



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ  
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ  
ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING  
INSTITUTE OF MATERIAL SCIENCE AND ENGINEERING

OBROBITELNÉ BIOKERAMIKY PŘIPRAVENÉ  
METODOU GELOVÉHO LITÍ  
MACHINABLE BIOCERAMICS PREPARED BY GELCASTING METHOD

*DIPLOMOVÁ PRÁCE*

*MASTER'S THESIS*

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

Bc. MARTIN KOLÁŘ

VEDOUCÍ PRÁCE  
SUPERVISOR

Prof. Ing. MARTIN TRUNEC, Dr.

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav materiálových věd a inženýrství

Akademický rok: 2012/13

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

student(ka): Bc. Martin Kolář

který/která studuje v **magisterském studijním programu**

obor: **Materiálové inženýrství (3911T011)**

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

### **Obrobitelné biokeramiky připravené metodou gelového lití**

v anglickém jazyce:

### **Machinable bioceramics prepared by gelcasting method**

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Práce se bude zabývat studiem přípravy a vlastností obrobitelné polykrystalické biokeramiky pro dentální a chirurgické aplikace.

Cíle diplomové práce:

Cílem práce je vyvinout metodu gelového lití pro přípravu obrobitelných keramických bloků na bázi oxidu zirkoničitého a popsat jejich strukturu a vybrané vlastnosti.

Seznam odborné literatury:

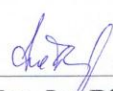
1. J.S. Reed: Principles of ceramics processing. 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York, 1995.
2. M.N. Rahaman: Ceramic processing. CRC Press, Boca Raton, 2007.
3. J. Yang, J. Yu, Y. Huang: Recent developments in gelcasting of ceramics. J. Eur. Ceram. Soc., 31, 2001, 2569-2591.

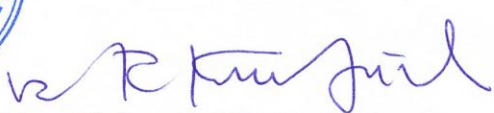
Vedoucí diplomové práce: prof. Ing. Martin Trunec, Dr.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2012/13.

V Brně, dne 28.11.2012



  
\_\_\_\_\_  
prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.  
Ředitel ústavu

  
\_\_\_\_\_  
prof. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc., dr. h. c.  
Děkan

## **ABSTRAKT**

V diplomové práci byl vypracován literární přehled metody gelového lití a na jeho základě byly připravené vodné suspenze oxidu zirkoničitého pro metodu gelového lití. Tyto suspenze byly posuzovány z hlediska obsahu keramického prášku, typu a obsahu disperzantu a množství iniciátoru na viskozitu vodných suspenzí a průběh polymerace. Optimální keramická suspenze měla 45 obj.% keramického prášku, který byl stabilizován 0,5 hm% disperzantu Dolapix CE 64. Polymerace probíhající při pokojové teplotě byla iniciována 0,175 hm% peroxodisíranu amonného bez přítomnosti katalyzátoru. Mikrostruktura připravených keramických polotovarů i slinutých těles byla srovnávána s tělesem připraveným izostatickým lisováním. Pro testy obrábění byly připraveny keramické polotovary ve tvaru disku.

## **ABSTRACT**

In the diploma thesis, overviews of the existing literature focused on the gelcasting method and based on the findings were prepared aqueous slurries of zirconium oxide for gelcasting method. These suspensions were examined for the influence of the content ceramics powder, type and content of dispersants and volume of initiator on viscosity of aqueous suspensions and process of polymerization. Optimum ceramic suspension had 45 vol.% of ceramic powder which was stabilized by 0,5 weight % of dispersant Dolapix CE 64. Polymerization running at room temperature was initiated by 0,175 weight % of ammonium persulfate without accelerator. Microstructure of prepared ceramic blanks and sintered bodies was compared with body prepared by isostatic pressing. For the machining tests were prepared blanks in disc-shaped.

## **KLÍČOVÁ SLOVA:**

Gelcasting, kyselina citrónová, peroxodisíran amonný (APS), tetramethylendiamin (TEMED), ZrO<sub>2</sub>.

## **KEYWORDS:**

Gelcasting, citrid acid, ammonium persulfate (APS), tetramethylethylenediamine (TEMED), ZrO<sub>2</sub>.

## **BIBLIOGRAFICKÁ CITACE**

KOLÁŘ, M. *Obrobitelné biokeramiky připravené metodou gelového lití*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2013. 50 s.  
Vedoucí diplomové práce prof. Ing. Martin Trunec, Dr.

## **PROHLÁŠENÍ**

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty strojního inženýrství VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FSI VUT v Brně.

V Brně 29.5.2013

Martin Kolář

## **PODĚKOVÁNÍ**

Chtěl bych poděkovat celému ústavu keramiky, za pomoc při tvorbě diplomové práce, jmenovitě pak paní Ing. Zdeňce Skálové a panu prof. Ing. Martinu Truncovi, Dr. za jejich odbornou pomoc, trpělivost a množství cenných rad a připomínek.

Dále bych chtěl poděkovat celé rodině a všem svým přátelům za podporu během studia.

# OBSAH

<b>1. ÚVOD .....</b>	<b>1</b>
<b>2. SOUČASNÝ STAV PROBLEMATIKY.....</b>	<b>2</b>
<b>2.1. Dentální aplikace.....</b>	<b>3</b>
2.1.1. Kov-Keramika .....	4
2.1.2. Celokeramické systémy .....	5
<b>2.2. Chirurgické aplikace.....</b>	<b>8</b>
<b>2.3. Obrábění keramických materiálů .....</b>	<b>12</b>
<b>2.4. Gelcasting proces (Gelové lití) .....</b>	<b>15</b>
2.4.1. Systém gelového lití .....	18
2.4.2. Nízkotoxický a netoxický gelcastingový systém.....	19
2.4.3. Vývoj kontrolních metod pro snížení defektů v keramickém tělese .....	19
<b>3. CÍLE PRÁCE .....</b>	<b>24</b>
<b>4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....</b>	<b>25</b>
4.1. Materiály .....	25
4.2. Složení a příprava suspenzí.....	25
4.3. Gelace .....	27
4.4. Sušení.....	28
4.5. Žihání .....	28
4.6. Slinování.....	29
4.7. Postup přípravy keramických těles .....	29
4.8. Metody hodnocení .....	29
<b>5. VÝSEDKY A DISKUZE .....</b>	<b>33</b>
5.1. Vliv disperzantů na reologii suspenzí.....	33
5.2. Gelace .....	36
5.3. Vliv doby mletí na reolog. chování suspenzí.....	37
5.4. Vlastnosti keramických těles .....	39
5.5. Připravené obrobitelné disky .....	43
<b>6. ZÁVĚR.....</b>	<b>45</b>
<b>7. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ .....</b>	<b>46</b>

# 1. ÚVOD

V posledních letech se biokeramické materiály staly hojně využívanými v lékařství. Jednou z nejdůležitějších vlastností biokeramiky je její bioaktivita, která vede ke schopnosti regenerace a růstu kostí. Při využití biokeramických materiálů v lidském těle nedochází k úniku toxických látek do organismu, a tím vzniku zánětů. Biokeramické materiály se využívají ve stomatologii, jako ortopedické implantáty, i jako kardiovaskulární zařízení. Biokeramickými materiály se rozumí i kovové implantáty, kompozity a plasty, na které se nanáší biokompatibilní vrstvy.

Keramika je definována jako anorganické nekovové nebo uhlíkové těleso uměle vyrobené nebo vytvarované pomocí vysokoteplotního procesu. Biokeramika se používá většinou na náhradu pevných tkání. Podle schopnosti regenerace kostí a růstu tkáně se rozděluje použití na:

- a) Kostní dlahy a šrouby
- b) Částečné nebo celkové kostní náhrady
- c) Povlaky na kovové protézy
- d) Výplň poškozené kosti

Biokeramické materiály se dají dále používat pro přípravu srdečních chlopní, očních implantátů a ve stomatologii.

Mikrostruktura je charakterizována počtem a typem fází. Vliv na mikrostrukturu má i velikost a tvar jednotlivých fází. Tyto specifikace určují fyzikální vlastnosti keramiky.

## 2. SOUČASNÝ STAV PROBLEMATIKY

Nové přístupy ke zpracování prášků pokročilé keramiky představují metody přímého lití a „solid freeform fabrication“. Základní principy pro přípravu „green body“ se rozlišují na chemické a fyzikální v závislosti na povaze gelace. Vlastnosti suspenzí jsou hodnoceny z hlediska výsledné mikrostruktury připravené keramiky [1,2].

Klasické metody tvarování keramik jsou z obecného hlediska nevyhovující. Pro zpracování pokročilé keramik nelze využít klasické lící metody taveniny jako u kovů a polymerů obzvlášť z důvodu křehkosti keramiky, která snižuje spolehlivost výsledného produktu. K dosažení požadované mikrostruktury je potřeba klást důraz na vysokou kvalitu a přesnost procesů přípravy, jelikož se jedná o materiály velice citlivé na čistotu. Tím se dá dosáhnout vlastností, jako jsou malé velikosti defektů a stejné mikrostruktury. Tabulka 1 ukazuje technologické požadavky pro optimální zpracování [1,2].

Tab. 1. Technologické požadavky pro optimální zpracování [1]

<u>Materiálové vlastnosti</u>	<u>Charakteristiky metody zpracování</u>
Vysoká spolehlivost	Rovnoměrné zesíťování organického gelu
Dostatečná pevnost	Jednoduchá koncepce zpracování – minimum procesních kroků Vysoká flexibilita

I když je většina těchto vlastností ve spojení s keramikou známá, mohou tyto materiálové vlastnosti být v opozici vzhledem k cenové politice procesu. V rámci přípravy pokročilé keramiky dochází přímo k úpravě jednotlivých kroků procesů nebo zařazení dodatečných kroků, jako je třeba odstranění velkých aglomerátů a organické inkluze, a tak lze dosáhnout lepší stability a pevnosti. Avšak každý krok v přípravě navíc zvyšuje náklady. V rámci těchto často protichůdných požadavků kvalita vs. cena se zvyšuje motivace o nové inovativní techniky a způsoby tvarování a úpravy pokročilé keramiky. Většina těchto procesů ovšem zůstává v teoretické rovině [1].

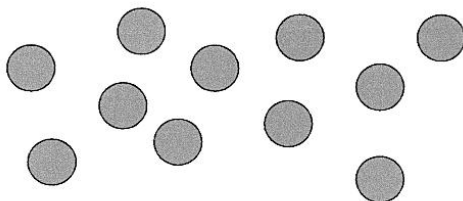
Jednou třídou procesů, které se prosadili z teoretické roviny a jsou realizovány je přímé lití, které využívá schopností koncentrovaných suspenzí přeměnit se z tekuté suspenze na tuhý gel. Fyzikální nebo chemické postupy, kterými se připravuje „green body“ se značně liší, ale všechny vyžadují dobré rozptýlení suspenze s vysokým obsahem pevné fáze a nízkou viskozitou [2].

Jako další třída procesů se považuje „solid freeform fabrication“ pro přípravu. Tyto procesy jsou založeny na tvorbě tvaru objektů pomocí počítačem vytvořeného 3D modelu. Využití těchto metod není v současné době určeno pro masovou výrobu, ale pro urychlení přípravy nových komponent a produktů [2].

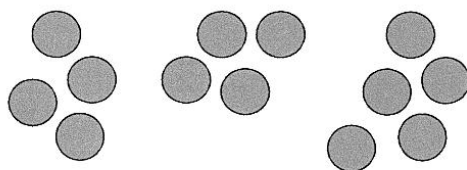
Každý z těchto procesů začíná koloidním zpracováním. Interakce mezi částicemi určují, jak viskózní chování suspenzí před vznikem „green body“, tak strukturu a vlastnosti „green body“ [2].

Interakce mezi částicemi jsou důležité, jelikož ovlivňují reologii suspenze (obr.1) [3,4].

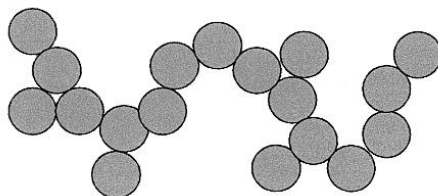
Odpudivé síly (dispergovaný systém)



Slabě přitažlivé síly (slabé srážky)



Silně přitažlivé síly (koagulace)



*Obr. 1. interakce částic*

Kontrolou parametrů jako je pH a koncentrace elektrolytů, můžeme ovlivnit chování interakcí částic a dosáhnout tak řízené gelace. Faktory ovlivňující disperzi systému, tak jako obsah pevných látek, mají silný vliv na mechanické vlastnosti „green body“ a uskutečnění výroby [4].

Pozn. „green body“ – keramické tělesa po odstranění pojiva.

## **2.1 Dentální aplikace**

Pokročilá keramika je vzhledem ke své chemické inertnosti, široké kombinaci optických vlastností a svým výborným mechanickým vlastnostem v poslední době hojně využívaná v dentálních aplikacích. Nejvyužívanějším materiálem je částečně stabilizovaný oxid zirkoničitý [5].

Kromě celokeramických systému, které jsou v dnešní době nejpoužívanější, se využívá i povlakování kovových rámců pro částečné složky jednotlivých implantátů [5].

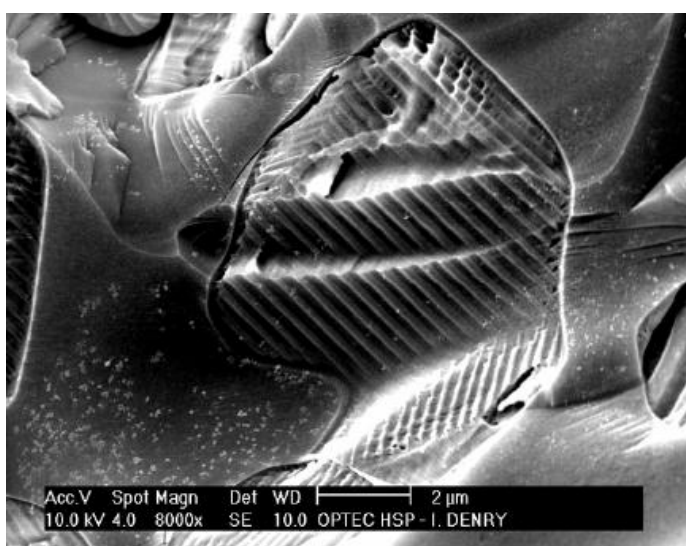
Dentální keramiku lze klasifikovat podle krystalické fáze a výrobní technologie (tab. 2). Klasifikace v závislosti na vývoji se neustále modifikuje a to vede ke kombinacím několika výrobních technologií, aby bylo dosaženo odpovídajících pevností, tuhostí a optimálních estetických vlastností [5].

Tabulka 2. Klasifikace dentální keramiky podle výrobní technologie a krystalické fáze

	Výrobní technologie	Krystalická fáze
Kov-Keramika	Slinování	Leucit
	Tepelné lisování	Leucit, leucit & fluorapatit
Celokeramické systémy	Slinování	Leucit
	Tepelné lisování	Leucit, lithium disilikát
	Suché lití and Slinování	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Suspenzní lití & „Glass infiltration“	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , spinel, 12Ce-TZP
	„Soft“ obrábění & „Glass-infiltration“	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 12Ce-TZP
	„Soft“ obrábění & Slinování	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 3Y-TZP
	„Soft“ obrábění, Slinování & Tepelné lisování	ZrO <sub>2</sub> /fluorapatit-leucit-sklo-keramika
	„Hard“ obrábění	Sanidin, leucit
„Hard“ obrábění & Tepelné zpracování	Lithium disilikát	

### 2.1.1 Kov – keramika

Kov-keramické systémy jsou využívány jako zubní náhrady od roku 1960. Jedná se o upevnění keramické části na podkladovou kovovou konstrukci. Jsou to systémy s vysokou tepelnou roztažností. Přidáním leucitu dochází k výrobě povlakové (fasetové) keramiky, která je kompatibilní s podkladovou konstrukcí. Leucit je hlinitokřemičitan draslíku, který má tetragonální strukturu při pokojové teplotě. Při teplotě 625°C dochází k fázové transformaci z tetragonální na krychlovou spolu s objemovou expanzí, což způsobuje vysokou tepelnou roztažnost. U leucitových krystalů často dochází k lamelárnímu dvojčatění vzhledem k fázové transformaci, a tím dochází k minimalizování makroskopického napětí (obr. 2) [6,7].



Obr. 2. Leucitové krystaly

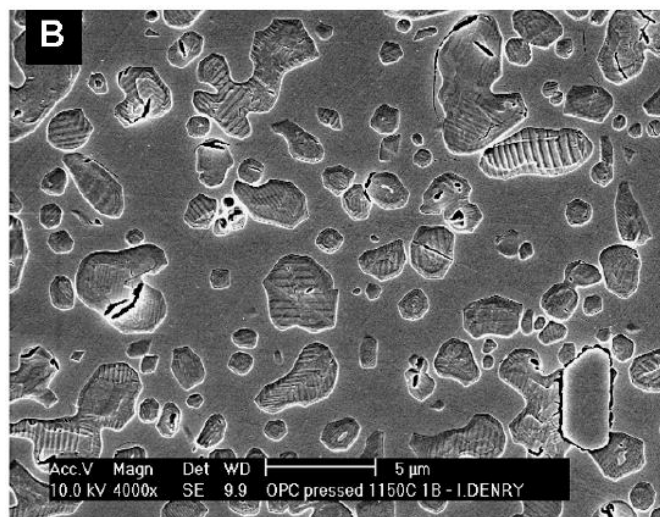
### 2.1.2 Celokeramické systémy

Pro zpracování celokeramických materiálů se využívají technologie, jako je tepelné lisování, suspenzní lití a CAD-CAM obrábění. Všechny celokeramické materiály jsou stále vyvíjeny, aby odpovídaly zvyšujícím se požadavkům zvláště v oblasti mechanických vlastností. Na rozdíl od systémů kov-keramika obsahují celokeramické materiály výrazně větší množství krystalických fází od 35 – 90 obj. %. Díky takto vysoké krystalinitě se zlepšují jejich mechanické vlastnosti, a dokonce se mohou uplatňovat i další mechanismy zpevnování, jako je například napěťová transformace. Bohužel vyšší krystalinita s sebou nese i vysokou neprůsvitnost. Jako příklad lze uvést 3Y-TZP, který nabízí výborné mechanické vlastnosti, ale jedná se o nejvíce neprůsvitný keramický materiál. Na celkovém charakteru mechanických vlastností se přímo podílí i velikost a geometrie zrn, fázové přeměny, tepelná roztažnost a modul pružnosti. Celokeramické materiály jsou také závislé na vnějších faktorech a pracovních podmínkách, jelikož dentální keramika je vystavena vlhkosti, kyselému nebo zásaditému prostředí, cyklickému zatížení a náhodným rázům tvrdých těles. Všechny tyto faktory ovlivňují dlouhodobou stabilitu celokeramických materiálů [8].

### ZPŮSOBY VÝROBY KERAMICKÝCH SYSTÉMŮ

#### *Tepelně lisované keramické součásti*

Využitelnost techniky tepelného lisování závisí na schopnosti připravit keramické „tráměčky“, které jsou dále opracovávány podle voskového modelu. Tento model je připraven metodou „lost-wax“. Principem této metody je lisování prášku za zvýšené teploty. Jedná se o poměrně levnou technologii výroby, nepočítáme-li náklady na zařízení k tepelnému lisování. První generace tepelně lisovaných keramických dentálních náhrad obsahovaly leucity na posílení krystalické fáze. Druhá generace byla založena na  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ . První generace obsahovala mezi 35 – 45 obj. % leucitů jako krystalické fáze, mikrostruktura je znázorněna na obr. 3 [9].

