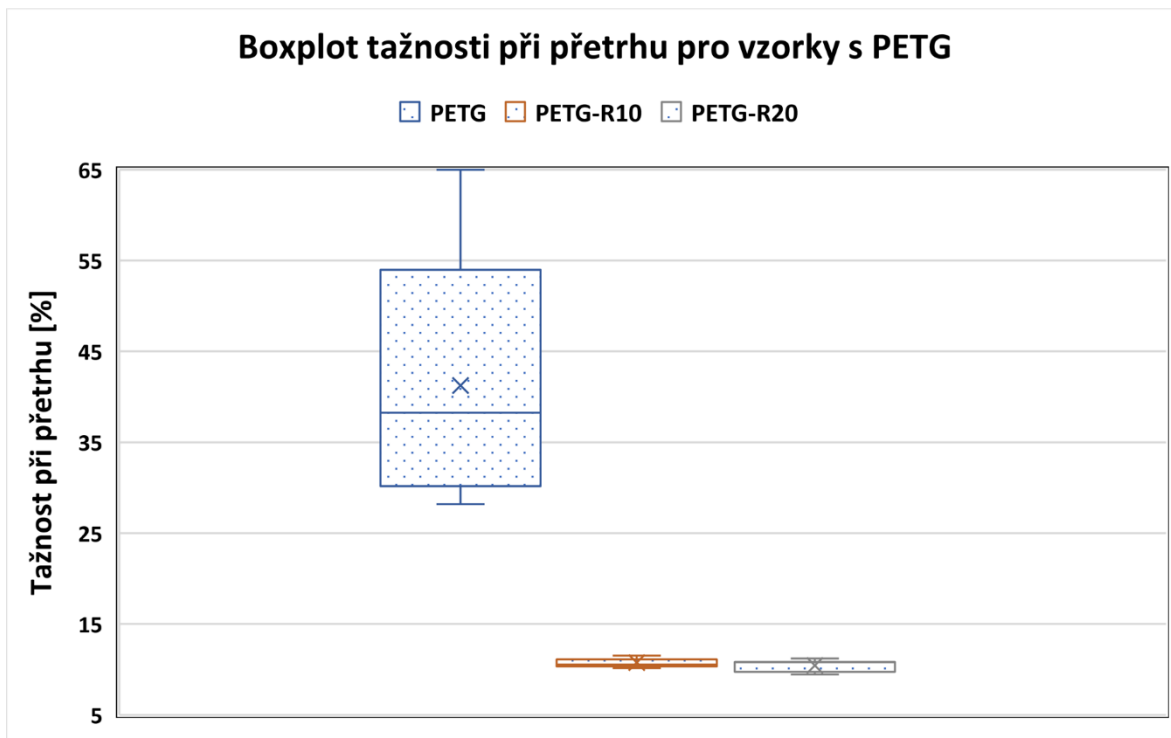
Obrázek 37: Graf závislosti napětí na relativním prodloužení u tahové zkoušky pro vzorky z PETG-R20.

Z těchto grafů je možné vybrat průměrné průběhy pro všechny materiály a ty posadit do společného grafu:

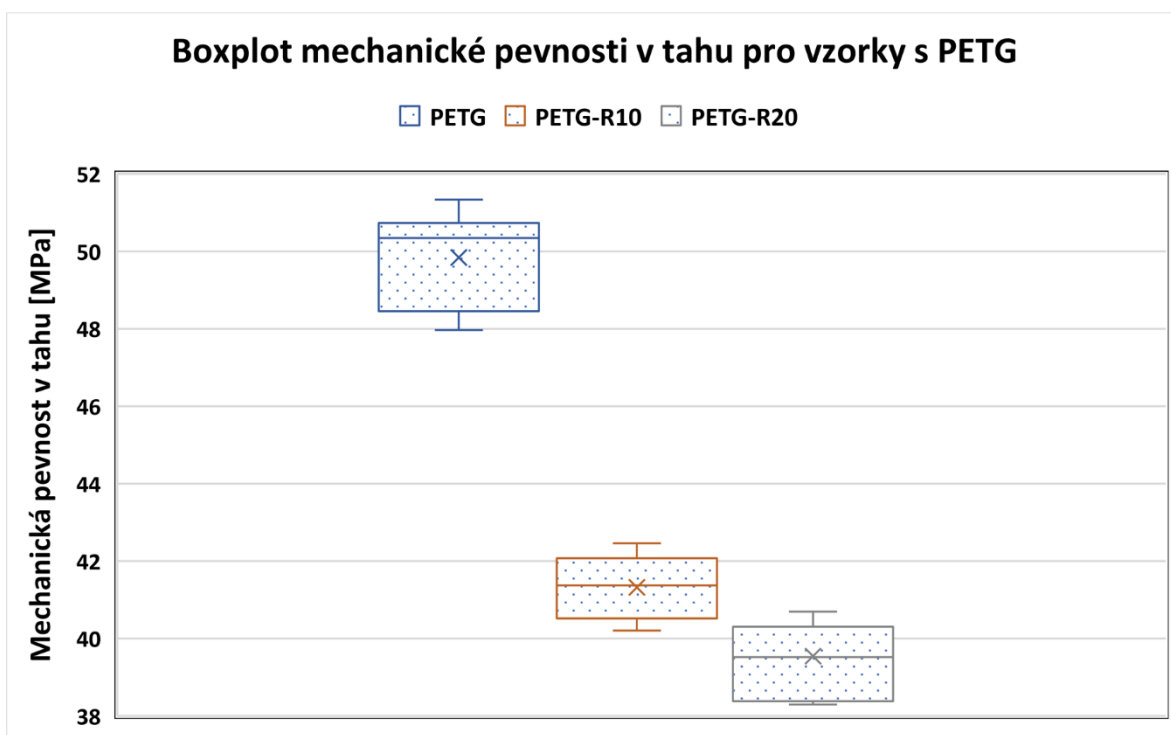


Obrázek 38: Graf závislosti napětí na relativním prodloužení u tahové zkoušky pro průměrné průběhy pro materiály PETG, PETG-R10 a PETG-R20.

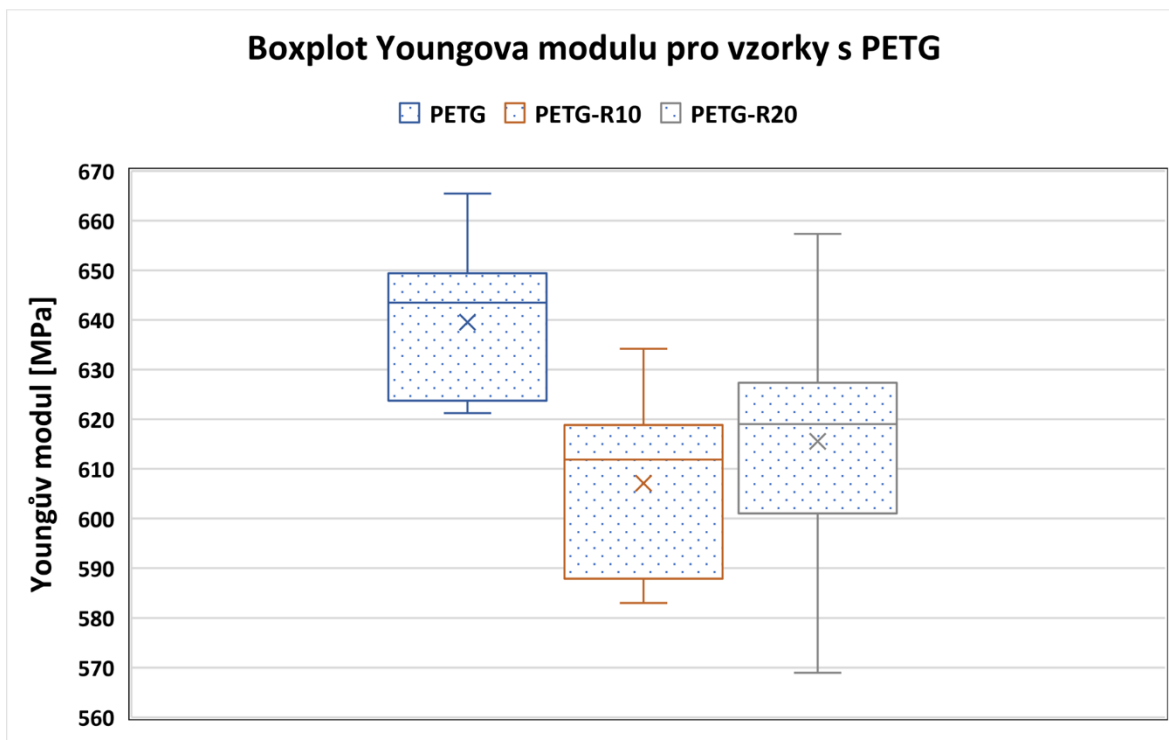
Pro vybrané veličiny (tažnost při přetrhu, napětí při nejvyšší síle a Youngův modul) je možno vyrobit krabicové grafy, které poskytnou jiný úhel pohledu při vyhodnocení naměřených údajů. Grafem je obdélník, ze kterého vycházejí dvě přímky rovnoběžně s osou y na obě strany. Na koncích těchto přímek jsou kolmice vyjadřující hodnotu maxima a minima daného souboru dat. I rozměry obdélníku jsou dány tímto souborem – dolní strana vyjadřuje první kvartil a horní je třetí kvartil, tedy obdélník v sobě obsahuje data v rozsahu 25 % až 75 % souboru seřazeného podle velikosti. Uprostřed obdélníku je přímkou vyznačený medián (druhý kvartil) a křížkem se označuje průměr hodnot. Pro materiály s PETG tyto grafy následují na další straně (bez započítání již vyřazených vzorků):



Obrázek 39: Graf udávající statistické rozložení tažnosti při přetrhu pro čisté PETG a jeho kompozity.



Obrázek 40: Graf udávající statistické rozložení mechanické pevnosti v tahu pro čisté PETG a jeho kompozity.



Obrázek 41: Graf udávající statistické rozložení Youngova modulu pro čisté PETG a jeho kompozity.

V rámci měření přístroj také vypočítal některé veličiny, které charakterizují chování daného materiálu. V tabulce jsou uvedeny průměrné hodnoty všech zkoušek pro různé typy materiálu:

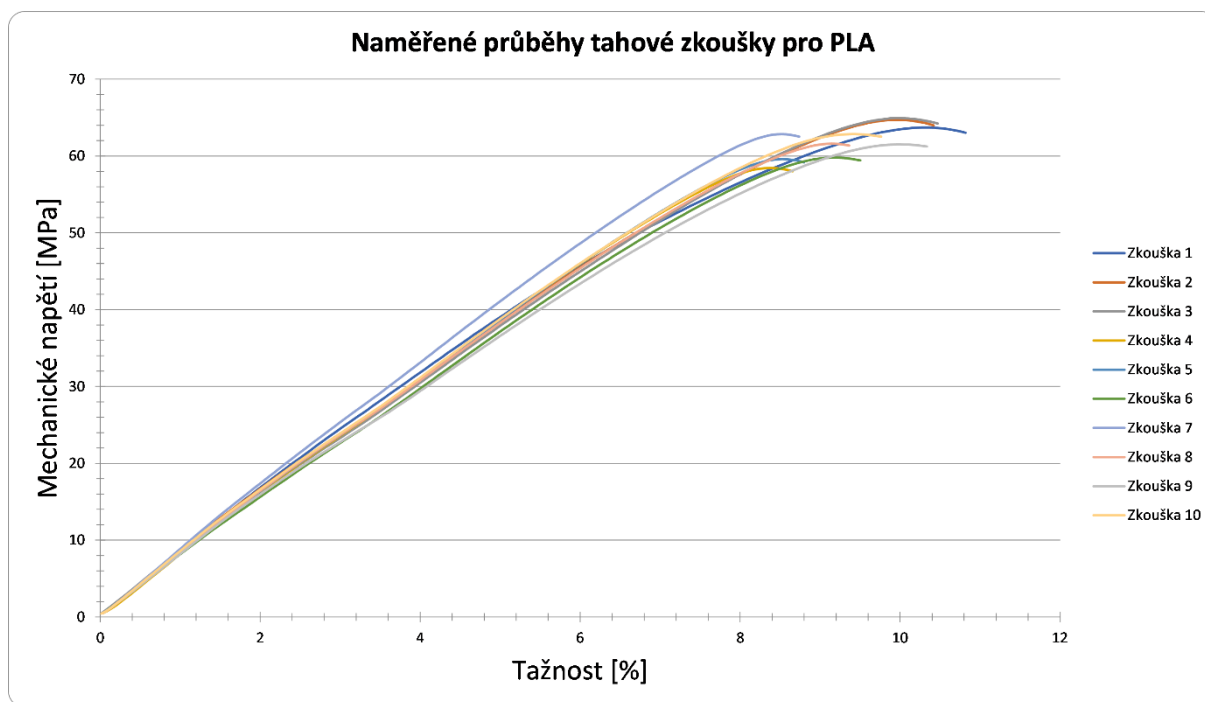
Tabulka 2: Průměrné hodnoty získané ze souboru hodnot naměřených pro dané materiály.

