Elektromagnetické termoplastické filamenty pro 3D tisk

Bc. Adriana Pokorná

Diplomová práce 2024



🝯 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně Fakulta technologická Ústav inženýrství polymerů

Akademický rok: 2023/2024

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

 Jméno a příjmení:
 Bc. Adriana Pokorná

 Osobní číslo:
 T22355

 Studijní program:
 N0722A130001 Inženýrství polymerů

 Forma studia:
 Prezenční

 Téma práce:
 Elektromagnetické termoplastické filamenty pro 3D tisk

Zásady pro vypracování

- 1. Vypracujte literární rešerši na téma 3D tisku elektricky vodivých polymerních kompozitů.
- 2. Připravte termoplastické polymerní kompozity s různými koncentracemi a kombinacemi elektromagnetických plniv.
- 3. Sledujte vliv koncentrace a kombinací plniv na elektromagnetické vlastnosti.
- 4. Z vytipovaných kompozitů připravte tiskové struny pro 3D tisk.
- Dosažené výsledky vhodně graficky zpracujte, diskutujte a vypracujte závěry vzhledem k použití pro technologii 3D tisku.

Forma zpracování diplomové práce: tištěná/elektronická

Seznam doporučené literatury:

- Raghvendra Singh Yadav, Kuřitka Ivo, Vilčáková, Jarmila: Advanced spinel ferrite nanocomposites for electromagnetic interefence shielding applications. Elsevier, Technology and Engineering Materials Science, 2020, ISBN 978-0-12--821290-5. Book.
- 2. Ehrenstein Gottfried W.: Polymerní kompozitní materiály. 1.vyd. V ČR,
- ISBN: 978 80 86960 29 6. Vydáno 12.6. 2009.
- J. N. ANELI, L.M. KHANANASVILI AND G. E. ZAIKOV: Structuring and Conductivity of Polymer Composites. Nova Science Publishers, Inc.
- Jurča M., Vilčáková J., Gořalík M., Masař M., Ponlžil P., Kazantseva N., Foulger S. H. And Sáha P. Reduced percolation threshold of conductive adhesive through nonuniform filler localization: Monte Carlo simulation and experimental study. Composites Science and Technology. 2021, 214, 108964. doi: 10.1016/j.compscitech.2021.108964.
- Gofalík M., Jurča M., Bubulinca C., Babayan V., Vilčáková J., Kazantseva N., Sáha P. Engineering Magnetic Type Radio- -Absorbers Based on Composites with a Dual-Phase Polymer Matrix. Electronic Materials Letters. 2022, 18, 345–360. doi: 10.1007/s13391-022-00351-x.

Vedoucí diplomové práce:	Ing. Marek Jurča, Ph.D. Centrum polymerních systémů
Datum zadání diplomové práce:	2. ledna 2024
Termín odevzdání diplomové práce:	10. května 2024

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D. v.r. děkan L.S.

Ing. Jana Navrátilová, Ph.D. v.r. ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 4. března 2024

PROHLÁŠENÍ AUTORKY DIPLOMOVÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že:

- diplomová práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a dostupná k nahlédnutí;
- na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3;
- podle § 60 odst. 1 autorského zákona má Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- podle § 60 odst. 2 a 3 autorského zákona mohu užít své dílo diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- pokud bylo k vypracování diplomové práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové práce využít ke komerčním účelům;
- pokud je výstupem diplomové práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Prohlašuji,

- že jsem na diplomové práci pracovala samostatně a použitou literaturu jsem citovala. V případě publikace výsledků budu uvedena jako spoluautorka.
- že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně dne: 10. 5. 2024

Jméno a příjmení studentky: Bc. Adriana Pokorná

podpis studentky

ABSTRAKT

Diplomová práce se zaměřuje na přípravu hybridních kompozitů a hodnocení jejich elektrické vodivosti a elektromagnetického stínění. Vylisované vzorky vykázaly vysokou povrchovou elektrickou vodivost, přičemž kompozit ABS/CB7/CI50 dosáhl hodnoty $(1,2\pm0,6)$ · 10⁻³ S. Objemová elektrická vodivost byla nejvyšší u kompozitu ABS/CB5/CI70 a ABS/CB7/MnZn50. Elektromagnetická účinnost stínění byla nejvyšší u hybridních kompozitů ABS/CB5/CI70 а ABS/CB5/MnZn70, S hodnotami SE_T dosahujícími ≈35 dB. 3D tištěné vzorky kompozitů s MnZn dosahovaly vyšší elektrické vodivosti než vylisované při nižších koncentracích plnění. Přičemž nejlepší objemovou vodivost měl kompozit ABS/CB5/MnZn30 $(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$ S·cm⁻¹. Nicméně, celková elektromagnetická účinnost stínění 3D tištěných vzorků byla o ≈ 5 dB nižší než u lisovaných vzorků, což mohlo být způsobeno nehomogenní distribucí plniva v 3D tištěných vzorcích.

Klíčová slova: ABS, Karbonové železo, Ferit, Elektromagnetické stínění, Elektrická vodivost

ABSTRACT

The thesis focuses on the preparation of hybrid composites and the evaluation of their electrical conductivity and electromagnetic shielding. The molded samples exhibited high surface electrical conductivity, with the composite ABS/CB7/CI50 achieving a value of $(1.2 \pm 0.6) \cdot 10^{-3}$ S. The volume electrical conductivity was highest for the composites ABS/CB5/CI70 and ABS/CB7/MnZn50. The electromagnetic shielding efficiency was highest for the hybrid composites ABS/CB5/CI70 and ABS/CB5/CI70 and ABS/CB5/CI70 and ABS/CB5/MnZn70, with SET values reaching \approx 35 dB. The 3D printed samples of the composites with MnZn achieved higher electrical conductivity than the molded ones at lower filling concentrations. While the ABS/CB5/MnZn30 composite had the highest volume conductivity of $(1.2 \pm 0.1) \cdot 10^5$ S·cm⁻¹. However, the overall electromagnetic shielding efficiency of the 3D printed samples was \approx 5 dB lower than that of the molded samples, which could be due to the inhomogeneous filler distribution in the 3D printed samples.

Keywords: ABS, Carbon iron, Ferrite, Electromagnetic shielding, Electrical conductivity

Ráda bych poděkovala mému vedoucímu diplomové práce Ing. Marku Jurčovi, Ph.D. za odbornou pomoc při řešení dané problematiky a za trpělivou pomoc při zpracovávání mé diplomové práce. Dále bych chtěla poděkovat prof. Ing. Jarmile Vilčákové, Ph.D. za cenné odborné rady a přínosné připomínky, které mi velmi pomohly při zpracování práce.

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské/diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

OBSAH

Ú	VOD		9
I	TEORE	FICKÁ ČÁST	10
1	FUSEI) FILAMENT FABRICATION	11
	1.1 3D	TISKÁRNA PRO TECHNOLOGII FFF	11
	1.1.1 1.1.2 1.1.3 1.1.4	Rám tiskárny Krokové motory Vytlačovací systém Tisková podložka	12 12 13 14
	1.2 VÝ	ROBA FILAMENTU	15
	1.2.1 1.2.2 1.2.3 1.2.4 1.2.5	Vstupní suroviny Extruze Chlazení Kontrola kvality Navíjení a balení	15 15 15 15 16
2	MATE	RIÁLY	17
	2.1 EL	EKTRICKÁ VODIVOST KOMPOZITŮ	17
	2.1.1 2.1.2	Perkolační teorie Elektricky vodivá plniva	17 18
	2.2 Hy	BRIDNÍ ELEKTROMAGNETICKÉ POLYMERNÍ KOMPOZITY	19
	2.2.1	Magnetická plniva	20
3	ELEK	FROMAGNETICKÉ STÍNĚNÍ	22
	3.1 EL	EKTROMAGNETICKÉ ZÁŘENÍ A INTERFERENCE	22
	3.2 Pr	INCIP ELEKTROMAGNETICKÉHO STÍNĚNÍ	23
	3.2.1 3.2.2	Měření S-parametrů Účinnost elektromagnetického záření	24 24
4	3D TIŠ ELEK	TĚNÉ KOMPOZITY JEJICH ELEKTRICKÁ VODIVOST A FROMAGNETICKÉ STÍNĚNÍ	26
	4.1 Kc	MPOZITY S FERITOVÝMI PLNIVY	26
	4.2 EL	EKTRICKY VODIVÉ KOMPOZITY	28
	4.2.1 4.2.2	Uhlíková vlákna Saze	28 29
	4.3 Hy	BRIDNÍ POLYMERNÍ KOMPOZITY	29
	4.3.1 4.3.2	Nanokompozit ferit/CNT Polyanilín s barnatým feritem a vícevrstvými uhlíkovými nanotrubičkami	29 29
II	PRAKT	ICKÁ ČÁST	31
5	CÍL PI	RÁCE	32

6	P	PŘÍPRAVA POLYMERNÍCH SMĚSÍ	33
	6.1	Příprava vzorků z vylisované desky	34
	6.2	Příprava 3D vytištěných vzorků	34
7	S	SKENOVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE	35
	8.1	Přepočet elektrického odporu na měrný elektrický odpor	
	8.2	Přepočet měrného elektrického odporu na elektrickou vodivost	
	8.3	STANOVENÍ PERKOLAČNÍHO PRAHU SMĚSÍ ABS/CB	40
	8.4	Elektrická vodivost lisovaných vzorků	41
9	E	ELEKTROMAGNETICKÉ STÍNĚNÍ	46
	9.1	Elektromagnetické stínění lisovaných vzorků	47
	9	0.1.1 Synergie mezi elektrickým a magnetickým plnivem	57
10	F	RÁZOVÁ HOUŽEVNATOST	62
11	F	FILAMENTY A 3D TIŠTĚNÉ VZORKY	64
	11.1	l Stejnosměrná elektrická vodivost	64
	11.2	2 Elektromagnetické stínění 3D tištěných dílů	67
Z	ÁVĚ	R	69
SI	EZN	AM POUŽITÉ LITERATURY	70
SI	EZN	AM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	78
SI	EZN	AM OBRÁZKŮ	79
SI	EZN	AM TABULEK	81

ÚVOD

Technologie 3D tisku Fused Filament Fabrication (FFF) poskytuje spoustu možností pro vytváření komplexních struktur, funkčních prototypů a výrobků s nekonvenčními tvary. V elektrotechnických aplikacích může být FFF technologie spojena s hybridními materiály pro výrobu dílů s danými parametry, které slouží k ochraně elektronických zařízení. Tyto díly mohou sloužit elektromagnetickému stínění nebo k odvádění elektrostatického náboje, což je klíčové pro zachování bezpečnosti a funkčnosti elektrotechnických systémů.

S narůstajícím využíváním elektrických a elektronických zařízení ve vojenských, obchodních, vědeckých i osobních aplikacích dochází zároveň k nárůstu elektromagnetického záření. To může způsobit rušení signálů ostatních zařízení, což se označuje jako elektromagnetická interference. Proto se vyvíjejí nové materiály, například hybridní kompozity, schopné elektromagnetické stínění [1]. Využívání 3D tisku v oblasti elektromagnetického stínění je využíváno napříč různými odvětvími. Zároveň elektrická vodivost kompozitů hraje klíčovou roli v mnoha aplikacích, kde je nutné odvádět statický náboj. Pro popis elektrické vodivosti kompozitů se využívá perkolační teorie, která zkoumá vztah mezi elektrickou vodivostí materiálu a objemovým podílem vodivého plniva.

Cílem práce je zjistit vhodný podíl vodivého a magnetického plniva k výrobě 3D tištěných dílů s elektromagnetickým stíněním vyšším než 10 dB. Konkrétně nalézt optimální poměr obou typů plniv, který maximalizuje jejich synergetický efekt a budou elektromagneticky stínivé i při menších koncentracích plnění. Dalším cílem je zajistit stejnosměrnou elektrickou vodivost.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 FUSED FILAMENT FABRICATION

3D tisk technologií Fused Filament Filament (FFF) je aditivní výroba, vytváří požadovaný tvar postupným přidáváním termoplastického materiálu ve vrstvách na sebe. Tento proces umožňuje vytváření těles bez jejich předlisku a umožňuje vyrábět složité geometrie, jako jsou topologicky optimalizované, integrované funkční díly s minimálním plýtváním materiálu. Technologie FFF také přispívá ke zkrácení dodacích lhůt a snižuje náklady spojené s dopravou a skladováním. Pro 3D tisk technologií FFF se používají různé druhy polymerů, nejčastěji se jedná o kopolymery styrenu (ABS, ASA, HIPS), popřípadě (PLA, PET, PVA) [2, 3, 4, 5].

Proces tisku začíná odvíjením plastového vlákna (filamentu) z cívky pomocí krokového motoru do vytlačovacího systému, který materiál taví na výslednou teplotu a vytlačuje ho přes trysku na vyhřívanou podložku. Tento proces umožňuje vytvářet složité geometrické tvary vrstvu po vrstvě. Tisková hlava vykonává přímočarý pohyb v kartézském systému (X, Y, Z), pomocí krokových motorů. Tento pohyb je řízen numerickým mechanismem, který zajišťuje souvislý tisk. Vyhřívaná tryska je řízená výrobním softwarem [2].

Nevýhodou 3D tištěných dílů jsou horší mechanické vlastnosti a vysoká anizotropie, nežli u bežně zpracovaných plastů, například vstřikováním. K selhání zatěžovaného dílu dochází v naprosté většině případů podél hranice mezi vrstvami a pevnost dílu je určena pozicí jednotlivých vrstev vůči sobě. K zlepšení mechanických vlastností vedou správně nastavené podmínky tisku. Pevnost v tahu tištěných dílů z různých materiálů ovlivňuje teplota tisku a výška vrstvy. Další možností je žíhání (annealing) tištěných dílů, které se zahřejí nad teplotu T_g, aby proběhlo prolnutí vrstev. Výlisky z ASA a ABS se ze stejného důvodu vystavují acetonovým parám, dochází k naleptání povrchu výrobku. Nevýhodnou žíhání výrobku je, že může docházet ke změnám rozměru, popřípadě až deformacím [4, 6, 7, 8, 9, 10].

1.1 3D tiskárna pro technologii FFF

V této kapitole se zaměříme na 3D tiskárnu technologie FFF, zahrnující jejich základní princip fungování. V dnešní době se 3D tisk stává stále přístupnějším a rozšířenějším, a to díky široké škále dostupných tiskáren s různými velikostmi a funkcemi. Na obrázku 1 je zobrazena komerční tiskárna Prusa i3, určená pro tisk malých součástek. Tato ilustrace je doplněna popisem hlavních komponentů tiskárny [11].



Obrázek 1 Komerční FFF 3D tiskárna Prusa i3 [11].

1.1.1 Rám tiskárny

Rám tiskárny ovlivňuje stabilitu a přesnost celého tiskového procesu. Jeho kvalita a pevnost mají významný dopad na výslednou kvalitu tištěných objektů. Důležitost rámů se projevuje zejména při tisku vysoce detailních nebo složitých modelů. Pečlivě navržený a stabilní rám tedy zajišťuje reprodukovatelnost výsledků a minimalizuje riziko defektů při tisku. Zároveň velikost rámu určuje maximální možnou velikost hotového výrobku [11, 12].

1.1.2 Krokové motory

Krokové motory mají více cívek, které umožňují pohyb v malých rozměrových přírůstcích. Cívky jsou organizované do skupin tzv. fází, přivedením energie do každé fáze se motor bude otáčet hřídel jeden krok za druhým, a to vždy o pevný úhel viz obrázek 2. Oproti primitivním stejnosměrným motorům, není možné krokový motor napájet stejnosměrným napětím. Krokové motory ovládá počítač přes integrovaný obvod, který zajišťuje spojení mezi kontrolérem a krokovým motorem [13].



Obrázek 2 Jednotlivé posuny krokového motoru [14].

1.1.3 Vytlačovací systém

Extrudér je nejhlavnější složkou 3D tiskárny FFF. Zodpovídá za ohřev termoplastického filamentu a vytlačení taveniny otvorem trysky. Extrudér se skládá z hlavních čtyřech funkčních prvků viz obrázek 3:

- vytlačovací pohon,
- studená zóna,
- horká zóna,
- tryska.



Obrázek 3 Části extrudéru 3D tiskárny [15].

1.1.3.1 Studená zóna

Studená zóna extrudéru 3D tiskárny má klíčovou úlohu udržovat chladné a pevné vlákno filamentu, které musí být snadno ovladatelné vytlačovacím pohonem. Existují dva hlavní typy chladicích systémů: chlazení vzduchem, nebo kapalinou. Sekundární role studené zóny je upevnění k pohonu extrudéru [15].

