

VĚDECKÉ SPISY VYSOKÉHO UČENÍ TECHNICKÉHO V BRNĚ

Edice Habilitační a inaugurační spisy, sv. 208

ISSN 1213-418X

Martin Trunec

TERMOPLASTICKÉ TVAROVÁNÍ POKROČILÉ KERAMIKY

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta strojního inženýrství

Ústav materiálových věd a inženýrství

Ing. Martin Trunec, Dr.

TERMOPLASTICKÉ TVAROVÁNÍ POKROČILÉ KERAMIKY

THERMOPLASTIC SHAPING OF ADVANCED CERAMICS

ZKRÁCENÁ VERZE HABILITAČNÍ PRÁCE



BRNO 2006

KLÍČOVÁ SLOVA

keramika, technologie, injekční vstřikování, vytlačování, termoplastická suspenze, reologie, odstraňování pojiva, vady

KEY WORDS

ceramics, processing, injection moulding, extrusion, thermoplastic suspension, rheology, binder removal, defects

MÍSTO ULOŽENÍ HABILITAČNÍ PRÁCE

Areálová knihovna FSI VUT v Brně

OBSAH

PŘEDSTAVENÍ AUTORA.....	4
1 ÚVOD	5
2 PŘÍPRAVA A REOLOGICKÉ CHOVÁNÍ KERAMICKÝCH SMĚSÍ.....	7
3 ODSTRAŇOVÁNÍ POJIVA Z KERAMICKÝCH POLOTOVARŮ	9
4 APLIKACE TERMOPLASTICKÉHO TVAROVÁNÍ	11
4.1 Injekční vstřikování bioinertní keramiky	11
4.2 Injekční vstřikování bioaktivní keramiky	13
4.3 Injekční vstřikování a termoplastické vytlačování oxidových elektrolytů	13
5 ZÁVĚR.....	15
LITERATURA.....	15
ABSTRACT.....	16

PŘEDSTAVENÍ AUTORA



Martin Trunec se narodil 29. 2. 1964 v Brně. V roce 1982 maturoval na Gymnáziu Brno, tř. kpt. Jaroše. V letech 1982 až 1988 vystudoval Fakultu strojní VUT v Brně, specializaci slévárenská technologie se zaměřením na slévárenskou keramiku.

Od roku 1988 do roku 1990 byl zaměstnán ve SVÚM – Výzkum slévárenství Brno ve funkci asistenta v oddělení tepelného zpracování, později v oddělení formovacích materiálů. Od roku 1990 pracoval na katedře slévárenství Fakulty strojní VUT v Brně jako odborný pracovník se zaměřením na slévárenskou a technickou keramiku. Od roku 1993 je zaměstnán na nově vytvořeném Odboru keramiky Ústavu materiálového inženýrství

FS VUT v Brně jako vědecko-vývojový pracovník se zaměřením na technologii pokročilých keramických materiálů. Na Odboru keramiky je zodpovědný za oblast tvarování keramiky.

V roce 1990 zahájil externí doktorské studium na stejné fakultě v oboru fyzikálního a materiálového inženýrství. Studium ukončil v roce 1997 obhajobou disertační práce na téma „Tepelné odstraňování termoplastických pojiv z injekčně vstřikovaných keramických polotovarů“.

Ve vědecké činnosti se zaměřuje na problematiku zhutňování a tvarování pokročilých keramických materiálů. V roce 1995 absolvoval krátkodobé odborné stáže v Anglii na The Birmingham University a na Brunel University. V posledních pěti letech byl řešitelem několika výzkumných projektů na úrovni VUT, dvou externích projektů, MŠMT a GAČR, a podílel se na řešení národních a mezinárodních výzkumných projektů zaměřených na přípravu a studium pokročilých keramických materiálů.

Je autorem nebo spoluautorem více než 20 oponentovaných výzkumných zpráv, publikoval 44 příspěvků ve vědeckých časopisech a ve sbornících konferencí (z toho 12 uvedeno v Science Citation Index). Ohlas na jeho vědecké práce představuje 36 citací v SCI s vyloučením samocitací a citací spoluautorů.

V pedagogické činnosti zajišťuje výuku předmětů „Technologie nekovových materiálů“ (bakalářské studium) a „Pokročilé technologie anorganických materiálů“ (doktorandské studium), vede diplomanty a podílel se na školení doktorandů.

1 ÚVOD

S rostoucími požadavky na keramické aplikace rostou nároky na tvarovací metody pokročilé keramiky, které musí být schopny připravit keramické polotovary s homogenní a jemnou strukturou, minimální velikostí trhlin a jiných defektů a s minimálním požadavkem na opracování po slinutí. Tabulka 1 uvádí přehled nejpoužívanějších metod pro přípravu keramických objemových polotovarů vycházejících z práškových surovin. Podle stavu, ve kterém se nachází prášková surovina, můžeme rozlišit metody na suché, mokré a plastické tvarování. Speciální skupinu metod představuje tvarování bez forem (solid free-form fabrication). U těchto metod nevzniká keramický polotovar působením vnějšího omezení formou, ale je vytvářen po vrstvách, zařízením využívajícím počítačový model výrobku. Mezi metody tvarování, kterým je v poslední době věnována nejvyšší pozornost v oblasti výzkumu a vývoje a které představují perspektivní směr tvarování keramiky do budoucnosti, patří vedle metod přímé konsolidace a metod tvarování bez forem také metoda injekčního vstřikování [1].

