

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

TERMOPLASTICKÉ VYTLAČOVÁNÍ KERAMICKÝCH MATERIÁLŮ S IONTOVOU A SMÍŠENOU VODIVOSTÍ

THERMOPLASTIC EXTRUSION OF CERAMIC MATERIALS WITH IONIC AND MIXED
CONDUCTIVITY

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

JAROSLAV KAŠTYL

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

doc. Ing. MARTIN TRUNEC, Dr.

BRNO 2009

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav materiálových věd a inženýrství

Akademický rok: 2008/09

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

student(ka): Kaštyl Jaroslav

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

obor: **Materiálové inženýrství (3911R011)**

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 bakalářské práce:

Termoplastické vytlačování keramických materiálů s iontovou a smíšenou vodivostí

v anglickém jazyce:

Thermoplastic extrusion of ceramic materials with ionic and mixed conductivity

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Keramické materiály s iontovou a smíšenou elektrickou vodivostí představují perspektivní materiály s aplikacemi v energetice a především v oblasti ekologicky přijatelných energetických zdrojů. Nejvýznamnější využití v současnosti nalézají tyto materiály jako tuhé elektrolyty a elektrody ve vysokoteplotních palivových článcích. Další významné využití je v zařízeních pro separaci kyslíku ze vzduchu, transformaci zemního plynu na syntézní plyn a vodík nebo v elektrochemických vysokoteplotních reaktorech. Tyto materiály jsou využívány i pro své katalytické schopnosti. Keramické materiály mají v těchto aplikacích často tvary trubek a tyčí se složitým průřezem. Tyto tvary lze výhodně vytvarovat pomocí vytlačování. Metoda termoplastického vytlačování spojuje přesnost a kvalitu termoplastického tvarování s možností vytlačovat tenkostěnné a komplikované profily. Tím se metoda termoplastického vytlačování stává optimální metodou pro tvarování výše uvedených materiálů.

Cíle bakalářské práce:

Cílem práce je pomocí metody termoplastického vytlačování vytvořit hutné trubky z vybraných keramických materiálů s iontovou a smíšenou vodivostí a zhodnotit jejich kvalitu, tj. tvarovou přesnost a strukturu materiálů.

Seznam odborné literatury:

1. M. N. Rahaman: Ceramic Processing. CRC Press, Boca Raton, 2006.
2. B. C. Mutsuddy, R. G. Ford: Ceramic injection molding. Chapman & Hall, London, 1995.
3. M. Trunec: Fabrication of zirconia- and ceria-based thin wall tubes by thermoplastic extrusion. J. Eur. Ceram. Soc., 24, 2004, 645-651.

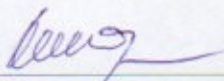
Vedoucí bakalářské práce: doc. Ing. Martin Trunec, Dr.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2008/09.

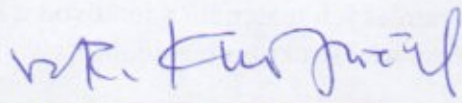
V Brně, dne 29.10.2008

L.S.





prof. RNDr. Jaroslav Cihlář, CSc.
Ředitel ústavu



doc. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

V bakalářské práci byl vypracován literární přehled metody termoplastického vytlačování a na jeho základě byly optimalizovány podmínky pro extruzi směsí oxidu zirkoničitého pro výrobu tyčinek s požadavkem na rozměrovou a tvarovou přesnost keramického dílu.

Keramické směsi byly připraveny dvěma způsoby – pomocí hnětení a rozpouštěním. Způsoby přípravy se porovnávaly na základě výsledků reologických měření tokových vlastností, mikrostruktury a rozměrové přesnosti slinutých tyčinek. Po ověření přípravy směsi rozpouštěním byl tento způsob použit pro přípravu směsí s rozdílným obsahem celulózy a pojiva.

Klíčová slova: keramika, reologie, metoda termoplastického vytlačování, celulóza

ABSTRACT

In the bachelor thesis, an overview of the existing literature focused on thermoplastic extrusion method was worked out and based on the findings; the conditions for extrusion of mixtures with zirconia were optimized in order to produce rods. Great attention was paid to dimensional and shape precision of ceramic parts.

Two methods were applied when preparing the ceramic mixtures – mixing and dissolving. These methods have been compared on the basis of the results achieved in rheological measurements of flow properties, microstructure and dimensional accuracy of the sintered rods. Having verified the efficiency of mixture dissolving, this method was used to prepare mixtures with different contents of cellulose and binder.

Key words: ceramic, rheology, thermoplastic extrusion, cellulose

KAŠTYL, Jaroslav. *Termoplastické vytlačování keramických materiálů s iontovou a smíšenou vodivostí*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2009. 54 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Martin Trunec, Dr.

ČESTNÉ PROHLÁŠENÍ

Tímto prohlašuji, že předkládanou bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně, s využitím uvedené literatury a podkladů, na základě konzultací a pod vedením vedoucího bakalářské práce.

V Brně, dne 27.5. 2009

.....
podpis

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji vedoucímu mé bakalářské práce panu doc. Ing. Martinu Trunci, Dr. za odborné vedení a pomoc při vypracování této bakalářské práce. Dále pak děkuji všem pracovníkům Odboru keramiky na Ústavu materiálových věd a inženýrství, VUT fakulty strojního inženýrství Brno, zejména pak paní Ing. Zdence Skálové za pečlivou asistenci při práci v laboratořích.

OBSAH

1 ÚVOD	1
2 TEORETICKÝ A LITERÁRNÍ PŘEHLED ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY	2
2.1 Keramické materiály s iontovou a smíšenou vodivostí	2
2.1.1 Iontové elektrolyty	2
2.1.2 Keramické materiály s iontovou vodivostí	3
2.1.3 Keramické materiály se smíšenou vodivostí	4
2.1.4 Aplikace keramických materiálů s iontovou a smíšenou vodivostí	5
2.2 Přehled technologie keramických materiálů	8
2.2.1 Úprava prášků	8
2.2.2 Technologie tvarování keramického polotovaru	8
2.2.3 Odstraňování pojiva, sušení	9
2.2.4 Slinování	10
2.2.5 Opracování	11
2.3 Tvarování metodou termoplastického vytlačování	12
2.3.1 Výběr a úprava keramických práškových materiálů	13
2.3.2 Výběr a složení pojiv	14
2.3.3 Mísení a reologie keramických suspenzí	16
2.3.4 Zařízení pro termoplastické vytlačování a cyklus vytlačování	19
2.4 Odstraňování pojiva	21
2.4.1 Kapilární extrakce	21
2.4.2 Mechanismy a fáze tepelné extrakce	22
2.5 Defekty při termoplastickém vytlačování	24
3 CÍL PRÁCE	25
4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	26
4.1 Použité materiály	26
4.2 Příprava keramických vzorků	27
4.2.1 Příprava keramických směsí	27
4.2.2 Měření reologických vlastností směsí a vytlačování tyčinek	28
4.2.3 Odstraňování pojiva	30
4.2.4 Slinování	30
4.2.5 Příprava vzorků pro studium mikrostruktury	31
4.3 Metody hodnocení	32
4.3.1 Hodnocení přímosti a tvarové přesnosti	32
4.3.2 Rtuťová Porozimetrie	32
4.3.3 Hustota	32
4.3.4 Pórovitost slinutých tyčinek	33
4.3.5 Stanovení velikosti zrna	33

5 VÝSLEDKY A DISKUZE	34
5.1 Reologické vlastnosti připravených suspenzí	34
5.2 Protlačování a vliv teploty na přímot a tvarovou přesnost	37
5.3 Hustota a mikrostruktura slinutých keramických tyčinek	41
5.3.1 Distribuce velikosti pórů	41
5.3.2 Hustota slinutých vzorků	41
5.3.3 Pórovitost vzorků s celulórou	42
5.3.4 Mikrostruktura po slinování	42
5.3.5 Povrch porézních vzorků	46
6 ZÁVĚR	49
7 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	50

1 Úvod

Slovo keramika je pravděpodobně odvozeno z řeckého slova *keramos*, které znamená hrnčířství či hrnčířský jíl. Tedy dávní Řekové používali *keramos* pro výrobky zpracované z jílu a vody a následného vypalování [1].

Keramika je však definována jako anorganické nekovové nebo uhlíkové těleso vyrobené uměle nebo vytvarované pomocí vysokoteplotního procesu. Za keramiku lze také považovat i kompozity složené zcela nebo převážně z výše definovaných materiálů [2]; například monokrystaly, sklo nebo uhlíkové produkty. Často se však pojem keramika zužuje pouze na anorganické látky nekovového charakteru v převážně krystalickém stavu připravené z výchozí práškové suroviny slinováním za vysokých teplot [3]. Keramické materiály, které slouží pro konstrukční aplikace, se obvykle rozdělují na tradiční keramické materiály, progresivní (pokročilé) keramické materiály a materiály se skelnou strukturou [4].

K přípravě tradiční keramiky se používají běžně dostupné přírodní materiály, které jsou pro výrobu jen částečně upravovány. Jde o značně heterogenní materiály, které po vypálení obsahují krystaly různého složení s výrazným podílem skelné fáze a pórů (zdravotní keramika, porcelán, ...) [5]. U pokročilé keramiky (z anglického „*advanced ceramics*“) je hlavní surovinou pro výrobu čistá prášková chemikálie. Za pokročilou keramiku se považuje keramika oxidová (např. ZrO_2 , Al_2O_3 , CeO_2 , ...), různé typy neoxidové keramiky (nitridy, boridy, karbidy, ...) a také keramické kompozitní materiály. Díky přesně danému chemickému složení, struktuře a vyspělému výrobnímu procesu má pokročilá keramika oproti tradiční keramice výjimečné chemické, fyzikální a mechanické vlastnosti [6]. Výsledná mikrostruktura keramiky závisí (u všech tvarovacích metod vycházejících z práškového materiálu) na velikosti částic výchozí suroviny [7]. Keramické materiály s iontovou nebo smíšenou (elektronově-iontovou) vodivostí mají velké uplatnění v palivových článcích, založených na pevných keramických elektrolytech nebo při separaci plynů (kyslík ze vzduchu), či transformaci zemního plynu na syntézní plyn nebo na vodík.

Termoplastické vytlačování má mezi tvarovacími metodami pokročilé keramiky své zvláštní postavení. Samotný proces vytlačování spočívá v protlačení vysoce viskózní těstovité hmoty (plastické směsi keramického prášku a aditiv) skrz tvarovací trysku [1,6,8]. Pro komplikované profily výrobků, například samonosné elektrolyty palivových článků, které jsou většinou ve tvaru trubek a tyčí se složitým průřezem, lze pro tvarování s výhodou použít této metody, která v sobě spojuje přesnost, kvalitu a umožňuje tak efektivní výrobu. Dále se termoplastické vytlačování používá pro tvarování pecních trubek, izolátorů, trubek tepelných výměníků a v případě dalších produktů s konstantním příčným průřezem [6,8,9].

2 Teoretický a literární přehled řešené problematiky

2.1 Keramické materiály s iontovou a smíšenou vodivostí

Mimo vedení elektrického proudu v materiálech pomocí elektronů se uplatňuje i iontová vodivost [6]. Studium iontové vodivosti v tuhých látkách je datováno od roku 1838, kdy Michael Faraday zjistil, že PbF_2 a Ag_2S jsou dobrými vodiči elektrického proudu [10]. Elektrokeramické materiály s iontovou a smíšenou (iontově-elektronovou) vodivostí využitelné jako komponenty vysokoteplotních a energetických zařízení musí obecně splňovat několik podmínek. Měly by být stabilní v redukční, oxidační a CO_2 – atmosféře, dále by měly mít vysokou iontovou (smíšenou) vodivost při co nejnižší teplotě. Pro technické aplikace je také nutné, aby měly dostatečnou mechanickou pevnost a odolnost vůči teplotním rázům a aby jednotlivé keramické komponenty elektrochemických zařízení byly chemicky kompatibilní i při vysokých teplotách.

Bylo zjištěno, že především vícetrojvalentní oxidy, kdy jedna složka (matrice) je homogenně dopována kationty s jiným (obvykle nižším) oxidačním číslem, mají optimální elektrické vlastnosti, případně oxidovou (nebo protonovou) vodivost nebo redoxní katalytické schopnosti. Mohou proto v elektrochemických zařízeních sloužit nejen jako pevné elektrolyty, ale i jako katody, anody nebo neporézní iontové membrány. Typ vodivosti, iontové nebo elektronově-iontové, zásadním způsobem určuje použití vodivých keramických materiálů. Zatímco u pevných elektrolytů je vyžadována především iontová vodivost, pro ostatní aplikace jsou vhodné materiály se smíšenou vodivostí.

2.1.1 Iontové elektrolyty

Pro pohyb iontů v tuhých elektrolytech je nutná přítomnost poruch nebo chyb v krystalové mřížce. Hustota těchto defektů závisí na mnoha faktorech, zejména na struktuře, přítomnosti nečistot (dopantů) nebo na typu chemické vazby mezi základními ionty [11]. Rozdělení iontových vodičů na základě chyb nebo poruch krystalové mřížky, například podle Rice a Rotha je následující [6,12]:

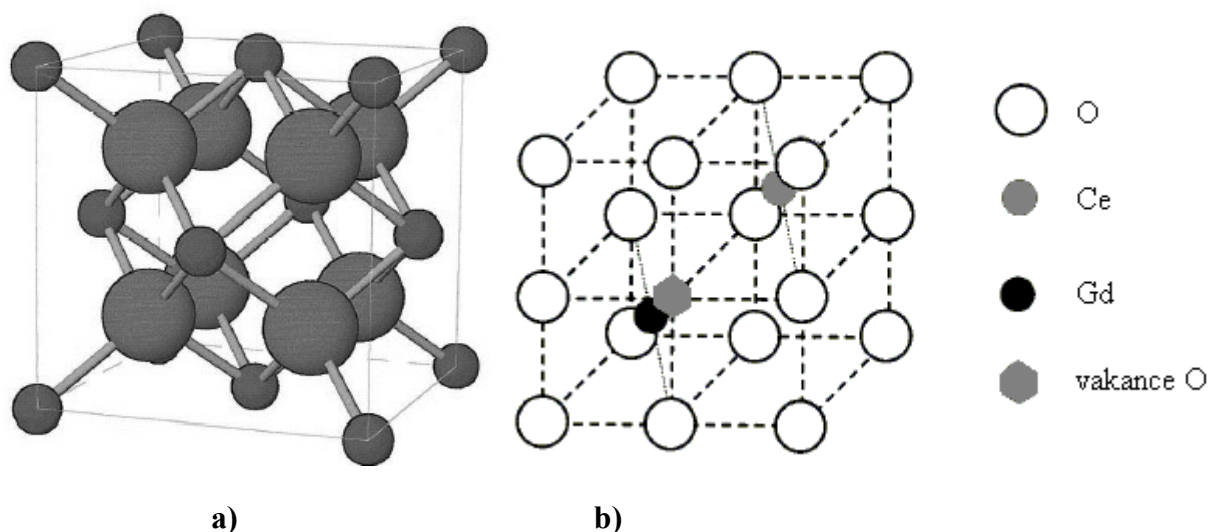
- Typ I:* Tuhé elektrolyty s nízkou koncentrací defektů ($\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ při pokojové teplotě). Obecně jde o slabé iontové vodiče, jako je NaCl , KCl (halidy, chalkogenidy).
- Typ II:* Tuhé elektrolyty s vysokou koncentrací defektů (obvykle $\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ při pokojové teplotě). Elektrolyty s dobrou vodivostí za normálních teplot a rychlé iontové vodiče („*fast ion conductors*“) za vysokých teplot, například ZrO_2 , CaF_2 a další.
- Typ III:* Tyto elektrolyty mají natavené sub-mřížky nebo „tekutou“ strukturu iontů, jejichž koncentrace je obvykle 10^{22} cm^{-3} . Těmito superiontovými vodiči jsou např. $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, RbAg_4I_5 .

Mechanismem iontové vodivosti u typů I a II je migrace vakancí – mechanismus „přeskoku“ iontových defektů v krystalové mřížce vlivem vnějšího elektrického pole. U třetího typu probíhá přenos iontů intersticiálně nebo z energetických důvodů spíše přes uzlové body krystalické mřížky.

2.1.2 Keramické materiály s iontovou vodivostí

Oxid zirkoničitý, obvykle dopovaný 8-10 mol% Y_2O_3 , je nejrozšířenějším tuhým elektrolytem. Jeho kubická fluoritová struktura je uvedena na obr. 2.1a. Kubický ZrO_2 je vysoce stabilní, obsahuje velké elektrolytické domény a má značnou kyslíkovou vodivost (0,1 S/cm při 1000 °C) [14,15].

Dalším, intenzivně studovaným tuhým elektrolytem je oxid ceričitý dopovaný Sm_2O_3 nebo Gd_2O_3 , jehož kubická struktura je schematicky uvedena na obr. 2.1b. Dopovaný CeO_2 má vyšší vodivost než oxid zirkoničitý. Jeho elektrolytické domény jsou však menší než domény oxidu zirkoničitého, což se projevuje růstem elektronové vodivosti při nízkých tlacích kyslíku [18]. Toto chování CeO_2 způsobené mimo jiné snadným přechodem Ce z oxidačního čísla 4+ na 3+ se dá sice využít při aplikacích v membránových reaktorech, ale pro tuhé elektrolyty v palivových člancích je nežádoucí, neboť způsobuje zkrat článku a snížení jeho účinnosti [19].



Obr. 2.1 a) Fluoritová struktura kubického ZrO_2 [13]

b) Fluoritová struktura kubického CeO_2 dopovaného Gd_2O_3 [16,17]

$\delta-Bi_2O_3$ je třetím typem tuhého elektrolytu s fluoritovou kubickou strukturou a vysokou oxidovou vodivostí. Ta dosahuje hodnoty kolem 1 S/cm při 800 °C [20]. Značnou nevýhodou je snadná redukce $\delta-Bi_2O_3$ a transformace na monoklinickou fázi doprovázená velkou změnou objemu [21]. Podobně jako u CeO_2 a i u $\delta-Bi_2O_3$ roste elektronová vodivost s klesajícím tlakem kyslíku v plynné fázi, což omezuje jeho použití v palivových člancích.

V palivových člancích se vedle elektrolytů s oxidovou vodivostí využívají i elektrolyty s protonovou vodivostí. Tyto elektrolyty, patřící nejčastěji mezi zirkoničitany a ceričitany kovů alkalických zemin (Sr, Ba) dopovaných ionty vzácných zemin, mají perovskitovou strukturu. Přenos protonů v těchto elektrolytech probíhá "přeskokovým" mechanismem v sub mřížce oxidových iontů. Dostatečně vzdálené kyslíkové ionty v perovskitových strukturách, obsahujících velké kationty, umožňují transport protonů elektrolytem [22].

Iontová vodivost elektrolytu je dána vztahem [1]:

$$\sigma_i = \mu_i \cdot n_i \cdot (Z \cdot q), \quad (1)$$

kde μ_i je pohyblivost iontů,
 n_i je koncentrace defektů (resp. vodivých iontů) v jednotce objemu,
 Z je náboj iontů,

q je náboj elektronu.

Závislost iontové vodivosti na teplotě se obvykle vyjadřuje Arrheniovou rovnicí [11,16]:

$$\sigma_i = (A_i/T) \cdot \exp(-E_a/k_b \cdot T), \quad (2)$$

kde σ_i je vodivost při teplotě T ,
 T je teplota,
 A_i je předexponenciální faktor,
 E_a je aktivační energie pohybu iontů,
 k_b je Boltzmannova konstanta.

Předexponenciální faktor A , obsahuje všechny ostatní faktory (jiné, než je aktivační energie), které ovlivňují iontovou vodivost [11]. Z obou vztahů vyplývá, že iontová vodivost elektrolytu roste zejména s rostoucí koncentrací iontových defektů a s teplotou.

3.1.3 Keramické materiály se smíšenou vodivostí

Iontové vysokoteplotní membrány jsou obvykle tvořeny keramickými materiály se smíšenou vodivostí. Nejčastěji vedou elektrický proud současně oxidové ionty a elektrony nebo protony a elektrony, což se projeví vysokou objemovou difuzivitou oxidových iontů a protonů, resp. difúzním tokem kyslíku anebo vodíku.

Difúzní tok O_2 resp. H_2 popisuje vztah [15,17]:

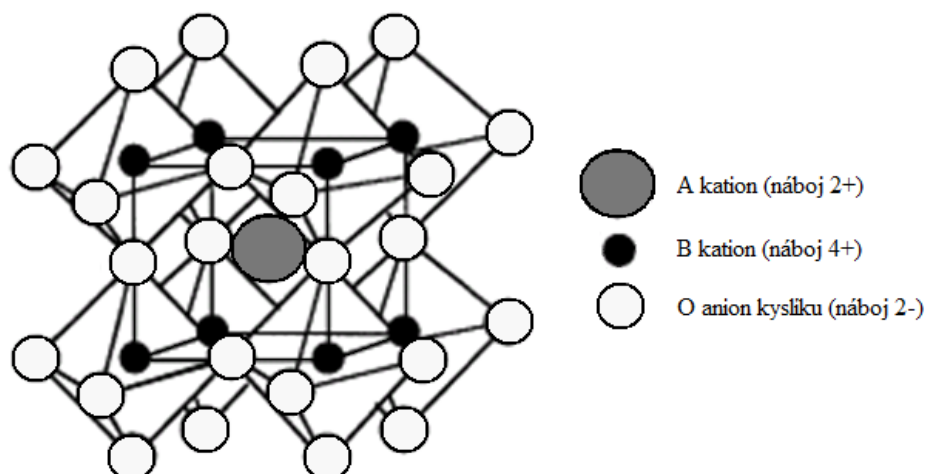
$$J_{X_2} = -\frac{RT}{n_i F^2 L} \int_{p_1}^{p_2} t_i t_{el} \sigma_t d \ln p_{X_2}, \quad (3)$$

kde F je Faradayova konstanta,
 L tloušťka membrány,
 p_i parciální tlaky O_2 resp. H_2 na obou stranách membrány,
 σ_t celková vodivost,
 t_i, t_{el} jsou přenosová čísla iontů a elektronů,
 $n_i = 4$ (pro H_2) a $n_i = 16$ (pro O_2).

Jelikož ionty i elektrony migrují membránou současně, není nutný vnější elektrický obvod a k separaci plynů (O_2, H_2) dochází na základě rozdílů parciálních tlaků plynů na obou stranách membrány. Mnoho elektrokeramických materiálů se zmíněnou vodivostí má perovskitovou strukturu ABO_3 (viz obr. 2.2), ve které mohou být v širokém rozsahu koncentrací nahrazeny kationty A a B dopujícími ionty za vzniku oxidových vakancí. Perovskitová struktura zůstává zachována i při značném úbytku oxidových iontů v krystalové mřížce. Avšak úbytek oxidových iontů vede k deformaci perovskitové struktury která se může změnit až na strukturu brownmilleritu, která však také vede proud smíšenou vodivostí [20]. Nejvíce perovskitů resp. brownmilleritů pro iontové membrány je odvozeno od $LaBO_3$ ($B = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu$) náhradou La stronciem, bariem nebo vápníkem [23-27]. Další významné perovskitové membrány jsou odvozeny od $LaGaO_3$ [28,29].

Vysokou oxidovou vodivost mají také elektrokeramické materiály obsahující Aurivilliovy fáze typu $\gamma-Bi_4V_2O_{11}$. Základní strukturální buňka je tvořena perovskitovými strukturami oddělenými vrstvami Bi_2O_2 [19]. Stabilizace γ -fáze ionty Cu, Ni, Mo vedla k materiálům

označovaným BIMEVOX, které mají vysokou oxidovou vodivost při nízkých teplotách (10^{-2} S/cm při 350°C) [30].



Obr. 2.2 Perovskitová struktura kubického oxidu typu ABO_3 [22]

3.1.4 Aplikace keramických materiálů s iontovou vodivostí a smíšenou vodivostí

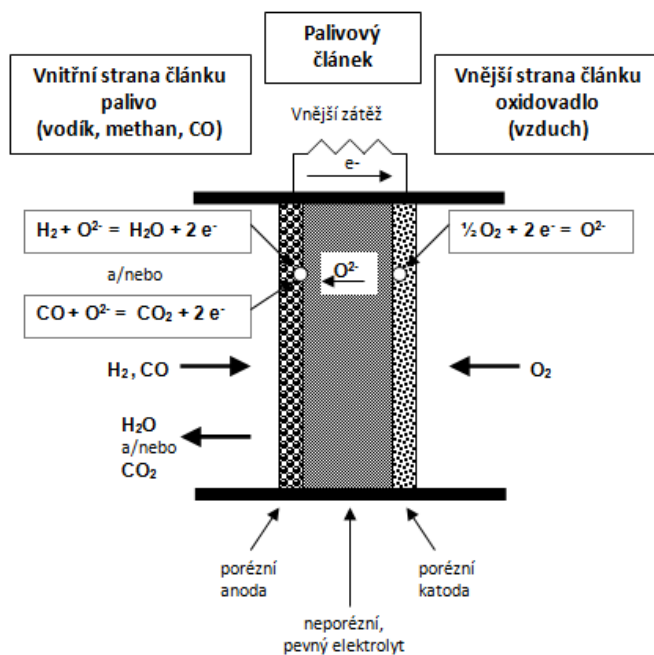
Elektrokeramické materiály s iontovou vodivostí mají hlavní uplatnění v elektrokeramických vysokoteplotních zařízeních, zejména ve vysokoteplotních palivových článcích, elektrochemických membránových vysokoteplotních reaktorech, membránových reaktorech pro výrobu syntézního plynu a vodíku a na kyslíkových pumpách.

