

Vývoj polymerního pojiva pro vysoce plněné směsi s keramickým práškem

Bc. Helena Marčíková

Diplomová práce
2010

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav fyziky a mater. inženýrství

akademický rok: 2009/2010

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Helena MARČÍKOVÁ**
Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Materiálové inženýrství**

Téma práce: **Vývoj polymerního pojiva pro vysoce plněné směsi s keramickým práškem**

Zásady pro vypracování:

Cílem diplomové práce je vyvinout polymerní pojivo vhodné pro zpracování keramického prášku (oxid hlinitý) technologií injekčního vstřikování práškových materiálů (PIM – Powder Injection Moulding). PIM technologie představuje ekologickou a ekonomicky efektivní alternativu mechanickému obrábění a slévárenství v produkci velkých sérií tvarově komplikovaných přesných dílů. Polymerní pojivo, které umožňuje zpracování práškových materiálů metodou injekčního vstřikování, musí být vždy modifikováno pro vybraný práškový materiál (jeho složení a charakteristika – tvar částic, velikost částic, distribuce velikostí částic).

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

R.M. German, "Powder Injection Moulding". 1st Edn, Metal Powder Industries Federation, Princeton, 1995.

Vedoucí diplomové práce: **doc. Ing. Berenika Hausnerová, Ph.D.**
Centrum polymerních materiálů

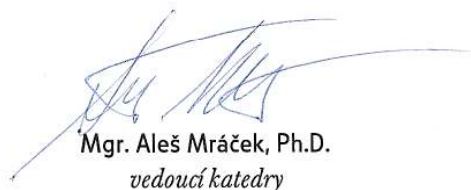
Datum zadání diplomové práce: **15. února 2010**

Termín odevzdání diplomové práce: **19. května 2010**

Ve Zlíně dne 15. února 2010



doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan



Mgr. Aleš Mráček, Ph.D.
vedoucí katedry

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 18.5.2010

.....

¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevydělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

²⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

³⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výtěžku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlíádne k výši výtěžku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Cílem diplomové práce bylo navrhnout vhodné složení polymerního pojiva pro použití ve vstřikování práškových materiálů (PIM). K přípravě pojiv byly jako výchozí materiály vybrány: nízkohustotní polyetylén (LDPE), parafínový vosk (PW), karnaubský vosk (CW), polyetylenglykoly o třech různých molekulových hmotnostech (PEG1000, PEG4000, PEG6000) a kyselina stearová (SA). Příprava směsí probíhala diskontinuálně na laboratorním hnětači. Složení pojiva bylo přizpůsobeno práškovému materiálu - oxidu hlinitému, jehož plnění směsí dosahovalo až 86,6 hm. %. Mikrostruktura vybraných směsí byla sledována pomocí skenovacího elektronového mikroskopu. Reologické vlastnosti vybraných směsí ve složení: 20 hm. % PE, 30 hm. % PW, 10 hm. % PEG1000, 15 hm. % PEG4000, 22 hm. % PEG6000 a 3 hm. % SA, a směs pro použití do 100 °C: 10 hm. % PW, 40 hm. % CW, 10 hm. % PEG1000, 14 hm. % PEG4000, 25 hm. % PEG6000 a 1 hm. % SA byly porovnány s komerčním pojivem a vyhodnoceny jako rovnocenné alternativy pro použití v PIM technologii.

Klíčová slova: vstřikování práškových materiálů, polymerní pojivo, oxid hlinitý, míchání, skenovací elektronová mikroskopie, reologie

ABSTRACT

The aim of the diploma thesis was to develop polymer binder suitable for powder injection molding (PIM) of ceramic powders. Low density polyethylene (PE), paraffin wax (PW), carnauba wax (CW), polyethyleneglycols having different molecular weights (PEG1000, PEG4000, PEG6000) and stearic acid (SA) were utilized in the experiments. Compounding with powder (up to 86.6 wt. %) was performed using discontinuous laboratory kneader. Binder composition was tailored to the powder – fine aluminum oxide. Microstructure of the selected compounds was analyzed with scanning electron microscope. Rheological properties of two most suitable compositions, the first containing 20 wt. % PE, 30 wt. % PW, 10 wt. % PEG1000, 15 wt. % PEG4000, 22 wt. % PEG6000 and 3 wt. % SA, the second proposed for low-temperature processing based on 10 wt. % PW, 40 wt. % CW, 10 wt. % PEG1000, 14 wt. % PEG4000, 25 wt. % PEG6000 and 1 wt. % SA, were compared with commercially available material with conclusion that they proved to serve as reliable alternatives for processing via powder injection molding.

Keywords: powder injection molding, polymer binder, aluminium oxide, mixing, scanning electron microscopy, rheology

Poděkování

Děkuji vedoucí své diplomové práce paní Doc. Ing. Beranice Hausnerové, Phd. za odborné vedení, konzultace, rady, trpělivost a pomoc při zpracování této diplomové práce.

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské/diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

Prohlašuji, že jsem na bakalářské/diplomové práci pracoval(a) samostatně a použitou literaturu jsem citoval(a). V případě publikace výsledků, je-li to uvedeno na základě licenční smlouvy, budu uveden(a) jako spoluautor(ka).

Ve Zlíně 18.5.2010

.....

Podpis diplomanta

OBSAH

ÚVOD	11
I TEORETICKÁ ČÁST	12
1 VSTŘIKOVÁNÍ PRÁŠKOVÝCH MATERIÁLŮ (PIM - POWDER INJECTION MOLDING)	13
2 POJIVO	15
2.1 POŽADAVKY NA POJIVO A JEHO SLOŽENÍ	15
2.2 ÚLOHA POJIVA V JEDNOTLIVÝCH ETAPÁCH PIM PROCESU	16
2.2.1 Míchání	16
2.2.2 Vstřikování	17
2.2.3 Odstraňování pojiva	17
2.2.4 Slinování	18
2.2.5 Další požadavky na vlastnosti pojiva.....	19
3 PŘÍPRAVA PIM MATERIÁLŮ	20
3.1 PRÁŠEK	20
3.2 SMĚS POJIVA A PRÁŠKU	23
3.2.1 Viskozita pojiva	23
3.2.2 Viskozita vysoce plněných směsí.....	23
3.2.3 Měření tokových vlastností.....	25
3.2.3.1 Typy reometrů.....	25
3.3 NAPLNĚNÍ SMĚSI PRÁŠKEM.....	29
3.4 SLOŽENÍ POJIVA.....	33
3.5 PŘÍKLADY POJIVOVÝCH SYSTÉMŮ	34
II PRAKTICKÁ ČÁST	36
4 MATERIÁLY POUŽITÉ V EXPERIMENTU	37
4.1 POJIVO.....	37
4.2 KERAMICKÝ PRÁŠEK	40
5 METODY POUŽITÉ V EXPERIMENTU	41
5.1 PŘÍPRAVA SMĚSÍ.....	41
5.2 MIKROSKOPIE.....	42
5.2.1 Princip elektronového skenovacího mikroskopu	42
5.2.2 Příprava vzorku pro SEM.....	44
5.3 MĚŘENÍ TOKOVÝCH VLASTNOSTÍ SMĚSÍ NA KAPILÁRNÍM REOMETRU	45
6 DISKUZE A VÝSLEDKY	48

6.1	CHARAKTERIZACE POJIVA	48
6.2	SLOŽENÍ SMĚSÍ	49
6.3	SEM VYBRANÝCH VZORKŮ	58
6.4	MĚŘENÍ TOKOVÝCH VLASTNOSTÍ	68
ZÁVĚR.....		79
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY		80
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK		84
SEZNAM OBRÁZKŮ		85
SEZNAM TABULEK.....		87

ÚVOD

Metoda vstřikování práškových materiálů (PIM z anglického Powder Injection Molding) je nový a efektivní způsob tváření keramiky a kovů do forem komplexních a rozměrově přesných produktů. Tento způsob tváření kovových a keramických prášků v sobě zahrnuje tradiční vstřikování plastů a práškovou metalurgii. Proces PIM se skládá ze čtyř etap. První etapou je smíchání práškového materiálu s polymerním pojivem do homogenní směsi, která je následně granulována do vhodné podoby pro vstřikovací zařízení. Po tváření směsi do požadovaného tvaru na vstřikovací stroji se pojivo odstraní použitím vhodného rozpouštědla nebo tepelným rozkladem. Posledním krokem PIM procesu je slinování práškového materiálu do finální hustoty.

Polymerní pojivo použité v PIM, i když netvoří finální produkt, je klíčovou složkou, která determinuje výslednou kvalitu výrobku. Pojivo má v procesu PIM několik funkcí: dodat práškovému materiálu potřebnou viskozitu a formovatelnost nezbytnou pro vstřikování, po vstřikování a během odstraňování udržet částice prášku na místě, a před dosažením slinovací teploty musí být dokonale odstraněno. Z těchto funkcí plynou požadavky kladené na polymerní pojivo: vhodné tokové vlastnosti, výhodná interakce s keramickým nebo kovovým práškem, snadné odstranění bez kontaminace finálního produktu, ale také nízká cena a šetrnost k životnímu prostředí.

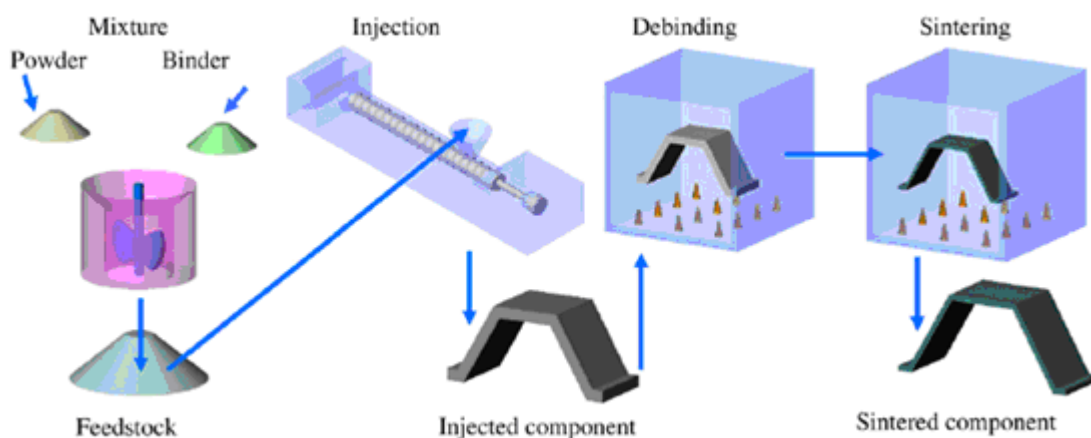
Cílem diplomové práce je navrhnout vhodné složení polymerního pojiva pro vysoce plněné směsi (více než 80 hm. %) s keramickým práškem (oxid hlinitý) tak, aby splňovalo všechny výše uvedené požadavky. Oxid hlinitý je nejčastěji používaný keramický prášek v PIM. Tento materiál má dobré mechanické vlastnosti, je chemicky inertní, biokompatibilní a odolný vůči oděru. Tyto vlastnosti ho předurčují k použití v extrémních podmínkách. Produkty z oxidu hlinitého nacházejí své uplatnění v chemickém a automobilovém průmyslu, v elektronice, zdravotnictví a v mnoha dalších oblastech.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 VSTŘIKOVÁNÍ PRÁŠKOVÝCH MATERIÁLŮ (PIM - POWDER INJECTION MOLDING)

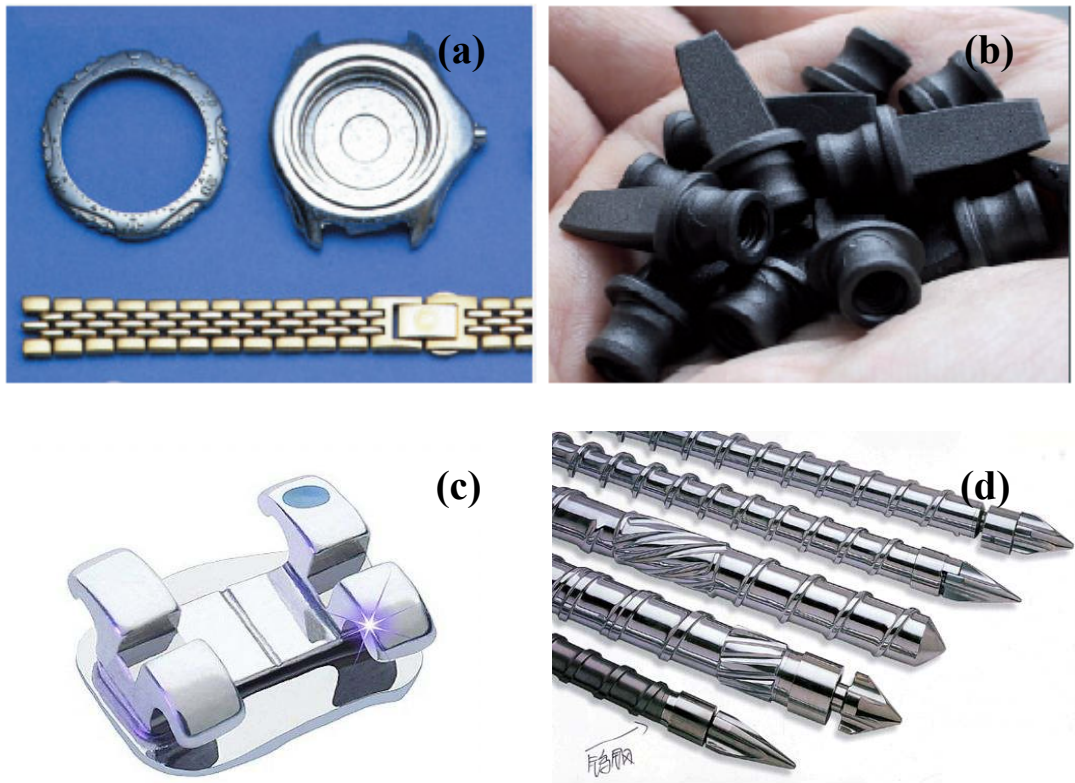
Vstřikování je používanou metodou pro tváření plastů. Tato technika byla až do nedávné doby aplikována pouze na plasty, jejich sloučeniny či kompozity s částicovými a vláknovými plnivými. Keramické a kovové prášky mají mnoho výhodnějších vlastností ve srovnání s plasty – vyšší pevnost, vyšší provozní teploty, vedou elektrický proud a teplo. Technologie nazývaná vstřikování práškových materiálů využívá tváření vstřikováním aplikovaného na keramiku a kovy. Mezi základní materiály, které se používají pro technologii vstřikování prášků patří tvrdé kovy, oceli, karbidy křemíku, oxidy hliníku, porcelán, ale i měď, titan a jeho slitiny apod. Podle použitého práškového materiálu používáme pro technologii označení CIM (vstřikování keramických prášků) a MIM (vstřikování kovových prášků) [1].

Proces PIM se skládá ze čtyř etap: míchání prášku a pojiva, vstřikování, odstranění pojiva a slinování. V první fázi je keramický nebo kovový prášek smíchán s polymerním pojivem. Typický obsah pojiva je 35-50 obj. %. Výsledná směs se upraví do formy granulátu, který se zpracuje vstřikováním na vstřikovacím stroji. Odstranění pojiva se provádí buď tepelně nebo rozpouštěním. Posledním krokem je slinování, které dává komponentu požadované mechanické vlastnosti. Při slinování dojde k rovnoměrnému smrštění komponentu o 12-18 %. Kvalita této fáze procesu je posuzována z hodnoty dosažené hustoty [1].



Obrázek 1: Schéma PIM procesu [2].

Metoda vstřikování práškových materiálů je považována za efektivní způsob výroby menších (do 150 g), přesných částí, jako jsou například součástky pro elektroniku a mikroelektroniku (čipy), díly pro automobilový (senzory airbagů, vstřikovací trysky) a textilní průmysl, nástroje pro řezání a vrtání, nástroje používané v medicíně (biomedicínální implantáty, ortodontická rovnátka) apod. [1, 3].



Obrázek 2: Příklady předmětů vyrobených metodou PIM: komponenty pro náramkové hodinky [4] (a), vstřikovací trysky do automobilů [4] (b), ortodontická rovnátka [5] (c), vrtáky [6] (d).