Tabulka 1 Přehled technologií pokročilé keramiky [1]

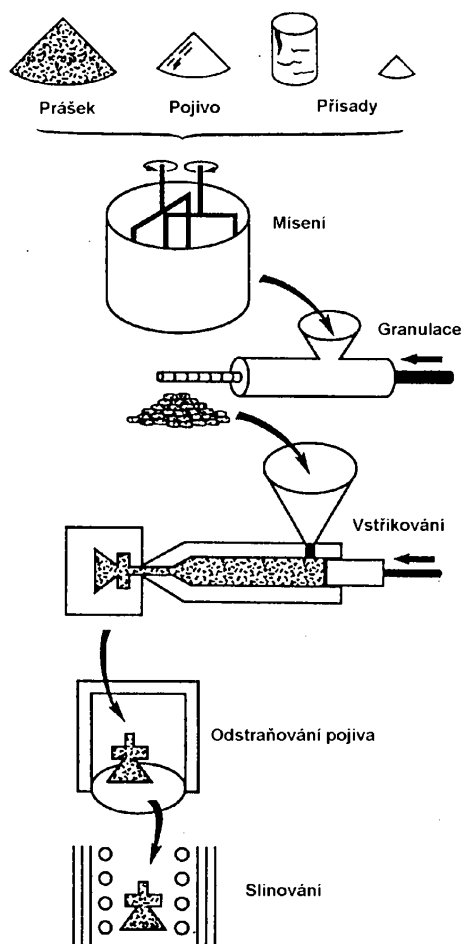
Suché tvarování	⇒	jednoosé lisování isostatické lisování
Mokré tvarování	⇒	suspenzní lití (vč. odstředování, EPD) metody přímé konsolidace tape casting
Plastické tvarování	⇒	injekční vstřikování vytlačování přetlačování, válcování
Tvarování bez forem	⇒	stereolitografie direct jet printing 3D printing robocasting fused deposition

Injekční vstřikování keramiky je metoda původně odvozená z oblasti tvarování plastů a v keramice je používána již téměř 70 let. Jedná se o optimální metodu pro hromadnou výrobu tvarově složitých dílů. Metoda injekčního vstřikování, podobně jako další termoplastické metody tvarování keramiky, např. termoplastické vytlačování, využívá při tvarování keramického dílu teplotně závislou přeměnu organických složek keramické směsi z kapalné do tuhé fáze.

Termoplastické metody tvarování zahrnují čtyři základní etapy přípravy keramických dílů:

1. příprava keramické suspenze
2. tvarování (vstřikování, resp. vytlačování)
3. odstraňování pojiva
4. slinování

Na obr. 1 jsou tyto jednotlivé kroky ukázány v postupovém diagramu injekčního vstřikování keramiky.



Obr. 1 Postupový diagram metody injekčního vstřikování [2]

Vhodně vybraný a upravený prášek je v prvním kroku smíchán s pojivem a dalšími přísadami, které napomáhají dosažení homogenní keramické směsi s vhodnými reologickými vlastnostmi. Tato uhnětená keramická směs je zgranulována, naplněna do vstřikolislu a za zvýšené teploty vstříknuta do uzavřené formy s požadovaným tvarem, ve které dojde ke ztuhnutí keramické směsi. V případě termoplastického vytlačování tuhne keramická směs po průchodu tvarovací tryskou. Poté následuje odstranění pojiva z keramického polotovaru a jeho vysokoteplotní slinování.

Masovému rozšíření a využití termoplastických metod a především injekčního vstřikování brání problémy vznikající při vstřikování jemnozrnných a silnostěnných keramických dílů. Pro injekční vstřikování představuje použití submikrometrových práškových materiálů (tj. prášků se střední velikostí částic pod $1\ \mu\text{m}$) s úzkou distribucí velikosti částic řadu problémů. Se snižující se velikostí částic začínají nabývat na významu Van der Waalsovy síly. Jedním z důsledků je tvorba

aglomerátů, které způsobují nehomogenity v keramických suspenzích a následně defekty ve vytvářených dílech. Síť pórů, která vzniká při odstraňování pojiva z polotovaru vytvořeného ze submikrometrového prášku, je ve srovnání s hrubozrnným materiálem velmi jemná, tvořená úzkými kanálky a póry. To má za následek obtížnější odstraňování pojiva a prodloužení tohoto procesu. Příprava silnostěnných dílů (s tloušťkou stěny nad 10 mm) ze submikrometrových práškových materiálů není dosud úspěšně vyřešena.

V rámci výzkumných aktivit Ústavu materiálových věd a inženýrství Fakulty strojního inženýrství VUT v Brně se věnují řešení zmiňovaných problémů termoplastického tvarování pokročilé keramiky již více než deset let. V této práci komentuji vybraný soubor svých nejdůležitějších článků z oblasti injekčního vstřikování a termoplastického vytlačování jemnozrnné keramiky. V následujících dvou kapitolách jsou komentovány práce věnované problematice přípravy částicových suspenzí a odstraňování pojiva z keramických polotovarů. Ve čtvrté kapitole jsou komentovány práce zaměřené na jednotlivé aplikace termoplastického tvarování. Tato práce neměla za cíl detailně popsat provedené experimenty a dosažené výsledky, spíše se je snažila zařadit do souvislostí se současným stavem problematiky a poukázat na jejich přínos a využití v jednotlivých aplikacích termoplastického tvarování. Podrobnější rozbor řešené problematiky včetně odkazů lze nalézt v citovaných publikacích.

2 PŘÍPRAVA A REOLOGICKÉ CHOVÁNÍ KERAMICKÝCH SMĚSÍ

K dosažení hutné, homogenní a jemnozrnné mikrostruktury, která je často vyžadována u výrobků pokročilé keramiky, je třeba pro přípravu keramických dílů použít velmi jemný (submikrometrový) prášek s úzkou distribucí velikosti částic. Použití takových prášků při tvarování keramických dílů metodou injekčního vstřikování však způsobuje řadu problémů nejen při odstraňování pojiva, ale již při přípravě homogenní keramické směsi s vhodnými reologickými vlastnostmi. I při velmi intenzivním mísení keramické směsi nemusí dojít k rozrušení všech přítomných aglomerátů. Přítomnost aglomerovaných částic může ovlivnit reologické chování keramických směsí a tím kvalitu injekčně vstřikovaných dílů. Rovněž bylo prokázáno, že aglomeráty přítomné v jemných prášcích výrazně ovlivňují průběh slinování a zhoršují vlastnosti slinuté keramiky. Úprava jemných aglomerovaných prášků před vytvořením keramické suspenze pro injekční vstřikování je tedy možná cesta k dosažení homogenní keramické směsi a následně rovnoměrné a hutné struktury slinutého dílu. Částice vzniklé rozbitím aglomerátů musí být schopné zůstat v dispergovaném stavu a nevytvářet nové aglomeráty. To může být zajištěno odpudivou interakcí adsorbovaných vrstev disperzní látky na povrchu keramických částic. Kyselina stearová je často používána pro oxidové keramické částice jako disperzní látka působící na principu stérické stabilizace. Vedle disperzní funkce má kyselina stearová také charakter povrchově aktivní látky (smáčedla) snižující viskozitu keramické směsi. V článku [3] jsem popsal vliv úpravy submikrometrového prášku na reologické chování suspenzí a jejich strukturu po vytvarování. Prášek byl před smícháním s polymerním pojivem dispergován různými způsoby (suché a mokré mletí, mokré mísení) a stabilizován přísadkou kyseliny stearové. Bylo prokázáno, že úprava jemného prášku ovlivnila reologii suspenze ve srovnání s neupraveným materiálem. Změna reologického chování souvisela se způsobem úpravy a týkala se nejen viskozity směsí, ale i aktivační energie viskózního toku. Struktura suspenzí a vhodnost jednotlivých směsí pro injekční vstřikování byly posuzovány podle vlastností slinutých zkušebních tělesech. Byla hodnocena finální hustota, smrštění, mikrostruktura a pevnost slinutých dílů. Bylo zjištěno, že rozhodující vliv na výslednou pevnost slinutých těles měly defekty s velikostí o 2 řády větší než byla velikost zrn. Tyto defekty vznikaly při vstřikování směsí do formy. Tělesa připravená ze směsí s nižší viskozitou a nižší aktivační energií vykazovala vyšší pevnosti. Úprava prášku tedy vedla ve většině případů k lepším keramickým dílům, neboť s upravenými prášky byly dosaženy vhodnější reologické vlastnosti suspenzí. Zlepšeného reologického chování termoplastických směsí (především nižší viskozity, popř. nižší aktivační energie)