Schéma vysokoteplotního palivového článku s oxidovou vodivostí je uvedeno na obr. 2.3. Palivo, CH_4 nebo H_2 vstupuje na vnitřní, anodovou stranu palivového článku kde se slučuje s oxidovými ionty za vzniku CO_2 a H_2O . Elektrony, které se uvolňují, tečou vnějším obvodem na katodovou stranu článku, kde reagují s kyslíkem ze vzduchu na oxidové ionty. Katoda je obvykle složena s perovskitů se smíšenou vodivostí na bázi dopovaného $\text{LaMnO}_{3-\delta}$ nebo $\text{LaFeCoO}_{3-\delta}$, anodu tvoří cermet z dopovaného kubického ZrO_2 nebo CeO_2 a kovového Ni. Nejběžnějším pevným elektrolytem je c- ZrO_2 dopovaný Y ionty [20]. Napětí palivového článku klesá s proudovou hustotou a výkon článku roste s teplotou [21].

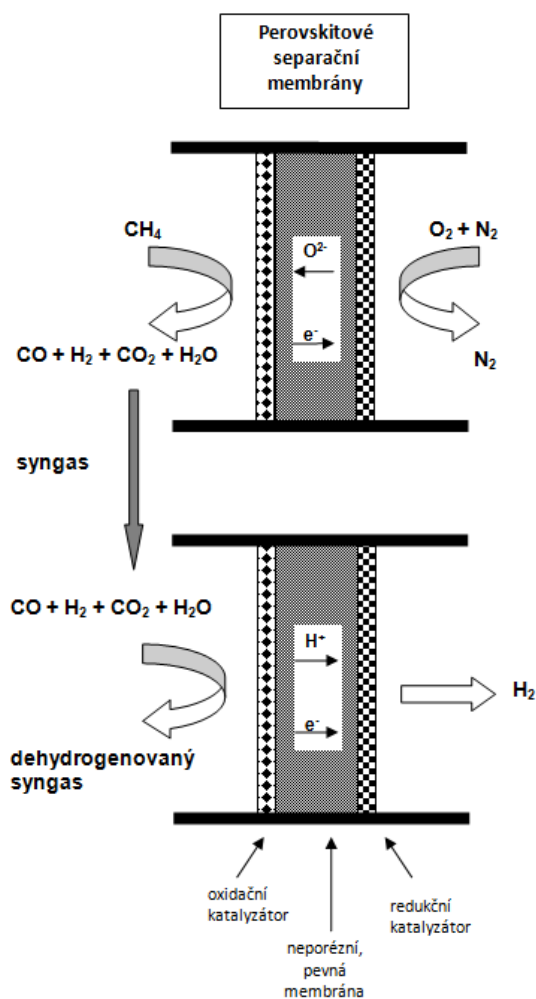
Palivový článek je určen k přeměně chemické energie paliva na energii elektrickou. Jeho konstrukce je však použitelná také pro selektivní oxidace plynných uhlovodíků na kyslíkaté deriváty. Kyslík je dávkován na anodovou stranu reaktoru s využitím elektrického potenciálu na elektrodách, což umožňuje řídit nejen konverzi oxidačním reakcí ale i jejich selektivitu. Typ oxidačního produktu závisí na složení katalyzátoru na povrchu katody.

Separční membrány se smíšenou vodivostí nevyžadují ke své funkci vnější elektrický obvod. Zařízení na výrobu syntézního plynu (syngas) a vodíku, uvedené na obrázku 2.4, obsahuje dvě jednotky. První z nich, mající membránu s oxidovou vodivostí, produkuje syntézní plyn (H_2+CO) částečnou oxidací CH_4 , druhá jednotka s protonovou membránou umožňuje separaci vodíku ze syntézního plynu. Porézní oxidační a redukční katalytické systémy na povrchu membrán, na bázi perovskitů, usnadňují povrchové redoxní děje. Další aplikací separačních membrán je podtlaková iontová pumpa umožňující separaci kyslíku ze vzduchu. Vysoce čistý kyslík prochází perovskitovou membránou na základě gradientů parciálních tlaků vně a uvnitř membrány a je přímo čerpán do zásobníku [19].

Na obrázku 2.5 jsou keramické trubky, o tloušťce stěny $300\ \mu\text{m}$, připravené metodou vytlačování s použitím termoplastického pojivového systému. Uvedené trubky jsou z perovskitů se smíšenou vodivostí, sloužící jako membrány při výrobě syngasu [8].



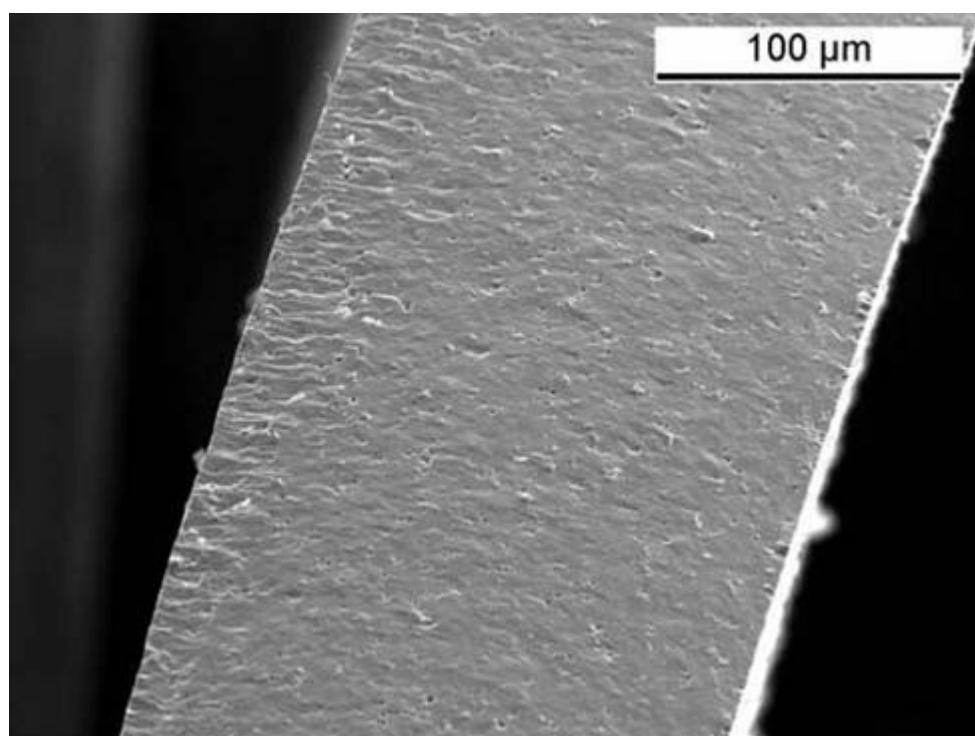
Obr. 2.3 Schéma palivového článku s oxidovým pevným elektrolytem [19]



Obr. 2.4 Schéma membránového reaktoru s oxidovým a protonovým pevným elektrolytem pro výrobu syntézního plynu a separaci vodíku [19]



a)



b)

Obr. 2.5 Perovskitové trubicové membrány použité při částečné oxidaci metanu na syngas [8]:
a) protlačené trubky („*green bodies*“)
b) příčný řez slinuté membrány

2.2 Přehled technologie keramických materiálů

Správný výběr surovin a příprava keramického prášku jsou prvním krokem ve výrobě keramických produktů. Přitom rozdílné aplikace vyžadují různorodé vlastnosti prášků. Keramiky s vysokou pevností potřebují velmi jemné částice (obvykle $<1 \mu\text{m}$) pro dosažení jemnozrnné mikrostruktury s minimální velikostí vad, žáruvzdorné materiály obvykle vyžadují bimodální nebo vícemodální distribuci velikosti částic, brusiva musí být dostupná v mnoha velikostech s jemně odstupňovanými rozdíly jednotlivých velikostí [6]. Proto bylo vyvinuto mnoho odlišných technologií pro přípravu prášků, pomocí kterých lze dosáhnout požadovaných velikostí a rozdělení velikosti částic.

Podrobnější informace o postupech a výrobě keramického prášku jsou k nalezení v [1,6,31].

2.2.1 Úprava prášků

Úpravou práškového materiálu se rozumí optimalizace velikosti a tvaru keramických částic a také určení distribuce jednotlivých velikostí částic pro danou aplikaci. Distribuce velikosti částic je závislá na způsobu zpevnění prášku nebo na tvarovací technologii, které má být použito. Každá aplikace klade na složení keramického prášku odlišné požadavky a pro stanovení vhodného složení prášku se většinou postupuje experimentálním způsobem.

2.2.2 Technologie tvarování keramického polotovaru

Při tvarování keramik jsou na tvarovací metody kladeny určité požadavky, především jde o dosažení homogenní struktury s minimálním obsahem defektů v keramickém polotovaru (trhliny, bubliny, deformace) a pokud možno co nejmenší následné potřeby na opracování slinutého dílu.

Metody tvarování lze obecně rozdělit do těchto skupin:

Suché tvarování

U suchého tvarování se keramický prášek tvaruje do požadovaného tvaru pod tlakem tak, že je umístěn ve formě a po přidání aditiv je stlačován jednoosým nebo isostatickým lisem [6]. V případě *jednoosého lisování* je lisovací tlak vyvinut mechanicky (pomocí pístu).

U *izostatického lisování za studena* („CIP“) je tlak vyvíjen v kapalině. Mezi problémy spojené s jednoosým lisováním patří praskání polotovarů, ořez formy, nestejnorodost ztuhnutí prášku. Jednoosým lisováním lze připravit pouze ploché výrobky. U izostatického lisování je problémem tvarová přesnost výrobku.

Mokrý tvarování

Při mokřím tvarování se pracuje se suspenzí – keramickou břečkou („*slurry*“), která se za pokojové teploty, dle použité metody, odlévá do forem nebo na pásy.

Suspenzní lití („*Slip casting*“) je nejčastější metodou mokřého tvarování. Porézní forma se zalije keramickou břečkou a pomocí kapilárních tlaků, působících díky pórům, je kapalina ze suspenze absorbována formou. Na povrchu formy se postupně vytváří polotvrdá vrstva až do doby, kdy se dosáhne požadované šířky keramického materiálu. Obvykle se při sušení keramický díl smršťuje a lze jej snadno vyjmout z formy [32]. Variantami suspenzního lití je odstředivé a tlakové lití do porézních forem.

Další variantou je *elektroforetická depozice* („*EPD*“), kdy se využívá částic dispergovaných v suspenzi, které nesou elektrický náboj. Vlivem jednosměrného elektrického

pole (20-1000 V/cm) se tyto nabité částice pohybují směrem k opačně nabitě elektrodě a ukládají se jako film (vrstva).

Tape casting, často nazývaný jako „*doctor-blade process*“ je další metodou mokrého tvarování a slouží pro výrobu tenkých keramických plátek a fólií. U *tape castingu* je keramická břečka rozprostřena po povrchu odvíjeného papírového pásu a tloušťka nanášené vrstvy je kontrolována pomocí čepele nazývané jako „*doktorský nůž-doctor blade*“ [32]. Tenké keramické plátky mají největší uplatnění jako nosné destičky pro elektroniku, nebo se používají jako dielektrika u kondenzátorů [6].

Metody přímé konsolidace využívají procesu gelování, kdy je tekutá keramická suspenze transformována do tuhého tělesa bez odstranění kapalného média. Zpevnění keramického polotovaru probíhá pomocí fyzikálních vazeb mezi keramickými částicemi nebo pomocí gelujících (polymerizujících) aditiv [6]. Mezi tyto metody patří *lití s přímou koagulací* („*Direct Coagulation Casting – DCC*“) a *metoda gelového lití* („*Gel Casting*“).

Plastické tvarování

Plastické tvarování zahrnuje metody tvarování z keramických prášků a příměsí, tvářitelných pod tlakem. Takové směsi lze získat v systémech obsahujících jíly, které jsou smíchány s vodou a s malým množstvím flokulantů, smáčedla a lubrikantu. V systémech bez jílu (čisté oxidy, karbidy a nitridy) je namísto vody přidán organický materiál (pojivo), nebo je keramický prášek smíchán s vodou či s jinými kapalinami, poskytujícími dostatečnou plasticitu. Pro tvarování je potřeba přibližně 25 až 50 obj. % organických přísad [6]. Nejpoužívanějšími metodami jsou *injekční vstřikování* a *vytlačování*, dále pak *přetlačování* a *válcování* (*kalandrování*).

Injekční vstřikování je metoda tvarování převzatá z plastikařského průmyslu. Keramická směs pro vstřikování se skládá z keramického prášku s termoplastickými polymery a dalšími aditivy. Většinou ve formě granulí je nasypána a dopravena pomocí šroubu do vstřikovací komory, kde je zahřána na požadovanou teplotu, stlačena a pod tlakem vstříknuta do kovové formy. Po zchlazení je vytvarovaná část z formy vyjmuta a následuje extrakce pojiva a slinování [6,32].

Vytlačování keramických materiálů je, jak již bylo řečeno, založeno na protlačení keramické směsi skrze tvarovací trysku. Metoda se používá zejména pro tvarování dílů s konstantním příčným průřezem [8]. Další zpracování extrudovaného tělesa je velmi podobné jako u metody injekčního vstřikování. Popsání metody termoplastického vytlačování je předmětem této práce a problematice vytlačování je věnována kapitola 2.3.

Tvarování bez forem

Tvarování keramických dílů bez forem („*Solid free-form fabrication – SFF*“) se provádí pomocí CAD technologií bez použití tradičních nástrojů (bez forem). Do této skupiny patří *3D printing*, *direct jet printing*, *stereolithography*, *robocasting* a *fused deposition*. Více informací o těchto metodách lze získat z [32]. Výhodou těchto metod je výroba součástí složitých tvarů, které jinými metodami nelze získat. Nevýhodami je vysoká cena a někdy i nižší kvalita a přesnost povrchu než u konvenčních metod.

2.2.3 Odstraňování pojiva, sušení

Před vlastním slinováním je nutné vytvarované keramické polotovary („*green bodies*“) vysušit, případně z nich odstranit pojivo a další pomocné látky vnesené během zpracování. Po extrakci pojiva udržují tvar a uspořádání keramických částic slabé - sekundární vazebné síly, takže je možná, byť jen omezená, manipulace s polotovarem. Během tohoto kroku vzniká nejvíce defektů, zejména u tvarovacích metod, kdy je obsah pojiva v keramickém polotovaru

relativně vysoký [32]. K těmto defektům dochází vlivem smrštění keramických polotovarů anebo dochází k popraskání, kdy změna objemu naruší soudržnost částic.

Jednoduchost odstranění pojivových (kapalných) složek záleží na těchto faktorech [6]:

- množství pórů
- velikost a vzájemné propojení pórů
- tlak par nad kapalinou
- tloušťka keramického polotovaru

Podle podstaty extrakce lze odstraňování pojiva rozdělit na tři skupiny [32]:

- extrakce kapilárním tokem
- extrakce rozpouštědlem
- tepelná extrakce

Nejrozšířenějším způsobem odstraňování pojiva z keramických polotovarů je tepelná extrakce („*thermal debinding*“). Při tepelné extrakci je pojivo odstraňováno ve formě par (spalin) za zvýšené teploty v oxidační nebo neoxidační atmosféře nebo pod částečným vakuem [32]. Degradace pojiva a jeho proudění z keramického polotovaru musí probíhat velmi pomalu, aby vzniklé spaliny měly dostatek času uniknout mezi póry. Příliš vysoká rychlost degradace (prudké navýšení teploty) může způsobit praskliny nebo lomy na keramickém dílu [6].

2.2.4 Slinování

Slinování je proces, při kterém se shluk jemných částic hmoty při zahřátí na vhodnou teplotu zpevňuje v jediný celek. Drobné částice se spojují a dochází k poklesu pórozy, což vyúsťuje ke smrštění slinované části. Hnací silou slinování je snižování povrchové energie systému, kdy je energeticky náročné rozhraní plynná fáze – pevná fáze nahrazováno energeticky příznivějším rozhraním pevná fáze – pevná fáze. Snižování povrchové energie se uskutečňuje pomocí difuze [1,6,9,32].

Slinovací proces lze rozdělit do tří fází [6,32]:

První fáze slinování (angl. „*initial stage*“) zahrnuje přeuspořádání částic a vytváření tzv. „krčků“ při vzájemném kontaktu mezi každou částicí. Přeuspořádání částic se skládá z mírného pohybu nebo natáčení sousedních částic s cílem dosáhnout největší počet bodů ve vzájemném kontaktu [6]. V první fázi je dosahováno zhutnění do ~65% teoretické hustoty [32].

Ve druhé fázi slinování (angl. „*intermediate stage*“) dochází ke zvětšování krčků mezi částicemi a k snížení pórozy. V této fázi se keramické těleso výrazně smršťuje a vytváří se „otevřená pórovitost“ [6]. Relativní hustota se pohybuje v rozmezí ~65-90% [32].

Třetí fáze slinování (angl. „*final stage*“) dokončuje slinovací proces, kdy se póry postupně uzavírají a to pomocí např. vakuační difuze po hranicích zrn. Ve třetí fázi se keramické těleso již výrazně nesmršťuje a mluví se o „uzavřené pórovitosti“ [6]. Relativní hustota se pohybuje od ~90% výše [32].

Se vzrůstající teplotou roste i velikost výsledných zrn, přičemž velikost zrn nezávisí pouze na teplotě, ale i na době slinování (tj. čas výdrže na teplotě při slinování) [32]. Čím vyšší je teplota a doba slinování, tím hrubší je potom výsledná struktura.

2.2.5 Opracování

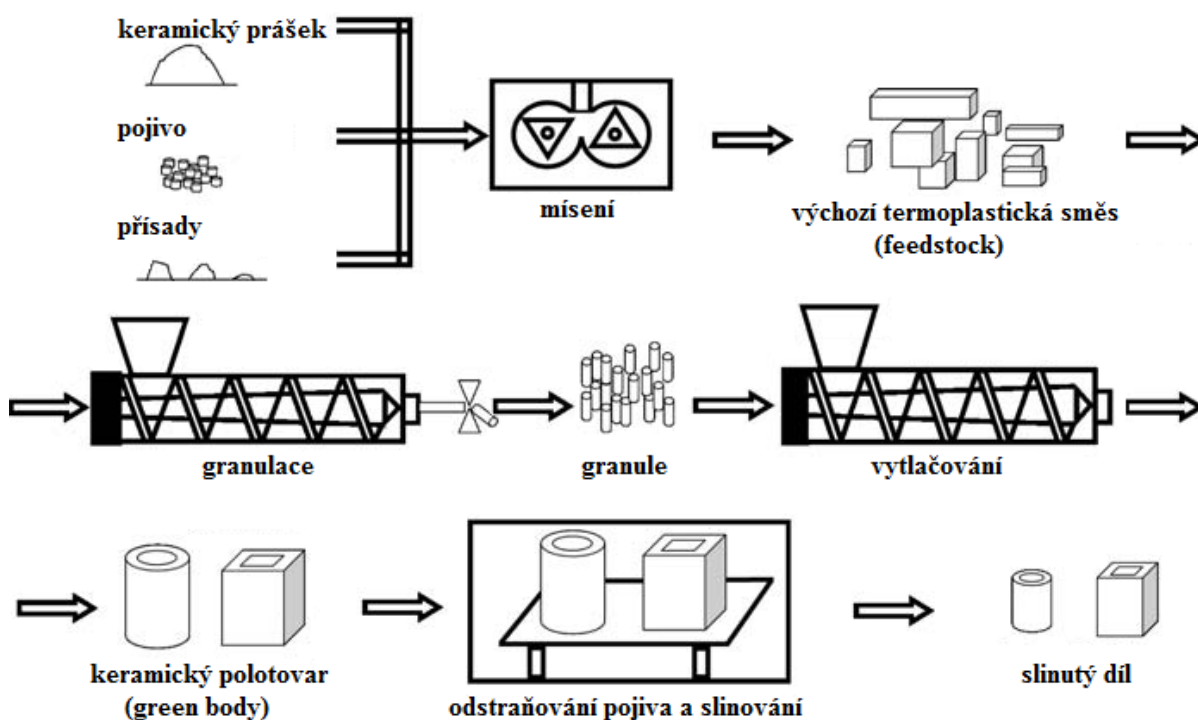
Opracování keramických materiálů je velmi náročné, i když keramické díly je možné opracovat před slinováním. Při vysokých požadavcích na tvarovou přesnost nebo pro dosažení rozměrových tolerancí je nutné po slinování provést finální úpravu povrchu keramické součásti a to s sebou přináší značné problémy a výrazně se zvyšuje i cena výrobku. Odebírání keramického materiálu může probíhat mechanickým, tepelným nebo chemickým způsobem, přičemž mechanické opracování je nejběžnější [6]. Mezi mechanický způsob opracování patří broušení, leštění, pískování, opracování vodním paprskem a další [1,6]. Tvrdost nástroje musí být vyšší než tvrdost opracovávaného dílu a jeho životnost je většinou nízká [1]. Detailní informace o opracování keramických dílů jsou k nalezení v [1,3,6,33].

2.3 Tvarování metodou termoplastického vytlačování

Koncepce tvarování výrobků s neomezenou délkou a požadovaným průřezem pomocí vytlačování je ve skutečnosti velmi starou a známou věcí, neboť od začátku 18. století se takto připravovali klasické cihly [8]. Jak již bylo řečeno, termoplastické vytlačování spočívá v protlačení těstovité hmoty skrz tvarovací trysku [1,6,9,32]. Tato metoda je, mimo samotné vytlačování, shodná v přípravě směsí, odstraňování pojiva a ve slinování s metodou injekčního vstřikování [6,9]. Vytlačování je poměrně levnou metodou s vysokou produkcí výrobků. V poslední době se termoplastické vytlačování v hromadné výrobě používá pro výrobu dílů v energetických aplikacích nebo pro nosné podklady katalyzačních jednotek automobilů ve výfukových systémech (tzv. „honeycombs“) [1,6,8,9].

Metoda termoplastického vytlačování keramiky obsahuje čtyři základní etapy při přípravě keramických dílů [8]:

1. mísení a hnětení keramické suspenze
2. vytlačování
3. odstraňování pojiva
4. slinování



Obr. 2.6 Schéma procesu termoplastického vytlačování keramických dílů [8]

Na obr. 2.6 jsou v postupovém diagramu ukázány jednotlivé kroky vytlačování keramických dílů při použití termoplastických pojiv. V závislosti na požadavcích procesu může být mísič s vysokým smykovým napětím (hnětač) a šroubový extruder pro vytlačování, zobrazený na obrázku, nahrazen jiným zařízením, které bude principiálně plnit stejnou funkci. Keramický upravený prášek, vybraný dle zamýšlené aplikace, je smíchán s pojivem a s dalšími přísadami, které napomáhají k dosažení homogenní keramické směsi s vhodnými reologickými vlastnostmi. Tato uhnětená keramická směs je granulována pro snadnější plnění

extruderu a poté je protlačena skrz trysku s požadovaným profilem pro tvarování. Po protlačení dílu o dané velikosti je tento díl odříznut od trysky a následuje odstranění pojiva a jeho vysokoteplotní slinování [8].

2.3.1 Výběr a úprava keramických práškových materiálů

Ve většině případů, v závislosti na aplikaci, je cílem při zpevňování keramického prášku dosažení maximální hustoty keramických částic a celistvosti v celém objemu a to tak, že při slinování dojde k minimálnímu smrštění a nebude vzrůstat poréznost [6]. Čím je hustota uspořádání keramických částic nižší, tím větší množství pojiva je potřebné pro dosažení vhodných tokových vlastností keramické suspenze [34].