Materiál	PETG	PETG-R10	PETG-R20
Tažnost při přetrhu [%]	41,24	10,75	10,04
Mechanická pevnost v tahu [MPa]	49,84	41,32	39,55
Youngův modul [MPa]	639,52	607,12	615,57

Na základě grafu s průměrnými hodnotami a tabulky lze usoudit, že charakteristická tažnost PETG se s přidáním rutilu téměř kompletně eliminuje – materiál s příměsí se zlomí při čtyřikrát menším prodloužení a není ani možnost, že by nastal rozptyl hodnot jako u čistého PETG. Další změna nastala v poloze maxima křivky. S vyšším podílem rutilu v kompozitu se snižuje limit mechanického zatížení, kterým můžeme vzorek zatížit – vrcholy u čistého filamentu se nachází až v při tažnostech, kterých není možné u kompozitních vzorků dosáhnout, kompozity jsou méně pevné. Youngův modul pružnosti v tahu je u obou kompozitů mírně menší oproti PETG, tedy PETG-R10 a PETG-R20 jsou v pracovní oblasti pružnější než původní materiál.

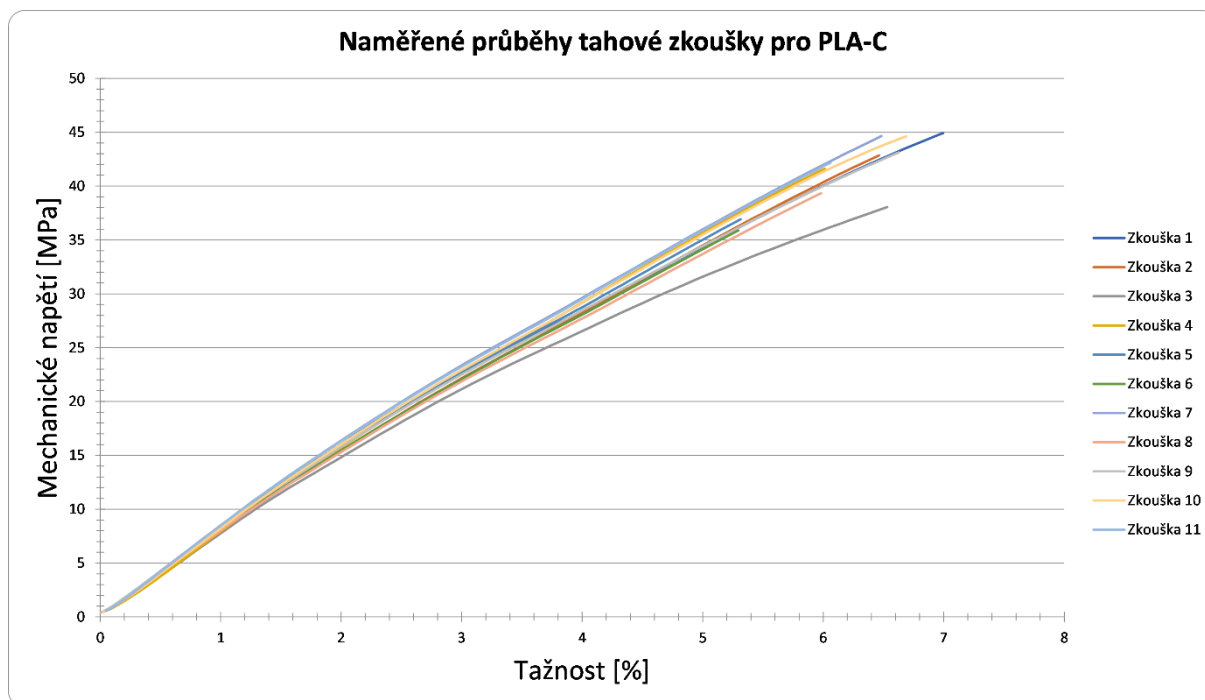
5.2.3 Výsledky zkoušky pro PLA a kompozity PLA

Na grafu pod odstavcem je nakresleno 10 různých průběhů tahových zkoušek pro PLA. Na první pohled je vidět, že oproti PETG tento polymer vydrží větší zátěž, ale má tendenci rychleji prasknout bez výrazného natahování a díky tomu je mnohem jednodušší určit moment přelomení.



Obrázek 42: Graf závislosti napětí na relativním prodloužení u tahové zkoušky pro vzorky z PLA.

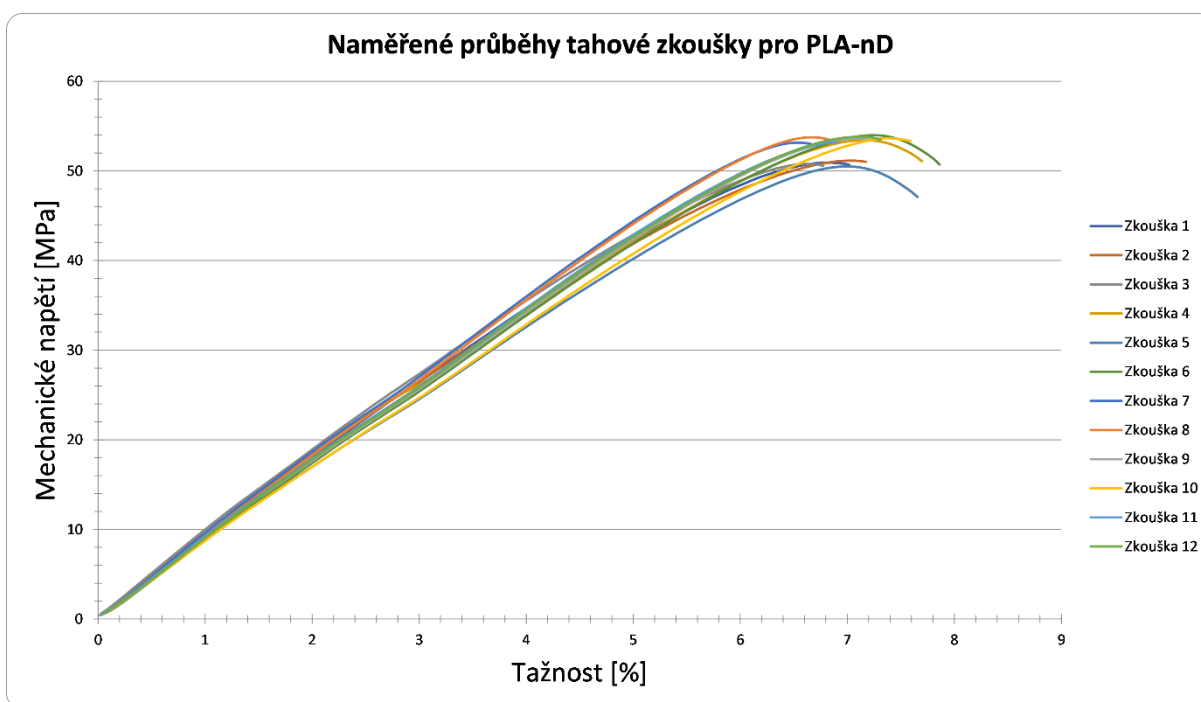
Prvním kompozitem je PLA-C:



Obrázek 43: Graf závislosti napětí na relativním prodloužení u tahové zkoušky pro vzorky z PLA-C.

Kompozitní materiál PLA-C se ukázal jako velice nevhodný pro tahovou zkoušku, protože byl až příliš křehký – z celkových zhruba patnácti zkoušek se podařilo vzorek zlomit v aktivní části pouze dvakrát (nepomohly ani čelisti s gumovou vložkou). Pro zkoumání mechanických vlastností by velice pravděpodobně bylo lepší Charpyho kladivo. I jako filament bylo možno kompozit zlomit působením relativně malé síly, jednou byl dokonce zlomen během tisku pohybem extruderu a tím se přerušil přívod materiálu do trysky. Už pouze ze zkušeností z manipulace s tímto materiálem lze soudit, že nebude vhodný pro aplikace s vyšší mechanickou zátěží.

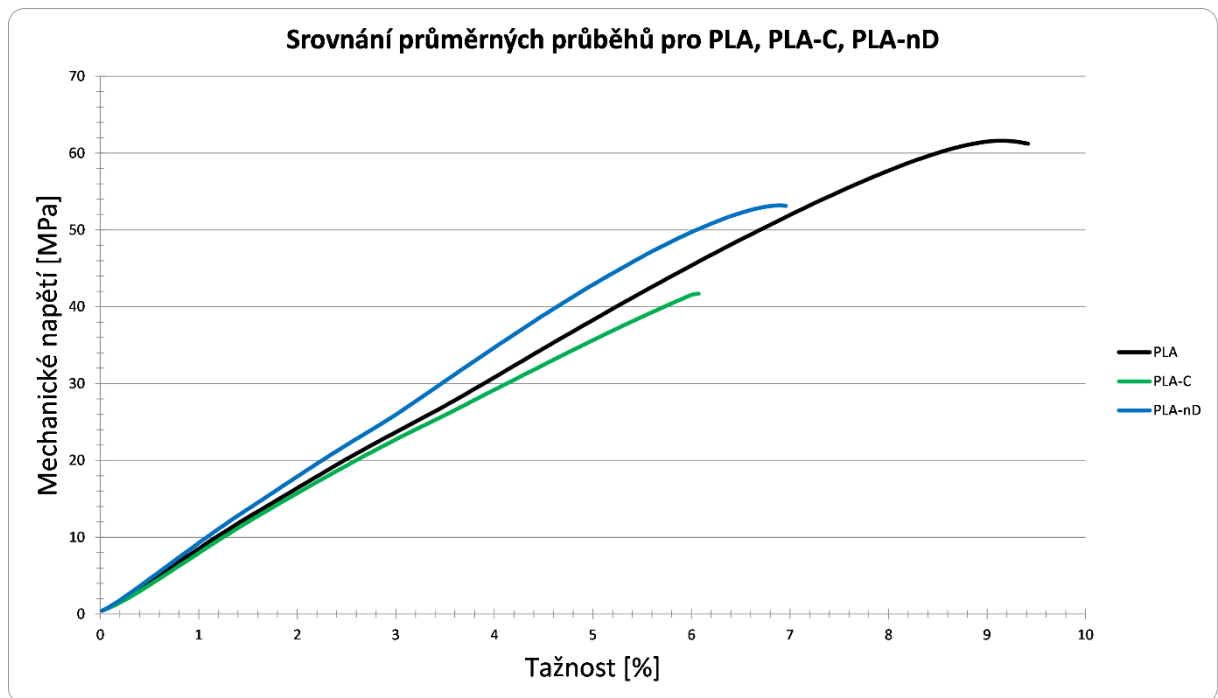
Posledním materiálem je kompozit PLA-nD:



Obrázek 44: Graf závislosti napětí na relativním prodloužení u tahové zkoušky pro vzorky z PLA-nD.

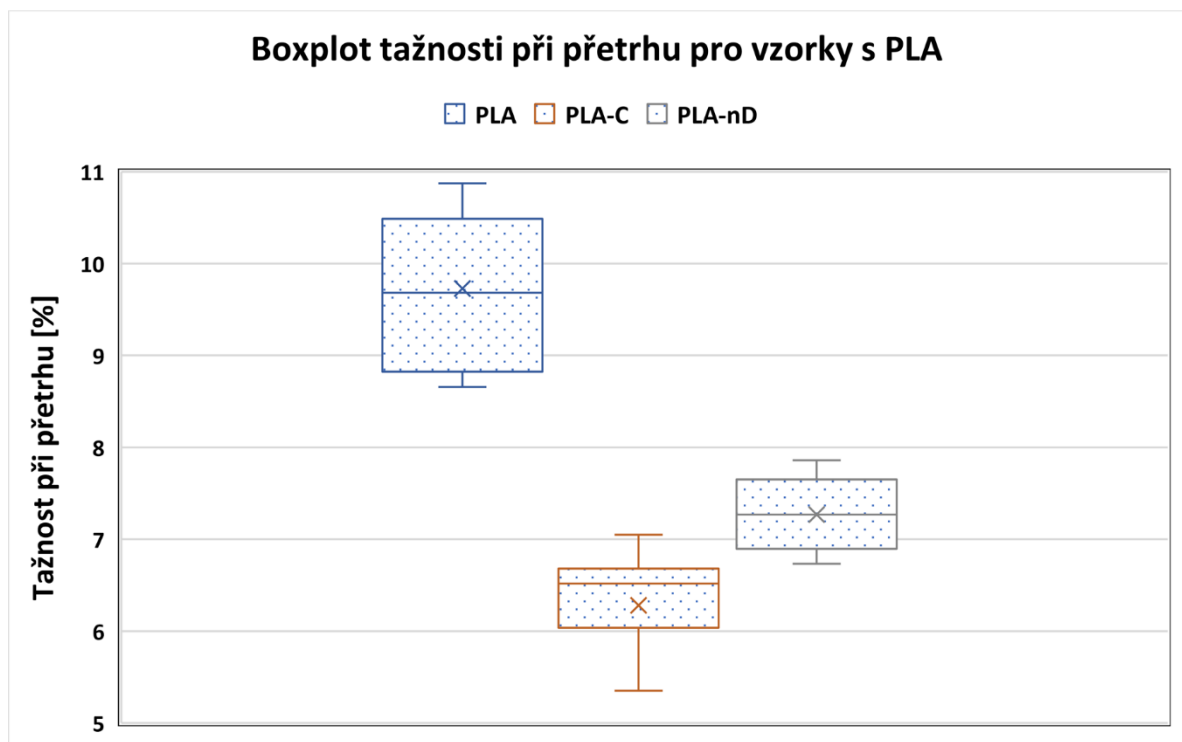
Poslední graf ukazuje dvanáct průběhů pro PLA-nD, které tvarem připomínají zkoušky čistého PLA. Rozdíl je vidět na obou osách – kompozit se zlomil za použití menší síly, zároveň se také méně prodloužil, tedy Youngův modul pružnosti v tahu bude větší pro tento materiál oproti čistému PLA. Oproti předešlému kompozitu je tento výrazně houževnatější a práce při tahové zkoušce probíhala bez potíží.