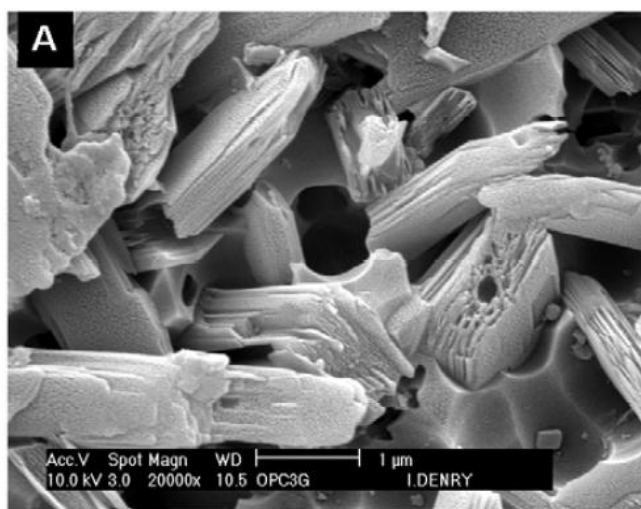


*Obr. 3. Mikrostruktura obsahující leucity*

Pevnost v ohybu a hodnoty lomové houževnatosti byly asi 2x vyšší než u porcelánových implantátů, to bylo způsobeno disperzí jemných leucitových krystalů [10]. Kromě těchto

faktorů bylo příčinou zvýšení lomové houževnatosti a pevnosti také tangenciální napětí v tlaku po ochlazení. To se vytvořilo kolem krystalů v důsledku rozdílu tepelné roztažnosti mezi krystaly leucitů a skleněnou maticí. Druhá generace tepelně lisovaných keramik obsahovala jako hlavní složku 65 obj. %  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  a měla kolem 10% pórovitosti [10]. Studium  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  ukázalo, že mechanismy vedoucí ke krystalizaci jsou poněkud složité z důvodu přítomnosti nanokrystalových fází.

Borom a kol. [11] ukázali, že nesoulad mezi tepelnou roztažností krystalů  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  a skelné matrice vyústí v tangenciální napětí, které má za následek, jak již bylo zmíněno výše, nárůst pevnostních charakteristik. Na obr. 4 jsou vidět krystaly  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  ve skleněné matici. Šíření trhlin je snadné v rámci štěpných rovin ale podstatně složitější u klasických rovin což má za následek odklon šířících se trhlin [10,12,13]. Druhá generace dentálních keramik je proto široce využívána. Jako dokončující operace se využívá obrábění.



Obr. 4. Krystaly  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  ve skleněné matici

#### *Suché lisování a slinování keramické součásti*

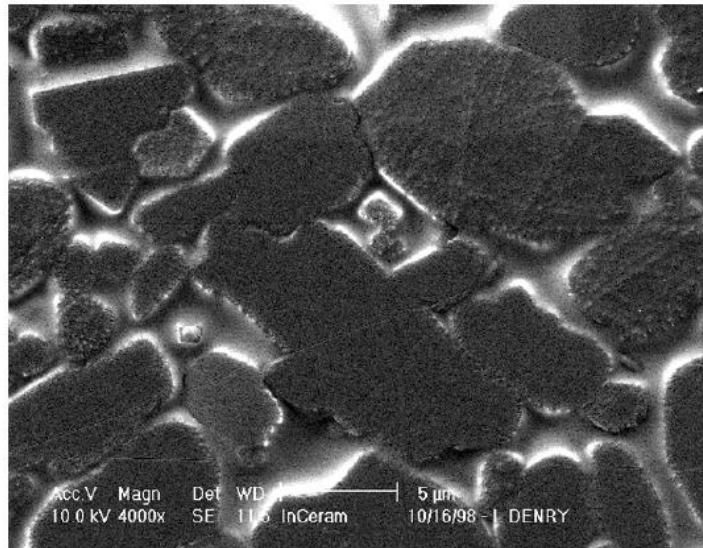
Hustě slinutý korund založený na výrobě keramiky suchým lisováním je používán již od roku 1990. Suché lisování a slinování vysoce čistého  $\text{Al}_2\text{O}_3$  probíhá při vysokých teplotách kolem  $1550^\circ\text{C}$ . Příčinou toho vzniká vysoce krystalická keramika o velikosti zrn přibližně  $4\mu\text{m}$  a pevnosti v ohybu kolem  $601 \pm 73 \text{ MPa}$  [14-16]. Klinické výsledky prokázaly výdrž toho materiálu až 15 let [17]. Stejná technologie je také k dispozici pro  $\text{ZrO}_2$  keramiky.

#### *„Slip-cast“ keramiky*

Keramické materiály určené pro dentální aplikace připravené metodou suspenzního lití byly zavedené kolem roku 1990. Porézní infrastruktura je způsobena suspenzním litím, slinováním a pozdějším infiltrováním lanthanu na skelné bázi. Obsahují tři krystalické fáze a to  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  a 12 Ce-TZP- $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Korund připravený suspenzním litím obsahuje 68 obj. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 27 obj. % skelné fáze a 5 obj. % pórů. Mikrostruktura je tvořena zrny oxidu hlinitého různých velikostí a tvarů (obr. 5). Součinitel tepelné roztažnosti je u oxidu hlinitého a skelné fáze rozdílný což má za následek zvýšení pevnosti v důsledku zbytkového napětí. U 12 Ce-TZP- $\text{Al}_2\text{O}_3$  je 34 obj. % oxidu hlinitého a 33 obj. % ve 12 % molech 12Ce-TZP. Skelná fáze představuje asi 23 obj. % a zbylých 8 obj. % je pórovitost [18,19]. Krystalové vyztužení způsobuje v těchto systémech dva typy zpevňujících mechanismů:

- a) Transformace v  $ZrO_2$  zrnech vyvolá tlakové napětí v rámci transformovaných zrn a okolní skelné matrice, které je doprovázeno nukleací mikrotrhlin
- b) Předpokládá existenci velkých  $Al_2O_3$  zrn, které způsobují odklánění nebo přemostování trhlin

Kombinace těchto dvou zpevňujících mechanismů vysvětluje, proč lze dosáhnout zvýšení pevnosti v ohybu a lomové houževnatosti u keramik připravených suspenzním litím.



*Obr. 5. Mikrostruktura tvořena zrny oxidu hlinitého*

### *Obrábění keramických součástí*

Viz. kapitola 2.3.

### *Výroba dentálních opěr a implantátů ze $ZrO_2$*

S úspěchem oxidu zirkoničitého jako výplňového materiálu pro dentální aplikace, byly na trh uvedeny opěry a implantáty vyrobené ze 3Y-TZP. Oxid zirkoničitý je citlivý na nízkou teplotní degradaci ve vlhkém prostředí, a proto bylo na toto téma vypracováno značné množství prací zkoumajících tento problém [20, 21]. Nízká teplota způsobuje degradaci 3Y-TZP a to hlavně vznik mikrotrhlin a zdrsnění povrchu (nevýhoda u kloubních hlavic).

## 2.2 Chirurgické aplikace

Na začátku byla keramika využívána jen jako částečné doplnění kovového implantátu. Se vzrůstajícími mechanickými vlastnostmi a zdokonalováním technologie přípravy keramiky se začal podíl keramiky v implantátu zvyšovat, díky menšímu otěru na sebe přiléhajících částí a biokompatibilitou. Tyto vlastnosti totiž pozitivně ovlivňují životnost implantátu. Což je důležité zejména se snižujícím se věkem pacientů, kteří tento implantát potřebují a musí tedy vydržet delší dobu bez jakýchkoliv problémů. Největším problémem kyčelních implantátů bylo selhání protetických ložisek, zvláště kvůli křehkosti keramiky [22].

Nejpoužívanější keramiky na kyčelní implantáty jsou  $Al_2O_3$  a  $ZrO_2$ , další používané druhy keramiky je možno vidět v tabulce 3 [22].

Tabulka 3. Používané druhy keramiky na kyčelní implantáty

<i>Keramické materiály používané nebo vyvíjené pro uložení endoprotéz a kolenních náhrad</i>				
Materiál	Typ	Dostupné pro klinické aplikace	Klinické aplikace	Složení
Oxidové keramiky	$Al_2O_3$	Ano	THA	Keramika – Keramika, Keramika - Polymer
			TKA	
	Y-ZTP	Skončené používání	THA, TKA	Keramika – Polymer, Keramika - Polymer
	Mg-PSZ	Ano	THA, TKA	
Keramické kompozity	ZTA	Ano	THA	Keramika – Keramika, Keramika - Polymer
			TKA	
Povrchově modifikované	Oxidované Zr	Ano	THA, TKA	Keramika – Polymer, Keramika - Keramika
Povrchové vrstvy	„Diamond like carbon“	Zatím v testování	THA	
Neoxidové keramiky	Nitrid Si	Zatím v testování	THA	Keramika – Keramika, Keramika – Polymer, Keramika - Kov
			TKA	

### *Oxid hlinitý – $Al_2O_3$*

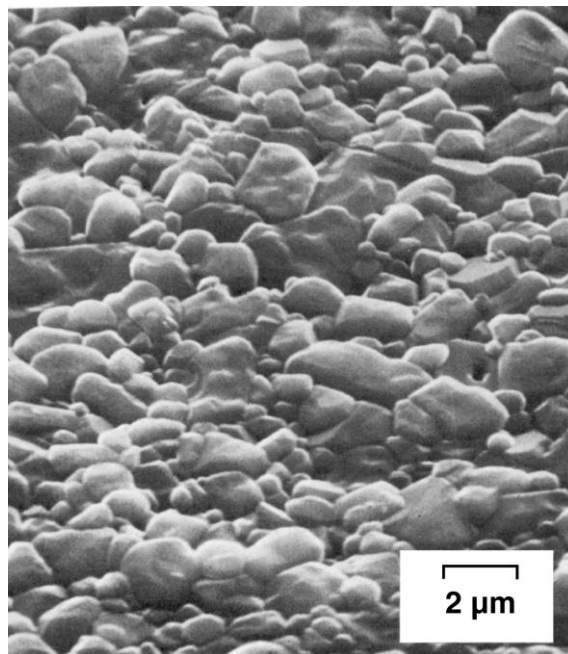
Oxid hlinitý se vyskytuje v podobě monokrystalů (obr. 6) a polykrystalů. Existuje několik fází oxidu hlinitého, kdy jedinou termodynamicky stabilní je  $\alpha-Al_2O_3$  neboli korund. Uvnitř krystalové struktury jsou drženy atomy silnými iontově-kovalentními vazbami. Korund má velmi dobré mechanické, elektrické, chemické a tepelné vlastnosti, proto se velmi často využívá pro řezné nástroje, zapalovací svíčky, izolátory, sodíkové výbojky a také

v medicíně. Při zatěžování  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nedochází k plastické deformaci a tím se tento materiál stává křehkým. Křehkost jakožto jeho hlavní nevýhoda omezuje jeho použití v zařízeních zatěžovaných tahem. Pro implantáty se používá polykrystalický oxid hlinitý o vysoké čistotě nebo monokrystal podobný safíru [23-26].



*Obr. 6. Monokrystaly  $\text{Al}_2\text{O}_3$*

Základními surovinami pro výrobu vysoce čistého oxidu hlinitého je bauxit (hydratovaný oxid hlinitý) a přírodní korund (minerální oxid hlinitý). Křehkost, která je hlavním problémem oxidu hlinitého, je způsobena velikostí zrn. Modifikuje se pomocí MgO. Mikrostruktura, která se používá u implantátů z oxidu hlinitého, je uvedena na obrázku 7. Oxid hlinitý dosahuje tvrdosti maximálně 20 GPa. To udává nízkou míru opotřebení, která je hlavním důvodem použití těchto materiálů pro kloubní implantáty [26].

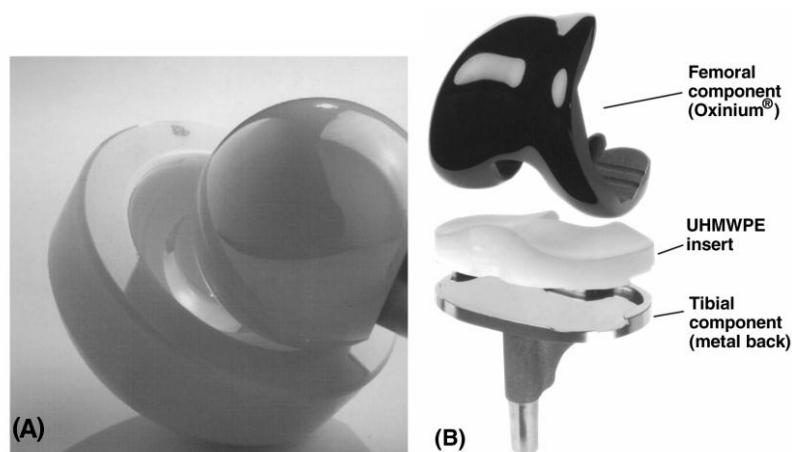


*Obr. 7. Mikrostruktura oxidu hlinitého používaného pro implantáty při 100x zvětšení*

## Oxid zirkoničitý - $ZrO_2$

Uvnitř krystalové struktury jsou drženy atomy silnými iontovými vazbami. Silné meziatomové propojení uvnitř krystalů vytváří žádané mechanické vlastnosti jako je vysoká pevnost, modul pružnosti, tvrdost a chemická inertnost. Biokompatibilita souvisí s chemickou stabilitou, která zajišťuje rezistenci vůči korozi a zabrání uvolňování volných radikálů do těla, proto je používán např. jako hlavice kyčelních implantátů (obr 8). Povrch obsahuje polární hydroxylové skupiny, které podporují interakci s vodným prostředím tělních tekutin [24].

Mezi hlavní nevýhody oxidu zirkoničitého patří jeho vysoká hustota a fázové transformace při napětí v tuhém roztoku, což vede v určitých případech ke snížení jeho mechanických vlastností [24].



Obr. 8. (A) kloubní hlavice s kloubní jamkou z oxidu zirkoničitého  
(B) nově vyvinutá slitina Zr-Ni pro kolenní klouby

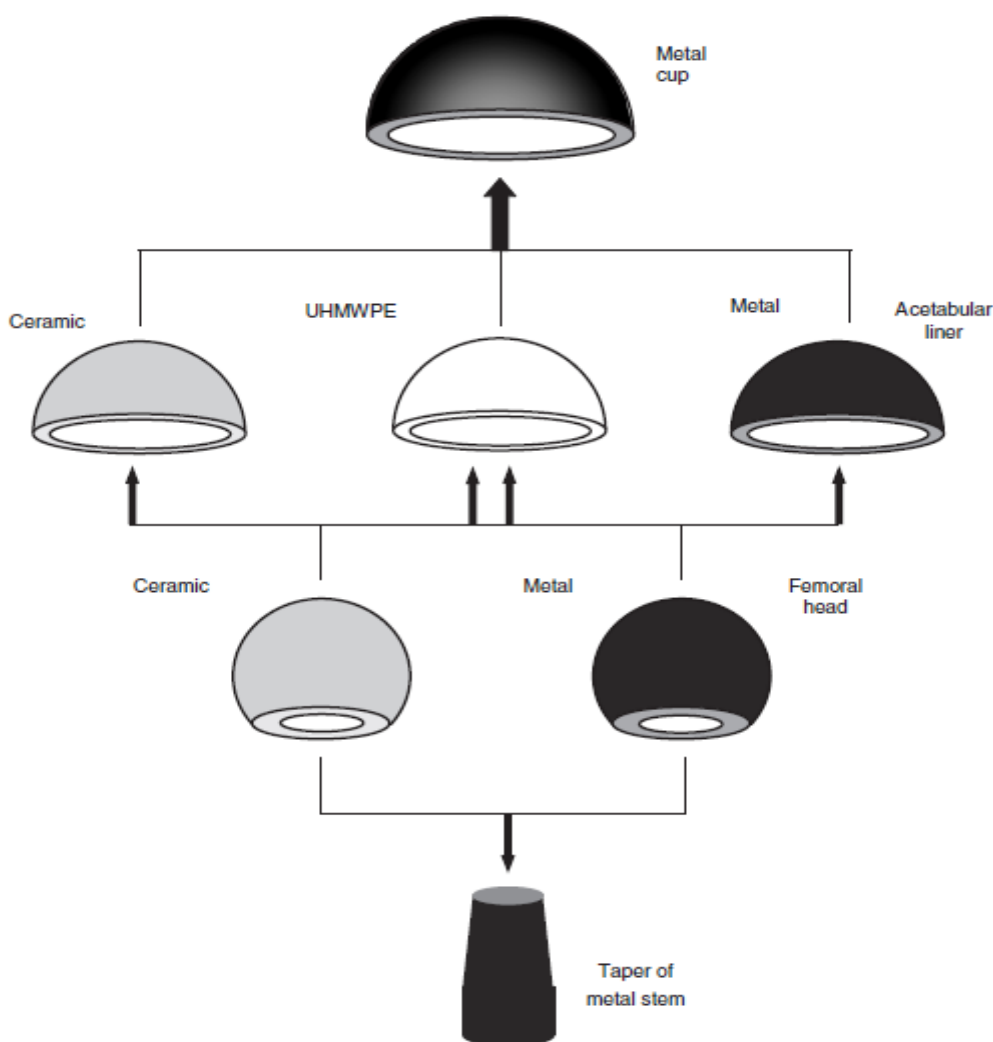
Vlastnosti požadované pro materiály využívané jako endoprotézy jsou rozděleny do 4 hlavních tříd:

- a) Vysoká pevnost, vysoký modul pružnosti, vysoká lomová houževnatost, mechanická odolnost a vysoká odolnost proti únavě materiálu. To platí pro materiály, které na povrchu vytváří oxidovou pasivační vrstvu několik nanometrů tlustou:
- b) Vysoká odolnost vůči korozi, bioinertnost a biokompatibilita.
- c) Vysoká tvrdost, povrchová úprava skrz dlouhodobou odolnost vůči opotřebení a nízká hodnota tření
- d) Nízká hodnota tření (malý kontaktní úhel) mezi ložiskem a povrchem. Skrze tyto vlastnosti dostáváme čtyři druhy využívaných materiálů:
  - Žáruvzdorné kovy a slitiny kovů, nerezové oceli, Ti-6Al-4V
  - $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ , neoxidová keramika jako je například  $Si_3N_4$ , která se využívá pro femorální hlavice, acetabulární vložky nebo femorální komponenty. Povrch neoxidových keramik je pokryt vrstvou  $SiO_2$

- Keramické kompozity jako je  $ZrO_2$  vytvrzené  $Al_2O_3$  (ZTA), skrz zvýšení odolnosti vůči křehkému lomu
- Povrchově upravené žáruvzdorné kovy připravené oxidací, kdy na povrchu je vrstva  $ZrO_2$ , tvrdé povlaky tvořené TiN nebo DLC vrstvy

Nejrozšířenější polymerní materiál pro ortopedická ložiska byl UHMWPE („ultra-high-molecular-weight polyethylene“). Nevýhodou bylo vysoké opotřebení a následné porušení povrchu. Pokusy spojené s vyztužením UHMWPE, ať už pomocí uhlíkových vláken nebo použitím izostatického lisování a tepelného lisování, nebyly úspěšné a nevedlo to ke zvýšení životnosti těchto implantátů. Proto v poslední době byly vyvinuty zesíťované polyetyleny, které výrazně zlepšují vlastnosti opotřebení ve srovnání s UHMWPE. Ovšem až další studie ukážou, zda tyto vlastnosti jsou stálé [22].