1.1.3.2 Horká zóna

Horká zóna (Hot End) extrudéru 3D tiskárny je kovový blok s vysokou tepelnou vodivostí umístěný mezi studeným koncem a tryskou. V této části se nachází topný článek a teplotní senzory. Uvnitř horké zóny dochází k tavení filamentu, aby mohlo dojít k jeho následnému vytlačení. Nejčastěji používaný materiál k výrobě jsou slitiny hliníku, mědi nebo oceli [15].

1.1.3.3 Tryska

Tryska je konečná součást extrudéru, kterou plast prochází. Roztavený plast vystupuje z trysky otvorem, který má standardizovaný průměr v rozsahu od 0,25 mm do 1,00 mm (pro standardní průtokové extrudéry). Extrudované vlákno zaujímá průměr otvoru, což definuje minimální velikost výrobku, který lze vytisknout. Materiál nejčastěji používaný k výrobě trysky je mosaz, která má nižší odolnost vůči opotřebení, ale snadno se vyrábí. K tisku abrazivních kompozitů je vhodnější volit trysku z tvrdšího materiálu (například oceli, nebo trysky s rubínovým povlakem) [15].

1.1.4 Tisková podložka

Hlavním účelem je poskytnutí adhezivní plochy pro extrudovaný filament, aby bylo dosaženo správného přilnutí první vrstvy. Nejvíce používaným materiálem pro tiskovou podložku je polyetherimide (PEI) díky možnosti úpravy povrchu, rovnosti a hladkosti. PEI podložky mohou být upraveny různými lepícími povrchy přímo pro 3D tisk. Při používání podložky bez povrchové úpravy stačí před tiskem nanést povlak sprejem (3D lakem), díky obsahu polymeru se vytvoří rozhraní, ke kterému při zahřátí desky extrudovaný plast přilne [15].

1.1.4.1 Vyhřívaná podložka

Vyhřívaná podložka pomáhá minimalizovat deformace a zlepšuje adhezi první vrstvy tisku. Konstantní teplota podložky a spodní vrstvy tisku pomáhá minimalizovat anizotropní ochlazování, které může vést až k deformacím [15].

1.2 Výroba filamentu

Proces výroby filamentu pro 3D tisk metodou FFF je klíčovým krokem při zajištění kvality a spolehlivosti tisku. Tato část se zaměřuje na podrobný popis jednotlivých kroků tohoto procesu [16, 17, 18, 19, 20].

1.2.1 Vstupní suroviny

Vstupní suroviny jsou ve formě granulátů, popřípadě palet. Jedná se o důležitý faktor z hlediska kvality a konzistence. V tomto bodě jsou vstupní suroviny míchány s plnivy, například pigmenty [16, 17, 18, 19, 20].

1.2.2 Extruze

Extruze je klíčovým procesem výroby filamentu, při kterém jsou suroviny přeměněny na vlákno. Extruzní stroj obsahuje šnek, který přepravuje suroviny k zahřáté hlavě, kde dochází k tavení a formování vlákna. Vlákno je odvíjeno a rychlostí odvíjení se vytváří požadovaný průměr vlákna (zpravidla průměr 1,75 mm nebo 2,85 mm). Vlákno je zároveň v čase měřeno, aby bylo dosaženo kvality filamentu [16, 17, 18, 19, 20].

1.2.3 Chlazení

Chlazení vlákna je složitý proces, který určuje kulatost vlákna. Pokud je vlákno špatně chlazeno dostává oválný tvar tzv. ovalitu. Vlákno je taženo přes teplou nádrž (nejčastěji teplá voda), což vlákno postupně ochlazuje a dává mu kulatý tvar. Dále vlákno prochází již studenou nádrží a je chlazeno na pokojovou teplotu. Nesprávné chlazení způsobuje ovalitu, nebo jiné deformace vlákna, což vede k nekonzistentnosti tisku [16, 17, 18, 19, 20].

1.2.4 Kontrola kvality

Filament podléhá přísným standardům kvality. Jeho povrch nesmí vykazovat žádné vady, které by mohly způsobit ucpání trysky nebo vytvářet nedokonalosti ve výsledném tisku. Důležité je, aby filament měl konzistentní průměr po celé délce, a aby nedocházelo

k ovalitě, která by mohla ovlivnit přesnost tisku. Taktéž musí být filament dostatečně flexibilní, aby bylo možné ho navinout na cívku a poté bez problémů odvinout během 3D tisku. Kromě toho musí filament splňovat požadované mechanické vlastnosti, jako je pevnost a odolnost vůči mechanickému namáhání, aby nedošlo k jeho přetržení při odvíjení [16, 17, 18, 19, 20].

1.2.5 Navíjení a balení

Filament je zpravidla navíjen na cívky, které jsou vakuově baleny do vzduchotěsných plastových obalů, aby bylo zabráněno navlhání materiálu. [16, 17, 18, 19, 20].

2 MATERIÁLY

V následující kapitole se budu zabývat problematikou hybridních elektromagnetických polymerních kompozitů, kde teorie perkolace poslouží k popisu elektrické vodivosti kompozitů. Dále budou popsána elektricky vodivá plniva (saze) a magnetická plniva, se kterými bylo pracováno v praktické části studie [21, 22].

2.1 Elektrická vodivost kompozitů

Elektricky vodivé polymerní kompozity se často využívají jako antistatické materiály, nebo stínění elektromagnetického rušení (EMI), v chemických senzorech, bipolárních deskách pro palivové články a dalších aplikacích. Tradičně se tyto kompozity vyrábějí smícháním vodivých plniv s polymery. K nárůstu elektrické vodivosti kompozitů nedochází lineárně se zvyšováním koncentrace plniva, jak je to například u mechanických vlastností, nýbrž skokově při dosažení kritické koncentrace plnění, což popisuje perkolační teorie. Bylo zjištěno, že po dosažení perkolace vzrůstá vodivost obvykle pozvolna, nebo zůstává konstantní. Když je koncentrace plniv dále zvyšována, ať už se jedná o mikro nebo nano plniva. Obecně publikované výsledky říkají, že maximální dosažená vodivost vodivých kompozitů je o 2–4 řády nižší než vodivost samotných mikro nebo nano plniv. Pomocí hybridních kompozitů se nám otevírá možnost vytvoření materiálu, kde můžeme eliminovat kontaktní a tunelový odpor [23].

2.1.1 Perkolační teorie

Perkolační práh je klíčovým faktorem určujícím elektrickou vodivost kompozitního materiálu. Perkolační teorií uvádí, že přechod mezi izolační a vodivou vrstvou kompozitů je způsoben vytvořením spojů mezi vodivými částicemi. Perkolační křivka poskytuje důležité informace o vodivosti materiálu, zobrazuje závislost elektrické vodivosti (odporu) na koncentraci plniva v matrici. Většinově má esovitý tvar viz obrázek 4, a v inflexním bodě lze určit kritickou koncentraci plniva neboli perkolační práh, po jehož dosažení dochází ke zvýšení elektrické vodivosti skokově o 5-10 řádů. Zvyšováním obsahu částic v polymeru při koncentraci, kdy se částice začnou vzájemně dotýkat a tvořit makroskopickou síť vodivých řetězců (tzv. oblast perkolace), se vodivost dále zvyšuje a postupně se přibližuje k vodivosti plniva. Perkolační teorie umožňuje formulaci tří základních vztahů mezi stejnosměrnou vodivostí kompozitu (σ) a objemovou koncentrací částic (v) viz rovnice 1–3:

$$\sigma = \sigma_m (\nu_{crit} - \nu)^{-q} [S \cdot m^{-1}] \quad když \nu < \nu_{krit}$$
(1)

$$\sigma = \sigma_p \left(\frac{\sigma_m}{\sigma_p}\right)^s \qquad [S \cdot m^{-1}] \quad kdy \check{z} \, v = v_{krit}$$
(2)

$$\sigma = \sigma_p (\nu - \nu_{crit})^t \quad [S \cdot m^{-1}] \quad kdy \check{z} \, \nu > \nu_{krit}$$
(3)

kde (σ_m) je vodivost matrice, (σ_p) je vodivost plniva, (ν_{crit}) je objemová koncentrace vodivého plniva na hranici perkolace a (q; s; t) jsou exponenty rovnice [23, 24, 25].



Obrázek 4 Závislost logaritmické stejnosměrné elektrické vodivosti na objemové koncentraci plniv – perkolační křivka [26].

2.1.2 Elektricky vodivá plniva

Polymery jsou obvykle elektrickými izolanty, a proto se pro zvýšení elektrické vodivosti přidávají elektricky vodivé částice. Kromě překročení perkolačního prahu je pro dosažení vodivosti důležitá také orientace plniva. Orientace plniva u vodivých kompozitních polymerů je klíčová pro zlepšení mechanických vlastností a zvýšení elektrické vodivosti kompozitu. Orientaci lze dosáhnout například pomocí smykového napětí a změnou poměru stran raznice a výplní. Na obrázku 5 můžeme vidět tři možnosti kontaktu plniva, kdy kontakt konec na konec (c) vede ke kompozitním materiálům s nejnižším perkolačním prahem a tím nejvyšší celkové vodivosti polymerního kompozitu [27].



Obrázek 5 Schéma tří různých vzorů kontaktu elektricky vodivých vláken (a) tělo a tělo; b) tělo a konec; (c) konec na konec [27].

2.1.2.1 Saze

Saze jsou používány jako plniva v elastomerech a plastech, aby modifikovaly mechanické, elektrické a optické vlastnosti. V gumárenských technologiích se využívají jako ztužující plnivo, UV stabilizátor a barvivo. V ostatních materiálech se používají například pro stínění elektrických kabelů, speciálních elektrických dílů v automobilech a elektrodách pro palivové články. Saze vznikají tepelným rozkladem organických látek za vzniku volných radikálů, které se rekombinují do cyklických uskupení v kapalném stavu. Výchozí kapky se spékají do dendrických agregátů. Saze se rozdělují do tří skupin podle způsobu výroby:

- 1. C saze kanálové
- 2. F saze retortové
- 3. T-saze termické

Struktura sazí a jejich specifický povrch jsou považovány za klíčové vlastnosti. Elektrická vodivost sazí je silně ovlivněna jejich strukturou a měrným povrchem. Zároveň koreluje s grafitickým charakterem první atomové vrstvy jejich povrchu. Grafický charakter popisuje podobnost struktury povrchu sazí s dokonalou strukturou grafitového povrchu [28, 29].

2.2 Hybridní elektromagnetické polymerní kompozity

Hybridní kompozity kombinují různé druhy plniv, které jsou vloženy do jednoho polymerního materiálu nebo naopak. Hybridní kompozity mají jedinečné vlastnosti, které lze použít ke splnění specifických požadavků na výrobek. Zájem o hybridní plnění polymerních kompozitů je motivován synergickým efektem, kdy kombinace dvou nebo více prvků vytváří větší výsledek než suma jejich individuálních účinků. Hybridní

elektromagnetické polymery, které kombinují elektricky vodivé a magnetické plnivo, fungují tak, že vodivá vrstva částečně obklopuje magnetickou částici a mění její účinnou magnetizaci, což vede ke změně efektivní propustnosti kompozitu [30, 31]. Bespyatykh (2008) uvádí, že permeabilita a feromagnetická rezonanční frekvence lze ovlivnit regulací vodivosti vrchní vrstvy a volbou vztahu mezi její tloušťkou a velikostí magnetické částice [32].

2.2.1 Magnetická plniva

Magnetické kompozity jsou materiály, které jsou schopny reagovat na magnetické pole. Díky svým vlastnostem našly magnetické kompozity široké uplatnění například v biomedicínských aplikacích, ve stínění elektromagnetického záření, jako senzory nebo magnetoreologické kapaliny [33].

2.2.1.1 Karbonylové železo

Karbonylové železo (CI) je důležitým materiálem pro magnetické kompozity s vysokou saturační magnetizací, velkou magnetickou permeabilitou a vysokou Curieovou teplotou. Karbonylové železo je elektricky nevodivé, protože částice jsou pokryty zoxidovanou vrstvou, která funguje jako izolant. CI jsou oxidy železa, které se vyrábí při vysoké teplotě a tlaku rozkladem Fe(CO)₅. Velikosti částic karbonylového železa má vliv na jeho mikrovlnné absorpční vlastnosti. Tvar a struktura částic karbonylového železa mají ovlivňují schopnost polarizovat se a absorbovat elektromagnetické záření. Velikost částic může ovlivnit chování karbonylového železa v magnetických polích a vlastnosti magnetického momentu [34, 35, 36, 37].

2.2.1.2 Ferity

Ferity jsou keramické sloučenina vyrobené z oxidů kovových prvků za vysoké teploty. Klasifikují se do čtyř hlavních typů, jako jsou spinelové ferity, šestihranné ferity, granátové ferity a orto-ferity. Ferity díky svým unikátním magnetickým vlastnostem jsou využívány jako plniva pro magnetické kompozity. Vlastnosti těchto materiálů umožňují zařazení do kategorií měkkých a tvrdých magnetů, což rozšiřuje možnosti jejich použití. Využívají se například v oblastech jako magnetická rezonance, nebo katalýze magnetických kapalin. Feritové polymerní kompozity jsou využívány v aplikacích pro mikrovlnné stínění a nacházejí uplatnění v mnoha elektronických zařízeních. Mají vysokou magnetickou permeabilitu, což je žádoucí v anténách, transformátorech a elektromagnetech, zatímco

jejich schopnost absorbovat mikrovlnnou energii je významná v oblasti mikrovlnných absorbérů. Ferity jsou také žádané v nanomedicíně díky svým superparamagnetickým vlastnostem a netoxicitě [38, 39, 40].

3 ELEKTROMAGNETICKÉ STÍNĚNÍ

Elektromagnetické stínění představuje klíčový bod v moderním inženýrství elektrotechniky, který má dopad na spolehlivost a bezpečnost elektrických zařízení. Vlivem elektromagnetického záření, produkovaného nejrůznějšími přístroji a zařízeními dochází k elektromagnetické interferenci (EMI), která ovlivňuje funkčnost dalších elektrických zařízení a může mít vliv na lidské zdraví [1, 41, 42].

3.1 Elektromagnetické záření a interference

Elektromagnetické záření se dá rozdělit do několika spekter o různých frekvencích a vlnových délkách viz obrázek 6. Toto záření je procesem neustálé interakce elektrického a magnetického pole šířícího se prostředím. Energii elektromagnetického záření představují fotonová kvanta, která jsou elementárními částicemi bez klidové hmotnosti. Foton šíří elektromagnetickou interakci rychlostí světla, která v daném prostředí závisí na permitivitě a permeabilitě. Toto záření vykazuje jak vlnové, tak částicové vlastnosti [41, 42, 43].



Obrázek 6 Elektromagnetické spektrum [43].

Elektromagnetická interference je jev, kdy elektromagnetické vlny z jednoho zdroje ovlivňují samotný zdroj, nebo ovlivňují signály přenášené jinými elektronickými zařízeními. K minimalizaci EMI a zajištění spolehlivé funkce elektronických zařízení, se používají různé techniky elektromagnetického stínění. Například použití speciálních materiálů, konstrukcí nebo obvodů, které absorbují, odrážejí nebo blokují elektromagnetické vlny a minimalizují tak jejich vliv na okolní zařízení [41, 44].

3.2 Princip elektromagnetického stínění

Elektromagnetické stínění, zajišťuje útlum elektromagnetických vln. Jednou z nejdůležitějších charakteristik stínícího materiálu je jeho účinnost stínění (SE), která vyjadřuje míru útlumu elektromagnetických vln zpravidla v dB. Při dopadu elektromagnetické vlny na stínící materiál můžou probíhat tři způsoby, jak se vlna bude chovat při dopadu na vzorek viz obrázek 7. Část vlny je odražena na rozhraní povrchu materiálu a okolního vzduchu (reflexe), část je absorbována materiálem při průchodu skrz něj (absorpce) a část vlny je přenesena přes materiál (transmise). Pro některé aplikace je důležitá pouze celková účinnost stínění bez ohledu na její složky (například stínění citlivého zařízení od vnějších šumů) pro jiné aplikace je zásadní míra účinnosti stínění absorbcí, přičemž reflexe je nežádoucí (například nutnost odstínění silného zdroje elektromagnetického záření nebo vojenství – technologie Stealth). Účinnost stínění je frekvenčně závislá veličina stejně jako poměr reflexe a absorbce. Obecně bývá u elektricky vodivých materiálů trend nárůstu stínění reflexí s rostoucí frekvencí [38, 41, 45].