2 POJIVO

Aby bylo možné tvářet kovové či keramické prášky vstřikováním, musíme je smíchat se složkou, která jim dodá potřebnou viskozitu – polymerním pojivem. Ačkoliv pojivo neurčuje finální složení vyrobené součástky, má zásadní vliv na úspěch procesu vstřikování práškových materiálů. Složení pojiva a technika jeho odstraňování jsou podstatou hlavních rozdílů mezi jednotlivými PIM procesy. Z tohoto důvodu jsou složení pojiva důsledně patentově chráněna (první patent z roku 1932) [1].

2.1 Požadavky na pojivo a jeho složení

Většina pojivových systémů je složených z více částí. Složka, která je v pojivu zastoupena nejvíce, určuje základní vlastnosti, ty jsou pak dále upravovány přísadami tak, aby výsledné pojivo vyhovovalo dané aplikaci. Složení musí vyhovovat potřebám jednotlivých etap PIM procesu, tedy mít vhodné tokové vlastnosti, zachovat tvar vstřikovaného komponentu až do okamžiku slinování, a na závěr musí být dokonale odstraněno. V Tabulce 1 jsou shrnuty požadavky na pojivo podle tokových vlastností, interakce s práškem, odstranění pojiva a dalších vlastností důležitých během procesu [1].

Tabulka 1: Požadavky na pojivo [1].

<p>Tokové vlastnosti</p> <ul style="list-style-type: none">- viskozita nižší než 10 Pa.s při vstřikovací teplotě- nízká změna viskozity s teplotou během vstřikování- rychlá změna viskozity během chlazení- pevnost a tuhost po ochlazení- malé molekuly, krátké řetězce- vysoká tepelná vodivost- nízký koeficient teplotní roztažnosti- nedegradující při opakovaném zahřívání
<p>Interakce s práškem</p> <ul style="list-style-type: none">- malý kontaktní úhel- adheze k prášku- chemická pasivita i při vysoké teplotě- tepelná stabilita během míchání a vstřikování

Odstranění pojiva

- více složek s rozdílnými dekompozičními teplotami, popř. rozpustné v rozdílných rozpouštědlech
- nekorozivní, netoxický produkt rozkladu
- nízký obsah popela
- teplota rozkladu nad teplotou míchání a vstřikování
- rozklad pod slinovací teplotou prášku
- kompletní odstranění před dosažením úplného slinutí prášku
- vysoce pevný a tuhý
- rozpustný v běžných rozpouštědlech

Další vlastnosti důležité během procesu

- levný a dostupný
- bezpečný pro životní prostředí
- dlouhá skladovací životnost

2.2 Úloha pojiva v jednotlivých etapách PIM procesu

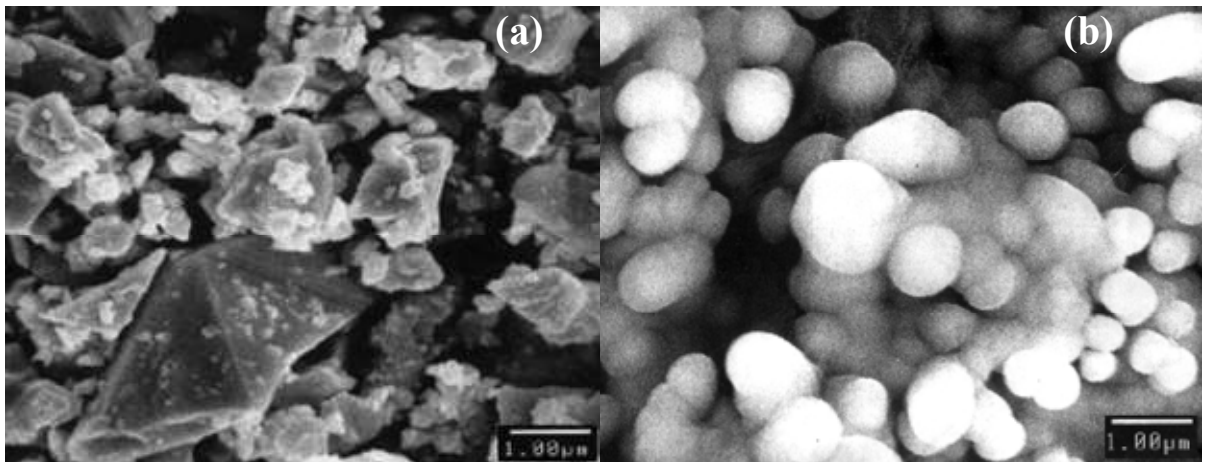
2.2.1 Míchání

Pro rovnoměrné rozptýlení prášku ve směsi, musí viskozita při míchání nabývat hodnot od 20 do 200 Pa.s [1]. Takto nízkých hodnot viskozity směsi můžeme dosáhnout pouze použitím pojiva s nízkou viskozitou. Tomuto požadavku vyhovují například často používaná pojiva s nízkou molekulovou hmotností na bázi přírodních nebo syntetických vosků.

Při přípravě pojiva je důležitá též interakce mezi práškem a pojivem. Ta ovlivňuje především schopnost pojiva obalit částice prášku během míchání (Obrázek 3), viskozitu při míchání, a tím také maximální možné naplnění směsi práškem. Interakce pojiva a prášku by měly probíhat vznikem vodíkových nebo kovalentních vazeb. Podstatnou roli zde hraje také struktura povrchu, čistota povrchu prášku, procento volné vody a množství kyslíku zachyceného na povrchu částic. Existují používané přísady, které modifikují schopnost pojiva přilnout k prášku. Mezi tyto látky patří stearany, fosforečnany a silany. Tyto povrchové aktivátory redukuje viskozitu při míchání, zvyšují obsah pevné fáze (prášku) ve směsi a tvoří mezifázová rozhraní mezi práškem a pojivem.

Na Obrázku 3a jsou SEM částice nerezové oceli 316L a 3b ukazuje částice téhož prášku již obalené polymerním pojivem.

Míchání prášku a pojiva je možné provést kontinuálně (s použitím kontinuálního extruderu) nebo diskontinuálně (míchání v dávkách na míchacím stroji) [1, 7].



Obrázek 3: Částice 316L nerezové oceli (a), částice prášku obalené polymerním pojivem (b) [8].

2.2.2 Vstřikování

Během vstřikování je úkolem pojiva zajistit dokonalé zaplnění formy vstřikovacího stroje. Pro tuto etapu je z vlastností pojiva důležitá nízká a stálá viskozita při vstřikovací teplotě a rychlá změna viskozity při chlazení.

I v tomto případě hraje velmi důležitou roli obalení povrchu částic pojivem a také adheze pojiva k prášku, která je důležitá pro minimalizaci separace pojiva z prášku při vstřikování a při zachování tvaru vstřikovaného dílu.

Pro vstřikování velkých dílců je důležitá vysoká tepelná vodivost pro zajištění rychlého vyrovnání teplot. To zabrání defektům, které jsou důsledkem vnitřních napětí. Nízký koeficient teplotní roztažnosti tak pomáhá redukovat vady vzniklé během chlazení [1,7].

2.2.3 Odstraňování pojiva

Při odstraňování pojiva je výhodné, když se pojivo skládá z několika různých složek s rozdílnou chemickou strukturou a teplotou rozkladu. U takového pojiva může dojít k postupnému odstranění jednotlivých složek (tzv. step-by-step). Obecně se odstranění pojiva provádí rozpouštěním ve vhodném rozpouštědle nebo tepelným rozkladem.

Tepelný rozklad probíhá v několika fázích. V první fázi nízkomolekulární složky, jako je např. parafin, difundují na povrch, kde dochází k jejich odpaření. Složky pojiva s vyšší molekulovou hmotností vlivem působení tepla degradují a produkty tepelného rozkladu (plynné nebo kapalné) také difundují na povrch a odpařují se, popř. složky v kapalné formě se odvádějí s pomocí pórovitého média (nejčastěji korund), které obklopuje výlisek. Kapilární síly způsobují přesun pojiva z výlisku do pórovitého média a pomáhají tak k jeho rychlému odstranění. Tepelný rozklad může probíhat ve vakuu nebo ve vzdušné atmosféře, kde se přidává oxidační degradace řetězců polymerů, která probíhá od povrchu do středu a je limitována difúzí kyslíku do tělesa. Pro většinu PIM materiálů je však nutné použít ochrannou atmosféru vodíku, dusíku, popř. jejich kombinace (např. pro nerez oceli) nebo argon (titan a jeho slitiny). Tepelné metody jsou časově náročné, mohou trvat i několik dní.

Rozpouštěcí metody bývají rychlejší, ale jejich nevýhodou je vyšší cena zařízení a použitého materiálu, likvidace rozpouštědla, popř. jeho toxicita. Výjimku tvoří případ, kdy je rozpouštědlem voda [1, 9].

Mezi rozpouštěcí metody patří: rozpouštění pojiva, katalytické odstraňování a odstraňování při superkritickém stavu [1]. Při rozpouštění se pojivo odstraňuje pomocí rozpouštědla (voda, ethanol, aj.). Katalytické odstraňování se používá k odstranění polyacetálových pojiv v páře kyseliny dusičné. Při odstranění pojiva v superkritickém stavu rozpouštědla probíhá rozpouštění při určité teplotě a tlaku, kdy je rozpouštědlo v tekutém a současně plynném stavu – používanými látkami jsou zde freony, oxid uhličitý nebo propan.

Příklady časové náročnosti některých technik odstraňování pojiva na bázi parafinového vosku [1]:

- oxidací 60 hodin
- ve vakuu 36 hodin
- s použitím pórovitého média 4 hodiny
- rozpouštěním v n-heptanu 6 hodin

2.2.4 Slinování

Při slinování se spojují jednotlivé částice prášku v kompaktní celek a výrobek dostává požadované mechanické vlastnosti. Slinování vyžaduje ohřev na slinovací teplotu, která závisí na chemické a fyzikální podstatě prášku. Kvalita výrobku se posuzuje podle dosažené hustoty.

Spékání prášku probíhá při teplotě 0,6 až 0,9 teploty tání prášku a v první fázi je spojena s odstraňováním posledních zbytků pojiva [1]. Pokud by došlo k odstranění veškerého pojiva před dosažením slinovací teploty, výrobek by byl velmi křehký a mohlo by dojít k jeho deformaci či zborcení tvaru. Zbytky pojiva a kapilární síly, vznikající mezi částicemi, drží tvar výrobku. Před dokončením slinování prášku musí být odstraněny všechny uhlíkové zbytky, vznikající rozkladem pojiva. Tyto uhlíkové zbytky společně se zachyceným kyslíkem mohou mít negativní vliv na mechanické vlastnosti některých materiálů používaných v PIM, jako jsou nerez ocel, magnetické a reaktivní materiály (titan a jeho slitiny).

Příklady některých materiálů používaných v PIM a podmínky jejich slinování [1]:

- ocel se spéká při teplotě 1250 °C v dusíku nebo vodíku po dobu 2 hodin
- nerez ocel při teplotě 1360 °C po dobu 2 hodin ve vakuu
- oxid hlinitý při teplotě 1650 °C na vzduchu po dobu 1 hodiny.

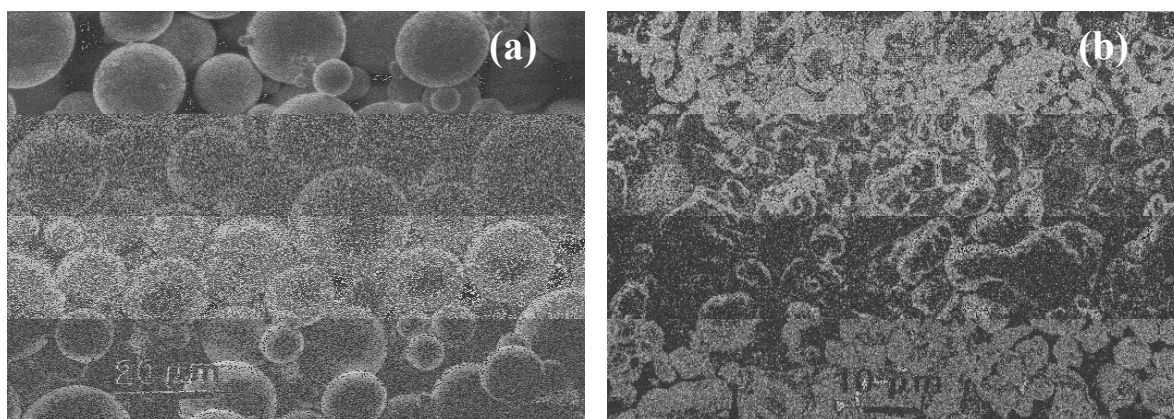
2.2.5 Další požadavky na vlastnosti pojiva

Pro potřeby výroby by mělo pojivo splňovat také další požadavky jako jsou nízká cena, snadná dostupnost a dlouhá životnost. V případě, kdy pojivo degraduje působením světla, tepla, kyslíku, dusíku, vlhkosti nebo působením bakterií, je třeba použít vhodná aditiva k jeho ochraně. Žádoucím charakteristickým rysem je také rozpustnost v běžných rozpouštědlech pro snadné čištění zařízení, ve kterých probíhá odstraňování pojiva (autoklávy, pece) [1].

3 PŘÍPRAVA PIM MATERIÁLŮ

3.1 Prášek

Prášek tvoří finální výrobek. Skládá se z částic, které jsou běžnými mechanickými postupy dále nedělitelné. Existuje celá řada typů prášku a ty se navzájem liší složením a charakteristikou částic – jejich velikostí, distribucí velikostí a tvarem. Obrázek 4 ukazuje SEM částic nerez oceli vytvořených atomizací v plynu a atomizací ve vodě. Jsou na nich patrné rozdílné velikosti a tvary částic.



Obrázek 4: SEM částic vytvořené (a) atomizací v plynu (b) atomizací ve vodě [1].

Pokud chceme charakterizovat vhodný prášek pro PIM, pak musíme najít rovnováhu mezi několika požadavky vyplývajícími z jednotlivých etap procesu. Tabulka 2 shrnuje základní požadavky na vlastnosti prášku důležité pro PIM a jeho parametry, které je ovlivňují. V Tabulce 3 jsou dále shrnuté jednotlivé parametry částic a jejich vhodnost / nevhodnost pro požadavky kladené na jednotlivé etapy PIM procesu.

Pro každou vlastnost prášku je dominantní určitý atribut jeho částic a často se stává, že parametry částic důležité pro jednotlivé etapy PIM procesu si navzájem odporují. Například pro snadnější vstříkávání a vyšší naplnění práškem jsou důležité částice kulového tvaru, zatímco pro redukci deformací vznikajících při odstraňování pojiva jsou výhodnější nepravidelné částice.

Kompromisem mezi rozdílnými požadavky jsou částice o velikosti 0,5-20 μm s buď velmi úzkou nebo širokou distribucí velikostí částic, sytná hustota prášku by měla dosahovat

přes 50 % teoretické hustoty prášku, bez aglomerace částic, pevné částice bez vnitřních dutin, s nízkým rizikem exploze nebo toxicity a čistý povrch částic.

V dnešní době je již mnoho typů prášků vyráběných speciálně pro PIM. Používá se velkého množství různých druhů materiálů od běžných oxidů hliníku a křemíku až po titan a jeho slitiny [1].

Příklady nejpoužívanějších prášků v PIM [1]:

- železné slitiny: ocel, nerez ocel, Kovar, Invar
- keramika: oxid hlinitý, oxid zinečnatý, oxid křemičitý
- karbidy: karbid křemíku, karbid wolframu
- speciální : titan, slitiny niklu, molybden.

Tabulka 2: Požadavky na prášek a parametry částic, které je ovlivňují.

Požadavek	Ovlivňující parametry
tokové vlastnosti pojiva při jeho tváření	tvár, velikost, distribuce velikostí částic
interakce mezi pojivem a práškem	povrchové vlastnosti
rychlost odstraňování pojiva	velikost, tvar částic, pórovitost částic
zachování tvaru po odstranění pojiva	mezičásticové tření, velikost
reakce prášku na slinování	velikost, mikrostruktura částic, pórovitost částic

Tabulka 3: Porovnání vybraných parametrů částic a jejich vhodnost (+) / nevhodnost (-) pro požadavky kladené na jednotlivé etapy PIM procesu.