Ze všech měření je možno vybrat průměrné průběhy do jednoho grafu a poměřit je:

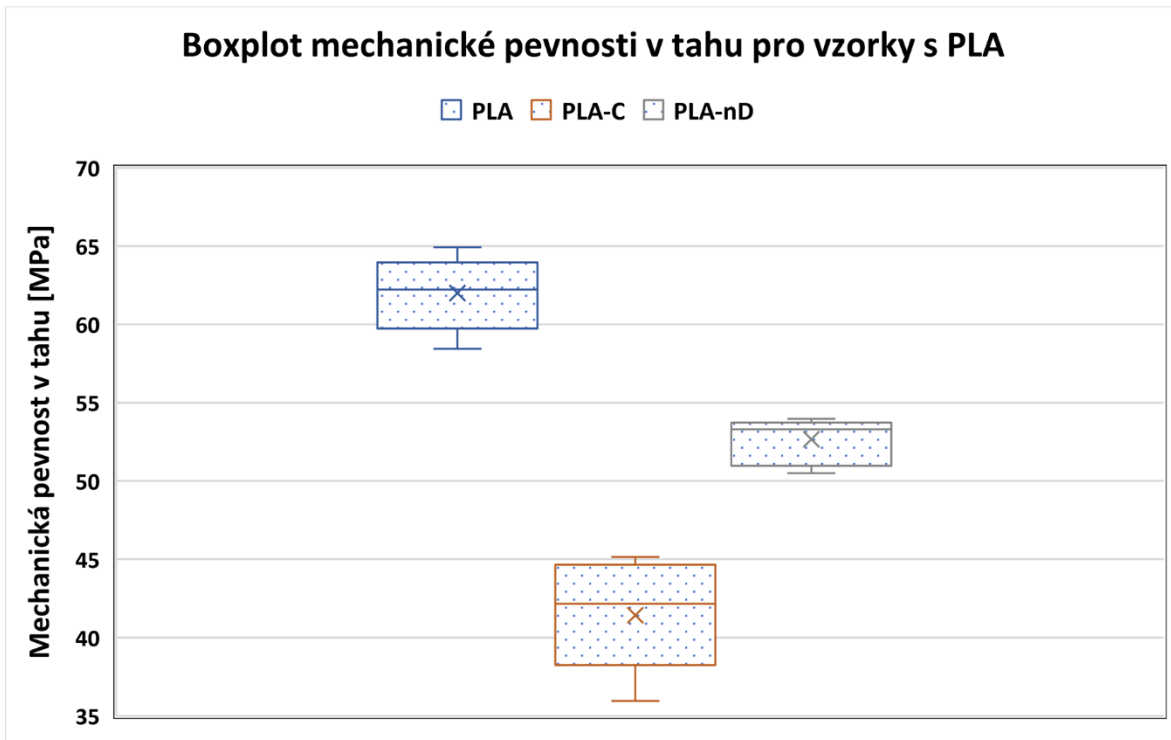


Obrázek 45: Graf závislosti napětí na relativním prodloužení u tahové zkoušky pro průměrné průběhy pro materiály PLA, PLA-C a PLA-nD.

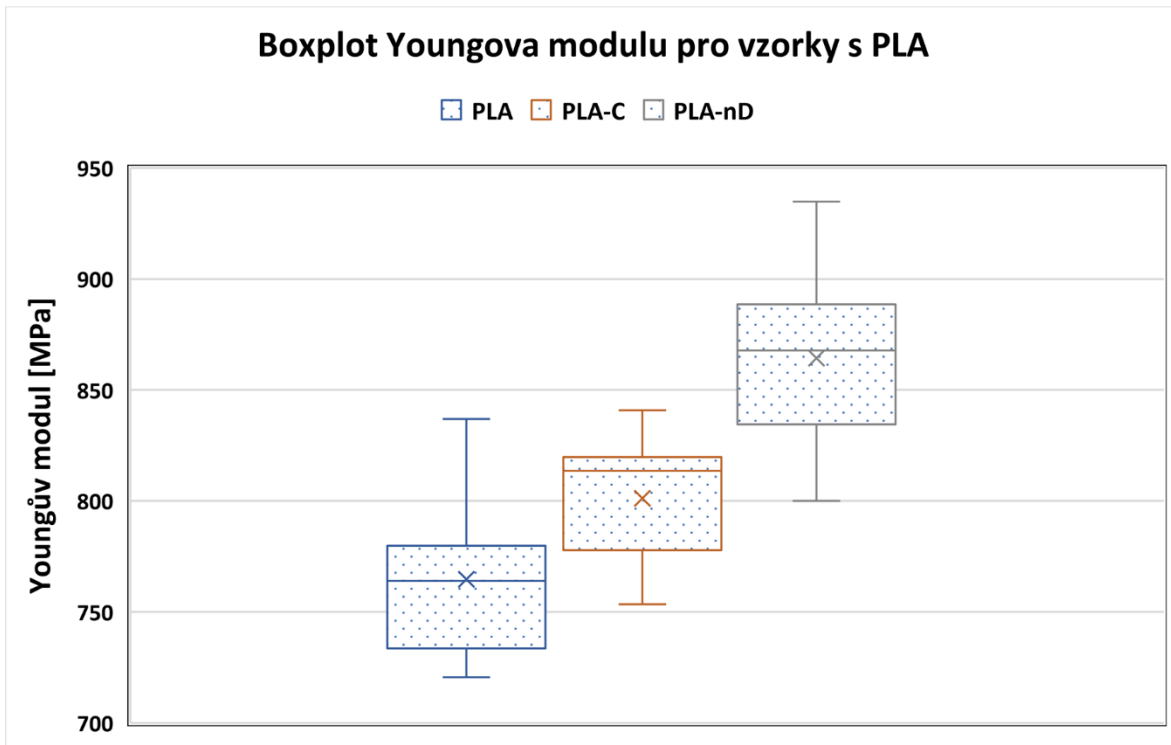
Zároveň se udělají krabicové grafy pro větší přehled o těchto materiálech:



Obrázek 46: Graf udávající statistické rozložení tažnosti při přetrhu pro čisté PLA a jeho kompozity.



Obrázek 47: Graf udávající statistické rozložení mechanické pevnosti v tahu pro čisté PLA a jeho kompozity.



Obrázek 48: Graf udávající statistické rozložení Youngova modulu pro čisté PLA a jeho kompozity.

V rámci měření přístroj také vypočítal některé veličiny, které charakterizují chování daného materiálu. V tabulce jsou uvedeny průměrné hodnoty všech zkoušek pro různé typy materiálu:

Tabulka 3: Průměrné hodnoty získané ze souboru hodnot naměřených pro dané materiály.

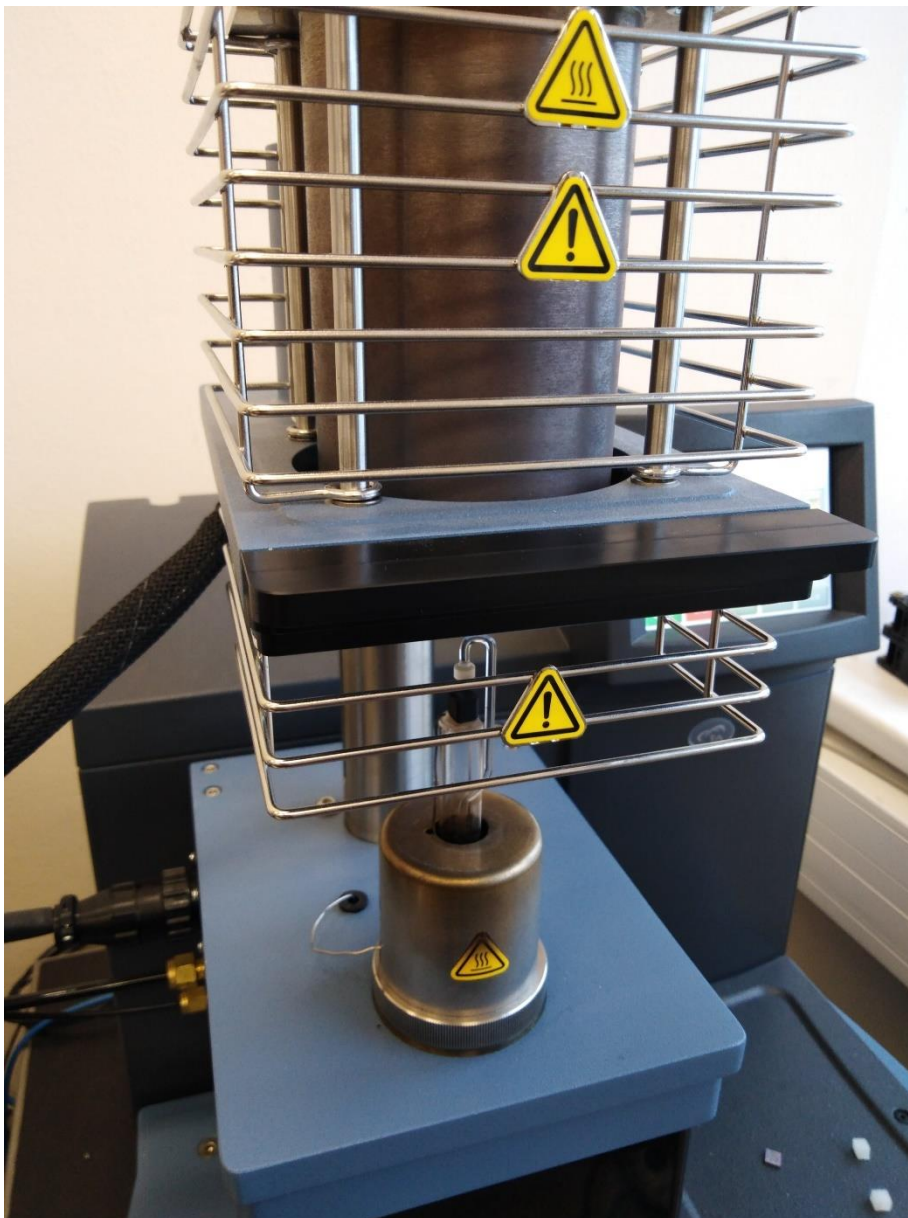
Materiál	PLA	PLA-C	PLA-nD
Tažnost při přetrhu [%]	9,73	6,28	7,27
Mechanická pevnost v tahu [MPa]	61,99	41,43	52,65
Youngův modul [MPa]	764,79	801,18	864,34

Přidáním nanodiamantových částic do PLA by měl vzniknout silnější a pevnější materiál oproti PLA (viz [33]), výrobce konkrétně uvádí hodnoty 45 MPa pro mechanickou pevnost v tahu a 6500 MPa pro Youngův modul. Modul pružnosti v tahu se zvýšil o 100 MPa (zhruba osmina) při snížení prodloužení v momentu přetrhnutí o čtvrtinu, PLA-nD je tedy skutečně tužší, ovšem naměřené hodnoty Youngova modulu se pohybují v průměru pouze na 13 % hodnoty dané výrobcem. Co se maximálního možného napětí, které můžeme na materiál vyvinout, týče, tak průměrné naměřené hodnoty přesahovaly 45 MPa o šestinu, oproti tomu PLA od firmy Prusa Polymers dosáhlo až 62 MPa.

Údaje popisující kompozit PLA-C je potřeba brát s vysokou rezervou, protože se pouze dva vzorky přetrhly v aktivní oblasti, zbytek podlehl křehkosti a vlivem tlaku pocházejícího z pouhého utažení v čelistech se přelomily mimo nejužší část, a to dokonce ve dvou třetinách zátěže, kterou vydržel PLA. Toto nebylo vyřešeno ani použitím ochranných vložek, kdy vzorky z tohoto materiálu pro změnu vyklouzávaly ven z čelistí. Obdobně jako u mechanické pevnosti, tak i přetržení nastávalo zhruba ve dvou třetinách tažnosti oproti PLA. Kompozit je dle údajů tužší než původní materiál, i když je velice křehký. Zde je možno si všimnout konfliktu mezi tabulkou s průměrnými údaji a grafem s průměrnými průběhy – v tabulce je jasně větší Youngův modul pro PLA-C o necelých 40 MPa, na grafu je ovšem zelený průběh (pro PLA-C) s menší směrnicí. Toto je způsobeno povahou výpočtu modulu, jež určuje hodnotu z prvních 0,25 % celkové tažnosti [34], i když by teoreticky měla být tato křivka lineární až do místa těsně před mezí pružnosti. Zde by se dalo spekulovat, zda by nebylo lepší změnit metodu výpočtu anebo je to vina materiálu, který se na tahovou zkoušku prováděnou v této práci nehodí.

5.3 Termomechanická analýza

Experiment je detailněji popsán v části „3.2.1 Termomechanická analýza“ a zároveň je s touto částí v souladu. Proběhl na přístroji Q400 TMA od firmy TA Instruments.