Obrázek 7 Schéma možných útlumů elektromagnetické vlny dopadající na elektromagneticky stínící vzorek [46].

3.2.1 Měření S-parametrů

Na obrázku 8 můžeme vidět čtyři klíčové S – parametry, charakterizující dvouportová zařízení. Rozlišujeme dva primární typy měření, které tyto parametry umožňují. Parametry S21 a S12 se soustředí na přenos signálu, zatímco parametry S11 a S22 se zaměřují na odraz signálu. S11 a S22 poskytují údaje o koeficientu odrazu, impedanci, admitanci a poměru stojatých vln napětí v obou portech. Naopak S21 a S12 umožňují analyzovat zisk/ztrátu (známou též jako ztráta vložení), fázové zpoždění, popřípadě skupinové zpoždění signálu v zařízení [47, 48].



Obrázek 8 Schéma S – parametrů [47, 48].

3.2.2 Účinnost elektromagnetického záření

Účinnost elektromagnetického stínění, vyjádřená jako SE [dB], poskytuje důležité informace o schopnosti materiálu omezit průnik elektromagnetických vln do chráněného prostoru. Přepočet elektromagnetické účinnosti z S – parametrů je uveden v praktické části v kapitole 8 elektromagnetické stínění. Výpočet elektromagnetické účinnosti SE je uveden v rovnici 4:

$$SE = SE_R + SE_A + SE_M = 10\log\left(\frac{P_T}{P_I}\right) = 20\log\left(\frac{E_T}{E_I}\right) = 20\log\left(\frac{H_T}{H_I}\right)$$
(4)

Kde (P_I, E_I, H_I) a (P_T, E_T, H_T) označují výkon a intenzitu elektrického nebo magnetického pole v (index I) dopadajících a (index T) přenášených elektromagnetických vlnách. (R) je odraz vlny od vzorku, (A) je absorpce vlny a (T) je vlna, která prošla skrz vzorek. (SE) je celková účinnost stínění, která je součtem tří jevů (SE_R) útlum odrazem, (SE_A) útlum absorpcí a (SE_M) útlum vlivem odrazů uvnitř vzorku viz obrázek 5. (SE_M) úzce souvisí s (SE_A) a proto jej v nízkých frekvencích měření nelze odfiltrovat od (SE_A) a z toho důvodu se zanedbává [46, 49, 50].

4 3D TIŠTĚNÉ KOMPOZITY JEJICH ELEKTRICKÁ VODIVOST A ELEKTROMAGNETICKÉ STÍNĚNÍ

Kompozity používané k elektromagnetickému stínění jsou často plněny kovovými částicemi, uhlíkovými vlákny, ferity a dalšími. Tato plniva v polymerní matrici, popřípadě kombinace plniv (hybridní kompozity) umožňují dosáhnout požadované úrovně stínění ve zvoleném frekvenčním rozsahu a zároveň zachovat požadované mechanické vlastnosti. K elektromagnetickému stínění jsou využívány také plechy a fólie. Kovové fólie (plechy) nemaií dostatečnou chemickou odolnost а odolnost proti korozi a vedou k elektromagnetickému stínění pouze mechanismem reflexe. Vodivé kompozitní polymery vyrobené z izolačního polymeru a elektromagnetického plniva mají vlastnosti, které nabízejí široké spektrum využití pro použití k elektromagnetickému stínění. Mohou být lehké, flexibilní, chemicky stabilní a s využitím například 3D tisku jsou tvarově neomezené, na rozdíl od kovových fólií [51].

4.1 Kompozity s feritovými plnivy

Ferity jsou magnetickými materiály využívané díky své cenové dostupnosti, stabilnímu chování a širokému využití ve vysokofrekvenčních aplikacích. Ferity jsou využívány v širokém spektru aplikací, jako jsou mikrovlnné trouby, senzory, stabilizátory, nebo pro elektromagnetické stínění v elektrotechnice. Nanočástice feritů mají adsorpční, magnetické a katalytické vlastnosti [39].

Filamenty, které jsou plněny částicemi feritu, vyžadují určitý stupeň plnění pro dosažení efektivního elektromagnetického stínění. Faktor naplnění materiálu, klíčový pro vytvoření kontinuálního a flexibilního vlákna, je podstatně ovlivněn velikostí částic a jejich distribucí. Pro výrobu polymerních kompozitů s příměsí kovů prostřednictvím stereolitografie se ukazuje akrylonitrilbutadienstyren (ABS) vhodnou matricí. Tento materiál se snadno rozpouští v acetonu, což usnadňuje procesy výroby a je vhodný pro aplikace vyžadující zvýšenou objemovou koncentraci kovů [52].

Ve výzkumu 3D tisku kompozitního materiálu, jak uvádí Hanemann (2020), byla použita matrice z ABS, do níž bylo přidáno plnivo v podobě barnatého nanoferitu. Dosáhlo se plnění materiálu na úrovni čtyřiceti objemových procent, při kterém bylo možné úspěšně vytisknout vzorky. Při zkoumání magnetických vlastností byla pozorována spojitosti mezi obsahem feritu a magnetickými vlastnostmi nicméně přítomnost dutin vzniklých během tisku v materiálu výrazně ovlivňovala celkovou magnetizaci. Kvůli zlepšení by měl být zvážen výběr magnetického materiálu s většími částicemi a kulovitým tvarem, z důvodu minimalizace tvorby dutin a zlepšení homogenity struktury. Také by se mělo zvážit použití polymerní matrice s nižší viskozitou taveniny, což by mohlo redukovat vznik defektů během procesu tisku pomocí technologie FFF [53].

Hamzahem ve své studii v roce 2022 zjistil, že elektrická vodivost 3D tištěných vzorků obsahujících matrici ABS plněné měďnatým feritem v rozmezí od 8 do 14 objemových procent dosáhla hodnoty přibližně 10⁻¹¹ S·cm⁻¹, jak je znázorněno na obrázku 9. Nicméně Nishi (2010) zjistil, že se při vyšších obsazích feritu mědi, konkrétně v rozmezí 20 až 50 objemových procent, elektrická vodivost zvýšila přibližně na 10⁻⁷ S·cm⁻¹ u 3D tištěných vzorků. Tyto hodnoty stále indikují poměrně nevodivé vzorky (disipující elektrostatický náboj), což je hlavní nevýhoda použití feritů samostatně [54, 55].



Obrázek 9 Objemová elektrická vodivost na obsahu plniv ve vzorcích ABS/CuFerrit [54].

Iqbal (2019) uvádí, že studie mikrovlnné absorpce nanočástic barnatého feritu (B850) při vysokých frekvencích v X – pásmu (8,2–12,4 GHz) prokázala vysokou účinnost stínění s hodnotou 17,57 dB dosaženou při frekvenci 11,58 GHz. Tato účinnost stínění může být vysvětlena vysokými dielektrickými a magnetickými ztrátami způsobenými zvýšenou rotační rezonancí. Získané výsledky naznačují, že navrhovaný polymerní kompozit plněný nanočásticemi B850, může mít potenciál jako účinný materiál pro stínění elektromagnetických interferencí [56].

4.2 Elektricky vodivé kompozity

Mezi používaná elektricky vodivá plniva na bázi uhlíku, která nalézají uplatnění v různých aplikacích, patří nejčastěji saze a uhlíková vlákna. Ačkoli použití plniv jako jsou uhlíkové nanotrubice nebo grafen slibují dosažení perkolace při nízkých koncentracích, vzhledem k jejich ceně dosud nedošlo k jejich aplikačnímu využití kromě specifických případů.

4.2.1 Uhlíková vlákna

Uhlíková vlákna patří mezi klíčové nanomateriály s výbornými vlastnostmi. Například vysoká houževnatost podobná diamantu, nízká hmotnost, vynikající pevnost a elasticita, dobře tepelně stabilní charakter a vysoká elektrická vodivost. Uhlíková vlákna jsou tenké vlákna vyrobené spalováním za vysoké teploty (nad 1000 °C) bez přítomnosti kyslíku oxidovaného prekurzoru, například polyakrylonitrilu (PAN) [17].

Implementace uhlíkových vláken do polymerní matrice zvyšuje vodivé cesty, což vede ke zvýšené účinnosti stínění (SE) hlavně absorpcí. Vodivé CF v polymerní matrici zvyšují dielektrickou permitivitu vzorku, čímž umožňují kompozitu fungovat jako elektromagnetický absorbér, kde energie elektromagnetických vln je rozptýlena polarizací a ztrátou elektrické energie. Kompozitní štíty na bázi uhlíku nabízejí různé výhody, včetně nižší hustoty, vyšší odolnosti proti korozi [50].

V studii od Abediho (2022) byla měřena elektromagnetická účinnost stínění v rozsahu frekvencí X-pásma (8,2–12,4 GHz) pomocí 4 – portového výkonnostního síťového analyzátoru. Vzorky byly vyrobeny pomocí 3D tiskárny polyétherétherketonu (LM PEEK) s nízkou teplotou zpracovatelnosti zesíleného kontinuálním uhlíkovým vláknem (CCF). Zvyšováním počtu vrstev z jedné na šest se průměrná celková účinnost stínění (SE_T) téměř lineárně zvýšila z 11,40 na 52,11 dB. U vzorků s různou orientací vláken došlo k nárůstu účinnosti stínění s rostoucí orientací vláken (nebo snižováním úhlu mezi elektrickým polem a vlákny). Změny účinnosti stínění byly pozorovány i u vzorků s různým počtem vrstev mezi 10 a 11,5 GHz. Mezi všemi vzorky převažoval mechanismus stínění absorbcí [50].

4.2.2 Saze

Saze (CB) jsou široce používány k vývoji vodivého polymeru díky elektrické vodivosti, nízké hustotě a velké chemické stabilitě. Řadí se mezi materiály, které jsou schopny absorbovat mikrovlny. Praktické mikrovlnné absorbéry kombinují mikrovlnně absorbující prášky s polymerní matricí. Tyto materiály mají vynikající mikrovlnné absorpční schopnosti a současně zachovávají dobré mechanické vlastnosti, což je dělá ideálními pro konstrukční účely. Schopnost útlumu mikrovln je hlavně způsobena konduktivními ztrátami, polarizací rozhraní, polarizací dipólu a vícerými odrazy, které jsou ovlivněny distribucí částic. Například Lei (2020) uvádí, že kompozit polypropylenu plněným sazemi dosahuje vysokých úrovní absorpce mikrovln při určitých tloušťkách a širokých pásmech frekvencí [57].

4.3 Hybridní polymerní kompozity

4.3.1 Nanokompozit ferit/CNT

Hybridní kompozitní systémy Cu/Ni/Zn-ferit a vícestěnné uhlíkové nanotrubičky (CNT) substituované cerem byly syntetizovány metodou chemické depozice z plynné fáze. Podle Sambhudevana (2021) byla maximální ztráta odrazem asi - 49 dB pro vzorek o tloušťce 2,5 mm. Přítomnost CNT zajišťuje, že šířka pásma a ztráta odrazem se zvyšují s vhodnou tloušťkou. Mikrovlnné absorbční vlastnosti byly modulovány zvýšením koncentrace plniva. Optimální absorbce mezi 8,2 a 12,2 GHz byla získána při 0,16 % koncentrace plniva a o tloušťce vzorku 2,5 mm [39].

4.3.2 Polyanilín s barnatým feritem a vícevrstvými uhlíkovými nanotrubičkami

Zahari (2016) zkoumal elektromagnetickou účinnost stínění kompozitů, které obsahují polyanilin (PANI) barnatý ferit (BaFe₁₂O₁₉) a vícevrstvé uhlíkové nanotrubice (MWCNT). Zvýšení plnění MWCNT vede ke zlepšení stínícího účinností kompozitu až do limitu 40 dB. Optimální výkon stínění elektromagnetické účinnosti je prokázán u vzorku PBM4 (20 % hmotnosti MWCNT) viz obrázek 10 s hodnotami SE_R a SE_A 5,1 dB při 8,2 GHz respektive 36,4 dB při 12,4 GHz [58].



Obrázek 10 Vliv různých koncentrací MWCNT na účinnost stínění [58].

II. PRAKTICKÁ ČÁST

5 CÍL PRÁCE

Cílem diplomové práce je vyvinout hybridní kompozit s optimálním podílem vodivého a magnetického plniva, který zajistí stejnosměrnou elektrickou vodivost a efektivní elektromagnetické stínění v 3D tištěných součástkách. Cílem je nalézt optimální poměr obou typů plniv, který maximalizuje jejich synergetický efekt. Výsledný materiál by měl být schopen vést proud a dosahovat elektromagnetické stínění s účinností $SE_T > 10$ dB.

Postup práce:

- Připraví se polymerní směsi o různých koncentracích sazí (ABS/CB) pomocí hnětacího stroje. Ze směsí budou vylisovány desky o tloušťce 1,5 ± 0,5 mm za pomocí ručního lisu. Následuje naměření elektrické vodivosti s cílem nalézt perkolační práh. Na vzorcích se sazemi bude naměřena a vypočtená elektromagnetická stínící účinnost.
- 2. Připraví se polymerní kompozity o různých koncentracích magnetických plniv (ABS/CI; ABS/MnZn) a hybridní kompozity o různých koncentracích sazí a magnetických plniv (ABS/CB/CI; ABS/CB/MnZn) na hnětacím stroji. Ze směsí budou vylisovány desky o tloušťce 1,5 ± 0,5 mm za pomocí hydraulického lisu. Následuje naměření elektrické vodivosti a elektromagnetického stínění.
- 3. Optimalizují se koncentrace vhodné pro výrobu filamentu na 3D tisk.
- 4. Vytisknou se vzorky z vyrobeného filamentu.
- Naměří se elektrická vodivost a účinnost elektromagnetického stínění u 3D tištěných vzorků.

6 PŘÍPRAVA POLYMERNÍCH SMĚSÍ

Pro přípravu směsí byl využit hnětací stroj (Brabender Plastograph), který zajistil konzistentní podmínky pro přípravu všech směsí. Teplota hnětacího stroje byla nastavena na 250 °C a rychlost hnětení byla 75 $\frac{ot.}{min}$. Vybraná matrice všech směsích byla akrylonitrilbutadien-styren (ABS Polyac 737), zatímco elektricky vodivé plnivo byly saze (CB - Chezacard AC80). Magnetická plniva přidávána do kompozitů se následně posuzovala mezi sebou karbonylové železo (CI – BASF SQ) a manganozinečnatý ferit (FERRIT N27). Kombinace plniv bude uvedena v tabulkách 1–6.

Tabulka 1 Směsi obsahující saze ABS/CB

Název vzorku	ABS [hm.%]	CB [hm.%]
ABS/CB 2	98	2
ABS/CB 3	97	3
ABS/CB3.5	96,5	3,5
ABS/CB 4	96	4
ABS/CB 5	95	5
ABS/CB 6	94	6

Tabulka 2 Směsi s karbonylovým železem ABS/CI

Název vzorku	ABS [hm.%]	CI [hm.%]
ABS/CI30	70	30
ABS/CI50	50	50
ABS/CI70	30	70

Tabulka 3 Směsi s manganozinečnatým feritem ABS/MnZn

Název vzorku	ABS [hm.%]	MnZn [hm.%]
ABS/MnZn30	70	30
ABS/MnZn50	50	50
ABS/MnZn70	30	70

Tabulka 4 Hybridní kompozity s karbonylovým železem ABS/CB/CI

Název vzorku	ABS [hm.%]	CB [hm.%]	CI [hm.%]
ABS/CB5/CI30	65	5	30
ABS/CB5/CI40	55	5	40
ABS/CB3/CI50	47	3	50
ABS/CB5/CI50	45	5	50
ABS/CB7/CI50	43	7	50
ABS/CB5/CI70	25	5	70
ABS/CB3/CI70	27	3	70

Název vzorku	ABS [hm.%]	CB [hm.%]	MnZn [hm.%]
ABS/CB5/MnZn30	65	5	30
ABS/CB3/MnZn50	47	3	50
ABS/CB5/MnZn50	45	5	50
ABS/CB7/MnZn50	43	7	50
ABS/CB5/MnZn70	25	5	70
ABS/CB3/MnZn70	27	3	70

Tabulka 5 Hybridní kompozity s manganozinečnatým feritem ABS/CB/MnZn

Tabulka 6 Vybrané směsi k přípravě filamentu pro 3D tisk

Název vzorku	ABS [hm.%]	CB [hm.%]	CI [hm.%]	MnZn [hm.%]
ABS/CB4	96	4	-	-
ABS/CB4/CI20	76	4	20	-
ABS/CB4/MnZn20	76	4	-	20
ABS/CB4/CI40	56	4	40	-
ABS/CB4/MnZn40	56	4	-	40
ABS/CB5/CI30	55	5	30	-
ABS/CB5/MnZn30	55	5	-	30

6.1 Příprava vzorků z vylisované desky

Z připravených směsí viz tabulky 1–5 byly vytvořeny desky o tloušť ce 1,5–2,5 mm. Tyto desky byly lisovány na hydraulickém lisu (LabEcon 300) za následujících podmínek: teplota 205 °C, tlak 200 kN, doba lisování 3 minuty s následným chlazením po dobu 3 minut. Na deskách byla měřena elektrická vodivost. Pro měření elektromagnetické účinnosti a rázové houževnatosti bylo nutné vyřezat vzorky pomocí laseru (laser Class 4). Vzorky na skenovací elektronovou mikroskopii (SEM) byly připraveny kryogenním lámáním.