Uspořádání částic v práškovém materiálu může být obecně pravidelné nebo náhodné. Pravidelné uspořádání je charakteristické periodickým opakováním poloh jednotlivých částic. Pro monomodální kulové částice je maximální relativní hustota uspořádání rovna 74 % (těsné uspořádání-FCC). Náhodné uspořádání vzniká bezprostředně při sypání práškových materiálů a pro monomodální kulové částice s maximálním náhodným uspořádáním je relativní hustota rovna 64 %. U vícemodální distribuce částic lze dosáhnout vyšších hustot uspořádání, pokud částice budou mít dostatečně odlišnou velikost a bude zachováno optimální množství jednotlivých částic. U komerčně používaných práškových materiálů se spojitou distribucí velikosti částic bude dosažena tím vyšší hustota uspořádání, čím širší bude distribuce velikosti částic. Dle teorie byla předpovězena hodnota hustoty uspořádání pro nekonečně širokou distribuci kulových částic a byla stanovena na 96 % [34].

Submikrometrické prášky však nedosahují ani hustoty uspořádání monomodálních částic. To je způsobeno přítomností aglomerátů. Aglomeráty se vytvářejí u submikrometrických prášků především vlivem přitažlivých sil mezi částicemi [35,36], dále také pomocí vodíkových vazeb (při vlhkém prášku) nebo kapilárních sil (u roztoků). Van der Waalsovy přitažlivé síly se stávají efektivními až u malých částic (<1 μm), u nichž je gravitační síla jednotlivé částice zanedbatelná. Velikost van der Waalsových přitažlivých sil mezi dvěma kulovými částicemi je dána vztahem [37,38]:

$$F = \frac{AR}{12a^2}, \quad (4)$$

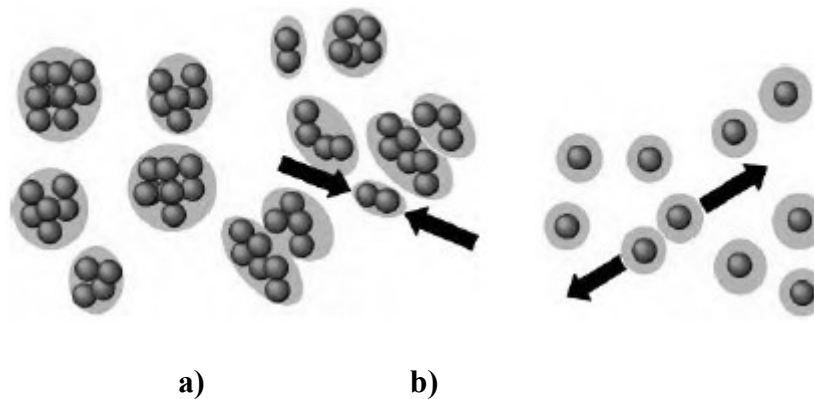
pro R:

$$R = \frac{2R_1R_2}{R_1 + R_2},$$

kde A je Hamakerova konstanta,
 R_1, R_2 jsou poloměry částic,
 a je vzdálenost mezi částicemi.

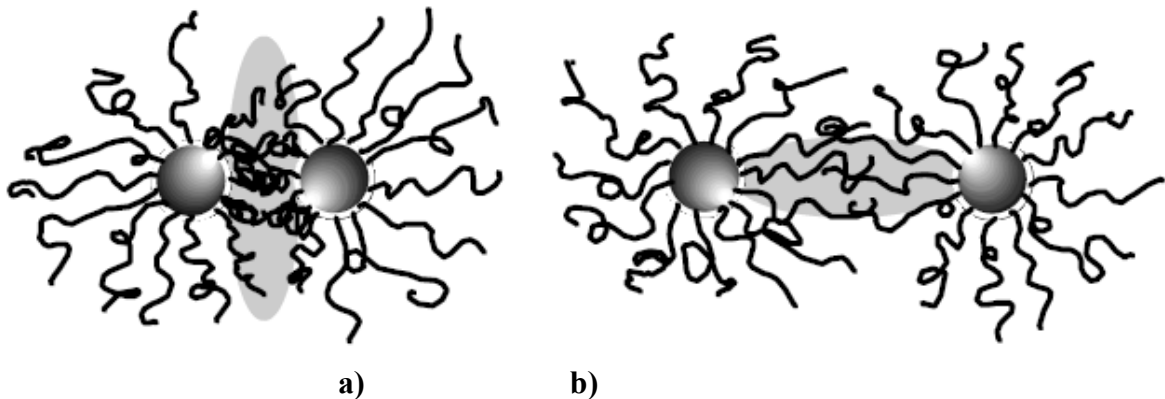
Tvorbě aglomerátů se dá zabránit pomocí přidání přísad, které zajistí odpuzivé interakce u jemných částic. Jedná se o elektrostatickou nebo sterickou stabilizaci (případně o kombinaci - stabilizaci elektrosterickou).

Elektrostatická stabilizace je založena na principu elektrostatického odpuzování při vytvoření elektrické dvojvrstvy se stejnou polaritou na všech keramických částicích (obrázek 2.7b). Náboj částice je určen pomocí pH roztoku a aditivity, které poskytují ionty pro absorpci na povrchu částice [6,32].



Obr 2.7 Částice, které se: a) shlukují, protože nejsou nabity, b) elektrostaticky odpuzují [39]

Sterická stabilizace využívá molekul (např. polymerů) s dlouhými řetězci, které jsou adsorbovány na povrchu keramické částice. Sterická zábrana, tzv. entropický odpor, brání přiblížení částic k sobě navzájem na vzdálenost menší, než je délka polymerního řetězce chemicky adsorbovaného na povrchu částice [6,32,36,39], jak je uvedeno na obrázku 2.8.



Obr. 2.8 Sterická stabilizace keramických částic s a) entropickým odporem, b) osmotickým efektem [39]

Aglomeráty přítomné v keramické směsi nebo suspenzi lze rozrušit pomocí mletí (zejména suché mletí) u hrubších prášků. Dalšími výhodami při mletí prášků je zmenšení velikosti částic (pro částice $>1\mu\text{m}$), úprava distribuce velikosti částic, promíchání různých materiálů (i org. přísad), adsorpce přísad na povrchu částic a také stabilizace částic a příprava suspenzí [36].

2.3.2 Výběr a složení pojiv

Pojivo lze chápat jako dočasný prostředek pro homogenní uspořádání keramického prášku do požadovaného tvaru a jeho udržení v tomto tvaru až do začátku slinování. Následující vlastnosti pojiv jsou jedny z nejdůležitějších pro použití metody vytlačování [6]:

1. Směs musí být dostatečně plastická a s dostatečnými tokovými vlastnostmi při působícím tlaku, aby mohlo dojít k tvarování žádaného průřezu.
2. Nesmí docházet k ulpívání směsi na stěnách trysky a ostatních nástrojích, zároveň je žádoucí co nejjemnější povrch dílu po vytlačení.
3. Pojivo s aditivou se nesmí při působení tlaku segregovat od keramických částic.
4. Směs musí mít opakovatelnou poréznost, aby bylo možné předvídat smrštění při sušení a slinování keramického dílu.

Při termoplastickém vytlačování mohou být použity v podstatě tři odlišné pojivové systémy. Jmenovitě systémy na základě rozpouštědel, termoplastické systémy [8,32] a systémy s termosety [8].

Jisté výhody a nevýhody těchto systémů shrnuje tabulka 2.1.

Tabulka 2.1 Rozdělení organických pojivových systémů pro vytlačování [8]

	Výhody	Nevýhody
Systém s rozpouštědly	Krátký čas při odstraňování pojiva Jednoduchost	Zprohýbání během vysoušení Vysoká abrazivita / otěr nástrojů Segregace fází při vysokých tlacích
Termoplastický systém	Možnost průtahu za tepla Manipulační pevnost polotovarů Nízká abrazivita Tvarová přesnost Znovu-použitelnost protlačené směsi	Zprohýbání/zborcení dílu během odstraňování pojiva Velmi dlouhá doba pro odstranění pojiva
Termosetový systém	Manipulační pevnost polotovarů Tvarová přesnost Možnost průtahu za tepla	Velmi dlouhá doba pro odstranění pojiva Náročnost

Tak zvané systémy na základě rozpouštědel obsahují polymery, které jsou rozpustné nebo „bobtnají“ v rozpouštědle (např. voda, alkohol). Typickými polymery užívanými pro vytlačování jsou PEG, PVA, agar a celulóza. Termoplastické materiály jsou polymery měknoucí při zahřátí a vytvrzující se při ochlazení v důsledku vratného fyzikálního procesu. Tato skupina materiálů je nejpoužívanějším typem pojiv a patří sem PE, PP, EVA, POM a PMMA. Termosety jsou polymery tající při zahřátí a při navýšení teploty se vytvrzují – jedná se o nevratný proces. Do termosetů se řadí fenolické pryskyřice a různé silikonové pryskyřice, jako jsou polysiloxany [8].

Termoplastický pojivový systém se skládá nejčastěji ze dvou nebo z více organických složek-přísad. Tyto složky lze rozdělit do čtyř kategorií [40]:

1. Primární pojivo: Majoritní podíl pojiva mající hlavní vliv na výsledné vlastnosti pojiva.
2. Sekundární pojivo: Minoritní složka pojiva, která je jednoduše odstranitelná a tím se snáze vytvoří porézní struktura při prvním kroku v odstraňování pojiva. To je způsobeno nízkou molekulovou hmotností, což má také za následek snížení viskozity vzniklé směsi.
3. Plastifikátor: Hlavním úkolem této složky je snížení viskozity směsi a zlepšení tokových vlastností primárního pojiva.
4. Surfaktant: Povrchově aktivní složka napomáhající smáčení pojiva s keramickými částicemi.

Pojivo zásadně neovlivňuje výsledné složení keramiky, ale správné složení a vhodná volba přísad má rozhodující vliv na úspěch procesu termoplastického vytlačování.

Přískydly upravují povrchové a mezifázové energie polymeru nebo vosku a keramických částic, snižují kontaktní úhel mezi povrchem keramické částice a pojivem a tím snižují viskozitu směsi [1].

Koeficient smáčení S_{LS} udává schopnost pojiva pokrýt keramickou částici a je určen vztahem [41]:

$$S_{LS} = \gamma_{SV} - (\gamma_{LV} + \gamma_{SL}), \quad (5)$$

kde γ_{SV} je mezifázová energie mezi pevnou a plynnou fází, γ_{LV} je mezifázová energie mezi kapalnou a plynnou fází a γ_{SL} je mezifázová energie mezi pevnou a kapalnou fází. Pro dosažení úplného smáčení pevného povrchu kapalinou je nutné, aby $S_{LS} > 0$. Technologické přísady také často fungují jako lubrikant, kdy snižují ořez ve válci extruderu a v trysce.

V praxi mohou být organické složky rozděleny do více než jedné ze zde uvedených kategorií; například kyselina stearová ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$) je povrchově aktivní, ale při použití termoplastického pojiva, např. polyolefinů bude působit také jako plastifikátor. Proto je možné, že termoplastický pojivový systém se bude skládat pouze ze dvou organických složek, které plní dvě nebo více funkcí popsaných výše. Kyselina stearová a další vyšší mastné kyseliny se používají jako prostředek k povrchové úpravě keramických částic. Její polární skupina je pevně připevněna k povrchu částice a zbývající nepolární řetězec je kompatibilní s pojivem. Vytváří tak chemický můstek mezi částicemi a pojivem [8]. Kyselina stearová působí jednak jako přísada bránící aglomeraci jemných částic a zároveň jako spojovací a smáčecí prostředek, neboť snižuje kontaktní úhel na rozhraní pojiva a keramické částice [42]. To má za následek snížení viskozity keramické suspenze.

Přehled některých pojiv vhodných k použití pro termoplastické vytlačování submikrometrických keramických materiálů je uveden v tabulce 2.2.

Tabulka 2.2 Složení keramických směsí pro termoplastické vytlačování

Složka / Směs	Složení [hm%]							
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8
ZrO ₂	87,8	58 obj%	86,5	88,9				
Al ₂ O ₃					87	86	86	
Gd ₂ O ₃								89,7
Polypropylen		50 obj%						
Polyethylen			67		8		5,25	
Kopolymer ethylen- vinylacetát	6					5,25		4,6
Kyselina stearová	2,2	4 obj%	11	3,9				2,7
Parafinový vosk	4	46 obj%	22					3
Mikrokrytalický vosk				7,2	2	4,375		
Rybí olej					2	4,375	8,75	
Butylstearát					1			
Literární odkaz	[43]	[44]	[45]	[46]	[47]	[48]	[48]	[43]

2.3.3 Mísení a reologie keramických suspenzí

Cílem mísení keramické suspenze je vytvoření rovnoměrné distribuce keramických částic v pojivu, pokrytí částic pojivem a rozrušení aglomerátů [34]. Z různých typů mísení (difúzní, lamelární, disperzní) je nejdůležitější disperzní, které umožňuje vnesení keramických částic do roztaveného pojiva. Pro dosažení rovnoměrné disperze částic je největším problémem přítomnost aglomerátů (nebo agregátů), které se vyskytují ve všech submikrometrických práškových materiálech. Aglomeráty mohou rovněž vznikat v průběhu mísení při přidávání jednotlivých pojivových složek vlivem změny povrchového napětí mezi keramickou částicí a roztaveným pojivem při postupné přeměně směsi do viskózního stavu. Disperzní mísení však

vyžaduje přítomnost vysokých smykových napětí ve směsi. Při napětí nepatrně vyšším, než je kritické napětí, dochází k disperzi pouze vhodně orientovaných aglomerátů [36].

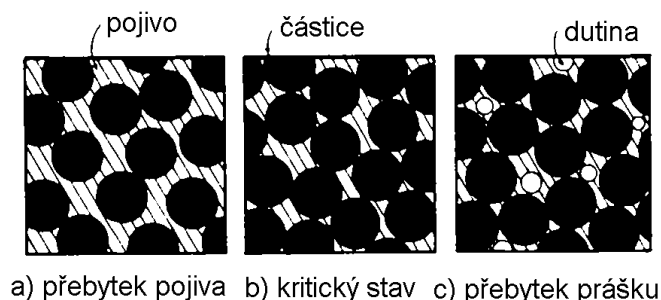
K rozrušení aglomerovaných částic ve zcela rovnoměrném toku dojde pouze u vhodně orientovaných aglomerátů a ostatní aglomeráty se pouze nasměrují ve směru toku. U zbylého materiálu ve směsi již nedochází k dalšímu dispergování bez ohledu na dobu mísení. Z tohoto důvodu je nutná změna směru proudění v mísiči. Pro oddělení dvou kulových částic v kontaktu je při disperzním mísení v jednoduchém smyku zapotřebí dosáhnout síly F dané vztahem [35]:

$$F = 3\eta\dot{\gamma}r_1r_2, \quad (6)$$

kde η je viskozita pojiva,
 $\dot{\gamma}$ je rychlost smykové deformace,
 r_1r_2 jsou poloměry jednotlivých částic.

Síla potřebná na rozptýlení částic bude klesat se snižující se velikostí částic a s klesajícím smykovým napětím $\eta\dot{\gamma}$, čehož lze dosáhnout např. pomocí snížení viskozity pojiva. Mezi mísicími zařízeními pro přípravu keramických suspenzí jsou nejrozšířenější dvoulopatkové mísiče s lopatkami ve tvaru sigma, S nebo Z [8,9]. Nejdokonalejší homogenita keramické směsi je však dosahována na dvoušroubovém extruderu nebo dvouválcovém hnětači [49].

Při přípravě keramické suspenze je nutné stanovit vhodný poměr pojiva a keramického prášku. Na obrázku 2.9 jsou znázorněny možné situace. Nedostatek pojiva má za následek vysokou viskozitu, která znemožňuje protlačení směsi tryskou.



Obr. 2.9 Tři možné situace ve směsi práškový materiál/pojivo; a) přebytek pojiva, b) kritická koncentrace pojiva, c) dutiny kvůli nedostatku pojiva [34]

Při zvyšování koncentrace práškového materiálu lze dosáhnout kritického složení, při kterém se viskozita suspenze blíží k nekonečnu, a při dalším snižování pojiva vznikají v suspenzi dutiny. Naopak přebytek pojiva způsobuje defekty především při extrakci pojiva.

Metoda termoplastického vytlačování keramické suspenze je závislá na viskózním toku keramické suspenze skrze tvarovací trysku. Plastické chování keramické suspenze určují reologické vlastnosti a viskozita je nejdůležitější vlastností. Směsi pro termoplastické vytlačování jsou převážně pseudoplastické protože dochází ke snížení viskozity při zvýšení rychlosti smykové deformace. Viskozita η charakterizuje odpor suspenze proti jejímu smykovému přetvoření [50] a je definována jako:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}, \quad (7)$$

kde τ je smykové napětí,
 $\dot{\gamma}$ je rychlost smykové deformace.

Pro korelaci smykového napětí s rychlostí smykové deformace se používá Ostwald-de Waeleův vztah (nazývaný také mocninný zákon) [9,50,51], ve tvaru:

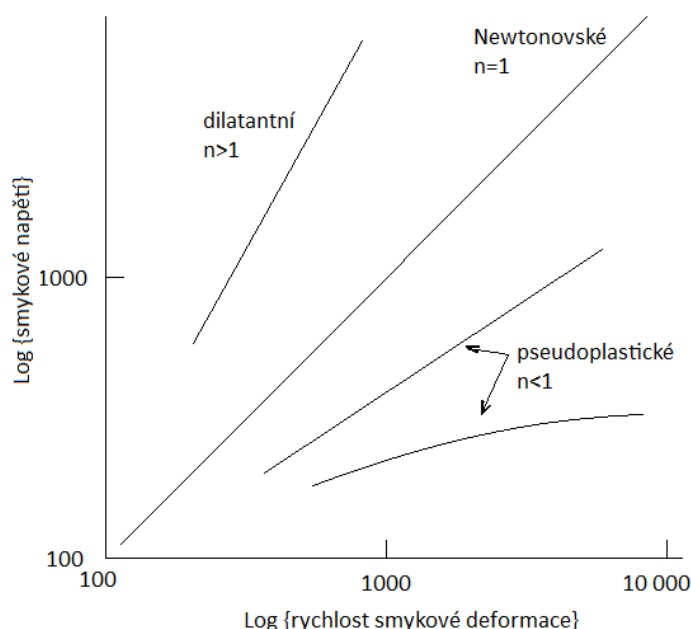
$$\tau = K\dot{\gamma}^n, \quad (8)$$

kde K je konstanta vztažená k tokovým charakteristikám keramické suspenze, n je exponent charakterizující suspenzi.

Rovnice může být rovněž vyjádřena ve tvaru:

$$\eta = K\dot{\gamma}^{n-1}. \quad (9)$$

Význam exponentu n je patrný z obrázku 2.10. Pro $n = 1$ se jedná o Newtonovské chování hmoty, jejíž viskozita je konstantní pro celý rozsah rychlosti smykové deformace. U pseudoplastické hmoty viskozita klesá se zvyšující se rychlostí smykové deformace ($n < 1$), u dilatantní hmoty naopak roste ($n > 1$). Hmoty splňující mocninný zákon budou v grafu na obr. 2.10 znázorněny přímkou, ostatní hmoty obecnou křivkou (kvůli složitějšímu chování).



Obr. 2.10 Graf závislosti smykového napětí na rychlosti smykové deformace pro různé hodnoty exponentu n [36]

Vzhledem k viskoelastickému charakteru vykazuje většina keramických směsí prahové napětí τ_y , pod kterým nedochází k deformaci směsi. Smykové napětí působící na keramickou suspenzi musí být korigováno pro prahové napětí suspenze [9,52] a vztah (8) upraven na tvar

$$\tau - \tau_y = K\dot{\gamma}^n, \quad (10)$$

nazývaný jako Herschel-Bulkleův model.

Prahové smykové napětí může být určeno také ze vztahu odvozeného Cassonem [9,50,51], který velmi dobře popisuje chování keramických suspenzi:

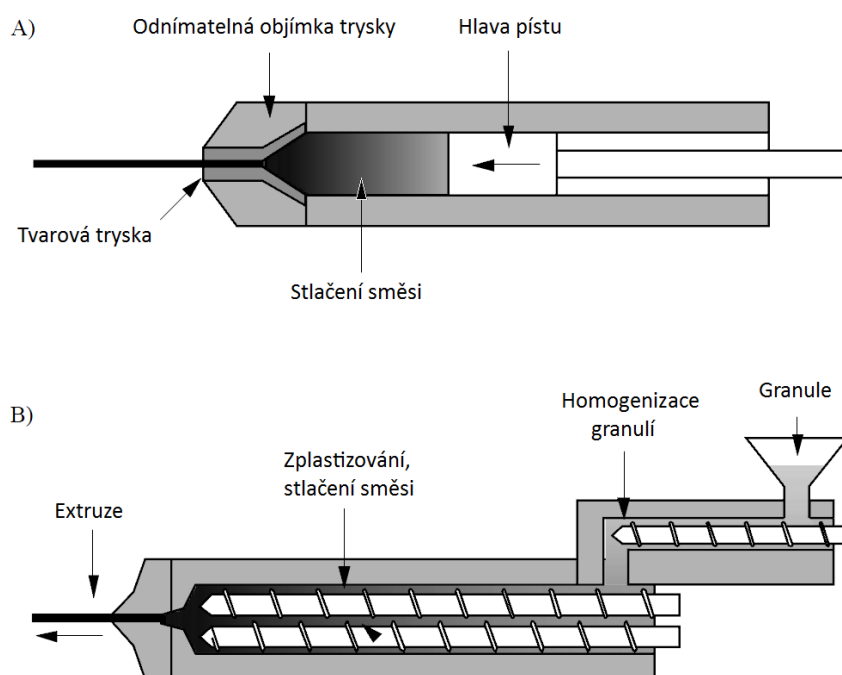
$$\tau^{1/2} = \tau_y^{1/2} + \eta_\infty^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}, \quad (11)$$

kde η_∞ je viskozita při vysoké smykové deformaci.

Thixotropie je častá vlastnost keramických suspenzí a vyjadřuje časovou závislost smykového napětí. V grafu smykové napětí vs. rychlost deformace je charakterizována hysterezí při vzrůstu a poklesu rychlosti smykové deformace. Viskozita keramické suspenze je velmi citlivá na obsah keramického materiálu, především při jeho vyšším objemovém podílu v suspenzi. Byla navržena řada modelů popisujících chování keramické suspenze v závislosti na objemovém plnění keramického materiálu [50].

2.3.4 Zařízení pro termoplastické vytlačování a cyklus vytlačování

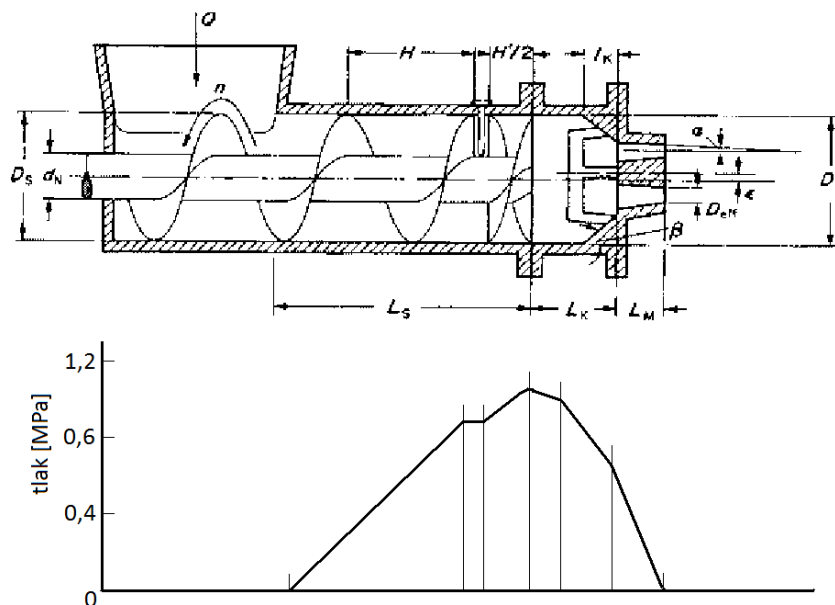
Princip zařízení – extruderu – pro vytlačování keramické suspenze je naprosto shodný s vytlačováním plastů. Keramická suspenze může být vytlačována jak pístovým, tak šroubovým typem extruderu (obr. 2.11). Šroubové extrudery mohou být opatřeny jedním nebo dvěma pístovými šrouby. Konstrukce strojů je podobná strojům pro vytlačování plastů, avšak vzhledem k vysoké abrazi keramickou suspenzí musí být funkční plochy opatřeny otěruvzdornou úpravou [8,9].