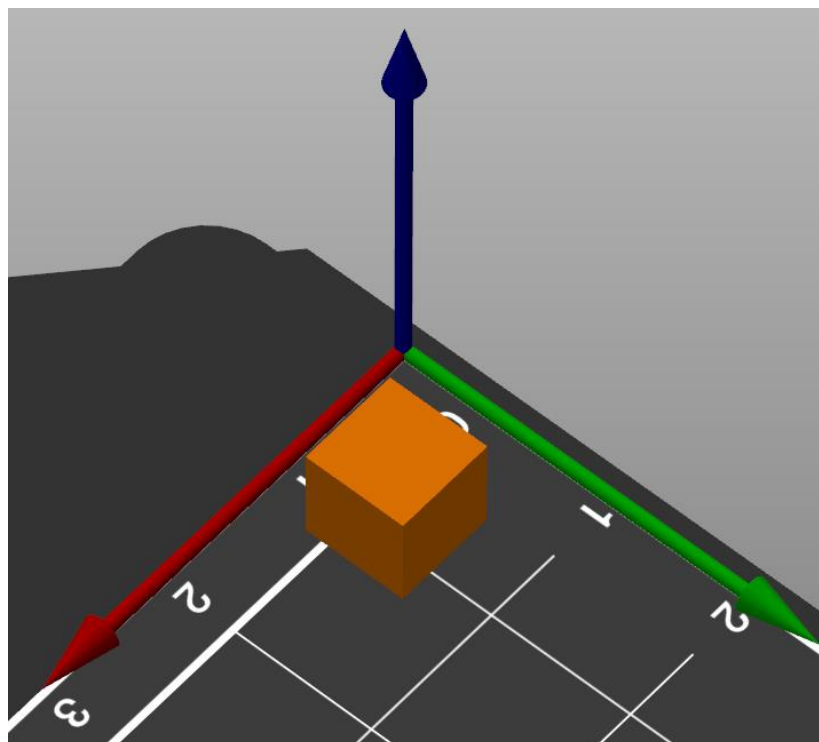


Obrázek 49: Fotografie přístroje Q400.

Obrázek 49 je fotografie přístroje používaného pro TMA. Na horní části je pec označená výstražnými trojúhelníky signalizující vysoké teploty. Pod pecí se nachází stage, na které je umístěn vzorek (PLA-C). Nad vzorkem je skleněná sonda, v tomto případě makroexpanzní – přístroj bude konat nebo konal termomechanickou analýzu. Za pecí je vidět část kontrolního displeje, kterým se přístroj (kromě počítače) řídí.

5.3.1 Popis vzorku a měřených veličin

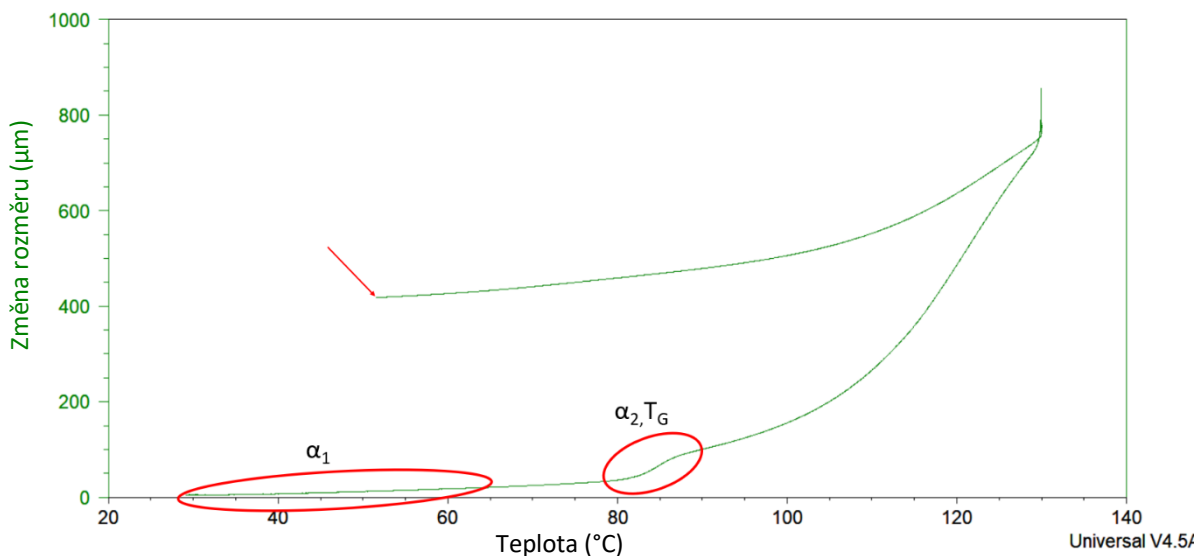
3D model vzorku byl tentokrát vyroben skrze online dostupný software Autodesk Tinkercad (tinkercad.com). Tělesem pro zkoušku TMA je krychle o délce hrany 7 mm.



Obrázek 50: Model krychle ve sliceru. Modrým směrem je naznačen směr růstu vrstev.

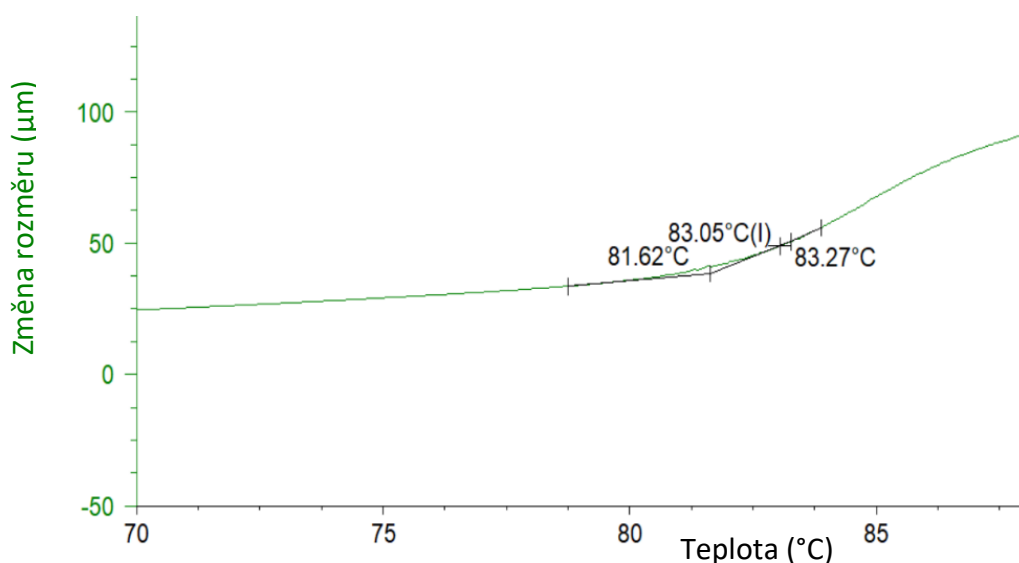
Na obrázku je důležitá modře vyznačená osa z. Právě v tomto směru se od podložky budou vytvářet vrstvy a změny v této ose budou sledovány.

Přístroj na TMA, který se v rámci práce používá, pouze zaznamenává změny rozměru a zakresluje je do grafu v závislosti na teplotě. S těmito daty ovšem dokáže pracovat software TA Universal Analysis od firmy TA Instruments, ve kterém se budou zjišťovat tyto údaje: teplota skelného přechodu T_g (v polymeru se po dosažení této teploty mění krystalická struktura – z tzv. skelného stavu na tzv. stav kaučukovitý), součinitel teplotní roztažnosti α_1 na začátku experimentu (před skelným přechodem) a α_2 těsně po skelném přechodu a poslední bod grafu neboli konečný rozměr změny v ose z tepelně deformované krychle.



Obrázek 51: Graf měření TMA s vyznačenými oblastmi, které figurují ve zjišťování veličin dříve popsaných.

Na obrázku nad tímto textem vidíme graf vypracovaný při měření TMA s dvěma červenými elipsami a červenou šipkou. Červená šipka ukazuje na poslední bod grafu, který je možno pomocí software získat číselně. Červená elipsa označená α_1 ukazuje na oblast lineárního růstu rozměru v závislosti na teplotě – právě v této části se měří součinitel teplotní roztažnosti α_1 pro původní materiál před změnou struktury vlivem skelného přechodu. Měření roztažností obstarává software TA Universal Analysis, konkrétně v tomto případě pomocí dvou bodů a aproximací přímky lineární regrese. Červená šipka ukazuje na konečný bod měření. Druhá červená elipsa značí oblast skelného přechodu. Po skelném přechodu se viditelně změní směrnice další části křivky, bod skelného přechodu se tedy měří jako průsečík tečny průběhu těsně před změnou a tečny průběhu těsně po změně – názorně ukázáno na obrázku. Ze stejného lineárního úseku těsně po skelném přechodu, tedy na začátku měření materiálu v kaučukovitém stavu se zjišťuje součinitel α_2 .

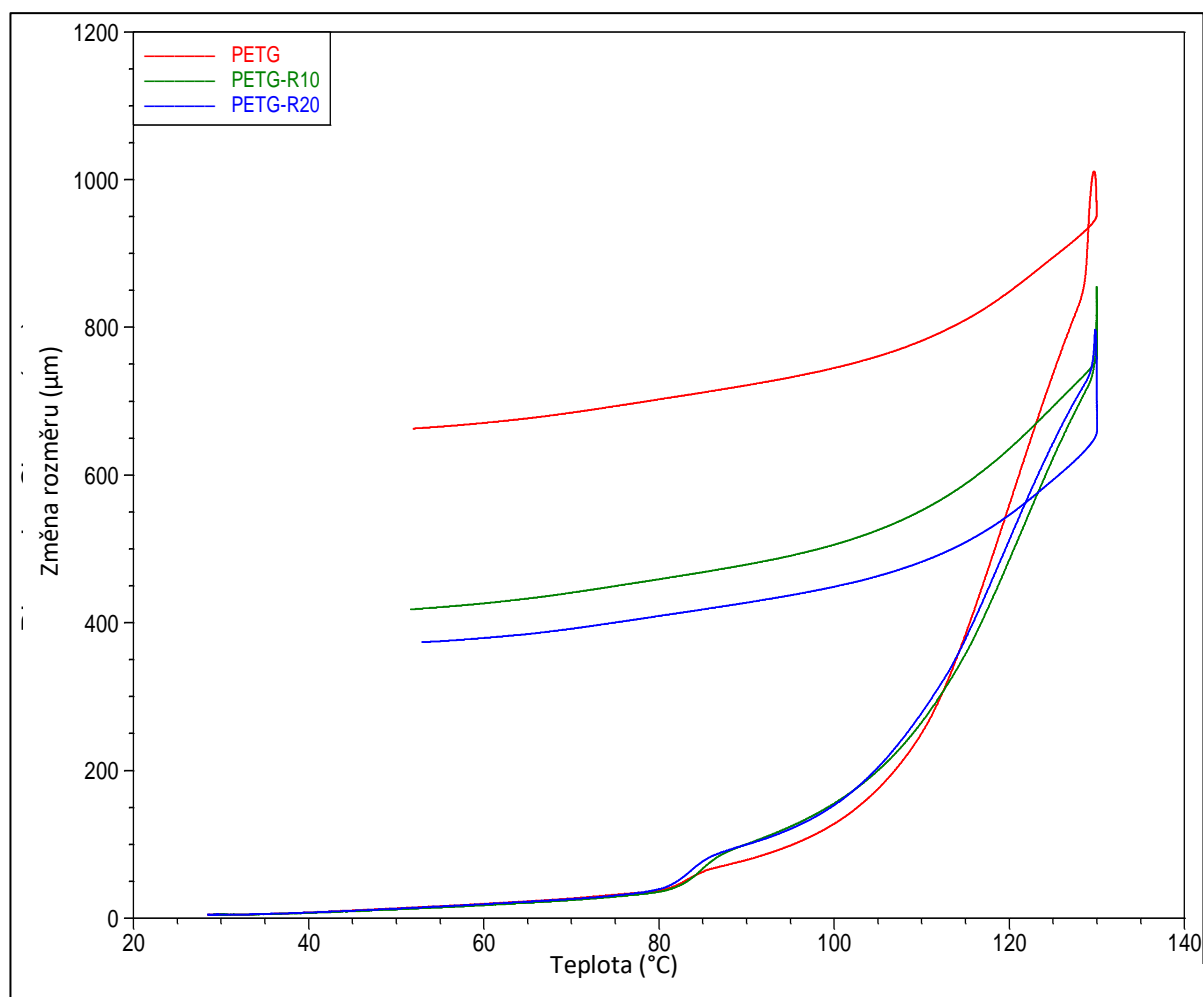


Obrázek 52: Přiblížení na oblast skelného přechodu.

TMA u vzorků čistého PETG a kompozity s 10 % a 20 % hmotnosti rutilu měla jednotný průběh. Vzorek se nejdříve přivedl na teplotu 30 °C, kde setrval po dobu pěti minut. Po těchto pěti minutách začal ohřev rychlostí 5 °C/min až do konečného bodu 130 °C, který se taktéž udržoval po dobu pěti minut. Po těchto pěti minutách došlo k chladnutí rychlostí 5 °C/min. Celou dobu měření je vzorek v dusíkovém prostředí a stlačen silou 0,005 N pomocí sondy. Pro každý materiál byly provedeny 3 zkoušky, ze kterých se vybral vždy jeden průměrný průběh. Průběh termomechanické analýzy pro vzorky s PLA byl nastaven stejně, pouze konečná teplota byla zmenšena na 120 °C.

