

Číslo výstupu	názov výstupu projektu Glass4Ever	kód pracovného balíku	dodanie výstupu
V3.1.	Report o príprave transparentných objektov, vzorky pripravených 3D objektov.	NV3	M19

Cieľ: Príprava transparentných 3D štruktúr zo skleného odpadu pomocou techniky MSLA 3D.

Kľúčovou inováciou je príprava plných mikrosférických sklenených častíc (glass microspheres, GM), ktoré vykazujú výrazne lepšiu synpnosť a priaznivejšie reologické správanie v suspenzii v porovnaní s klasickým nepravidelným prekursorom vo forme prášku (glass powder, GP). Sférický tvar umožňuje zvýšiť packing density (vyplnenie voľného objemu) približne o 25 % a zároveň dosiahnuť vyšší podiel pevných častíc (solid loading) pri zachovaní dobrej spracovateľnosti suspenzie. Tieto faktory znižujú tvorbu pórov a rozptyl svetla po spekaní, čím priamo podporujú dosiahnutie transparentnosti a vytvárajú predpoklady pre následné zapracovanie fosforu do skla (PiG).

Postup práce prípravy 3D objektov boli realizované v troch krokoch (Krok 1-3):

- Krok 1: príprava sklených mikrosfér (GM-glass microspheres) metódou plameňovej syntézy
- Krok 2: formulácia fotopolymérnej suspenzie s vysokým obsahom tuhej fázy a hodnotenie reologických vlastností (GM-glass microspheres vs GP-glass powder).
- Krok 3: MSLA 3D tlač, následný debinding (výpal) a spekanie smerom k transparentnosti.

Krok 1 - príprava sklených mikrosfér

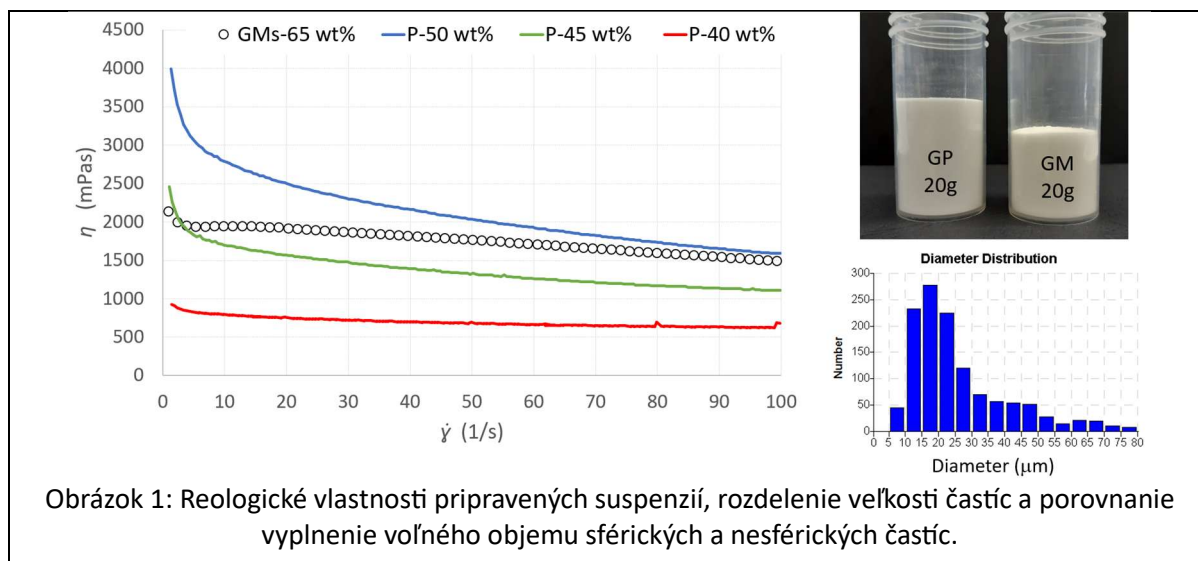
Ako východiskový materiál bol použitý bezfarebný medicínsky sklený odpad (CLMGW) chemickým zložením reflektovaný v Tabuľke 1. Pre prípravu mikrosfér bola zvolená metóda flame synthesis, ktorá umožňuje vytvárať plne mikrosférické častice s hladkým povrchom.

Tabuľka 1: Chemické zloženie v hmot.% použitého odpadového skla

Oxides	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	SO ₃
CLMGW	72.4	1.3	6.9	10.9	6.7	1.5	0.05	0.04	0.01	0.003

Obrázok 1 sumarizuje reologické vlastnosti pripravených suspenzií s rôznym obsahom pevných nesférických častíc v rozsahu 40–50 hm.% a zároveň suspenziu pripravenú zo sférických častíc (GM) s obsahom 65 hm.%. Obrázok ďalej zahŕňa rozdelenie veľkosti častíc (PSD) použitých v suspenziách a porovnanie vyplnenia voľného objemu (packing density) pre sférické a nesférické častice pri rovnakom PSD.