Dalším novým trendem je odstranění UHMWPE a nahrazení ho ložiskovými páry kov-kov (CoCr-CoCr) nebo keramika-keramika ( $Al_2O_3$ - $Al_2O_3$ ). Ovšem dostupnost a křehké chování keramiky doposud způsobovala ne moc velké využití systému keramika-keramika. Obr. 9 ukazuje modulární konstrukce nosných párů, které se používají v současnosti [22].



Obr. 9. Modulární konstrukce nosných párů

## 2.3 Obrábění keramických materiálů

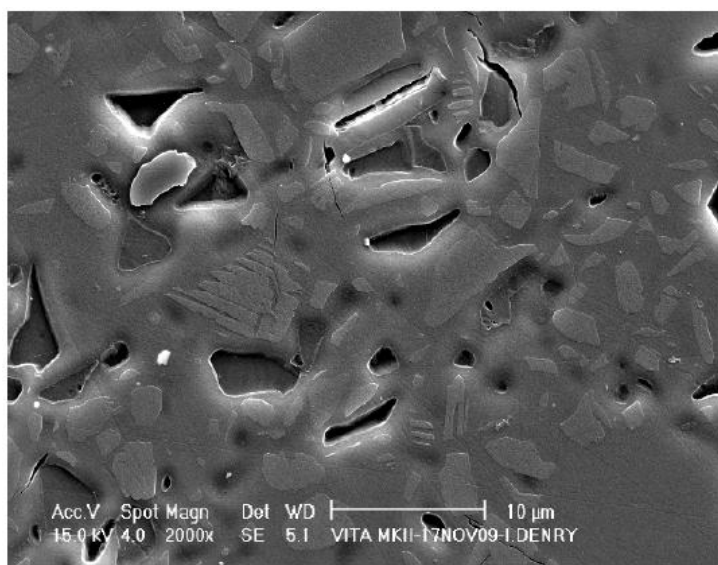
CAD/CAM technologie byla vyvinuta na začátku 70. let [28]. Technologie byla zpočátku používána pro plně slinuté keramické bloky určené k obrábění (hard machining). V současné době se prosadila i pro částečně slinuté keramické materiály určené pro lehké obrábění.

### *Technologie těžkého obrábění*

Dříve používané materiály měly sklokeramickou mikrostrukturu tvořenou slídovými destičkami (fluormica). Štěpné roviny, které tyto slídové destičky nabízely, umožňovaly výbornou obrobiteľnost [29]. Plně slinuté keramické materiály, které jsou v současné době k dispozici pro CAD/CAM technologii, jsou na bázi živce, leucitů a  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ . Mikrostruktura materiálu na bázi živce je na obr. 10.

Keramické materiály s vyztužením pomocí leucitů se také používají pro CAD/CAM technologii. Obrábění plně slinuté keramiky většinou způsobuje velké opotřebení obráběcího nástroje a vznik povrchových vad, které by mohly v dlouhodobém horizontu nepříznivě ovlivnit stabilitu implantátů [30].

Jako nejvhodnější pro CAD/CAM technologii plně slinutých keramik se staly materiály na bázi lithium – silikátových systémů. Jedná se o částečně krystalickou keramiku. V tom to stavu je keramika snadno obrobiteľná a vykazuje přiměřenou pevnost (130 MPa).

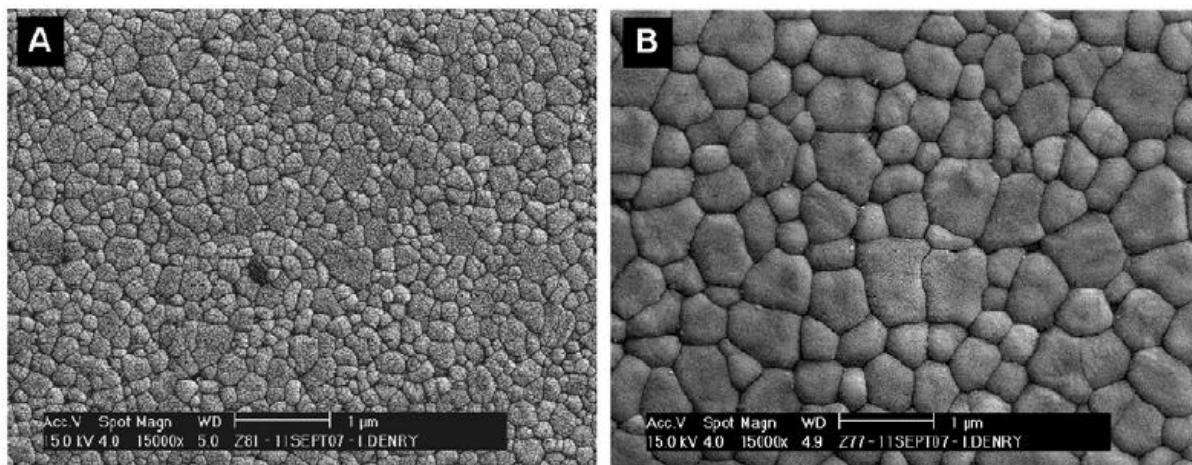


Obr. 10. Mikrostruktura materiálu na bázi živce

### *Technologie lehkého obrábění*

Technologie lehkého obrábění pro přípravu keramických materiálů pro metodou CAD/CAM byla realizována v roce 2001 [31, 32]. Tato konstrukce kompenzovala smrštění objemu, ke kterému dochází během slinování a je asi 25%. Bloky jsou částečně slinuté, což vede k úspoře času a opotřebení obráběcího nástroje. Materiál používaný při této metodě je tetragonální oxid zirkoničitý stabilizovaný 3 mol % oxidu yttritího. Nelegovaný oxid zirkoničitý má při pokojové teplotě monoklinickou krystalovou strukturu a tetragonální při teplotě nad 1170°C [33]. Transformace z tetragonální na monoklinickou krystalovou strukturu

je spojena s výrazným zvýšením objemu přibližně 4,5%. Částečně stabilizovaný oxid zirkoničitý má vynikající mechanické vlastnosti, které jsou způsobeny vznikem tlakových napětí při napětí indukované transformaci, které zabraňují šíření trhlin [34-36]. Stabilita a mechanické vlastnosti 3Y-TZP jsou závislé na velikosti zrn [37, 38]. Nad kritickou velikostí zrn je 3Y-TZP je méně stabilní a více náchylný k transformaci než při menší velikosti zrn, kdy je nižší rychlosti transformace [39,40]. Velikost zrn závisí na slinovacích podmínkách, zejména potom na teplotě slinování a čase. Jak ukazuje obr. 11 (A, B), vyšší teploty a delší časy vedou k větší velikosti zrn. V současné době se u 3Y-TZP keramik určené k jemnému obrábění používají slinovací teploty 1350 – 1550°C a doby mezi 2 – 6h. Nicméně v současné době patří keramické materiály 3Y-TZP k tomu nejlepšímu co je na trhu [41-45].

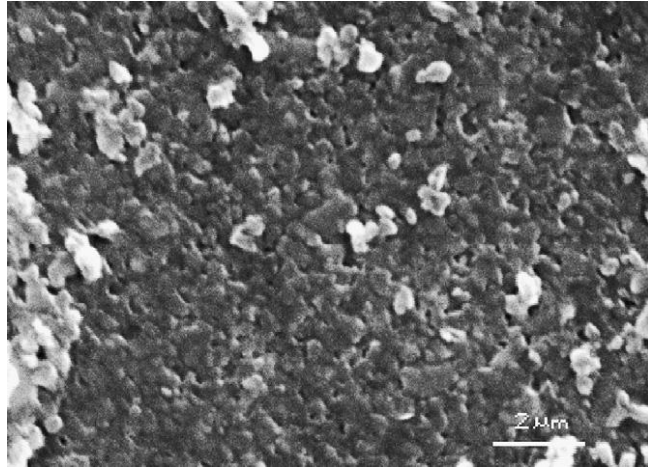


Obr. 11. Vliv vyšší teploty na velikost zrn (A – nízká teplota, B – vyšší teplota)

### 3D obrábění

S pokrokem v oblasti počítačové techniky se začíná rozvíjet 3D obrábění za použití CNC strojů. Jedná se o rychlou výrobu keramických těles s nižšími náklady, vyšší rychlostí výroby a menším rozměrovým omezením. Keramické polotovary by měly mít dostatečnou pevnost, aby vydržely zatížení, kterým na ně bude působit obráběcí nástroj a samozřejmě by měly být i dobře obrobitelné. Proto je výběr pojiva a homogenní rozptýlení částic v suspenzi jednou z nejdůležitějších částí tohoto procesu. Vhodné pojivo a homogenní rozptýlení také ovlivňují proces slinování, kdy nedochází k tak velkému smrštění a tím nehrozí hromadění vnitřního napětí a z toho vyplývající vznik trhlin [46].

L Yin a kol.[47] zkoumali obrobitelnost keramického těla. Na obr. 12 ze SEM je vidět morfologie obráběného vzorku. Částice oxidu hlinitého byly rovnoměrně a hustě rozmístěny ve struktuře. Nevyskytovaly se zde žádné povrchové vady nebo mikrotrhliny.



*Obr. 12. Rovnoměrné rozmístění částic oxidu hlinitého ve struktuře*

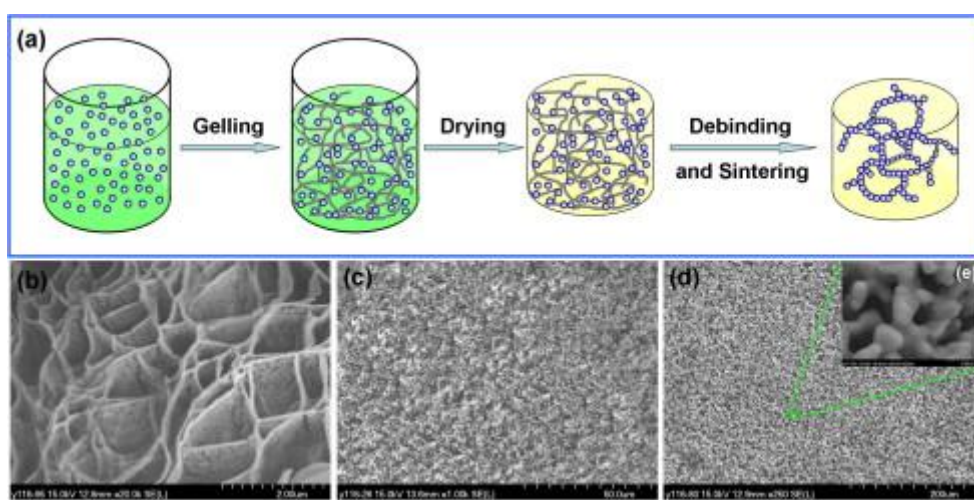
Při obrábění keramického tělesa nedocházelo ke vzniku trhlin a byla udržována přesnost obráběcího nástroje. Velkým faktorem, při tomto způsobu opracování keramického tělesa, je účinnost odstraňování třísek.



podmínkách, které se dají kontrolovat. Vysušené těleso je následně slinuto a připravené pro další opracování. Schéma přípravy pomocí gelcastingu je znázorněna na obr. 13 a 16. Stejně jako u ostatních polymerních systému jsou některé z gelcastingových komponent reaktivní (hořlavé, žíravé, toxické) a může docházet k jejich uvolňování do životního prostředí nebo mohou zneprůjemňovat pracovní prostředí. Proto je volba gelcastingového systému velice důležitá [50].

Během gelcastingu může následné sušení a vypálení způsobovat vznik vnitřního napětí, a tím vznik mikrotrhlin, což nepříznivě ovlivňuje spolehlivost keramických těles. Proto je důležité eliminovat vnitřní napětí v průběhu gelcastingu u velkých těles a vyhnout se tak trhlinám, které se mohou tvořit při následné manipulaci s keramickým tělesem.

Gelcasting byl určen především pro výrobu tvarově složitých keramických dílů [50].



Obr. 13. Gelace, sušení a slinování během gelcastingu

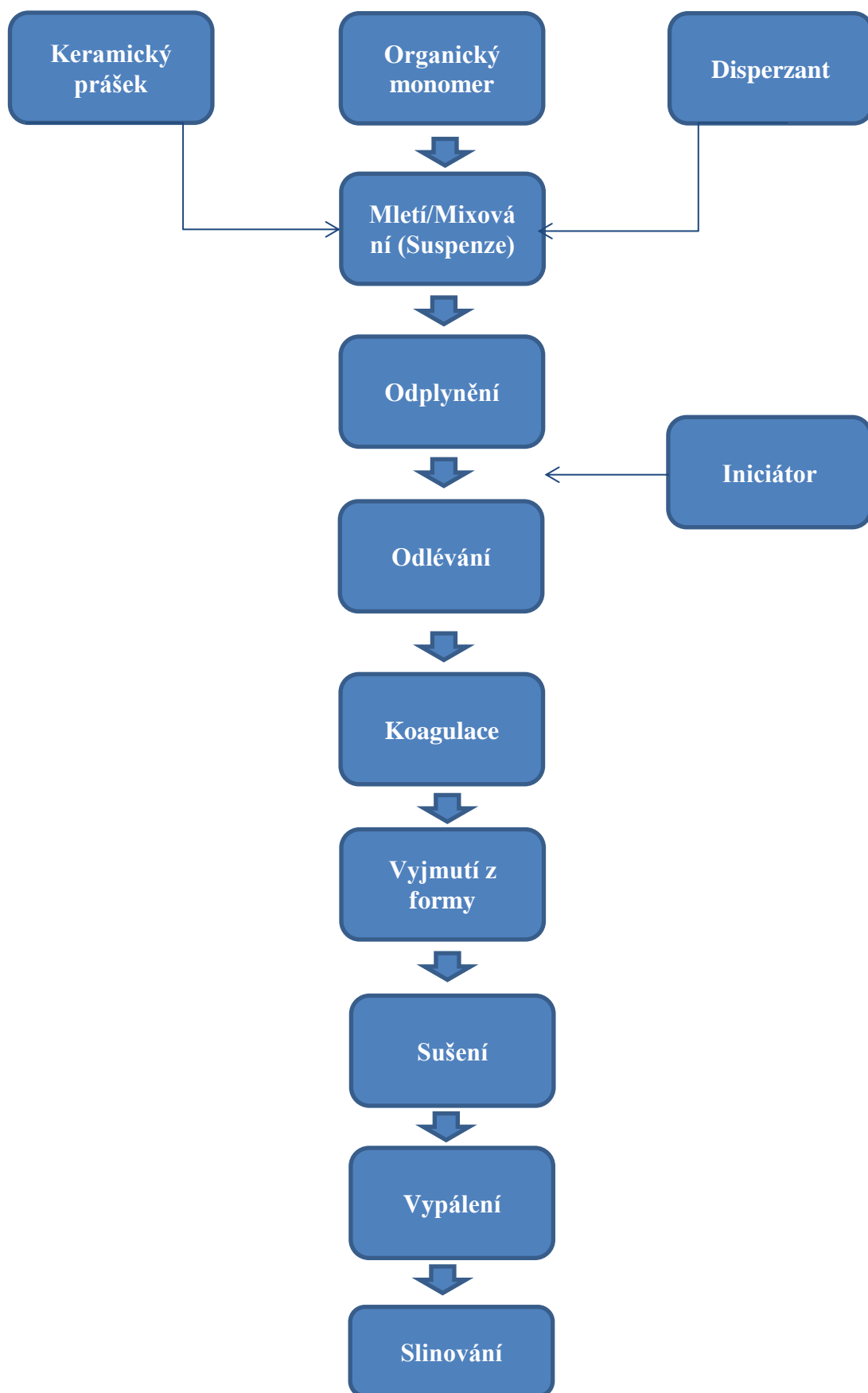
V současné době odborníci, kteří se zabývají metodou gel-casting, dokázali z běžně dostupných keramických prášků, jako je  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{AlN}$ , apod. připravit řadu keramických výrobků. To dělá z gel-castingu velice pokrokovou metodu, která je vhodná pro tenkostěnné silnostěnné výrobky složitých tvarů. Tímto je možné pomocí gel-castingu připravit tělesa, které budou homogenní v celém svém objemu. Na obr. 14, 15 jsou různé součásti vyrobené touto metodou [51].



Obr. 14. Kryt hlavice rakety



Obr. 15. Rotor turbíny



Obr.16. Schéma gelcastingového procesu

### 2.4.1 Systém gelového lití

#### *Monomerní roztok*

Dosáhnout optimálního složení monomerního roztoku je jedna z nejdůležitějších částí gelcastingového systému. Vše začíná zvolením poměrů jednotlivých monomerů vůči rozpouštědlu, to má obrovský vliv na následné zpracování. V dnešní době máme na výběr řadu monomerů, které jsou posuzovány podle svých specifických vlastností. Mezi tyto vlastnosti patří tuhost, houževnatost, pevnost za sucha, pevnost za mokra, zpracovatelnost dále pak teplota reakce a samozřejmě cena. M.A. Janney a kol. [52] uvádí, že se dají použít dva základní systémy, které lze použít na velkou škálu keramických materiálů. Prvním systémem je methakrylamid (MAM) – methylenbisakrylamid (MBAM) a druhým MAM – poly(ethylenglykoldimethakrylát) (PEGDMA). Systém MAM – MBAM je obvykle v koncentračním rozmezí 12- 20 obj. % při poměrech 2:1 až 6:1. Systém MAM – PEGDMA je připravován v rozmezí 12-20 obj. %, ovšem jejich vzájemný poměr je obvykle mezi 1:1 a 3:1. Poměr 3:1 u systému MAM – PEGDMA je podobný v hustotě síťování s poměrem 6:1 u MAM – MBAM, to je způsobeno vyšší molekulovou hmotností PEGDMA.

#### *Gelační prostředí*

O. Omatete a kol. [52] se zabývali ve své studii gelačním prostředím. Jejich hlavním cílem byl výzkum vlivu prostředí na gelační proces u  $Al_2O_3$  keramiky. Jako zcela nevhodná se ukázala pro gelační proces atmosféra obsahující kyslík. Hlavním problémem bylo nedokonalé zgelování v oblastech styku gelu s prostředím, tzn. v povrchových oblastech. To vedlo k odlupování a oprýskání povrchu součástí vyrobených při těchto podmínkách [53]. Jak již bylo zmíněno hlavní příčinnou, byl kyslík, který bránil polymeraci, a proto se tento problém odstraňuje použitím inertní atmosféry (např.  $N_2$ ) [54,55].

#### *Rozpouštědla*

Rozpouštědla se dělí na dvě hlavní kategorie a to vodné rozpouštědlo a rozpouštědlo organického původu. Vodné rozpouštědla mají nízkou viskozitu, která napomáhá, po použití vhodného disperzantu k vysoce tekuté suspenzi. Další výhodou je usnadnění procesu sušení a její jednoduchá likvidace, která je u rozpouštědel organického původu jednou z hlavních nevýhod. Rozpouštědla organického původu musí mít nízký tlak nasycených par při teplotě zesíťování a nízkou viskozitu [53].

#### *Reologie keramické suspenze*

Nejdůležitější je mít co největší obsah keramického prášku v suspenzi. To má vliv hlavně na výsledné vlastnosti výrobku a dobrou pevnost polotovaru. Čím je vyšší obsah keramických částic v suspenzi, tím se snižuje smrštění a deformace součástí, při procesu sušení, a navíc se nám zvyšuje konečná hustota po slinování. Problém může nastat, pokud se suspenze stane natolik viskózní, že ji nelze nalít do formy. Tomu předcházíme zvolením vhodného objemu prášku v suspenzi. Podle O. Omatete je minimální obsah prášku v suspenzi 50 obj.% [53].