bylo možné dosáhnout i pouhým snížením objemového plnění neupraveného prášku v suspenzi. Pokud se v našem případě snížilo objemové plnění suspenze z 52,5 obj. % na 49 obj. %, bylo s neupraveným práškem dosaženo srovnatelných, v některých případech i lepších výsledků než s upraveným práškem. Tato práce tedy ukázala, že reologické chování směsí má zásadní vliv na vlastnosti slinuté injekčně vstříkované keramiky. Pokud to následné technologické kroky umožní, není vždy žádoucí usilovat o dosažení vysokého objemového plnění, neboť to může nepříznivě ovlivnit reologické chování suspenze, a tím i vlastnosti slinutých dílů.

Praktické využití termoplastických polymerních suspenzí v keramické technologii je v současné době omezeno na suspenze s částicemi nad 100 nm. Jedním z důvodů je nízké plnění, kterého lze v nanočásticových termoplastických suspenzích dosáhnout. Příčiny lze obecně hledat v interakci částic v suspenzi, adsorpci organických molekul na povrchu částic a silné aglomeraci nanoprášků. Se snižující se velikostí částic vzrůstá význam Van der Waalsových interakcí mezi částicemi v suspenzi, což způsobuje zvýšení prahového napětí suspenze. Adsorpci polymerních řetězců se na povrchu nanočástic může vytvářet nepohyblivá vrstva silná až několik desítek nanometrů. Tato vrstva je zanedbatelná u mikrometrových částic, ale v případě nanometrových částic může podstatně zvýšit efektivní podíl plniva v suspenzi. Tendence nanočástic k tvorbě aglomerátů představuje další podstatný problém. Ani nejvýkonnější mísící zařízení nejsou schopna rozrušit nanočásticové aglomeráty. Aglomeráty mohou podstatným způsobem zvýšit efektivní podíl keramického plniva, protože z reologického hlediska se chovají jako hutné částice. V případě, že do intraaglomerátových pórů penetruje polymerní tavenina, je tato část taveniny znehybněna v aglomerátu a nemůže se podílet na pohybu částic.

Přes výše uvedené obtíže vzrůstá zájem o nanočásticové suspenze, a to nejen z hlediska tvarování perspektivní nanokrystalické keramiky, ale i z hlediska přípravy polymerních kompozitů s novými zlepšenými vlastnostmi. Proto jsem se ve své práci [4] zabýval reologickým chováním nanočásticových termoplastických suspenzí s využitím pro injekční vstříkování nanokeramiky. Bylo potvrzeno, že přidavek nanometrových keramických prášků do polymerní taveniny zvyšoval viskozitu suspenze tím více, čím větší byl měrný povrch keramických prášků. Pseudoplastický charakter keramických suspenzí se zvyrazňoval s rostoucím měrným povrchem prášků. Aktivační energie viskózního toku suspenzí byla nižší než u čistého pojiva a klesala s rostoucím měrným povrchem prášků. Změna aktivační energie v závislosti na měrném povrchu prášku v suspenzi nebyla dosud v literatuře podrobně popsána a vysvětlena. Předpokládáme, že pojivové složky adsorbované na povrchu částic a v jeho blízkosti jako další vrstvy jsou částečně uspořádány a mají k dispozici menší volný objem (tj. omezené množství neobsazených míst pro svůj pohyb) ve srovnání s neadsorbovanými molekulami. Toto uspořádání se s teplotou mění pouze málo. Čím větší podíl pojiva je vázán na povrchu, tím menší je odezva suspenze na teplotní změnu a tím nižší je aktivační energie. Bylo prokázáno, že u keramického prášku s nízkým měrným povrchem, u kterého je podíl adsorbovaného pojiva zanedbatelný, je aktivační energie čistého pojiva a suspenze srovnatelná. Měrný povrch prášku také výrazně ovlivňoval maximální objemový zlomek prášku v suspenzi. Maximální objemový zlomek prášku v suspenzi byl odhadnut pomocí jednoduchého empirického vztahu

$$\eta_r = \left(1 - \frac{V}{V_m}\right)^{-2}, \quad (1)$$

kde η_r je relativní viskozita, V je objemový zlomek prášku v suspenzi a V_m je maximální objemový zlomek prášku. Hodnota maximálního objemového zlomku $V_m=0,6$, běžná u prášků s částicemi nad 100 nm, klesla na hodnotu $V_m=0,25$ u prášků s částicemi kolem 10 nm. Změny reologického chování keramických suspenzí v závislosti na rostoucím měrném povrchu prášků byly zdůvodněny

zvýšeným podílem adsorbovaného pojiva na povrchu nanočástic a zvýšenou interakcí a aglomerací nanometrových primárních částic.