Vďaka sférickej geometrii GM sa znižuje vnútorné trenie medzi časticami, čo vedie k priaznivejšej viskozite a lepšej spracovateľnosti suspenzie počas miešania aj pri samotnej tlači technológiou MSLA (Masked Stereolithography). Zlepšené tokové vlastnosti sú kľúčové pre tlač bez defektov a znižujú pravdepodobnosť zachytenia bublín a tvorby pórov v „green body“.



Krok 3 - MSLA 3D tlač

MSLA tlač bola realizovaná na tlačiarni Prusa SL1s. Skúšobným objektom bola pravidelná porézna mriežka (diamond structure), ktorá je citlivá na presnosť tlače a na defekty v suspenzii. Vytlačene 3D objekty (zelené telesá = green bodies) boli následne pripravené na tepelne spracovanie (výpal a spekanie). Parametre prípravy suspenzií a 3D tlače sú popísané v Tabuľke 2.

Tabuľka 2: Kľúčové parametre experimentu 3D tlače

Parameter	Hodnota
Sklený systém	SGMs z CLMGW
Koncentrácia pevných častíc	65 wt. %
Veľkosť častíc	< 80 μm
Resin-polymér / binder system	Prusa Transparent Flexible + PEG 400 (7.5 wt. %)
3D tlač	MSLA - Prusa SL1s (rozlíšenie ~100 μm)
Skúšobný model	Diamond structure D85, 12 x 12 x 12 mm

Výpal a spekanie pripravených 3D objektov

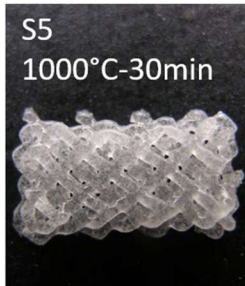
Po 3D tlači nasledoval debinding (odstránenie organickej zložky) a následné spekanie. Skúšky preukázali, že diely pripravené z GM dosiahli priesvitnosť až takmer transparentnosť a vykazovali lepšie správanie v porovnaní s dielmi z GP. Na základe TA (termickej analýzy) bola určená maximálna teplota výpalu 600 °C. Rýchlosť ohrevu bola zvolená 0,1 °C/min a teplotný režim bol doplnený o dve izotermické výdrže pri 320°C a 600°C. Obrázok 2 znázorňuje optimalizačný proces výpalu a spekania.

Sample	0	1	2	3	4	5
Deb.:	0.1°C/min	0.1°C/min	0.1°C/min	0.1°C/min	0.1°C/min	0.1°C/min
HR	320°C-8H	320°C-8H	320°C-8H	320°C-8H	320°C-8H	320°C-8H
HT	600°C-5H	600°C-5H	600°C-5H	600°C-5H	600°C-5H	600°C-5H
Sint.:	5°C/min	5°C/min	5°C/min	5°C/min	5°C/min	5°C/min
HR	750°C	850°C	950°C	950°C	1050°C	1000°C
ST	30 min	30 min	30 min	60 min	30 min	30 min
HT						