## *Sušení a odstranění pojiva*

Předpokladem pro dobré slinutí keramických součástí je proces sušení a odstranění organického pojiva. Proces sušení je jednou z nejsložitější částí při gelcastingu a to hlavně rovnoměrné sušení v celém objemu součásti, zvláště potom u tvarově složitých součástí. Obvykle se keramické polotovary suší při pokojové teplotě, velmi pomalu a za vysoké relativní vlhkosti, aby se předešlo vzniku vnitřních napětí a následnému praskání [53]. U gelcastingu je, ve srovnání s injekčním vstřikováním [56], výhodou mále množství polymerů, které zůstávají v součásti sušení.

## *Gelcastingové formy*

Formy používané u gelcastingového procesu mohou být vyráběny z různých materiálů (kovy, sklo, vosk, plasty). To je obrovská výhoda oproti jiným tvarovacím procesům. Mezi nejvíce používané materiály pro gelcastingové formy se používají hliník, sklo, PVC, PS (polystyren) a PE [52].

### **2.4.2 Nízko toxický a netoxický gelcastingový systém**

Při vývoji gelcastingového procesu jsou zkoumány dva druhy suspenzí a to vodná a nevodná. Oba druhy těchto suspenzí lze použít na gelcasting, ale vodný systém je preferován z hlediska výhodných vlastností vody, jako jsou menší odchylky od tradičního zpracování keramických materiálů a problémy s likvidací látek škodlivých vůči životnímu prostředí. Ve vodném gelcastingu se používá pro výrobu roztoku monomerů kyselina akrylová a akrylamid. V minulosti byly využívány akrylamidové systémy, které ovšem byly neurotoxické. V dnešní době je trend výzkumu zaměřen na nízko toxické nebo netoxické systémy. Nicméně velké množství experimentů ukázalo, že AM-MBAM systém může být snadno ovladatelný během gelcastingu díky svým dobrým gelačním vlastnostem [57].

Nízko toxické systémy byly vyvinuty s podobnými nebo lepšími vlastnostmi jako dříve používané AM-MBAM. Janney a kol. [58] uvádí, že systém MAM-MBAM byl také použitelný pro vodný gelcasting stejně jako AM systém i přes o mnoho nižší toxicitu.

### **2.4.3 Vývoj kontrolních metod pro snížení defektů v keramickém tělese**

Během gelcastingu dochází k asynchronnímu tuhnutí, což způsobuje například teplotní gradient nebo distribuce iniciátoru. Asynchronní tuhnutí suspenze je proces, při kterém dochází k nerovnoměrnému tuhnutí suspenze, čímž vzniká vnitřní napětí v tělese a to má za následek vznik trhlin při dalším zpracování [57].

## *Uvolnění a řízení vnitřního napětí v keramickém tělese*

Vnitřní napětí v keramických materiálech obvykle vzniká při sušení a tvarování. Při gelcastingu je rychlost tuhnutí suspenze řízená teplotním gradientem nebo obsahem iniciátorů a katalyzátorů. Hlavní příčinou vzniku vnitřního napětí je nerovnoměrné smrštění suspenze během tuhnutí. Huang a kol. [59] zjistili, že vnitřní napětí je možno zpětně vysledovat ve tvářecí fázi v důsledku gradientů počátečních teplot nebo koncentrací tuhoucích činidel. Při sušení pak dochází k převzetí těchto zárodků vnitřního napětí a následnému zvětšení. Proto možnost ovládnutí vnitřního napětí při tváření je základem úspěchu při následném sušení.

### *Uvolnění a řízení vnitřního napětí při tvarovací fázi*

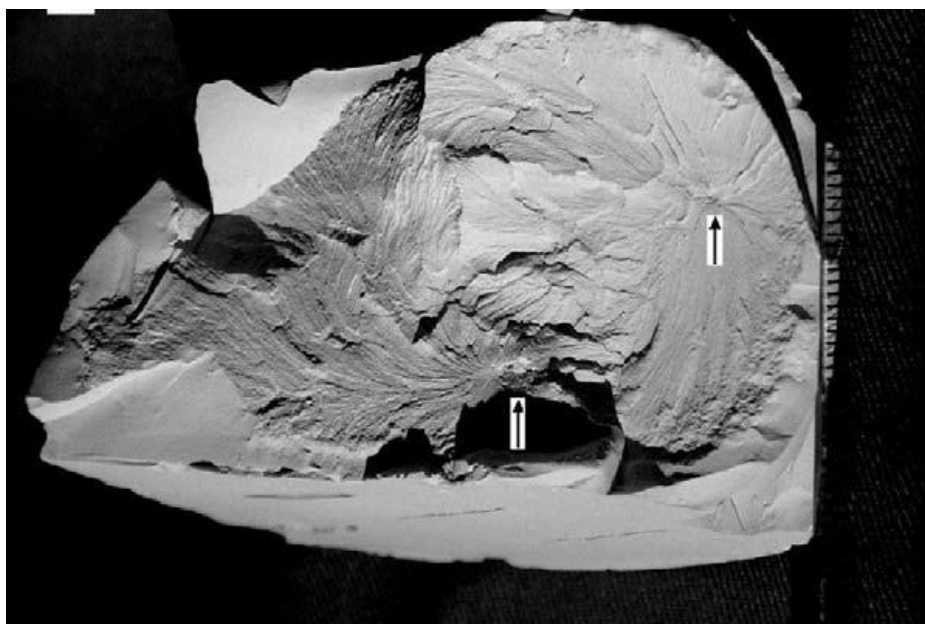
Vnitřní napětí způsobené gradientem koncentrace iniciátoru má za následek nerovnoměrné rozložení volných radikálů, po kterém dochází k asynchronnímu tuhnutí. Yang a kol. [60] navrhli a vyrobili sensor pro sledování změny vnitřního napětí při tuhnutí suspenze z kapalného skupenství na pevné. Ukázalo se, že relativně rychlé tuhnutí snižuje hodnoty vnitřního napětí v keramickém tělese.

Rozpustné ionty, které se dostávají do gelačního procesu v rámci nečistot, mají vliv na rozklad iniciátoru APS, který ovlivňuje proces gelace. Zhao a kol. [61] zjistili, že ionty Cu mohou urychlit rozklad APS, a to pomocí chemické reakce zobrazené níže:



K nárůstu volných radikálů v suspenzi došlo při použití měděné kádinky. A to tak, že při nalití suspenze obsahující iniciátor do měděné kádinky, došlo k difúzi iontů Cu ze stěny kádinky do suspenze. Tím došlo k nárůstu Cu iontů a zároveň k objevení zvýšeného počtu volných radikálů. V obohacených zónách došlo jako první ke ztuhnutí a staly se centrem kontrakcí a to způsobilo, že v ostatních částech bylo smršťování omezeno [57].

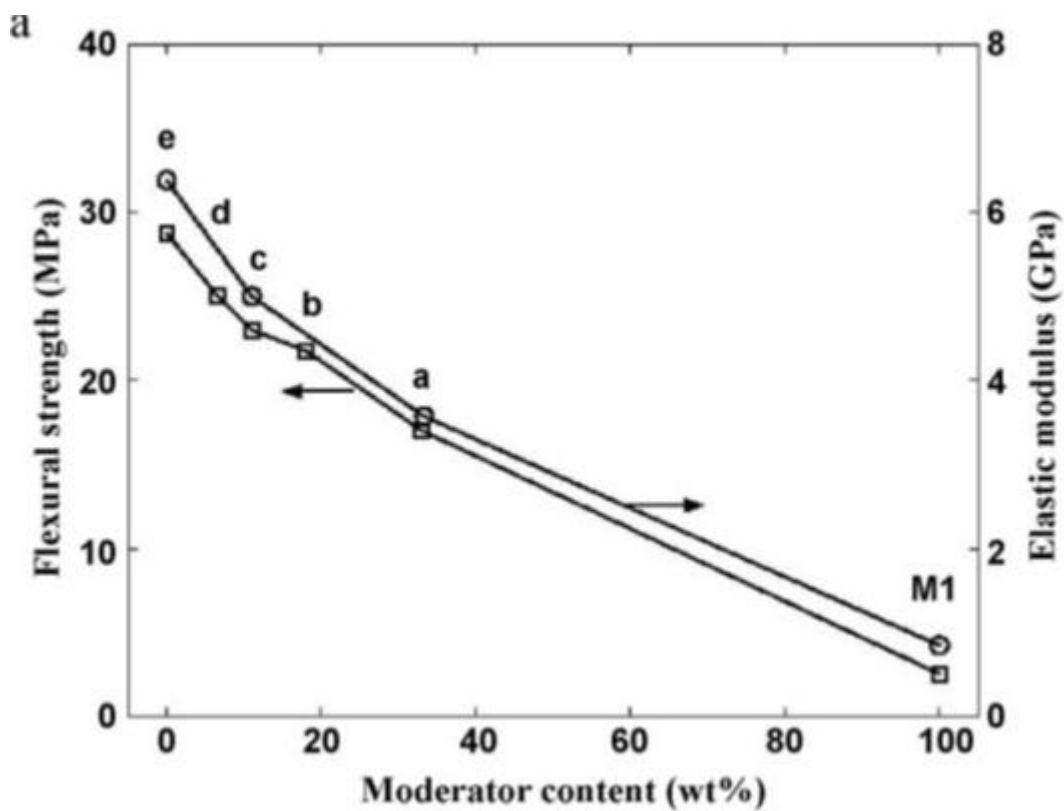
Při analýze efektu obohacení iniciátoru, byla připravena suspenze obsahující APS a TEMED a odlita bez dostatečného míchání. Při odstraňování pojiva došlo ke vzniku trhlin obr. 17 [57].



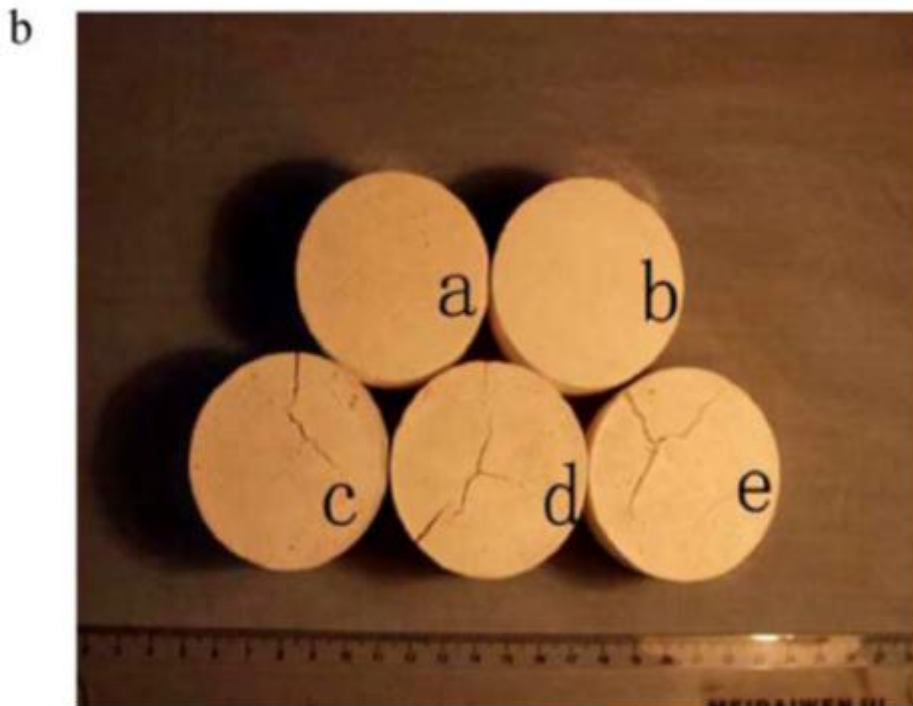
*Obr. 17. Trhliny způsobené nárůstem volných radikálů při odstraňování pojiva*

Důvodem vzniku trhlin je nehomogenní distribuce iniciátorů a volných radikálů, které jsou centrem kontrakcí a to způsobuje koncentraci napětí. Nehomogenní tuhnutí je způsobeno v důsledku změny teploty keramické suspenze a existencí teplotního gradientu, který nepříznivě ovlivňuje tuhnutí a tím dává za vznik vnitřního napětí v gelcastingovém procesu. V rámci sušení potom dochází ke vzniku mikrotrhlin. Teoretická analýza ukazuje, že velikost vnitřního napětí se zvyšuje s tuhostí keramického tělesa. Z tohoto důvodu došlo k nahrazení

části monomerů modifikátorem HEA („hydroxyethylacrylate“) [62] v suspenzi, pro lepší ovládní zesíťování během gelcasting. Yang a kol [62] zjistili, že vnitřní napětí by mohlo být sníženo přidáním vhodného plastifikátoru nebo modifikátoru do suspenze. To by mohlo přizpůsobit (změkčit) strukturu polymerní sítě, a tím řídit tuhost gelové sítě. Připravili pět disků z oxidu hlinitého, všechny byly připraveny za stejných podmínek. Na obr. 18 (a) je graf závislosti modulu pružnosti na množství modifikátoru. Jak vyplývá z grafu modul pružnosti a pevnost v ohybu klesá současně s obsahem moderátoru. To ukazuje, že pevnost polymerní sítě je snížena, když větší polymerní řetězec je uvolněn začleněním kratšího řetězce molekul modifikátoru. Pokud polymerní síť neobsahuje žádný modifikátor, je velmi tuhá. Obr. 19 (b) ukazuje povrchy připravených disků po vysušení, to znamená po odstranění vody a organických pojiv. Vzorky c, d a e mají trhliny, zatím co vzorek a) a b) ne, jelikož obsahují větší obsah modifikátorů, které změkčily polymerní síť a tím nedošlo k iniciaci napětí a vzniku trhlin. Přidáním správného množství HEA do suspenze lze tedy zlepšit pružnost polymerní sítě, a tím snížit vnitřní napětí v tělese.



Obr. 18. Graf závislosti modulu pružnosti na množství modifikátoru



*Obr. 19. Povrchy připravených disků po vysušení*

#### *Uvolnění a řízení vnitřního napětí při sušení*

Vnitřní napětí při sušení je způsobeno obsahem množství vody v tělesech. Dochází k nerovnoměrnému vysýchání a tím vyvolání vnitřního napětí. Aby bylo možné kontrolovat rychlost sušení, respektive smršťování, tělesa jsou obvykle sušena pomalu a při kontrolovatelné vlhkosti vzduchu a teplotě. To je ovšem v praxi značně nevýhodné, protože to vede k prodloužení doby sušení, a tím i zvýšení výrobních nákladů [57].

Obecně platí, že při sušení je konstantní rychlost schnutí v prvním cyklu sušení. V této fázi dochází k uspořádání částic a zmenšení povrchu. Následně dojde k sestoupení vlhkosti do střední části tělesa, která se odstraní kapilární difuzí [57].

Ghosal a kol. [63] navrhli model pro gelcastingové sušení, kde použili experimentální data k odhadu klíčových parametrů modelu. Yu a kol. [64] zkoumali vliv obsahu monomerů (AM a MBAM) a poměr monomerů (AM / MBAM) na deformaci a míru smrštění. Výsledky ukázaly, že deformaci a smrštění lze minimalizovat obsahem a poměrem monomerů. To vede ke snížení výskytu vnitřního napětí. Vlhkost je přepravována především pomocí kapilárních sil na povrch a následně dochází k odpaření do ovzduší. Velký tlak způsobuje pohyb polymerních sítí k sobě a při zhroucení dochází k hromadnému smrštění. Při zvýšení kapilárních sil pomocí obsahu a poměru polymerů, lze řídit deformaci a smrštění uvnitř tělesa, a tím i minimalizovat vznik vnitřního napětí. Tohoto výsledku lze také dosáhnout použitím kapalného vysoušedla, kdy je těleso ponořeno do vhodného kapalného vysoušedla. Důvodem je osmotický rozdíl mezi kapalným vysoušečem a gelovanou polymerní částí. Výhody použití jsou:

- a) Kapalné vysoušedla poskytuje rovnoměrnější medium než konvenční metoda sušení horkým vzduchem

- b) Dochází k bezpečné ztrátě rozpouštědla (voda) o 20-30wt% ve velmi krátkém čase, který je považován za kritickou fázi sušení
- c) Minimalizace nebo odstranění ohýbání, kroucení a jiných defektů v průběhu sušení
- d) Použitím kapalného vysoušedla lze snížit zbytkové napětí vzniklých během sušení

### 3. CÍLE PRÁCE

Cílem práce bylo vyvinout metodu gelového lití pro přípravu obrobitelných keramických bloků na bázi oxidu zirkoničitého a popsat jejich strukturu.

Hlavní cíl práce se skládal z následujících dílčích úkolů:

1. Nalézt vhodný disperzant a jeho koncentraci pro vytvoření koncentrované vodní suspenze oxidu zirkoničitého.
2. Optimalizovat gelační proces z hlediska jeho kinetiky a finální viskozity keramického gelu.
3. Posoudit vliv disperze keramických nanočástic pomocí kulového mletí na viskozitu keramických suspenzí a mikrostrukturu slinutých keramik.
4. Popsat vliv polymeračního procesu na výslednou strukturu keramických polotovarů a slinutých dílů.
5. Připravit blok obrobitelné  $ZrO_2$  keramiky pro testy obrábění.

## 4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 4.1 Materiály

V našem experimentu jsme zvolili keramický prášek  $ZrO_2$ -Tosoh-TZ-3YS-E od japonského výrobce TOSOH CORPORATION. Čistota prášku je  $> 99,99\%$ , měrný povrch námi použitého prášku byl  $6,5\text{ m}^2/\text{g}$ .

Pro přípravu organického gelu by použit lineární monomer methakrylamid (MAM) s čistotou  $> 98\%$  od výrobce Fluka a síťující monomer methylenbisakrylamid (MBAM) s čistotou  $> 98\%$  také od firmy Fluka. Ke stabilizaci vodné suspenze byl použit disperzant Dolapix CE 64 (Zschimmer & Schwarz) a kyselina citrónová (typ sigma). Pro iniciaci polymerizace (zdroj volných radikálů) byl použit peroxodisíran amonný (APS) s čistotou  $98\%$  od firmy Sigma-Aldrich. Jako katalyzátor jsme použili tetramethyldiamin (TEMED) s čistotou  $98\%$  od firmy Fluka.

### 4.2 Složení a příprava suspenzí

Všechny připravené suspenze obsahovaly monomery MAM (základní, lineární monomer) a MBAM (síťující monomer). Pomocí těchto monomerů byly napřed připravené vodné roztoky s  $15\text{ hm. \%}$  MAM + MBAM a  $85\text{ hm. \%}$  deionizované  $H_2O$ . Poměr monomerů, který jsme použili pro náš experiment byl vždy  $4:1$  (MAM : MBAM). Po přípravě roztoku monomeru jsme přidávali rozdílné množství disperzantu. Po promíchání jsme začali přidávat keramický prášek  $ZrO_2$ . Jako iniciátor jsme používali vodný roztok APS ( $10\text{ hm. \%}$  APS), u kterého jsme vždy po přípravě upravovali pomocí roztoku  $NH_4OH$  pH na hodnotu  $8,3 - 8,6$ . Dávkování iniciátoru se lišilo v závislosti na množství monomerů. Katalyzátor reakcí byl připraven jako vodný roztok TEMEDu ( $10\text{ obj. \%}$  TEMEDU) a dávkoval se v závislosti na množství monomerů. U suspenzí, kde byla použita jako disperzant kyselina citrónová se upravoval roztok monomerů pomocí roztoku  $NH_4OH$  na přibližnou hodnotu odpovídající pH roztoku monomerů ( $pH=7,5$ ).