5.3.2 Výsledky zkoušky pro PETG a kompozity PETG

Na následujícím obrázku je graf, na kterém je vynesena závislost rozměru osy z na měnící se teplotě pro vzorky s průměrným průběhem z PETG, PETG-R10 a PETG-R20:



Obrázek 53: Průběh TMA pro 3 vzorky v TA Universal Analysis: červeně je PETG, zeleně PETG-R10, modře PETG-R20.

V následující tabulce jsou spočítané nebo naměřené průměrné hodnoty některých veličin pro PETG a jeho kompozity:

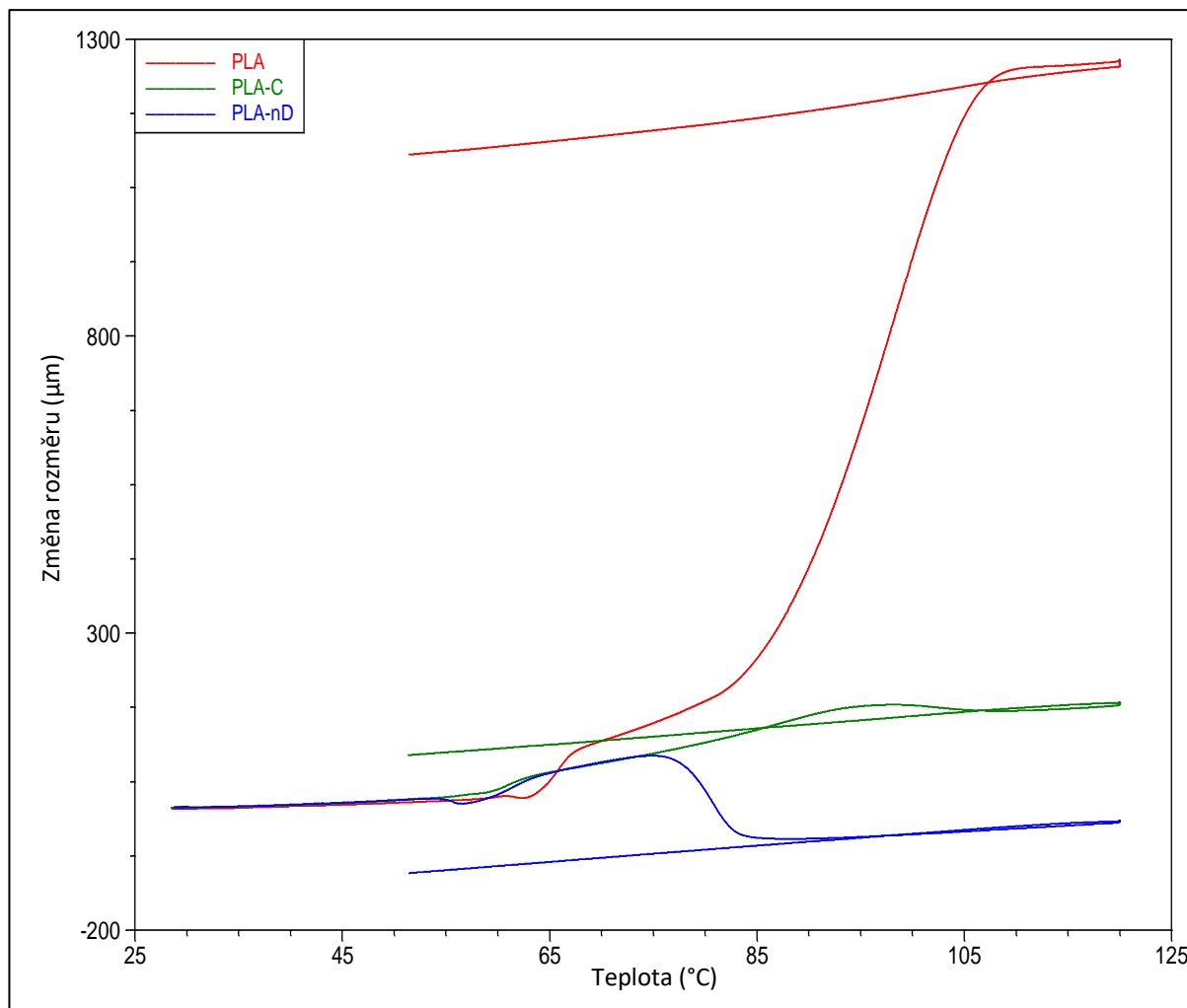
Tabulka 4: Průměrné hodnoty vypočítané z průběhů zkoušek TMA pro dané materiály.

Materiál	PETG	PETG-R10	PETG-R20
Součinitel α do 60 °C při ohřívání [$\mu\text{m}/(\text{m}\cdot\text{K})$]	65,63	55,35	54,57
Součinitel α těsně po skelném přechodu [$\mu\text{m}/(\text{m}\cdot\text{K})$]	736,9	1312,7	908,5
Teplota skelného přechodu [°C]	79,54	81,61	79,59
Konečná hodnota roztažení ve směru osy z [μm]	565,7	373,7	279,7

Z grafu i z tabulky je okamžitě vidět markantní rozdíl v dosažené změně rozměru u čistého PETG a PETG s kompozitem na konci měření. U materiálu s větším podílem příměsi se smrštilo toto maximum na téměř polovinu oproti čistému vzorku. Tento fakt má za následek nejen menší změnu v měřené ose z, ale i s tím vázanou menší změnu v osách x a y, materiál tedy stabilněji udržuje rozměry při zvýšení teploty. Další změnu podobného charakteru můžeme zaznamenat na začátku grafu. Součinitel teplotní roztažnosti se snižuje pouhým přidáním rutilu zhruba o šestinu. Od kompozitů PETG s tímto minerálem lze tedy očekávat menší změnu rozměrů např. při venkovních aplikacích, kdy se mění denní a noční teplota. Sledována je i teplota skelného přechodu, kde není možné říct, že se kompozit výrazně liší od čistého plastu. Teploty se pohybují okolo 80 °C. Vyhodnocována byla i část grafu těsně po skelném přechodu, konkrétně změna v závislosti na teplotě. I z grafu je patrné, že u kompozitních filamentů nastává prudší změna rozměru poté, co se tento materiál dostane do kaučukovitého stavu. U podílu 10 % hmotnosti rutilu se koeficient roztažnosti po skelném přechodu zvětší o téměř 80 %. Tyto již kaučukovité vzorky tedy s příměsí rychleji mění svoji geometrii do určitého bodu oproti čistému PETG, ovšem při udržování maximální teploty po dobu pěti minut se čisté PETG ještě dále zvětšovalo ve směru osy z mnohem více než kompozitní vzorky. Z tohoto se dá usoudit, že i v tomto ohledu bylo dosaženo stabilnějšího průběhu v důsledku přidání rutilu.

5.3.3 Výsledky zkoušky pro PLA a kompozity PLA

Na následujícím obrázku je graf, na kterém je vynesena závislost rozměru osy z na měnící se teplotě pro vzorky s průměrným průběhem z PLA, PLA-C a PLA-nD:



Obrázek 54: Průběh TMA pro 3 vzorky v TA Universal Analysis: červeně je PLA, zeleně PLA-C, modře PLA-nD.

V následující tabulce jsou spočítané nebo naměřené průměrné hodnoty některých veličin pro PLA a jeho kompozity:

Tabulka 5: Průměrné hodnoty vypočítané z průběhů zkoušek TMA pro dané materiály.

Materiál	PLA	PLA-C	PLA-nD
Součinitel α do 50 °C při ohřívání [$\mu\text{m}/(\text{m}^*\text{K})$]	58,48	57,41	72,16
Součinitel α těsně po skelném přechodu [$\mu\text{m}/(\text{m}^*\text{K})$]	3854	776,9	638,5
Teplota skelného přechodu [°C]	62,43	59,42	56,91
Konečná hodnota roztažení ve směru osy z [μm]	1129	91,83	-78,48

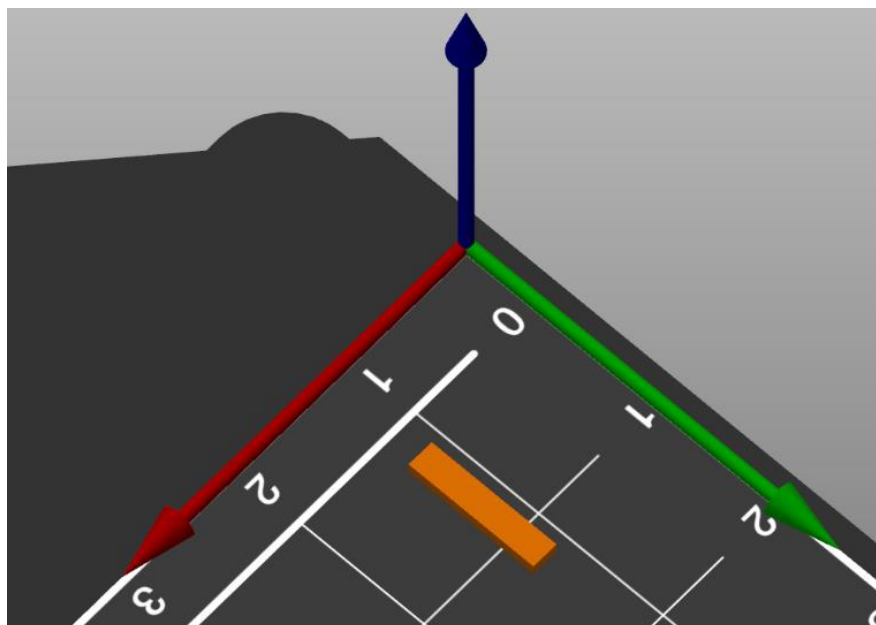
První měřený kompozit je PLA-C. Pro látku, kterou je zamýšleno využívat jako vodič jsou tepelné zkoušky velice důležité, protože každé vedení proudu doprovází ztráty zahřívající samotný vodič. Kompozit vykazuje podobnou míru délkové roztažnosti jako čisté PLA v pracovní oblasti před skelným přechodem, tady by pravděpodobně bylo vhodné zlepšení pro aplikace vedení elektřiny. Relativně malé ale velice významné zhoršení sledujeme u teploty skelného přechodu – změna materiálu ze skelného na kaučukovitý stav zde nastává okolo 60 °C, tedy o 2 °C dříve než původní PLA. Po skelném přechodu se díky uhlíku výrazně snižuje roztažnost a konečný bod je velice blízko původnímu rozměru. Druhým kompozitem je PLA obohacené o diamantové nanočástice, PLA-nD. Přidáním této látky se slibuje zlepšení tepelných vlastností. Součinitel tepelné roztažnosti před skelným přechodem je zde téměř o čtvrtinu zvýšen, materiál je náchylnější ke změnám teplot. I teplota skelného přechodu je zde nižší oproti čistému plastu, což rozhodně neznamená zlepšení. Velice zajímavé je chování vzorků během skelného přechodu a po něm – po skelném přechodu začne vzorek rychleji nabývat na měřené délce (pomaleji než PLA a PLA-C) do teploty pohybující se kolem 73 °C, kdy se začíná velice prudce smršťovat. Po překročení zhruba 82 °C již není smršťování tak prudké a materiál znovu nabývá na rozměru, tentokrát lineárně až do koncové teploty. Při ochlazování se smršťuje s podobnou směrnicí, přičemž na konci je vzorek kratší než před začátkem zkoušky. Smršťování při vysokých teplotách se v omezené míře děje i v průběhu pro PLA-C. Možným vysvětlením je i změknutí materiálu vlivem vysoké teploty do takové míry, že síla 0,005 N je příliš vysoká a vzorek se díky takové síle stlačí. Toto je ovšem nepravděpodobné, protože by to znamenalo, že se vzorek stlačí působením tělesa o hmotnosti zhruba 0,5 g.

5.4 Dynamická mechanická analýza

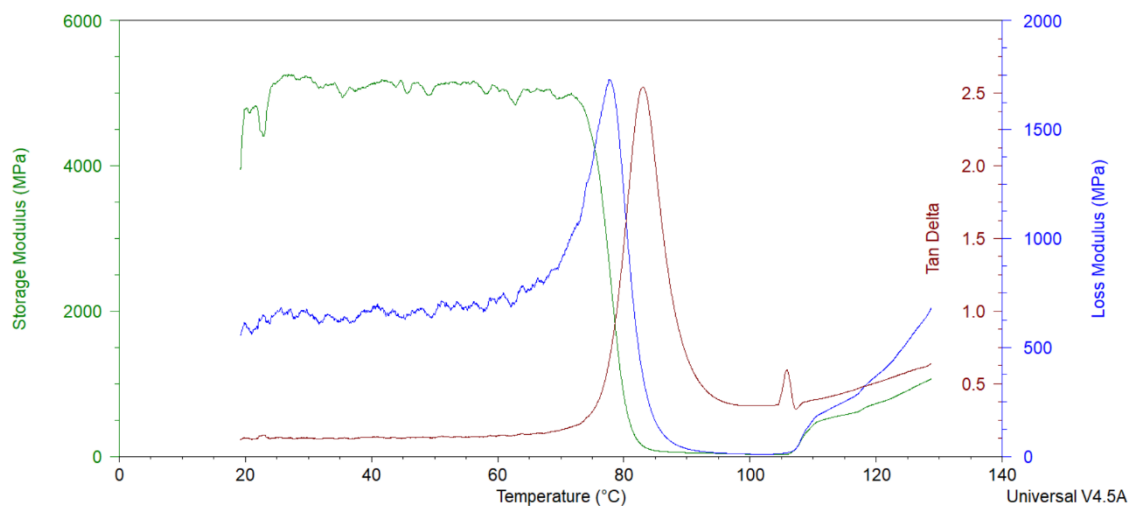
Experiment je detailněji popsán v části „3.2.2 Dynamická mechanická analýza“. Proběhl na přístroji Q400 TMA od firmy TA Instruments, tedy stejně jako TMA. Rozdílem byla sonda – u TMA se používala makroexpanzní a u DMA sonda s tříbodovým ohybem.