Obr. 2.11 Schéma extruderu: A) pístový, B) šroubový [9]

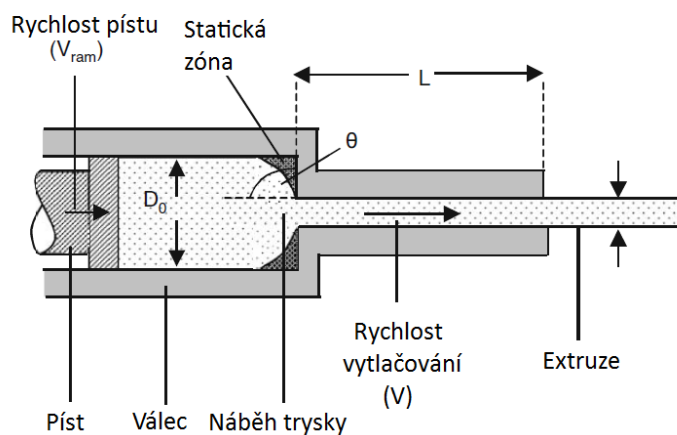
Cyklus vytlačování termoplastické směsi obvykle začíná roztavením granulované keramické směsi ve vyhříváném vytlačovacím válci. Nejčastěji je používán extruder se šroubovým pístem, který napomáhá roztavení, homogenizaci a stlačení směsi před čelem pístu. Rotační pohyb směsi a blízký kontakt s vyhříváním válce umožňuje materiálu získat rovnoměrnou teplotu a tím zlepšit řízení reprodukovatelnost vytlačovacího cyklu [32]. Pístový typ extruderu

vykazuje horší podmínky pro plastifikaci, ale snižuje možnou abrazi pístu a válce [8]. Vytlačení keramické suspenze se uskutečňuje u obou extruderů stejně, a to posunutím pístu směrem k trysce a vytlačení materiálu z vytlačovacího válce. Hlava šroubového pístu je speciálně upravena, aby změnila vířivý tok směsi na přímý (axiální) tok pro vytlačování, což poskytuje usměrněné vytlačení keramické směsi skrz trysku [32]. Nejprve je extruder naplněn keramickou suspenzí. Při plnění válce extruderu dochází k prudkému vzrůstu tlaku a uspořádání keramické suspenze ve válci. Průběh tlaku v extruderu během vytlačování je ukázán na obrázku 2.12.



Obr. 2.12 Průběh tlaku v šroubovém extruderu během vytlačovacího cyklu [53]

Při dalším navýšení tlaku dojde k vytlačování keramického polotovaru. Tlak potřebný k započatí vytlačování je měřený jako funkce rychlosti vytlačování V a délky L trysky (obr. 2.13). Pomocí testů a měření reologie se vyhodnocují parametry charakteristické pro plastické směsi a poté lze upravit směs vhodnějším složením [8].



Obr. 2.13 Schéma vytlačování pomocí pístového extruderu [8]

2.4 Odstraňování pojiva

Po vytvarování keramické suspenze do požadovaného tvaru musí být z keramického polotovaru odstraněny všechny organické složky. Odstranění pojiva je považováno za nejproblematictější krok technologie termoplastického vytlačování. Úspěšné odstranění pojiva ze silnostěnných průřezů je často časově velmi náročná operace, která může trvat i několik týdnů [35]. German [34] rozděluje způsoby odstranění pojiva do následujících kategorií:

- tepelná extrakce
 - kapilární extrakce
 - extrakce s prouděním plynné složky
 - extrakce s difúzí plynné složky
- extrakce rozpouštědlem
 - rozpouštěcí extrakce
 - extrakce za superkritických podmínek
 - extrakce parami rozpouštědla

Tepelná extrakce představuje odstranění pojiva za zvýšené teploty. Varianta tepelné extrakce, kapilární extrakce, se uskutečňuje při teplotě, kdy je pojivo kapalné a má dostatečně nízkou viskozitu, aby bylo odsáváno z keramického polotovaru kapilárními silami do okolního porézního prostředí [32].

Ostatní varianty tepelné extrakce předpokládají odpařování složek s nízkou molekulovou hmotností, popř. degradačních zplodin vzniklých tepelnou degradací polymerního pojiva a jejich odstranění pomocí difúze nebo proudění. Extrakce pomocí rozpouštědla zahrnuje rozpouštěcí extrakci, při které je keramický polotovar do kapaliny rozpouštějící jednu složku pojiva, čímž vzniká porézní struktura vhodná pro následnou tepelnou extrakci. Při vysokotlaké superkritické extrakci je díl extrahován v rozpouštědle za podmínek nad kritickým bodem rozpouštědla. Poslední kategorie z extrakcí rozpouštědly je extrakce parami rozpouštědla a představuje postupy, při kterých se využívá par rozpouštědel za zvýšené teploty pro vytvoření porézní struktury v extrahovaném dílu. Pro zrychlení a optimalizaci extrakčního procesu jsou v praxi tyto techniky často kombinovány [9].

2.4.1 Kapilární extrakce

Při vypařování nebo varu pojiva a jeho degradačních zplodin dochází při přechodu z kapalné do plynné fáze k několikanásobnému zvětšení objemu. To může být příčinou defektů v extrahovaných tělesech. Naproti tomu kapilární extrakce umožňuje odstranit pojivo z porézního tělesa za zvýšené teploty v kapalném stavu. Je-li extrahované těleso obklopeno porézním prostředím (práškový zásyp nebo porézní podložka) pak vlivem rozdílu kapilárních sil v pórech tělesa a zásypu dochází ke kapilárnímu toku pojiva z tělesa do zásypu. Rozdíl kapilárních tlaků ΔP závisí na rozdílu velikosti pórů v tělese a v zásypu podle vztahu [35]:

$$\Delta P = 2\gamma_{LV} \left(\frac{\cos \theta_1}{r_1} - \frac{\cos \theta_2}{r_2} \right), \quad (12)$$

kde θ_1, θ_2 jsou kontaktní úhly pojiva v zásypu a v tělese,
 r_1, r_2 jsou poloměry pórů zásypu a tělesa,
 γ_{LV} je mezifázová energie na rozhraní plynné a kapalné fáze.

Kapilární tok v isotropickém prostředí popisuje Darcyho zákon:

$$J = \frac{K(dP/dx)}{\eta}, \quad (13)$$

kde J je objemový tok na jednotku plochy,
 K je permeabilita porézního prostředí,
 dP/dx je gradient tlaku,
 η je viskozita pojiva.

Ze vztahů (12) a (13) vyplývá, že kapilární extrakce bude tím výraznější, čím větší bude rozdíl velikosti pórů tělesa a zásypu a čím nižší bude viskozita pojiva. Další parametr, značně ovlivňující kapilární tok, je permeabilita porézního prostředí. Přibližný čas, potřebný pro odstranění pojiva pomocí kapilární extrakce je dán vztahem [54]:

$$t \approx \frac{5L^2\eta V_S^2 D_W}{\gamma_{LV}(1-V_S)^3 D(D-D_W)}, \quad (14)$$

kde L je tloušťka polotovaru,
 η, γ_{LV} je viskozita pojiva, resp. specifická povrchová energie roztaveného pojiva,
 V_S je hustota zhutněných částic polotovaru,
 D je velikost keramických částic,
 D_W je velikost částic zásypu.

Ze vztahu (14) je patrné, že k prudké extrakci pojiva přispívá malá velikost částic zásypu a malá tloušťka extrahovaného tělesa. Protože viskozita pojiva roste s molekulovou hmotností, je extrakce kapilárním tokem vhodná pro pojiva s vosky, ale ne pro vysokomolekulární polymery [32].

2.4.2 Mechanismy a fáze tepelné extrakce

Odstraňování pojiva z keramických polotovarů metodou tepelné extrakce představuje nejrozšířenější způsob [9]. Důvodem je snadnost metody a jednoduchost potřebných zařízení. Mezi nevýhody tepelné extrakce patří dlouhá doba potřebná pro nedefektní odstranění pojiva ze silnostěnných a jemnozrnných polotovarů a vysoké nebezpečí puchýřů, trhlin a zborcení extrahovaných dílů [55]. Tepelná extrakce termoplastického pojiva z keramického polotovaru probíhá pomocí tří mechanismů [32,55]. Jsou to vypařování, tepelná degradace a oxidační degradace.

V případě termoplastických pojiv lze tepelnou extrakci rozdělit do tří fází [32]. První fáze zahrnuje počáteční ohřev pojiva na bod, kdy dochází k jeho roztavení (~150-200°C). Chemický rozklad a odstraňování pojiva jsou v této fázi zanedbatelné, ale vyskytuje se tu několik dalších procesů, jako je smršťování, deformace a vytváření bublin, které mohou vážně ovlivnit schopnost kontrolovat tvar a rovnoměrnost struktury keramického dílu. Ke smrštění dochází při přeskupování částic, kdy se částice snaží dosáhnout těsnějšího uspořádání vlivem působení povrchového napětí roztaveného polymeru, které roste s klesající hustotou částic v keramickém polotovaru. Deformace je tím výraznější, čím nižší je hustota částic, vyšší obsah pojiva a nižší viskozita taveniny. K tvorbě bublin dochází při rozkladu pojiva vlivem nepatrného zbytku rozpouštědla nebo při uvěznění vzduchových bublin vzniklých při tvarování [56].

Ve druhé fázi, v rozmezí teplot $\sim 200-400^\circ\text{C}$, je odstraněna většina pojiva a to pomocí chemického rozkladu a vypařování. Snaha zabránit tvorbě energeticky nevýhodného rozhraní pevné a plynné při snížení objemu kapalné fáze vypařováním vede k zakřivení menisků pojiva v pórech. Kapilární napětí P v kapalině je určeno poloměrem menisku r podle Youngova-Laplaceova vztahu:

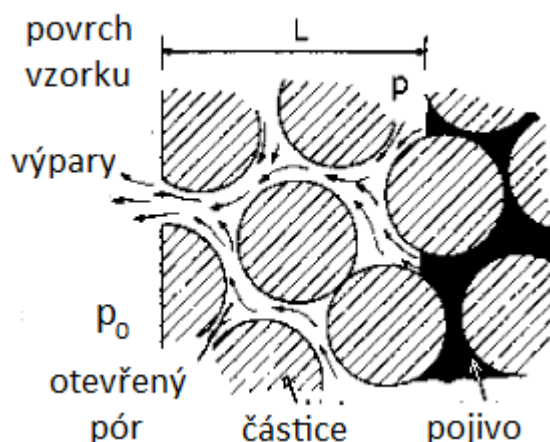
$$P = -\frac{2\gamma_{LV}}{r}, \quad (15)$$

kde γ_{LV} je mezifázová energie na rozhraní kapalné a plynné fáze. Pokud střed křivosti povrchu kapaliny je v plynné fázi, pak poloměr křivosti je negativní a kapalina je v tahu. Maximální kapilární napětí vzniká v okamžiku, kdy poloměr menisku je dostatečně malý a nevniknul do vnitra póru. Minimální poloměr křivosti menisku pro kapalinu ve válcovém póru a je:

$$r = -\frac{a}{\cos\theta}, \quad (16)$$

kde $\cos\theta$ je kontaktní úhel. Během odpařování může docházet k extrakci pojiva i díky kapilárnímu toku. Povaha rozkladu závisí na chemickém složení pojiva i na působící atmosféře. V inertním prostředí, jako je dusík nebo argon, se polymery (např. polyetylen) podrobují tepelné degradaci. Rozklad probíhá prostřednictvím štěpení řetězců na náhodných místech hlavního polymerního řetězce a dochází k tvorbě menších segmentů, které vedou ke snižování viskozity polymeru. Při pokračující tepelné degradaci se řetězce segmentů stávají dostatečně malými a jejich těkavost se zvyšuje. Tím je usnadněno odpařování. Ostatní polymery, jako je PMMA, podstupují depolymerizační reakce za produkce vysokého objemu těkavých monomerů. V oxidační atmosféře dochází vedle tepelného rozkladu k oxidační degradaci. Oxidační degradace běžně probíhá prostřednictvím volných radikálů za vzniku nestálých nízkomolekulárních látek jako je voda, oxid uhličitý a oxid uhelnatý. Plynné produkty mohou být odpařeny pronikáním do okolního tlaku p_0 nebo pod částečným vakuem pomocí difúze skrze porézní vnější povrch dílu (obr. 2.14). Ve srovnání s tepelnou degradací, dochází u oxidační degradace k rozkladu při nižších teplotách a to vede k vyšším rychlostem, s jakými je pojivo odstraněno [32].

Ve třetí fázi je zbývající malé množství pojiva z keramického dílu odstraněno rozkladem a odpařením při teplotách vyšších než 400°C . Odstranění pojiva je usnadňováno vysoce porézním charakterem polotovaru. Pecní atmosféra musí být pečlivě vybírána, aby nedocházelo k nadměrnému zadržování zbytkového podílu pojiva [32].



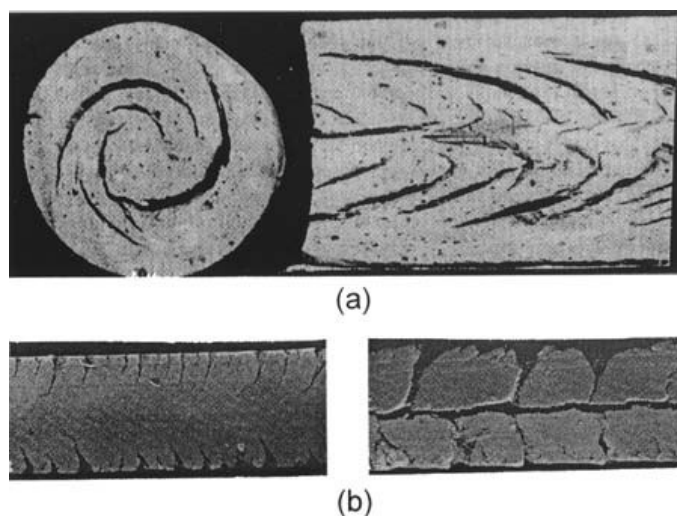
Obr. 2.14 Schéma tepelné extrakce oxidací mechanismem s rozhraním pojivo-plynná fáze ve vzdálenosti L od povrchu vzorku [57]

2.5 Defekty při termoplastickém vytlačování

U metody termoplastického vytlačování se vyskytují tyto defekty [58]:

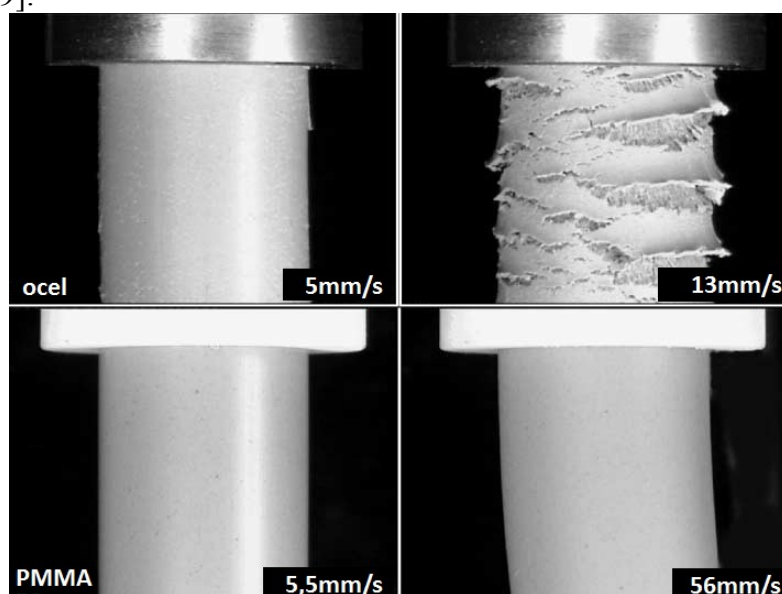
- zprohýbání („*warpage*“)
- laminace-vrstevné praskliny („*lamination*“)
- trhlinky vzniklé otěrem („*edge tearing*“)
- praskání („*cracking*“)
- pokřivení („*distortion*“)
- segregace („*segregation*“)
- pórovitost („*porosity*“)
- vměstky („*inclusion*“)

Na obrázku 2.15 jsou vyfoceny typické defekty vznikající při extruzi. Laminace (obr. 2.15a) jsou trhliny, které vytvářejí různé vzory nebo směrovost materiálu. Nejběžnější příčinou těchto defektů je neúplné promíchání nebo vytlačování přes tvarově složité trysky. Otěrem (obr. 2.15b) se rozumí trhliny vznikající v materiálu ihned po opuštění trysky extruderu [6].



Obr. 2.15 Typické defekty pozorované při extruzi: (a) vrstevné praskliny v příčném (nalevo) a podélném (napravo) řezu; (b) otěr [58]

Na obrázku 2.16 je porovnání otěrů při ocelové a PMMA trysce s různou rychlostí vytlačování. U ocelové trysky je patrný otěr i při malé rychlosti. Oproti tomu trysky z PMMA otěr potlačují [59].



Obr. 2.16 Porovnání otěru při vytlačování jílu pro různé rychlosti a rozdílné trysky [59]

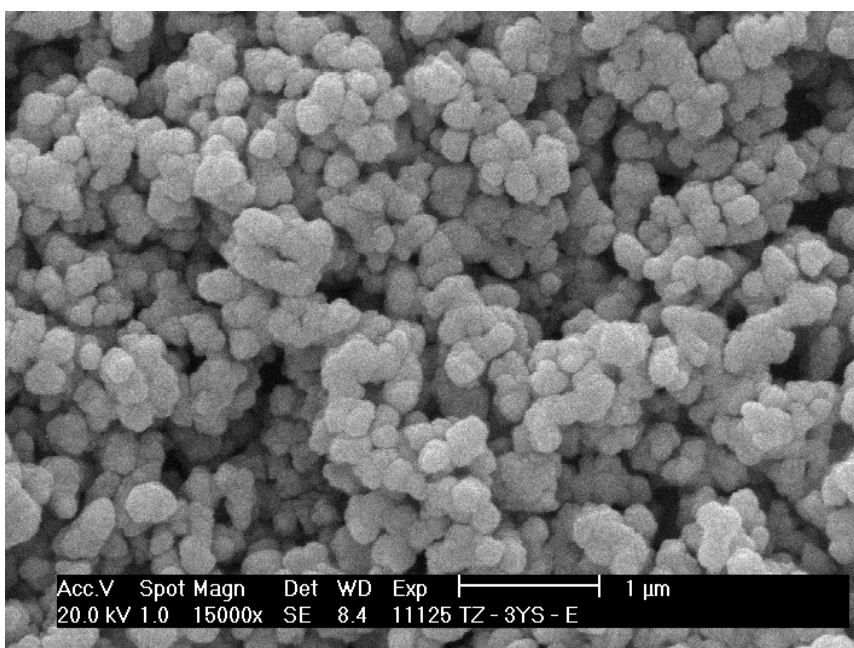
3 Cíle práce

Cílem bakalářské práce bylo zpracovat literární přehled termoplastického vytlačování a experimentálně ověřit možnost termoplastického vytlačování hutných i pórovitých keramických tyček pomocí upraveného kapilárního reometru. Součástí cíle práce bylo také porovnat dvě metody přípravy keramické suspenze pro vytlačování, a to mísení keramického prášku s taveninou polymerního pojiva a mísení keramického prášku s polymerním pojivem ve vhodném organickém rozpouštědle.

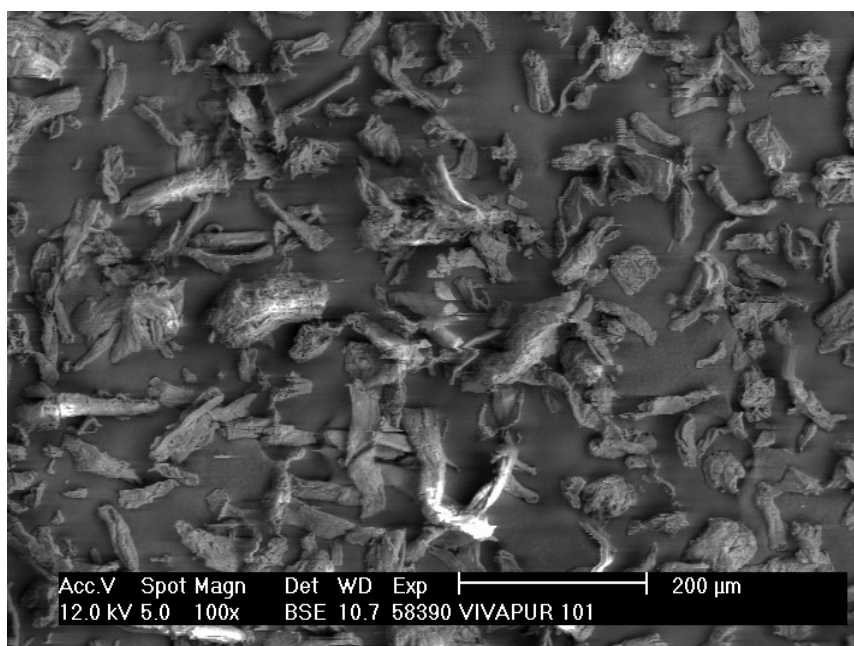
4 Experimentální část

4.1 Použité materiály

Pro experimentální část této bakalářské práce byl použit keramický prášek oxidu zirkoničitého (ZrO_2), stabilizovaný 3 mol% oxidem ytritým (Y_2O_3), typ TZ-3YS-E (výrobce TOSOH Corporation, Japonsko), číslo šarže S304534P. Specifický měrný povrch prášku byl $6,6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Velikost jednotlivých částic prášku byla $\sim 100 \text{ nm}$, ovšem keramické částice vytvořily agregáty s velikostí až $1 \text{ }\mu\text{m}$, jak je patrné z obrázku 4.1.



Obr. 4.1 Snímek prášku ZrO_2 pomocí SEM – agregované částice



Obr. 4.2 Snímek celulózy VIVAPUR pomocí SEM

Látky potřebné pro přípravu keramických směsí:

- kopolymer etylen-vinylacetát (EVA), označení Elvax 250 (Du Pont de Nemours, USA)
- parafinový vosk (PAR), označení PARAFIN Slovnaft wax R54/56 (SLOVNAFT, Slovenská rep.)
- stearin (kys. stearová), číslo šarže 1.0067, (Merck, SRN)
- čisté rozpouštědlo Xylen (Lachema, ČR)
- celulóza-mikrokrystalický prášek (obrázek 4.2), označení VIVAPUR, typ 101, velikost částic 65 μm

4.2 Příprava keramických vzorků

4.2.1 Příprava keramických směsí

Pro experimenty a termoplastické vytlačování byly dle rozdílného složení připraveny celkem tři keramické směsi. Složení směsí je uvedeno v tabulce 4.1.

Tabulka 4.1 Složení keramických směsí

Směs Složka	základní		Cel.A			Cel.B		
	hm%	g	hm%	obj%	g	hm%	obj%	g
prášek	86,9	32,79	73,6	~30	30,0	78,9	~37	30,0
celulóza	-	-	8,0	~20	3,26	8	~22,8	3,04
pojivo*	2,5	4	14,9		6,07	10,6		4,03
stearin	10,6	0,94	3,5		1,43	2,5		0,95

* pojivo složeno z 60 hm% EVA + 40 hm%PAR

Keramické směsi byly připraveny dvěma způsoby:

- hnětením – základní směs
- rozpuštěním v xylenu – základní směs, směs s celulóзой

a) příprava směsi hnětením

Keramická suspenze se připravila hnětením v dvoulopatkovém mísiči (hnětáku) značky HKD 0.6T, IKA-werke (výrobce Labortechnik, SRN), Objem vyhřívané komory pro mísení je 0,6 dm³.

Postup hnětení:

- Rozehřátí hnětáku – teplota oleje nastavena na 160-170°C, tím se docílilo teploty ~130°C v hnětací komoře.
- Rozpuštění pojiva – po rozpuštění celkového množství se postupně přidával stearin. Směs se poté nechala krátce (~10 min.) mísit.
- Po promíchání pojiva se stearinem se postupně, v promíchávacích odstupech, přidával nemletý keramický prášek.
- Během hnětení se průběžně seškrabovala ulpělá směs ze stěn komory a z lopatek z důvodu dosažení lepšího mísení.
- Doba hnětení byla 1,5 hodiny.

Po hnětení byla směs ručně protlačena přes kovové síto s čtvercovými oky velikosti 4x4 mm a po protlačení se nalámáním připravil granulát směsi.

V dalším textu bude takto připravená základní směs označena písmenem H.

b) příprava pomocí rozpuštění v xylenu

Keramický prášek byl rozdispergován v uzavřené baňce za stálého míchání v roztoku xylenu s pojivem a aditivou pomocí magnetického míchače IKA Werke (výrobce Labortechnik, SRN).