3 ODSTRAŇOVÁNÍ POJIVA Z KERAMICKÝCH POLOTOVARŮ

Odstraňování pojiva představuje obtížný krok nejen v metodě injekčního vstřikování keramiky, ale i u ostatních metod plastického tvarování keramiky. Při použití jemných keramických prášků a přípravě rozměrných těles je odstraňování pojiva ještě obtížnější. Ve většině případů omezuje odstraňování pojiva velikost a tvarovou složitost injekčně vstřikovaných dílů, protože u větších a složitějších dílů není možné odstranit pojivo v akceptovatelném čase a bez defektů. Souhrn současného stavu této problematiky včetně rozboru fyzikálních a chemických dějů probíhajících při odstraňování pojiva jsem provedl v článku [5]. Z něj vyplynulo, že přestože byla vyvinuta řada pokročilých metod pro odstraňování pojiva (superkritické, katalytické nebo rozpouštěcí odstraňování pojiva) umožňujících zrychlit a zefektivnit tento proces, tepelné odstraňování pojiva zůstává díky své univerzálnosti a jednoduchosti stále nejrozšířenější a dosud nenahraditelnou metodou. Běžně používaná termoplastická pojiva pro injekční vstřikování keramiky se skládají z více složek a jejich tepelná extrakce z keramického polotovaru probíhá pomocí tří mechanismů. Jsou to vypařování, tepelná degradace a oxidační degradace. Pojivové složky s nízkou molekulovou hmotností nepodléhají na rozdíl od makromolekul štěpení polymerního řetězce a k úbytku hmotnosti dochází difúzí těchto složek k povrchu tělesa, resp. k rozhraní kapalně a plynné fáze a následným vypařováním. Pojivové složky s vyšší molekulovou hmotností podléhají v inertní atmosféře tepelné degradaci, která probíhá rovnoměrně v celém objemu polymerní fáze. Nízkomolekulární produkty tepelné degradace také difundují k povrchu tělesa, resp. k rozhraní kapalně a plynné fáze, kde se vypařují. Přítomnost kyslíku v atmosféře během tepelné extrakce způsobuje navíc oxidační degradaci polymerního pojiva, která probíhá z povrchu tělesa do jeho středu a je limitována difúzí kyslíku do pojiva, resp. difúzí degradačních produktů zpět k povrchu a jejich odpařením. V případě, že extrahované těleso je obklopeno vhodným porézním prostředím (práškový zásyp, porézní podložka), může se uplatnit ještě další mechanismus odstraňování pojiva, při kterém kapilární síly vytvoří tok pojiva z extrahovaného tělesa do okolního porézního prostředí. Pokud lokální koncentrace těkavé složky (nízkomolekulárních složek pojiva nebo degradačních produktů polymerního pojiva) překročí kritickou koncentraci pro danou teplotu, dojde k varu této složky, tj. ke spontánnímu zplyňování a tvorbě bublin v objemu tělesa. Kritické koncentrace složky je dosaženo v okamžiku, kdy tlak nasycených par těkavé složky v pojivu překročí tlak okolní atmosféry. Defekty vzniklé vývinem plynů v pojivem nasycené struktuře výlisku jsou považovány za největší problém tepelného odstraňování pojiv.

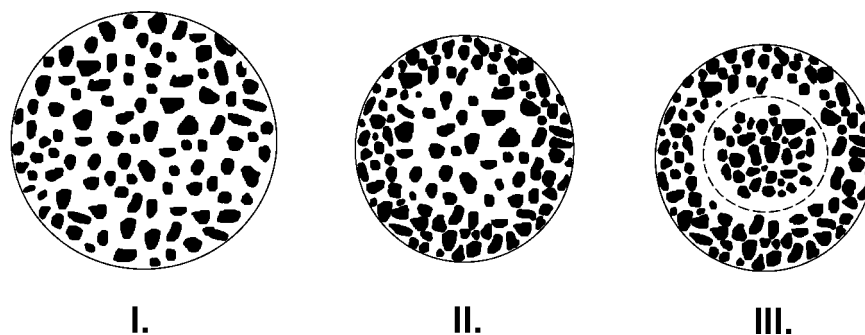
Pro studium odstraňování pojiva jsem se svými spolupracovníky navrhl a sestrojil tepelný extraktor, který umožnil průběžně sledovat hmotnostní úbytky injekčně vstřikovaných těles skutečné velikosti (až do hmotnosti 200 g) při tepelném odstraňování pojiva. Výsledky experimentů provedené na jemnozrnných Al_2O_3 výliscích připravených s pojivem na bázi kopolymeru etylén-vinylacetátu byly popsány v článku [6]. Tyto výsledky ukázaly, že v atmosféře obsahující kyslík nebylo možné získat pomocí tepelné extrakce nedefektní díly. Ačkoliv kyslíková atmosféra v souladu s předpoklady zrychlovala ve srovnání s inertní atmosférou úbytek pojiva, ve středu těles vznikaly typické defekty způsobené varem nízkomolekulárních složek. Na povrchu těles totiž vznikla vrstva produktů oxidační degradace pojiva, která zpomalovala difúzní tok nízkomolekulárních složek a produktů tepelné degradace ze středu tělesa k povrchu a tím zpomalovala jejich vypařování. To vedlo k varu těchto složek a vývinu plynů ve středu těles a tvorbě typických defektů. Také nízký tlak neměl příznivý vliv na průběh odstraňování pojiva a způsoboval obdobné defekty, neboť usnadňoval var nízkomolekulárních složek. Byl vyzkoušen princip řízení teploty extrakční pece na základě aktuálních hmotnostních úbytků extrahovaných těles. Jak ukázal teoretický rozbor a provedené experimenty, tento systém řízení nezabrání vzniku defektů. Využití to-

hoto způsobu řízení teploty však vedlo ke zrychlení celého procesu a umožnilo optimalizovat teplotní režim odstraňování pojiva pro jednotlivé typy těles.