6.2 Příprava 3D vytištěných vzorků

Z namíchaných směsí viz tabulka 6 byly připraveny filamenty ve firmě Fillamentum Manufacturing Czech s. r. o. na laboratorním extrudéru (3devo) při 240 °C. Z připraveného filamentu byly vytisknuty vzorky při 264 °C na 3D tiskárně (DELTA 4070 PRO) v Plastikářským klastru. Pro měření elektromagnetické účinnosti byly vzorky vyřezané pomocí laseru (laser Class 4).

7 SKENOVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE

Kvůli zkoumání mikroskopické struktury a distribuce částic hybridních kompozitů byla provedena zkouška pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM). Byly zvoleny dva kompozity, jeden plněný karbonylovým železem a sazemi, druhý plněný manganozinečnatým feritem a sazemi, konkrétně ABS/CB5/CI50 a ABS/CB5/MnZn50. Měření bylo provedeno z důvodu zjištění distribuce magnetických částic v matrici ABS a posouzení kvality míchání materiálů v hnětacím stroji. Vzorky na skenovací elektronovou mikroskopii (SEM) byly připraveny kryogenním lámáním. Zkouška byla provedena na stolním rastrovacím elektronovém mikroskopu Phenom Pro se zvětšením 20–100000x, v BSED topografickém režimu a urychlovacím napětí 5 a 10 kV.



Obrázek 11 Snímek z elektronové mikroskopie: vlevo ABS, vpravo ABS/CB5.

Částice sazí nejsou na snímku, který je vpravo na obrázku 11 viditelné v porovnání s čistým ABS, které je na snímku vlevo. Na obrázku 12 můžeme vidět, že kompozity s karbonylovým železem vykazují lepší dispergaci plniva v polymerní matrici. Kompozity s manganozinečnatým feritem tvoří větší agregáty, což je způsobeno jejich polygonálním tvarem, který je viditelny na obrázku 13. Velikosti manganozinečnatého feritu je průměrně kolem 10 µm a karbonylové železo má kulovité částice o velikosti 4 µm.



Obrázek 12 Snímek z elektronové mikroskopie: vlevo ABS/CB5/MnZn50, vpravo ABS/CB5/CI50.



Obrázek 13 Snímek z elektronové mikroskopie: vlevo ABS/CB5/MnZn50, vpravo ABS/CB5/CI50.
8 STEJNOSMĚRNÁ ELEKTRICKÁ VODIVOST

Elektrická vodivost byla přepočítána z měrného elektrického odporu. Elektrický odpor vzorků objemový (R_v) i plošný (R_s) byl měřen podle normy ČSN EN 61340-2-3 ed. 2. přístrojem (Metriso 3000). Byla zvolena metoda měření pro nerovinné materiály kruhovou elektrodou s závažím pro vyrovnání případných nerovností.

8.1 Přepočet elektrického odporu na měrný elektrický odpor

Naměřený elektrický odpor je nutné přepočítat na měrný elektrický odpor jak pro objemový, tak i pro povrchový elektrický odpor. K odvození byl použit základní vztah 5 pro výpočet odporu:

$$\rho = \frac{R \cdot S}{l} \left[\Omega \cdot m \right] \tag{5}$$

kde (ρ) je měrný elektrický odpor, (R) je naměřený elektrický odpor, (S) je průřez vzorku a délka vzorku je (l). Pro výpočet měrného povrchového elektrického odporu (ρ_S) byl použit vztah 6:

$$\rho_S = \frac{R_S \cdot \pi \cdot 2}{\ln\left(\frac{d_2}{d_1}\right)} \left[\Omega\right] \tag{6}$$

kde (R_S) je naměřený povrchový odpor, $\left(\frac{d_2}{d_1}\right)$ je podíl průměrů elektrody. Pro výpočet objemového měrného odporu (ρ_V) byl použit vztah 7:

$$\rho_V = \frac{R_V \cdot \pi \cdot d_1^2}{4 \cdot h} \left[\Omega \cdot \mathbf{m} \right] \tag{7}$$

kde (R_V) je naměřený objemový odpor, (d) je průměr elektrody a (h) je tloušťka měřeného vzorku.

Průměry kruhové elektrody byly konstantní pro všechny vzorky ($d_1 = 30 \text{ mm}$; $d_2 = 57 \text{ mm}$). Tloušťka jednotlivých vzorků byla měřena na 8 místech digitálním mikrometrem. Odpor byl měřen vždy osmkrát, čtyřikrát z jedné strany na různých místech a poté z druhé. Hodnoty naměřených odporů, tloušťky vzorků a vypočítaných měrných odporů jsou uvedeny v následující tabulce 7.

Název vzorku	Tloušťka [cm]	Rs [Ω]	R _V [Ω]	ρs [Ω]	ρV [Ω,cm]
ABS	0,15±0,01	$(1,2\pm0,0)\cdot10^{12}$	$(1,2\pm0,0)\cdot10^{12}$	$(1,2\pm0,0)\cdot10^{13}$	$(5,9\pm2,8)\cdot10^{13}$
ABS/CB 2	0,16±0,01	$(1,2\pm0,0)\cdot10^{12}$	(1,2±0,0)·10 ¹²	$(1,2\pm0,0)\cdot10^{13}$	$(5,5\pm0,1)\cdot10^{13}$
ABS/CB 3	0,19±0,02	$(1,1\pm0,0)\cdot10^{12}$	(1,2±0,0)·10 ¹²	$(1,1\pm0,1)\cdot10^{13}$	$(4,4\pm0,1)\cdot10^{13}$
ABS/CB3,5	0,16±0,01	(9,4±8,7)·10 ⁵	(2,2±2,9)·10 ⁵	(2,0±4,49).1012	(9,1±9,9)·10 ¹²
ABS/CB 4	0,17±0,03	$(2,3\pm1,5)\cdot10^{5}$	$(5,6\pm2,3)$ ·10 ⁴	$(3,1\pm1,6)\cdot10^{6}$	$(2,6\pm0,1)\cdot10^{6}$
ABS/CB 5	0,19±0,01	$(4,4\pm5,6)$ ·10 ³	$(2,5\pm1,9)$ ·10 ³	$(4,4\pm5,7)$ ·10 ⁴	$(9,9\pm7,7)\cdot10^4$
ABS/CB 6	0,20±0,02	$(2,0\pm4,5)\cdot10^3$	$(1,2\pm 5,6)$ ·10 ⁴	$(2,1\pm9,9)\cdot10^4$	$(6,1\pm2,6)\cdot10^4$
ABS/CI30	0,14±0,04	$(1,0\pm0,0)\cdot10^{12}$	$(1,2\pm0,0)\cdot10^{12}$	$(1,2\pm0,0)\cdot10^{13}$	$(6,2\pm1,3)\cdot10^{13}$
ABS/CI50	0,18±0,04	$(1,2\pm0,0)\cdot10^{12}$	(1,2±0,0)·10 ¹²	$(1,2\pm0,0)\cdot10^{13}$	$(5,0\pm0,1)\cdot10^{13}$
ABS/CI70	0,18±0,01	$(1,2\pm0,0)\cdot10^{12}$	(1,1±2,5)·10 ¹²	$(1,2\pm0,0)\cdot10^{13}$	$(4,5\pm1,2)\cdot10^{13}$
ABS/CB5/CI30	0,22±0,01	$(4,6\pm1,4)\cdot10^2$	(5,6±3,9)·10 ²	$(4,6\pm1,5)\cdot10^3$	$(1,8\pm1,3)\cdot10^4$
ABS/CB5/CI40	0,23±0,01	$(2,7\pm1,7)\cdot10^2$	$(5,5\pm5,5)\cdot10^3$	$(2,8\pm1,8)\cdot10^3$	(1,8±1,8)·10 ⁵
ABS/CB3/CI50	0,25±0,02	$(5,7\pm1,6)$ ·10 ²	$(1,7\pm2,8)\cdot10^3$	$(5,7\pm1,6)\cdot10^3$	$(5,4\pm8,9)\cdot10^4$
ABS/CB5/CI50	0,27±0,02	$(2,5\pm2,1)\cdot10^2$	$(1,1\pm4,2)\cdot10^{2}$	$(1,1\pm0,4)\cdot10^3$	$(6,9\pm6,1)\cdot10^3$
ABS/CB7/CI50	0,16±0,02	(9,8±2,8)·10 ¹	(9,6±2,9)·10 ¹	(9,7±23)·10 ²	$(4,5\pm1,2)\cdot10^3$
ABS/CB5/CI70	0,4±0,001	$(6,2\pm1,4)\cdot10^{1}$	$(6,1\pm3,3,)\cdot10^{1}$	$(6,2\pm1,4)\cdot10^2$	$(1,1\pm0,6)\cdot10^3$
ABS/CB3/CI70	0,12±0,01	$(1,6\pm3,0)\cdot10^2$	$(1,9\pm1,2)\cdot10^2$	$(1,6\pm0,3)\cdot10^3$	$(1,2\pm0,6)\cdot10^4$
ABS/MnZn30	0,14±0,01	$(1,2\pm0,0)\cdot10^{12}$	(8,6±2,1)·10 ¹⁰	$(1,2\pm0,0)\cdot10^{13}$	$(4,3\pm1,5)\cdot10^{12}$
ABS/MnZn50	0,18±0,01	(9,5±3,5)·10 ¹¹	(8,5±3,8)·10 ¹¹	(9,1±3,7)·10 ¹²	$(3,9\pm1,1)\cdot10^{13}$
ABS/MnZn70	0,23±0,01	(1,2±1,2)·10 ¹⁰	$(1,2\pm2,5)\cdot10^{11}$	$(1,2\pm0,6)\cdot10^{11}$	(3,0±1,7)·10 ¹¹
ABS/CB5/MnZn30	0,28±0,02	(1,9±3,6)·10 ⁵	(2,1±4,5)·10 ¹¹	$(2,0\pm4,1)\cdot10^{6}$	(6,5±9,9).1012
ABS/CB3/MnZn50	0,30±0,01	$(1,2\pm2,7)\cdot10^{6}$	$(2,1\pm2,5)\cdot10^{6}$	$(1,4\pm2,9)$ ·10 ⁷	(6,5±6,9)·10 ⁷
ABS/CB5/MnZn50	0,33±0,01	$(1,4\pm3,2)\cdot10^{6}$	$(9,5\pm3,1)$ ·10 ⁶	$(1,7\pm3,5)\cdot10^7$	(6,6±5,1).107
ABS/CB7/MnZn50	0,19±0,02	(8,5±3,3)·10 ¹	$(1,3\pm3,8)\cdot10^2$	(8,5±3,3)·10 ²	$(5,2\pm1,7)\cdot10^{3}$
ABS/CB5/MnZn70	0,54±0,03	$(2,5\pm2,8)\cdot10^{2}$	$(6,1\pm1,3)\cdot10^{7}$	$(1,3\pm0,4)\cdot10^{3}$	$(3,5\pm6,9)\cdot10^7$
ABS/CB3/MnZn70	0,16±0,01	$(1,8\pm0,1)\cdot10^2$	$(1,2\pm9,8)\cdot10^2$	$(1,8\pm0,9)\cdot10^3$	$(5,7\pm1,9)\cdot10^3$

Tabulka 7 Naměřené odpory a vypočítané měrné odpory na všech lisovaných vzorcích

8.2 Přepočet měrného elektrického odporu na elektrickou vodivost

Elektrická vodivost (λ) je převrácená hodnota měrného elektrického odporu (ρ) z toho vyplývá vztah pro povrchovou elektrickou vodivost 8 a zároveň vztah 9 pro objemovou elektrickou vodivost vzorků.

$$\lambda_S = \frac{1}{\rho_S} \left[S \right] \tag{8}$$

$$\lambda_V = \frac{1}{\rho_V} \left[S \cdot m^{-1} \right] \tag{9}$$

Hodnoty vypočtené povrchové elektrické vodivosti a objemové elektrické vodivosti pro všechny vzorky jsou uvedeny v tabulce 8.

Název vzorku	6 _s [S]	бv [S,сm-1]
ABS	$(8,3\pm0,0)\cdot10^{-14}$	$(1,7\pm0,0)\cdot10^{-14}$
ABS/CB 2	$(8,3\pm0,0)\cdot10^{-14}$	$(1,8\pm0,0)\cdot10^{-14}$
ABS/CB 3	$(9,1\pm0,0)\cdot10^{-14}$	$(2,2\pm0,1)\cdot10^{-14}$
ABS/CB3,5	$(1,1\pm4,1)\cdot10^{-7}$	(1,0±3,3)·10 ⁻⁷
ABS/CB 4	$(4,3\pm 8,9)\cdot 10^{-7}$	(4,1±3,1)·10 ⁻⁷
ABS/CB 5	$(2,3\pm2,8)\cdot10^{-5}$	(1,0±1,1).10-5
ABS/CB 6	$(4,9\pm1,3)\cdot10^{-5}$	(2,4±6,9)·10 ⁻⁵
ABS/CI30	$(8,3\pm0,0)\cdot10^{-14}$	$(1,7\pm0,0)\cdot10^{-14}$
ABS/CI50	$(8,3\pm0,0)\cdot10^{-14}$	$(2,1\pm0,1)\cdot10^{-14}$
ABS/CI70	$(8,3\pm0,0)\cdot10^{-14}$	$(2,5\pm0,2)\cdot10^{-14}$
ABS/CB5/CI30	$(2,5\pm0,1)\cdot10^{-4}$	(7,9±4,0)·10 ⁻⁵
ABS/CB5/CI40	$(9,6\pm0,1)\cdot10^{-3}$	(1,8±1,7)·10 ⁻⁵
ABS/CB3/CI50	$(1,8\pm3,8)\cdot10^{-4}$	(1,0±0,6).10-4
ABS/CB5/CI50	(1,1±0,4)·10 ⁻ 3	(3,1±2,0)·10 ⁻⁴
ABS/CB7/CI50	(1,2±0,6)·10-3	(2,5±0,9)·10 ⁻⁴
ABS/CB5/CI70	$(1,7\pm0,4)$ ·10 ⁻³	$(1,1\pm0,4)\cdot10^{-3}$
ABS/CB3/CI70	(6,5±1,2)·10 ⁻⁴	(1,1±0,5)·10 ⁻⁴
ABS/MnZn30	$(8,3\pm0,0)\cdot10^{-14}$	$(2,3\pm0,8)\cdot10^{-13}$
ABS/MnZn50	$(1,4\pm0,8)\cdot10^{-13}$	$(2,8\pm0,9)\cdot10^{-14}$
ABS/MnZn70	$(1,1\pm0,7)\cdot10^{-11}$	(4,4±2,2)·10 ⁻¹²
ABS/CB5/MnZn30	$(1,9\pm1,7)\cdot10^{-4}$	(3,5±4,2)·10 ⁻⁸
ABS/CB3/MnZn50	$(2,1\pm1,1)\cdot10^{-4}$	(1,2±1,7)·10 ⁻⁴
ABS/CB5/MnZn50	$(5,4\pm4,5)\cdot10^{-4}$	(3,1±6,3)·10 ⁻⁵
ABS/CB7/MnZn50	$(1,4\pm0,6)$ ·10 ⁻³	(2,1±0,5)·10 ⁻⁴
ABS/CB5/MnZn70	(8,2±1,7)·10 ⁻⁴	$(1,1\pm0,6)\cdot10^{-3}$
ABS/CB3/MnZn70	$(6,3\pm2,5)\cdot10^{-4}$	$(1,9\pm0,6)\cdot10^{-4}$

Tabulka 8 Vypočtená povrchová a objemová elektrická vodivost lisovaných vzorků

8.3 Stanovení perkolačního prahu směsí ABS/CB

Stanovení elektrické vodivosti, kde začínají saze v matrici ABS perkolovat, mělo za cíl určit, jaké plnivo sazí by mělo být použito v hybridních kompozitech. Pro stanovení perkolačního prahu byl vytvořen graf závislosti objemové elektrické vodivosti na koncentraci sazí, jak je znázorněno na obrázku 14.