#### *Postup přípravy keramické suspenze*

1. Příprava vodného roztoku monomerů MAM + MBAM. Hmotnostní podíl monomerů v deionizované vodě jsme zvolili  $15\text{ hm. \%}$ . Při poměru monomerů  $4:1$  (MAM : MBAM).
2. Vypočtené množství vodného roztoku MAM + MBAM ( $15\text{ hm. \%}$  monomerů) pro danou suspenzi bylo nalito do baňky.
3. Do baňky bylo pipetou přidáno předem určené množství disperzantu Dolapix CE 64 nebo kyseliny citrónové, která byla připravena jako  $50\%$  roztok ( $10\text{g}$  kys. citronové +  $10\text{ml}$  deionizované  $H_2O$ ).
4. Obsah baňky byl intenzivně míchán několik minut.

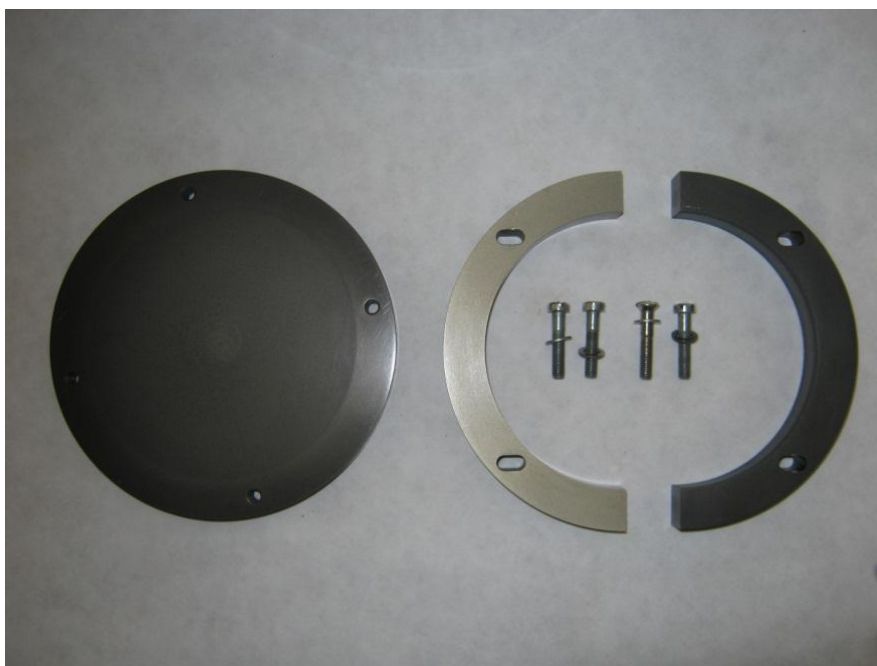
5. Přesné množství naváženého prášku jsme postupně nasypali do stále se míchajícího se roztoku monomerů. V momentě, kdy byl celý objem prášku v baňce, nechali jsme suspenzi míchat ještě 15 minut pro ustálení připravené suspenze. Bylo namícháno celkové množství suspenze 20, 60 a 120 ml.
  6. Suspenzi jsme na 10 min vložili do ultrazvuku, kde došlo k dispergaci částic.
  7. Po vyjmutí z ultrazvuku byla suspenze dále míchána.
  8. V závislosti na připravovaném vzorku se časy dalšího míchání lišily. Část byla míchána po dobu 24h na magnetických míchačkách a další část byla vožena do mlecí stolice, kde se doba, po kterou docházelo k míchání, měnila v závislosti na připravovaném vzorku. Suspenze byla vylita do mlecí nádoby a ta byla položena na mlecí stolicí (obr. 20).
- Mletí keramické suspenze
    - Do suspenzí, které byly připravené na mletí, se přidávaly kuličky  $ZrO_2$  ( $\varnothing$  1 mm), které byly umístěny do mlecí nádoby. Množství kuliček vložených do mlecí nádoby záviselo na množství suspenze, přibližně byl poměr 4g kuliček na 1ml suspenze. Mletí probíhalo při různých časech (24h, 168h a 288h) a otáčkách. Otáčky byly závislé na průměru použité mlecí nádoby, u malých ( $\varnothing$  64 mm) jsme volili 30 otáček/min a u velkých ( $\varnothing$  94 mm) nádob 50otáček/min



*Obr. 20. Mlecí stolice s mlecí nádobou*

### *Odlévání suspenze*

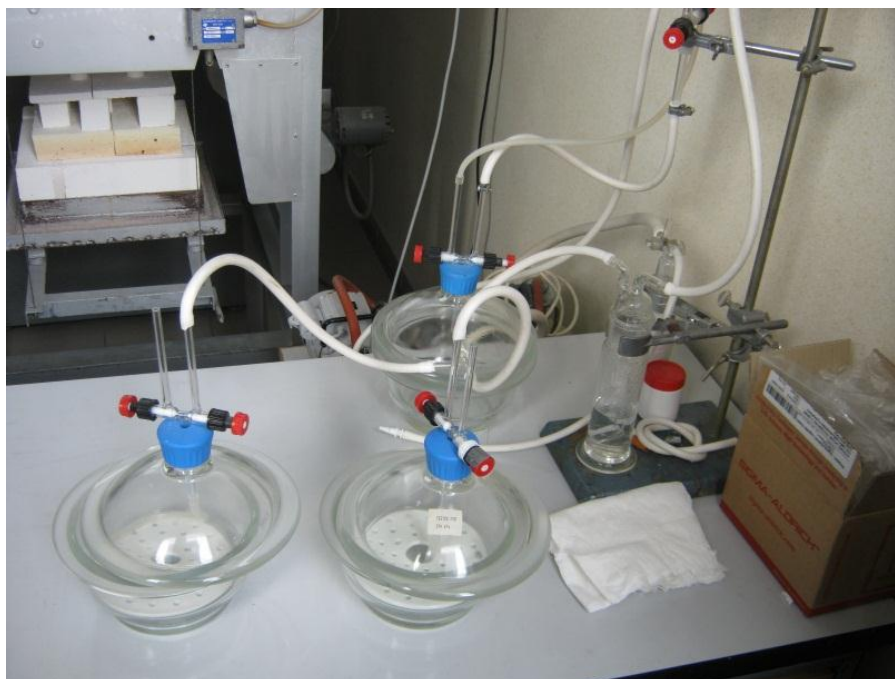
1. Do připravené suspenze jsme přidali přesné množství vodného roztoku iniciátoru APS s upraveným pH na hodnotu pH suspenze a popřípadě přesné množství vodného roztoku katalyzátoru TEMEDu.
2. Suspenze byla intenzivně míchána po dobu 2 minut.
3. Suspenze byla vstříknuta do forem injekční stříkačkou. Vše bylo provedeno rychle, aby gelace probíhala až ve formě. Testovací formy byly kruhového průřezu o průměrech 40 mm vyrobené z PE a 100 mm vyrobené z eloxovaného hliníku (obr. 21). Objem vstříknuté suspenze byl u formy o průměru 40 mm 9 ml a u 100mm 80 ml.



*Obr. 21. Forma na keramická tělesa*

### **4.3 Gelace**

1. Formy byly vloženy do dvou skleněných exikátorů (obr. 22) a 5 minut profukovány dusíkem, aby nedošlo k působení kyslíku na vzorky a tím ovlivnění gelačního procesu.
2. Po několika minutách došlo k začátku gelačního procesu.
3. Vzorky byly ponechány v exikátoru po dobu 2h.



Obr. 22. Exikátory pro přípravu keramických těles

#### 4.4 Sušení

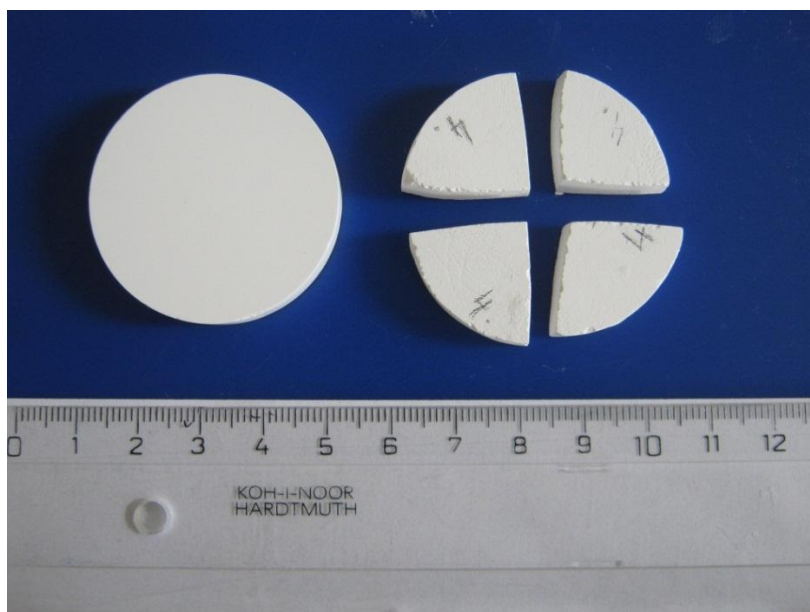
1. Vzorky byly vyjmuty z exikátorů a forem po 2h.
2. Vzorky byly sušené na sítku při pokojové teplotě a vlhkosti, aby proběhlo rovnoměrné schnutí v celém objemu.
3. V průběhu sušení jsme pozorovali úbytek vody ve vzorcích. Po dosažení více než 92% úbytku vody v tělesech byla tělesa dále žihána.

#### 4.5 Žihání

Po vysušení vzorků jsme je umístili do muflové pece a vyžihali. Pro všechny vzorky byl zvolen stejný režim žihání.

Režim žihání:      20 – 500 °C   rychlost ohřívání byla 50°C/h  
                         500 – 800 °C   rychlost ohřívání byla 120 °C/h  
                         800 °C výdrž 0 h – vypnutí z pece  
                         Ochlazování probíhalo rychlostí 600°C/h

Po žihání jsme vzorky brousili na smirkových papírech tradičním postupem. Z několika vzorků, které se lišily podmínkami gelace a dobou mletí, jsme nařezali menší vzorky pro další experimenty – pórovitost a porozimetrii.



Obr. 23. Vysušené a rozdělené keramické těleso

#### **4.6 Slinování**

Pro všechny vzorky jsme zvolili stejný režim slinování.

Režim slinování:     100 – 800 °C rychlost ohřívání byla 10 °C/min  
                              800 – 1450 °C rychlost ohřívání byla 5°C/min  
                              1450 °C výdrž 2 h  
                              1450 – 800°C ochlazování rychlostí 5°C/min

#### **4.7 Postup přípravy keramických těles (izostatické lisování)**

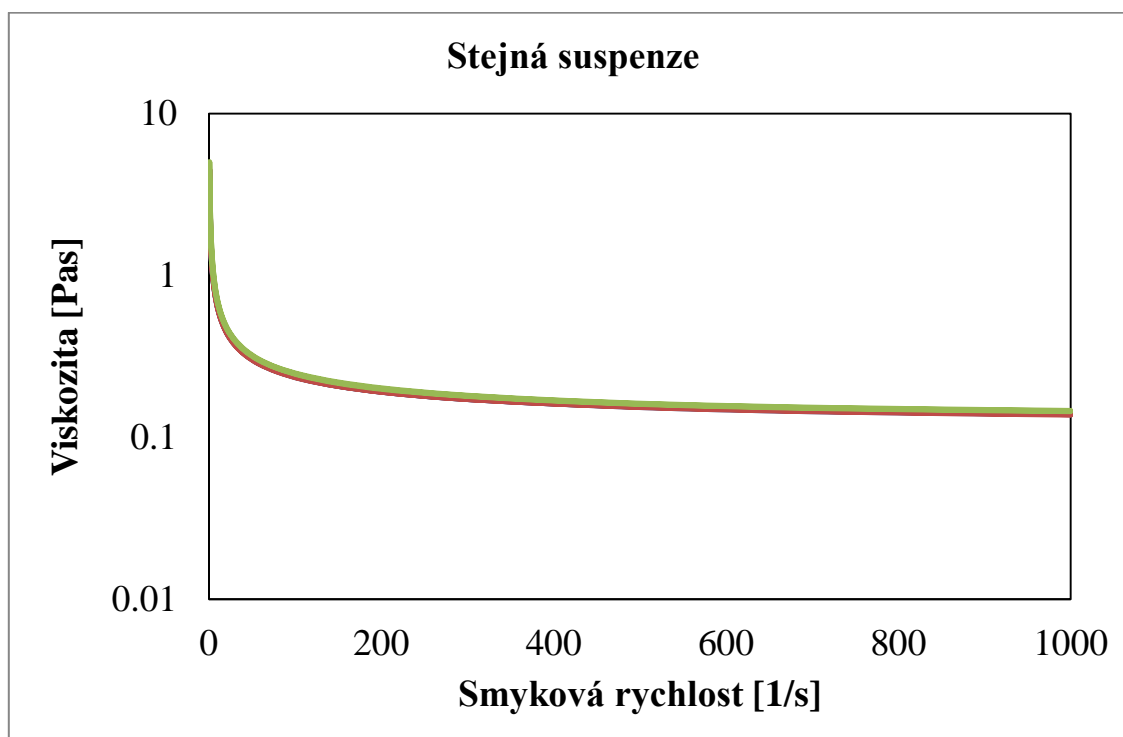
Disk připravený izostatickým lisováním sloužil pro srovnání s disky připravené metodou gelcasting. Materiál použitý na izostatické lisování byl stejný jako pro gelcasting. Forma pro izostatické lisování měla průměr 36mm a hmotnost násypu ve formě byla 12g. Výška disku při vakuování byla 10 mm. Průměr disku po lisování byl 26 mm a výška 7,5 mm. Izostatické lisování začínalo nasypáním prášku do formy, poté byl přikryt filtračním papírem. Následovalo složení formy a vakuování po dobu 10 min. Lisování proběhlo při tlaku 300MPa po dobu 5 minut. Po vylisování disku následovalo stejné žihání a slinování jako u disků připravených z keramických suspenzí.

#### **4.8 Metody hodnocení**

*Reologie suspenzí*

- Tokové chování suspenzí

- Reologické chování, které bylo zjišťováno na připravených nemletých suspenzích, se měřilo na rotačním reometru MARS II (Haake, Německo) při konstantní smykové rychlosti při využití měřicího systému válec-válec. Jako měřicí senzor byl použit tzv. „double gap cylinder“ s dvojitou úzkou štěrbinou. Smykové rychlosti byly v rozmezí  $0,5-1000 \text{ s}^{-1}$ . Před samotným měřením byla suspenze rozmíchána 30s při smykové rychlosti  $1000 \text{ s}^{-1}$ . Viskozita byla měřena ve 25 krocích od nejvyšší smykové rychlosti k nejnižší a zpět. Přesnost měření jsme ověřili opakováním měření na nově připravených suspenzích stejného složení (viz. obr. 24). Z grafu vyplývá, že opakovatelnost byla velice dobrá, rozdíl hodnot mezi různými měřeními byl menší než 2% v celém rozsahu měřených hodnot.



Obr. 24. Ověření přesnosti reologických měření

- Dynamické oscilační testy

- Byly použity senzory typu deska-deska s průměrem 35mm se vzdáleností senzorů mezi sebou 1mm. Oscilační experimenty byly prováděny v závislosti na čase při konstantní deformaci  $\gamma_0 = 0,01$ , úhlové rychlosti  $\omega = 6,28 \text{ rad/s}$  a pokojové teplotě  $25^\circ\text{C}$ . Na vzorky byl umístěn kryt, do kterého byl přiváděn vlhký dusík, aby se zabránilo vysychání a působení kyslíku na gelaci. V průběhu experimentu byl stanoven elastický („storage“) modul, viskózní („loss“) modul a absolutní hodnota komplexní viskozity. Absolutní hodnota komplexní viskozity je spojena s elastickým modulem a modulem viskozity pomocí vztahu 1. Při popisu kinetiky gelačního procesu jsme využili Hillův vztah (2).

$$|\eta^*| = \left[ \left( \frac{G'}{\omega} \right)^2 + \left( \frac{G''}{\omega} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

$|\eta^*|$  - absolutní hodnota komplexní viskozity

$G'$  - elastický modul

$G''$  - viskózní modul

$\omega$  - úhlová rychlost

$$|\eta^*(t)| = |\eta^*(\infty)| \cdot \frac{t^n}{t^n + \theta^n} \quad (2)$$

$|\eta^*(t)|$  - komplexní viskozita v čase  $t$

$|\eta^*(\infty)|$  - viskozita po skončení gelace

$t$  - čas

$\theta$  - parametr modelu

$n$  - parametr modelu

Parametry tohoto modelu mohou být použity pro srovnání kinetiky gelačního procesu a také pro určení konečných vlastností připravených keramik různým gelačním systémem. Celkový čas gelace ( $t_{95}$ ) jsme určili podle vzorce (3).

$$t_{95} = \left( \frac{0,95}{1 - 0,95} \right)^{\frac{1}{n}} \cdot \theta \quad (3)$$

$t_{95}$  - celkový čas gelace odpovídá času, při kterém keramický gel dosáhl 95% hodnoty konečné rovnovážné viskozity

Pro výpočet elastického modulu („storage modulus“) jsme použili ten samý model. Ke stanovení času nečinnosti („idle time“) jsme použili následující způsob. Hodnoty viskozity na počátku gelace byly vykresleny v logaritmických souřadnicích a tyto hodnoty jsme rozdělili do dvou oblastí (dělicím bodem byl první bod následovaný dalšími sedmi body vzrůstajícími o více než 0,01 Pas). Obě oblasti byly proloženy přímkami. Průsečík přímek určuje čas nečinnosti tj. doba do počátku růstu viskozity. [65]

### *Pórovitost a hustota vzorků*

Zkoušku jsme provedli dle normovaného postupu (ČSN EN 993-1) pro měření hustoty a pórovitosti neslinutých vzorků. Touto zkouškou můžeme měřit i pórovitost u slinutých

vzorků. Relativní hustota byla měřena alespoň 3x pro každý vzorek a rozdíl od průměrné hodnoty byl menší než  $\pm 0,2\%$  t.h., pro přežíhaná tělesa a  $\pm 0,03\%$  t.h. pro slinutá tělesa.

### *Porozimetrie*

Měření distribuce velikosti pórů byla provedena na rtuťovém porozimetru (Pascal 440, Porotec, Hofheim, Germany). Pomocí této zkoušky byla určena distribuce velikostí pórů ve vzorku.

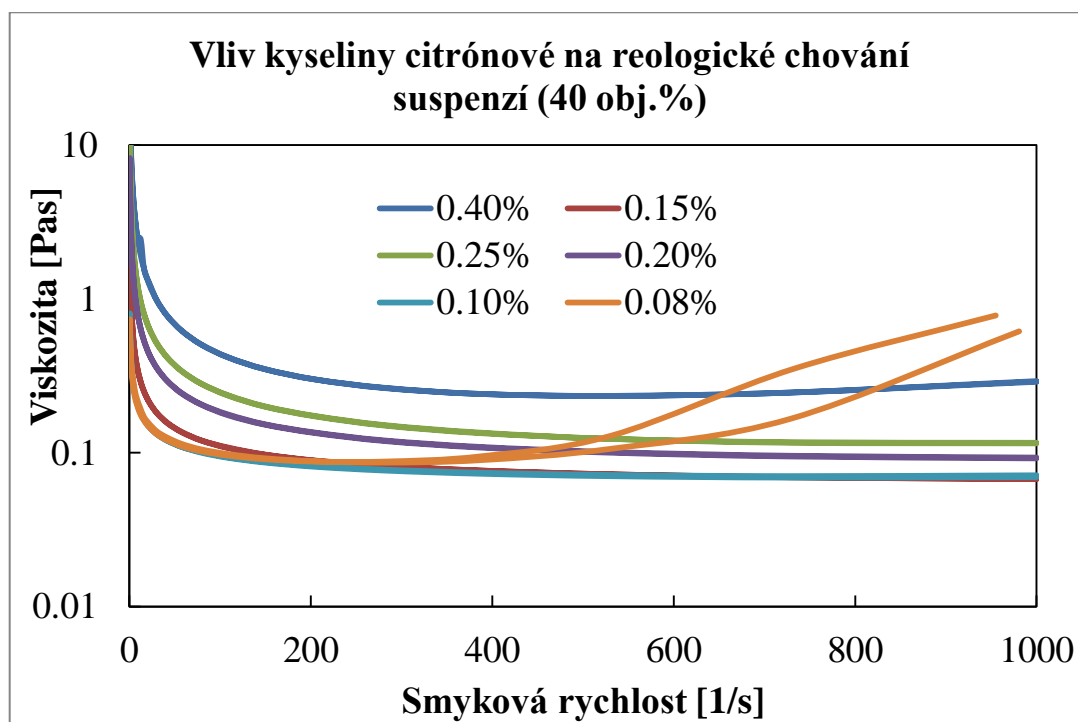
### *Mirkostruktura*

Mirkostruktura připravených keramických těles byla vyhodnocena pomocí elektronového rastrovacího mikroskopu. Velikost zrn ve slinutých vzorcích byla vyhodnocena úsečkovou metodou na mikrofotografiích leštěných a tepelně leptaných vzorků. U každého vzorku bylo celkem vyhodnoceno více než 300 zrn na třech různých mikrofotografiích.