Řada autorů modelovala odstraňování pojiva z hlediska kritické koncentrace těkavé složky na zjednodušených systémech polymer-keramický prášek. Za řídicí krok byla v těchto případech považována difúze těkavé složky kapalným pojivem k povrchu tělesa, resp. k rozhraní pojivo-atmosféra. Tito autoři nepovažovali vypařování za limitující krok v transportu pojiva a předpokládali, že pro analýzu extrakce lze uvažovat nulovou koncentraci těkavé složky na povrchu tělesa, resp. na rozhraní pojivo-atmosféra. Avšak naše experimenty popsané v článkách [7, 8] ukázaly, že u reálných injekčně vstříkovaných výrobků je vypařování složek s nízkou molekulovou hmotností rozhodující proces na počátku odstraňování vícesložkového pojiva z jemných práškových výlisků. Rychlost vypařování, V_E , se stanoví podle vztahu

$$V_E = k \cdot (p_v - p_a), \quad (2)$$

kde p_v je tlak nasycených par těkavé (nízkomolekulární složky) nad pojivem, p_a je parciální tlak této složky v okolní atmosféře a k je faktor závislý na teplotě, geometrii tělesa a proudění okolní atmosféry. Při vypařování vzniká na povrchu tělesa nehybná hraniční vrstva par, přes kterou musí vypařené páry difundovat. Nad touto vrstvou je již homogenní atmosféra s parciálním tlakem vypařované složky rovným p_a . Úbytky pojiva v počáteční fázi klesaly s klesajícím podílem plochy povrchu tělesa k jeho objemu. Zásyp aktivního uhlí umožnil velmi účinně zrychlit vypařování složek pojiva s nízkou molekulovou hmotností. Páry pojiva se adsorbovaly na velkém povrchu aktivního uhlí a tím se snižovala koncentrace par na mezifázovém rozhraní pojivo-atmosféra a v povrchové vrstvě atmosféry. Zásyp aktivního uhlí tedy působil podobně jako extrémně vysoké proudění okolní inertní atmosféry u volně uložených těles. Protože často nelze zajistit rovnoměrné proudění okolní atmosféry kolem celého extrahovaného tělesa, jeví se použití zásypu aktivního uhlí jako vhodný prostředek pro zrychlení a zrovnoměnění počáteční etapy odstraňování pojiva. Důležitým faktorem při analýze odstraňování pojiva je skutečnost, zda je pojivo schopno transportu vlivem kapilárních sil působících v práškových keramických polotovarech. To je v případě termoplastických pojiv vždy více či méně splněno. Cima a Lewis ve svých pracích ukázali [5], že redistribuce pojiva vlivem kapilárních sil při odstraňování těkavé složky vedla ke vzniku nerovinného mezifázového rozhraní pojivo-atmosféra. Tím se zkrátila difúzní dráha těkavých složek a to podstatně zrychlilo transport těkavých složek k fázovému rozhraní, kde se složky vypařovaly. Analýzou našich zkušebních těles bylo zjištěno, že během vypařování docházelo k redistribuci pojiva uvnitř tělesa [8]. Úbytek pojiva byl doprovázen smršťováním tělesa. V okamžiku zablokování pohybu částic a zastavení smršťování začala vznikat v povrchové vrstvě tělesa otevřená pórovitost, která se posouvala do středu tělesa. Předchozí výsledky ukázaly, že zásyp aktivního uhlí umožnil zrychlit odstraňování pojiva v oblasti pod kritickou teplotou pro vznik defektů vlivem varu pojiva nebo jeho degradačních produktů. Při vysokých rychlostech úbytků hmotnosti se však pojivo v jemnozrnných výliscích nestačilo rovnoměrně redistribuovat a vzniklo nehomogenní zaplnění tělesa pojivem s porézní povrchovou vrstvou a přebytkem pojiva ve středu tělesa. Nerovnoměrné odstraňování pojiva z tělesa vedlo až k tvorbě prasklin. Tyto defekty, často nesprávně spojované s varem nízkomolekulárních pojivových složek, představují další závažný problém při odstraňování pojiva z jemnozrnných, popř. silnostěnných výlisků. Mechanismus vzniku těchto defektů je schematicky znázorněn na obr. 2. Na počátku extrakce (I) jsou keramické částice rovnoměrně rozptýleny a navzájem odděleny vrstvou pojiva. Při intenzivním vypařování (II) není tok pojiva ze středu na povrch tělesa dostatečně rychlý a povrchové oblasti smršťují více než střed tělesa. V okamžiku, kdy dojde i k odstranění pojiva ze středu tělesa a jeho smršťování (III), tuhá porézní povrchová vrstva brání dalšímu smršťování a vzniká typický kruhový defekt. Zabránit tvorbě těchto defektů je možné zpomalením rychlosti odstraňování pojiva na počátku extrakce. Pro každé těleso musí být zvolena optimální rychlost odstraňování pojiva která závisí na jeho velikosti,



Obr. 2 Mechanismus vzniku defektu vlivem nehomogenního odstraňování pojiva

mikrostruktúře a použitém pojivu. Za předpokladu, že kapilární tok je hlavní mechanismus redistribuce pojiva v tělese, je možné odhadnout maximální bezpečnou rychlost odstraňování pojiva z následujícího vztahu:

$$G = \frac{d \cdot \delta \cdot \varepsilon^3 \cdot \gamma_{LV}}{18 \cdot h \cdot K \cdot (1 - \varepsilon)^2 \cdot \nu}, \quad (3)$$

kde G je hmotnostní tok pojiva jednotkovou plochou, d je velikost keramických částic, δ je faktor závislý na uspořádání částic, ε je objemový podíl pojiva v keramické suspenzi, γ_{LV} je povrchové napětí pojiva, h je transportní vzdálenost, K je konstanta daná geometrií pórů a ν je kinematičká viskozita. Tuto rovnici jsem navrhl na základě vztahu, které pro tok kapaliny porézním prostředím vlivem kapilárních sil odvodil Cima a spol. [5]. Adekvátnost tohoto vztahu jsem experimentálně ověřil v práci [8].