Postup míchání:

1. Ve 100ml Xylenu bylo postupně, při teplotě okolí 22°C, rozpuštěno pojivo, doba míchání činila 3,5 hodiny.
2. Po rozpuštění pojiva se rozmíchal stearin. V případě směsí s celulózou se nejdříve postupně přimíchávala mikrocelulóza (~10 min.) a poté byl po částech (~10 g) přisypáván keramický prášek. Doba míchání – po 19 hodinách bylo míchání zastaveno.
3. Pro odstranění rozpouštědla byla tato suspenze umístěna do digestoře, kde se míchala při teplotě 105°C, doba míchání 3,5 hodiny.
4. Po 3,5 hodinách míchání v digestoři se teplota snížila na 75°C a po 3 hodinách bylo míchání ukončeno, protože xylen byl již z podstatné části odpařen.
5. Odpařená směs se poté vysušila v teplovzdušné sušce v režimech 60°C/24h a 130°C/1h.

V dalším textu bude takto připravená základní směs označena písmenem X, směsí s mikrocelulózou budou označeny zkratkami Cel.A a Cel.B (v závislosti na rozdílném chem. složení).

4.2.2 Měření reologických vlastností směsí a vytlačování tyčinek

Reologické vlastnosti termoplastických směsí byly stanoveny na kapilárním reometru Galaxy V (model 8052, výrobce Kayeness Inc., USA), zobrazeném na obrázku 4.3, s jednoduchou válcovou tryskou z tvrzené oceli, o vnitřním průměru 1 mm a délce 30 mm. Měření byla provedena pro rychlost smykové deformace v rozmezí 100 – 1100 s⁻¹ při teplotách 90 – 140°C. Hodnoty rychlostí smykové deformace byly upraveny na newtonovské chování pomocí Weissenbergovy–Rabinowitschovy korekce [60].

Viskozita keramických směsí byla měřena a vyhodnocována pomocí softwaru Kayeness Advanced Rheometry Software (KARS).



Obr. 4.3 Kapilární reometr Kayeness Galaxy V

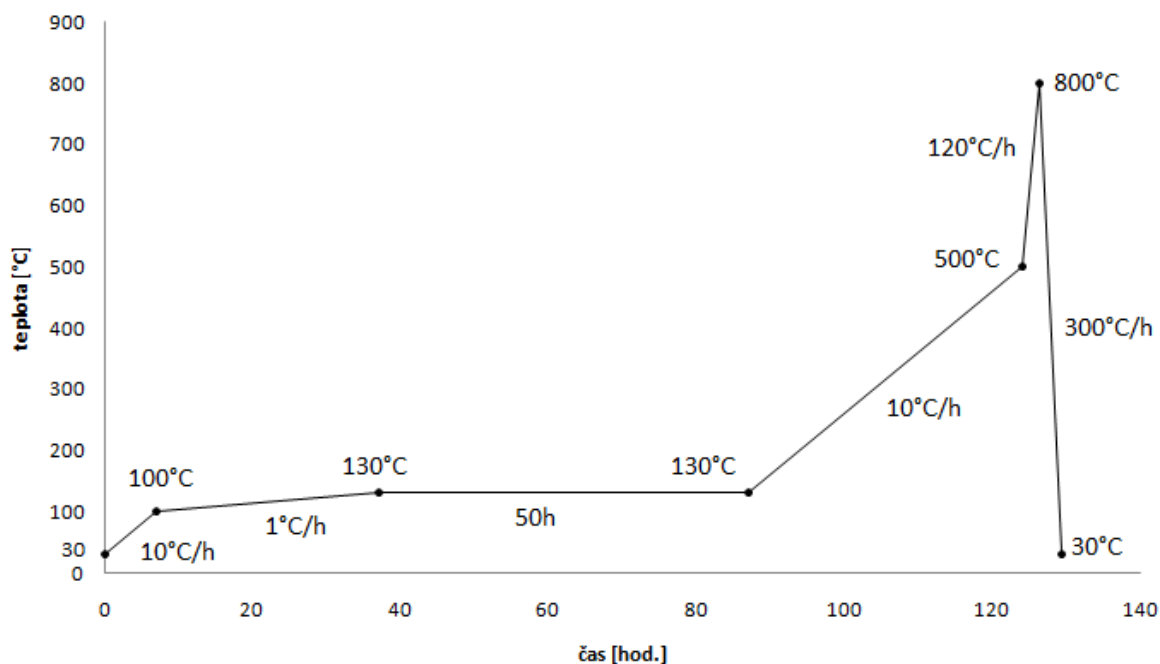
Termoplastické vytlačování tyčinek bylo prováděno na stejném přístroji, pomocí kterého byla měřena reometrie. Pro vytlačování keramických směsí byla použita jednoduchá válcová tryska z tvrzené oceli, o vnitřním průměru 3 mm a délce 30 mm. Vytlačování tyčinek se provádělo ve vertikálním směru do chladicí kapaliny (destilovaná voda) o teplotě okolí (22°C), hladina kapaliny byla 30 mm pod ústím trysky. Vytlačovací píst byl opatřen těsnícím kroužkem z PTFE. Po vytlačení jedné tyčinky byla tato odříznuta od trysky a ihned z kapaliny vyjmuta a osušena na filtračním papíře. Byly zvoleny tři rychlosti vytlačování, a to 5, 10, 20 mm.min⁻¹ při různých teplotách v rozmezí 65 – 140°C. Od každé směsi bylo naplánováno vytlačení 6 kusů tyčinek o délce ~160 mm a průměru 3 mm. V tabulce 4.2 je uveden plán pro vytlačování směsí H a X. Obě směsi Cel.A a Cel.B byly vytlačovány při teplotě 80°C a rychlosti posunu pístu 5mm.min⁻¹.

Tabulka 4.2 Varianty vytlačování pro směsi H a X

Směs H						
Teplota [°C]	65	70	80	100	120	140
Rychlost [mm/min]	10	5,10,20	5,10,20	5,10,20	5,10,20	5,10,20
Směs X						
Teplota [°C]	80	100	120	140		
Rychlost [mm/min]	5,20	5	5	20		

4.2.3 Odstraňování pojiva

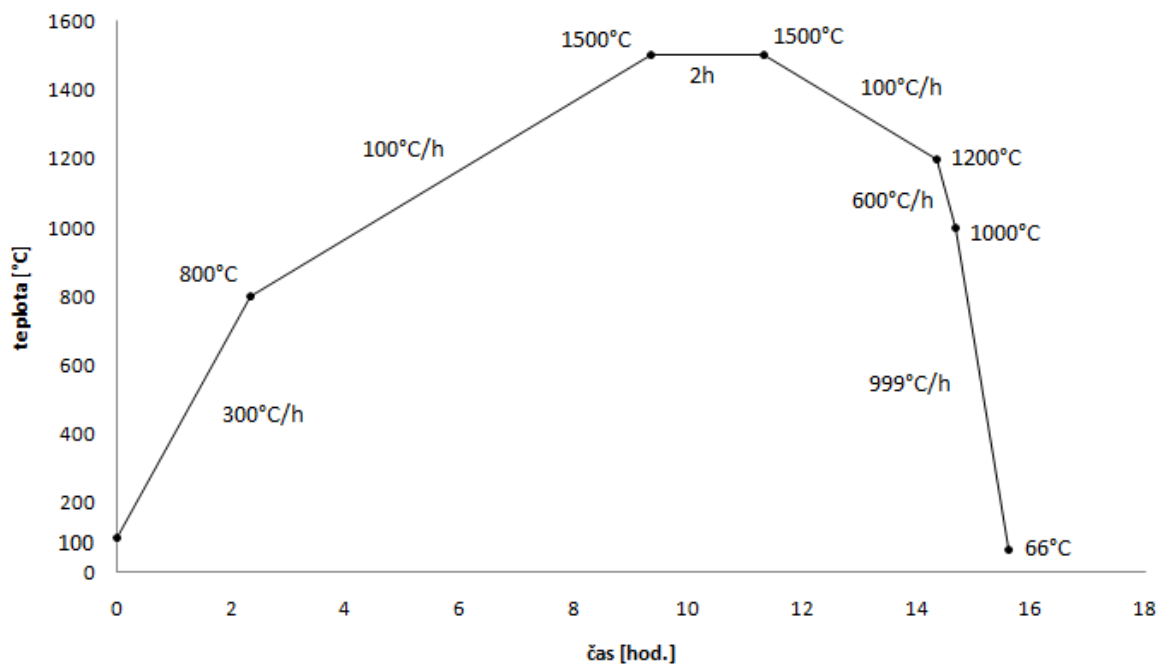
Odstraňování pojiva z vytlačených tyčinek probíhalo ve vysokoteplotní peci Linn High Therm, typ LK 312Special (Linn, SRN) v plynné atmosféře dusíku o průtoku 20-50 l/hod. Vzorčky byly během extrakce v zásypu aktivního uhlí (A5 12x30, Carbon Link, UK), které bylo předem vysušeno (300°C/3h). Teplota pece byla postupně navýšena v několika krocích až na hodnotu 800°C. Teplotní a časový průběh odstraňování pojiva je znázorněn na obrázku 4.4.



Obr. 4.4 Průběh odstraňování pojiva v plynné atmosféře dusíku

4.2.4 Slinování

Slinování vyextrahovaných tyčinek bylo provedeno ve vysokoteplotní superkanthalové peci (K2, HERAEUS, SRN). Tyčinky byly naskládány na čisté, rovné keramické plátky (Al_2O_3). Režim slinování byl stejný pro všechny vzorky. Na jeden režim slinování bylo možno do pece naložit maximálně 44 tyčinek. Celkově bylo slinuto 75 kusů. Teplotní a časový průběh slinování je znázorněn na obrázku 4.5.



Obr. 4.5 Průběh slinování keramických tyčinek

4.2.5 Příprava vzorků pro studium mikrostruktury

Z důvodu snadné manipulace se vzorkem v průběhu broušení a leštění, byly vzorky zasypány do polystyrenu KRASTEN 137. Poté byly vzorky umístěny do sušičky BINDER, kde se při teplotě 210°C za 1,5 hodiny polystyren roztavil a rovnoměrně vzorky zalil. Zalisované vzorky byly broušeny a leštěny na přístroji TegraPol-25 s hlavou TegraForce-5 (Struers, Dánsko), který pracuje se stlačeným vzduchem (0,6MPa). Po vyleštění byly vzorky z polystyrenu vyreparovány opětovným ohřevem na teplotu 210°C, očištěny v ultrazvukové pračce (Tesla, ČR) a tepelně leptány při 1400°C po dobu 5 min pro zvýraznění hranic zrn. Pro zvodivění povrchu leštěných vzorků, byly vzorky napařeny vrstvou slitiny zlato-paladium. Mikrostruktura vzorků byla studována pomocí rastrovací elektronové mikroskopie (Philips XL30, Holandsko).

4.3 Metody hodnocení

4.3.1 Hodnocení přímosti a tvarové přesnosti

Přímost a tvarová přesnost se hodnotila u vytlačených polotovarů a poté i u slinutých tyčinek pomocí digitálního posuvného měřítka Absolute digimatic caliper, model CD-15DC (Mitutoyo, UK). Přesnost posuvného měřítka je 0,01 mm. Vytlačené tyčinky byly pro účely hodnocení zakráčeny následovně:

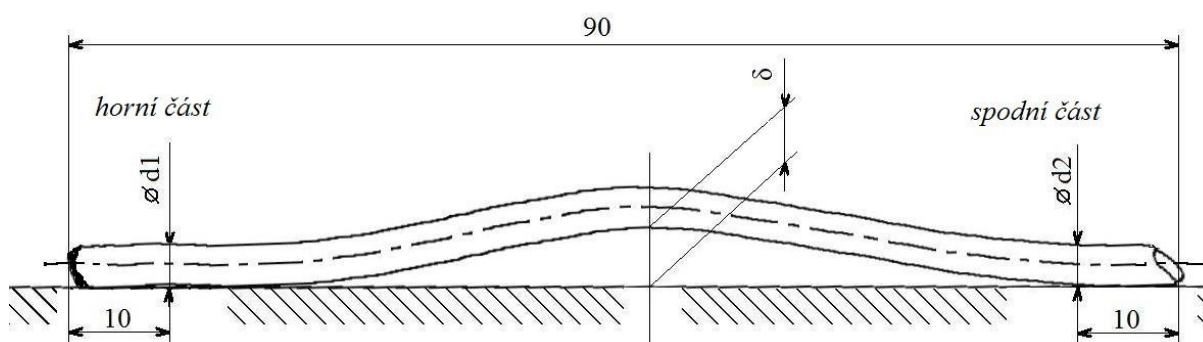
- od spodního konce tyčinky (tj. konec tyčinky, který byl vytlačen jako první) se oddělila část dlouhá ~35mm
- od tohoto místa byla naměřena délka tyčinky 90 mm a byl oddělen horní

Při hodnocení se hodnotil největší možný průhyb (maximální *odchylka přímosti*), horní a dolní průměr tyčinek a povrch tyčinky. Odchylka přímosti je rozdíl mezi skutečnou polohou skupiny vybraných bodů na čáře a přímkou proloženou dvěma danými body na této čáře [61]. Průměry d_1 a d_2 se měřily ve vzdálenosti 10 mm od zakráčených okrajů tyčinek.

Povrch tyčinek byl hodnocen vizuálně (zejména u směsí H a X) třemi stupni:

- 1 - dobrý (dokonale hladký, lesklý, bez trhlinek)
- 2 - horší (méně hladký, skoro matný, mírné trhlinky)
- 3 - špatný (drsňý, bez lesku, trhlinky po celé délce vzorku)

Schéma pro hodnocení je zobrazeno na obrázku 4.6.



Obr. 4.6 Schéma pro hodnocení vytlačených a zakráčených tyčinek

4.3.2 Rtuťová porozimetrie

Měření porozimetrie bylo provedeno u směsí X a H po tepelné extrakci pojiva na rtuťovém porozimetru Pascal 440 (Porotec, SRN). Ze slinutých tyčinek byly po 3 kusech odděleny kousky o velikosti ~10 mm. Na základě tlaku potřebného pro vtlačení rtuti do porézního vzorku a množství vtlačené rtuti byla určena distribuce velikostí pórů ve vzorku.

4.3.3 Hustota

Hustota slinutých tyčinek směsí H a X byla změřena podle Archimedovy metody (ČSN EN 623-2). Vzorky byly váženy s přesností 0,0001 g na vahách Mettler AG 64 (Mettler Toledo, SRN). Nejprve se vzorky tyčinek zvažily za sucha, hmotnost m_s a poté třikrát v kapalině (destilovaná voda), hmotnost m_1, m_2, m_3 .

4.3.4 Pórovitost slinutých tyčinek

Měření pórovitosti bylo provedeno na základě metody nasákavosti (ČSN EN 623-2) u směsí Cel.A a Cel.B jednou po extrakci pojiva a dvakrát po slinování. Tělesa byla vážena tak, že se nejdříve určila hmotnost m_1 vzorku vysušeného pod infralampou (110°C/1hod). Potom se vzorek umístil do vakuovatelného exsikátoru. Evakuovaný vzorek se nechal nasáknout destilovanou vodou se smáčedlem a při ponoření do stejné kapaliny na vahách se určila jeho zdánlivá hmotnost m_2 . Následně se vzorek jemně otřel pro zbavení kapaliny ulpělé na povrchu a poté se stále nasáknutý smáčecí kapalinou zvažil na vzduchu, hmotnost otřeného vzorku m_3 .

Z těchto tří hmotností byla stanovena relativní hustota vzorků ρ_{rel} , dle vztahu:

$$\rho_{rel} = \frac{\rho_{H_2O}}{\rho_{teor}} \cdot \frac{m_1}{m_3 - m_2} \cdot 100, [\%] \quad (17)$$

Pro teoretickou hustotu byla použita hodnota $\rho_{teor} = 6,08 \text{ g.cm}^{-3}$ pro prášek $ZrO_2 + 3\text{mol}\% Y_2O_3$.

4.3.5 Stanovení velikosti zrna

Vyleštěné vzorky byly z polystyrenu vypreparovány ohřevem na teplotu 210°C, očištěny v ultrazvukové pračce (Tesla, ČR) a tepelně leptány při 1400°C po dobu 5 min pro zvýraznění hranic zrn. Pro zvodivění povrchu leštěných vzorků, byly vzorky napařeny vrstvou slitiny zlato-paladium. Mikrostruktura vzorků byla studována pomocí rastrovací elektronové mikroskopie (Philips XL30, Holandsko).

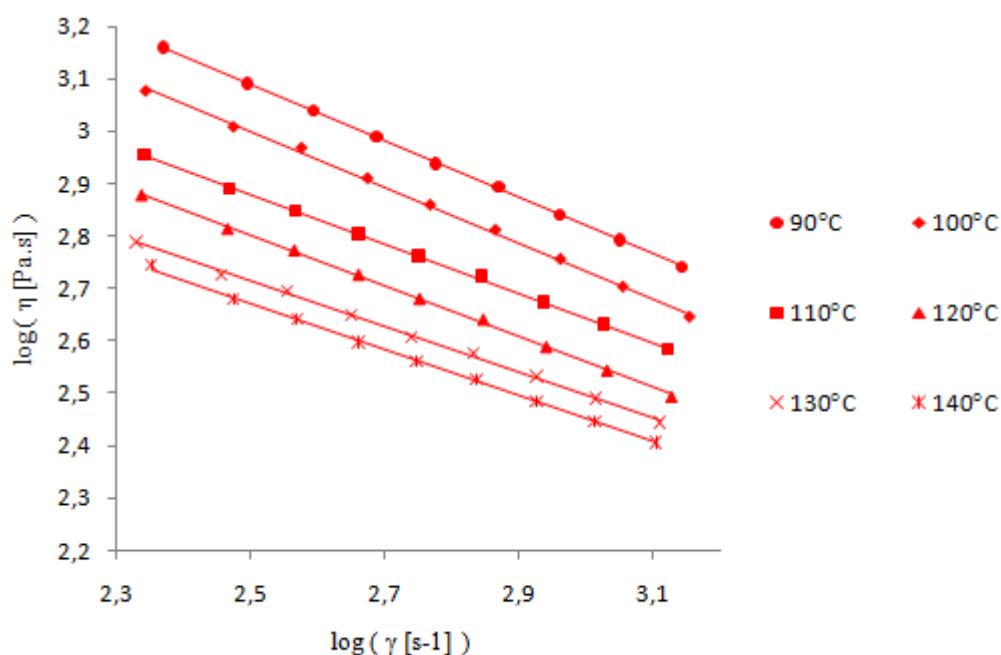
Pomocí lineární průsečkové metody (dle ČSN EN 643) byla u směsí X a H stanovena střední velikost zrn slinutých keramických vzorků. Pro vyhodnocování velikosti zrn byly zhotoveny snímky z rastrovacího elektronového mikroskopu. Pro dva slinuté vzorky směsí X a H byly vyfoceny 3 fotografie s mikrostrukturou zvýrazněnou po tepelném leptání a na každé z těchto mikrofotografií bylo vyhodnocováno 7 nebo 8 úseček. Byl vyhodnocen počet protnutých hranic zrn na jednotlivých úsečkách. Po přepočtu měřítka byla spočítána velikost zrn.

5 Výsledky a diskuze

5.1 Reologické vlastnosti připravených suspenzí

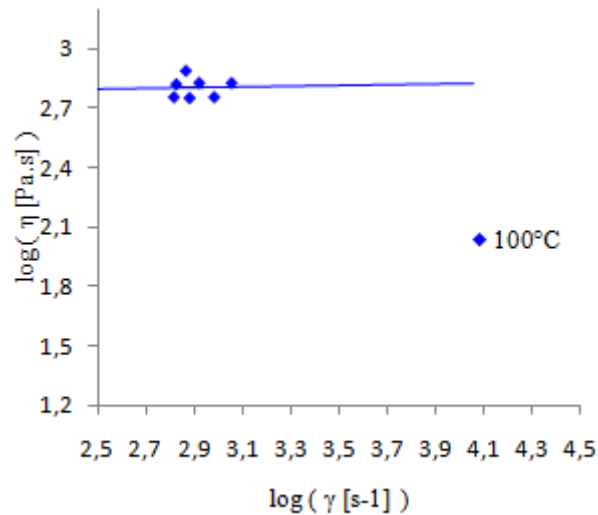
Pro porovnání způsobů přípravy směsí byla provedena reologická měření. Nejprve bylo nutné změřit viskozitu směsi připravené hnětením. Obrázek 5.1 zobrazuje závislost viskozity na rychlosti smykové deformace při teplotách od 90 do 140°C směsi H. Takto připravená směs vykazovala přes celý teplotní rozsah pseudoplastické chování - při zvýšení rychlosti smykové deformace klesala viskozita. Závislost viskozity na rychlosti smykové deformace byla popsána mocninným zákonem (*Ostwald-de Waeleův vztah*).

Zvolený model byl ve velmi dobré korelaci s naměřenými hodnotami, korelační koeficient byl $r^2 > 0,99$. Exponent n mocninného zákona se pro zvolené teploty pohyboval od 0,46 do 0,57, jeho průměrná hodnota byla 0,517. V práci [43] bylo dosaženo obdobných vlastností, při podobném složení směsi (jako keram. prášek byl použit ZrO_2 stabilizovaný 8mol% Y_2O_3).



Obr. 5.1 Reologické vlastnosti směsi H při rozdílných teplotách

Naproti tomu měření reologického chování u směsi X bylo problematické. Při měření neustále kolísala síla potřebná pro vytlačování směsi kapilárou a hodnoty viskozity, které se podařilo získat, nevykazovaly očekávanou závislost na rychlosti smykové deformace (viz obr. 5.2).

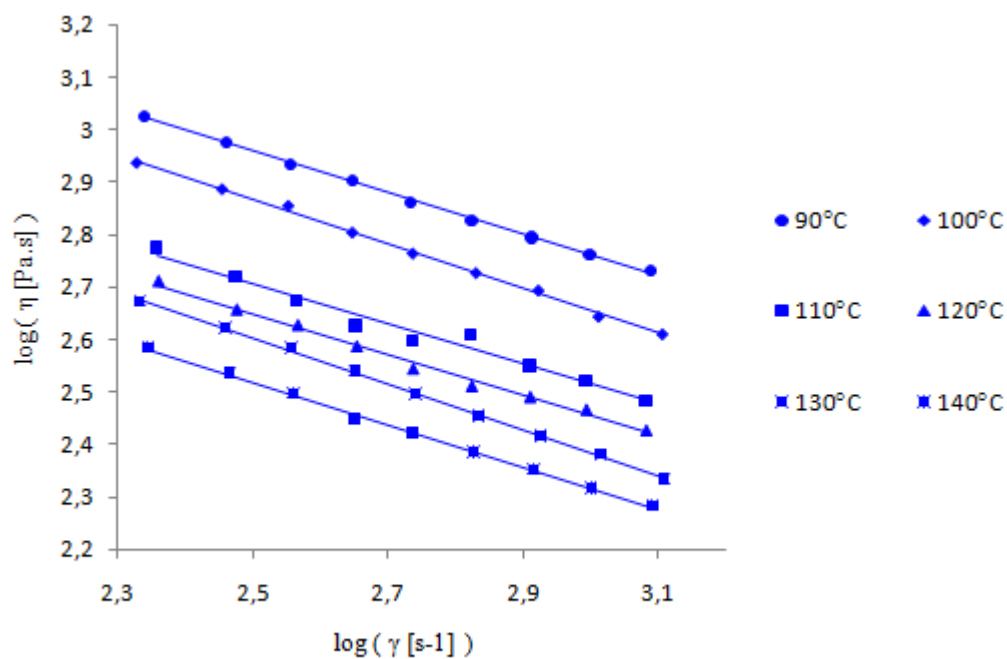


Obr. 5.2 Reologické chování směsi X – před homogenizací

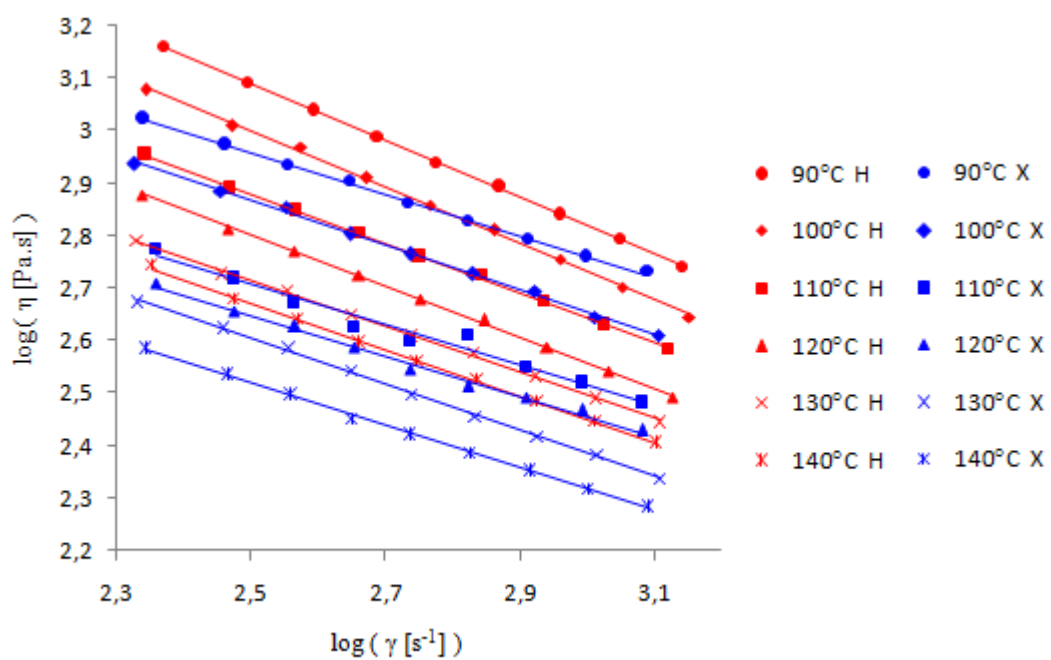
Graf na obrázku 5.2 dokonce vykazuje mírně dilatantní chování směsi, ($n=1,02$). Proto byly směsi, připravované rozpouštěním, protlačeny nejprve přes trysku s průměrem 1 mm, aby bylo dosaženo její homogenizace. Protlačená struna byla nalámana na jemné granulky o délce ~5mm. Teprve potom bylo možné spolehlivě měřit reometrii směsi X. Je tedy zřejmé, že při odpařování rozpouštědla při přípravě směsi X došlo k částečné segregaci prášku a pojiva a je nezbytná homogenizace směsi před jejím použitím.