## 5. VÝSLEDKY A DISKUZE

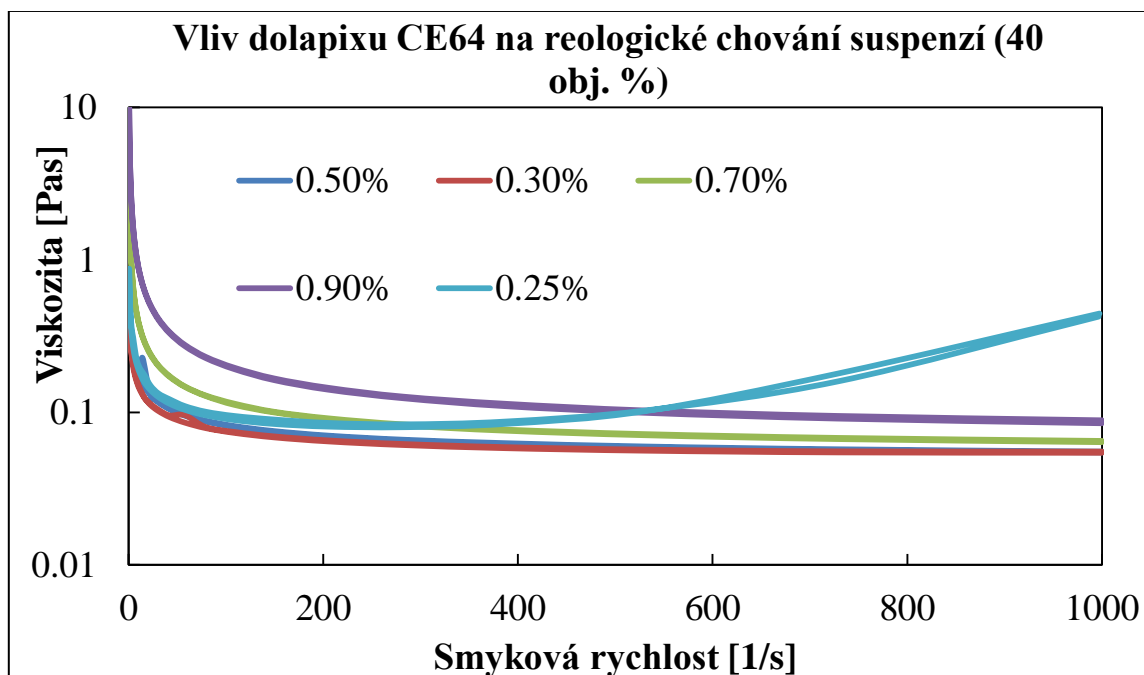
### 5.1 Vliv disperzantů na reologii suspenzí

V naší práci jsme připravili suspenze s objemovým podílem keramického prášku 40 a 45 %. Byly porovnávány dva disperzanty kyselina citrónová a komerční Dolapix CE 64. U suspenzí s těmito disperzanty byly provedeny reologická měření. Jako první jsme zkoumali, který ze zvolených disperzantů při 40 obj. % bude vhodný pro gelcasting. U grafu na obrázku 25 jsou uvedeny tokové křivky suspenzí (závislost viskozity na rychlosti smykové deformace), stabilizovaných kyselinou citrónovou s koncentrací 0,08 – 0,40 hm. % (vztažených na prášek). Nejnižší hodnota byla naměřena u suspenzí s obsahem disperzantu 0,10 %. Z grafu je zřejmé, že suspenze byly dobře stabilizované a vykazovaly pseudoplastické chování bez trixotropních projevů. Pouze při obsahu 0,4 hm. % docházelo k nestabilitě suspenze při vyšších smykových rychlostech, kdy rostla viskozita, a tokové křivky vykazovaly značnou hysterezi.



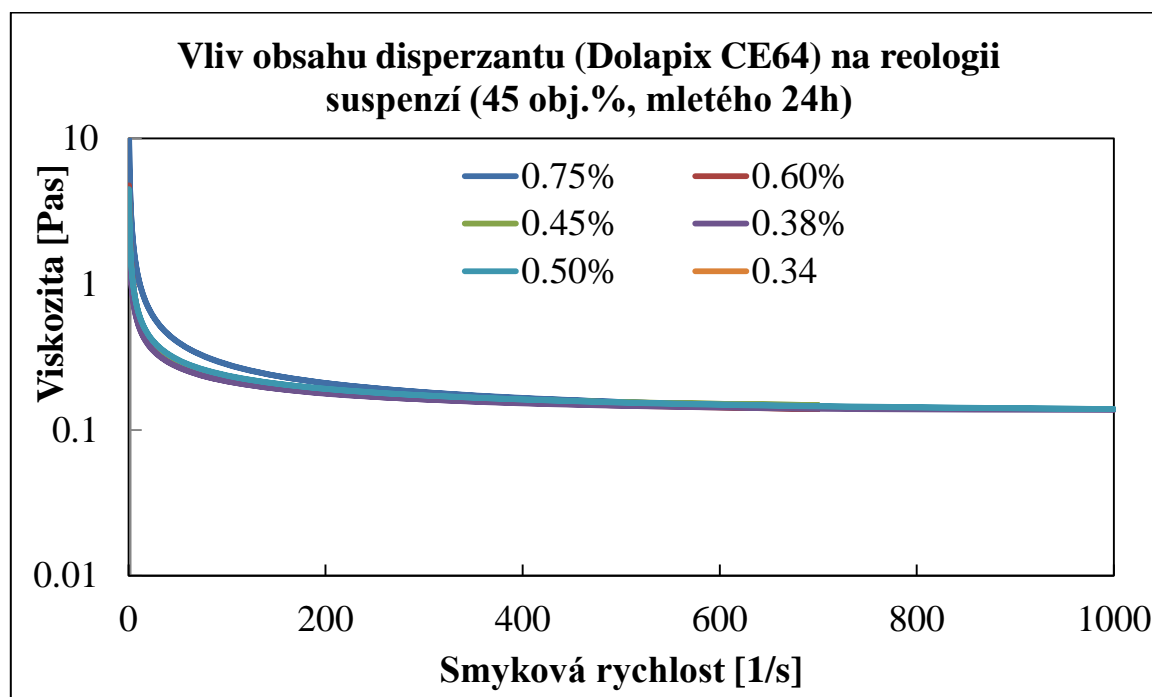
Obr. 25. Vliv kyseliny citrónové na reologické chování suspenzí (40 obj.%)

Graf na obrázku 26 ukazuje tokové křivky suspenzí, stabilizovaných Dolapixem CE 64 s koncentrací 0,25 – 0,90 hm. %. Nejnižší hodnota viskozity u kyseliny citrónové byla u 0,1 hm. % a u Dolapixu CE 64 v rozmezí 0,3 - 0,5 hm. %. Podobně jako u kyseliny citrónové i u Dolapixu CE 64 došlo k nestabilitám při vyšších smykových rychlostech. Chování bylo podobné jako v předchozím případě, protože v obou případech je stabilizujícím iontem citrónový aniont citronanu. Jelikož hodnoty viskozity naměřené u Dolapixu CE 64 byly nižší a použití bylo jednodušší, byl Dolapix CE 64 zvolen jako disperzant, u kterého jsme dále hledali optimální hodnoty viskozity se 45 % objemovým podílem keramického prášku.



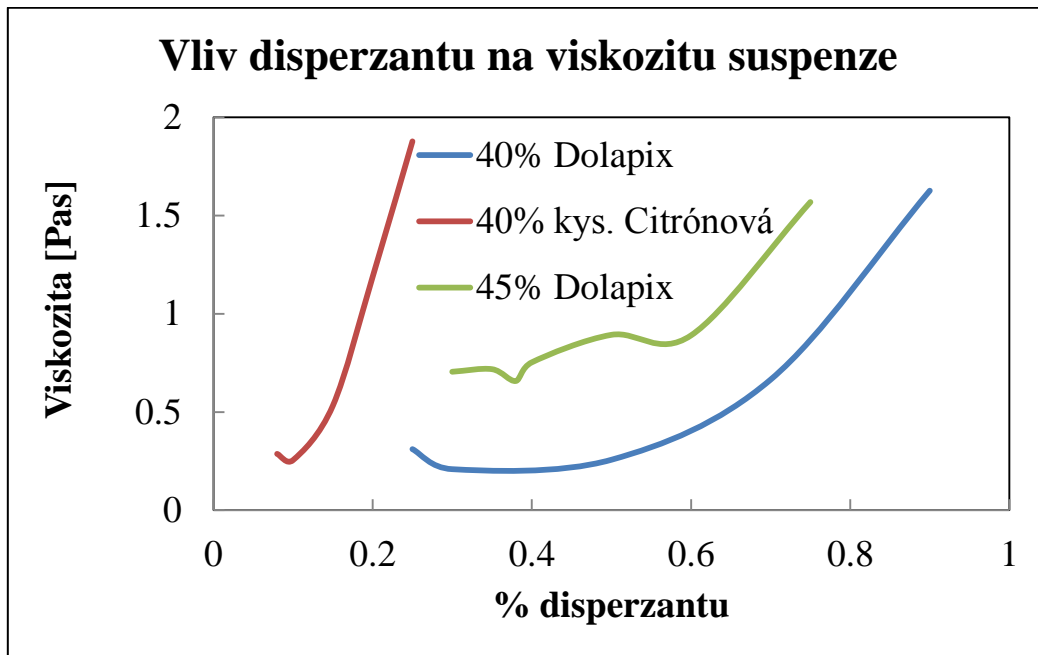
Obr. 26. Vliv Dolapixu CE 64 na reologické chování suspenzí (40 obj.%)

Při zkoumání hodnot viskozity u suspenzí s 45 % objemovým podílem keramického prášku, jsme připravili suspenze s hmotnostním procentem disperzantu od 0,34 – 0,75. Výsledky ukázaly, že suspenze s obsahem disperzantu od 0,34 hm. % do 0,6 hm. % měly prakticky stejnou viskozitu (obr. 27), a proto jsme zvolili střední hodnotu 0,5 hm. % jako optimální pro další experimenty.



Obr. 27. Vliv obsahu disperzantu (Dolapix CE 64) na reologii suspenzí (45 obj.%, mletého 24h)

Jak je vidět z grafu na obrázku 28, se zvyšujícím se obsahem disperzantu se zvyšuje viskozita.



Obr. 28. Vliv disperzantu na viskozitu suspenze

Minima na uvedených křivkách odpovídají optimálnímu množství disperzantu. Se zvyšujícím množstvím disperzantu než je optimum byla koagulace částic tak silná, že neumožnila měření viskozity.

## 5.2 Gelace

Pomocí oscilačních testů byl posouzen průběh gelace u jednotlivých suspenzí. Složení suspenzí je uvedeno v tabulce 4.

Tabulka 4. Suspenze pro hodnocení gelačního procesu

Vzorek	Hm. % APS*	Hm. % TEMED*
1	0,1750	0,13
2	0,3500	-
3	0,1750	-
4	0,0857	-

\* - procenta iniciátoru a katalyzátoru vztažená na čisté monomery

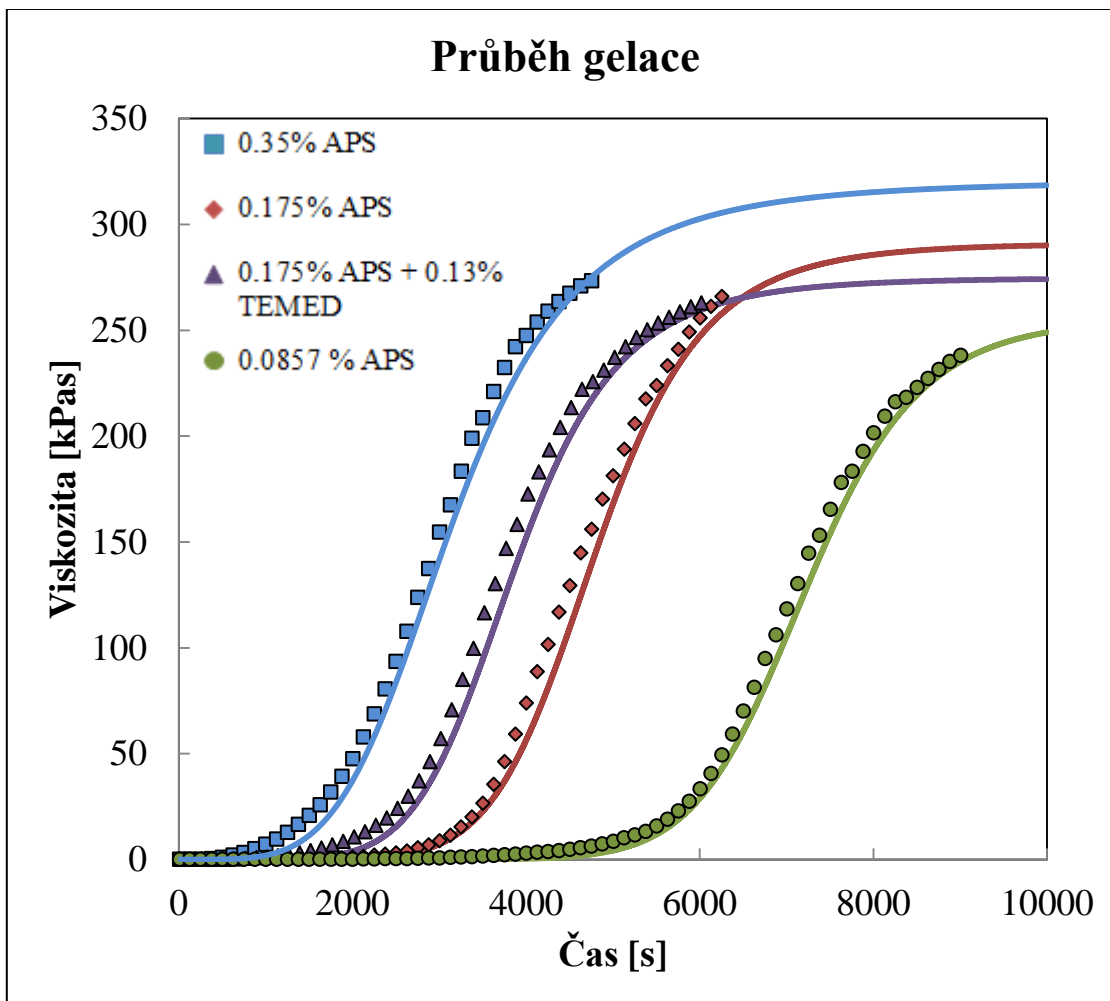
Všechny suspenze měly 45 obj. %  $ZrO_2$  a byly stabilizované 0,5 hm. % Dolapixu CE 64. Lišily se množstvím iniciátoru a popřípadě katalyzátoru. Všechny suspenze byly mlety 24h.

Křivky gelace jsou ukázány v grafu na obrázku 29. Průběh gelace byl popsán Hillovým modelem. Parametry modelu včetně doby nečinnosti a celkové doby gelace jsou v tabulce 5.

Tabulka 5. Parametry Hillova modelu, doba nečinnosti a celková doba gelace

Vzorek	Čas nečinnosti [s]	n	$\theta$	$t_{95}$ [s]	$ \eta^* $ [Pas]	$G'$ [Pa]
1	523	6.45	3870	9427	274798	6.45
2	316	4.43	3164	6150	320413	4.43
3	1150	7.78	4806	7017	291068	7.78
4	1206	11.08	7227	6109	255839	11.08

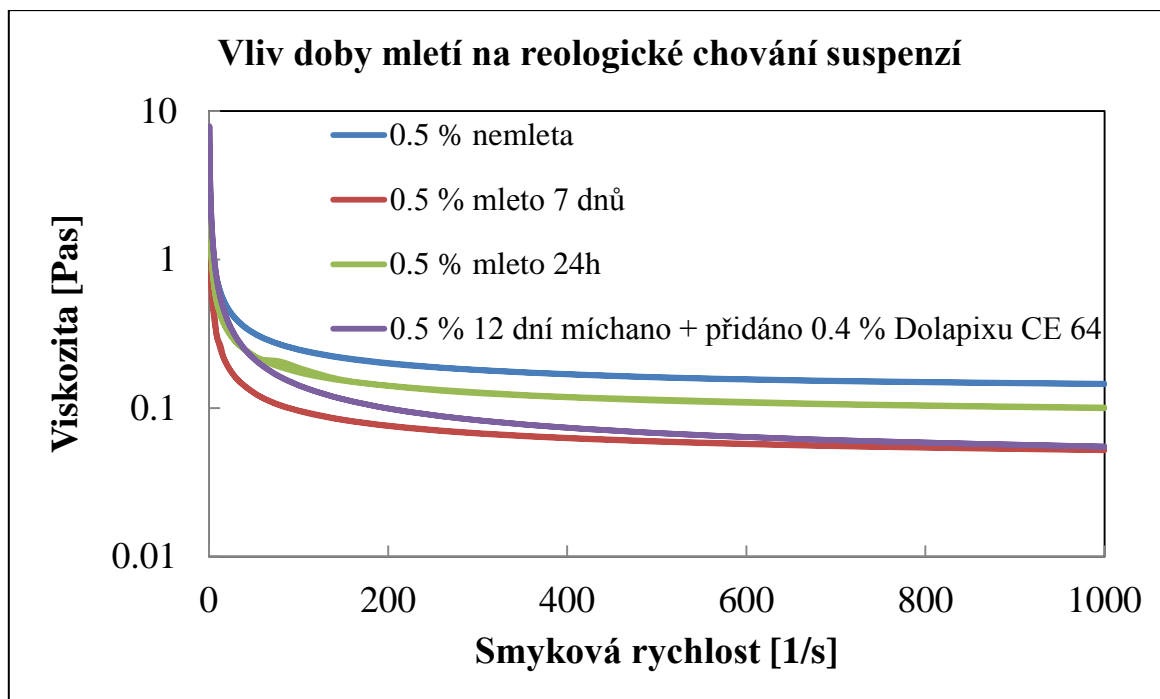
Doba nečinnosti byla největší u vzorku s 0,0875 hm. % APS a to asi 20 min. Tato doba nám určuje čas potřebný ke zpracování a nalití suspenze do formy. Potřebná hodnota pro běžné zpracování je kolem 15 min, což splňovala suspenze s 0,175 hm. % APS. Ostatní suspenze reagovaly buď rychleji, nebo pomaleji, jak je možné vidět v tabulce 5 v závislosti na obsahu iniciátoru. S nižším obsahem iniciátoru APS se zvyšovala doba nečinnosti. Tuhost gelu byla ve všech případech poměrně vysoká a příliš se nelišila. Gelace probíhala přibližně stejně dlouhou dobu. Z výsledku nám vyplynulo, že jako ideální pro výrobu keramického tělesa je suspenze s 0,175 hm. % APS. Ta poskytovala dostatečně tuhý gel, kdy doba nečinnosti byla kolem 16 min. Z výsledku vyplývá, že bylo možné polymerovat suspenzi při pokojové teplotě i bez přítomnosti katalyzátoru, protože rozpad volných radikálů katalyzoval povrch prášku. Na rozdíl od suspenzí z  $Al_2O_3$  byl u  $ZrO_2$  pozorován vliv katalyzátoru na rychlost gelace. [65].