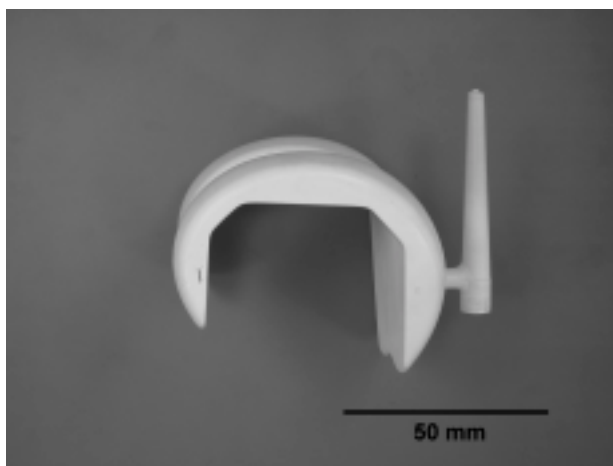
4 APLIKACE TERMOPLASTICKÉHO TVAROVÁNÍ

4.1 INJEKČNÍ VSTŘIKOVÁNÍ BIOINERTNÍ KERAMIKY

Keramiky na bázi Al_2O_3 a ZrO_2 představují vzhledem ke své bioinertnosti a vysoké otěruvzdornosti vhodné materiály pro náhrady kostních tkání. Injekční vstřikování představuje optimální metodu pro výrobu biokeramických implantátů vzhledem k jejich tvarové členitosti a ve většině případů i k požadované hromadné produkci těchto implantátů. Hlavní předností metody injekčního vstřikování ve srovnání s jinými metodami je minimalizace náročného finálního opracování výrobku a možnosti automatizace výrobního procesu. Typickými biokeramickými výrobky vhodnými pro tuto metodu jsou dentální implantáty. U těchto drobných a tvarově složitých dílů lze využít všechny přednosti injekčního vstřikování. Při vývoji technologie těchto dílů bylo třeba zajistit, aby připravená keramika měla vlastnosti (především mechanické vlastnosti) odpovídající požadavkům mezinárodních standardů. Tyto požadavky se blíží limitním hodnotám, které lze u těchto

keramik dosáhnout. Proto bylo cílem práce popsané v [9] nalézt komerčně dostupný práškový oxid hlinitý, který umožní připravit keramiku s vlastnosti vyhovujícími pro dentální aplikace. Bylo prokázáno, že injekčním vstřikováním submikrometrových prášků s úzkou distribucí velikosti částic lze připravit keramické díly, které vyhoví předepsaným požadavkům a které jsou srovnatelné s díly připravenými jinými metodami.

Odlišný problém představovalo injekční vstřikování femorální komponenty kolenního kloubu [10]. Tento díl je svou velikostí (70–100 cm³) na hranici současných možností injekčního vstřikování (obr. 3). Vzhledem k požadavkům na biokeramiku bylo nezbytné použít submikrometrový práškový materiál obdobně jako v případě dentálních implantátů. U takového silnostěnného a tvarově komplikovaného dílu jako je kolenní kloub však díky tomu vznikaly problémy, které se u drobných dílů neprojevovaly. Jedním z nejobtížnějších kroků bylo vystříknout homogenní výlisek bez ředin a zbytkových napětí. Proto bylo nutné optimalizovat návrh formy a vlastní tvarování pomocí počítačové simulace vstřikování a tuhnutí směsi v dutině formy. Bylo zjištěno, že injekční vstřikování velkých biokeramických dílů jako je femorální komponenta kolenního kloubu bylo možné za předpokladu pečlivé optimalizace každého technologického kroku. Pro posouzení připravených biokeramik bylo nutné stanovit jejich mechanické vlastnosti. Vzhledem k tomu, že zkoušení pokročilé keramiky není běžně prováděno a využívá odlišné postupy ve srovnání s kovy,



Obr. 3 Výlisek kolenního implantátu s vtokem

bylo nutné shromáždit a experimentálně ověřit několik metodik měření pevnosti a lomové houževnatosti keramiky. Získané výsledky byly popsány v článku [11] a sloužily jednak pro výběr vhodných zkoušek mechanických vlastností a jednak k posouzení vztahů mezi technologií výroby a lomovým chováním vyráběné keramiky. Měření pevnosti keramiky v ohybu poskytuje snadno reprodukovatelné výsledky dostupné i v podmínkách mechanické zkušebny orientované na kovy. Pro měření lomové houževnatosti se nejlépe osvědčily metodiky SEPB (Single edge precracked beam) a CVN (Chevron notch), jejichž výsledky byly navzájem srovnatelné. Metodika CVN se vyznačovala nejnižším rozptylem naměřených hodnot a vysokou platností záznamů zkoušek (>90 %). U metodiky SEPB bylo přibližně 50 % zkoušek neplatných z důvodů nevyhovující geometrie trhliny.

4.2 INJEKČNÍ VSTŘIKOVÁNÍ BIOAKTIVNÍ KERAMIKY

Hydroxyapatit je přirozená anorganická složka kostní tkáně. Vzhledem ke své vynikající kompatibilitě s živou kostní tkání je považován za důležitý bioaktivní keramický materiál pro umělé náhrady lidského kosterního systému. Přestože mechanické vlastnosti hydroxyapatitu nevyhovují pro zatěžované implantáty, jeho využití pro nezatěžované a funkčně gradientní implantáty vedlo k zájmu o přípravu hydroxyapatitové keramiky. Tato keramika je většinou tvarována uniaxiálním lisováním, popř. isostatickým lisováním za studena nebo v kombinaci s isostatickým lisováním za tepla. Injekční vstřikování jako tvarovací metoda vhodná pro složité tvary implantátů je však pro přípravu hydroxyapatitové keramiky zmiňována pouze sporadicky. Proto jsem se se svými kolegy pokusil využít metodu injekčního vstřikování i pro přípravu hydroxyapatitové keramiky [12]. Komerčně dostupný práškový hydroxyapatit nebyl vhodný pro přípravu keramické suspenze. Silně aglomerovaný prášek s částicemi kolem 100 nm neumožnil připravit suspenzi s obsahem pevné fáze nad 30 obj.%. Teprve úprava prášku kalcinací s následným mletím umožnila získat přibližně kulové částice o velikosti 0,6 μm s hladkým povrchem. Takto upravený prášek umožnil připravit vhodné suspenze pro injekční vstřikování i při plnění 65 obj.% a zároveň umožnil slinout vytvarované polotovary do hutných těles. Relativní hustota slinutých těles byla 99 % při slinovací teplotě 1 300 °C. Maximální pevnost však byla dosažena u těles slinovaných při 1 200 °C, která měla relativní hustotu kolem 95 %. Při vyšší slinovací teplotě došlo k růstu zrn a především k tepelnému rozkladu hydroxyapatitu. To způsobilo pokles pevnosti a pravděpodobně i nežádoucí změny biologických vlastností hydroxyapatitové keramiky.