Obrázek 14 Graf závislosti elektrické objemové vodivosti na obsahu plniva ABS/CB.

V grafu na obrázku 14 lze pozorovat, že nad koncentraci sazí 3 hm. % začíná materiál překračovat perkolační práh, u 3,5 hm. % se již jedná se o nadprahovou koncentraci. Pro další směsi byly zvoleny koncentrace sazí jak pod perkolačním, tak nad perkolačním prahem. Konkrétně pro lisované desky byly vybrány koncentrace 3, 5 a 7 hm. %, zatímco pro tištěné vzorky byly vybrány koncentrace 3 a 4 hm. %.

8.4 Elektrická vodivost lisovaných vzorků

Na obrázku 15 můžeme vidět porovnání objemové elektrické vodivosti (G_V) s povrchovou elektrickou vodivostí (G_S) v grafické závislosti na koncentraci sazí, pro ABS plněné sazemi. Pro objemovou i povrchovou vodivost začíná kompozit perkolovat nad koncentraci sazí 3 hm. %.



Obrázek 15 Graf závislosti elektrických vodivostí na koncentraci plniva ABS/CB.

V následujících čtyřech grafech je vynesená závislost dané elektrické vodivosti na koncentraci magnetického plniva. Zároveň každá křivka znázorňuje jinou koncentraci sazí viz legenda. Žlutý bod v následujících grafech znamená, že se jedná o směs ABS/CB7/CI50 (ABS/CB7/MnZn50). Modrá křivka ukazuje čisté ABS bez obsahu sazí s obsahem magnetického plniva.



Obrázek 16 Graf závislosti povrchové elektrické vodivosti na koncentraci karbonylového železa plniva a koncentraci sazí.

Z grafu na obrázku 16 je zřejmé, že směsi obsahující pouze karbonylové železo nevykazují vysokou povrchovou elektrickou vodivost, dosahují povrchové elektrické vodivosti ~ 10^{-12} S. Ostatní směsi dosahují povrchové elektrické vodivosti od 2,5 · 10⁻⁴ do 1,2 · 10⁻³ S. Nejlépe elektricky povrchově vodivé směsi jsou ABS/CB7/CI50, ABS/CB5/CI50 a ABS/CB5/CI70.



Obrázek 17 Graf závislosti objemové elektrické vodivosti na koncentraci karbonylového železa plniva a koncentraci sazí.

Na obrázku 17 je grafické vynesení závislosti objemové elektrické vodivosti na koncentraci karbonylového železa. Směsi obsahující pouze karbonylové železo vykazují malou elektrickou objemovou vodivost, dosahují objemové elektrické vodivosti ~ 10^{-14} S·cm⁻¹. Ostatní směsi dosahují povrchové elektrické vodivosti mezi 7,9 · 10^{-5} a 1,1 · 10^{-3} S·cm⁻¹. Nejnižší objemovou elektrickou vodivost 7,9 · 10^{-5} S·cm⁻¹ dosahuje směs ABS/CB5/CI40. Naopak nejvyšší dosažená hodnota 1,1 · 10^{-3} S·cm⁻¹ byla naměřena na směsi ABS/CB5/CI70.



Obrázek 18 Graf závislosti povrchové elektrické vodivosti na koncentraci manganozinečnatého feritu plniva a koncentraci sazí.

Z grafu na obrázku 18 je zřejmé, že směsi obsahující manganozinečnatý ferit při 70 hm. % dosahuje elektrické povrchové vodivosti $\sim 10^{-12}$ S. Nejvyšší povrchové elektrické vodivosti dosahuje kompozit ABS/CB7/MnZn50 1,4 \cdot 10⁻³ S a směsi, které jsou plněny 70 hm. % manganozinečnatým feritem ABS/CB3/MnZn70 a ABS/CB5/MnZn70.



Obrázek 19 Graf závislosti objemové elektrické vodivosti na koncentraci manganozinečnatého feritu plniva a koncentraci sazí.

Grafická závislost objemové elektrické vodivosti na koncentraci manganozinečnatého feritu je zobrazena na obrázku 19. Směsi obsahující pouze manganozinečnatý ferit a kompozit ABS/CB5/MnZn30 dosahují elektrické objemové vodivosti $\sim 10^{-13}$ S·cm⁻¹. Nejvýše naměřené objemové elektrické vodivosti $1,2 \cdot 10^{-4}$ S·cm⁻¹ dosahují kompozity ABS/CB7/MnZn50 a ABS/CB3/MnZn70.

Naměřený měrný elektrický odpor byl přepočítán na objemovou a povrchovou elektrickou vodivost. Byl nalezen perkolační práh směsí ABS/CB a byla stanovena koncentrace sazí pro hybridní kompozity. Povrchová elektrická vodivost kompozitu ABS/CB/CI byla nejvyšší u směsí ABS/CB7/CI50, ABS/CB5/CI50 a ABS/CB5/CI70 ~10⁻³ S. U kompozitů ABS/CB/MnZn byla naměřena hodnota ~10⁻³ S na směsích ABS/CB3/MnZn70 a ABS/CB5/MnZn70. Nejvyšší objemová elektrická vodivost byla u kompozitu ABS/CB5/CI70 1,1 · 10⁻³ S·cm⁻¹, ve směsi ABS/CB/MnZn dosáhly hodnoty ~10⁻⁴ S·cm⁻¹ dvě směsi ABS/CB7/MnZn50 a ABS/CB3/MnZn70. Kompozity obsahující karbonylové železo dosahují vyšší vodivosti již při nižším podílu plniva ve srovnání se směsmi obsahujícími manganozinečnatý ferit. Tvary částic magnetických plniv mohou významně ovlivnit jejich distribuci a interakci v polymerní matrici, což má vliv na elektrickou vodivost kompozitního materiálu. Na obrázcích 11–13 vidíme, že karbonylové železo s kulovitý tvar, zatímco částice manganozinečnatého feritu mají polygonální formu. Karbonylové železo s kulovitým tvarem se lépe distribuovalo v matrici což mohlo mít za

následek lepší vodivost, již při nižších objemech plnění. Polygonální tvar manganozinečnatých feritů a jeho tendence tvořit agregáty plniva v matrici, snižují kontaktní plochu. To způsobuje nižší vodivost v kompozitech s nižším plněním manganozinečnatého feritu [22, 59, 60].

9 ELEKTROMAGNETICKÉ STÍNĚNÍ

Nejdříve byly naměřené magnetické vlastnosti pomocí vibračního magnetometru (VSM, Model 7404, Lake Shore, Westerville, OH). Analyzovány byly vlastnosti použitých magnetických plniv, konkrétně karbonylového železa a manganozinečnatého feritu.



Obrázek 20 Graf magnetismu magnetických plniv karbonylového železa a manganozinečnatého feritu.

Na obrázku 20 je znázorněno, že karbonylové železo (CI) vykazuje vyšší magnetický moment než manganozinečnatý ferit. Manganozinečnatý ferit (MnZn) vykazuje stabilnější magnetický moment při vyšších hodnotách magnetického pole, které bylo měřeno v rozsahu 0–10 kOe. Karbonylové železo bude účinnější při nižších intenzitách magnetického pole [62].

Elektromagnetická stínící účinnost byla měřena pomocí přístroje Agilent Technologies řady E5071C ve třech různých frekvenčních spektrech. L – pásmo (0,1–1,5 GHz), G – pásmo (3,95–5,85 GHz) a X – pásmo (8,2- 12,4 GHz). Vyhodnoceny byly S parametry v dB (S11 a S21), které poskytují informace o návratové ztrátě nebo odrazu vlny. Z S parametrů byly vypočítány pomocí vztahů 10–12 množství transmise (T), absorbce (A) a reflexe (R) vlny [61].

$$R = 10^{\frac{S_{11}}{10}} \tag{10}$$

$$T = 10^{\frac{S_{21}}{10}} \tag{11}$$

$$A = 1 - R - T \tag{12}$$

Elektromagnetické stínění se dá rozložit do příspěvků stínění vlivem odrazu (SE_R) a (SE_A) stínění pohlcením. Celkové elektromagnetické stínění (SE_T) je potom rovno součtu složek (SE_R) a (SE_A) viz vztahy 13–15.

$$SE_R = 10 \cdot log\left(\frac{1}{(1-R)}\right) [dB]$$
 (13)

$$SE_A = 10 \cdot log\left(\frac{(1-R)}{T}\right)$$
 [dB] (14)

$$SE_T = SE_R + SE_A \,[\mathrm{dB}] \tag{15}$$

9.1 Elektromagnetické stínění lisovaných vzorků

Vypočtené hodnoty transmise (T), absorbce (A) a reflexe (R) byly graficky znázorněny pro každý připravený kompozit. Z důvodu podobného průběhu každého kompozitu budou prezentovány pouze výsledky pro dva vybrané materiály, a to ABS/CB3/CI50 obrázek 21 a ABS/CB3/MnZn50 obrázek 22. V nižších frekvenčních pásmech, konkrétně v pásmu L, byly pozorovány fluktuace v důsledku nízké účinnosti elektromagnetického stínění. V pásmu G a X již nedocházelo k výrazným změnám.



Obrázek 21 Graf transmise (T), absorbce (A) a reflexe (R) u kompozitu ABS/CB3/CI50.



Obrázek 22 Graf transmise (T), absorbce (A) a reflexe (R) u kompozitu ABS/CB3/MnZn50.

Ze tří naměřených spekter byly vybrány frekvence 1, 5 a 10 GHz, které představují reprezentativní hodnoty stínící schopnosti materiálů a byly vypracovány sloupcové grafy SE_R , SE_A a SE_T pro všechny materiály viz obrázky 23–31. Z L – pásma byla vybrána frekvence 1 GHz a byly vypracovány sloupcové grafy pro matrici čistě se sazemi, pro hybridní kompozity s karbonylovým železem a pro hybridní kompozity s manganozinečnatým feritem viz obrázky 23–25.



Obrázek 23 Stínící parametry (SE_R, SE_A, SE_T) naměřené při frekvenci 1 GHz pro kompozitní materiály ABS/CB.

Na obrázku 23 můžeme vidět, že se celková účinnost elektromagnetické stínění zvyšuje s rostoucím obsahem sazí. Nejvyšší dosažená hodnota celkové účinnosti elektromagnetického stínění dosahuje u kompozitu ABS/CB6 hodnotu celkové účinnosti elektromagnetického stínění 3,7 dB. Naopak nejnižší hodnoty, nedosahující ani 1 dB, vykazuje čisté ABS a kompozity ABS/CB2, ABS/CB3 a ABS/CB4.



Obrázek 24 Stínící parametry (SE_R, SE_A, SE_T) naměřené při frekvenci 1 GHz pro kompozitní materiály ABS/CI a ABS/CB/CI.

Na obrázku 24 můžeme pozorovat, že kompozity obsahující pouze magnetická plniva dosahují téměř nulové celkové účinnosti elektromagnetického stínění. Celková účinnost elektromagnetického stínění stoupá s objemem magnetického plniva a sazí. Hybridní kompozit ABS/CB7/CI50 dosahuje hodnoty celkové účinnosti elektromagnetického stínění 20,7 dB a ABS/CB5/CI70 dosahuje hodnoty celkové účinnosti elektromagnetického stínění 21,2 dB. Z toho vyplývá, že elektromagnetická účinnost závisí jak na obsahu magnetického plniva, tak i na elektricky vodivém plnivu.



Obrázek 25 Stínící parametry (SE_R, SE_A, SE_T) naměřené při frekvenci 1 GHz pro kompozitní materiály ABS/MnZn a ABS/CB/MnZn.

Na obrázku 25 můžeme vidět, že kompozity obsahující pouze magnetická plniva dosahují téměř nulové celkové účinnosti elektromagnetického stínění. Celková účinnost elektromagnetického stínění stoupá s objemem magnetického plniva a sazí. Hybridní kompozit ABS/CB7/MnZn50 dosahuje hodnoty celkové účinnosti elektromagnetického stínění 21,1 dB a ABS/CB5/MnZn70 dosahuje hodnoty celkové účinnosti elektromagnetického stínění 21,6 dB. Z toho vyplývá, že elektromagnetická účinnost závisí jak na obsahu magnetického plniva, tak i na elektricky vodivém plnivu.

Z G – pásma byla vybrána frekvence 5 GHz a byly vypracovány sloupcové grafy pro matrici čistě se sazemi, pro hybridní kompozity s karbonylovým železem a pro hybridní kompozity s manganozinečnatým feritem viz obrázky 26–28.



Obrázek 26 Stínící parametry (SE_R, SE_A, SE_T) naměřené při frekvenci 5 GHz pro kompozitní materiály ABS/CB.

Na obrázku 26 je pozorovatelné, že se celková účinnost elektromagnetické stínění zvyšuje s rostoucím obsahem sazí. Nejvyšší dosažená hodnota celkové účinnosti elektromagnetického stínění dosahuje u kompozitu ABS/CB6 hodnotu celkové účinnosti elektromagnetického stínění 6,6 dB. Oproti obrázku 23 můžeme vidět vzrůstající trend rostoucí celkové elektromagnetické stínící účinnost se zvyšující se frekvencí.



Obrázek 27 Stínící parametry (SE_R, SE_A, SE_T) naměřené při frekvenci 5 GHz pro kompozitní materiály ABS/CI a ABS/CB/CI.

Na obrázku 27 můžeme pozorovat, že kompozity obsahující pouze magnetická plniva dosahují nízké celkové účinnosti elektromagnetického stínění. Nejvyšší dosažené hodnoty kompozitu čistě s magnetickým plnivem dosahuje kompozit ABS/CI70 celkové účinnosti elektromagnetického stínění 1,2 dB. Celková účinnost elektromagnetického stínění stoupá s objemem magnetického plniva a sazí. Hybridní kompozit ABS/CB7/CI50 dosahuje hodnoty celkové účinnosti elektromagnetického stínění 23,5 dB a ABS/CB5/CI70 dosahuje hodnoty celkové účinnosti elektromagnetického stínění 28,9 dB.



Obrázek 28 Stínící parametry (SE_R, SE_A, SE_T) naměřené při frekvenci 5 GHz pro kompozitní materiály ABS/MnZn a ABS/CB/MnZn.

Na obrázku 28 je patrné, že kompozity obsahující pouze manganozinečnatý ferit mají větší celkovou účinnost elektromagnetického stínění, než kompozity s karbonylovým železem o celkové účinnosti elektromagnetického stínění 4 dB u kompozitu ABS/MnZn70. S objemem magnetického plniva a sazí roste celková účinnost elektromagnetického stínění. Hybridní kompozit ABS/CB7/MnZn50 dosahuje hodnoty celkové účinnosti elektromagnetického stínění 29,5 dB a ABS/CB5/MnZn70 dosahuje hodnoty celkové účinnosti elektromagnetického stínění 35,3 dB.

Z X – pásma byla vybrána frekvence 10 GHz a byly vypracovány sloupcové grafy pro matrici čistě se sazemi, pro hybridní kompozity s karbonylovým železem a pro hybridní kompozity s manganozinečnatým feritem viz obrázky 29–31.



Obrázek 29 Stínící parametry (SE_R, SE_A, SE_T) naměřené při frekvenci 10 GHz pro kompozitní materiály ABS/CB

Na obrázku 29 lze pozorovat, že s narůstajícím obsahem sazí roste celková účinnost elektromagnetického stínění. Nejvyšší dosažená hodnota celkové účinnosti elektromagnetického stínění byla zaznamenána u kompozitu ABS/CB6, který dosáhl hodnoty celkové účinnosti elektromagnetického stínění 8,5 dB.



Obrázek 30 Stínící parametry (SE_R, SE_A, SE_T) naměřené při frekvenci 10 GHz pro kompozitní materiály ABS/CI a ABS/CB/CI.