Reologické chování směsi X je na obrázku 5.3. Korelační koeficient byl $r^2 > 0,99$, pouze u teploty 110°C byl korelační koeficient $r^2 = 0,974$. Exponent n mocninného zákona se pro zvolené teploty pohyboval od 0,56 do 0,62, jeho průměrná hodnota byla 0,595. Na obrázku 5.4 jsou porovnány reologické vlastnosti směsí H a X. Směs X má oproti směsi H nižší viskozitu a menší pseudoplastický charakter (tj. vyšší hodnotu exponentu n), což mohlo být způsobeno odlišnou přípravou směsí. V rozpouštědle došlo pravděpodobně k lepší distribuci keramických částic než při míchání v tavenině. Pravidelnější a jemnější částice z přípravy v rozpouštědle by vysvětlovaly rozdíly v reologickém chování mezi směsí H a X.

Pro směsi Cel.A a Cel.B nebylo možné změřit reologii. Po provedeném měření, kdy reometr korektně dokončil vytlačování struny, bylo programem KARS zobrazeno varovné hlášení, že nezpracovaná data z reometru jsou „kriticky vadná“ (defektní). To bylo pravděpodobně způsobeno velmi nízkými silami potřebnými k protlačení směsí s celulózou při testovacích teplotách (100-140°C).



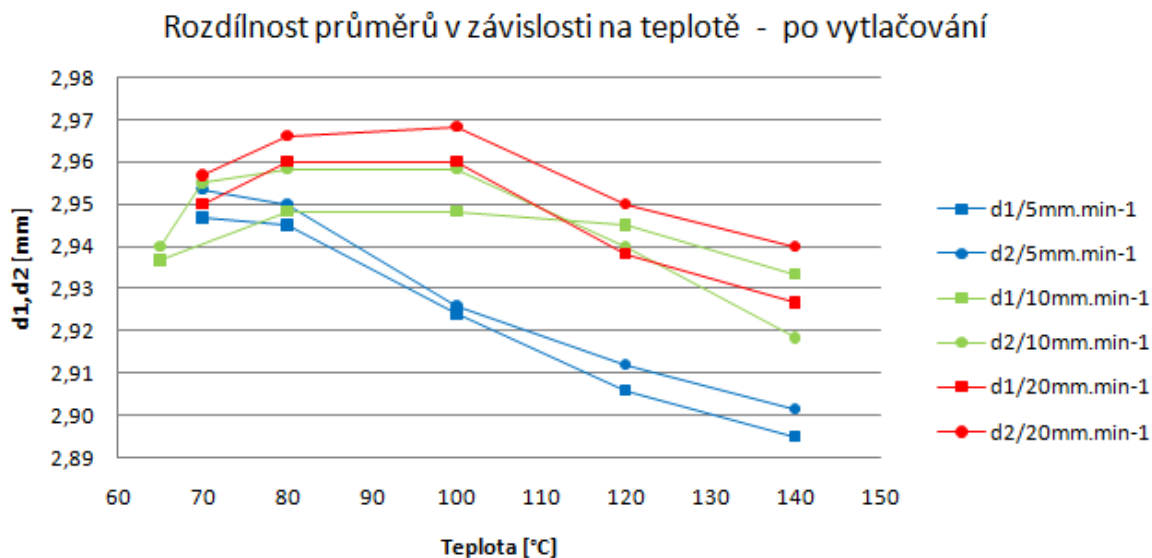
Obr. 5.3 Reologické vlastnosti směsi X (stejné teploty jako u směsi H)



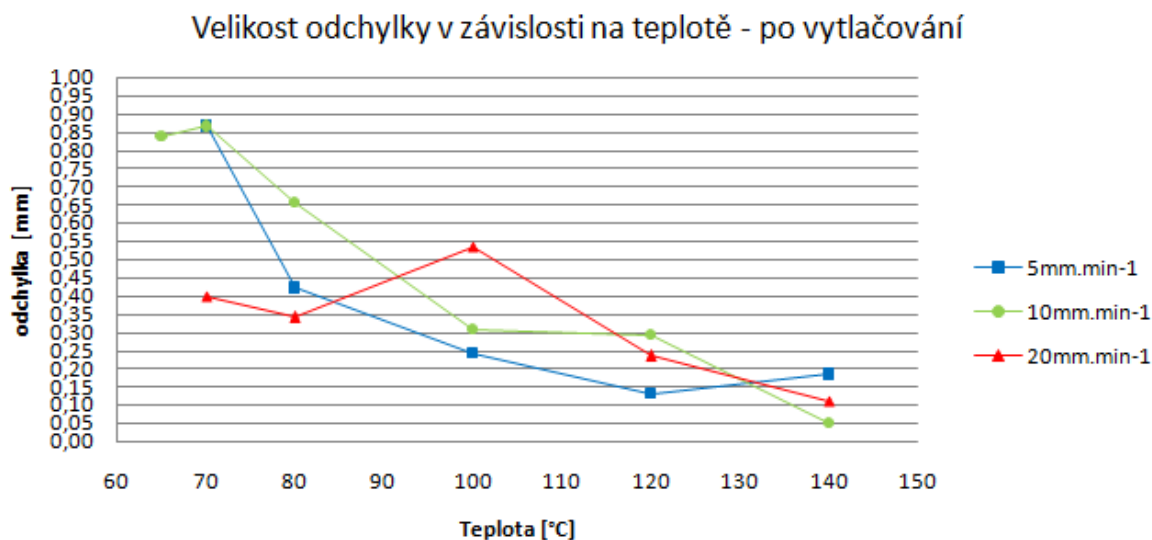
Obr. 5.4 Srovnání viskozit směsí H a X

5.2 Protlačování a vliv teploty na přímost a tvarovou přesnost

Přímost a tvarová přesnost byla stanovena na tělesech po vytlačení, tak i u těles po slnutí. Jak bylo uvedeno v experimentální části, největší škála teplot a rychlostí vytlačování byla použita u směsi H (připravena v hnětáku). Podmínky pro vytlačování ostatních směsí, jejichž experimenty byly omezeny vzhledem k množství připravené směsi, byly navrženy na základě hodnocení směsi H. Z naměřených hodnot po vytlačování lze vyvodit závěr, že teplota vytlačování má určitý vliv na měřené veličiny. Z obr. 5.5 je patrné, že rozdíl průměrů d_1 a d_2 se zvyšoval při stoupající teplotě, zatímco samotné průměry se zmenšovaly (zúžení).



Obr. 5.5 Závislost změny průměrů vzorků směsi H na teplotě vytlačování



Obr. 5.6 Závislost odchyly přímosti u vzorků směsi H na teplotě vytlačování

Při vyšších teplotách byly extrudované tyčinky méně zprohýbané (obr. 5.6). To mohlo být způsobeno při samotném vytlačování protažením a dorovnáním průhybu vlastní vahou tyčinky. Druhým vlivem na menší velikost odchyly může být nižší viskozita směsi při vyšších teplotách.

V tabulce 5.1 jsou minima a maxima z průměrných hodnot jednotlivých veličin směsí H a X a jmenovité hodnoty pro směsi Cel.A, Cel.B, měřené po vytlačování. Průměrné hodnoty byly vypočteny převážně ze šesti vytlačených tyčinek od všech směsí a variant vytlačování.

Tabulka 5.1 Minima a maxima měřených veličin z průměrných hodnot po vytlačování

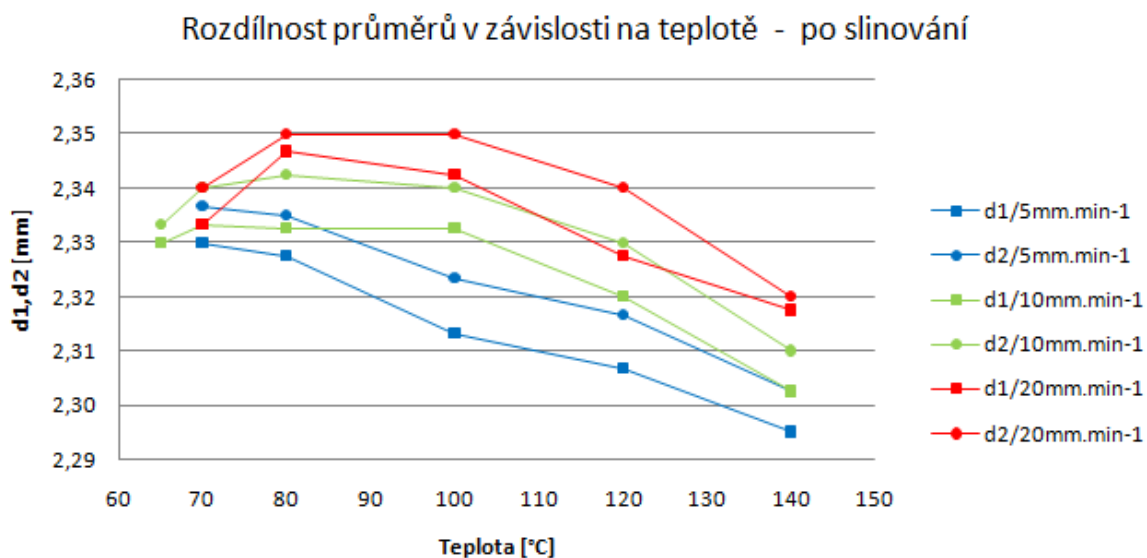
Směs		H	X	Cel.A (80°C/5)	Cel.B (80°C/5)
d1	min	2,895 (140°C/5)	2,898 (140°C/5)	2,893	2,927
	max	2,960 (100°C/20)	2,967 (80°C/20)		
d2	min	2,902 (140°C/5)	2,914 (120°C/5)	2,940	2,928
	max	2,968 (100°C/20)	2,973 (80°C/20)		
d2-d1	min	0,002 (100°C/5)	0,002 (100°C/5)	0,047	0,002
	max	0,013 (100°C/10)	0,027 (140°C/20)		
δ	min	0,025 (140°C/10)	0,117 (140°C/20)	0,067	0,300
	max	0,865 (70°C/10)	0,422 (100°C/5)		
povrch	min	1,2 (140°C/10)	1,2 (80°C/20)	-	-
	max	2,2 (120°C/10)	3,0 (120°C/5)		

Poznámka: V závorce jsou parametry vytlačování – teplota [°C] a rychlost [mm.min⁻¹]

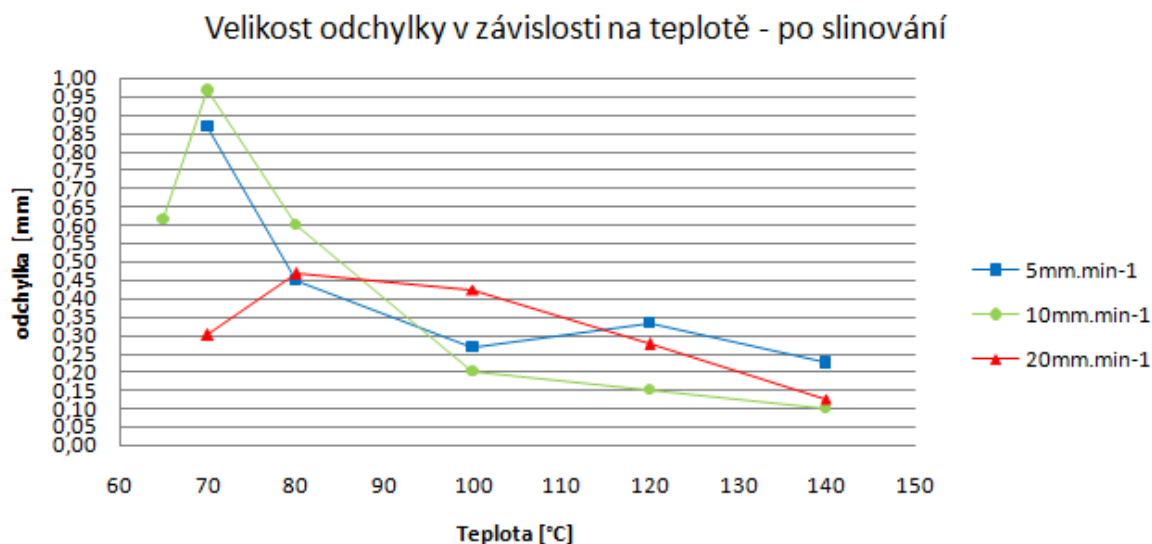
Nejlépeších výsledků po vytlačování bylo celkově dosaženo:

- u směsi H při teplotě 140°C a rychlosti vytlačování 10 mm.min⁻¹ (hodnoty: d1= 2,907, d2= 2,918, d2-d1= 0,012, δ = 0,025, povrch 1,2);
- u směsi X při teplotě 80°C a rychlosti vytlačování 5 mm.min⁻¹ (hodnoty: d1= 2,943, d2= 2,948, d2-d1= 0,005, δ = 0,125, povrch 1,3).

Mezi závislostmi pro změny průměrů na teplotě před extrakcí pojiva a po slinování (obr. 5.7) nedošlo k výraznější změně trendu této závislosti. Při slinutí proběhlo smrštění keramických tyčinek přibližně o 20 % a tomu odpovídají i menší průměry d1 a d2.



Obr. 5.7 Závislost změny průměrů vzorků směsi H na teplotě vytlačování po slinování



Obr. 5.8 Závislost odchyly u vzorků směsi H na teplotě vytlačování po slinování

Při porovnání velikosti odchytek od přímosti před extrakcí pojiva a po slinování (obr. 5.8) došlo ke zmenšení píku při teplotě 100°C a rychlosti 20mm.min⁻¹. Vzhledem k tomu že u dvou zbylých rychlostí nedošlo k výrazné změně, lze tuto změnu považovat za chybu, která mohla být způsobena nepřesnostmi při měření. V tabulce 5.2 jsou minima a maxima z průměrných hodnot jednotlivých veličin směsi H a X a jmenovité hodnoty pro směsi Cel.A, Cel.B, měřené po slinování. Průměrné hodnoty byly vypočteny převážně ze 3 nebo 4 sliutých tyčinek od všech směsí a variant vytlačování.

Tabulka 5.2 Minima a maxima měřených veličin z průměrných hodnot po slinutí

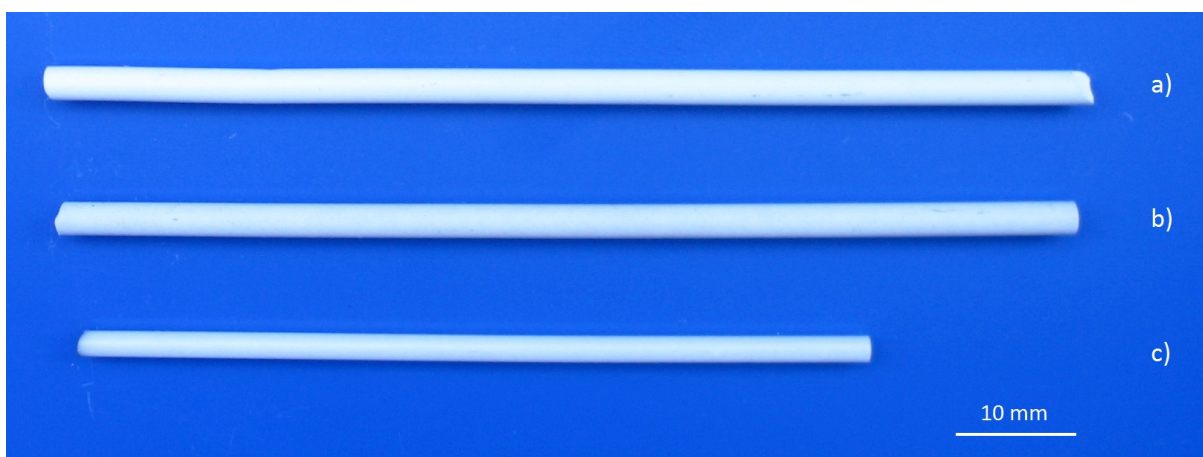
	Směs	H	X	Cel.A (80°C/5)	Cel.B (80°C/5)
d1	min	2,295 (140°C/5)	2,300 (140°C/5)	2,115	2,290
	max	2,347 (80°C/20)	2,347 (80°C/20)		
d2	min	2,303 (140°C/5)	2,310 (140°C/5)	2,143	2,287
	max	2,350 (100°C/20)	2,350 (80°C/20)		
d2-d1	min	0,002 (140°C/20)	0,003 (*)	0,028	-0,003
	max	0,012 (120°C/20)	0,015 (140°C/20)		
δ	min	0,100 (140°C/10)	0,050 (140°C/20)	0,100	0,250
	max	0,967 (70°C/10)	0,400 (80°C/20)		
povrch	min	1,0 (**)	1,0 (80°C/5, 20), 1,0 (140°C/5)	-	-
	max	2,0 (120°C/5)	3,0 (120°C/5)		

Poznámky: V závorce jsou parametry vytlačování – teplota [°C] a rychlost [mm.min⁻¹]
 * Hodnota 0,003 byla vypočtena u tří variant: 80°C/5 , 80°C/20 , 120°C/5
 ** Více než tři varianty měly hladký povrch

Nejlepších výsledků po slinování bylo celkově dosaženo:

- u směsi H při teplotě 140°C a rychlosti vytlačování 10 mm.min⁻¹ (hodnoty: d1= 2,303, d2= 2,310, d2-d1= 0,008, δ= 0,100, povrch 1,0);
- u směsi X při teplotě 80°C a rychlosti vytlačování 5 mm.min⁻¹ (hodnoty: d1= 2,337, d2= 2,340, d2-d1= 0,003, δ= 0,100, povrch 1,0).

Na obrázku 5.9 jsou zobrazeny keramické tyčinky ze směsi H $140^{\circ}\text{C}/20\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ ve třech etapách zpracování.



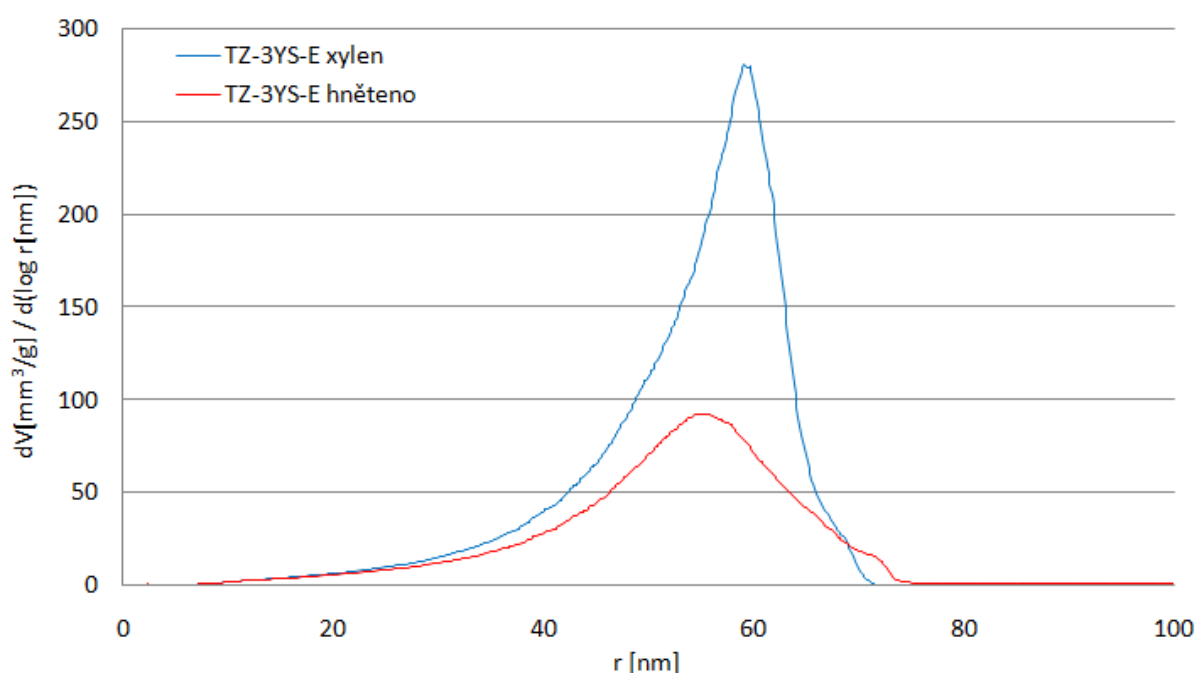
Obr. 5.9 Keramické tyčinky: a) po vytlačování, b) odstraněno pojivo, c) slinutý díl

5.3 Hustota a mikrostruktura slinutých keramických tyčinek

Pro porovnání vlivu rozdílné přípravy keramické suspenze na vlastnosti slinutých tyčinek byly pro analýzy vybrány a připraveny dva vzorky, a to s podobnými podmínkami extruze; směs H $140^{\circ}\text{C}/10\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ a směs X $140^{\circ}\text{C}/5\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$. Dále byly analyzovány vzorky Cel.A a Cel.B.

5.3.1 Distribuce velikosti pórů

Distribuce velikosti pórů vzorků po extrakci pojiva směsí H a X je vykreslena v grafu na obrázku 5.10. Směs z xylenu měla střední velikost pórů ~ 120 nm a největší póry měly velikost ~ 140 nm. U směsi z hnětáku byla střední velikost pórů o velikosti ~ 114 nm a největší póry měly velikost ~ 150 nm. Lze tedy konstatovat, že uspořádání částic se v polotovarech připravených z různých suspenzí podstatně nelišilo.



Obr. 5.10 Distribuce velikosti pórů keramických polotovarů

5.3.2 Hustota slinutých vzorků

Dosažené relativní hustoty včetně směrodatných odchylek (s) jsou uvedeny v tabulce 5.3.

Tabulka 5.3 Hustoty keramických tyčinek

vzorek	ρ_{rel} [%]	s [% t.h.]
H $140^{\circ}\text{C}/10\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$	99,44	0,04
X $140^{\circ}\text{C}/5\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$	99,42	0,07

Relativní hustoty slinutých tyčinek se při rozdílné přípravě směsí nijak výrazně nelišily.

5.3.3 Pórovitost vzorků s celulórou

Pórovitost u směsí Cel.A a Cel.B byla měřena jednou po extrakci pojiva a dvakrát po slinování. Vypočtené relativní hustoty u směsí s celulórou jsou uvedeny v tabulce 5.4.