5.4.1 Popis vzorku a měřených veličin

Model vzorku byl zde také vyroben skrze online dostupný software Autodesk Tinkercad (tinkercad.com). Těleso je nyní obdélník o stranách 2 mm a 10 mm, který je tlustý (osa z) 1 mm.



Obrázek 55: Model kvádrů ve sliceru. Modrým směrem je naznačen směr osy z.



Obrázek 56: Ukázka změřeného průběhu DMA. Zeleně je vyznačen storage modulus, modře loss modulus a hnědě tangens delta.

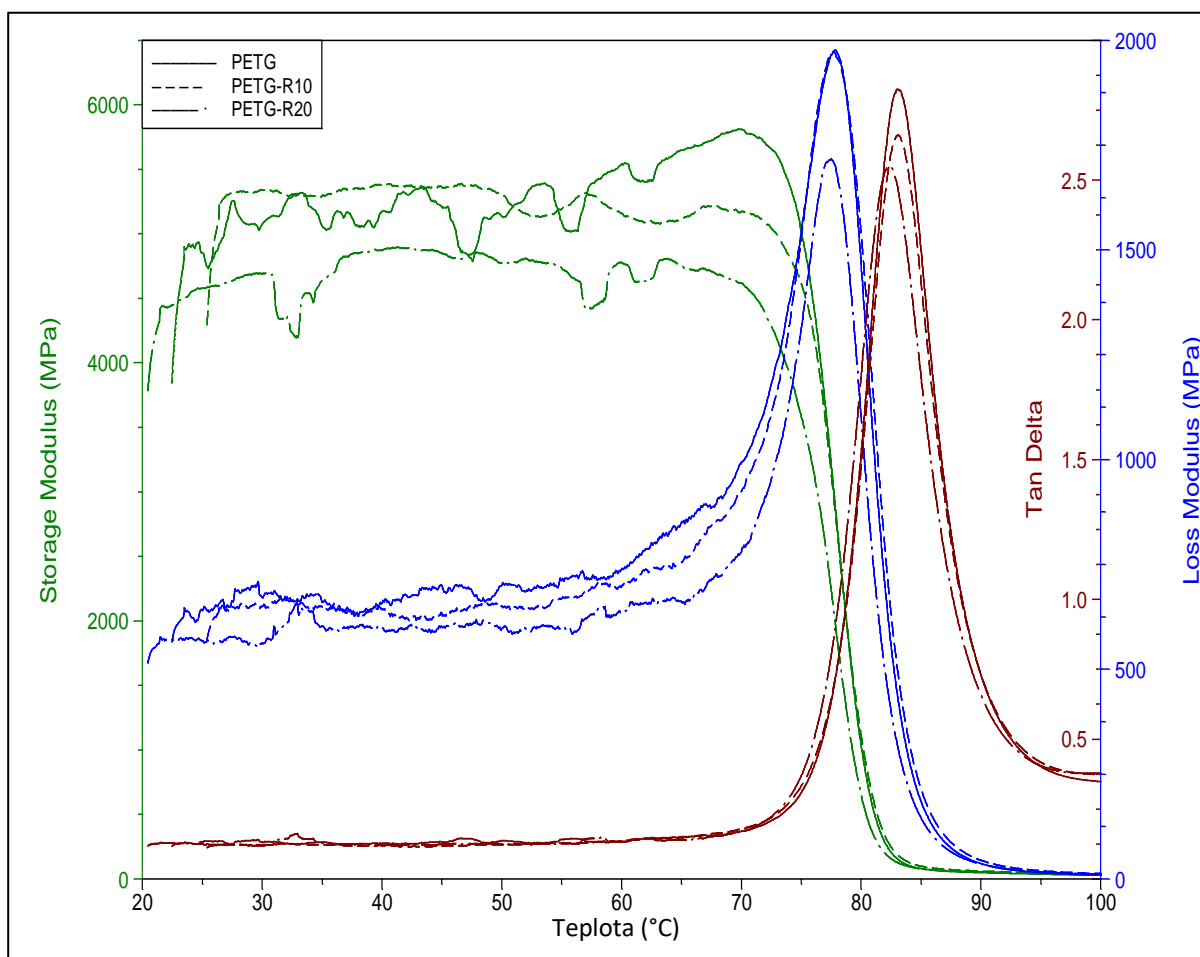
Průběh zkoušek DMA v této práci má jednotný postup: na sondě pro tříbodový ohyb je nejdelší stranou kolmo na čelisti usazen vzorek, který je zavřen v peci v dusíkaté atmosféře. Během zkoušky je sondou vyvíjena sinusová síla o amplitudě 1 N a frekvenci 1 Hz, tyto údaje jsou společné pro obě části. Za působení této síly je vzorek zahříván rychlostí 5 °C/min až do teploty 130 °C pro PETG a kompozity obsahující PETG a teploty 120 °C pro PLA a kompozity s PLA. Po dosažení této teploty se měření ukončuje. Sonda je velice citlivá, což má za následek „šum“ některých signálů, ze kterých je poté

obtížné vyhledat správnou hodnotu pro danou teplotu, je tedy za potřebí pomoci softwaru TA Universal Analysis (stejný software jako u TMA, viz 5.3.1, využívá se i k zobrazení výstupů DMA) od TA Instruments vyhledit tyto průběhy pro lepší čtení informací.

Na obrázku 56 je vidět průběh DMA se všemi veličinami, které jsou pro tuto práci důležité. Zeleně je vyznačen tzv. storage modulus, který vyjadřuje energii uloženou při zátěži, a modře je vybarven loss modulus, který odpovídá energii přeměněnou na teplo při zátěži. Tyto veličiny se měří pro viskoelastické materiály a vyjadřují onu elasticitu a viskozitu. Hnědá barva na obrázku patří tangentu delta neboli podílu loss modulu ku storage modulu.

5.4.2 Výsledky zkoušky pro PETG a kompozity PETG

Dynamická mechanická analýza se třikrát prováděla pro všechny materiály obsahující PETG, na následujícím grafu je výběr průměrných průběhů z těchto tří měření pro PETG, PETG-R10 a PETG-R20:



Obrázek 57: Graf zobrazující průměrné průběhy tří různých materiálů – plně PETG, čárkovaně PETG-R10 a čerchovaně PETG-R20.

Na posledním grafu je zobrazen průběh DMA do teploty 100 °C. Z křivek se dají vyčíst veličiny charakterizující nějakým způsobem průběh – storage modulus při vybraných teplotách před skelným přechodem, teplota při maximu loss modulu a teplota při maximu tangens delta. Teploty při vrcholech křivek loss modulu a tangens delta je možno podle norem považovat za teploty skelného přechodu. V této práci se u výsledků zkoušek DMA bude teplota nejvyššího bodu loss modulu považovat jako teplota skelného přechodu. Zmíněné hodnoty jsou zprůměrované a zapsané do následující tabulky:

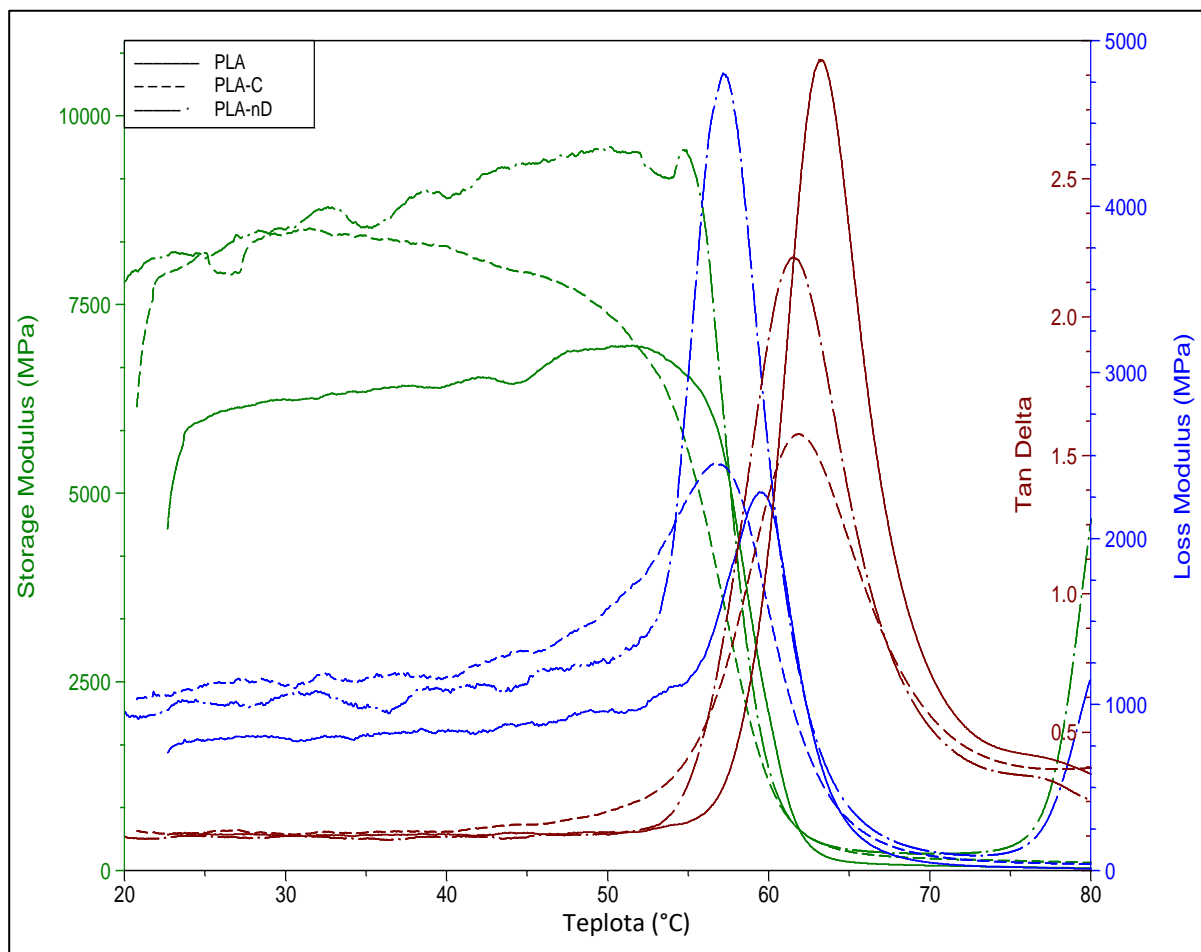
Tabulka 6: Průměrné hodnoty vypočítané z průběhů zkoušek DMA pro dané materiály.

Materiál	PETG	PETG-R10	PETG-R20
Storage modulus při 30 °C [MPa]	4945	5204	4989
Storage modulus při 45 °C [MPa]	4927	5234	5072
Storage modulus při 60 °C [MPa]	5188	5144	4987
Teplota při maximu loss modulu – teplota skelného přechodu [°C]	77,91	77,81	77,71
Teplota při maximu tangens delta [°C]	82,94	83,09	82,53

Na grafu se nachází tři sady křivek odlišené barvami, které se ještě dále rozlišují v druhu čar. Zelená barva patří průběhu storage modulu. Zde vidíme, že vzorky z PETG, PETG-R10 i PETG-R20 reagují podobně na sinusové zatížení, tedy ukládají podobné množství energie a tím se pružně deformují. Hodnoty v tabulce také naznačují podobnost všech materiálů, pokud bereme v úvahu možné zakřivení průběhů způsobené citlivostí sondy (na obrázku 57 jsou takové nerovnosti výrazné). Pružná deformace souvisí i s Youngovým modulem měřeným v kapitole 5.1. Modul pružnosti v tahu vyšel pro tuto sadu materiálů také jako tři relativně blízká čísla, obdoba výsledků storage modulu při DMA. Těsně před teplotou skelného přechodu začíná storage modulus prudce klesat za současného růstu loss modulu, vlivem toho roste i loss modulus dělený storage modulem, tzv tangens delta. Loss modulus je vyznačen modrou barvou a tři naměřené křivky se v místě okolo skelného přechodu liší pouze velikostí (konkrétně PETG-R20 je menší než ostatní), vrcholy se nachází na téměř stejné pozici, o čemž vypovídají i údaje v tabulce. Poslední hnědé křivky náleží tangens delta. Tangens delta vyjadřuje stav, ve kterém se viskoelastické těleso zrovna nachází – pokud je větší než 1, tak je v tom bodě vzorek spíše viskozitní než elastický (loss modulus je větší než storage modulus). V závislosti na ostatních dvou veličinách začíná tangens delta růst před skelným přechodem se zpožděním za loss modulem. Z grafu je vidět, že vzorky jsou podobné u všech materiálů, u všech je viskozitní stav od zhruba 78 °C do 88 °C. Vrchol této veličiny se nachází v okolí 82,75 °C. V kapitole 5.2 se měřila teplota skelného přechodu pomocí průběhu zkoušky TMA, ta vycházela okolo 80 °C, tedy mezi vrcholy loss modulu a tangens delta, ale spíše se blíží k vrcholu loss modulu.