Na obrázku 30 lze pozorovat, že kompozity obsahující pouze magnetická plniva vykazují nízkou celkovou účinnost elektromagnetického stínění. Nejvyšší dosažená hodnota u kompozitu čistě s magnetickým plnivem ABS/CI70 byla celková účinnost elektromagnetického stínění 1,2 dB. Celková účinnost elektromagnetického stínění stoupá s objemem magnetického plniva a sazí. Hybridní kompozit ABS/CB7/CI50 dosahuje hodnoty celkové účinnosti elektromagnetického stínění 27,4 dB a ABS/CB5/CI70 dosahuje hodnoty celkové účinnosti elektromagnetického stínění 38,5 dB. Oproti datům v pásmu G jsou hodnoty téměř o 10 dB vyšší.



Obrázek 31 Stínící parametry (SE_R, SE_A, SE_T) naměřené při frekvenci 10 GHz pro kompozitní materiály ABS/MnZn a ABS/CB/MnZn.

Na obrázku 31 je patrné, že kompozity obsahující pouze manganozinečnatý ferit nedosahují dostatečné celkové účinnosti stínění. Kompozit ABS/MnZn70 dosahuje celkové účinnosti elektromagnetického stínění 8,3 dB. S objemem magnetického plniva a sazí roste celková účinnost elektromagnetického stínění. Hybridní kompozity nad 50 hm.% manganozinečnatého feritu dosahují poměrně vysokých výsledků. Hybridní kompozit ABS/CB5/MnZn50 dosahuje hodnoty celkové účinnosti elektromagnetického stínění 23,4 dB, ABS/CB7/MnZn50 dosahuje hodnoty celkové účinnosti elektromagnetického 28,5 stínění dB, ABS/CB3/MnZn70 dosahuje hodnoty celkové účinnosti elektromagnetického stínění 25,7 dB a ABS/CB3/MnZn70 dosahuje hodnoty celkové účinnosti elektromagnetického stínění 34,7 dB.

9.1.1 Synergie mezi elektrickým a magnetickým plnivem

Byla vynesena závislost SE_T na frekvenci, aby byla možnost zhodnotit synergii mezi vodivým plnivem a magnetickými plnivy, viz obrázky 32–35. Jedná se o hodnoty z pásma X pro vzorky obsahující kombinace 0, 30 a 70 hm. % kovu nebo feritu a 0, 3 a 5 hm. % sazí. Vždy jsou v grafu vyneseny hodnoty čisté matrice, kompozit obsahující saze a kompozit čistě s magnetickým plnivem a hybridní kompozit.



Obrázek 32 Graf závislosti SE_T na frekvenci pro důkaz synergie hybridního kompozitu ABS/CB5/CI30.

Na obrázku 32 je patrné, že samotný kompozit ABS/CI30 dosahuje hodnoty celkové účinnosti elektromagnetického stínění 1 dB a ABS/CB5 dosahuje celkové účinnosti elektromagnetického stínění \approx 7 dB, zatímco hybridní kompozit dosahuje hodnoty celkové účinnosti elektromagnetického stínění \approx 12 dB. Tento výrazný nárůst účinnosti stínění naznačuje výskyt synergetického efektu.



Obrázek 33 Graf závislosti SE_T na frekvenci pro důkaz synergie hybridního kompozitu ABS/CB5/MnZn30.

Na obrázku 33 je viditelné, že samotný kompozit ABS/MnZn30 dosahuje hodnoty celkové účinnosti elektromagnetického stínění 1 dB a ABS/CB5 dosahuje celkové účinnosti elektromagnetického stínění \approx 7 dB, zatímco hybridní kompozit dosahuje hodnoty celkové účinnosti elektromagnetického stínění \approx 13 dB. Tento výrazný nárůst účinnosti naznačuje výskyt synergetického efektu.



Obrázek 34 Graf závislosti SE_T na frekvenci pro důkaz synergie hybridních kompozitů ABS/CB3/CI70 a ABS/CB5/CI70.

Na obrázku 34 je možné vidět, že samotný kompozit ABS/CI70 dosahuje hodnoty celkové účinnosti elektromagnetického stínění ≈4 dB, ABS/CB3 dosahuje celkové účinnosti elektromagnetického stínění ≈4 dB a kombinací těchto dvou plniv (ABS/CB3/CI70) se hodnota celkové účinnosti elektromagnetického stínění zvýšila na ≈16 dB. Kompozit ABS/CB5 dosahuje celkové účinnosti elektromagnetického stínění ≈7 dB a přidáním 70 hm. % CI (ABS/CB5/CI70) bylo dosaženo celkové účinnosti elektromagnetického stínění 36-42 dB, což ukazuje na výrazný synergický efekt dosažený kombinací těchto plniv. Samotné hybridní kompozity se od sebe liší přibližně o 23 dB. Jedná se o skokový nárůst, který byl způsoben přidáním 2 hm. % sazí.



Obrázek 35 Graf závislosti SE_T na frekvenci pro důkaz synergie hybridních kompozitů ABS/CB3/MnZn70 a ABS/CB5/MnZn70.

Na obrázku 35 je možné pozorovat, že samotný kompozit ABS/MnZn70 dosahuje hodnoty celkové účinnosti elektromagnetického stínění 9 dB, ABS/CB3 dosahuje celkové účinnosti elektromagnetického stínění \approx 4 dB a zkombinováním těchto dvou plniv (ABS/CB3/MnZn70) se hodnota celkové účinnosti elektromagnetického stínění zvýšila na \approx 27 dB. Kompozit ABS/CB5 dosahuje celkové účinnosti elektromagnetického stínění \approx 7 dB a přidáním 70 hm. % MnZn (ABS/CB5/MnZn70) bylo dosaženo celkové účinnosti elektromagnetického stínění 34–46 dB, což ukazuje na výrazný synergický efekt dosažený kombinací těchto plniv.

Bvlv uvedeny naměřené magnetické vlastnosti karbonylového železa a manganozinečnatého feritu pomocí vibračního magnetometru. Z výsledků vyplývá, že karbonylové železo vykazuje vyšší magnetický moment než manganozinečnatý ferit při nižších intenzitách magnetického pole. Následně byly popsány experimenty měření elektromagnetické stínící účinnosti materiálů v různých frekvenčních pásmech pomocí přístroje od společnosti Agilent Technologies. Byly analyzovány S parametry (S11 a S21), které poskytují informace o návratové ztrátě respektive odrazu vlny, a z nich byly vypočítány napěťové hodnoty transmise, absorbce a reflexe vlny. Nejvyšší hodnoty v pásmu L byly dosaženy u hybridních kompozitů ABS/CB5/CI70 a ABS/CB5/MnZn70, které dosáhly hodnoty SE_T 21,2 dB respektive 21,6 dB. Nejvyšší hodnoty v pásmu G byly dosaženy u hybridních kompozitů ABS/CB5/CI70 a ABS/CB5/MnZn70, které dosáhly hodnoty SE_T 28,9 dB respektive 35,3 dB. Nejvyšší hodnoty v pásmu X byly dosaženy u hybridních kompozitů ABS/CB5/CI70 a ABS/CB5/MnZn70, které dosáhly hodnoty SE_T 38,5 dB a 34,7 dB. V pásmu X dosahují lepšího celkového elektromagnetického stínění kompozity s karbonylovým železem, v pásmu L a G bylo dosaženo lepšího celkového elektromagnetického stínění kompozity s manganozinečnatým feritem. Hybridní kompozity vykazují významné zlepšení celkové účinnosti elektromagnetického stínění SE_T ve srovnání se samotnými složkami. V grafech závislosti SE_T na frekvenci na obrázcích 32–35 lze pozorovat dramatický nárůst účinnosti u hybridních kompozitů ABS/CB5/CI30 a ABS/CB5/MnZn30, kde hodnoty SE_T dosáhly 12 dB a 13 dB, přičemž kompozity plněné samostatným kovem/feritem (ABS/CI30 a ABS/MnZn30) vykazovaly jen 1 dB účinnosti a sazemi (ABS/CB5) 7 dB. Podobně v případech hybridních kompozitů ABS/CB5/CI70 a ABS/CB5/MnZn70 byl pozorován výrazný nárůst účinnosti stínění, kdy bylo dosaženo hodnot SE_T až 40 dB, přičemž kompozity plněné jedním typem plniva dosahovaly jednociferných hodnot SE_T.

10 RÁZOVÁ HOUŽEVNATOST

U kompozitních materiálů je obvykle limitující mechanickou vlastností křehkost, z důvodů navinutelnosti filamentu na cívku, pročež byla provedena zkouška rázové houževnatosti. Společnost Fillamentum Manufacturing Czech s. r. o. poskytla materiál na bázi kyseliny polymléčné s dřevěnými vlákny (PLA + dřevo), který vykazuje špatnou zpracovatelnost kvůli své křehkosti. Tento materiál byl poskytnut pro porovnání s našimi lisovanými kompozity kvůli jejich případné vyrobitelnosti do podoby filamentu. Vysoká křehkost materiálu by mohla způsobovat praskání strun při výrobě, namotávání strun na cívku, nebo při samotném 3D tisku. Rázová zkouška byla měřena na přístroji (Zwick/Roell) pomocí 10 kN charpyho kladiva na vzorcích připravené pomocí laseru o délce 100 ± 3 mm a tloušť ce 23 ± 3 mm. Zkouška byla prováděna minimálně na 5 vzorcích dle normy ISO 179, tedy vzorek byl pokládán na ležato a jednalo se o zkoušku bez vrubu.



Obrázek 36 Rázová zkouška vybraných směsí lisovaných desek a ukázkové PLA s dřevem.

Na obrázku 36 vidíme porovnání tištěných hybridních kompozitů s PLA plněného dřevem. PLA plněné dřevěnými pilinami dosáhlo rázové houževnatosti 7,85 kJ/m². Jediný hybridní kompozit nedosáhl stejného, nebo lepšího výsledku, jedná se o křehké kompozity. Nejvyšší rázovou houževnatost ve směsích s karbonylovým železem dosahuje směs ABS/CB5/CI30 4,36 kJ/m². V případě směsí plněných manganozinečnatým feritem dosahují podobných výsledků 5 směsí ABS/CB7/MnZn50, ABS/CB5/MnZn30, ABS/CB3/MnZn50, ABS/CB5/MnZn30, ABS/CB3/MnZn70 3,39–2,34 kJ/m². Příprava filamentů bude jednodušší ze směsí s manganozinečnatým feritem než s karbonylovým železem.

11 FILAMENTY A 3D TIŠTĚNÉ VZORKY

Na filamentech a vytištěných vzorcích byla provedena měření a výpočet jejich stejnosměrné elektrické vodivosti na přístroji (Metriso 3000). Na 3D tištěných vzorcích bylo také změřeno elektromagnetické stínění v pásmech G a X.

11.1 Stejnosměrná elektrická vodivost

Průběh měření a rovnice pro výpočet elektrické vodivosti z naměřených elektrických odporů je uveden v kapitole 8.1. V následujících tabulkách 9–11 budou uvedeny naměřené elektrické odpory a vypočtené hodnoty stejnosměrné elektrické vodivosti u filamentu a 3D tištěných vzorcích.

Tabulka 9 Naměřené objemové odpory a vypočítané objemové vodivosti pro všechny filamenty

Název vzorku	Délka vzorku [cm]	Průměr vzorku [cm]	R _V [Ω]	ρV [Ω,cm]	б _v [S∙cm-¹]
ABS/CB4	(5,00±0,01)	(0,18±0,01)	(1,1±1,6)·10 ¹¹	(5,7±9,3)·10 ⁸	(1,8±0,2)·10 ⁻⁹
ABS/CB4/CI20	(5,00±0,01)	(0,18±0,01)	(9,5±0,1)·10 ⁴	(4,9±9,5)·10 ²	(5,9±3,2)·10 ⁻³
ABS/CB4/MnZn20	(5,00±0,01)	(0,18±0,01)	(3,7±8,6)·10⁵	(1,9±9,8)·10 ³	(5,3±1,1)·10 ⁻⁴
ABS/CB4/CI40	(5,00±0,01)	(0,19±0,01)	(2,3±0,1)·10 ⁷	(1,4±1,8)·10 ⁵	(8,9±4,2)·10 ⁻⁶
ABS/CB4/MnZn40	(5,00±0,01)	(0,18±0,01)	(2,4±1,1)·10⁵	(1,3±3,6)·10 ³	(8,7±2,8)·10 ⁻⁴
ABS/CB5/CI30	(5,00±0,01)	(0,19±0,01)	(1,9±0,1)·10 ²	(1,1±3,4)·10°	(1,0±3,1)·10 ^o
ABS/CB5/MnZn30	(5,00±0,01)	(0,19±0,01)	(2,5±0,5)·10 ⁴	(1,4±1,2)·10 ²	(7,2±0,9)·10 ⁻³

Tabulka 10 Naměřené odpory a vypočítané měrné odpory na všech 3D tištěných vzorcích

Název vzorku	Tloušťka [cm]	R _s [Ω]	R _ν [Ω]	ρ _s [Ω]	ρV [Ω,cm]
ABS/CB4	(0,20±0,01)	(2,8±5,6)·10 ¹⁰	(3,3±4,7)·10 ¹⁰	(2,8±5,7)·10 ¹¹	(1,2±2,1)·10 ¹²
ABS/CB4/CI20	(0,21±0,01)	(7,5±4,9)·10⁵	(2,5±1,1)·10⁵	(7,6±5,1)·10 ⁶	(8,8±3,7)·10 ⁶
ABS/CB4/MnZn20	(0,21±0,01)	(3,0±1,8)·10⁵	(1,4±5,2)·10⁵	(3,1±1,8)·10 ⁶	(4,7±1,8)·10 ⁶
ABS/CB4/CI40	(0,21±0,01)	(3,4±1,4)·10 ⁸	(1,8±1,5)·10 ⁸	(3,4±1,4)·10 ⁹	(6,1±5,1)·10 ⁹
ABS/CB4/MnZn40	(0,22±0,02)	(3,6±5,9)·10 ⁶	(1,5±0,9)·10 ⁶	(3,6±1,2)·10 ⁷	(4,9±2,2)·10 ⁷
ABS/CB5/MnZn30	(0,20±0,01)	(5,9±3,2)·10 ³	(2,5±6,6)·10 ³	(5,9±3,2)·10 ⁴	(9,1±2,6)·10 ⁴

Tabulka 11 Vypočtená povrchová a objemová elektrická vodivost 3D tištěných vzorků

Název vzorku	б _s [S]	б _v [S·сm- ¹]
ABS/CB4	(2,1±1,7)·10 ⁻⁹	(8,3±1,3)·10 ⁻¹³
ABS/CB4/CI20	(2,4±1,6)·10 ⁻⁷	(1,4±0,3)·10 ⁻⁷
ABS/CB4/MnZn20	(4,5±2,5)·10 ⁻⁷	(2,5±1,1)·10 ⁻⁷
ABS/CB4/CI40	(3,5±1,5)·10 ⁻¹⁰	(5,2±4,3)·10 ⁻¹⁰
ABS/CB4/MnZn40	(2,8±4,8)·10 ⁻⁸	(2,1±0,2)·10 ⁻⁸
ABS/CB5/MnZn30	(2,4±1,3)·10 ⁻⁵	(1,2±0,1)·10 ⁻⁵

Z naměřených a vypočtených dat viz tabulky 9–11 byly zhotovené grafy, které jsou na obrázcích 37–39. V následujících třech grafech je vynesená závislost dané elektrické vodivosti na koncentraci magnetického plniva. Zároveň každá křivka znázorňuje jinou koncentraci sazí a zároveň typ magnetického plniva viz legenda. Žlutý bod je ABS/CB4 bez magnetického plniva.



Obrázek 37 Graf závislosti objemové elektrické vodivosti na koncentraci plniva pro filament.

Na obrázku 37 můžeme vidět, že filamenty dosahují poměrně dobré vodivosti $\approx 10^{-3}$ S.cm⁻¹. Nejlepší objemové vodivosti dosahuje filament ze směsi ABS/CB5/CI30 1,03 S.cm⁻¹. Filament bez magnetického plniva ABS/CB4 má poměrně nízkou vodivost $\approx 10^{-9}$ S.cm⁻¹. Filament ABS/CB4/CI40 má menší vodivost nežli ABS/CB4/CI20 o $\sim 10^{-2}$ S.cm⁻¹, což mohlo být zapříčiněno špatným zamícháním, popřípadě vadami na povrchu filamentu. Z důvodu povrchových vad na filamentu (kolínek) nebyla vytisknuta směs ABS/CB5/CI30.



Obrázek 38 Graf závislosti objemové elektrické vodivosti na koncentraci plniva pro 3D tištěné vzorky.