Požadavky na jednotlivé etapy PIM procesu	Tvar částic		Velikost částic		Distribuce částic	
	kulové	nepravidelné	malé	velké	úzká	široká
nižší viskozita	+	-	-	+	-	+
vyšší stupeň naplnění směsí práškem	-	+	+	-	-	+
rychlejší odstraňování pojiva	+	-	-	+	+	-
tvárová stálost výlisku při odstraňování pojiva	-	+	+	-	-	+
homogenní struktura slinovaného výrobku	+	-	+	-	+	-
vyšší hustota slinovaného výrobku	+	-	+	-	-	+
cena	-	+	-	+	-	+

3.2 Směs pojiva a prášku

3.2.1 Viskozita pojiva

Pojiva mají proměnlivou viskozitu s teplotou, což je důležité pro tváření vstřikováním. Viskozita pojiva (η_B) složeného z n složek je dána součtem viskozit jednotlivých složek (η_i) dle jejich hmotnostních zlomků (w_i) [1]:

$$\ln(\eta_B) = \sum_{i=1}^n w_i \ln(\eta_i) \quad (1)$$

Z rovnice (1) se vypočítává viskozita při míchání pojiva. Je zřejmé, že složení hraje klíčovou roli při určování viskozity, a to speciálně pro složky pojiva s rozdílnou viskozitou.

3.2.2 Viskozita vysoce plněných směsí

Viskozitu směsi pojiva a prášku nelze vyjádřit jednoduchou závislostí jednotlivých složek a jejich množství ve směsi. Je mnoho parametrů, které ji ovlivňují. Kromě polymerů tvořících pojivo je viskozita značně závislá na typu použitého prášku, velikosti jeho částic, distribuci velikostí, na koncentraci prášku ve směsi a vzájemných interakcích mezi práškem a pojivem [1,10].

Základní vztah pro výpočet relativní viskozity pro zředěné roztoky s kulovými monodisperzními částicemi vytvořil Einstein [11]:

$$\eta_r = 1 + 2,5\phi \quad (2)$$

kde η_r je relativní viskozita a ϕ objemová frakce částic.

V současné době existuje více než sto modelů popisujících tokové vlastnosti vysoce plněných směsí a jejich maximální naplnění. Některé z nich jsou modifikace Einsteinovy rovnice. Bez ohledu na typ modelu musí tento splňovat tři základní podmínky [1]:

1. podmínka – relativní viskozita čistého pojiva se musí rovnat jedné:

$$\lim_{\phi \rightarrow 0} [\eta_r] = 1,0 \quad (3)$$

2. podmínka – má základ v Einsteinově rovnici (2), podíl prvních derivací relativní viskozity a stupně naplnění částicemi se pro čisté pojivo rovná 2,5:

$$\lim_{\phi \rightarrow 0} \left[\frac{d\eta_r}{d\phi} \right] = 2,5 \quad (4)$$

3. podmínka – souvisí s maximálním stupněm naplnění směsi částicemi ϕ_m :

$$\lim_{\phi \rightarrow \phi_m} [\eta_r] = \infty \quad (5)$$

Podle Germana [1] se pro vysoce plněné směsi jako jsou PIM materiály nejlépe osvědčila Maron-Pierceho rovnice [12]:

$$\eta_r = \eta / \eta_b = A(1 - \phi_r)^{-n} \quad (6)$$

kde η je viskozita směsi, η_b je viskozita čistého pojiva, hodnota exponentu n byla empiricky stanovena 2, ϕ_r je relativní poměr objemového podílu plniva (ϕ) a maximálního množství plniva (ϕ_m), A představuje koeficient zahrnující rychlost smykové deformace a vliv velikosti částic a jeho typická hodnota se pohybuje kolem jedné. Vztah byl vytvořen pro suspenze kulových částic v newtonských tekutinách.

Další používaný vztah je Eilersova rovnice [13], která byla původně použita pro kulové částice bitumenu v mýdlovém roztoku s hmotnostním podílem plniva $\phi_m = 0,74$:

$$\eta_r = \left(1 + \frac{1,25\phi}{1 - \phi/\phi_m} \right)^2 \quad (7)$$

Model podle Chonga a kol. [14] byl sestaven pro skleněné kuličky jedné velikosti $\phi_m = 0,605$:

$$\eta_r = \left[1 + 0,75 \left(\frac{\phi/\phi_m}{1 - \phi/\phi_m} \right) \right]^2 \quad (8)$$

Fedors [15] modifikoval Eilersovu rovnici na systém permanentních agregátů v newtonské kapalině. Tuto rovnici je možné aplikovat také na krátká vlákna:

$$\eta_r = \left(1 + \frac{1,25\phi}{\phi_m - \phi} \right)^2 \quad (9)$$

Frankel a Acrivos [16] vytvořili model pro vysoce koncentrované suspenze kulovitých částic v newtonském médiu:

$$\eta_r = \frac{9}{8} \left[\frac{(\phi/\phi_m)^{1/3}}{1 - (\phi/\phi_m)^{1/3}} \right] \quad (10)$$

Model dle Quemady [17] je určen pro newtonské materiály :

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m} \right)^{-2} \quad (11)$$

Přesto, že existuje velké množství matematických modelů popisujících vztah mezi viskozitou a objemovým množstvím plniva, relevantní charakterizace tak složitých systémů, jako jsou materiály pro PIM technologie, stále ještě není uspokojivě vyřešena [18].

3.2.3 Měření tokových vlastností

3.2.3.1 Typy reometrů

K měření tokových vlastností polymerních tavenin a ostatních systémů se používají reometry. Rozlišujeme dva základní typy reometrů – rotační a kapilární.

Rotační reometry se používají při nízkých rychlostech smykové deformace 10^{-2} až 10^2 1/s. Mezi základní typy geometrií rotačních viskozimetrů patří [19]:

deska - deska

válec – válec

kužel – deska

Rotační reometr typ válec-válec

Geometrické uspořádání typu válec - válec (Obrázek 5) je vhodné především pro nízkoviskózní látky. Polymerní tavenina je umístěna mezi dvěma soustřednými válci s rozdílnými poloměry z nichž jeden se otáčí (většinou vnitřní) konstantní úhlovou rychlostí ω a druhý se nepohybuje (označujeme ho jako stator).

Rychlost smykové deformace se u tohoto reometru mění s poloměrem r . Výpočet rychlosti smykové deformace $\dot{\gamma}$ a smykového napětí τ se řídí vztahy [19] :

$$\dot{\gamma} = r \frac{d\omega_r}{dr} \quad (12)$$

$$\tau = \frac{M}{2\pi r^2} \quad (13)$$

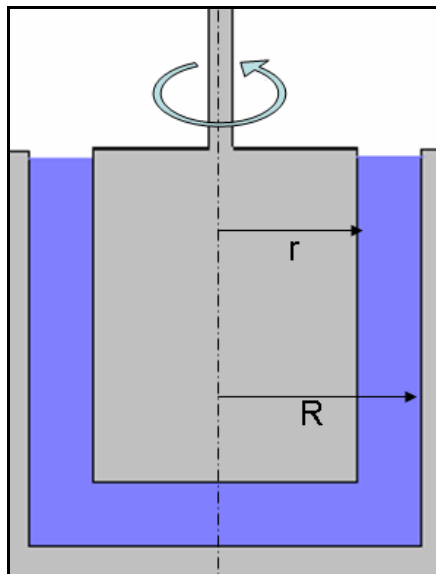
kde M je krouticí moment a ω_r je úhlová rychlost na poloměru r .

V případě malé mezery mezi válci je možné tyto veličiny vyjádřit zjednodušenými vztahy:

$$\dot{\gamma} = \frac{R_a \omega}{R - r} \quad (14)$$

$$\tau = \frac{M}{2\pi R_a^2} \quad (15)$$

kde R je poloměr vnějšího válce, r poloměr vnitřního válce a R_a střední průměr poloměru mezi R a r .



Obrázek 5: Rotační reometr typu válec – válec

Typ reometru válec - válec není vhodný pro PIM směsi ale je možné ho použít na měření reologických vlastností polymerního pojiva.

Rotační reometr typu kužel - deska

U tohoto typu geometrie je stacionární deska a kužel o poloměru R rotuje kolem své osy konstantní rychlostí ω . Testovaný materiál je umístěn mezi deskou a kuželem.

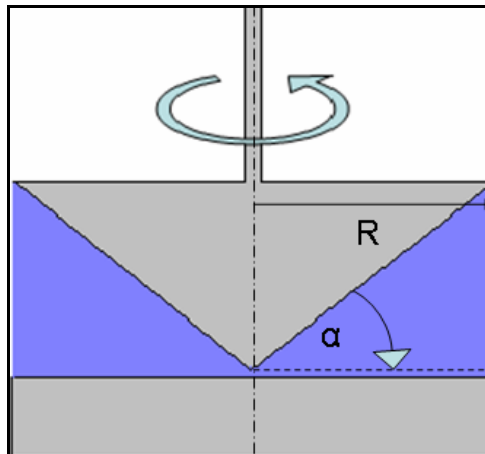
Za předpokladu malého úhlu α mezi deskou a kuželem je možné vypočítat rychlost smykové deformace a smykové napětí [19]:

$$\dot{\gamma} = \frac{\omega}{\alpha} \quad (16)$$

$$\tau = \frac{3M}{2\pi R^3} \quad (17)$$

Díky možnosti snímat normálovou sílu F je možné na rotačním reometru měřit reakci testovaného materiálu v normálovém směru a vypočítat 1. rozdíl normálových napětí N_1 (při smykovém namáhání tato síla způsobí oddálení desky a kužele od sebe v normálovém směru):

$$N_1 = \frac{2F}{\pi R^2} \quad (18)$$



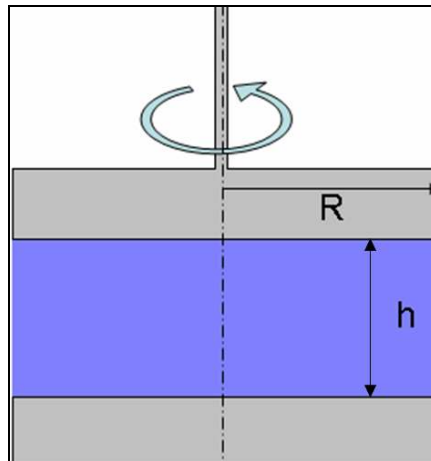
Obrázek 6: Reometr typu kužel-deska

Rotační reometr typu deska – deska

Uspořádání reometru deska-deska a kužel-deska je podobné. Podstatný rozdíl mezi těmito dvěma typy spočívá v tom, že u geometrie typu deska - deska rychlost smykové deformace $\dot{\gamma}$ je závislá na vzdálenosti mezi deskami h (u typu kužel-deska jsou rychlost smykové deformace i smykové napětí na vzdálenosti mezi deskou a kuželem nezávislé) [19]:

$$\dot{\gamma} = \frac{\omega R}{h} \quad (19)$$

$$\tau = \frac{2M}{\pi R^3} \quad (20)$$

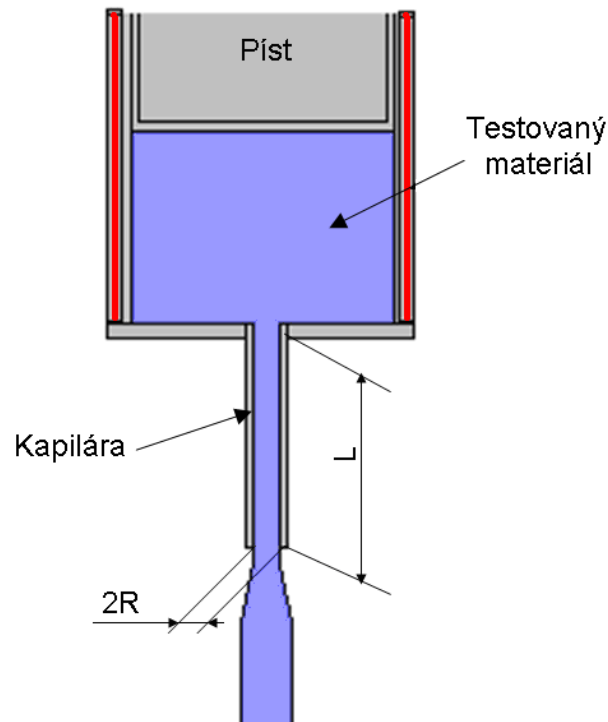


Obrázek 7: Rotační reometr typu deska – deska.

Kapilární reometr

Kapilární reometr je nejstarší nástroj používaný k měření reologických vlastností jako je smykové napětí a viskozita.

Reometr se skládá ze zásobníku ve kterém se měřený materiál taví na požadovanou teplotu a později pomocí pístu se z něj materiál vytlačuje. K zásobníku se připojuje kapilára, která má přesně definované rozměry (délku a průměr). Běžně používaný průměr kapiláry je od 0,25 mm až po 3 mm a její doporučená délka leží mezi 10-20 mm [19]. Na Obrázku 8 je znázorněno jednoduché schéma kapilárního reometru.

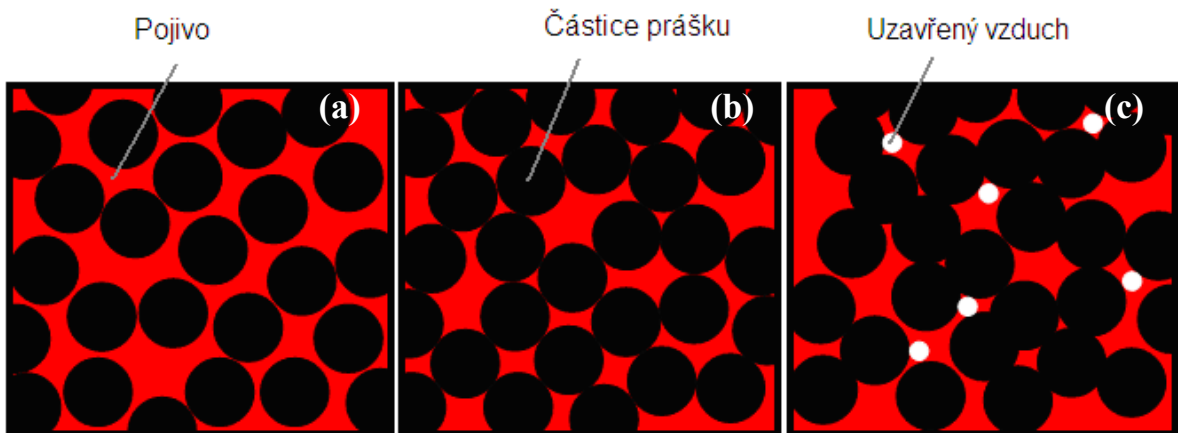


Obrázek 8: Schéma kapilárního reometru

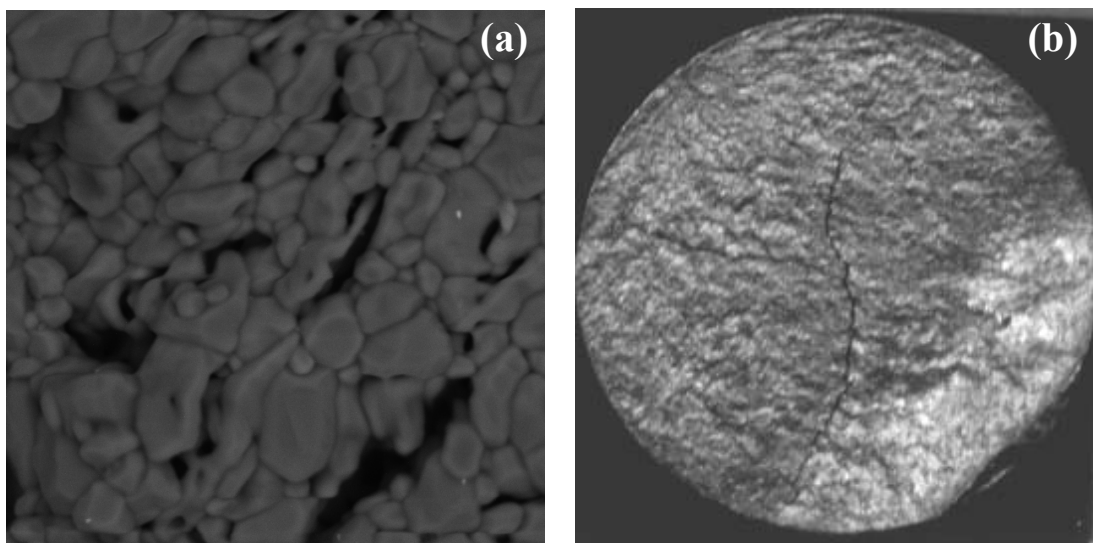
Při měření na kapilárním reometru se vzorek v tekutém stavu vytlačuje přes kapiláru definovaných rozměrů a při určitém tlakovém rozdílu Δp se zaznamenává objemový průtok \dot{V} [20]. Detailní pojednání o měření na kapilárním reometru je uvedeno v experimentální části.