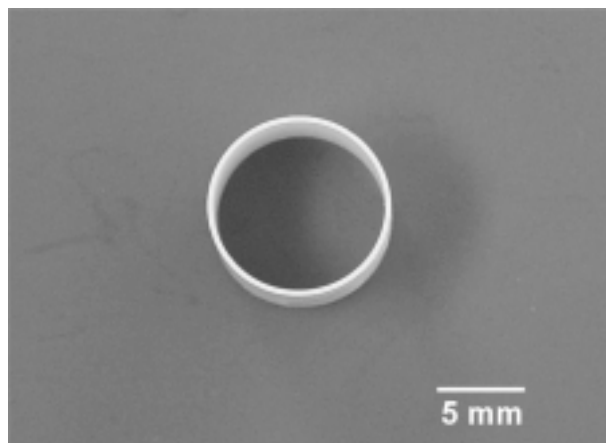
Protože literární údaje o tepelném rozkladu probíhajícím při slinování hydroxyapatitu nebyly jednotné, studovali jsme tento problém podrobněji a výsledky popsali v člancích [13, 14]. Zjistili jsme, že kinetika rozkladu injekčně vstřikované objemové keramiky se lišila od kinetiky rozkladu práškového materiálu. To souviselo s mechanismem rozkladu, který byl řízen difúzí vodní páry z objemu keramiky na povrch. Na základě získaných výsledků byl navržen mechanismus rozkladu injekčně vstřikovaného hydroxyapatitu na trikalciumfosfát a tetrakalciumfosfát a byla popsána jeho kinetika.

4.3 INJEKČNÍ VSTŘIKOVÁNÍ A TERMOPLASTICKÉ VYTLAČOVÁNÍ OXIDOVÝCH ELEKTROLYTŮ

V současnosti nejpoužívanějším tuhým oxidovým elektrolytem pro palivové články je yttriem stabilizovaný oxid zirkoničitý (YSZ) pracující při teplotách 800–1 000 °C. Elektrolyty, které by umožnily snížit pracovní teplotu nezbytnou pro YSZ elektrolyt, by snížily výrobní náklady článků, protože by umožnily použití levnějších konstrukčních materiálů. V současnosti jsou proto zkoumány tuhé elektrolyty pro střední teploty (600–800 °C) na bázi oxidu ceričitého, a to jako samostatné elektrolyty nebo v kombinaci s YSZ. Dalšími aplikačními možnostmi keramik z CeO_2 jsou např. plynové senzory, katalyzátory štěpení ropných produktů nebo elektrochemické články. Obdobně jako u hydroxyapatitové keramiky, tak i v tomto případě bylo cílem naší práce ověřit možnost využití metody injekčního vstřikování pro tvarování složitých keramických dílů z oxidu ceričitého [15]. Využití komerčně dostupného práškového oxidu ceričitého vyžadovalo úpravu jeho částic mletím na submikrometrovou velikost. Keramická suspenze oxidu ceričitého byla připravena s částicemi o průměrné velikosti 0,4 μm . Tato suspenze měla ve srovnání se suspenzemi jiných materiálů (využívající částice o velikosti 0,5–1 μm) nižší aktivační energii viskózního toku a vysokou úroveň pseudoplasticity. To potvrzuje dříve uvedené závěry ze studia reologie keramických suspenzí, že s klesající velikostí částic, tj. se vzrůstajícím měrným povrchem keramického prášku, se zvýrazňuje pseudoplastický charakter suspenzí a klesá aktivační energie. Použití jemných submikrometrových částic však umožnilo dosáhnout relativní hustoty slinutých těles přes 99 % již při slinovací teplotě 1 400 °C. V rámci této práce byla zkoumána možnost ovlivnění velikosti zrn ve slinuté keramice pomocí různých variant slinovacího cyklu. Slinovací režim s řízenou

rychlostí smršťování (rate-controlled sintering) nevedl ke snížení velikosti zrn ve srovnání s optimalizovaným slinovacím režimem s konstantní rychlostí ohřevu (temperature-controlled sintering).

Výsledky získané při injekčním vstřikování oxidu ceričitého byly úspěšně využity při přípravě dvou typů tuhých oxidových elektrolytů trubkového tvaru, a to yttriem stabilizovaného oxidu zirkoničitého a gadolнием dopovaného oxidu ceričitého. Trubková geometrie je jedna z možných variant uspořádání samonosného tuhého oxidového elektrolytu v aplikacích jako jsou palivové články a jiné elektrochemické reaktory. Především malé a tenkostěnné keramické trubice dobře odolávají teplotním napětím vznikajícím při opakovaném rychlém ohřevu a ochlazení reaktoru. Vytlačování tenkostěnných trubic je ekonomicky výhodná metoda přípravy trubkových elektrolytů, která umožňuje připravit hutné tenkostěnné keramické trubice s vlastnostmi srovnatelnými nebo lepšími než ostatní tvarovací metody. Hlavní problém při vytlačování tenkostěnných trubic představuje náchylnost tenkostěnného profilu ke zborcení. Reologické vlastnosti vytlačované směsi musí být takové, aby nedošlo k deformaci plastického polotovaru vlastní tíhou nebo při nezbytné manipulaci. Proto byla vyvinuta metoda termoplastického vytlačování [16], při které vytlačený polotovar ztuhne (tj. prudce se zvýší viskozita směsi) ihned po ochlazení trubice za tvarovací tryskou. To umožňuje připravit tenkostěnné trubice větších průměrů, které by se jinak deformovaly (viz obr. 4). Průměr trubic 10,5 mm byl navržen tak, aby bylo možné tyto trubice využít



Obr. 4 Řez trubkovým elektrolytem YSZ

jako zkušební trubkový elektrolyt a zároveň aby bylo možné posoudit možnosti metody termoplastického vytlačování při přípravě tenkostěnných trubic s větším průměrem. Tenkostěnné trubice z oxidu zirkoničitého stabilizovaného 8 mol% oxidu yttritického (YSZ) a z oxidu ceričitého dopovaného 10 mol% oxidu gadolinitického (GDC) byly připraveny vytlačováním termoplastických směsí, které byly připraveny na základě předchozích testů injekčního vstřikování ZrO_2 a CeO_2 . Bylo studováno reologické chování připravených keramických směsí a vliv reologických vlastností na deformaci trubic. Slinuté trubice o průměru 10,5 mm bylo možné vyrobít s tloušťkou stěny pod 300 μm bez významných deformací a nepravidelností. Deformace trubic závisela především na reologických vlastnostech keramické směsi. Mechanické vlastnosti (ohybová pevnost, lomová houževnatost) slinuté keramiky byly stanoveny na zkušebních trámčích, které byly vytvářeny injekčním vstřikováním z identických termoplastických směsí jako pro vytlačování.