Obr. 29. Experimentální data viskozity v průběhu gelace proložená Hillovým modelem

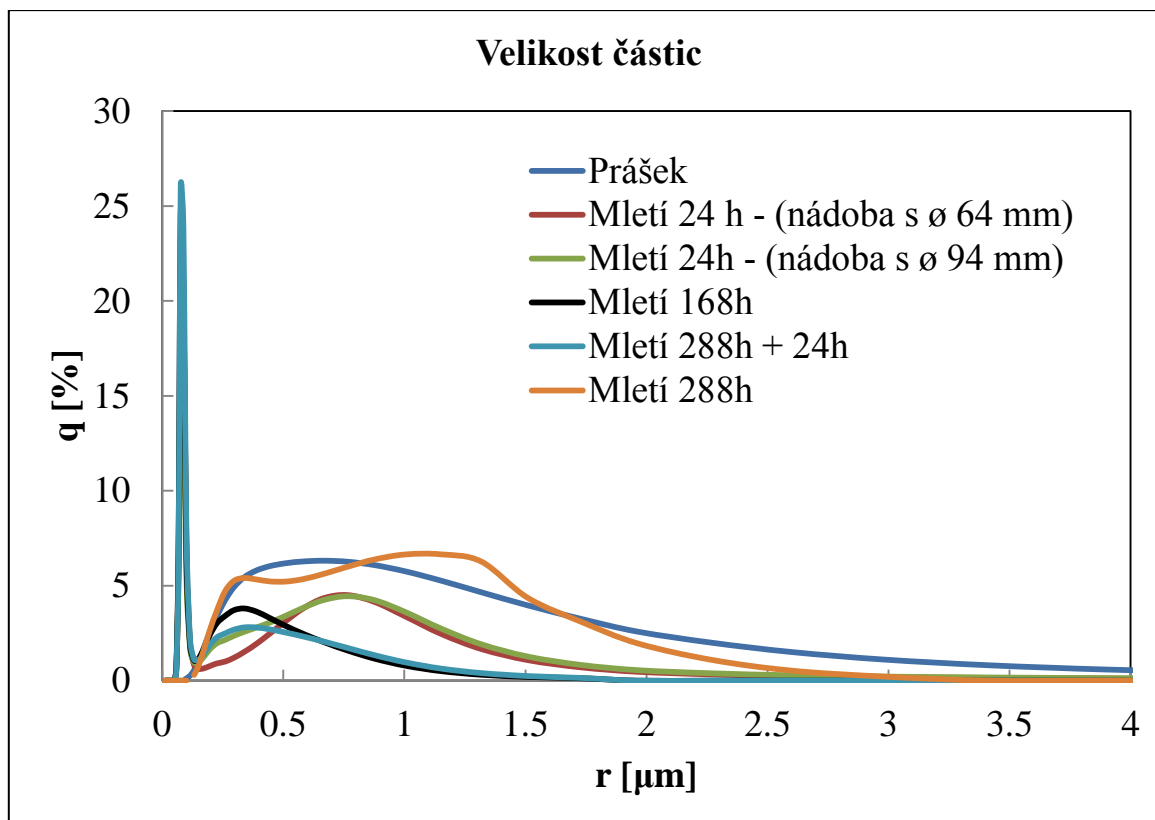
### 5.3 Vliv doby mletí na reologické chování suspenzí

V práci jsme zkoumali vliv doby mletí na velikosti částic a reologii suspenzí. Reologie suspenzí se měnila v závislosti na disperzi částic v suspenzi. Zvolená suspenze obsahovala 0,5 hm. % disperzantu Dolapixu CE 64 a měla plnění 45 obj. %  $ZrO_2$ . K porovnání jsme připravili 5 různých vzorků lišících se dobou mletí. Jak je vidět v grafu na obrázku 30, nejlepší reologické chování, tzn. nejnižší hodnoty viskozity, byly u suspenze, která byla míchaná 7 dní na mlecí stoli. U vzorku, který byl mlet 12 dní, došlo k nárůstu viskozity a musel být znova přidán disperzant Dolapix CE 64, aby se snížila viskozita suspenze, a bylo možné měřit její reologické chování. Toto chování bylo pravděpodobně způsobeno zvýšením měrného povrchu rozdispergovaného keramického prášku v suspenzi.



Obr.30. Vliv doby mletí na reologické chování suspenzí

Abychom vysvětlili rozdíl ve viskozitách suspenzí mletých různou dobu, měřili jsme distribuci velikosti keramických částic v závislosti na době mletí jednotlivých suspenzí. Výsledky jsou znázorněny v grafu na obr. 30. Graf ukazuje, že všechny suspenze měly, na rozdíl od práškového materiálu, bimodální charakter. V oblasti malých částic měly všechny suspenze největší četnost u velikosti  $0,1 \mu\text{m}$ , ale lišily se v oblasti větších částic. S dobou mletí klesal počet aglomerátů a narůstal počet jemných částic v oblasti  $0,2 - 0,4 \mu\text{m}$  a  $100 \text{ nm}$ . Při dlouhém mletí 288h došlo pravděpodobně vlivem nedostatečné stabilizace ke shlukování jemných částic, což je vidět v grafu 31. Po přidání dodatečného disperzantu (celkem 0,9% disperzantu) a dalším 24 h mletím byla distribuce částic podobného charakteru jako u částic mletých 168h.



Obr. 31. Velikost částic

#### 5.4 Vlastnosti keramických těles

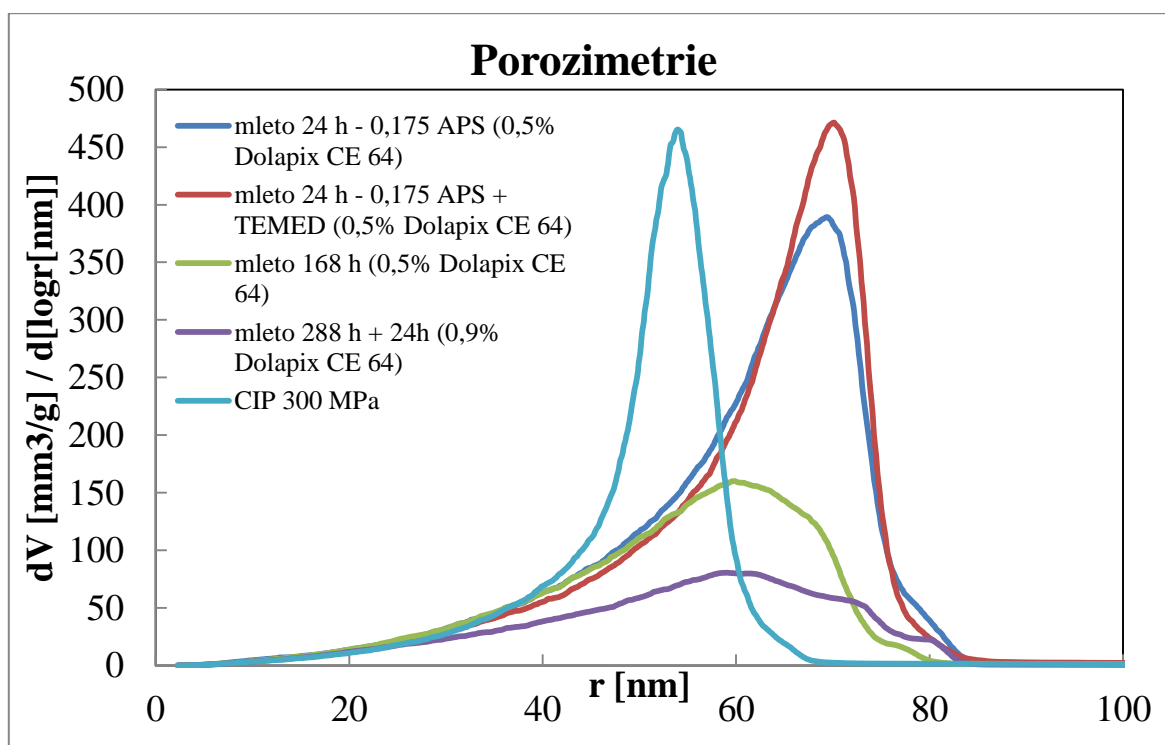
Byly porovnávány vlastnosti keramických těles u 5 vzorků, které se lišily podmínkami přípravy (viz tabulka 4 a 5). Vzorky 1-4 byly připraveny ze suspenzí, které obsahovaly 0,5 hm. % Dolapixu CE 64. Vzorek 5 byl připraven izostatickým lisováním a byl určen pro srovnání se vzorky, které byly připraveny metodou gelcasting. U vzorků 1-4 jsme porovnávali vliv doby mletí a gelačních podmínek na strukturu a vlastnosti připravených keramických těles ve srovnání se vzorkem 5. Vzorek 1 byl mlet 24h na mlecí stolici a jako iniciátor gelace jsme použili 0,175 obj. % APS. Vzorek 2 měl stejnou dobu mletí, ale k iniciátoru gelace (APS) bylo přidáno 0,13 obj. % TEMEDu, který mě funkci katalyzátoru. U vzorku 3 se zvýšila doba mletí na 168 h. Vzorek 4 byl mlet na mlecí stolici 288 h a poté byl přidán Dolapix CE 64 pro snížení viskozity, celkové množství Dolapixu CE 64 bylo 0,9 hm. %.

V tabulce č. 6 jsou vidět hodnoty nasákavosti (rel. hustota) polotovaru po přezhánání na 800°C. Nejvyšší relativní hustotu měl vzorek č. 4, která byla lepší než u izostaticky lisovaného vzorku. U porovnání vzorků 1 a 2, byla hodnota relativní hustoty téměř totožná, takže vliv TEMEDu na suspenzi byl minimální. S prodlužující dobou mletí rostla relativní hustota polotovaru. Zvýšení doby mletí z 24 h na 168 h, už nepřineslo další zlepšení. Hodnoty relativní hustoty po slinutí jsou v rámci chyby měření prakticky totožné.

Tabulka č. 6. Zkoumané vzorky a jejich podmínky přípravy

Vzorek	APS [%]	TEMED [%]	Doba mletí [h]	Rel. hustota polotovaru $\rho_{rel}$ [% t. h.]	Hodnoty po slinutí	
					Abs. hustota [g. cm <sup>-3</sup> ]	Rel. hustota [% t. h.]
1	0,175	Ne	24	49,98	6,08	99,81
2	0,175	0,13	24	49,70	6,08	99,92
3	0,175	Ne	168	50,73	6,08	99,91
4	0,175	Ne	288+24	50,89	6,08	99,97
5	CIP			50,73	6,08	99,93

Výsledky porozimetrie, jak je vidět v grafu na obrázku 32, nám ukázaly, že velikost pórů měl nejmenší izostaticky lisovaný vzorek. Nejblíže izostatickému vzorku byl vzorek 1. Největší velikost pórů měl vzorek 2. Distribuce pórů v tělese připravených metodou gelcasting byla u všech vzorků podobná.



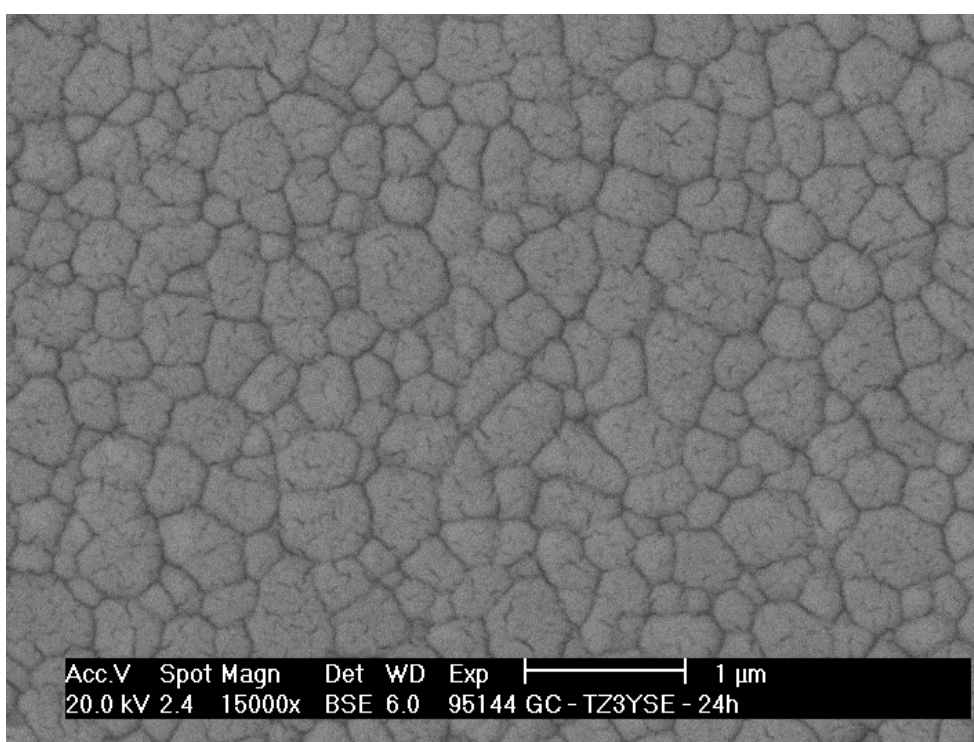
Obr. 32. Porozimetrie

Dále byla vyhodnocena velikost zrn u slinutých vzorků (obr. 33-36). K určení velikosti zrn jsme použili úsečkovou metodu na mikrofotografiích leštěných a tepelně leptaných vzorků (viz. tabulka 7). Byla spočítána střední velikost zrna u jednotlivých vzorků a vynásobena koeficientem 1,56 pro získání skutečné velikosti.

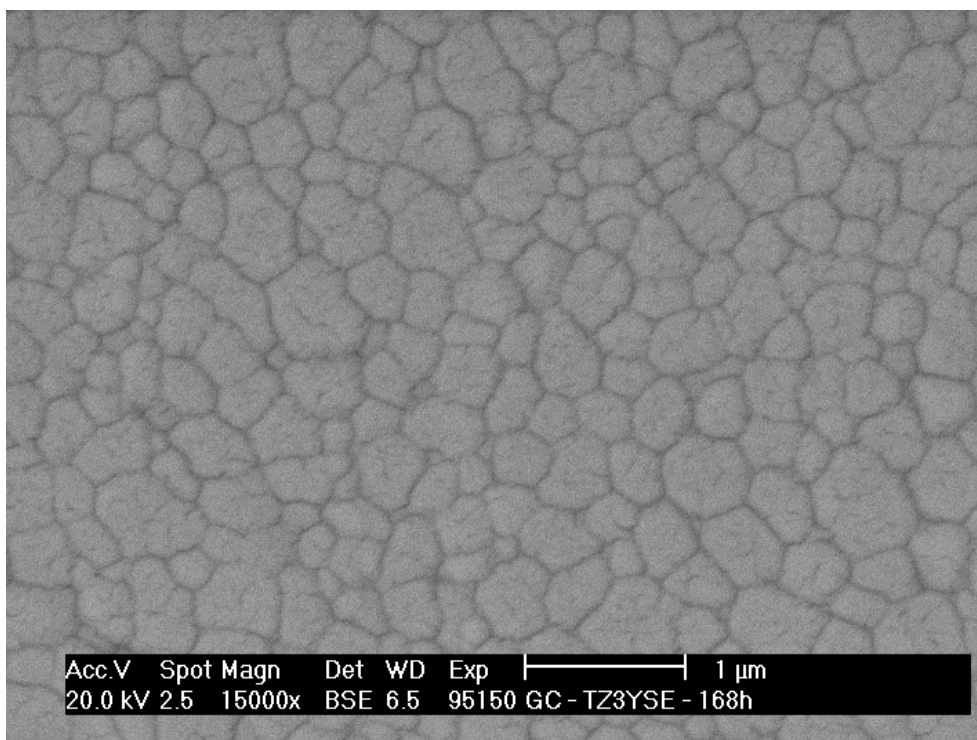
Tabulka 6. Úsečková metoda pro měření velikosti zrn

Těleso [mleto v h]	Střední velikost zrna [ $\mu\text{m}$ ]	Koeficient	Výsledná střední velikost zrna [ $\mu\text{m}$ ]
TZ3YSE – 24h	0,286	1,56	0,446
TZ3YSE – 168h	0,312		0,487
TZ3YSE – 288 + 24h	0,282		0,440
TZ3YSE – CIP	0,302		0,471

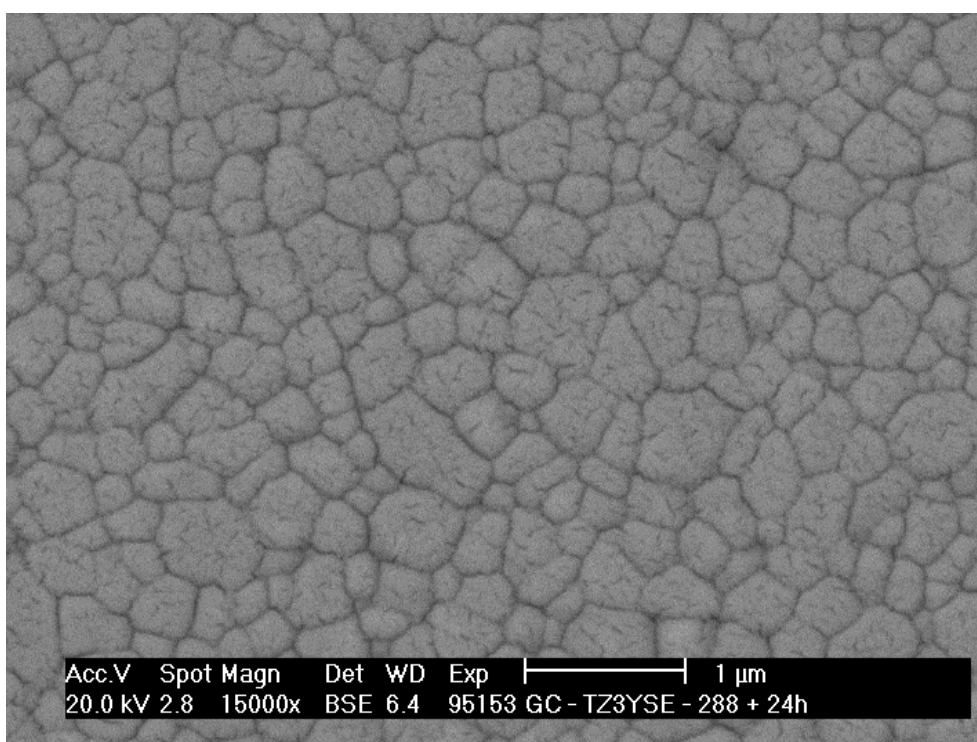
Z výsledků vyplývá, že doba mletí neměla významný vliv na velikost zrn ve slinuté keramice. Velikost zrn byla u všech vzorků, včetně izostaticky lisovaného vzorku, přibližně stejná, rozdíly byly v rámci chyby měření.