5.4.3 Výsledky zkoušky pro PLA a kompozity PLA

Dynamická mechanická analýza se třikrát prováděla pro všechny materiály obsahující PLA, na následujícím grafu je výběr průměrných průběhů z těchto tří měření pro PLA, PLA-C a PLA-nD:



Obrázek 58: Graf zobrazující průměrné průběhy tří různých materiálů – plně PLA, čárkovaně PLA-C a čerchovaně PLA-nD.

Na posledním grafu je zobrazen průběh DMA do teploty 80 °C. Měří se zde stejné veličiny jako u zkoušek s PETG, pouze s jinými teplotami u bodů storage modulu. I zde se maximum loss modulu považuje jako teplota skelného přechodu. Hodnoty z grafu jsou zprůměrované a zapsané do tabulky:

Tabulka 7: Průměrné hodnoty vypočítané z průběhů zkoušek DMA pro dané materiály.

Materiál	PLA	PLA-C	PLA-nD
Storage modulus při 30 °C [MPa]	6296	8247	8962
Storage modulus při 40 °C [MPa]	6768	8025	8956
Storage modulus při 50 °C [MPa]	6996	7309	9824
Teplota při maximu loss modulu– teplota skelného přechodu [°C]	59,54	56,13	56,39
Teplota při maximu tangens delta [°C]	63,67	61,37	61,23

Jako u zkoušek s PETG, i zde se nachází tři druhy křivek v jednom grafu – zelená pro storage modulus, modrá pro loss modulus a hnědá pro tangens delta s různým provedením čar pro rozlišení jednotlivých materiálů. Při srovnání storage modulu na teplotách do bodu skelného přechodu je vidět nárůst u tužších PLA-C a PLA-nD oproti PLA. U PLA-C je možno si všimnout z grafu i tabulky, že pokles storage modulu začíná mnohem dříve než u ostatních dvou materiálů. Tato změna je vidět i při sledování loss modulu, který u PLA-C začíná stoupat ze všech nejdříve, z toho lze soudit, že tento kompozit nereaguje dobře na teploty okolo pouhých 45 °C a začíná za těchto podmínek měknout. Zelená křivka u PLA-nD se podobá té pro PLA. U obou kompozitních materiálů došlo k poklesu teploty skelného přechodu (což je možno vidět i v části 5.2), vrcholy loss modulů u kompozitů jsou oproti PLA posunuty zhruba o 3 °C směrem doleva a vrcholy tangentu delta se u PLA-C a PLA-nD liší o 2 °C stejným směrem. Čísla v tabulce odkazující na průměrné teploty při dosažení maxima loss modulu jsou v případě PLA a PLA-C o pár stupňů menší, stále ovšem platí, že u kompozitů je tato teplota menší. Příčinou tohoto rozdílu mohou být i tvary vykreslených průběhů TMA zkoušek, které nejsou tak jednoznačné při určování místa skelného přechodu jako průběhy DMA. Posun tohoto přechodu znamená i posun teplotního rozsahu, kdy je materiál spíše viskozitní, tedy tangens delta je větší než 1. U PLA-C a PLA-nD to je zhruba od 57 °C do 67 °C, kdežto u PLA od 60 °C do 70 °C.

6 Závěr

Cílem této práce bylo vyzkoušet některé mechanické a tepelné vlastnosti polymerů hojně využívaných při 3D tisku metodou FFF s aditivou, které dané filamenty obsahují, a pomocí výsledků zhodnotit vliv přidané látky v kompozitu. Na základě těchto dat je možno určit, zda bude možno tyto materiály využít v aplikacích, pro které se vytvořily. Konkrétně se prováděly zkoušky pevnosti v tahu, termomechanické analýzy a dynamické mechanické analýzy pro vzorky ze všech druhů filamentů.

Prvním takovým filamentem bylo PETG. PETG má relativně dobré mechanické i tepelné vlastnosti a výrobky z tohoto plastu se snadno tisknou. Látka tvořící kompozitní materiál byl v tomto případě rutil (sloučenina titanu, TiO_2). Důvodem přidání rutilu do PETG byla potřeba vytvořit materiál, ze kterého je možno vytisknout dielektrikum s dostatečně velkou relativní permitivitou, obdoba již používané rutilové keramiky. K PETG takto vznikly dva kompozitní materiály – PETG s 10 % hmotnosti rutilu a s 20 % hmotnosti, značené PETG-R10 a PETG-R20. Úkolem je tedy zjistit, zda přidáním rutilu nevznikne kompozit, který díky svým tepelným nebo mechanickým vlastnostem není možno použít v praxi. Z tahových zkoušek se zjistilo, že s větším podílem rutilu v kompozitu klesá celková mechanická pevnost a tím i rozsah pracovní části. U PETG-R10 pokleslo maximální možné napětí na hodnotu okolo 41 MPa (zhruba 83 % hodnoty u PETG), vzorky s větším podílem rutilu byly ještě o 2 MPa níže. Oba kompozity jsou zároveň o trošku méně tužší, jak lze usoudit z poklesu Youngova modulu (v obou případech nepoklesla průměrná hodnota ani o 5 %). Výsledky tepelných zkoušek bych hodnotil jako zlepšení, zejména kvůli snížení součinitele tepelné roztažnosti asi o šestinu u PETG-R10 i PETG-R20 oproti PETG. Zbytek parametrů v pracovní části se u všech tří materiálů liší minimálně a teplota skelného přechodu se vždy pohybuje okolo 80 °C. Paralelně k této práci probíhal výzkum zkoumající dielektrické vlastnosti PETG-R10 a PETG-R20.

Druhým polymerem zkoumaným v rámci této práce bylo PLA. PLA je také velmi rozšířený filament do FFF tiskáren, který se vyrábí z biologicky rozložitelného plastu, tzv. bioplastu. Jednou z látek, s kterými PLA tvoří kompozitní materiál jsou uhlíkové částice. Tyto částice tvoří v materiálu PLA-C 30 % celkové hmotnosti. PLA-C díky takové dotaci uhlíku překonalo tzv. perkolační práh a stalo se vodičem. Zhodnocení tahové zkoušky je u tohoto materiálu poměrně složité – PLA-C příliš křehké pro uchycení mezi čelisti měřícího systému síly a kvůli tomu nastával zlom mimo aktivní část ve většině případů. Moment zlomení se průměrně nacházel při působení dvou třetin napětí, které bylo potřeba pro zlomení PLA. Data z měřícího přístroje zároveň říkají, že kompozit je nepatrně tužší, protože Youngův modul PLA-C je v průměru větší o necelých 5 %. O mechanických vlastnostech vypovídá mnoho i to, že se uprostřed tisku vzorků pro tahovou zkoušku (vzorek dlouhý 115 mm) struna filamentu z cívky usazené přímo nad tiskovou podložkou přetrhla kvůli pohybu krokového motoru tiskárny.

Tepelné zkoušky PLA-C rovněž zjistily zhoršení některých vlastností. Teplotní roztažnost v pracovní oblasti je téměř stejná, ovšem u PLA-C je tato oblast menší, protože teplota skelného přechodu je 2-3 °C menší než u PLA, jak je možné doložit výsledky zkoušek TMA i DMA. Při DMA se také zjistilo, že tento materiál vykazuje tendenci měknout ještě před skelným přechodem. Z výsledků experimentů usuzují, že PLA-C jako vodič vyrobený v tiskárně nebude mít široké využití díky potřebě konstrukce pro odolání možného mechanického zatížení a relativně velké nutnosti chlazení – PLA-C zůstává ve skelném stavu pouze do teplot okolo 57-60 °C.

Druhá látka přidávaná do kompozitu s PLA jsou nanodiamantové částice, takový kompozitní materiál je v práci značen PLA-nD. Na rozdíl od minulých kompozitních filamentů je tento komerčně dostupný pro veřejnost (1830 Kč za 1 kg filamentu) a výrobce jasně uvádí zlepšení mechanických a tepelných vlastností PLA-nD oproti PLA. Už mechanické zkoušky toto tvrzení vyvrátily – slibovanou pevnost 45 MPa sice vzorky vytisknuté v rámci této práce překonali průměrně o 7,5 MPa, ale zlepšení oproti PLA, jehož pevnost v tahu byla průměrně 62 MPa, to nebylo. Další slíbený parametr byl Youngův modul pružnosti, a to 6500 MPa. V tomto případě je PLA-nD tužší (zhruba o 100 MPa) oproti PLA, ale naměřené hodnoty dosahují průměrně pouze 13 % celkové slíbené hodnoty. Podobně jako u PLA-C, tak i zde z obou tepelných zkoušek vzešlo, že teplota skelného přechodu je o zhruba 3 °C nižší než u PLA. Rozdíl oproti PLA-C je u změny koeficientu teplotní roztažnosti, konkrétně zvýšení o téměř čtvrtinu. DMA také potvrdila tuhost materiálu větším storage modulem než u PLA. PLA-nD bylo vyrobeno jako náhrada PLA s lepšími mechanickými a tepelnými vlastnostmi, ale v obou případech obstál lépe filament PLA.

Po celkovém zhodnocení výsledků měření by se mohlo jevit, že valná většina experimentů prokázala nějaký defekt kompozitu oproti čistému filamentu. Je velice důležité si uvědomit, že přidáním jedné látky do druhé za účelem zlepšení jedné nebo více specifických vlastností se mohou zhoršit některé ostatní. Přesně kvůli takovému charakteru kompozitních materiálů je nutné je podrobit širokému pásmu zkoušek zjišťujících především onu kýženou vlastnost, pro kterou se daný kompozit vyrobil, nebo například vlastnosti mechanické, tepelné či chemické. Právě výsledky všech těchto druhů zkoušek podají dobrý náhled na možnosti a limity využití kompozitního materiálu. Na základě naměřených údajů v této práci tedy nelze vyhodnotit daný kompozit (snad kromě PLA-nD) jako materiál obecně horší oproti čistému polymeru, ale tyto výsledky brát pouze jako část z celkové množiny dat, která rozhoduje o využití kompozitního materiálu v praxi.

Seznam zdrojů a použité literatury

- [1] O. Stříteský, Základy 3D tisku s Josefem Průšou. Praha: Prusa Research s.r.o., 2019.
- [2] B. Redwood, F. Schöffer, a B. Garret, The 3D Printing Handbook: Technologies, design and applications. Amsterdam: 3D HUBS, 2017.
- [3] Stereolithography. CustomPartNet [online]. [cit. 2021-01-10]. Dostupné z: <https://www.custompartnet.com/wu/stereolithography>
- [4] M. Schmidt, D. Pohle, T. Rechtenwald, Selective Laser Sintering of PEEK, CIRP Annals, Volume 56, Issue 1, 2007, Pages 205-208, ISSN 0007-8506, <https://doi.org/10.1016/j.cirp.2007.05.097>.
- [5] Vlastnosti kovových materiálů a jejich zkoušení [online]. [cit. 2021-01-10]. Dostupné z: http://www.pf.jcu.cz/structure/departments/kaft/wp-content/uploads/Ing_Hladky_4.pdf
- [6] KOBLÍŽEK, Vilém. MECHANICKÉ VLASTNOSTI ELEKTROTECHNICKÝCH MATERIÁLŮ [online]. [cit. 2021-01-10]. Dostupné z: https://moodle.fel.cvut.cz/pluginfile.php/205814/mod_resource/content/1/uloha_1_mechanicke-vlastnosti-elektrotechnicky-ch-materialu.pdf
- [7] Vivi Anggraini, Afshin Asadi, Agusril Syamsir, Bujang B.K. Huat, Three point bending flexural strength of cement treated tropical marine soil reinforced by lime treated natural fiber, Measurement, Volume 111, 2017, Pages 158-166, ISSN 0263-2241, <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2017.07.045>.
- [8] LIČKOVÁ, Dagmar. Vrubová houževnatost [online]. [cit. 2021-01-10]. Dostupné z: http://homel.vsb.cz/~lic098/files/10.cviceni_VZM.pdf
- [9] Zkouška rázem v ohybu – zkouška vrubové houževnatosti [online]. [cit. 2021-01-10]. Dostupné z: https://www.spszengrova.cz/wp-content/uploads/2020/04/KOM_3_9_SPU-zkouska_vrubove_houzenvnatosti.pdf
- [10] P. Veselý, J. Minář, A. Pražanová, O. Šefl and K. Dušek, „Novel Electrical Insulation Materials – Mechanical Performance of 3D Printed Polylactic Acid,“ 2020 International Conference on Diagnostics in Electrical Engineering (Diagnostics), Pilsen, Czech Republic, 2020, pp. 1-6, doi: 10.1109/Diagnostics49114.2020.9214627.
- [11] POLANSKÝ, Radek. Teoretické a praktické aspekty termomechanické analýzy. Elektrověst. 2008, 3. ISSN 1213–1539.
- [12] Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) [online]. [cit. 2021-01-10]. Dostupné z: <https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010367/cwl2js87vLAsPwUA.pdf?redirected>
- [13] Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) [online]. [cit. 2021-01-10]. Dostupné z: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/kzm/KZM_06.pdf
- [14] Dynamická mechanická analýza. Viskoelasticita [online]. [cit. 2021-01-10]. Dostupné z: <https://www.viskoelasticita.cz/inpage/dma/>
- [15] Dynamická mechanická analýza. Viskoelasticita [online]. [cit. 2021-01-10]. Dostupné z: <https://www.viskoelasticita.cz/>
- [16] MakerBot Thingiverse [online]. [cit. 2021-01-13]. Dostupné z: <https://www.thingiverse.com/thing:2332080>
- [17] Filaments.directory: PETG FILAMENT FOR YOUR 3D PRINTER [online]. [cit. 2021-01-30]. Dostupné z: <https://www.filaments.directory/en/plastics/petg>
- [18] Devsingh, Dharavath. (2018). Characterization of Additive Manufactured PETG and Carbon Fiber-PETG. 4. 10.18231/2454-9150.2018.0139.
- [19] Velebil.net: Rutil [online]. [cit. 2021-01-30]. Dostupné z: <http://www.velebil.net/62inerály/rutil>
- [20] Mitsuo Niinomi, Mechanical properties of biomedical titanium alloys, Materials Science and Engineering: A, Volume 243, Issues 1–2, 1998, Pages 231-236, ISSN 0921-5093, [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(97\)00806-X](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(97)00806-X).
- [21] Bhuvanesh Gupta, Nilesh Revagade, Jöns Hilborn, Poly(lactic acid) fiber: An overview, Progress in Polymer Science, Volume 32, Issue 4, 2007, Pages 455-482, ISSN 0079-6700, <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.01.005>.