S2, 950°C-30min

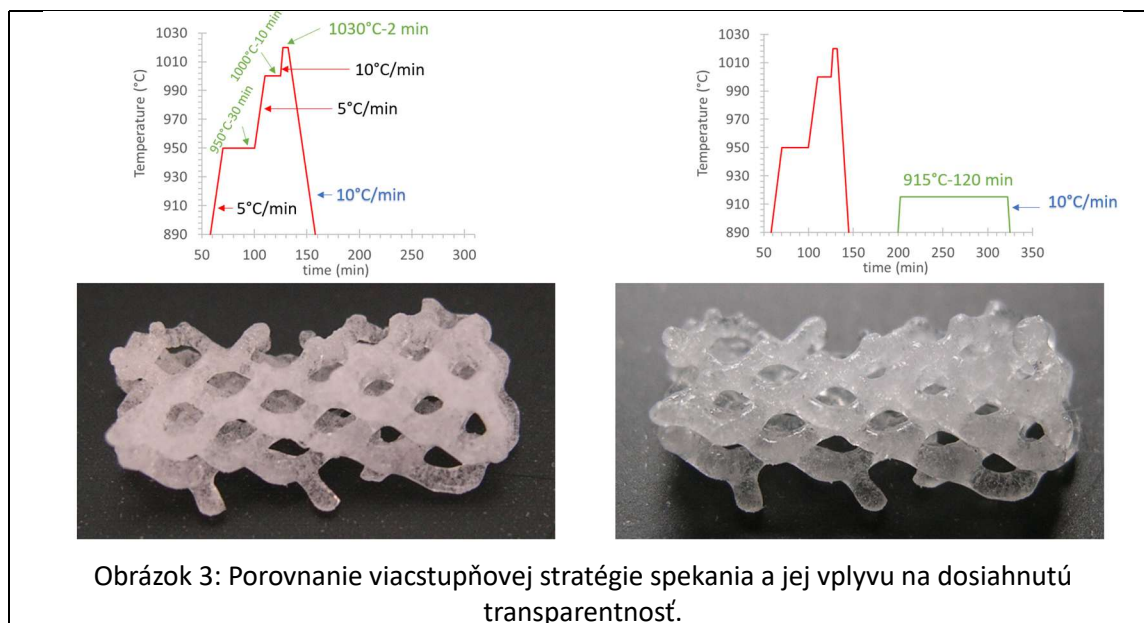

S3
950°C-60min


S4
1050°C-30min

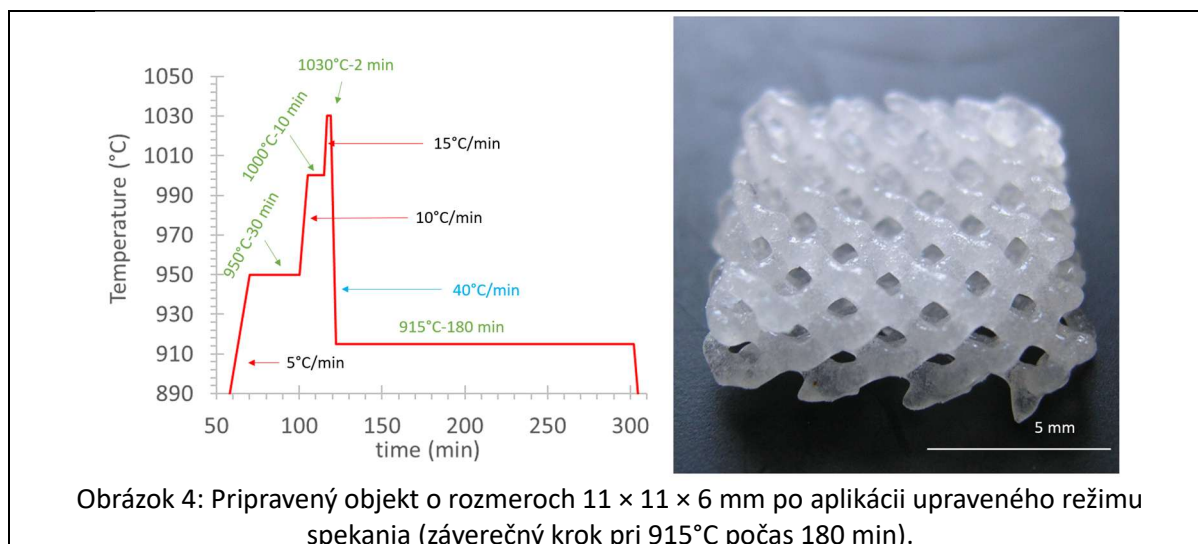

S5
1000°C-30min


Obrázok 2: Podmienky procesu výpalu a spekania pripravených 3D objektov.

Výsledky však naznačili potrebu ďalšej optimalizácie teplotného režimu, najmä z hľadiska riadenia deformácie v okolí teploty mäknutia (softening point) a minimalizácie zvyškovej pórovitosti. Navrhnutá viacstupňová schéma spekania bola aplikovaná (Obrázok 3).



Pri väčšom objekte (približne 11 × 11 × 6 mm) bola testovaná upravená schéma s dlhšou výdržou pri 915°C (180 min) a rýchlejším prechodom do vyšších teplôt (Obrázok 4). Ďalšie ladenie profilu je však potrebné s ohľadom na rozmery dielu a požiadavku na minimalizáciu deformácie.



Transparentnosť 3D tlačeneho skla je typicky limitovaná rozptylom svetla na hraniciach pórov a na rozhraniach medzi nedostatočne spečenými oblasťami. Z tohto dôvodu je výhodné maximalizovať packing density a solid loading už vo fáze prípravy suspenzie. Použitie mikrosfér prispieva k: (i) nižšej počiatkovej pórovitosti „green body“, (ii) rovnomernejšiemu zmršťovaniu počas viscous flow sintering a (iii) zníženiu defektov spôsobujúcich rozptyl svetla. Pre aplikáciu PiG (phosphor-in-glass) je stabilná, transparentná sklenená matrica kľúčovým predpokladom na minimalizáciu optických strát a na umožnenie riadeného, rovnomerného zapracovania fosforu (napr. vo forme samostatných sférických častíc).

Záver

V tejto fáze bol potvrdený prínos sklenených mikrosfér pre MSLA aditívnu výrobu. Vyššia packing density, možnosť dosiahnuť vyšší solid loading a priaznivejšie reologické správanie suspenzie viedli po spekaní k priesvitným až takmer transparentným dielom. Ďalším krokom je systematická optimalizácia celého reťazca (flame synthesis – PSD – 3D design/3D tlač – spekací profil) pre prípravu 3D objektov s vyššou transparentnosťou.