3.3 Naplnění směsi práškem

Při míchání různého množství prášku a pojiva mohou nastat tři případy, které můžeme vidět na Obrázek 9. Příliš málo pojiva způsobuje vysokou viskozitu a vznik vzduchových bublin uzavřených v mezičásticovém prostoru, která se projeví prasklinami a distorzemi na slinovaných výliscích. V případě, kdy je pojiva velký nadbytek, dochází k vytvoření nerovnoměrné struktury slinovaného prášku, vzniku propadlin, a po odstranění pojiva nedrží komponent tvar a zborťí se. Proto jsou oba tyto případy nepřijatelné. Na Obrázku 10 jsou SEM možných defektů způsobených nedostatečným plněním práškem a uzavřeným vzduchem při nadbytku prášku ve směsi.

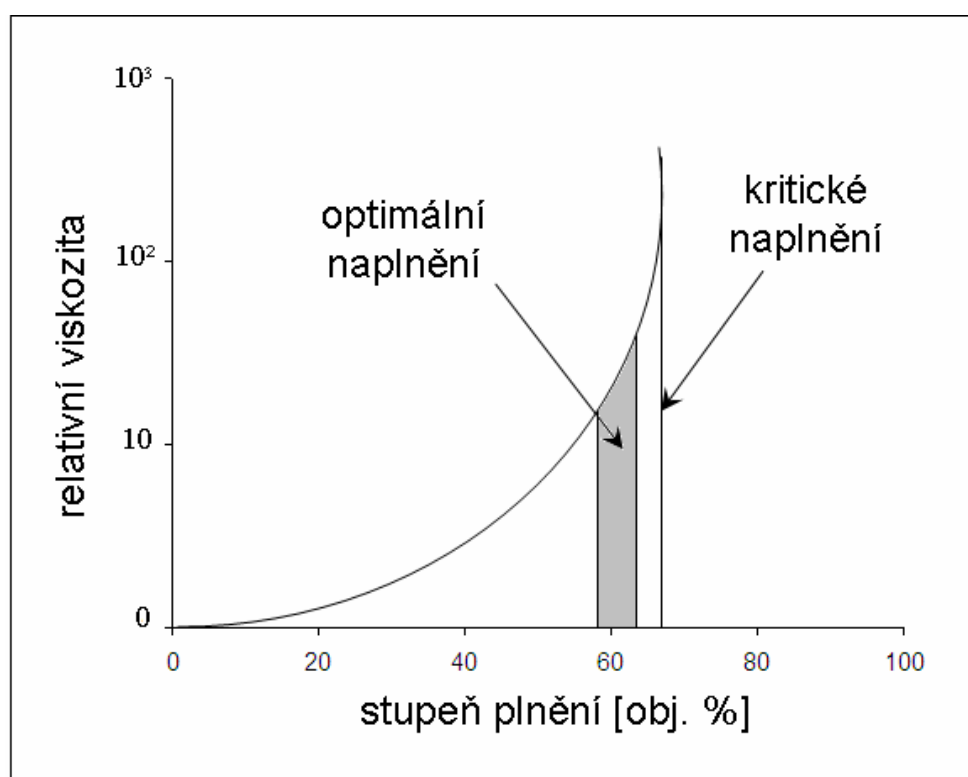


Obrázek 9: nedostatek pojiva (a), kritické naplnění (b), nadbytek pojiva (c) [7].



Obrázek 10: Lunkry způsobené nedostatečným stupněm plnění PIM směsi práškem [21] (a),
distorze vzniklé vlivem uzavřeného vzduchu při nedostatečném obsahu pojiva v PIM směsi
[22] (b).

Existuje určité, tzv. kritické naplnění, které odpovídá stavu, kdy jsou všechny dutiny mezi částicemi prášku vyplněné pojivem a jednotlivé částice se dotýkají. Při tomto naplnění dochází k velkému nárůstu viskozity až teoreticky na nekonečnou hodnotu, kdy materiál přestává „téct“. K určení kritického naplnění je možné použít několik metod. Nejčastěji se používá sledování změny hustoty, kroutícího momentu nebo viskozity v závislosti na obsahu prášku ve směsi. Optimální stupeň naplnění práškem je přibližně o 2-5 obj. % nižší, než je naplnění kritické [1]. Na Obrázku 11 je znázorněna viskozita v závislosti na naplnění práškem s označením optimálního naplnění směsi.



Obrázek 11: Vliv stupně plnění práškem na relativní viskozitu směsi.

V Tabulce 4 jsou uvedeny některé typy směsí prášku a pojiv, jejich plnění, vstřikovací teplota a viskozita. Tabulka dokumentuje, že rozmezí obsahu pojiva je odlišné pro různé druhy, velikosti a distribuce velikostí prášků. Dále záleží na povrchu částic, složení pojiva a přídatku povrchového aktivátoru [1, 9].

Tabulka 4: Příklady směsí pojiv a prášků a jejich vlastností [1]

Typ prášku	Velikost částic [μm]	Složení pojiva [hm%]	Obsah prášku [obj.%]	Vstřikovací teplota [$^{\circ}\text{C}$]	Viskozita [Pa.s]
AlN	1,6	50PW+45PP+5SA	63	129	50
Al ₂ O ₃	0,4	PW	60	75	30000
Al ₂ O ₃	0,4	92PE+8PW	60	110	2000
Al ₂ O ₃	0,4	65PP+30PW+5SA	60	130	45
Fe	4	94PE+6OA	59	110	90
Fe	4	60PW+40PE	58	120	35
Fe	4	55PW+45PP+5SA	61	150	19
Mo	2,5	60PW+35PP+5SA	58	113	200
Si	20	67PP+22PW+11SA	66	130	-
Si ₃ N ₄	0,4	36EVA+27PW+ 24PMMA+13DBP	60	140	-
Si ₃ N ₄	0,4	100PW	60	75	1500
Si ₃ N ₄	0,5	65PEG+35PA	58	151	3
Si ₃ N ₄ -6Y ₂ O ₃	2	65PEG+35PA	52	151	3
nerez ocel	10	55PW+45PP+5SA	67	130	14
nerez ocel	15	90PA+10PE	62	190	80
nástrojová ocel	12	69PW+20PP+10CW +1SA	52	102	20
W-10Cu	1	60PW+35PP+5SA	64	135	55
Fe-2Ni	4	90PA+10PE	58	180	190

Významy zkratk používaných v Tabulce 4 jsou následující: CW - karnaubský vosk, DBT - dibutylftalát, EVA - etylvinylacetát, OA - kyselina olejová, PA - polyacetát, PE - polyetylen, PEG - polyetylénglykol, PMMA - polymethylmetakrylát, PP - polypropylén, PW - parafinový vosk, SA - kyselina stearová

3.4 Složení pojiva

Pojivo se obecně skládá ze 3 částí:

1. poskytuje pevnost (tvoří přibližně 30 % pojivového systému)
2. zajišťuje dostatečně nízkou viskozitu
3. zlepšuje adhezi.

Dvě složky pojiva jsou často použity v přibližně stejných poměrech. Spojení pojivem může být zachováno i s tak malým množstvím pojiva jako je 20 – 30 % jedné z částí pojiva. V procesu míchání se používají další ingredience, které upravují vlhkost prášku a viskozitu při míchání. Rozpouštědla o nízké molekulární hmotnosti se přidávají ke snížení viskozity. Aditiva se často používají především k obalení prášku, a tím k vytvoření chemického mostu mezi práškem a hlavní složkou pojiva. Takto je možné snížit viskozitu nebo zvýšit naplnění směsi práškem [1].

V průmyslu se používá mnoho různých pojivových systémů, které můžeme rozdělit do pěti základních skupin [1]:

- a) termoplastické složky
- b) reaktoplastické složky
- c) systémy na vodní bázi
- d) gelové systémy
- e) anorganické sloučeniny.

Nejčastěji se v PIM používají termoplasty, které při zahřívání tají a je možné jejich opakované použití. K nejpoužívanějším termoplastům patří polyetylen, polypropylén, polystyrén a vosk. Používají se také termosety, které během tváření sít'ují za vzniku trojrozměrné sítě a při opětovném zahřátí netají, ale rozkládají se při vysokých teplotách. Sít'ování termoplastů

může probíhat buď slučovací nebo kondenzační reakcí. V PIM se používá pouze slučovací reakce. Tyto reakce jsou většinou pomalé, a proto čas, potřebný k vytvoření požadovaného tvaru, je dlouhý. Kromě toho tekutý katalyzátor potřebný k vyvolání reakce představuje problémy při míchání. Výhodou termosetů je vyšší pevnost způsobená síťováním. Velká nevýhoda těchto pojiv je nemožnost jejich opětovného použití, což ovlivňuje cenu. Mezi nejpoužívanější termosety patří epoxidové, fenolové a polyuretanové pryskyřice. Kompromisem může být kombinace termoplastů a termosetů. Termoplasty dodávají systému počáteční pevnost a při vyšší teplotě se zapojují termosety. Ani toto řešení není příliš výhodné, protože použití termosetů opět znemožňuje opakované použití pojiva [1].

Pro PIM jsou vhodné také některé anorganické látky jako jsou např. krystalické soli (iontové sloučeniny od NaCl až po kovové nitráty). Další používanou anorganickou látkou je voda, která se používá v cyklech mražení/ohřívání, kde je směs prášku a vody zmrazena ve formě. Jednoduché mrznoucí pojivo je složeno z mýdla a vody nebo škrobu a vody [1, 23].

Zajímavou variantou pojiva je hydrogel [1]. Může se skládat z polysacharidů, polyamino kyselin a syntetických polymerů interagujících s molekulami vody. Hydrogel drží potřebný tvar síťováním řetězců nebo coulombickými silami v gelu. Polymeru v gelu nemusí být mnoho, stačí jen tolik, aby v síti makromolekuly zůstaly uvězněny molekuly vody nebo glycerolu.

3.5 Příklady pojivových systémů

Příkladem pojiva může být složení založené na parafinovém vosku (PW), etylvinylacetátu (EVA) a vysoce hustotním polyetylénu (HDPE). Vosky se často používají, díky jejich nízké teplotě, jako nejdříve odstranitelná složka pojiva. EVA a HDPE tvoří tzv. páteřní složku, která zajišťuje pevnost. Teplota míchání musí být vyšší, než teplota tání složky s nejvyšší teplotou tání. Při redukci množství PW ve směsi a zvýšení EVA a HDPE dochází k nárůstu pevnosti a lepší tvarové stálosti během odstraňování pojiva, ale také současně k nárůstu viskozity [9]. Podobné pojivové systémy použil ve své studii i Ahn a kol. [24]. Jde o pojiva založená na parafinovém nebo karnaubském vosku, jako páteřní polymery byly použity polyetylén (PE), polypropylén (PP) a etylvinylacetát (EVA) a dále povrchový aktivátor - kyselina stearová. K pojivům založeným na vosku se někdy přidávají také oleje, např. palmový olej. Přídavek oleje sice způsobí snížení pevnosti výlisku a maximálního naplnění práškem, ale snižuje kroutící moment během míchání a umožňuje zvýšení rychlosti odstraňování pojiva [25].

Další možností je částečně vodou odstranitelné pojivo složené z polyetylenglykolu (PEG) s vysokou molekulární hmotností, vysokohustotního polyetylenu HDPE, polyvinylbutyralu (PVB) a kyseliny stearové [7]. Při 190 °C a smykové rychlosti 100 1/s je hodnota zdánlivé viskozity 700-800 Pa.s. Odstraňování takového pojiva probíhá ve dvou krocích. Nejdříve se PEG rozpustí ve vodě. Testy bylo zjištěno, že 90 % polyetylenglykolu je možné odstranit ve vodě o teplotě 50 °C z desky tloušťky 2 mm během dvou hodin ponoření ve vodě. Zbývající složky se odstraní tepelným rozkladem [7].

Reaktivní kovy, jako například titan, zinek, molybden a jejich sloučeniny potřebují speciální typy pojiv. V současných studiích se pozornost zaměřuje na možnost použití aromatických sloučenin (naftalen, antracen) [26] k přípravě pojiva pro tyto reaktivní kovy. Výhodou aromatických sloučenin je relativně nízká teplota tání a možnost jejich úplného odstranění sublimací. Klíčem k použití aromatických sloučenin je najít k nim vhodnou složku, která zvýší odolnost výlisku před zborcením tvaru a zajistí dostatečnou zbytkovou pevnost po odstranění pojiva. Příkladem takového systému, který byl testován, je pojivo založené na naftalenu s malým přírůvkem EVA a kyseliny stearové [26].

V současné době je velká tendence používat přírodní polymery pro jejich biodegradovatelnost a relativně nízkou cenu. Vhodnou náhradou syntetických polymerů je škrob. Jeho nevýhodou je, že netaje, a zrnka škrobu se tepelně rozkládají před jejich rozpuštěním. Proto je nutné používat aditiva k dosažení procesních vlastností podobných termoplastům. Ve studii Abolhasaniho a Muhamada [27] byl použit škrob Tapioca (tento škrob je velmi levný a snadno dosažitelný, vyrábí se v Malajsii) jako hlavní složka pojiva pro vstřikování kovových prášků. Plastikace škrobu byla provedena smícháním s destilovanou vodou a glycerolem při teplotě 130 °C. Nadbytečná voda se ze škrobu odstraní při pracovní teplotě odpařením. Jako páteřní polymer zajišťující pevnost byl použit lineární nízkohustotní polyetylén (LLDPE). Ke směsi se dále přidávala kyselina citrónová a nakonec jako povrchový aktivátor kyselina stearová. Tuhost takto připraveného pojiva byla při pokojové teplotě přijatelná k zajištění dostatečné pevnosti výlisku. Odstraňování tohoto typu pojiva se provádí jeho rozpuštěním ve vodě.

Z komerčně nabízených jsou patrně nejúspěšnější systémy Catamold® BASF založené na polyacetátu. Catamold® je možné použít pro vstřikování kovových (ocel, nerezová ocel, magnetické slitiny, wolfram, aj.) i keramických prášků. Princip odstraňování těchto pojiv je založen na katalytické erozi pojiva při teplotě 110 – 140°C v páře obsahující katalyzátor (kyselinu dusičnou). Rozklad pojiva probíhá rychlostí 2 mm za hodinu a tím umožňuje až desetkrát rychlejší odstraňování pojiva než jiné používané metody [28].

II. PRAKTICKÁ ČÁST

4 MATERIÁLY POUŽITÉ V EXPERIMENTU

4.1 Pojivo

Vosky

Existuje velké množství různých druhů vosků, které se od sebe liší svými vlastnostmi. Na trhu můžeme najít vosky rostlinné (karnaubský, květinové a ovocné vosky), živočišné (včelí vosk), syntetické a deriváty přírodních vosků. Známým typem vosku je také včelí vosk. Obsahuje 45-60 uhlíkových atomů a jeho teplota tání je mezi 60 – 80 °C. Kromě zmiňovaných patří do kategorie vosků také krátké oligomery polyetylenu a polypropylenu [1].

Ve směsích připravených v této diplomové práci byly použity dva typy vosků – parafínový vosk a karnaubský vosk.

Parafínový vosk se vyrábí z petroleje a obsahuje 18-32 uhlíkových atomů. Jedná se o bílou voskovitou látku s hustotou pohybující se kolem 0,9 g/cm³ (při teplotě 20 °C) a teplotou tání 58 – 62 °C.

Karnaubský vosk je přírodní vosk vznikající v listech brazilské palmy Copernica Cerifera. Patří mezi další běžně používané ingredience v PIM. Jeho teplota tání leží mezi 80-87 °C. Je to velmi tvrdý vosk žluté barvy s charakteristickou vůní.