Tabulka 5.4 Hustoty porézních keramických tyčinek

stav	vzorek	ρ_{rel} [%]
po extrakci pojiva	Cel.A	40,10
	Cel.B	42,22
po slinování	Cel.A	81,80
		81,44
	Cel.B	82,36
		82,27

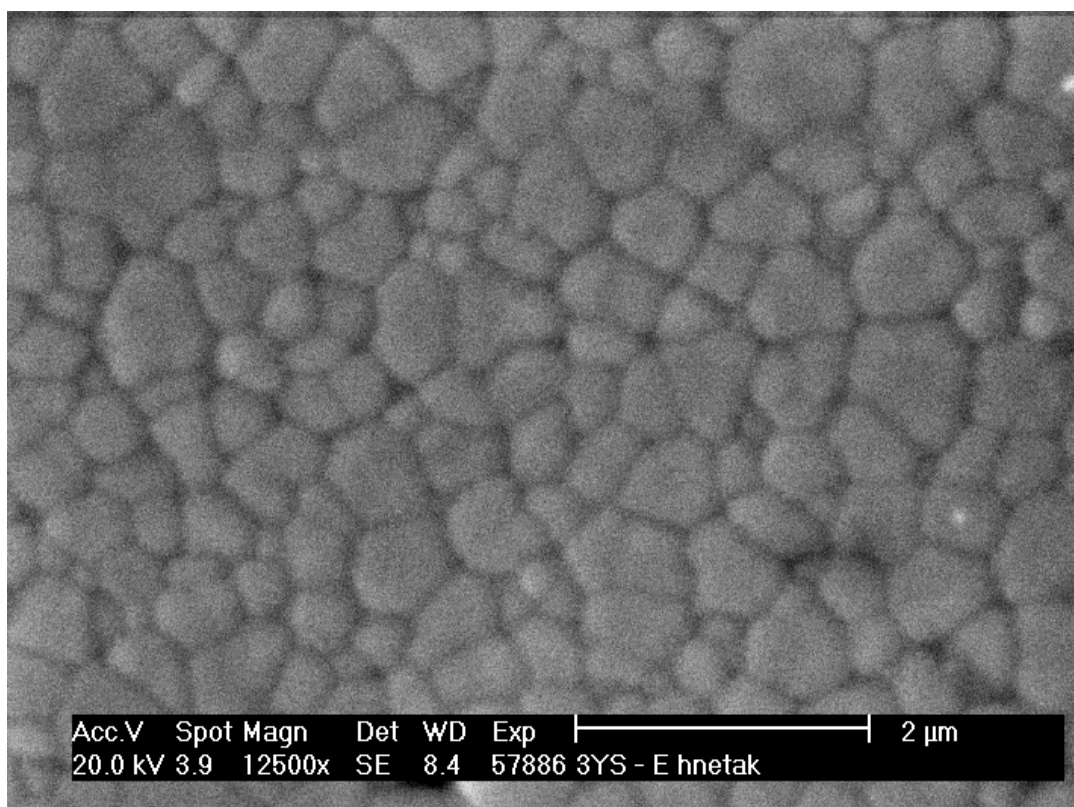
Hustota vzorku Cel.A po extrakci pojiva byla nižší přibližně o 2% oproti hustotě Cel.B. Rozdíl v hustotách potvrzuje, že s vyšším obsahem pojiva v keramickém polotovaru (jako je tomu v případě směsi Cel.A) roste i pórovitost keramických dílů. Analogicky tomu tak bylo i v případě měření pórovitosti po slinování. Je však třeba poznamenat, že rozdíl ve složení suspenzí (30 obj.% ZrO₂ u směsi Cel.A vs. 37 obj. % ZrO₂ u směsi Cel.B) byl podstatně vyšší než výsledný rozdíl 1,3 % u slinutých těles.

5.3.4 Mikrostruktura po slinování

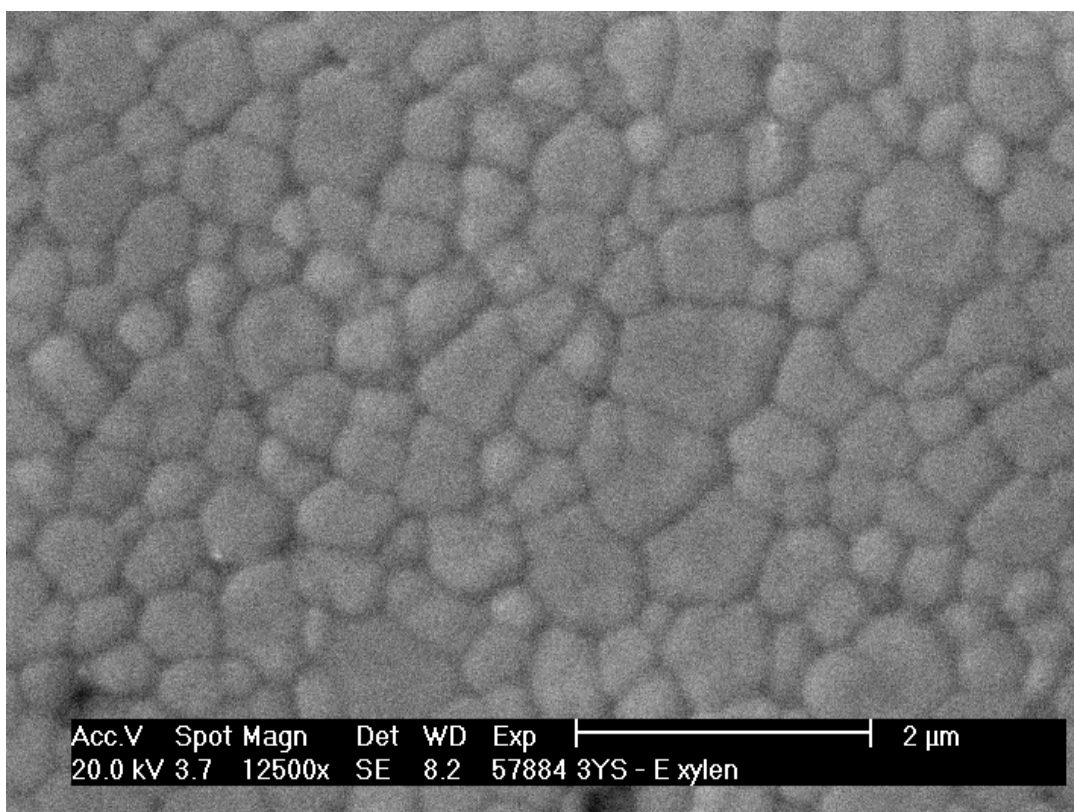
Na obrázcích 5.11 a 5.12 jsou uvedeny příklady mikrostruktury slinutých a tepelně naleptaných keramických vzorků, které byly připraveny ze směsí H a X. Tyto a další snímky sloužily jako podklad pro zjištění velikosti zrn. Pro vzorek připravený hnětením byla střední velikost zrna $\bar{x} = 0,44 \mu m$. U vzorku ze směsi X se velikost zrna výrazně nelišila, byla stanovena na $\bar{x} = 0,43 \mu m$.

Velikost zrna u vzorků Cel.A a Cel.B nebyla z důvodu porózy počítána. Snímky struktur vzorků Cel.A a Cel.B jsou na obrázcích 5.13 až 5.16. Z vnitřní mikrostruktury směsi Cel.A (obr. 3.13) je vidět, že póry nejsou nijak směrované a nedošlo ani k výraznému propojení těchto pórů. Velikost pórů se pohybovala od 1 až do 50 μm . Na obr. 5.14 je vyfocen detail póru o maximální velikosti 40 až 50 μm . Stejně struktury bylo dosaženo i u směsi Cel.B.

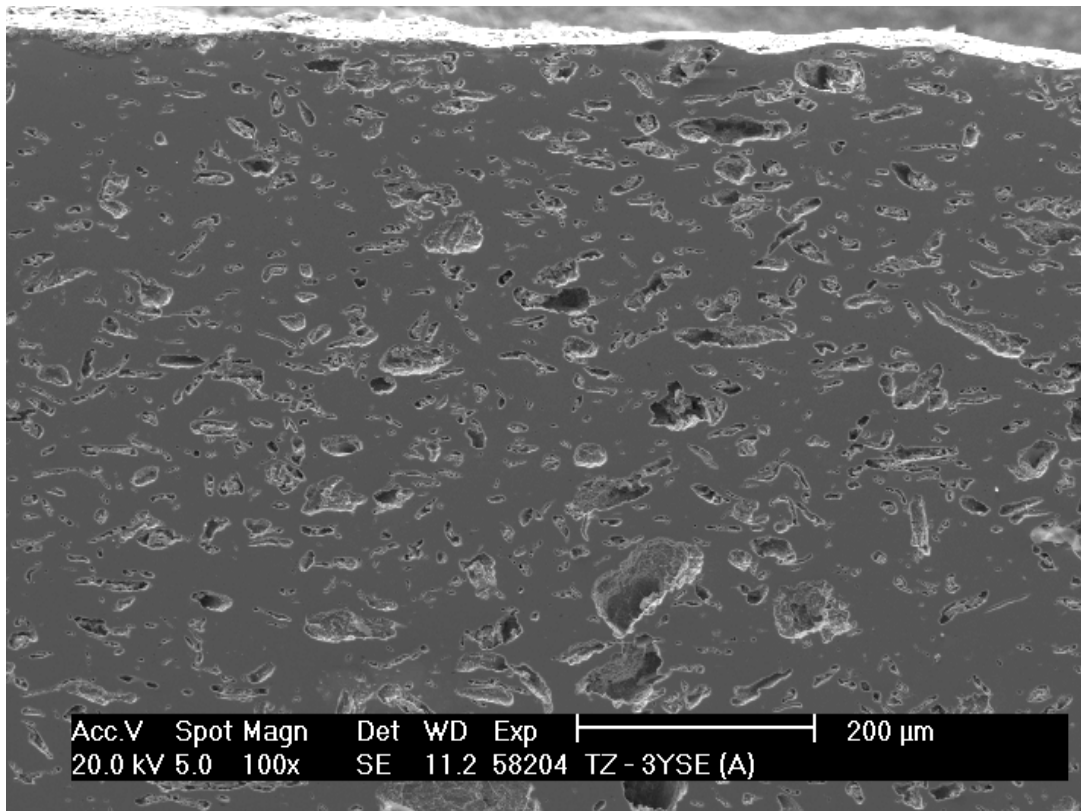
Na obrázku 5.17 je snímek vzorku Cel.B s podélnou trhlinou. Tato trhlina mohla vzniknout při vytlačování jako bublinový defekt nebo při extrakci pojiva, kdy mohlo dojít k nakupení plynné složky pojiva a následné deformaci.



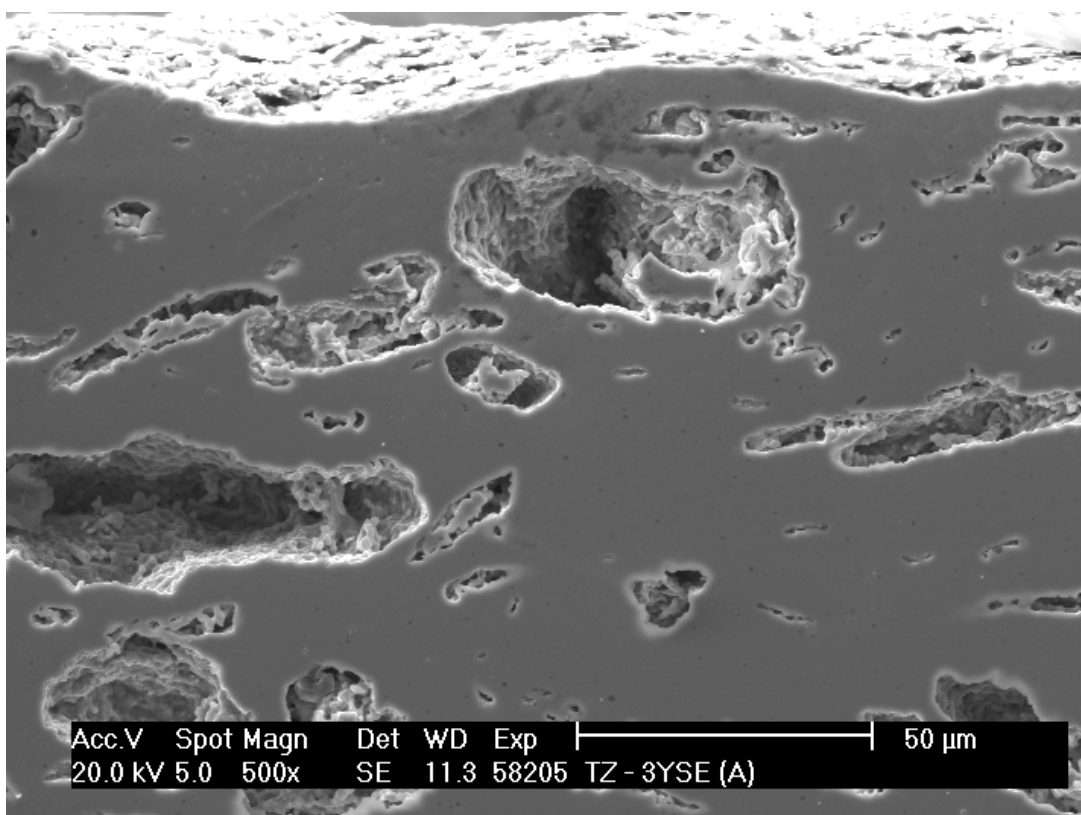
Obr. 5.11 Mikrostruktura vzorku H 140°C/10mm.min⁻¹



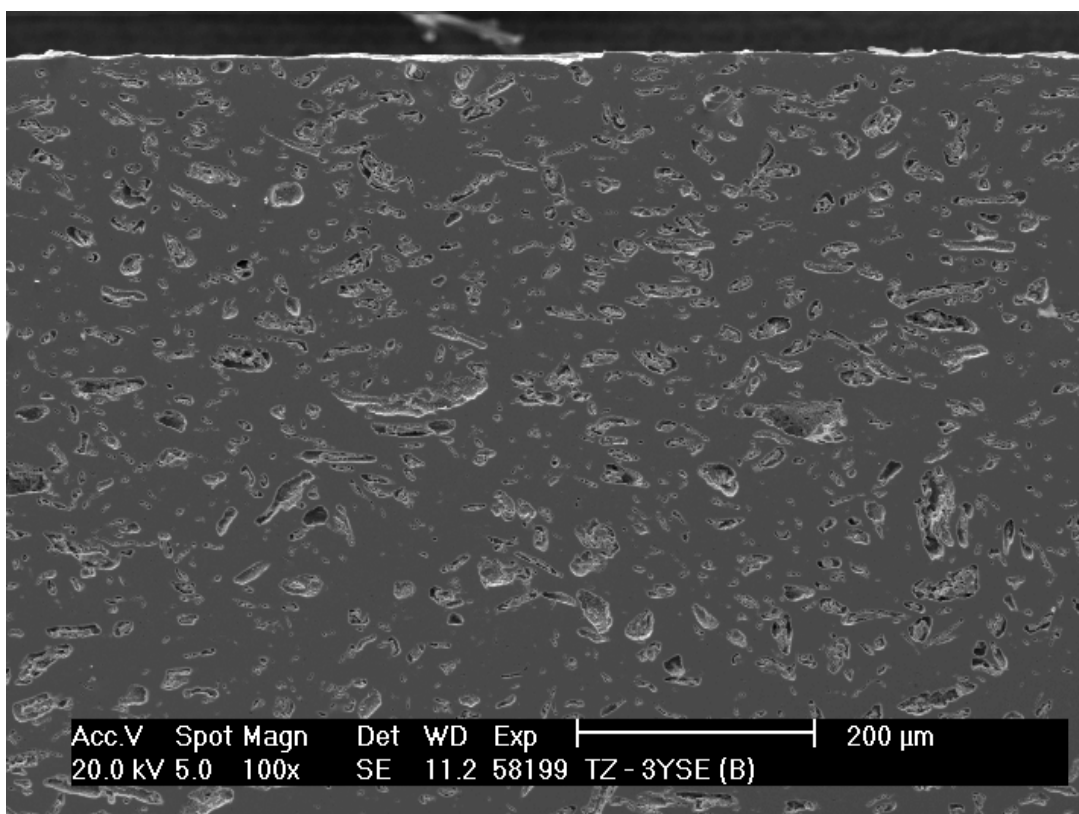
Obr. 5.12 Mikrostruktura vzorku X 140°C/5mm.min⁻¹



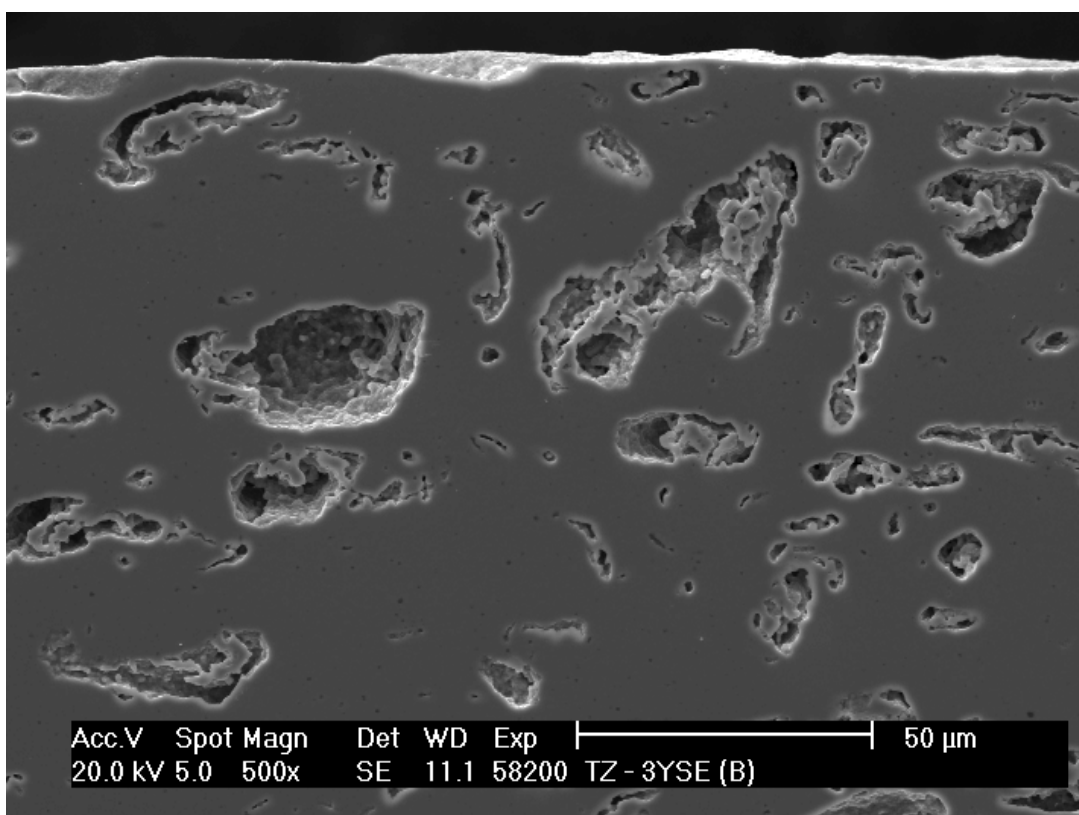
Obr. 5.13 Mikrostruktura vzorku Cel.A 80°C/5mm.min⁻¹



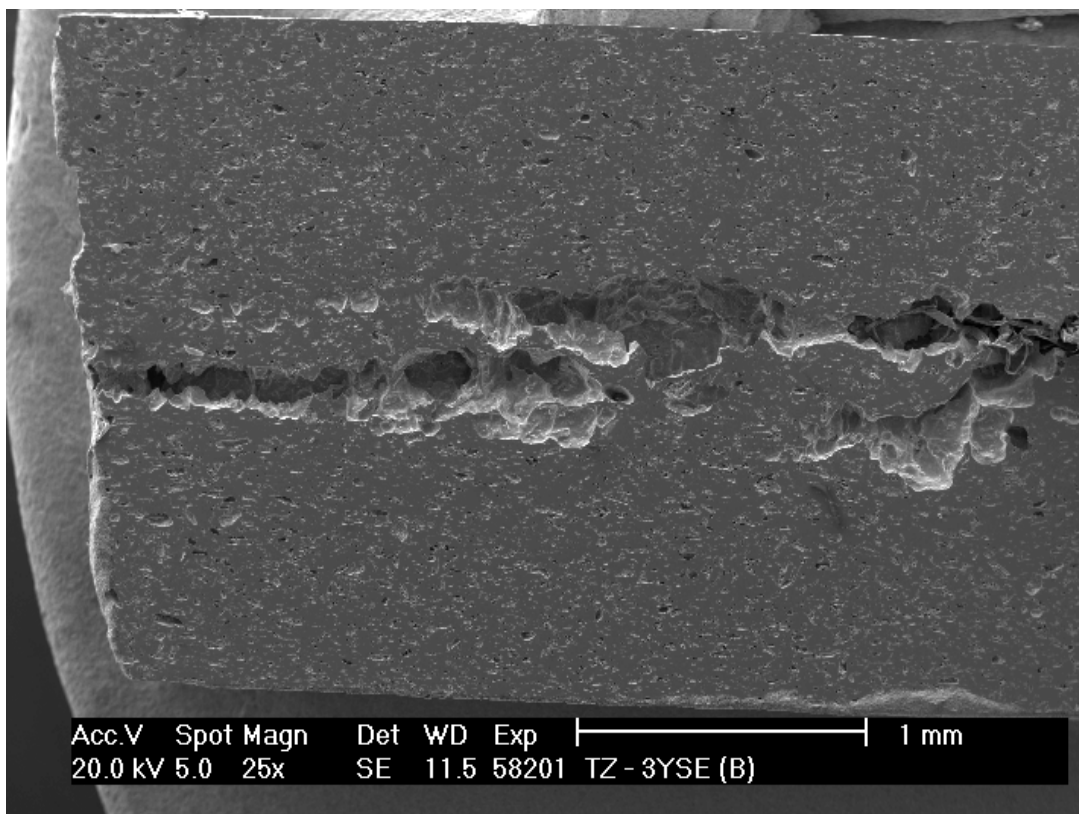
Obr. 5.14 Detail většího póru vzorku Cel.A 80°C/5mm.min⁻¹



Obr. 5.15 Mikrostruktura vzorku Cel.B 80°C/5mm.min⁻¹



Obr. 5.16 Detaily pórů vzorku Cel.B 80°C/5mm.min⁻¹



Obr. 5.17 Trhlina ve vzorku Cel.B 80°C/5mm.min⁻¹

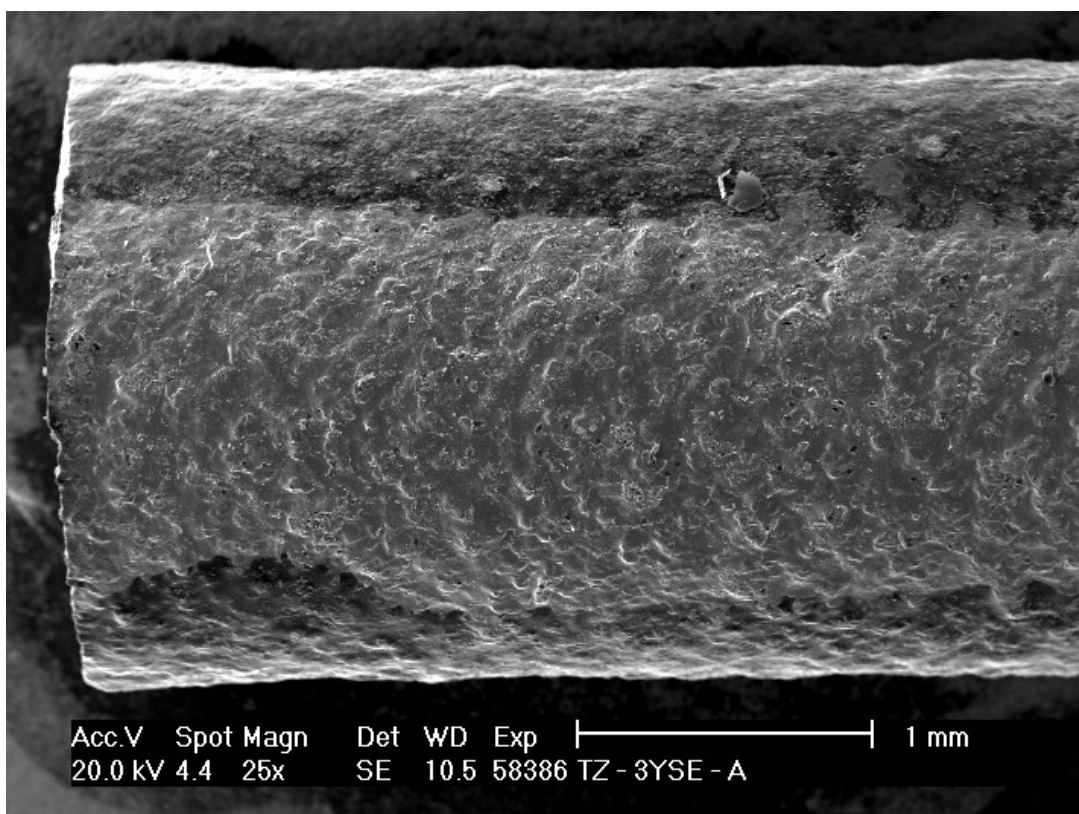
5.3.5 Povrch porézních vzorků

Aby bylo možné zjistit, zda porézní „kanálky“ ústí až na povrch vzorku, bylo nutné zhotovit i fotky povrchů, zobrazené na obr. 5.18 až 5.21.

