

Záverečná karta projektu

Názov projektu Evidenčné číslo projektu **APVV-16-0341**
Hybridné kompozitné vlákna pre tavné nanášanie keramických prototypov.

Zodpovedný riešiteľ **doc. Ing. Marian Janek, PhD.**
Príjemca **Slovenská technická univerzita v Bratislave - Fakulta chemickej a potravinárskej technológie**

Názov pracoviska, na ktorom bol projekt riešený

Oddelenie anorganických materiálov
Ústav anorganickej chémie, technológie a materiálov
Fakulta Chemickej a Potravinárskej Technológie STU
Radlinského 9
812 37 Bratislava

Názov a štát zahraničného pracoviska, ktoré spolupracovalo pri riešení

Priemyselný partner projektu:
Fillamentum s.r.o.
nám. Míru 1217
Hulin 768 24
Česká Republika
Zahraničné pracovisko:
RHP-Technology GmbH & Co. KG
Forschungszentrum, CA
2444 Seibersdorf
Austria

Udelené patenty/podané patentové prihlášky, vynálezy alebo úžitkové vzory, ktoré sú výsledkami projektu

- 1) Podaná patentová prihláška s podacím číslom 1000033549, číslo prihlášky PP50062-2019 zo dňa 2.12.2019.
- 2) Podaný úžitkový vzor s podacím číslom 1000033599, číslo prihlášky PUV50110-2019 zo dňa 4.12.2019.
- 3) Udelený úžitkový vzor s číslom 8935 a osvedčením vydanom 16.10.2020 ÚPV SR.

Najvýznamnejšie publikácie (knihy, články, prednášky, správy a pod.) zhrňujúce výsledky projektu – uveďte aj publikácie prijaté do tlače

Knihy:

1) ABC Janek M. Bioanorganické materiály. (2020) (v Ondrejkošová I., Berkeš D., Brandeburová P., Cagardová D., Hájovská P., Ház A., Hrouzková S., Izakovič M., Jančovičová V., Janek M., Klein E., Lukeš V., Mackuľak T., Machková M., Minarovičová L., Škulcová A., Šmogrovičová D., Vizárová K., Prírodné vedy pre farmaceutické a medicínske aplikácie. 185 s. Bratislava, FCHPT STU, 2020. 87-110. ISBN 978-80-8208-043-1.

Články:

- 1) ADM Janek M., Veteška P., Randová K., Hajdúchová Z., Tomanová K., Feranc J., Plavec R., Omaníková L., Smrčková E., Alexy P. and Bača Ľ. (2019) Ceramic architectures as models for 3D printed tissue engineering applications. *Clinician and Technology Journal*, 49(1), 31–35. ISSN 0301-5491 (Print), ISSN 2336-5552 (Online). <https://ojs.cvut.cz/ojs/index.php/CTJ/article/view/5309> (Open Access)
 - 2) ADC Janek M., Žilinská V., Kovár V., Hajdúchová Z., Tomanová K., Peciar P., Veteška P., Gabošová T., Fialka R., Feranc J., Omaníková L., Plavec R., Bača Ľ. (2020) Mechanical testing of hydroxyapatite filaments for tissue scaffolds preparation by fused deposition of ceramics. *J. Europ. Ceram. Soc.* 40, 4932–4938. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.01.061. (IF 2019: 4.495 Q1 - JCR)
 - 3) ADC Orlovská M., Chlup Z., Bača Ľ., Janek M., Kitzmantel M. (2020) Fracture and mechanical properties of lightweight alumina ceramics prepared by fused filament fabrication. *J. Europ. Ceram. Soc.* SI 40, 4837–4843. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.02.026. (IF 2019: 4.495, Q1 - JCR)
 - 4) ADC Veteška P., Hajdúchová Z., Feranc J., Tomanová K., Milde J., Kritikos M., Bača Ľ., Janek M. (2021) Novel composite filament usable in low-cost 3D printers for fabrication of complex ceramic shapes. *Applied Materials Today*, Accepted. (IF 2019: 8.352, Q1 - JCR)
 - 5) ADC Furka D., Furka S., Naftaly M., Šimon E., Tomanová K., Čaplovičová M., Janek M. Effect of Gallium and Boron doping on dielectric and conductivity properties of ZnO sintered from nanoparticles of different morphology in THz region. *Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, vol. 611, p.125896 <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125896> (IF 2019: 3.99, Q2 - JCR)
 - 6) ADC Furka D., Furka S., Naftaly M., Rakovský E., Čaplovičová M., Janek M. ZnO nanoparticles as photodegradation agent controlled by morphology and boron doping. *Catalysis Science & Technology*, 2021, accepted manuscript. <https://doi.org/10.1039/D0CY01802C> (IF 2019: 5.721, Q2 - JCR)
- Prednášky – konferencie a workshopy:
- 1) Orlovská M. et al. Casted alumina ceramics as a model for sintering of 3D printed objects prepared by FFF. In *Processing and Properties of Advanced Ceramics and Glasses*, 29.-31.10.2018, Stará Lesná, Slovensko: Conference Proceedings. 1. vyd. Košice : SAV, Košice, 2018, S. 59-63. ISBN 978-80-89782-10-9.
 - 2) Randová K. et al. 3D printing of oxide ceramics from polymer composites using FDM technology. In *Processing and Properties of Advanced Ceramics and Glasses*, 29.-31.10.2018, Stará Lesná, Slovensko : Conference Proceedings. 1. vyd. Košice : SAV, Košice, 2018, S. 110-114. ISBN 978-80-89782-10-9.
 - 3) Janek M. et al. Fused deposition of ceramic architectures as models for 3D printed tissue engineering applications. In YBERC 2018 [elektronický zdroj] : The 8th young biomedical engineers and researchers conference. Košice, Slovakia. October 3-5, 2018. Košice : Technická univerzita v Košiciach, 2018, S. 4. ISBN 978-80-8086-271-8.
 - 4) Bača Ľ.: Technológie vhodné pre 3D tlač anorganických materiálov. (pozvaná prednáška) 2018-11-22 I. Odborný seminár aditívnej výroby. FChPT STU Bratislava [online]. [cit. 2021-01-16]. https://www.fchpt.stuba.sk/buxus/docs/Oksc/OSAV_A4.pdf
 - 5) Janek M. et al. Mechanical testing of hydroxyapatite based filaments applicable in FDC 3D printing for tissue scaffolds development. In *Fractography of Advanced Ceramics, FAC 2019*, 8.-11.9.2019, Smolenice : Book of Abstracts. 1. vyd. Košice : Institute of Materials Research, SAS, 2019, S. [24]. ISBN 978-80-89782-12-3.
 - 6) Bača Ľ. et al. Influence of printing parameters on the fracture behaviour of dense alumina ceramics. In *Fractography of Advanced Ceramics, FAC 2019*, 8.-11.9.2019, Smolenice : Book of Abstracts. 1. vyd. Košice : Institute of Materials Research, SAS, 2019, S. [1]. ISBN 978-80-89782-12-3.
 - 7) Bača Ľ. et al. Microstructure and mechanical properties of Ti64-B4C composites prepared by additive manufacturing. In *XVI ECERS Conference*, 16.-20.6.2019, Torino : Book of Abstracts. Torino, Italy : Politecnico di Torino, 2019, S. [23].
 - 8) Janek M. et al. Hydroxyapatite based materials for FDC 3d printing filaments applicable in tissue scaffolds development. In *Preparation of Ceramic Materials : Proceedings of the 13th International Conference*. 1. vyd. Košice : Technická univerzita v Košiciach, 2019, S. 115-122. ISBN 978-80-553-3314-4.
 - 9) Orlovská M. et al. Sintering of 3D printed alumina ceramics. In *Processing and properties of advanced ceramics and glasses : Book of extended abstracts*. 1. vyd. Bratislava : Institute

of Inorganic Chemistry, SAS, 2019, S. 11-15. ISBN 978-80-971648-8-1.

10) Veteška P. et al. Thermal processing of composite material for 3D printing of ceramics. In Processing and properties of advanced ceramics and glasses : Book of extended abstracts. 1. vyd. Bratislava : Institute of Inorganic Chemistry, SAS, 2019, S. 5-10. ISBN 978-80-971648-8-1.

11) Gálisová I.: Aditívna výroba v medicínskych aplikáciách. (pozvaná prednáška) 2019-11-14 II. Odborný seminár aditívnej výroby. FChPT STU Bratislava [online]. [cit. 2021-01-16]. https://www.fchpt.stuba.sk/sk/ustavy-a-pracoviska/ustav-anorganickej-chemie-technologie-a-materialov/oddelenie-anorganických-materialov/odborny-seminar-aditivnej-vyroby.html?page_id=3133

Popularizačné príspevky:

1) Janek M.: Tajomstvá tkanivového inžinierstva. 2018-05-28 Veda na dosah CVTI SR [online]. [cit. 2021-01-16]. Dostupné na: <https://vedanadosah.cvtisr.sk/tajomstva-tkanivoveho-inzinierstva>

2) Orlovská M.: 3D tlač keramických komponentov s použitím oxidu hlinitého. 2018-06-10 Veda na dosah CVTI SR [online]. [cit. 2021-01-16]. Dostupné na:

<https://vedanadosah.cvtisr.sk/3d-tlac-keramických-komponentov-s-pouzitim-oxidu-hlinitého>

3) Janek M.: Keramické kompozitné filamenty pre FDC aplikácie. (pozvaná prednáška) 2019-11-15 3D-Expo, Bratislava [online]. [cit. 2021-01-16]. <https://www.3d-expo.sk/vystavovatel/ia/>

4) Janek M.: Aditívna výroba. (pozvaná prednáška) 2020-01-10 European Institute of Innovation and Technology, Workshop EIT Manufacturing Hub Slovakia. [online]. [cit. 2021-01-16]. Program na: <https://www.uvptechnicom.sk/sk/2020-10-01-eit-manufacturing-hub-slovakia-workshop/>

Uplatnenie výsledkov projektu

O komerčné uplatnenie výsledkov projektu má záujem priemyselný partner projektu, spoločnosť Fillamentum s.r.o. O spôsobe uplatnenia stále rokujeme s touto spoločnosťou. Výhľadovo výsledky projektu bude možné využiť aj založením univerzitného start-upu, ktorý ich bude môcť zužitkovať aj komerčným spôsobom.

Koncom roka 2020 sme ako FChPT STU podpísali NDA zmluvu so spoločnosťou VPM Research Inc. Canada, na vývoj kompozitných filamentov obsahujúcich kovy, vhodné pre 3D tlač kovových častí technológiou FDM. Technologický postup spracovania kompozitov obsahujúcich kovové častice vhodné na spekanie pri zvýšených teplotách je totiž identický s postupom spracovania keramických materiálov, z čoho pramenil záujem spoločnosti o výskum tohto typu filamentov.

Súhrn výsledkov riešenia projektu a naplnenia cieľov projektu v slovenskom jazyku (max. 20 riadkov)

Pri identifikácii vhodných polymérov na prípravu zelených telies keramických kompozitov, boli overované polyméry, ktoré predstavujú nízku záťaž pre životné prostredie. Overovali sa predovšetkým biodegradovateľné jednozložkové systémy s kyselinou polymliečnou (PLA) a polyvinylalkoholom (PVA) a ich vzájomné kombinácie. Kritériom bola ich vzájomná miešateľnosť a reologické vlastnosti pri pracovných teplotách používaných v FDM tlačiarňach. Ako veľmi vhodné, s ohľadom na funkčnosť kompozitných filamentov možno označiť zmesi obsahujúce PVA resp. kombinácie PVA s rôznymi molekulovými hmotnosťami. Systémy obsahujúce PLA sú použiteľné, avšak ich uplatnenie vyžaduje využitie špecifických zmäčkovadiel. Pri identifikácii vhodných častíc HAP sme potvrdili možnosť využitia polydisperzných systémov častíc. Tieto dosahujú veľmi priaznivé vlastnosti v oblasti kontaktnej cytotoxicity, predovšetkým po ich tepelnom spekaní pri zvýšených teplotách, v dôsledku rozkladu HAP a vzniku biologicky ľahšie dostupného beta-Trikalciumfosfátu. Rozklad HAP je možné potvrdiť v jeho vysokoteplotných fázach pomocou RTG difrakčných záznamov a IČ spektier. Použitie filamentov v technológiách FDM súvisí s ich vhodne optimalizovanými mechanickými vlastnosťami, časť výsledkov na túto tému bola publikovaná v prestížnom európskom keramickom časopise. Pre ďalšie zlepšenie biokompatibility, mechanických a chemických vlastností sme sa zamerali aj na možnosti využitia nových systémov obsahujúcich biosklo a hydrotermálne syntetizované nanočastice ZnO, ktoré vyústili do publikovania spolusúvisiacich publikácií a podania nového projektu výskumu a vývoja, priamo nadväzujúceho na riešený projekt. Optimalizácia obsahu tuhej