Polyetylén

Rozeznáváme několik typů polyetylénů, které se od sebe liší především hustotou. Nízkohustotní polyetylén (LDPE) má rozvětvenou strukturu. LDPE je částečně krystalický (50-70 %). Jeho teplota tání leží mezi 105-115 °C a hustota je 0,915-0,938 g/cm³. Vysokohustotní polyetylén (HDPE) je lineární polyetylén s vyšší hustotou než LDPE (0,954-0,970 g/cm³). Řetězce HDPE nejsou rozvětvené, a proto je více krystalický (až 95 %). Jeho teplota tání se pohybuje mezi 125-136 °C. Ve srovnání s LDPE má také lepší mechanické vlastnosti, vyšší odolnost proti rozpouštědlům a horké vodě. Kromě těchto dvou nejznámějších polyetylénů existují také speciální typy, jako je například polyetylén o ultra vysoké molekulové hmotnosti UHMW-PE s relativní molekulovou hmotností až $6 \cdot 10^6$ nebo lineární nízkohustotní polyetylén LLDPE aj. [29].

V diplomové práci byl použit nízkohustotní polyetylén s obchodním názvem Lacqte-ne® 1200 MN 18 C (Atofina, Belgie) [34]. Uvedená hodnota teploty tání tohoto produktu je 107 °C a hustota 0,918 g/cm³.

Polyetylénglykol

Dalším materiálem testovaným jako složka polymerního pojiva je polyetylénglykol (neboli polyetylénoxid). Všechny polyetylénglykoly (PEG) jsou rozpustné ve vodě, takže voda je pro ně nejvhodnější rozpouštědlo. PEG je nabízený v různých molekulových hmotnostech, které určují jeho fyzikální i užitné vlastnosti. Polyetylénglykoly s nižší molekulovou hmotností (do $M_r \approx 600$) jsou čiré viskózní kapaliny, se střední molekulovou hmotností (do $M_r \approx 4000$) jsou voskovité látky, a vysokomolekulární polyetylénglykoly jsou krystalické pevné látky [29].

Pro experiment byly vybrány polyetylénglykoly PEG1000, PEG4000 a PEG6000 (od výrobce River-Ocean Enterprise Corp., Taiwan). Toto označení je odvozené od molekulové hmotnosti takto: PEG1000 $M_r = 950 - 1050$ [30], PEG4000 $M_r = 3500 - 4500$ [31] a PEG6000 $M_r = 5000 - 7000$ [32]. Teploty tání těchto polyetylénglykolů jsou následující: PEG1000 35-40 °C, PEG4000 58-61 °C a PEG6000 55-62 °C.

Kyselina stearová

Kyselina stearová se používá pro zlepšení adheze mezi polymerním pojivem a práškem. Kyselina stearová je bílá voskovitá látka s teplotou tání 67 – 72 °C a hustotou 0,85 g/cm³ patřící do kategorie vyšších mastných kyselin. Její relativní molekulová hmotnost je 284,48 [33].

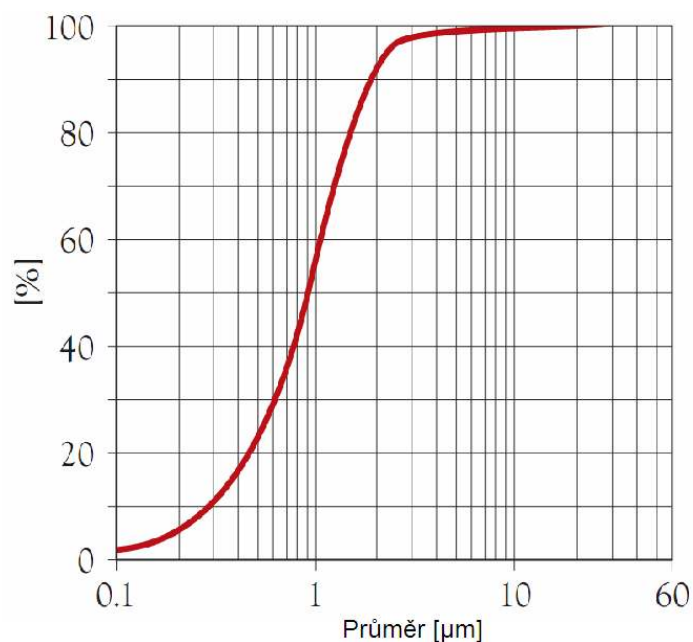
V následující tabulce (Tabulka 5) jsou shrnuty vlastnosti jednotlivých materiálů použitých v experimentu.

Tabulka 5: Vlastnosti jednotlivých materiálů použitých v experimentu (složky pojiva).

Složka	Obchodní název	Vzorec (složení)	Hustota [g/cm ³]	Teplota tání [°C]	Dostupná forma
Nízkohustotní polyety- lén [34]	Lacqtene® 1200 MN 18C	$-[\text{CH}_2 - \text{CH}_2]_n -$	0,918	107	bezbarvý granulát
Parafinový vosk [35]	Paraffin wax	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	~0,9	58 – 62	bílá pevná látka
Karnaubský vosk [36]	Carnauba wax 2442	estery mastných kyselin a mastné alkoholy	-	82 – 86	žluté šupiny
Polyetylénglykol [30]	PEG 1000	$\text{HO} - [\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O}]_n - \text{H}$	-	35 - 40	bílá pevná látka
Polyetylénglykol [31]	PEG 4000		-	58 - 61	bílé šupiny
Polyetylénglykol [32]	PEG 6000		1,21	55 - 62	bílé šupiny
Kyselina stearová[33]	Stearic acid	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$	0,85	62 - 67	bílá pevná látka

4.2 Keramický prášek

V tomto experimentu byl použit prášek oxidu hlinitého s obchodním názvem Martoxid MR70 (výrobce Albemarle Corp., USA). Objemová hmotnost prášku je přibližně $0,9 \text{ g/cm}^3$, hustota sypaného prášku je $2,2 - 2,4 \text{ g/cm}^3$, hustota po slinutí $3,74 - 3,95 \text{ g/cm}^3$ a specifický povrch $6-10 \text{ m}^2/\text{g}$. Obrázek 12 znázorňuje distribuční křivku velikostí částic zaznamenanou pomocí analyzátoru Cilas 1064 [37]. Charakterizující hodnoty plynoucí z distribuční křivky jsou následující: $d_{10} = 0,1 - 0,4 \text{ }\mu\text{m}$, $d_{50} = 0,5 - 0,8 \text{ }\mu\text{m}$, $d_{90} = 1,5 - 3 \text{ }\mu\text{m}$.



Obrázek 12: Distribuční křivka velikostí částic prášku oxidu hlinitého [37].

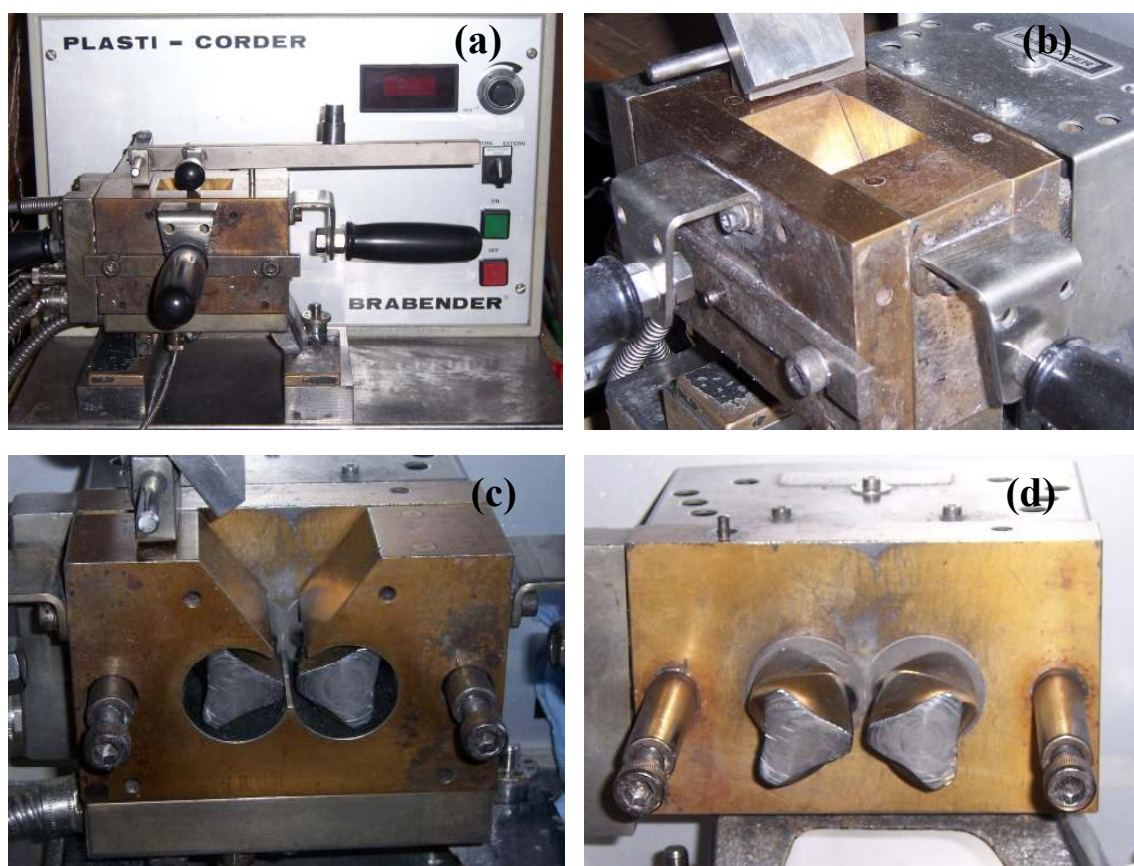
Oxid hlinitý je nejčastěji využívaný keramický prášek v PIM. Tento materiál má dobré mechanické vlastnosti, je chemicky inertní, biokompatibilní, odolný vůči oděru. Všechny tyto vlastnosti ho předurčují pro použití i v extrémních podmínkách: jako jsou vysoké teploty, korozivní prostředí, zatížení působící obrušování, vysoká zátěž při vysokých teplotách atd. Produkty z oxidu hlinitého nacházejí uplatnění v chemickém, elektronickém a automobilovém průmyslu, ve zdravotnictví a mnoha dalších oblastech.

5 METODY POUŽITÉ V EXPERIMENTU

5.1 Příprava směsí

Jednotlivé směsi byly připraveny mícháním na laboratorním hnětiči Brabender (Obrázek 13), který simuluje zpracování na průmyslovém stroji. Stěny Brabenderu jsou temperovány na požadovanou teplotu. Hnětací komůrka má objem 50 cm³. Ke stroji je připojen snímač zatížení zdroje.

Teplota míchání směsí byla 160 °C nebo 100 °C v závislosti na polymerech použitých v dané směsi. Doba míchání každé směsi byla 30 minut při rychlosti 20 otáček za minutu.



Obrázek 13: Mikrohnětič Brabender: pohled zvenku (a,b), komůrka (c) a hnětač (d).

Popsaný způsob míchání se provádí po jednotlivých dávkách a jedná se tedy o diskontinuální způsob míchání. Při tomto postupu se míchá dané množství jednotlivých složek pojiva a

prášku do podoby homogenní směsi pomocí míchacích elementů. Po dokončení míchání dojde k vyprázdnění komůrky míchacího stroje a opakuje se stejný postup s další dávkou pojiva a prášku. Tohoto způsobu je často používáno v laboratorních podmínkách pro homogenizaci směsí. V průmyslu se častěji využívá kontinuální způsob pomocí vytlačovacích strojů, kdy se prášek a jednotlivé složky pojiva přivádějí nepřetržitě v daných poměrech do vytlačovacího stroje, kde se směs roztaví a zhomogenizuje pomocí jedno- či dvojšneků.

5.2 Mikroskopie

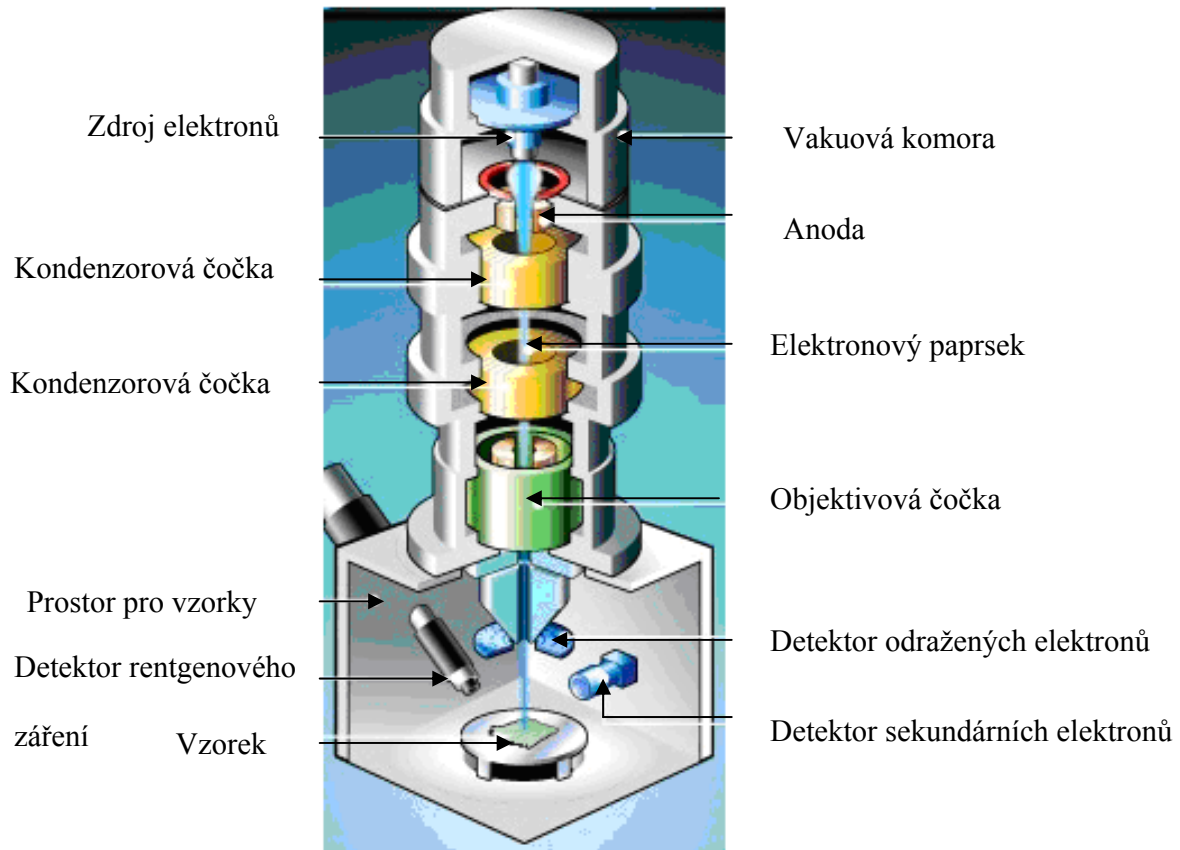
Mikroskop dokáže rozlišit maximálně dva body ležící od sebe ve vzdálenosti přibližně jedné poloviny vlnové délky světla daného zdroje osvětlení. Optické mikroskopy, které využívají viditelné světlo, mají maximální rozlišení 250 nm (pro průměrnou hodnotu vlnové délky viditelného světla), což odpovídá zvětšení asi 1000x [38].

Elektronové mikroskopy využívají místo viditelného světla paprsek elektronů, který umožňuje mnohonásobně zvýšit rozlišovací schopnost mikroskopu. Prvním typem elektronového mikroskopu byl transmisní elektronový mikroskop (TEM), který sestrojili. Knoll a Ruska v roce 1931. Rozlišovací schopnost TEM je až 0,5 nm. Skenovací elektronový mikroskop (SEM) jako první sestrojil americký vědec Zworikyn, který vynalezl fotonásobič a použil ho k detekci sekundárních elektronů. SEM získal svoje označení na základě toho, že elektronový paprsek jako velmi jemný hrot přejíždí po povrchu vzorku v řádcích a „skenuje“ ho. Jeho rozlišovací schopnost je asi o řád nižší než u TEM, ale i přes to je velmi oblíbeným laboratorním nástrojem díky jednoduché přípravě vzorků a schopnosti poskytnout obraz s vysokou ostroší [39,40].