Na obrázku 38, lze pozorovat, že objemová vodivost je v 3D tištěných dílech nižší než u filamentu zhruba o tři řády. Mohlo by to být způsobeno sedimentací plniva při tisku, kdy vznikají nevodivé vrstvičky mezi tištěnými vrstvami. Při porovnání lisovaných vzorků s CI (obrázek17), můžeme vidět, že tištěné kompozity s CI dosahují o dva řády nižší objemovou elektrickou vodivost. Naopak lisované kompozity s MnZn (obrázek 19), mají nižší elektrickou objemovou vodivost nežli 3D tištěné vzorky a to o sedm řádů. To mohlo být způsobené tím, že při výrobě filamentu došlo k rozbití feritových agregátů.



Obrázek 39 Graf závislosti povrchové elektrické vodivosti na koncentraci plniva pro 3D tištěné vzorky.

Na obrázku 39 je vyobrazená povrchová elektrická vodivost v závislosti na koncentraci plniva. Můžeme vidět, že směsi ABS/CB4, ABS/CB4/CI20 a ABS/CB4/CI40 jsou téměř nevodivé, kdy se vodivost pohybuje mezi 10⁻⁷–10⁻⁹ S. Tyto výsledky naznačují, že problémem u těchto kompozitů není sedimentace plniva, protože při ní by se značně lišily výsledky vodivostí spodní a horní strany vzorku. Spíše se zdá, že problém může být způsoben nehomogenním rozložením vodivého plniva uvnitř a vně vzorku, kdy během 3D tisku dochází k částečné migraci plniva směrem dovnitř struny a tím efektivnímu snížení koncentrace plniva na povrchu struny (zapouzdření plniva). K podobnému jevu docházelo v projektu FW01010327.

11.2 Elektromagnetické stínění 3D tištěných dílů

Na 3D tištěných vzorcích bylo naměřeno elektromagnetické stínění pomocí přístroje Agilent Technologies řady E5071C ve dvou různých frekvenčních spektrech G – pásmo (3,95- 5,85 GHz) a X – pásmo (8,2- 12,4 GHz). Byly naměřeny S – parametry kdy jejich přepočet účinnost elektromagnetického stínění je uveden v kapitole 9 Elektromagnetické stínění. Z každého pásma byly vyneseny stínící parametry při jedné frekvenci do sloupcového grafu viz obrázky 40–41.



Obrázek 40 Stínící parametry (SE_R, SE_A, SE_T) naměřené při frekvenci 5 GHz pro 3D tištěné vzorky.



Obrázek 41 Stínící parametry (SE_R, SE_A, SE_T) naměřené při frekvenci 10 GHz pro 3D tištěné vzorky.

Na obrázcích 40–41 můžeme pozorovat, že celková účinnost stínění v pásmu G dosahuje u kompozitů ABS/CB5/MnZn hodnoty 6 dB a v pásmu X 8 dB. Na obrázcích 26–31 kde je viditelné elektromagnetické stínění lisovaných desek můžeme vidět, že podobné koncentrace plniv dosahují o 5 dB vyšších hodnot. To může být způsobeno rozdílnou distribucí plniva ovlivněnou právě 3D tiskem. Dále si na obrázcích 40–41 můžeme všimnout, že saze ovlivňují elektromagnetické stínění více nežli samostatná magnetická plniva.

ZÁVĚR

V teoretické části práce byly popsány principy technologie 3D tisku metodou Fused Filament Fabrication a výrobní proces filamentu. Dále byla popsána perkolační teorie elektrické vodivosti a elektromagnetické stínění kompozitních materiálů, přičemž byla propojena teorie s praktickými aplikacemi v 3D tisku.

V první části praktické práce bylo připraveno 25 směsí na hnětacím stroji a byly připraveny lisované vzorky. K popisu mikrostruktury vzorků byla provedena skenovací elektronová mikroskopie. Karbonylové železo má kulovitý tvar a dobře se distribuovalo ve směsích, zatímco částice manganozinečnatého feritu mají polygonální formu a tvoří agregáty, které mají vliv na elektrickou vodivost a elektromagnetické stínění. Na lisovaných vzorcích byl naměřen elektrický odpor a byl přepočítán na měrnou elektrickou vodivost. Povrchová elektrická vodivost kompozitu s karbonylovým železem a sazemi byla nejvyšší u směsi ABS/CB7/CI50, která dosahovala $(1,2 \pm 0,6) \cdot 10^{-3}$ S. U kompozitů s manganozinečnatým feritem a sazemi byla vypočtená hodnota $(1,4 \pm 0,6) \cdot 10^{-3}$ S u směsi ABS/CB7/MnZn50. Nejvyšší objemová elektrická vodivost byla u kompozitu ABS/CB5/CI70 $(1,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$ S·cm⁻¹ a u ABS/CB7/MnZn50 $(2,5 \pm 0,9) \cdot 10^{-4}$ S·cm⁻¹. Elektromagnetické stínění lisovaných vzorků bylo měřeno v třech pásmech (L, G, X). Nejvyšší hodnoty SE_T byly u hybridních kompozitů ABS/CB5/CI70 a ABS/CB5/MnZn70: v pásmu L 21,2 dB a 21,6 dB, v pásmu G 28,9 dB a 35,3 dB, a v pásmu X 38,5 dB a 34,7 dB. Byl prokázán významný synergický efekt mezi sazemi a magnetickými plnivy v oblasti elektromagnetického stínění. Ve druhé části praktické práce bylo vybráno 7 směsí dle dosažených výsledků z předchozí části. Ze všech směsí byly připraveny filamenty pro 3D tisk v laboratorním extrudéru. Na 3D tiskárně byly vytisknuty vzorky, na kterých byla naměřena elektrická vodivost a elektromagnetické stínění ve dvou pásmech (G a X). Filamenty dosahují elektrické objemové vodivosti ~10⁻³ S·cm⁻¹, zatímco u 3D tištěných dílů je objemová vodivost zhruba o tři řády nižší. Nejvyšší objemovou vodivost 1,03 S·cm⁻¹ dosahuje filament ze směsi ABS/CB5/CI30. 3D tištěné kompozity s CI dosahují o dva řády nižší objemovou elektrickou vodivost než lisované vzorky. Naopak lisované kompozity s MnZn mají o čtyři řády nižší elektrickou objemovou vodivost nežli 3D tištěné, což může být způsobeno rozbitím agregátů manganozinečnatého feritu, při výrobě filamentu. Celková elektromagnetická účinnost stínění 3D tištěného vzorku ABS/CB5/MnZn30 dosahuje v pásmu G 6 dB a v pásmu X 8 dB. Lisované vzorky dosahují hodnoty SE_T o \approx 5 dB více v obou pásmech než 3D tištěné díly.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] ZACHARIAH, S. M., et al., Hybrid materials for electromagnetic shielding: A review. Polymer Composites, (2022), roč. 43, č. 5, s. 2507-2544. [Online]. Dostupné z: <u>https://doi.org/10.1002/app.29422</u> [cit. 2024-03-20].
- [2] KUN, K., Reconstruction and development of a 3D printer using FDM technology.
 Procedia Engineering [online]. (2016), roč. 149, s. 203-211. Dostupné z: doi:10.1016/j.proeng.2016.06.657 [cit. 2024-03-20].
- [3] FICO, D., RIZZO, D., CASCIARO, R., ESPOSITO CORCIONE, C. A review of polymer-based materials for fused filament fabrication (FFF): Focus on Sustainability and Recycled Materials. Polymers [online]. (2022), roč. 14, s. 465. Dostupné z: <u>https://doi.org/10.3390/polym14030465</u> [cit. 2024-03-21].
- [4] YADAV, D., CHHABRA, D., GUPTA, A., AHLAWAT, A. Modeling and analysis of significant process parameters of FDM 3D printer using ANFIS. Materials Today-Proceedings [online]. Elsevierradarweg 29, Netherlands. ISSN 2214-7853. Dostupné z: doi:10.1016/j.matpr.2019.11.227 [cit. 2024-03-21].
- [5] YADAV, D., SEHRAWAT, R. A review on 3D printing technology application in healthcare. International journal of r&d in engineering, science and management, [online]. (2019), ISSN 2393-865X Dostupné z: <a href="https://www.researchgate.net/profile/Dinesh-Yadav-20/publication/337827746_A_Review_on_3D_printing_Technology_Application_i_n_Healthcare/links/5ded4259299bf10bc34c4f5d/A-Review-on-3D-printing-Technology-Application-in-Healthcare.pdf [cit. 2024-03-21].
- [6] MAURYA, S., MALIK, B., SHARMA, P. Investigation of different parameters of cube printed using PLA by FDM 3D printer, ELSEVIERRADARWEG 29 [online]. Netherlands. Dostupné z: doi:10.1016/j.matpr.2022.03.700 [cit. 2024-03-21].
- [7] KUZNETSOV, V.E., SOLONIN, A.N., TAVITOV, A., URZHUMTSEV, O. and VAKULIK, A., Increasing strength of FFF three-dimensional printed parts by influencing on temperature-related parameters of the process, Rapid Prototyping Journal [online]. roč. 26, č. 1, s. 107-121. Dostupné z: <u>https://doi.org/10.1108/RPJ-01-2019-0017</u> [cit. 2024-03-21].

- [8] DIZON, J.R.C., ESPERA, A.H., CHEN, Q., ADVINCULA, R.C. Mechanical characterization of 3D-printed polymers, Additive Manufacturing [online]. (2018), roč. 20, s. 44-67, Dostupné z: <u>https://doi.org/10.1016/j.addma.2017.12.002</u> [cit. 2024-03-21].
- [9] VALVEZ, S., et al. Annealing effect on mechanical properties of 3D printed composites. Procedia Structural Integrity [online]. (2022), roč. 37: s. 738-745. Dostupné z: <u>https://doi.org/10.1016/j.prostr.2022.02.004</u> [cit. 2024-03-21].
- [10] YADAV, A., ROHRU, P., BABBAR, A. et al. Fused filament fabrication: A state-of-the-art review of the technology, materials, properties and defects. Int J Interact Des Manuf [online]. (2023), roč. 17, s. 2867–2889. Dostupné z: <u>https://doi.org/10.1007/s12008-022-01026-5</u> [cit. 2024-03-21].
- [11] PRŮŠA, J., BACH, M., MEMORY DRAGOUN, P., ed. STŘÍTESKÝ, O., Základy
 3D tisku s Josefem Průšou [online]. Praha, (2019). Dostupné z: https://is.muni.cz/el/ped/jaro2021/TI9009/111101390/zaklady-3d-tisku.pdf. [cit. 2024-03-24].
- [12] CÍSAŘOVSKÝ, Z. Konstrukční návrh 3D tiskárny [online]. Plzeň, (2015). Diplomová práce. Západočeská univerzita v Plzni, Fakulta strojní. Dostupné z: https://otik.uk.zcu.cz/bitstream/11025/20298/1/DP_CISAROVSKY.pdf. [cit. 2024-03-24].
- [13] GORMAN, W., HASTING, C., PFAFF, D. Building a 3D printer: Motors and controls. 1705. PhD Thesis. Worcester Polytechnic Institute. [cit. 2024-03-24].
- [14] FIORE, C. Stepper motors basics: Types, uses, and working principles [cit. 2024-03-24].
- [15] FLORIAN, D. How to build a 3D printer: Standard extruder components [online].
 Dostupné z: <u>https://www.drdflo.com/pages/Guides/How-to-Build-a-3D-Printer/Extruder.html</u> [cit. 2024-03-24].
- [16] FEELEY, S. R., WIJNEN, B., PEARCE, M. Evaluation of potential fair trade standards for an ethical 3D printing filament, Journal of Sustainable Development [online] (2014). Dostupné z: <u>https://ssrn.com/abstract=3332430</u> [cit. 2024-03-25].

- [17] GAJDOŠÍK, T. Příprava termoplastických kompozitů pro 3D tisk [online]. (2023), Diplomová práce, vedoucí Ing. Jarmila Vilčáková, Ph.D.. Zlín: Univerzita Tomáše Bati [cit. 2024-03-25].
- [18] HACHIMI, T., NABOULSI, N., MAJID, F., RHANIM, R., MRANI, I., RHANIM, H. Design and manufacturing of a 3D printer filaments extruder. Procedia Structural Integrity [online]. (2021), roč. 33, s. 907-916. Dostupné z: doi:10.1016/j.prostr.2021.10.101[cit. 2024-03-25].
- [19] KRAFT, C. How It Is Made: 3D Printing Filament 3D PRINTING & IMAGING [online]. Dostupné z: <u>https://makezine.com/article/digital-fabrication/3d-printing-workshop/how-it-is-made-3d-printing-filament/</u> [cit. 2024-03-25].
- [20] ROBSON, J. How Are Filaments Made [online]. (2018). Dostupné z: https://web.archive.org/web/20181107145332/https://www.filaments.directory/en/bl og/2018/08/29/how-are-filaments-made [cit. 2024-03-25].
- [21] EHRENSTEIN, G. W. Polymerní kompozitní materiály. 1.vyd. V ČR, ISBN: 978 80 86960 29 6. Vydáno (2009).
- [22] GOŘALÍK, M., JURČA, M., BUBULINCA, C., BABAYAN, V., VILČÁKOVÁ, J., KAZANTSEVA, N., SÁHA, P. Engineering magnetic type radio-absorbers based on composites with a dual-phase polymer matrix. Electronic Materials Letters [online]. (2022), roč. 18(4), s. 345-360. Dostupné z: doi:10.1007/s13391-022-00351-x [cit. 2024-04-16].
- [23] JIE, J., LIN, Y., SONG, M., GUI, C., LEESIRISAN, S. Enhancing the electrical conductivity of polymer composites, European Polymer Journal [online]. (2013), roč. 49, č. 5, s. 1066-1072. Dostupné z: <u>https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.01.014</u>. [cit. 2024-04-16].
- [24] JURČA, M., VILČÁKOVÁ, J., GOŘALÍK, M., MASAŘ, M., PONÍŽIL, P., KAZANTSEVA, N., FOULGER, S. H., SÁHA, P. Reduced percolation threshold of conductive adhesive through nonuniform filler localization: Monte Carlo simulation and experimental study. Composites Science and Technology [online]. (2021), roč. 214, s. 108964. Dostupné z: doi:10.1016/j.compscitech.2021.108964. [cit. 2024-04-17].
- [25] WINKLER, M. Elektrický perkolační práh a dielektrické vlastnosti elastomerních nanokompozitů. Online. Diplomová práce. Vedoucí Ing. Jarmila Vilčáková, Ph.D. Zlín: Univerzita Tomáše Bati, (2008). Dostupné z: <u>https://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/6992/winkler_2008_dp.pdf?sequence</u> =1&isAllowed=y. [cit. 2024-04-17].
- [26] DADKHAH, M., TULLIANI, J. M. Damage management of concrete structures with engineered cementitious materials and natural fibers, A Review of Potential Uses. Sustainability [online]. (2022), roč. 14, s. 3917. Dostupné z: doi:10.3390/su14073917. [cit. 2024-04-18].
- [27] MOHD RADZUAN, N. A., SULONG, A. B., SAHARI, J. A review of electrical conductivity models for conductive polymer composite. International Journal of Hydrogen Energy [online]. (2017), roč. 42, č. 14, s. 9262-9273. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijhydene.2016.03.045. [cit. 2024-04-18].
- [28] PANTEA, D., DARMSTADT, H., KALIAGUINE, S., ROY, C. Electrical conductivity of conductive carbon blacks: influence of surface chemistry and topology. Applied Surface Science [online]. (2003), roč. 217, č. 1–4, s. 181-193. Dostupné z: doi:10.1016/S0169-4332(03)00550-6. [cit. 2024-04-18].
- [29] ZÁDRAPA, P. Gumárenská technologie. Zlín: Univerzita Tomáše Bati, 2023. [cit. 2024-04-18].
- [30] ASIM, M., et al. Processing of hybrid polymer composites—a review. Hybrid polymer composite materials [online]. (2017), s. 1-22. Dostupné z: <u>https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100789-1.00001-0</u> [cit. 2024-04-22].
- [31] NGUYEN, H., ZATAR, W., MUTSUYOSHI, H. Hybrid polymer composites for structural applications. Hybrid Polymer Composite Materials. Woodhead Publishing [online]. (2017), s. 35-51. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-08-100785-3.00002-4. [cit. 2024-04-22].
- [32] BESPYATYKH, Y.I., KAZANTSEVA, N.E. Electromagnetic properties of hybrid polymer composites. J. Commun. Technol. Electron [online]. (2008), s. 143–154. Dostupné z: doi:10.1134/S1064226908020034. [cit. 2024-04-23].