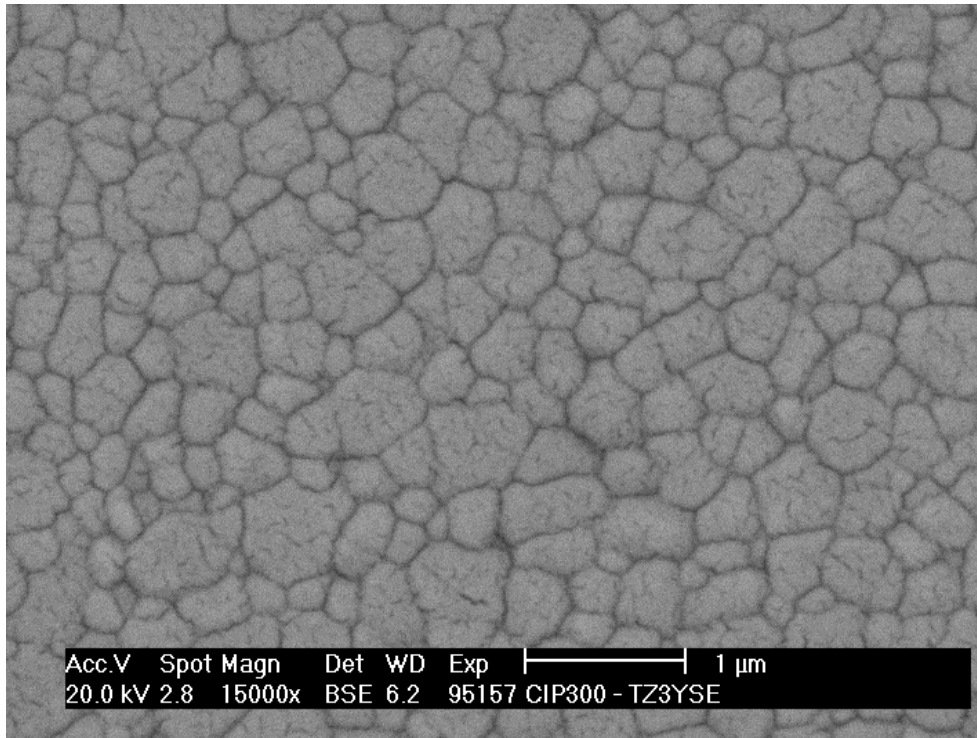
Obr. 33. Mikrostruktura slinutého vzorku s dobou mletí 24h



*Obr. 34. Mikrostruktura slinutého vzorku s dobou mletí 168h*



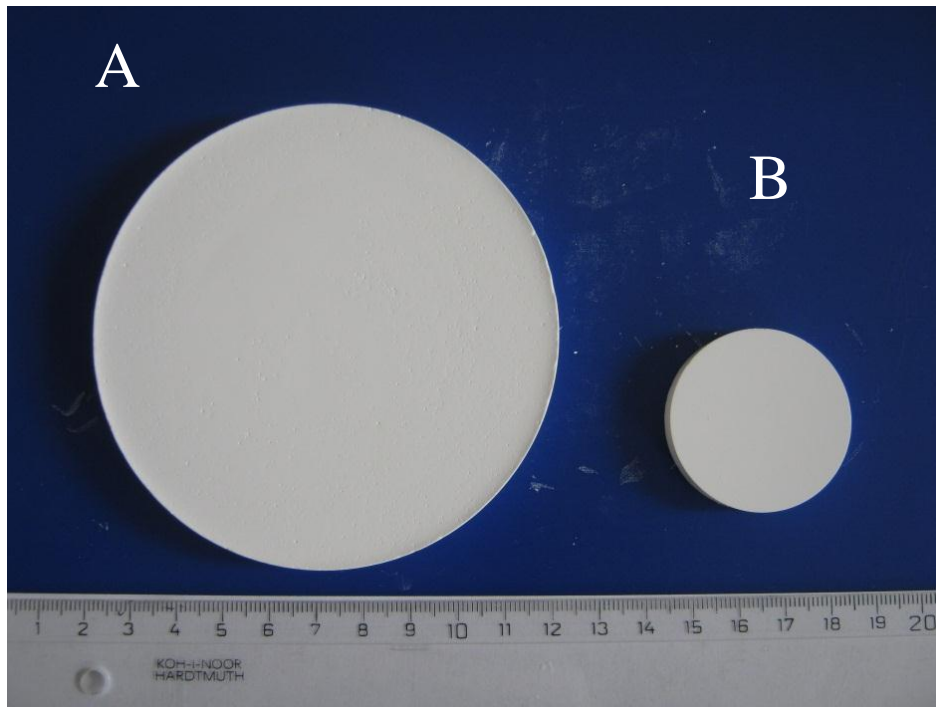
*Obr. 35. Mikrostruktura slinutého vzorku s dobou mletí 288 + 24h*



*Obr. 36. Mikrostruktura slinutého vzorku připraveného izostatickým lisováním*

### **5.5 Připravené obrobitebné disky**

Pro obráběcí testy byl připraven disk se 45 obj.%  $ZrO_2$ . Na přípravu disku byla zvolena suspenze s obsahem 0,5 hm. % Dolapixu CE 64 0 a obsahem iniciátoru 0,175 hm. % APS. Velký keramický polotovár s průměrem 85 a tloušťkou 8 (obr. 37 - A). Tento polotovár byl sušen při pokojové teplotě po dobu 10 dnů. Poté byl předžihán na  $1000^{\circ}C/1h$ , aby získal dostatečnou pevnost pro obrábění.



*Obr. 37. (A) Velký keramický polotovar s průměrem 85 mm a tloušťkou 8 mm  
(B) Keramické těleso připravené metodou gelového lití*

## 6. ZÁVĚR

V této práci byla vyvinuta metoda gelového lití pro přípravu obrobitelných keramických bloků na bázi oxidu zirkoničitého stabilizovaného 3 mol%  $Y_2O_3$ . Jako optimální pro přípravu těchto bloků byla vyhodnocena vodná suspenze se 45 obj.% oxidu zirkoničitého. Keramický prášek byl ve vodné suspenzi stabilizován 0,5 hm% disperzantu Dolapix CE 64 (vztaženo na keramický prášek). Pro iniciaci gelace rozpuštěných monomerů při pokojové teplotě byl použit peroxidisíran amonný bez přítomnosti katalyzátoru. Na základě analýzy průběhu polymerace keramického gelu bylo zvoleno 0,175 obj.% iniciátoru (vztaženo na hmotnost monomerů) jako optimální množství pro spolehlivou přípravu keramických polotovarů. Keramické částice ve vodné suspenzi byly dispergovány v kulovém mlýnu a byl zkoumán vliv doby mletí na viskozitu suspenzí a vlastnosti keramických těles. Optimální doba mletí byla 168 h, při delší době mletí došlo k destabilizaci suspenze díky přítomnosti velkého podílu nanometrových částic. Výsledná mikrostruktura slinuté keramiky připravené metodou gelcasting se nelišila od mikrostruktury izostaticky lisovaných vzorků a velikost zrn byla přibližně  $0,46 \pm 0,02 \mu m$ . Pro testy obrábění byly připraveny keramické bloky o průměru 85 mm a tloušťce 8 mm. V pokračujícím výzkumu budou srovnány mechanické vlastnosti slinutých keramik připravených metodou gelcasting s dostupnými komerčními obrobitelnými keramikami.

## 7. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] WOLFGANG M. S., Novel Powder-Processing Methods for Advanced Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, no. 83, pp 1557–74.
- [2] MORRELL R., DANZER R., MILOŠEV I., RIHARD TREBŠE R. An assessment of in vivo failures of alumina ceramic total hip joint replacements. *Journal of the European Ceramic Society*, 2012, no. 32, pp 3073–3084.
- [3] BERGSTRÖM, L., PUGH, R.J., DEKKER, M., Rheology of Concentrated Suspensions. *Surface and Colloid Chemistry in Advanced Ceramics Processing*, 1994, s. 193-244.
- [4] RUSSEL, W. B., SAVILLE, D. A., SCHOWALTER, W. R., *Colloidal Dispersions*. Cambridge University Press, 1989.
- [5] DENRY I., HOLLOWAY J. A. *Ceramics for Dental Applications: A Review*. *Materials*. 2010, pp 351-368.
- [6] WEINSTEIN, M., WEINSTEIN, L.K., KATZ, S., WEINSTEIN, A.B. Fused porcelain to metal teeth. *US Patent*, 1962.
- [7] HOLLAND, W., SCHWEIGER, M., RHEINBERGER, V.M., KAPPERT, H. Bioceramics and their application for dental restoration. *Adv. Appl. Ceram.* 2009, s. 373–380.
- [8] SPEAR, F., HOLLOWAY, J.A. Which all-ceramic system is optimal for anterior esthetics. *J. Am. Dent. Assoc.* 2008, s. 139.
- [9] DENRY, I.L., ROSENSTIEL, S.F. Phase transformations in feldspathic dental porcelains. *Bioceramics: Materials and Applications*, 1995, s. 149–156.
- [10] GUAZZATO, M., ALBAKRY, M., RINGER, S.P., SWAIN, M.V. Strength, fracture toughness and microstructure of a selection of all-ceramic materials. *Dent. Mater.* 2004, no. 20, s. 441–448.
- [11] BOROM, M.P., TURKALO, A.M., DOREMUS, R.H. Strength and microstructure in lithium disilicate glass-ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 1975, no. 58, s. 385–391.
- [12] ALBAKRY, M., GUAZZATO, M., SWAIN, M.V. Influence of hot pressing on the microstructure and fracture toughness of two pressable dental glass–ceramics. *J. Biomed. Mater. Res.* 2004, no. 71B, s. 99–107.
- [13] THIEL, S., SCHNAPP, J.D. Anisotropic crack extension in aligned glass ceramic. *J. Non-Cryst. Solids*, 1998, no. 242, s. 189–194.

- [14] ANDERSSON, M., ODEN, A. A new all-ceramic crown. A dense-sintered, high-purity alumina coping with porcelain. *Acta Odontol. Scand.*, 1993, no. 51, s. 59–64.
- [15] ZENG, K., ODEN, A., ROWCLIFFE, D. Flexure tests on dental ceramics. *Int. J. Prosthodont*, 1996, no. 9, s. 434–439.
- [16] HEGENBARTH, E.A. Procera aluminum oxide ceramics: A new way to achieve stability, precision and esthetics in all-ceramic restorations. *Quintessence Dent. Technol.*, 1996, no. 19, s. 21–34.
- [17] HAAG, P., ANDERSSON, M., VON STEYERN, V.P., ODÉN, A. 15 Years of clinical experience with Procera Alumina. *Appl. Osseoint Res.*, 2004, no. 4, s. 7–12.
- [18] GUAZZATO, M., ALBAKRY, M., RINGER, S.P., SWAIN, M.V. Strength, fracture toughness and microstructure of a selection of all-ceramic materials. Part II. Zirconia-based dental ceramics. *Dent. Mater.*, 2004, no. 20, s. 449–456.
- [19] BEN-NISSAN, B., SHER, D., WALSH, W., EDS. Microstructure of alumina- and alumina/zirconia-glass infiltrated dental ceramics. *Trans Tech Publications*, 2003, no. 240–242, s. 879–882.
- [20] KOBAYASHI, K., KUWAJIMA, H., MASAKI, T. Phase change and mechanical properties of ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid electrolyte after aging. *Solid State Ionics*, 1981, no. 3/4, s. 489–495.
- [21] LAWSON, S. Environmental degradation of zirconia ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1995, no. 15, s. 485–502.
- [22] RAHAMAN N. M., YAO A. Ceramics for Prosthetic Hip and Knee Joint Replacement. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2007, no. 90, pp 1965–1988.
- [23] PAITAL, R.S., DAHOTRE, N.B. Calcium phosphate coatings for bio-implant applications: Materials, performance, factors, and methodologist. *Materials Science and Engineering R 66*, 2009, s. 1-70
- [24] PARK, J. *Bioceramics*. 1st printing. Springer US, 2008. ISBN 03-87095-44-6
- [25] KINGERY, W.D., BOWEN, H.K., UHLMANN, DR. *Introduction to ceramics*. 2nd printing. New York: Wiley, 1976.
- [26] DORRE, E., HUBNER, H. *Alumina: Materials Research and Engineering*. Berlin: Springer-Verlag, 1984.
- [27] SPRAGGS, M., VASILOS, T. Effect of grain size on transverse bend strength of alumina and magnesia. *Journal of American Ceramic Society*, 1963, no. 46, s. 224-228.
- [28] DURET, F., BLOUIN, J.L., DURET, B. CAD-CAM in dentistry. *J. Am. Dent. Assoc.* 1988, no. 117, s. 715–720.

- [29] GROSSMAN, D.G. Machinable glass-ceramic based on tetrasilicic mica. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1972, no. 55, s. 446–449.
- [30] TINSCHERT, J., NATT, G., HASSENPFUG, S., SPIEKERMANN, H. Status of current CAD/CAM technology in dental medicine. *Int. J. Comput. Dent.*, 2004, no. 7, s. 25–45.
- [31] FILSER, F.T. Direct ceramic machining of dental restorations. Ph.D. Thesis. *Swiss Federal Institute of Technology: Zurich, Switzerland*, 2001.
- [32] FILSER, F., KOCHER, P., GAUCKLER, L.J. Net-shaping of ceramic components by direct ceramic machining. *Assembly Autom.*, 2003, no. 23, s. 382–390.
- [33] SUBBARAO, E.C. Zirconia-an overview. *Science and Technology of Zirconia*, 1981, no. 3, s. 1–24.
- [34] HANNINK, R.H.J., KELLY, P.M., MUDDLE, B.C. Transformation toughening in zirconia-containing ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, no. 83, s. 461–487.
- [35] GARVIE, R.C., HANNINK, R.H., PASCOE, R.T. Ceramic steel. *Nature*, 1975, no. 258, s. 703–704.
- [36] PORTER, D.L., HEUER, A.H. Mechanisms of toughening partially stabilized zirconia (PSZ). *J. Am. Ceram. Soc.*, 1977, no. 60, s. 183–184.
- [37] GREEN, D., HANNINK, R., SWAIN, M. Transformation Toughening of Ceramics. *CRC Press*, 1989, s. 137–144.
- [38] RUIZ, L., READEY, M.J. Effect of heat-treatment on grain size, phase assemblage, and mechanical properties of 3 mol% Y-TZP. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, no. 79, s. 2331–2340.
- [39] HEUER, A.H., CLAUSSEN, N., KRIVEN, W.M., RUHLE, M. Stability of tetragonal ZrO<sub>2</sub> particles in ceramic matrices. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1982, no. 65, s. 642–650.
- [40] HEUER, A.H., LANGE, F.F., SWAIN, M.V., EVANS, A.G. Transformation toughening: An overview. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1986, no. 69, k. i–iv.
- [41] VON STEYERN, P.V. All-ceramic fixed partial dentures. Studies on aluminum oxide- and zirconium dioxide-based ceramic systems. *Swed. Dent. J. Suppl.*, 2005, no. 173, s. 1–69.
- [42] VON STEYERN, P.V., CARLSON, P., NILNER, K. All-ceramic fixed partial dentures designed according to the DC-Zircon® technique. A 2-year clinical study. *J. Oral Rehabil.*, 2005, no. 32, s. 180–187.
- [43] LARSSON, C., VON STEYERN, P.V., SUNZEL, B., NILNER, K. All-ceramic two- and five-unit implantsupported reconstructions. A randomized, prospective clinical trial. *Swed. Dent. J.*, 2006, no. 30, s. 45–53.

- [44] RAIGRODSKI, A.J., et. al. The efficacy of posterior three-unit zirconium-oxide-based ceramic fixed partial dental prostheses: A prospective clinical pilot study. *J. Prosthet. Dent.*, 2006, no. 96, s. 237–244.
- [45] COELHO, P.G., BONFANTE, E.A., SILVA, N.R.F., REKOW, E.D., THOMPSON, V.P. Laboratory Simulation of Y-TZP All-ceramic Crown Clinical Failures. *J. Dent. Res.*, 2009, no. 88, s. 382–386.
- [46] STUDART, A. R., TONZENBACH, U. T., TERVOORT, E. AND GAUCKLER, L. J. Processing routes to macroporous ceramics: a review. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, no. 89, pp 1771–1789.
- [47] YIN L., PENG H.X., YANG L., SU B. Fabrication of three-dimensional inter-connective porous ceramics via ceramic green machining and bonding. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, no. 28, pp 531–537
- [48] LEWIS, J. A. Colloidal Processing of Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, no. 10, s. 2341-59
- [49] CESARANO III, J., AKSAY, I. A., BLEIER, A. Stability of Aqueous  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Suspensions with Poly(methacrylic acid) Polyelectrolyte. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1988, no. 4, s. 250-55.
- [50] Yang J., Yu J., Huang Y. Recent developments in gelcasting of ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, no. 31, pp 2569–2591.
- [51] HUANG Y., ZHANG L.M., YANG J.L.. Research progress of new colloidal forming processes for advanced ceramics. *J Chin Ceram Soc* , 2007, no. 35, pp 1–10.
- [52] JANNEY, M. A., NUNN, S. D., WALLS, C. A., et. al. Gelcasting. In Rahaman, *The Handbook of Ceramic Engineering*. Marcel Dekker, 1998, s. 1-33.
- [53] OMATETE, O. O., JANNEY, M. A., STREHLOW, R. A. Gelcasting - A New Ceramic Forming Process. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1991, no. 10, s. 1641-1649.
- [54] CHRAMBACH, A., RODBARD, D. Polyacrylamide gel electrophoresis. *Science*, 1971, no. 172, s. 440-451.
- [55] LANDHAM, R. R., NAHASS, P., LEUNG, D. K., UNGUREIT, M. et. al. Potential use of polymerizable solvents and dispersants for tape casting of ceramics. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1987, no. 10, s. 1513-1516
- [56] YOUNG, A. C., OMATETE, O. O., JANNEY, M. A., MENCHHOFER, P. A. Gelcasting of Alumina. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, no. 3, s. 612-18.
- [57] KOKABI M, BABALUO AA, BARATI A. Gelation process in low-toxic gelcasting systems. *J Eur Ceram Soc.*, 2006; no. 26, s. 3083–90.

- [58] DHARA S, KAMBOJ RK, PRADHAN M. Shape forming of ceramics via gelcasting of aqueous particulate slurries. *Bull Mater Sci.*, 2002, no. 25, s. 565–8.
- [59] HUANG Y, MA LG, YANG JL. Improving the homogeneity and reliability of ceramic parts with complex shapes by pressure-assisted gel-casting. *Mater Lett.*, 2004, no. 58, s. 3893–7.
- [60] MA LG, HUANG Y, YANG JL. Solidification course and its influence factors for gelcasting-gel point measurement of ceramics slurry and its influence factor. *Journal of Chengdu University*, 2002; no. 21, pp 5–10.
- [61] ZHAO L, YANG JL, HUANG Y. Influence of minute metal ions on the idle time of acrylamide polymerization in gelcasting of ceramics. *Mater Lett.*, 2002, no. 56, pp. 990–4.
- [62] MA LG, HUANG Y, YANG JL. Control of the inner stresses in ceramic green bodies formed by gelcasting. *Ceram Int.*, 2006, no. 32, pp 93–8.
- [63] Ghosal S, Emami-Naeini A, Ham YP. A physical model for the drying of gelcast ceramics. *J Am Ceram Soc.*, 1999, no. 82, pp 513–20.
- [64] Yu JL, Wang HJ, Zhang J. Effect of monomer content on physical properties of silicon nitride ceramic green body prepared by gelcasting. *Ceram. Int.*, 2009, no. 35, pp 1039–44.
- [65] Bera O., Trunec M. Optimization of Fine Alumina Gelcasting Using In Situ Dynamic Rheology. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2012, no. 95, pp 2849–2856.