5.2.1 Princip elektronového skenovacího mikroskopu

Zdrojem elektronů bývá nejčastěji žhavé elektronové vlákno umístěné ve špičce tubusu. Uvolněné elektrony jsou nejprve urychleny potenciálem mezi katodou a anodou. Anoda má ve středu kruhový otvor, kterým procházejí primární elektrony do soustavy elektromagnetických čoček. Použité urychlovací napětí závisí na typu vzorku a zvětšení, kterého chceme dosáhnout. Úkolem soustavy elektromagnetických čoček je co nejvíce zmenšit průměr svazku elektronů, které dopadají na povrch pozorovaného vzorku (výsledný průměr je asi 5-10 nm). Soustava čoček je většinou tvořena jednou nebo dvěma kondenzorovými čočkami a jednou objektivovou čočkou.

Pomocí vychylovacích cívek elektronový paprsek přejíždí po povrchu vzorku v řádcích [39]. Obrázek 14 znázorňuje konstrukci skenovacího elektronového mikroskopu.



Obrázek 14 : Konstrukce SEM [41]

Získání obrazu je založeno na interakci primárního svazku elektronů s povrchem vzorku. Tyto interakce je možné rozdělit do dvou skupin: elastické kolize (zpětné odražení elektronů) a neelastické (předání energie primárních elektronů atomům a následné uvolnění sekundárních elektronů, rentgenového záření a katodoluminiscenci). V zobrazovacím systému SEM se využívají sekundární elektrony. Tyto jsou zaznamenány detektorem sekundárních elektronů, který vytváří signál upravený pro zpracování v zobrazovacím systému. Zobrazovacím systémem může být obrazovka, na které se vytváří příslušný obraz. Synchronně s primárním svazkem elektronů rastruje i paprsek tvořící obraz na obrazovce mikroskopu. Počet řádků a rychlost skenování v jednom řádku je možné měnit, což je důležité při hledání, zaostřování a dalších korekcích obrazu. Výsledným obrazem je snímek, který zachycuje povrchovou strukturu vzorku [38-42]. Díky nízké energii

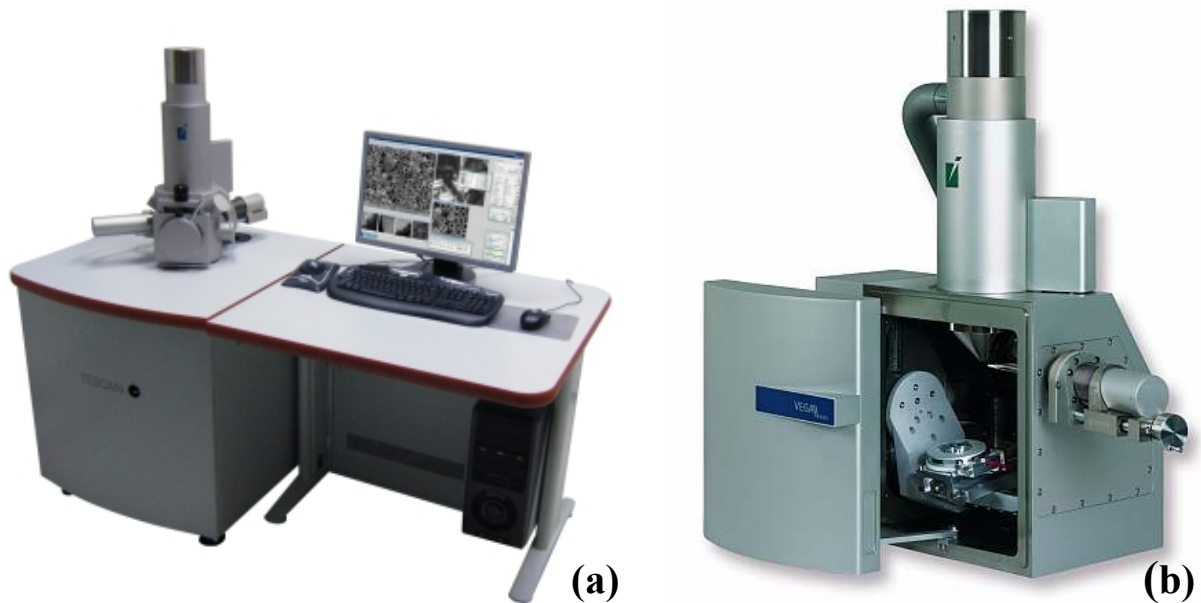
sekundárních elektronů se z vyvýšených míst na povrchu vzorku dostane do detektoru větší množství elektronů, výsledkem je vyšší intenzita signálu z detektoru, která se projeví světlým místem na obrazovce. U propadlých míst je tomu naopak a na obrazovce se jeví jako tmavá místa.

Množství primárních odražených elektronů je závislé na středním atomovém čísle vzorku. Díky tomu je možné pomocí detektoru odražených elektronů rozlišit místa s různým prvkovým složením. Světlé oblasti na obrazovce tvoří místa složená z těžkých prvků a tmavá místa z lehkých prvků [39].

5.2.2 Příprava vzorku pro SEM

Velikost pozorovaných vzorků může být až několik centimetrů. Základní požadavky na vzorek jsou následující: vzorek nesmí obsahovat žádnou vodu, musí být stabilní ve vakuu a důležitá je také stabilita vzorku při ozáření elektronovým paprskem. U nekovových (nevodivých) vzorků se pokrývá povrch vrstvou kovu (tloušťka 10 – 20 nm) s dobrou elektrickou a tepelnou vodivostí. Tato vrstva musí být souvislá, věrně sledovat detaily povrchu a nemaskovat je. Úkolem vodivé vrstvy je odvést negativní náboj vznikající ve vzorku během dopadu elektronů, zvýšit produkci sekundárních elektronů a minimalizovat poškození vzorku teplem uvolněným nárazy primárních elektronů. Na pokovování vzorku se nejčastěji používá zlato, platina, slitina platiny a paládia [39].

Vzorky vybraných směsí se pro měření na skenovacím elektronovém mikroskopu značky Tescan Vega II (Obrázek 15) upravily lisováním na ručním lisu při teplotě 160 °C nebo 100 °C (v závislosti na složení pojiva) do formy destičky o rozměrech (125x30x2) mm. Před vlastním měřením byla na vzorky nanášena tenká vrstva slitiny stříbra a paládia.



Obrázek 15: Skenovací elektronový mikroskop Tescan Vega II (a), detail tubusu s prostorem pro vzorky (b) [43].

5.3 Měření tokových vlastností směsí na kapilárním reometru

Reologické vlastnosti vybraných vzorků byly zkoumány na kapilárním reometru Göttfert 2001 (Obrázek 16). Experiment byl proveden se dvěma kapilárami o stejném průměru 1 mm a různých délkách 0,12 mm (tzv. orifice) a 20 mm. Kapilára o délce 0,12 mm byla zvolena k přímému měření tlakových ztrát.

Viskozita na kapilárním reometru se stanoví změřením tlakového spádu při různých smykových rychlostech. Použitá posloupnost smykových rychlostí je následující: 35, 50, 70, 100, 200, 350, 700, 1000, 1500, 2000, 2500 1/s. Měření probíhá tak, že tavenina zkoumaného vzorku se při teplotě 150 °C nebo 100 °C (v závislosti na složení směsi) protlačuje kapilárou pomocí pístu zvolenou rychlostí. Sledovanou veličinou je tlakový spád v kapiláře. Ze změřeného tlaku můžeme pro newtonské materiály vyjádřit smykové napětí:

$$\tau = \frac{\Delta p R}{2L} \quad (21)$$

kde τ je smykové napětí, R průměr kapiláry, Δp tlakový spád v kapiláře a L délka kapiláry. Ze smykového napětí vyjádříme smykovou viskozitu [19]:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (22)$$

kde η je smyková viskozita a $\dot{\gamma}$ rychlost smykové deformace.

Takto změřené a vypočítané hodnoty smykových napětí a rychlosti smykové deformace jsou pro neneutonské látky pouze zdánlivé, a pro získání skutečných hodnot musíme provést korekce [19].

Korekce smykového napětí a rychlosti smykové deformace

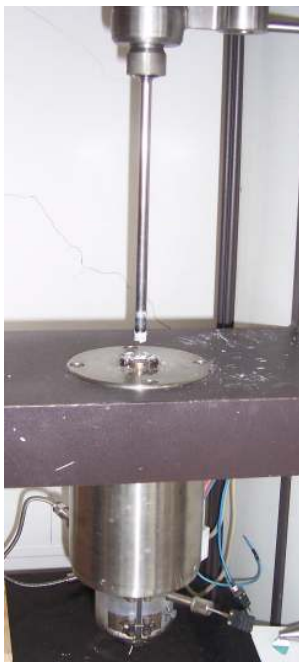
Pro výpočet smykového napětí potřebujeme znát tlakový spád v kapiláře, ale změřený tlakový spád na kapilárním reometru obsahuje také tlakové ztráty vzniklé na přechodu materiálu ze zásobníku do kapiláry, a při výstupu z kapiláry. Tyto tlakové ztráty můžeme stanovit použitím například tří kapilár se stejným průměrem, ale jinou délkou. S jejich pomocí změříme tlakové spády pro různé rychlosti smykové deformace. Poté sestojíme graf závislosti tlakového spádu Δp na poměru L/R (délka kapiláry/průměr kapiláry) pro různé rychlosti smykové deformace. Extrapolací na nulový poměr L/R získáme tlakovou ztrátu [19]. Další možností, která byla upřednostněna v tomto experimentu, je ke korekci použít velmi krátkou („nulovou“) délku kapiláry, která umožňuje přímé měření tlakové ztráty vzniklé na přechodu materiálu do kapiláry, a následně tuto hodnotu tlakové ztráty přímo odečíst ze změřeného tlakového spádu [20]. V této práci bylo použito tzv. orifice kapiláry o délce 0,12 mm.

Ke korekci rychlosti smykové deformace byla použita Rabinowitchova korekce. Její podstatou je zahrnutí odchylek od „ideálního“ newtonského tvaru rychlostního profilu [19]. K získání skutečné rychlosti smykové deformace je nutné stanovit koeficient neneutonského chování n :

$$n = \frac{d(\log \tau_{sk})}{d(\log \dot{\gamma}_{zd})} \quad (23)$$

Kde τ_{sk} je skutečné smykové napětí a $\dot{\gamma}_{zd}$ zdánlivá rychlost smykové deformace. Výpočet skutečné rychlosti smykové deformace $\dot{\gamma}_{sk}$ je následující:

$$\dot{\gamma}_{sk} = \dot{\gamma}_{zd} \cdot \frac{3n+1}{4n} \quad (24)$$



Obrázek 16: Kapilární reometr Göttfert 2001 – detail zásobníku s pístem.

6 DISKUZE A VÝSLEDKY

6.1 Charakterizace pojiva

V teoretické části bylo vysvětleno, že pojivo se skládá z více částí, z nichž každá má jinou funkci. Přehled vlastností polymerů použitých v experimentu je možné nalézt v Tabulce 5. Jednotlivé složky jsou vybrány tak, aby zajišťovaly všechny požadavky na pojivo.

Velmi důležitou roli v pojivu mají vosky – ve směsích byly použity parafinový vosk a karnaubský vosk. Vosky se v PIM používají více než ostatní složky. Všechny vosky mají nízkou teplotu tání, krátké molekulární řetězce, nízkou viskozitu a rozklad s nižšími změnami objemu než jiné polymery. Malá molekulární hmotnost poskytuje vysokou těkavost, která napomáhá jeho odstraňování [1]. Zajímavý experiment provedli ve své studii Hsu a Lin [44], kteří srovnávali čtyři typy vosků: parafinového (PW), karnaubského vosku (CW), polyetylenového vosku (PEW) a acrawaxu (AW). Pojivo připravili smícháním zmíněných typů vosků s nízkohustotním polyetylenem (LDPE) a s kovovým práškem (nerez ocel 304L). Experimenty prokázaly, že směsi s vosky polárního charakteru, tedy s karnaubským voskem a acrawaxem (CW je alkyl ester kyseliny a AW je sekundární amin), vykazovaly lepší interakci s kovovým práškem, vyšší viskozitu a lepší pseudoplasticitu.

Polyetylén se v PIM často používá jako složka, která poskytuje pevnost (tzv. „backbone“). Pro přípravu směsi v této diplomové práci byl použit nízkohustotní polyetylén LDPE. Huang a Hsu [45] testovali dva typy polyetylénu – vysokohustotní (HDPE) a nízkohustotní (LDPE) a sledovali jejich vliv na mechanické vlastnosti výrobků z 316L nerez oceli. Zjistili, že LDPE má příznivý vliv na tokové chování směsi, a tím zlepšuje kvalitu výlisků.

Navržené pojivo musí splňovat také možnost částečného odstranění pojiva rozpuštěním ve vodě. Tuto funkci zajišťují použité polyetylénglykoly, které jsou ve vodě dobře rozpustné. Navíc všechny polyetylénglykoly mají nízkou teplotu tání (teplota tání polymeru PEG6000, který má nejvyšší teplotu tání z použitých polyetylénglykolů, je 55 – 62 °C). K přípravě směsi byly použity tři typy PEGů s různými molekulovými hmotnostmi a různými fyzikálními vlastnostmi. PEG1000 má nízkou molekulovou hmotnost a přispívá tedy ke snížení viskozity směsi, zatímco PEG4000 a PEG6000 jsou již částečně krystalické a přispívají k vyšší pevnosti výlisku.

Kyselina stearová se do směsi pojiva a prášku přidává ke snižování viskozity, zlepšuje interakce mezi práškem (keramickým nebo kovovým) a pojivem, podporuje vznik kovalentních

vazeb v případě, kdy je použito nepolární pojivo, jako jsou pojiva založená na polyetylénu, polypropylénu a parafinu. Účinnost kyseliny stearové zajišťuje přítomnost karboxylových skupin, které reagují s povrchem prášku a dlouhým uhlíkovým řetězcem. Kyselina stearová se také používá ke zlepšení kompatibility jednotlivých složek pojiva navzájem. Dále působí jako lubrikant a tím snižuje tření mezi práškem a částmi stroje [1].

6.2 Složení směsí

Celkem bylo připraveno 35 různých směsí. Směsi číslo 1-26 jsou směsi obsahující polyetylén, a proto bylo nutné míchat je při vyšší teplotě (160°C). Směsi 27-35 jsou bez obsahu polyetylénu. Úlohu polymeru, který zajišťuje pevnost, zde částečně zastává karnaubský vosk. Protože všechny použité polymery ve směsích 27-35 mají teplotu tání nižší než 100 °C, byla tato teplota při míchání dostačující. Jako aditivum se do směsí přidává kyselina stearová v množství 1-5 hm. % pojiva.

Přehled všech připravených směsí je uveden v následujících tabulkách (Tabulka 6, Tabulka 7), ve kterých je uvedeno složení pojiva, obsah prášku ve směsi v hmotnostních procentech a objemových procentech. Z uvedených tabulek lze též zjistit kolik gramů pojiva připadá na 5 kg prášku ($m_{B/5kgP}$). Toto označení používá komerční výrobce směsí, se kterými byly směsi srovnávány. Pro jednoduché porovnávání dosažených výsledků s komerčním materiálem byl zvolen způsob hodnocení hmotnostních procent. Výpočet hmotnostního obsahu prášku ϕ_{hm} byl proveden s použitím vztahu:

$$\phi_{hm} = \frac{m_p}{m_c} \cdot 100 \text{ [%]} \quad (25)$$

kde m_p je hmotnost prášku a m_c hmotnost celé směsi. Naplnění práškem se pohybuje od 84,2 hm. % až po 86,5 hm. %. Množství prášku ve směsi v objemových procentech bylo vypočítáno pomocí vztahu:

$$\phi_{obj} = \frac{\frac{\phi_{hm}}{\rho_P}}{\frac{\phi_{hm}}{\rho_P} + \frac{(1-\phi_{hm})}{\rho_B}} \cdot 100 \text{ [%]} \quad (26)$$

kde ρ_P je hustota prášku a ρ_B hustota pojiva.

V rámci hodnocení směsí byly sledovány také vizuální charakteristiky. Kromě směsí s označením HM2, HM3, HM17, HM19, HM20, HM29, HM31, HM32, HM33 měly všechny relativně dobré vizuální vlastnosti (byly kompaktní a málo drolivé).

Tabulka 6: Přehled směsí připravených při teplotě 160 °C a jejich složení.