- [22] Wikipedia: Polyactic acid [online]. [cit. 2021-04-15]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Polylactic_acid
- [23] MIKULA, Martin. KOMPOZITNÍ MATERIÁLY NA BÁZI UHLÍKOVÝCH VLÁKEN. Brno, 2012. Bakalářská práce. VUT v Brně.
- [24] Wikipedia. Uhlík [online]. [cit. 2021-04-16]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Uhl%C3%Adk>
- [25] NUNN, Nicholas, Marco TORELLI a Olga SHENDEROVA. Nanodiamond: A high impact nanomaterial. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 2017, 21(1), 1-9.
- [26] Hong-Jun: PLA Meal Trays [online]. [cit. 2021-04-17]. Dostupné z: https://www.hongjun-biotech.com/product_d.php?lang=en&tb=1&id=123
- [27] Pichot, V., Risse, B., Schnell, F. et al. Understanding ultrafine nanodiamond formation using nanostructured explosives. *Sci Rep* 3, 2159 (2013). <https://doi.org/10.1038/srep02159>
- [28] Barrios JM, Romero PE. Improvement of Surface Roughness and Hydrophobicity in PETG Parts Manufactured via Fused Deposition Modeling (FDM): An Application in 3D Printed Self-Cleaning Parts. *Materials*. 2019; 12(15):2499. <https://doi.org/10.3390/ma12152499>
- [29] Louise Marie Ngo Bidjeck Bondje, Thierry Bineli Betsi, Lionel Nicaise Yannick Mama Nga, Rose Noel Ngo Belnoun, Alexia Corinne Molotouala, Chris McFarlane, Lucien Dieudonné Bitom, Geochemistry of rutile from the Pan-African Yaoundé metamorphic group: Implications for provenance and conditions of formation, *Journal of African Earth Sciences*, Volume 170, 2020, 103912, ISSN 1464-343X, <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2020.103912>.
- [30] Zachary C. Cordero, Derek H. Siddel, William H. Peter, Amelia M. Elliott, Strengthening of ferrous binder jet 3D printed components through bronze infiltration, *Additive Manufacturing*, Volume 15, 2017, Pages 87-92, ISSN 2214-8604, <https://doi.org/10.1016/j.addma.2017.03.011>.
- [31] Prusa Research: PLA [online]. [cit. 2021-4-28]. Dostupné z: <https://shop.prusa3d.com/cs/21-pla>
- [32] Prusa Research: PETG [online]. [cit. 2021-4-28]. Dostupné z: <https://shop.prusa3d.com/cs/23-petg>
- [33] Carbodeon: PLA + uDiamond [online]. [cit. 2021-4-28]. Dostupné z: <https://carbodeon.com/product/udiamond/>
- [34] BĚHÁLEK, Luboš. Polymery [online]. <https://publi.cz/>, 2016 [cit. 2021-5-9]. ISBN 978-80-88058-68-7. Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/Cover.html>
- [35] Sophie-Dorothée Clas, Chad R. Dalton, Bruno C. Hancock, Differential scanning calorimetry: applications in drug development, *Pharmaceutical Science & Technology Today*, Volume 2, Issue 8, 1999, Pages 311-320, ISSN 1461-5347, [https://doi.org/10.1016/S1461-5347\(99\)00181-9](https://doi.org/10.1016/S1461-5347(99)00181-9).
- [36] Nasir S, Hussein MZ, Zainal Z, Yusof NA. Carbon-Based Nanomaterials/Allotropes: A Glimpse of Their Synthesis, Properties and Some Applications. *Materials (Basel)*. 2018;11(2):295. Published 2018 Feb 13. doi:10.3390/ma11020295
- [37] Yang, K., Huang, X., Xie, L., Wu, C., Jiang, P. and Tanaka, T. (2012), Core-Shell Structured Polystyrene/BaTiO₃ Hybrid Nanodielectrics Prepared by In Situ RAFT Polymerization: A Route to High Dielectric Constant and Low Loss Materials with Weak Frequency Dependence. *Macromol. Rapid Commun.*, 33: 1921-1926. <https://doi.org/10.1002/marc.201200361>
- [38] VARGA, M., J. PROKEŠ, P. BOBER a J. STEJSKAL. Electrical Conductivity of Polyaniline-Silver Nanocomposites. *WDS'12 Proceedings of Contributed Papers*. 2012, 12(3), 52-57. ISSN 978-80-7378-226-9.

Seznam obrázků

Obrázek 1: Řez extruderem FFF tiskárny s popsány částmi [1].....	12
Obrázek 2: Tiskárna Original Prusa i3 MK3S. Tento typ se bude používat pro tisk v této práci [1].	12
Obrázek 3: Postup tisku FFF tiskárny s vyznačenými podpěrami [2].....	13
Obrázek 4: Výrobek vytištěný pomocí FFF tiskárny z ABS s pokřivením vlivem rozdílu teplot [2].	14
Obrázek 5: Koule vytištěná s podpěrami (vlevo) a povrch té samé koule po odstranění podpěr [1]. ..	14
Obrázek 6: Nákres řezu SLA tiskárnou s popisem částí [3].	15
Obrázek 7: Zjednodušený DLP tisk, kde je podložka osvětlována projektorem [1].	15
Obrázek 8: Zjednodušený MSLA tisk, kde je podložka osvětlována LED a stíněna maskou ve formě LCD displeje [1].	15
Obrázek 9: Průběh tisku SLA s vyznačenými podpěrami [2].	16
Obrázek 10: Schéma SLS tiskárny s popisem částí [4].	17
Obrázek 11: Průběh tisku SLS [2].....	18
Obrázek 12: Schéma Material Jetting tiskárny s popisem důležitých částí [2].	19
Obrázek 13: Fotografie modelu vyrobeného pomocí technologie Material jetting (vpravo) a podpěr, které se při tisku využily (vlevo) [2].	19
Obrázek 14: Schéma Binder Jetting tiskárny s popisem důležitých částí [2].	20
Obrázek 15: Odstraňování přebytečného prášku z výrobku vyrobeného technologií Binder Jetting [2].	21
Obrázek 16: Závislost relativního prodloužení na napětí při zkoušce tahem oceli [5].	23
Obrázek 17: Porovnání zkoušky tahem (index t) a zkoušky tlakem (index d) [5].	24
Obrázek 18: Průběh zkoušky ohybem [5].	25
Obrázek 19: Zkouška ohybem u hliněné cihly [7].	26
Obrázek 20: Nákres Charpyho kladiva s popisem částí a detailem na vzorek [9].	26
Obrázek 21: Průběh TMA pro polymer, který se vytiskl při různých teplotách trysky metodou FFF [10].	28
Obrázek 22: Zjednodušené schéma komory se vzorkem při TMA s příklady různých sond, a) expanzní, b) makroexpanzní, c) penetrační, d) hemisférická, e) pro tříbodový ohyb, f) tahová [11].	28
Obrázek 23: Průběh vstupní a výstupní veličiny DMA [14].	29
Obrázek 24: Příklad měření DSC, je zde vykreslena závislost tepelného toku (heat flow) na teplotě (temperature) [35].	30
Obrázek 25: Potravinové tácy vyrobené z PLA [26].	31
Obrázek 26: Krystalická struktura grafitu (vlevo) a diamantu (vpravo) [36].	32
Obrázek 27: Mikroskopický snímek nanodiamantového krystalu [27].	33

Obrázek 28: Využití PETG jako kryt světla určenému pro dopravní značení [28].	33
Obrázek 29: Fotografie rutilu [29].	34
Obrázek 30: Srovnání vzorků vytisknutých z materiálů s PETG. Shora dolů – PETG, PETG-R10, PETG-R20.	36
Obrázek 31: Srovnání vzorků vytisknutých z materiálů s PLA. Shora dolů – PLA, PLA-C, PLA-nD.	36
Obrázek 32: Fotografie měřicího systému síly těsně po zkoušce s roztrženým vzorkem.	36
Obrázek 33: Pohled shora na model vzorku ve sliceru.	37
Obrázek 34: Graf zkoušky pevnosti v tahu s vyznačenými body a úhlem od osy x lineární části.	37
Obrázek 35: Graf závislosti napětí na relativním prodloužení u tahové zkoušky pro vzorky z PETG.	38
Obrázek 36: Graf závislosti napětí na relativním prodloužení u tahové zkoušky pro vzorky z PETG-R10.	39
Obrázek 37: Graf závislosti napětí na relativním prodloužení u tahové zkoušky pro vzorky z PETG-R20.	39
Obrázek 38: Graf závislosti napětí na relativním prodloužení u tahové zkoušky pro průměrné průběhy pro materiály PETG, PETG-R10 a PETG-R20.	40
Obrázek 39: Graf udávající statistické rozložení tažnosti při přetrhu pro čisté PETG a jeho kompozity.	41
Obrázek 40: Graf udávající statistické rozložení mechanické pevnosti v tahu pro čisté PETG a jeho kompozity.	41
Obrázek 41: Graf udávající statistické rozložení Youngova modulu pro čisté PETG a jeho kompozity.	42
Obrázek 42: Graf závislosti napětí na relativním prodloužení u tahové zkoušky pro vzorky z PLA.	43
Obrázek 43: Graf závislosti napětí na relativním prodloužení u tahové zkoušky pro vzorky z PLA-C.	43
Obrázek 44: Graf závislosti napětí na relativním prodloužení u tahové zkoušky pro vzorky z PLA-nD.	44
Obrázek 45: Graf závislosti napětí na relativním prodloužení u tahové zkoušky pro průměrné průběhy pro materiály PLA, PLA-C a PLA-nD.	45
Obrázek 46: Graf udávající statistické rozložení tažnosti při přetrhu pro čisté PLA a jeho kompozity.	45
Obrázek 47: Graf udávající statistické rozložení mechanické pevnosti v tahu pro čisté PLA a jeho kompozity.	46
Obrázek 48: Graf udávající statistické rozložení Youngova modulu pro čisté PLA a jeho kompozity.	46
Obrázek 49: Fotografie přístroje Q400.	48
Obrázek 50: Model krychle ve sliceru. Modrým směrem je naznačen směr růstu vrstev.	49
Obrázek 51: Graf měření TMA s vyznačenými oblastmi, které figurují ve zjišťování veličin dříve popsaných.	50
Obrázek 52: Přiblížení na oblast skelného přechodu.	50

Obrázek 53: Průběh TMA pro 3 vzorky v TA Universal Analysis: červeně je PETG, zeleně PETG-R10, modře PETG-R20.	51
Obrázek 54: Průběh TMA pro 3 vzorky v TA Universal Analysis: červeně je PLA, zeleně PLA-C, modře PLA-nD.	53
Obrázek 55: Model kvádrů ve sliceru. Modrým směrem je naznačen směr osy z.	55
Obrázek 56: Ukázka změřeného průběhu DMA. Zeleně je vyznačen storage modulus, modře loss modulus a hnědě tangens delta.	55
Obrázek 57: Graf zobrazující průměrné průběhy tří různých materiálů – plně PETG, čárkovaně PETG-R10 a čerchovaně PETG-R20.	56
Obrázek 58: Graf zobrazující průměrné průběhy tří různých materiálů – plně PLA, čárkovaně PLA-C a čerchovaně PLA-nD.	58

Seznam tabulek

Tabulka 1: Některá data popisující zkoumané materiály a práci s nimi.	35
Tabulka 2: Průměrné hodnoty získané ze souboru hodnot naměřených pro dané materiály.	42
Tabulka 3: Průměrné hodnoty získané ze souboru hodnot naměřených pro dané materiály.	47
Tabulka 4: Průměrné hodnoty vypočítané z průběhů zkoušek TMA pro dané materiály.	52
Tabulka 5: Průměrné hodnoty vypočítané z průběhů zkoušek TMA pro dané materiály.	53
Tabulka 6: Průměrné hodnoty vypočítané z průběhů zkoušek DMA pro dané materiály.	57
Tabulka 7: Průměrné hodnoty vypočítané z průběhů zkoušek DMA pro dané materiály.	58