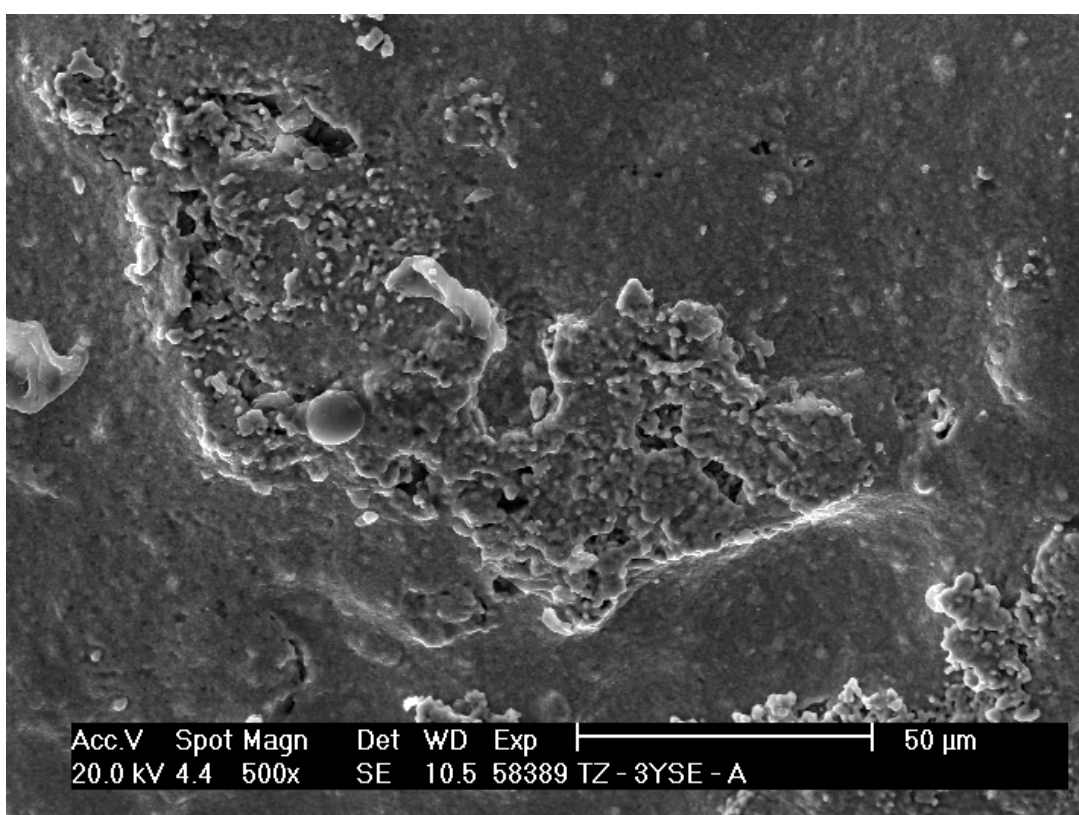
Povrch slinuté keramické tyčinky směsi Cel.A (obr. 5.18) nevykazuje, že by větší póry ústily až přímo k povrchu. Byly však pozorovány puchýře (obr. 5.19), u některých z nich zřejmě došlo k poškození při manipulaci vzorků. Tyto puchýře, o velikosti až 100 μm , se mohly vytvořit při vytlačování zamáznutím pórotvorné přísady (celulózy) směsí prášku a pojiva.

U slinuté keramické tyčinky směsi Cel.B byl již povrch strukturně směřován (obr. 5.20). Při detailnějším pohledu (obr. 5.21) nebyly pozorovány puchýřky, ale čisté a neotřepené póry o přibližné velikosti 35 μm .

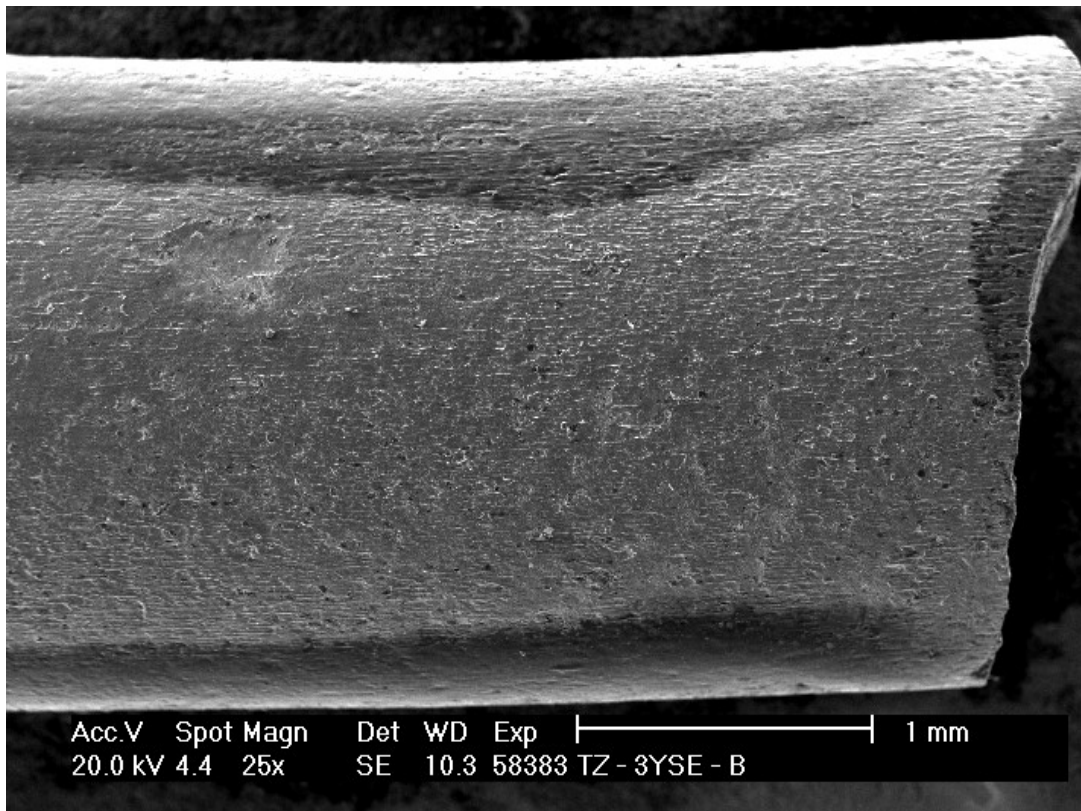
U obou typů porézních vzorků však bylo množství otevřených pórů na povrchu těles nižší než bylo nalezeno v objemu tělesa.



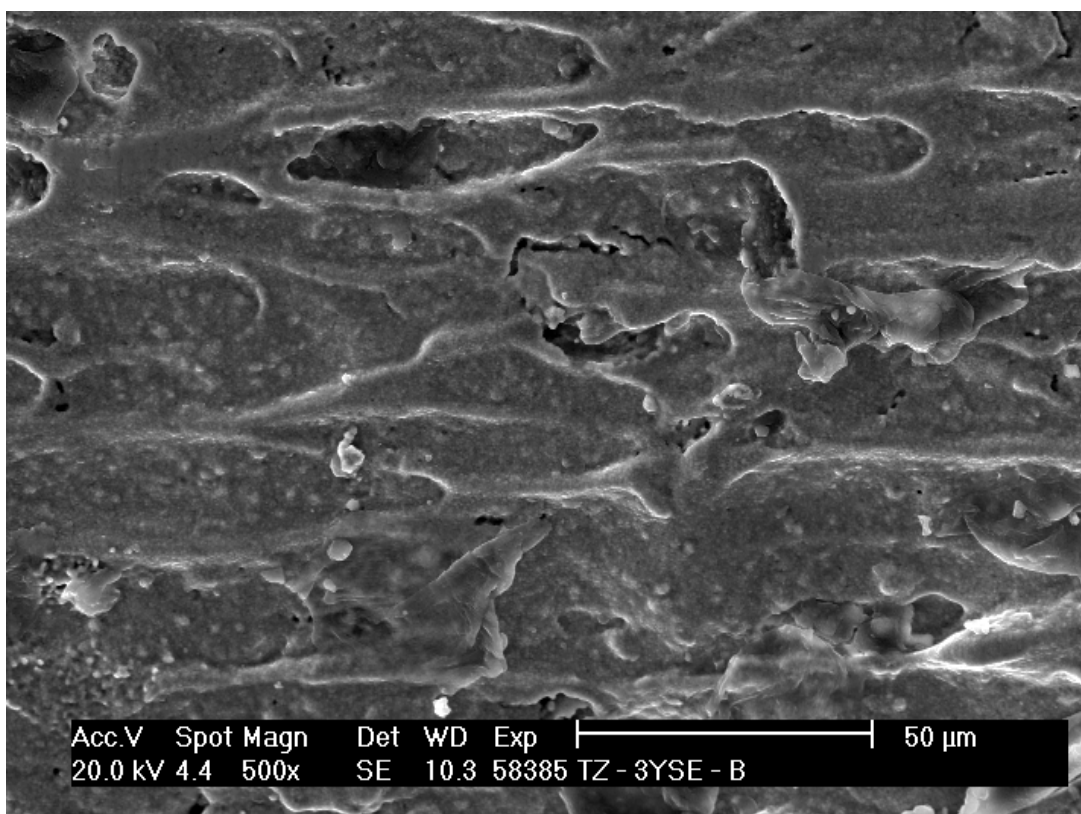
Obr. 5.18 Povrch keramické tyčinky Cel.A 80°C/5mm.min⁻¹



Obr. 5.19 Detail povrchu vzorku Cel.A 80°C/5mm.min⁻¹ s „puchýřem“



Obr. 5.20 Povrch keramické tyčinky Cel.B 80°C/5mm.min⁻¹



Obr. 5.21 Detail povrchu vzorku Cel.A 80°C/5mm.min⁻¹

6 Závěr

Na základě literární rešerše bylo studováno tvarování keramického prášku ZrO_2 (stabilizovaného 3 mol% Y_2O_3) pomocí metody termoplastického vytlačování. Touto metodou bylo možné připravit vzorky keramických tyčinek s průměrem 3 mm a délce 90 mm bez výrazných deformací nebo nepravidlostí. Pro přípravu směsí bylo použito dvou technik: mísení keramického prášku s pojivem pomocí lopatkového míšiče a mísení keramického prášku s pojivem v organickém rozpouštědle. Dosažené výsledky vykazovaly téměř stejné hodnoty. V praxi je tedy možné pro přípravu keramických směsí používat postup mísení keramického prášku s polymerním pojivem v organickém rozpouštědle. To s sebou přináší značné výhody, např. účinnější disperzi keramických částic v pojivu, nebo možnost připravovat směsi z malého množství prášku (pro laboratorní účely).

Dále byla tímto způsobem ověřena příprava keramických tyčinek s „porézní strukturou“. Byly připraveny porézní tělesa s přibližně 18 % pórovitostí. K tomu, aby mohla být tato metoda použita pro přípravu porézních dílů s vysokým specifickým povrchem, bude potřeba provést rozsáhlejší testování směsí, případně i použít jiné konstrukce trysek.

V další práci by bylo vhodné navyšovat obsah celulózy a použít další typy pórtvorných látek pro dosažení žádané struktury s vysokou plynovou prostupností.

7 Seznam použité literatury

- [1] CARTER, C.B. - NORTON, M. G. *Ceramic materials: Science and Engineering*. Springer, 2007. 716 s. ISBN 0387462708.
- [2] DODD, A. - MURFIN, D. *Dictionary of Ceramics*. 3rd edition. 1994. ISBN 0-901716-56-1.
- [3] KROUPA, F. Křehkost keramiky. *Čs. časopis pro fyziku, sekce A*, sv. 32, 1982, s.1-25.
- [4] PTÁČEK L. a kol. *Nauka o materiálu II*. 2. opravené a rozšířené vyd. Akademické nakladatelství CERM, s r.o., 2002. ISBN 80-7204-248-3.
- [5] MENČÍK, J. *Pevnost a lom keramiky*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1990. ISBN 80-03-00205-2.
- [6] RICHERSON, D.W. *Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, and Use in Design*. 2. vyd. New York: Marcel Dekker, 1992. 860 s. ISBN 0-8247-8634-3.
- [7] ALLAIRE, F. - MARPLE, B.R. - BOULANGER, J. Injection molding of submicrometer zirconia: Blend formulation and rheology. *Ceramics International*. 1994, Volume 20, Issue 5, s. 319-325. ISSN 0272-8842.
- [8] HÄNDLE, F. et al. *Extrusion in Ceramics*. 1st edition. Springer, 2007. 470 s. Engineering Materials and Processes . ISBN 978-3-540-27100-0.
- [9] BOCH, P. - NIEPCE, J.-C. *Ceramic Materials : Processes, Properties and Applications*. 1st edition. USA : ISTE, 2007. 573 s. ISBN-13: 978-1-905209-23-1.
- [10] *Solid state electrochemistry*. Edited by Bruce, P.G. 1st edition. NY : Cambridge University Press, 1995. ISBN 0521400074.
- [11] KUMAR, P.P. - YASHONATH, S. Ionic conduction in the solid state. *Journal of Chemical Sciences*, 2006, Vol. 118, No. 1, s. 135-154. ISSN 0253-4134.
- [12] RICE, M.J. - ROTH, W.L. Ionic transport in super ionic conductors: a theoretical model. *Journal of Solid State Chemistry*, 1972, Vol. 4, Issue 2, s. 294-310. ISSN 0022-4596.
- [13] HANNINK, R.H.J. - KELLY, P.M. - MUDDLE, B.C. Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, Vol. 83, No. 3, s. 463-487. ISSN 0002-7820.
- [14] BREDESEN, R. - JORDAL, K. - BOLLAND, O., High-temperature membranes in power generation with CO₂ capture. *Chemical Engineering and Processing*, 2004, Vol. 43, Issue 9, s. 1129-1158. ISSN 0255-2701.

- [15] MINH, N.Q., Ceramic Fuel Cells. *Journal of the American Ceramic Society*, 1993, Vol. 76, Issue 3, s. 563 – 588. ISSN 0002-7820.
- [16] *Recent advances in gas separation by microporous ceramic membranes*. Edited by KANELLOPOULOS, N.K. 1st edition. In Membrane science and technology series; 6. Elsevier, 2000. ISBN 0-444-50272-6.
- [17] OHASHI, T. - YAMAZAKA, S. EXAFS study of $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$. *Solid State Ionics*. 1998, Volumes 113-115, s. 559-564. ISSN 0167-2738.
- [18] TULLER, H.L. Non-stoichiometric Oxides. *Journal of Materials Science and Technology*, 1981, s. 271. ISSN 1005-0302.
- [19] CIHLÁŘ, J. - TRUNEC, M. Vodivé keramické materiály pro elektrochemické a energetické aplikace. *Sklář a keramik : odborný časopis pro průmysl skla, keramiky a bižuterie*, 2006, roč. 56, č. 12, s. 327-330. ISSN 0037-637X.
- [20] SAMMES, N.M. - TOMPSETT, G.A. Bismuth Based Oxide Electrolytes - Structure and Ionic Conductivity. *Journal of the European Ceramic Society*, 1999, Vol. 19, No. 3, s. 1801-1826. ISSN 0955-2219.
- [21] MAIRESSE G. In: SCROSATI, B. - MAGISTRIS, A., Editors, Fast Ion Transport in Solids, *NATO A S I Series. Serie E 250*, 1993, s. 271 ISBN 9780792325147.
- [22] WANG, Z.L. - KANG, Z.C. *Functional and Smart Materials : Structural Evolution and Structure Analysis*. Plenum, 1998. 534 s. ISBN 0-306-45651-6.
- [23] TERAOKA, Y. – ZHANG, M.H. – OKAMOTO, K. – YAMAZOE, N. Mixed ionic-electronic conductivity of $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ perovskite-type oxides. *Materials Research Bulletin*, 1988, Vol. 23, Issue 1, s. 51-58. ISSN 0025-5408.
- [24] TERAOKA, Y. – NOBUNAGA, T. – OKAMOTO, K. – MIURA, N. – YAMAZOE, N. Influence of constituent metal cations in substituted $LaCoO_3$ on mixed conductivity and oxygen permeability. *Solid State Ionics*, 1991, Vol. 48, Issue 3-4, s. 207-212. ISSN 0167-2738.
- [25] ten ELSHOF, J.E. – LANKHORST, M.H.R. – BOUWMEESTER, H.J.M. Chemical diffusion and oxygen exchange of $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta}$. *Solid State Ionics*, 1997, Vol. 99, Issue 1-2, s. 15-22. ISSN 0167-2738.
- [26] van DOORN, R.H.E. – BOUWMEESTER, H.J.M. – BURGGRAF, A.J. Kinetic decomposition of $La_{0.3}Sr_{0.7}CoO_{3-\delta}$ perovskite membranes during oxygen permeation. *Solid State Ionics*, 1998, Vol. 111, Issue 3-4, s. 185-344. ISSN 0167-2738.
- [27] LANE, J.A. – BENSON, S.J. – WALTER, D. – KILNER, J.A. Oxygen transport in $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$. *Solid State Ionics*, 1999, Vol. 121, Issue 1-4, s. 201-208. ISSN 0167-2738.

- [28] HUANG, K. – TICHY, R.S. – GOODENOUGH, J.B. Transformation Superior Perovskite Oxide-Ion Conductor; Strontium- and Magnesium-Doped LaGaO₃: I, Phase Relationships and Electrical Properties. *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, Vol. 81, Issue 10, s. 2565-2575. ISSN 0002-7820.
- [29] ISHIHARA, T. – MATSUDA, H. – TAKITA, Y. Effects of rare earth cations doped for La site on the oxide ionic conductivity of LaGaO₃-based perovskite type oxide. *Solid State Ionics*, 1995, Vol. 79, s. 147-151. ISSN 0167-2738.
- [30] MAIRESSE, G. – BOIVIN, J.C. Recent Material Developments in Fast Oxide Ion Conductors. *Chemistry of materials*, 1998, Vol. 10, s. 2870-2888. ISSN 08974756.
- [31] *Chemical Processing of Ceramics*. Edited by LEE, B. – KOMARNERI, S. 2nd edition, CRC Press, 2005. 756 s. ISBN 1574446487.
- [32] RAHAMAN, M. N. *Ceramic Processing and Sintering*. 2nd edition. New York: Routledge, 2003. ISBN 978-0-203-91226-3.
- [33] *Handbook of advanced ceramics machining*. Edited by MARINESCU, I.D. 1st edition. CRC Press, 2007. 365 s. ISBN-13: 978-0-8493-3837-3.
- [34] GERMAN, R.M. *Powder injection molding*. Princeton: Metal Powder industries Federation, 1990. 529 s. ISBN 0918404959.
- [35] EVANS, J.R.G.: Injection moulding of fine ceramics. In: *Advanced Ceramic Processing and Technology*, Binner, J.G.P. (Ed.). Vol.1, New Jersey, Noyes Publications 1990, s. 215-254. ISBN 0815512562.
- [36] MUTSUDDY, B.C. - FORD, R.G.: *Ceramic injection moulding*. London: Chapman and Hall, 1995. ISBN 0-420-53810-5.
- [37] LEE-DESAUTELS, R. *Theory of van der Waals Forces as Applied to Particulate Materials*. Paducah (KY), USA: Copyright © 2005 R. Lee-Desautels, Licensed to ERPT, 8 s.
- [38] SONG, J.H. – EVANS, J.R.G. Flocculation after injection molding in ceramic suspensions. *Journal of Materials Research*. 1994, Vol. 9, s. 2386-2397. ISSN 08842914.
- [39] DUTTA, J. – HOFMANN, H. Self-Organization of Colloidal Nanoparticles. In *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*. California: American Scientific Publishers, 2004, Vol. 9, No.: 1, s. 617-640. ISBN 1-58883-065-9.
- [40] QUACKENBUSH, C.L. – FRENCH, K. – MEIL, J.T. Fabrication of Sinterable Silicon Nitride by Injection Moulding. *Journal of Ceramic Science and Processing*, 1982, Vol. 3, s. 30-34. ISSN 1096-6219.
- [41] KINGERY, W.D. – BOWEN, H.K. – UHLMANN, D.R. *Introduction to ceramics*. New York: John Wiley nad Sons, 1976, 1056 s. ISBN 0471478601.

- [42] EDIRISINGHE, M.J. The effect of processing additives on the properties of a ceramic-polymer formulation. *Ceramics International*, 1991, Vol. 17, s. 89-96. ISSN 0272-8842.
- [43] TRUNEC, M. Fabrication of zirconia- and ceria-based thin-wall tubes by thermoplastic extrusion. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, Vol. 24, s. 645–651. ISSN 0955-2219
- [44] JARIEL, T. – LEVENFELD, B. – JIMÉNEZ, R. – VÁREZ, A. Fabrication of 8-YSZ thin-wall tubes by powder extrusion moulding for SOFC electrolytes. *Ceramics International*, 2009, In Print. ISSN 0272-8842.
- [45] KUMAR, C.S. – BALAGOPAL, N. – DAMODARAN, A.D. – WARRIER, K.G.K. Processing and Densification of Ceria-Zirconia Ceramic through Extrusion of Ceramic-Polymer Mixture. *Ceramics International*, 1994, Vol. 20, s. 183-187. ISSN 0272-8842.
- [46] SONG, J.H. – EVANS, J.R.G. The Injection Moulding of Fine and Ultra-Fine Zirconia Powders. *Ceramics International*, 1995, Vol. 21, s. 325-333. ISSN 0272-8842.
- [47] MUTSUDDY, B.C. Study of Ceramic Injection Molding Parameters. *Advanced Ceramic Materials*. 1987, Vol. 2, s. 213-218. ISSN 0883-5551.
- [48] MUTSUDDY, B.C. Formulation of Injection Molding Binder Systems. *Chemical Engineering Communications*, 1988, Vol. 74, s. 137-153. ISSN 0098-6445.
- [49] ZHANG, J.G. - EDIRISINGHE, M.J. – EVANS, J.R.G. On the Dispersion Of Unary and Binary Ceramic Powders in Polymer Blends. *Processing of the British Ceramic Society*, 1989, Vol. 42, s. 91-99. ISSN 0307-7357.
- [50] HACKLEY, V.A. – FERRAIRS, F. Ch. *NIST Special Publication 946: Guide to Rheological Nomenclature: Measurements in Ceramic Particulate Systems*. National Institute of Standards and Technology, 2001, 31 s. CODEN: NSPUE2.
- [51] MACOSKO, W. Ch. *RHEOLOGY: Principles, Measurements and Applications*. 1st edition, John Wiley nad Sons, 1994. 514 s. ISBN 0-471-18575-2.
- [52] EDIRISINGHE, M.J. - SHAW, H.M. – TOMKINS, K.L. Flow Behaviour of Ceramic Injection Moulding Suspensions. *Ceramics International*, 1992, Vol. 18, s. 193-200. ISSN 0272-8842.
- [53] Pels Leusden, C.O. In *Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials*. BROOK, R.J. ed.; Pergamon: Oxford, 1991, s. 131–135. ISBN 0-08-034720-7.
- [54] GERMAN, R.M. - BOSE, A. *Injection Molding of Metals and Ceramics*. Princeton: Metal Powder Industries Federation Princeton, 1997, 413 s. ISBN187895461X.
- [55] SHAW, H.M. - EDIRISINGHE, M.J. Removal of Binder From Ceramic Bodies Fabricated Using Plastic Forming Methods. *American Ceramic Society Bulletin*, 1993, Vol. 72, s. 94-99. ISSN 00027812.

- [56] DONG, C. – BOWEN, H.K.J. Hot-Stage Study of Bubble Formation During Binder Burnout. *Journal of the American Ceramic Society*, 1989, Vol. 72, s. 1082 – 1087. ISSN 0002-7820.
- [57] GERMAN, R.M. Theory of Thermal Debinding. *International Journal of Powder Metallurgy*, 1987, vol. 23, s. 237-245. ISSN 0888-7462.
- [58] ROBINSON, G.C. Extrusion defects. In: Onoda GY, Hench LL (eds) *Ceramic Processing before Firing*. John Wiley & Sons, 1978, s. 391-407. ISBN 0471654108.
- [59] KULIKOV, O.L. – HORNUNG, K. A simple geometrical solution to the surface fracturing problem in extrusion processes. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 2001, Vol. 98, s.107-115. ISSN 0377-0257.
- [60] SHENOY, A.V., *Rheology of Filled Polymer Systems*. Kluwer Academic Publishers, 1999, 492 s. ISBN 0412831007.
- [61] Slovník VÚGTK - odchylka přímosti [online]. VÚGTK, c2005-2009 [cit. 2009-05-20]. Dostupný z WWW: <http://www.vugtk.cz/slovník/4362_odchylka-primosti>.