Číslo směsi	Označení směsi	PE [hm. %]	PW [hm. %]	CW [hm. %]	PEG1000 [hm. %]	PEG4000 [hm. %]	PEG6000 [hm. %]	SA [hm. %]	$m_{B/5kgP}$ [g]	ϕ_{hm} [hm. %]	ϕ_{obj} [obj. %]
1	hm1	20	20	-	10	39	10	1	900	84,7	58,7
2	hm2	10	30	-	10	39	10	1	870	85,2	59,7
3	hm3	20	20	-	10	39	10	1	870	85,2	59,7
4	hm4	40	-	-	20	39	-	1	870	85,2	59,7
5	hm5	40	-	-	10	25	20	5	870	85,2	59,7
6	hm6	-	-	-	-	-	-	-	870	85,2	59,7
7	hm9	-	-	-	-	-	-	-	850	85,5	60,2
8	hm10	40	10	-	-	20	29	1	820	85,9	61,0
9	hm11	-	-	-	-	-	-	-	800	86,2	61,6
10	hm14	-	-	-	-	-	-	-	780	86,5	62,2
11	hm7	-	-	-	-	-	-	-	870	85,2	59,7
12	hm12	40	10	-	-	10	39	1	850	85,5	60,2
13	hm15	-	-	-	-	-	-	-	830	85,8	60,8

Číslo směsi	Označení směsi	PE [hm. %]	PW [hm. %]	CW [hm. %]	PEG1000 [hm. %]	PEG4000 [hm. %]	PEG6000 [hm. %]	SA [hm. %]	m_{B15kgP} [g]	ϕ_{hm} [hm. %]	ϕ_{obj} [obj. %]
14	hm8								870	85,2	59,7
15	hm13	50	-	-	-	10	39	1	850	85,5	60,2
16	hm16								830	85,8	60,8
17	hm17	20	30	-	-	20	29	1	850	85,5	60,2
18	hm18	25	25	-	-	10	39	1	870	85,2	59,7
19	hm19	25	35	-	-	-	39	1	870	85,2	59,7
20	hm20	30	30	-	-	-	39	1	870	85,2	59,7
21	hm21	35	30	-	-	15	19	1	870	85,2	59,7
22	hm22	33	34	-	-	16	16	1	870	85,2	59,7
23	hm25	30	40	-	-	12	13	5	840	85,6	60,4
24	hm24	31	33	-	-	15	16	5	870	85,2	59,7
25	hm27	20	30	-	10	15	22	3	850	85,5	60,2
26	hm28	25	36	-	10	10	16	3	870	85,2	59,7
27	hm30	20	10	-	20	20	27	3	870	85,2	59,7

Tabulka 7: Přehled směsí připravených při teplotě 100 °C a jejich složení.

Číslo směsi	Označení směsi	PE [hm. %]	PW [hm. %]	CW [hm. %]	PEG1000 [hm. %]	PEG4000 [hm. %]	PEG6000 [hm. %]	SA [hm. %]	$m_{B,5kgP}$ [g]	ϕ_{hm} [hm. %]	ϕ_{obj} [obj. %]
28	hm29	-	30	20	10	15	22	3	870	85,2	59,7
29	hm31	-	35	-	10	22	30	3	870	85,2	59,7
30	hm32	-	45	-	-	-	50	5	900	84,7	58,7
31	hm33	-	40	-	-	15	40	5	940	84,2	57,8
32	hm34	-	30	25	-	20	20	5	920	84,5	58,3
33	hm35	-	20	35	10	10	20	5	940	84,2	57,8
34	hm36	-	10	40	10	12	25	3	940	84,2	57,8
35	hm37	-	10	40	10	14	25	1	870	85,2	59,7

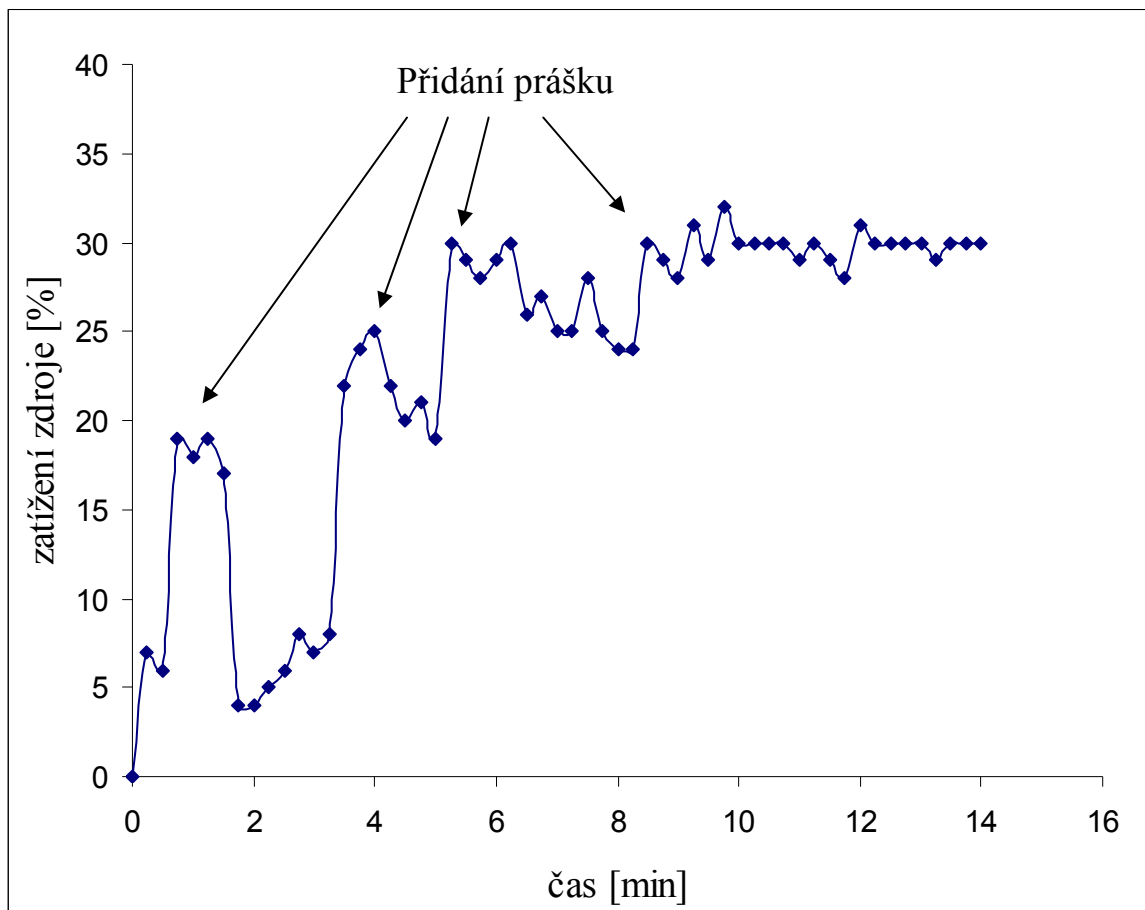
PE - polyetylén; PW - parafin; CW - karnaubský vosk; PEG1000, PEG4000 a PEG6000 - polyetylénglykoly s rozdílnou molekulovou hmotností; SA - kyselina stearová; $m_{B,5kgP}$ - množství pojiva na 5 kg prášku, ϕ_{hm} - hmotnostní podíl prášku, ϕ_{obj} - objemový podíl prášku

Na následujících obrázcích jsou znázorněny křivky zatížení zdroje v procentech v závislosti na čase míchání do doby ustálení. Hodnota zatížení zdroje je úměrná krouticímu momentu. Na Obrázku 17 je patrné, že při přidání prášku dojde nejdříve k prudkému nárůstu zatížení zdroje a pak k pozvolnému vyrovnávání do ustálené hodnoty, která je projevem homogenizace směsi [1]. Pro konstrukci grafů byly použity hodnoty dosažené pro vzorky HM14 (Obrázek 17), HM10 (Obrázek 18) a HM6 (Obrázek 19). Složení pojiva všech těchto vzorků je stejné (40 hm. % PE, 10 hm. % PW, 20 hm. % PEG4000, 29 hm. % PEG6000 a 1 hm. % SA) rozdílné jsou pouze množství prášku obsažená ve vzorku (viz Tabulka 8). Vzorek HM14 má nejvyšší stupeň naplnění (86,5 hm. % prášku) ze všech připravených směsí a nejvyšší (společně se vzorkem HM16) dosažené zatížení zdroje. Vzorek HM10 má stupeň naplnění 85,9 hm. % a vzorek HM6 85,2 hm. %. Jak je vidět z grafů, stupeň naplnění má velký vliv na průběh míchání směsi. Zatímco u vzorku HM14 jsou zřetelné přídatky pojiva a postupné ustálení zatížení zdroje, u vzorku HM6 jsou patrné jen mírné výkyvy a rychlé ustálení hodnoty zatížení zdroje.

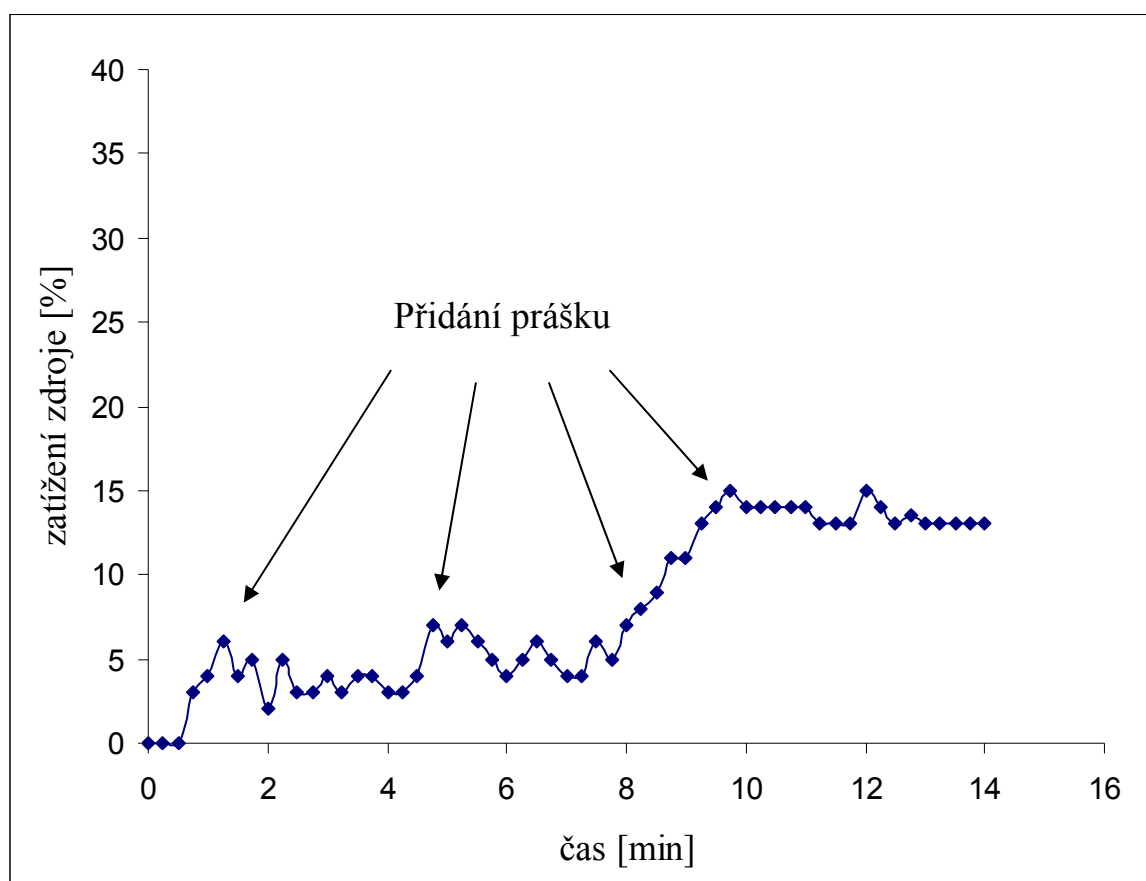
Tabulka 8: Stupeň naplnění ϕ_{hm} a množství pojiva na 5 kg prášku $m_{B/5kgP}$ pro vzorky HM14, HM10 a HM6.

Označení vzorku	ϕ_{hm} [hm. %]	$m_{B/5kgP}$ [g]
HM14	86,5	780
HM10	85,9	820
HM6	85,2	870

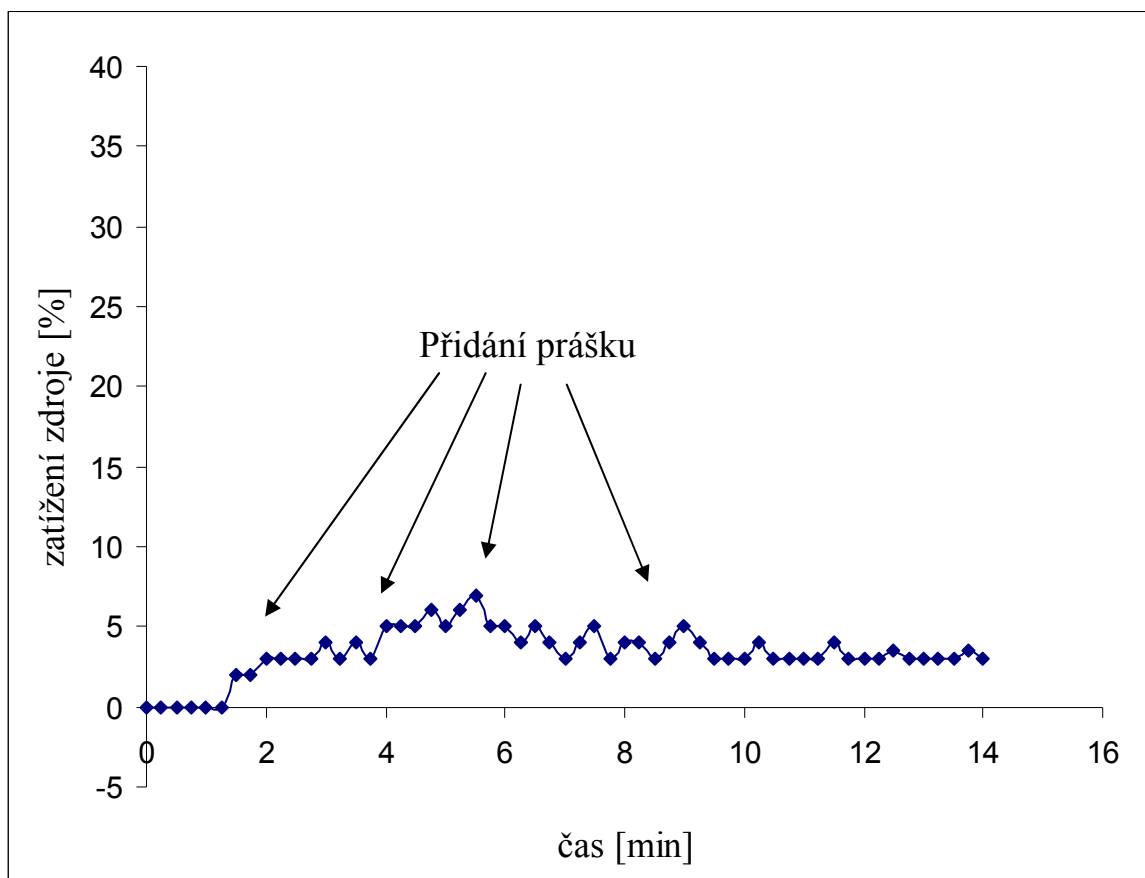
Obrázek 17: Závislost zatížení zdroje na čase pro vzorek HM14.



Obrázek 18: Závislost zatížení zdroje na čase pro vzorek HM10.



Obrázek 19: Závislost zatížení zdroje na čase pro vzorek HM6.



6.3 SEM vybraných vzorků

Struktura vybraných vzorků HM2, HM7, HM14, HM27, HM28, HM35, HM36 a HM37 byla zkoumána pomocí skenovacího elektronového mikroskopu. Pro každý vzorek jsou uvedeny dva snímky se zvětšením 5000x a 10000x.

Na Obrázku 20 jsou SEM vzorku HM2. U tohoto vzorku, skládajícího se z 10 hm. % PE, 30 hm. % PW, 10 hm. % PEG1000, 39 hm. % PEG4000, 10 hm. % PEG6000 a 1 hm. % SA, nedošlo k úplné homogenizaci směsi. Ze SEM je patrné, že došlo pouze k částečnému rozptýlení prášku ve směsi.