fázy v kompozitoch ukázala, že pre každý kompozitný systém existuje limitná koncentrácia tuhej fázy, ktorú možno v príslušnom kompozite dosiahnuť. Napríklad, pre systém HAp bolo dosiahnuté limitné plnenie na úrovni 50%, pri konvenčnej mulitovej keramike 70% a korundovej keramike 80% hmotnostných tuhej fázy. Napriek rozdielnym hodnotám v obsahu tuhej fázy v kompozite, je možné organické spojivo odstraňovať aj pomocou výpalu so špecifickým nízkym gradientom záhrevu zelených telies, v oblastiach teplôt sprevádzajúcich oxidačnú degradáciu prítomných organických zlúčenín. Takýmto spôsobom je možné pripraviť keramické telesá s rozdielnou porozitou a pevnosťou, ktorá je ovplyvnená predovšetkým konečným obsahom tuhej fázy vo filamente ako aj teplotou a časom výdrže pri výpale. Obsah tuhej fázy vo filamente ovplyvňuje zároveň zmrštenie keramického telesa s ohľadom na konečnú teplotu výpalu. Výsledky mechanických vlastností testovacích teliesok získaných po výpale v závislosti od parametrov tlače nastaviteľných na FDM zariadení, boli rovnako uverejnené v prestížnom európskom keramickom časopise, pričom táto práca bola od uverejnenia citovaná 3x. Technológia depozície filamentov obsahujúcich HAp sa ukázala byť perspektívnou na generovanie špecifických skeletov kostných náhrad, pretože pri filamentoch tlačených pomocou trysiek s priemerom 400 μm , možno dosiahnuť odstup medzi jednotlivými vláknami na úrovni 100-1000 μm , pričom sa tieto rozmery vplyvom výpalu môžu zmenšiť aj na polovicu. Uvedené rozmery sú práve priaznivé na mimikovanie biologických makropórov kostí. Získané výsledky naznačujú splnenie cieľov projektu, pričom v oblasti výroby konvenčnej mulitovej keramiky formovanej pomocou FDM technológie doslova prekročili pôvodné očakávania. Materiál vyvinutý v rámci projektu umožňuje 3D tlač rôzne tvarovaných keramických súčiastok v malých sériách ako aj výrobu jedinečných kusových experimentálnych zariadení ako napr. mikroreaktory, nosiče katalyzátorov, vysokoteplotné kryštalizátory a pod. Zároveň je vhodný na výrobu estetickéj a úžitkovej keramiky, rôznych dizajnových výrobkov a makiet.

Súhrn výsledkov riešenia projektu a naplnenia cieľov projektu v anglickom jazyku (max. 20 riadkov)

The identification of suitable polymers for the preparation of green bodies of ceramic composites included polymers that represent already verified low burden on the environment. Biodegradable one-component systems with polylactic acid (PLA) and polyvinyl alcohol (PVA) and their combinations have been tested. The criteria were their miscibility and rheological properties at the operation temperatures used in FDM printers. Regarding to the functionality of composite filaments, as very suitable can be considered mixtures containing PVA resp. combinations of PVA with different molecular weights. Systems containing PLA are useful, but their application requires the use of specific plasticizers. During identifying suitable HAp particles, the possibility of using polydisperse particle systems was confirmed. These achieved very favourable properties in the field of contact cytotoxicity, especially after their thermal sintering at elevated temperatures. This was due to the decomposition of HAp and the formation of more readily available beta-tricalcium phosphate. The decomposition of HAp can be confirmed as the high-temperature phases using powder X-ray diffraction and IR spectra. The use of filaments in FDM technologies is related to their suitably optimized mechanical properties, some of the results on this topic was published in a prestigious European ceramic journal. Further, to improve biocompatibility, mechanical and chemical properties, we also focused on the possibility of using new systems containing bioglass and hydrothermally synthesized ZnO nanoparticles, which resulted in the submission of related papers and new research and development project, directly following the project. Optimization of the composites solid phase content has shown, that for each composite system, there is a limiting concentration of solid phase, that can be achieved in the respective composite. For example, for the HAp system, a limit of 50% was achieved, for conventional mullite ceramics 70% and corundum ceramics 80% filling by weight of the solid phase. Despite the different values in the solid phase content in the composite, it was also possible to remove the organic binder by firing of green bodies with a specific low heating gradient, in the temperature ranges accompanying the oxidative degradation of the organic compounds present. In this way, it is possible to prepare ceramic bodies with different porosity and strength, which is influenced by the final solids content of the filament as well as the temperature and the holding time during firing. The solids content of the filament also affects the shrinkage of the ceramic body, that is kept with respect to the final firing temperature and time constant. The results of the mechanical properties of the

test specimens obtained after firing, as function of the printing parameters adjustable on the FDM device, have also been published in a prestigious European ceramic journal. The technology of deposition of filaments containing HAp has been proven to be promising for the generation of specific skeletal bone scaffolds, because the filaments printed with nozzles with a diameter of 400 μm , may achieve spacing between individual fibers at the levels of 100-1000 μm . However, these dimensions can be reduced to about half by firing. Therefore, the dimensions are just favourable for mimicking the biological macropores of bones. The results obtained indicate the fulfilment of the project's goals, while in the field of production of conventional mullite ceramics formed using FDM technology they literally exceeded the original expectations. The material developed within the project enables 3D printing of variously shaped ceramic components in small series as well as the production of unique piece experimental equipment such as microreactors, catalyst supports, high-temperature crystallizers, etc. At the same time, it is suitable to produce aesthetic and utility ceramics, various design products and scale models.