- [33] BUSTAMANTE-TORRES, Moises, et al. interaction between filler and polymeric matrix in nanocomposites: Magnetic approach and applications [online]. (2021), roč. 13, č. 17. Dostupné z: <u>https://doi.org/10.3390/polym13172998 [cit. 2024-04-23]</u>.
- [34] GE, C., L., LIU, G. et al. Effects of particle size on electromagnetic properties of spherical carbonyl iron. J Mater Sci: Mater Electron [online]. (2019), roč. 30, s. 8390–8398. Dostupné z: doi:10.1007/s10854-019-01156-9. [cit. 2024-04-25].
- [35] ZHANG, B., FENG, Y., XIONG, J., YANG, Y., LU, H. Microwave-absorbing properties of de-aggregated flake-shaped carbonyl-iron particle composites at 2-18 GHz. IEEE Transactions on Magnetics [online]. (2006), roč. 42, č. 7, s. 1778-1781. Dostupné z: doi:10.1109/TMAG.2006.874188. [cit. 2024-04-25].
- [36] RASHDAN, S., SELVA ROSELIN, L., SELVIN, R., LEMINE, O.M., BOUOUDINA, M. Nanoparticles for biomedical applications: current status, trends and future challenges. DAVIM, J. P. (ed.). Biomaterials and Medical Tribology. Woodhead Publishing [online]. (2013), s. 1-132. Dostupné z: doi:10.1533/9780857092205.1. [cit. 2024-05-02].
- [37] KOEDA, M., et al. Investigation of carbonyl iron powder for development of power inductors for high frequency. Electronics and Communications in Japan [online]. (2013), č. 96.9, s. 46-52. Dostupné z: <u>https://doi.org/10.1002/ecj.11408 [cit. 2024-05-02]</u>.
- [38] YADAV, R. S., KUŘITKA, I., VILČÁKOVÁ, J. Advanced spinel ferrite nanocomposites for electromagnetic interefence shielding applications. Elsevier, Technology and Engineering Materials Science, (2020). ISBN 978-0-12-821290-5.
- [39] SAMBHUDEVAN, S. H. Ferrite-based polymer nanocomposites as shielding materials: a review. Chem. Pap [online]. 2021, s. 3697–3710. Dostupné z: doi:10.1007/s11696-021-01664-1. [cit. 2024-05-03].
- [40]CONNOR, N. Ferrite, Formula, Properties & Application". Material Properties [online]. (2024) Dostupné z: https://material-properties.org/ferrite/ [cit. 2024-05-03].
- [41] CEPTECHNOLOGIES CORPORATION. Understanding EMI/RFI Shielding to Manage Interference. [Online]. (2024). Dostupné z: https://ceptech.net/resources/understanding-emi-rfi-shielding-to-manageinterference/#causes. [cit. 2024-05-03].

- [42] LINDA, T. Elektromagnetické záření: Pozitivní a negativní působení na zdraví, možnost ochrany. Diplomová práce. Praha: Karlova univerzita, (2006). [cit. 2024-05-03].
- [43] KHAN ACADEMY. Elektromagnetické vlnění, spektrum a fotony. [Online]. (2024).
 Dostupné z: https://cs.khanacademy.org/science/obecnachemie/xefd2aace53b0e2de:atomy-a-jejichvlastnosti/xefd2aace53b0e2de:fotoelektronova-spektroskopie/a/light-and-theelectromagnetic-spectrum. [cit. 2024-04-28].
- [44] PUNČOCHÁŘ, J. Interference, chlazení. [Online]. Dostupné z: https://fei1.vsb.cz/kat420/vyuka/FEI/AEO/sylaby/AEO 10.pdf. [cit. 2024-05-03].
- [45] MARUTHI, N., MUHAMMAD, F., RAGHAVENDRA, N. Conducting polymer based composites as efficient EMI shielding materials: A comprehensive review and future prospects. Synthetic Metals [online]. (2021), roč. 272. ISSN 03796779. Dostupné z: doi:10.1016/j.synthmet.2020.116664. [cit. 2024-05-05].
- [46] VILČÁKOVÁ, Jarmila. Účinnost stínění polymerními kompozity s elektromagnetickými vlastnostmi. 2021. ISBN 978-80-7454-994-6. Vydalo UTB ve Zlíně. [cit. 2024-05-05].
- [47] T&M WORD. S Parameters S11,S22,S12,S22, S Parameter Measurements. [Online].
 Dostupné z: https://www.test-and-measurement-world.com/Measurements/S-Parameter-measurements.html. [cit. 2024-05-05].
- [48] MATHWORKS. Scattering Parameters or S-Parameters. [Online]. Dostupné z: https://www.mathworks.com/help/rfpcb/gs/scatterring-parameters-or-sparameters.html. [cit. 2024-05-05].
- [49] JOSEPH, J., DESHMUKH, K., RAJ, A.N. et al. Electromagnetic interference shielding characteristics of SrTiO₃ nanoparticles induced polyvinyl chloride and polyvinylidene fluoride blend nanocomposites. J Inorg Organomet Polymer [online]. (2021). č. 31, s. 3481–3495. Dostupné z: doi:10.1007/s10904-021-01959-6 [cit. 2024-05-05].
- [50] ABEDI, K., MIRI, S., GREGORASH, L., FAYAZBAKHSH, K. Evaluation of electromagnetic shielding properties of high-performance continuous carbon fiber composites fabricated by robotic 3D printing. Additive Manufacturing [online].

(2022), roč. 54, s. 102733. Dostupné z: doi:10.1016/j.addma.2022.102733. [cit. 2024-05-05].

- [51] ZHAO, B. et al. Advances in electromagnetic shielding properties of composite foams. Journal of Materials Chemistry [online]. (2021), č. 9.14, s. 8896-8949. Dostupné z: <u>https://doi.org/10.1039/D1TA00417D</u> [cit. 2024-05-05].
- [52] PALMERO, E. M., CASALEIZ, D., DE VICENTE, J., HERNÁNDEZ-VICEN, J., LÓPEZ-VIDAL, S., RAMIRO, E., BOLLERO, A.. Composites based on metallic particles and tuned filling factor for 3D-printing by Fused Deposition Modeling. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing [online]. (2019), roč. 124, s. 105497. Dostupné z: doi:10.1016/j.compositesa.2019.105497. [cit. 2024-05-06].
- [53] HANEMANN, T., SYPEREK, D., NÖTZEL, D. 3D Printing of ABS Barium Ferrite Composites. Materials [online]. (2020), roč. 13, č. 6, s. 1481. Dostupné z: doi:10.3390/ma13061481. [cit. 2024-05-06].
- [54] HAMZAH, K. A., YEOH, C. K., NOOR, M. M., et al. Mechanical properties and thermal and electrical conductivity of 3D printed ABS-copper ferrite composites via 3D printing technique. Journal of Thermoplastic Composite Materials [online]. (2022), roč. 35, č. 1, s. 3-16. Dostupné z: doi:10.1177/0892705719869405. [cit. 2024-05-06].
- [55] NISHI, Y., et al. High electric conductive PMMA composites without impact value decay by dispersion of copper powder. Materials transactions [online], (2010), roč. 51, č. 8, s. 1437-1442. Dostupné z: <u>https://doi.org/10.2320/matertrans.M2010120 [cit. 2024-05-06].</u>
- [56] IQBAL, Sajid; KOTNALA, Garima; SHAH, Jyoti a AHMAD, Sharif. Barium ferrite nanoparticles: a highly effective EMI shielding material. Online. IOP Publishing Ltd [online]. (2019). Dostupné z: <u>https://doi.org/DOI 10.1088/2053-1591/ab02a4</u>. [cit. 2024-05-06].
- [57] LEI, L., YAO, Z., ZHOU, J., WEI, B., FAN, B. 3D printing of carbon black/polypropylene composites with excellent microwave absorption performance. Composites Science and Technology [online]. (2020), roč. 200, s. 108479.. Dostupné z: doi:10.1016/j.compscitech.2020.108479. [cit. 2024-05-06].
- [58] ZAHARI, M. H., GUAN, B. H., CHENG, E. M., CHE MANSOR, M. F., LEE, K. C. EMI Shielding Effectiveness of Composites Based on Barium Ferrite, PANI, and

MWCNT. Progress In Electromagnetics Research M [online]. (2016), sv. 52, s. 79-87. Dostupné z: doi:10.2528/PIERM16080701. [cit. 2024-05-06].

- [59] LIN, Y., DONG, L., HENG, C., CHEN, K., LIU, Y. Coupling relationship between molecule structure at silica/silicone gel interfaces and ionic conductivity in polymer composites. Composites Science and Technology [online]. (2024), roč. 249, s. 110507. Dostupné z: doi:10.1016/j.compscitech.2024.110507. [cit. 2024-05-07].
- [60] ANELI, J. N., KHANANASVILI, L.M. A ZAIKOV, G. E. Structuring and Conductivity of Polymer Composites. Nova Science Publishers, Inc. [cit. 2024-05-06].
- [61] WIKIPEDIA Radio spectrum. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation [online]. (2001). Dostupné z: <u>https://en.wikipedia.org/wiki/Radio_spectrum#cite_note-ieee-17</u> [cit. 2024-05-06].
- [62] BUSCHOW, K. H. J., et al. Physics of magnetism and magnetic materials. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, (2003). [cit. 2024-05-06].

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

- FFF Fused Filament Fabrication
- 3D Three-dimensional
- ABS Akrylonitrilbutadienstyren
- ASA Akrylonitrilstyrenakrilát
- HIPS Houževnatý polystyren
- PLA Kyselina polymléčná
- PET Polyethylenthereftalát
- PVA Polyvinylalkohol
- Tg Teplota skelného přechodu
- PEI Polyetherimid
- CB Saze
- CI Karbonylové železo
- MnZn Manganozinečnatý Ferit
- EMI Elektromagnetická interference
- UV Ultrafialové záření

Fe(CO)5 Pentakarbonyl železa

- SE Účinnost elektromagnetického stínění
- PAN Polyakrilonitil
- LMPEEK Polyétherétherketon s nízkou teplotou tání
- CF Uhlíkové vlákna
- CCF Kontinuální uhlíkové vlákna
- CNT Uhlíkové nanotrubičky

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 Komerční FFF 3D tiskárna Prusa i3 [11]12
Obrázek 2 Jednotlivé posuny krokového motoru [14]13
Obrázek 3 Části extrudéru 3D tiskárny [15]
Obrázek 4 Závislost logaritmické stejnosměrné elektrické vodivosti na objemové koncentraci plniv – perkolační křivka [26]18
Obrázek 5 Schéma tří různých vzorů kontaktu elektricky vodivých vláken (a) tělo a tělo; b) tělo a konec; (c) konec na konec [27]19
Obrázek 6 Elektromagnetické spektrum [43]22
Obrázek 7 Schéma možných útlumů elektromagnetické vlny dopadající na elektromagneticky stínící vzorek [46]23
Obrázek 8 Schéma S – parametrů [47, 48]24
Obrázek 9 Objemová elektrická vodivost na obsahu plniv ve vzorcích ABS/CuFerrit [54]. 27
Obrázek 10 Vliv různých koncentrací MWCNT na účinnost stínění [58]
Obrázek 11 Snímek z elektronové mikroskopie: vlevo ABS, vpravo ABS/CB535
Obrázek 12 Snímek z elektronové mikroskopie: vlevo ABS/CB5/MnZn50, vpravo ABS/CB5/CI50
Obrázek 13 Snímek z elektronové mikroskopie: vlevo ABS/CB5/MnZn50, vpravo ABS/CB5/CI50
Obrázek 14 Graf závislosti elektrické objemové vodivosti na obsahu plniva ABS/CB40
Obrázek 15 Graf závislosti elektrických vodivostí na koncentraci plniva ABS/CB41
Obrázek 16 Graf závislosti povrchové elektrické vodivosti na koncentraci karbonylového železa plniva a koncentraci sazí42
Obrázek 17 Graf závislosti objemové elektrické vodivosti na koncentraci karbonylového železa plniva a koncentraci sazí42
Obrázek 18 Graf závislosti povrchové elektrické vodivosti na koncentraci manganozinečnatého feritu plniva a koncentraci sazí
Obrázek 19 Graf závislosti objemové elektrické vodivosti na koncentraci manganozinečnatého feritu plniva a koncentraci sazí
Obrázek 20 Graf magnetismu magnetických plniv karbonylového železa a manganozinečnatého feritu
Obrázek 21 Graf transmise (T), absorbce (A) a reflexe (R) u kompozitu ABS/CB3/CI50.48
Obrázek 22 Graf transmise (T), absorbce (A) a reflexe (R) u kompozitu ABS/CB3/MnZn50.
Obrázek 23 Stínící parametry (SE _R , SE _A , SE _T) naměřené při frekvenci 1 GHz pro kompozitní materiály ABS/CB
Obrázek 24 Stínící parametry (SE _R , SE _A , SE _T) naměřené při frekvenci 1 GHz pro kompozitní materiály ABS/CI a ABS/CB/CI

Obrázek 25 Stínící parametry (SE _R , SE _A , SE _T) naměřené při frekvenci 1 GHz pro kompozitní materiály ABS/MnZn a ABS/CB/MnZn51
Obrázek 26 Stínící parametry (SE _R , SE _A , SE _T) naměřené při frekvenci 5 GHz pro kompozitní materiály ABS/CB
Obrázek 27 Stínící parametry (SE _R , SE _A , SE _T) naměřené při frekvenci 5 GHz pro kompozitní materiály ABS/CI a ABS/CB/CI
Obrázek 28 Stínící parametry (SE _R , SE _A , SE _T) naměřené při frekvenci 5 GHz pro kompozitní materiály ABS/MnZn a ABS/CB/MnZn
Obrázek 29 Stínící parametry (SE _R , SE _A , SE _T) naměřené při frekvenci 10 GHz pro kompozitní materiály ABS/CB
Obrázek 30 Stínící parametry (SE _R , SE _A , SE _T) naměřené při frekvenci 10 GHz pro kompozitní materiály ABS/CI a ABS/CB/CI
Obrázek 31 Stínící parametry (SE _R , SE _A , SE _T) naměřené při frekvenci 10 GHz pro kompozitní materiály ABS/MnZn a ABS/CB/MnZn57
Obrázek 32 Graf závislosti SE _T na frekvenci pro důkaz synergie hybridního kompozitu ABS/CB5/CI30
Obrázek 33 Graf závislosti SE _T na frekvenci pro důkaz synergie hybridního kompozitu ABS/CB5/MnZn3058
Obrázek 34 Graf závislosti SE _T na frekvenci pro důkaz synergie hybridních kompozitů ABS/CB3/CI70 a ABS/CB5/CI7059
Obrázek 35 Graf závislosti SE _T na frekvenci pro důkaz synergie hybridních kompozitů ABS/CB3/MnZn70 a ABS/CB5/MnZn7060
Obrázek 36 Rázová zkouška vybraných směsí lisovaných desek a ukázkové PLA s dřevem. 62
Obrázek 37 Graf závislosti objemové elektrické vodivosti na koncentraci plniva pro filament
Obrázek 38 Graf závislosti objemové elektrické vodivosti na koncentraci plniva pro 3D tištěné vzorky
Obrázek 39 Graf závislosti povrchové elektrické vodivosti na koncentraci plniva pro 3D tištěné vzorky
Obrázek 40 Stínící parametry (SE _R , SE _A , SE _T) naměřené při frekvenci 5 GHz pro 3D tištěné vzorky67
Obrázek 41 Stínící parametry (SE _R , SE _A , SE _T) naměřené při frekvenci 10 GHz pro 3D tištěné vzorky

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Směsi obsahující saze ABS/CB	.33
Tabulka 2 Směsi s karbonylovým železem ABS/CI	.33
Tabulka 3 Směsi s manganozinečnatým feritem ABS/MnZn	.33
Tabulka 4 Hybridní kompozity s karbonylovým železem ABS/CB/CI	.33
Tabulka 5 Hybridní kompozity s manganozinečnatým feritem ABS/CB/MnZn	.34
Tabulka 6 Vybrané směsi k přípravě filamentu pro 3D tisk	.34
Tabulka 7 Naměřené odpory a vypočítané měrné odpory na všech lisovaných vzorcích	.38
Tabulka 8 Vypočtená povrchová a objemová elektrická vodivost lisovaných vzorků	. 39
Tabulka 9 Naměřené objemové odpory a vypočítané objemové vodivosti pro všech filamenty	1ny .64
Tabulka 10 Naměřené odpory a vypočítané měrné odpory na všech 3D tištěných vzorc	ích .64
Tabulka 11 Vypočtená povrchová a objemová elektrická vodivost 3D tištěných vzorků	.64