5 ZÁVĚR

Zvyšující se nároky kladené na pokročilou keramiku vyžadují hutnou a jemnozrnnou mikrostrukturu slinutých dílů. Submikrometrové práškové materiály nezbytné pro dosažení takové struktury však způsobují u injekčního vstřikování a obecně u všech metod termoplastického tvarování řadu obtíží, které nebyly dosud úplně vyřešeny. Tato habilitační práce shrnuje můj přínos (a mých spolupracovníků) v oblasti termoplastického tvarování jemnozrnné pokročilé keramiky, a to především pro metodu injekčního vstřikování. V oblasti přípravy a vstřikování keramických suspenzí se jedná především o vztah mezi charakterem práškového materiálu a reologickým chováním keramické suspenze. V oblasti tepelného odstraňování pojiva byly popsány příčiny nejzávažnějších defektů a navrženy možnosti jejich eliminace. Tyto a další experimentální a literární poznatky byly uplatněny při využití termoplastického tvarování v konkrétních aplikacích. Mezi nejvýznamnější aplikace patřila příprava keramických dentálních implantátů a keramických elektrolytů. Pro výrobu tenkostěnných trubkových elektrolytů byla vyvinuta metoda termoplastického vytlačování. Některé ze zde zmiňovaných výrobků se již komerčně využívají a další se testují pro zamýšlené aplikace.

LITERATURA

1. TRUNEC, M.: Nové technologie tvarování pokročilé keramiky, její možnosti a rizika. Silikátový zpravodaj, 1, 2004, s. 14–15.
2. TRUNEC, M.: Vstřikování keramiky. Plasty a kaučuk, 33, 1996, s. 231–234.
3. TRUNEC, M., DOBŠÁK, P., CIHLÁŘ, J.: Effect of powder treatment on injection moulded zirconia ceramics. J. Eur. Ceram. Soc., 20, 2000, s. 859–866.
4. TRUNEC, M., HRAZDERA, J.: Effect of ceramic nanopowders on rheology of thermoplastic suspensions. Ceram. Int., 31, 2005, s. 845–849.
5. TRUNEC, M., CIHLÁŘ, J.: Removal of thermoplastic binders from ceramic green bodies. Review. Ceramics-Silikaty, 41, 1997, s. 67–80.
6. TRUNEC, M., CIHLÁŘ, J.: Thermal debinding of injection moulded ceramics. J. Eur. Ceram. Soc., 17, 1997, s. 203–209.
7. TRUNEC, M., CIHLÁŘ, J.: Effect of activated carbon bed on binder removal from ceramic injection moldings. J. Am. Ceram. Soc., 84, 2001, s. 675–677.
8. TRUNEC, M., CIHLÁŘ, J.: Thermal removal of multicomponent binder from ceramic injection mouldings. J. Eur. Ceram. Soc., 22, 2002, s. 2231–2241.
9. TRUNEC, M., CIHLÁŘ, J.: Injection moulding of alumina bioceramics. In: Materials in Clinical Applications, Advances in Science and Technology, Vol. 12, s. 99–106, P. Vicenzini (Ed.), Techna, Faenza 1995.
10. CIHLÁŘ, J., TRUNEC, M., ŠÍDA, V.: Ceramic femoral component of knee prosthesis. In: Bioceramics, Volume 11, s. 69–72, LeGeros, R. Z., Le Geros J. P. (Eds.), World Scientific Publishing, New York 1998.
11. REINISCH, M., VLACH, B., TRUNEC, M.: Evaluation of strength and fracture toughness for injection moulded alumina ceramics. Kovove materialy – Metallic Materials, 34, 1996, s. 44–57.
12. CIHLÁŘ, J., TRUNEC, M.: Injection moulded hydroxyapatite ceramics. Biomaterials, 17, 1996, s. 1905–1911.
13. CIHLÁŘ, J., BUCHAL, A., TRUNEC, M.: Kinetics of thermal decomposition of hydroxyapatite bioceramics. J. Mater. Sci., 34, 1999, s. 6121–31.

14. CIHLÁŘ, J., TRUNEC, M.: Sintering and thermal decomposition of hydroxyapatite bioceramics. In: Bioceramics, Volume 10, s. 183–186, Sedel, L., Rey, C. (Eds.), Elsevier Science, Dordrecht 1997.
15. MACA, M., TRUNEC, M., CIHLÁŘ, J.: Injection moulding and sintering of ceria ceramics. *Ceram. Int.*, 28, 2002, s. 337–344.
16. TRUNEC, M.: Fabrication of zirconia- and ceria-based thin-wall tubes by thermoplastic extrusion. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24, 2004, s. 640–651.

ABSTRACT

Continually increasing demands made on advanced ceramics require a dense and fine-grained microstructure of sintered parts. However, submicrometre-sized powder materials, which are essential for such a structure to be achieved, are in the injection moulding method (and generally in all methods of thermoplastic shaping) responsible for a number of difficulties that have not been solved yet. The present habilitation work summarizes, in the form of commented collection of publications, the author's contribution in the field of thermoplastic shaping of advanced fine-grained ceramics, primarily for the injection moulding method. The commentary on the author's publications cited does not describe in detail the experiments conducted but rather tries to bring them into relation with the state of the art and to point out their contribution to and utilization in individual applications of thermoplastic shaping. In the area of the preparation and injection moulding of ceramic suspensions it is mainly the relation between the nature of powder material and the rheological behaviour of ceramic suspension. In the area of thermal removal of binder from ceramic green bodies the causes of the most serious defects are given and the possibilities of their elimination are suggested. This as well as further knowledge obtained from experiments and the literature has been made use of in employing thermoplastic shaping in specific applications. One of the most significant applications can be seen in the preparation of ceramic dental implants and ceramic electrolytes. For the manufacture of thin-wall tube electrolytes the method of thermoplastic extrusion has been developed. Some of the products mentioned here are today commercially available while others are being tested for intended applications.