Obrázek 21 ukazuje mikrostrukturu vzorku HM7, kde pojivo tvořilo 40 hm. % PE, 10 hm. % PW, 10 hm. % PEG4000, 39 hm. % PEG6000 a 1 hm. % SA. Vizuálně patřil tento vzorek k nejlepším vzorkům, co se týká kompaktnosti, ale jeho složení není zcela optimální z důvodu vysokého obsahu polyetylenu (40 hm.% pojiva), což přináší komplikace při odstraňování po vstřikovací fázi. SEM vzorku HM7 naznačují dobré obalení částic prášku oxidu hlinitého pojivem.

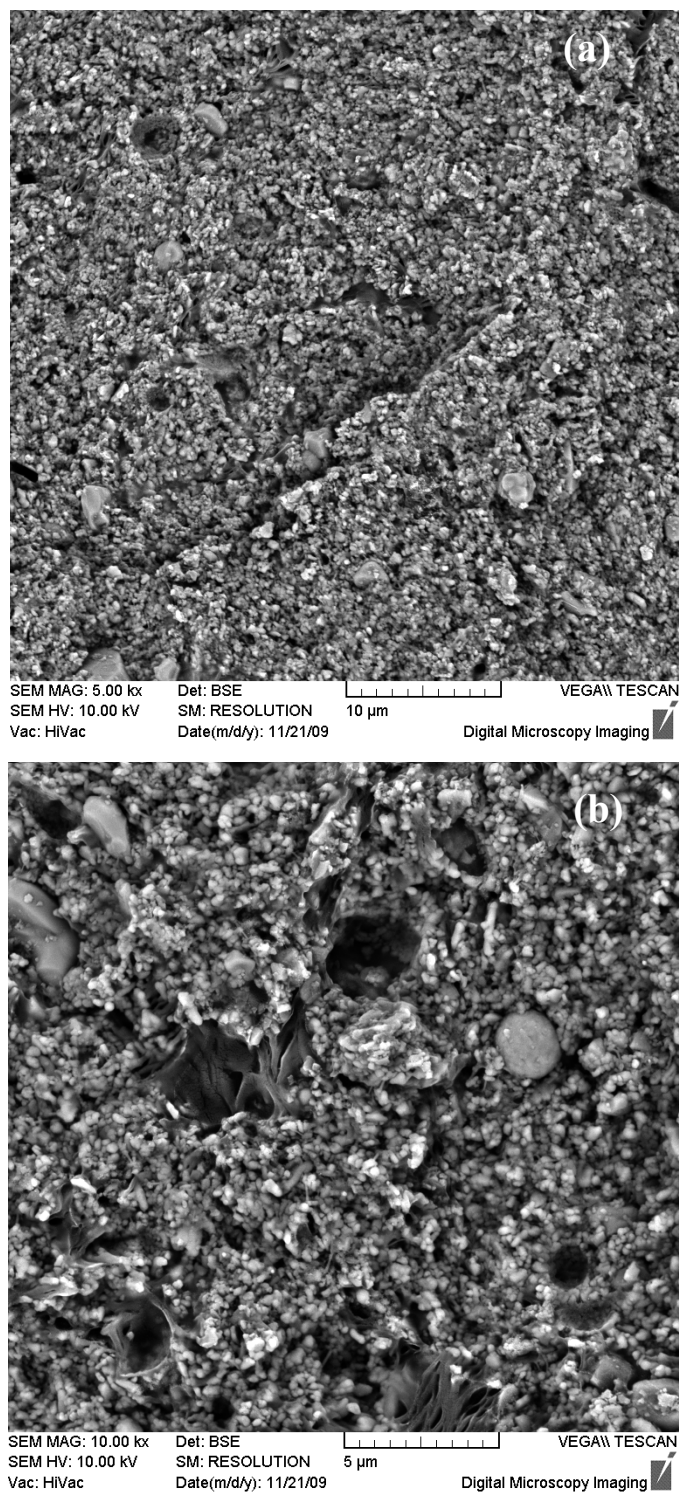
SEM vzorku HM14 obsahující pojivo ve složení: 40 hm. % PE, 10 hm. % PW, 20 hm. % PEG4000, 29 hm. % PEG6000 a 1 hm. % SA, dokumentuje Obrázek 22. U tohoto vzorku bylo dosaženo nejvyššího stupně naplnění 86,5 hm. % a také jeho vizuální vlastnosti byly velmi dobré. SEM ukazují relativně dobré obalení částic pojivem. Stejně jako u předchozího vzorku, zůstává problematický vysoký podíl polyetylenu (40 hm. % pojiva).

SEM na Obrázku 23 představuje vzorek HM27, a je z něj patrné velice dobré obalení částic práškem. Pojivo obsažené v tomto vzorku má vhodné složení skládající se z 20 hm. % PE, 30 hm. % PW, PEG1000 10 hm. %, PEG4000 15 hm. %, PEG6000 22 hm. % a obsah kyseliny stearové je 3 hm.% pojiva.

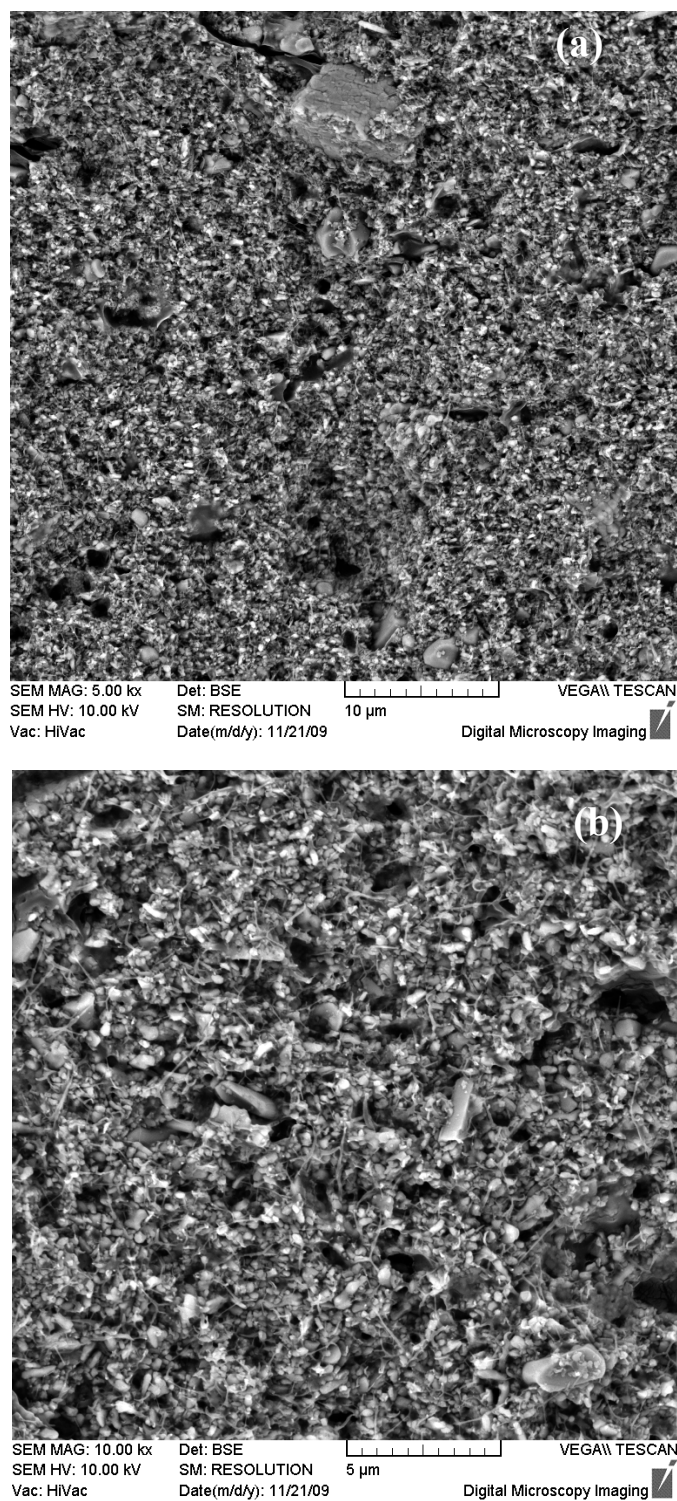
Obrázek 24 znázorňuje mikrostrukturu vzorku HM28 složeného z 25 hm. % PE, 36 hm.% PW, 10 hm. % PEG1000, 10 hm. % PEG4000, 16 hm. % PEG6000 a 3 hm. % SA. I tento vzorek má relativně vhodné složení podobné vzorku předchozímu, a jak můžeme vidět na SEM vzorku, také dobré obalení částic pojivem a homogenní strukturu.

Na Obrázku 25 je první ze tří vzorků bez polyetylenu vybraných pro SEM, tj. pojiva určeného pro zpracování za nižších teplot, s označením HM35. Pojivo vzorku se skládá z 20 hm.% PW, 35 hm.% CW, 10 hm.% PEG1000, 10 hm.% PEG4000, 20 hm.% PEG6000 a 5 hm.% SA. Složení se jeví jako vhodné, nicméně obsah kyseliny stearové ve směsi je příliš vysoký. SEM dobře zachycují homogenní strukturu směsi.

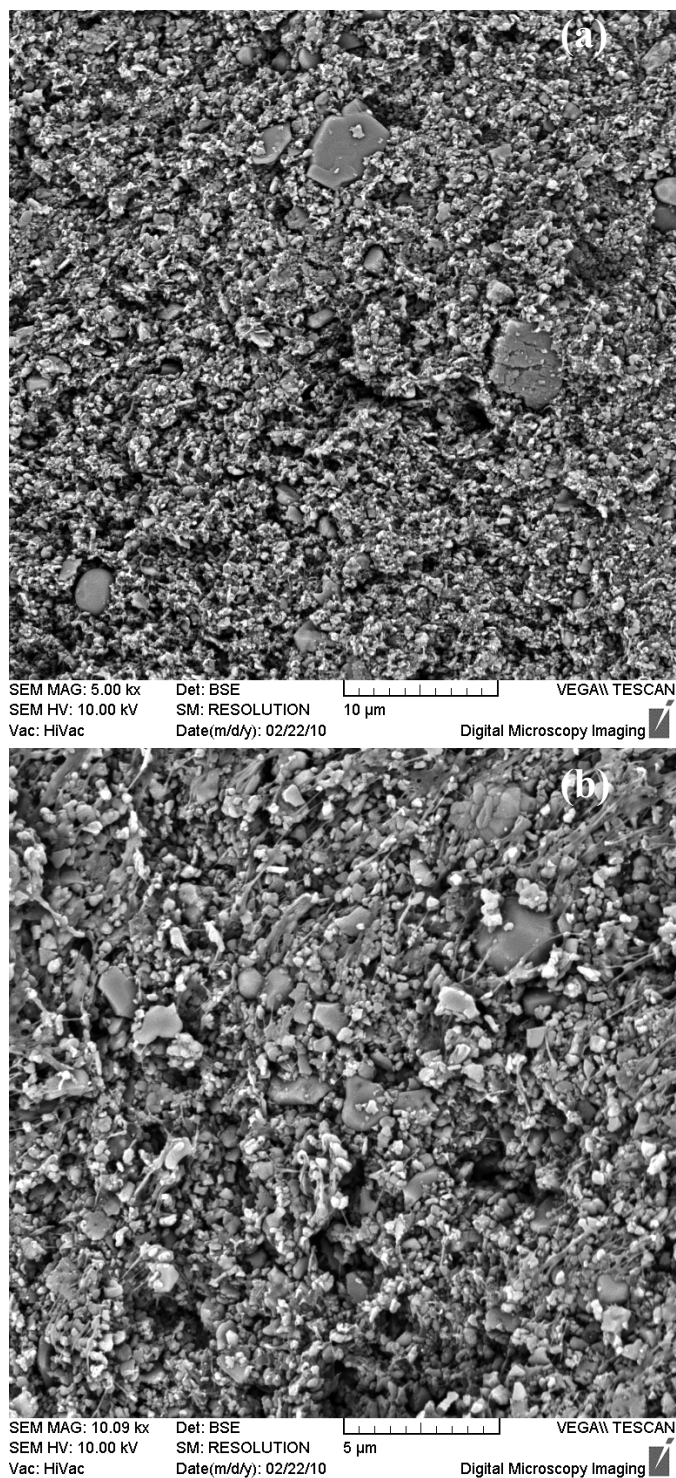
Obrázky 26 a 27 zachycují mikrostrukturu vzorků HM36 a HM37. Základ složení pojiva tvoří 10 hm. % PW, 40 hm. % CW, 10 hm. % PEG1000, 25 hm. % PEG6000 a liší se pouze v obsahu složek PEG4000 a kyseliny stearové: 12 hm. % PEG4000 ve vzorku HM36 a 14 hm. % ve vzorku HM37, obsah kyseliny stearové ve vzorku HM36 byl 3 hm. % a ve vzorku HM37 pouze 1 hm. %. Rozdílný je také obsah prášku ve směsi: pro HM36 84,2 hm. % a v případě HM37 85,2 hm. %. SEM obou vzorků ukazují na dobré obalení částic prášku pojivem a homogenní strukturu.



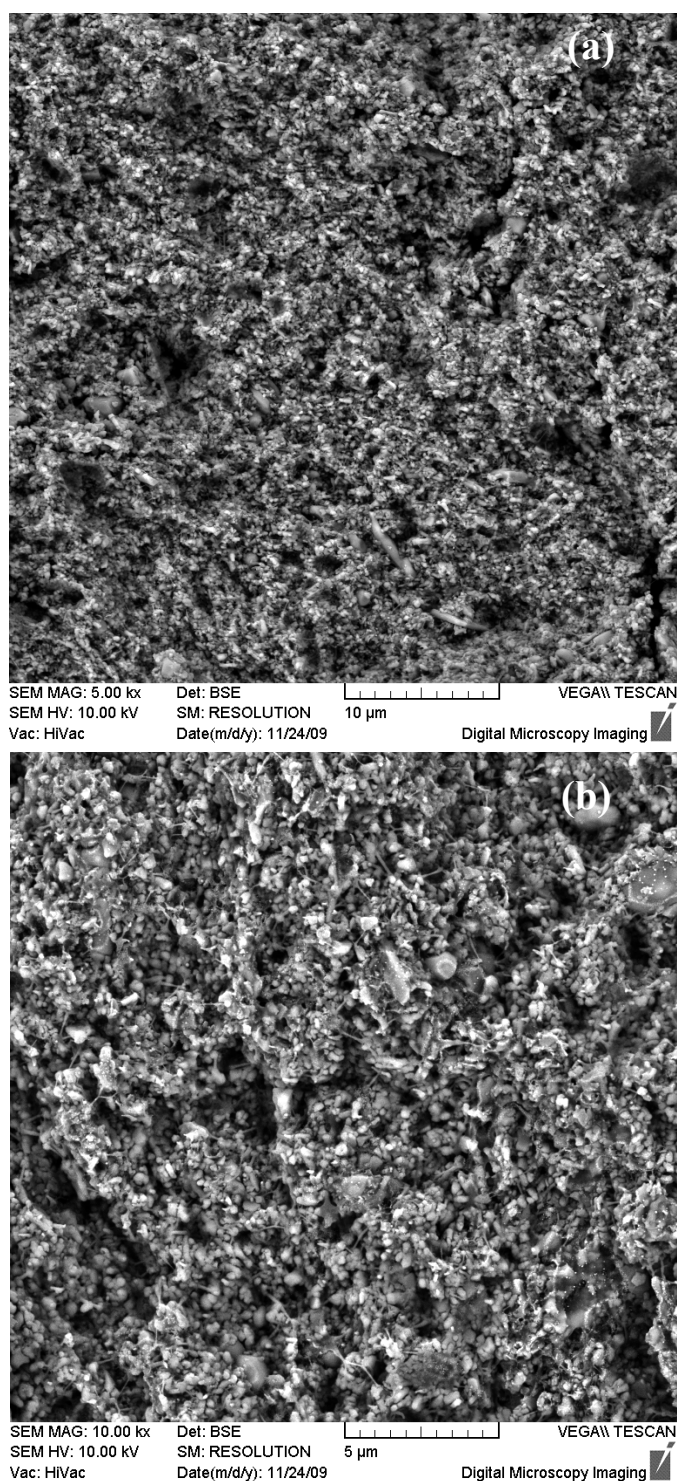
Obrázek 20: SEM vzorku HM2 se zvětšením 5000 (a), 10000 x (b).



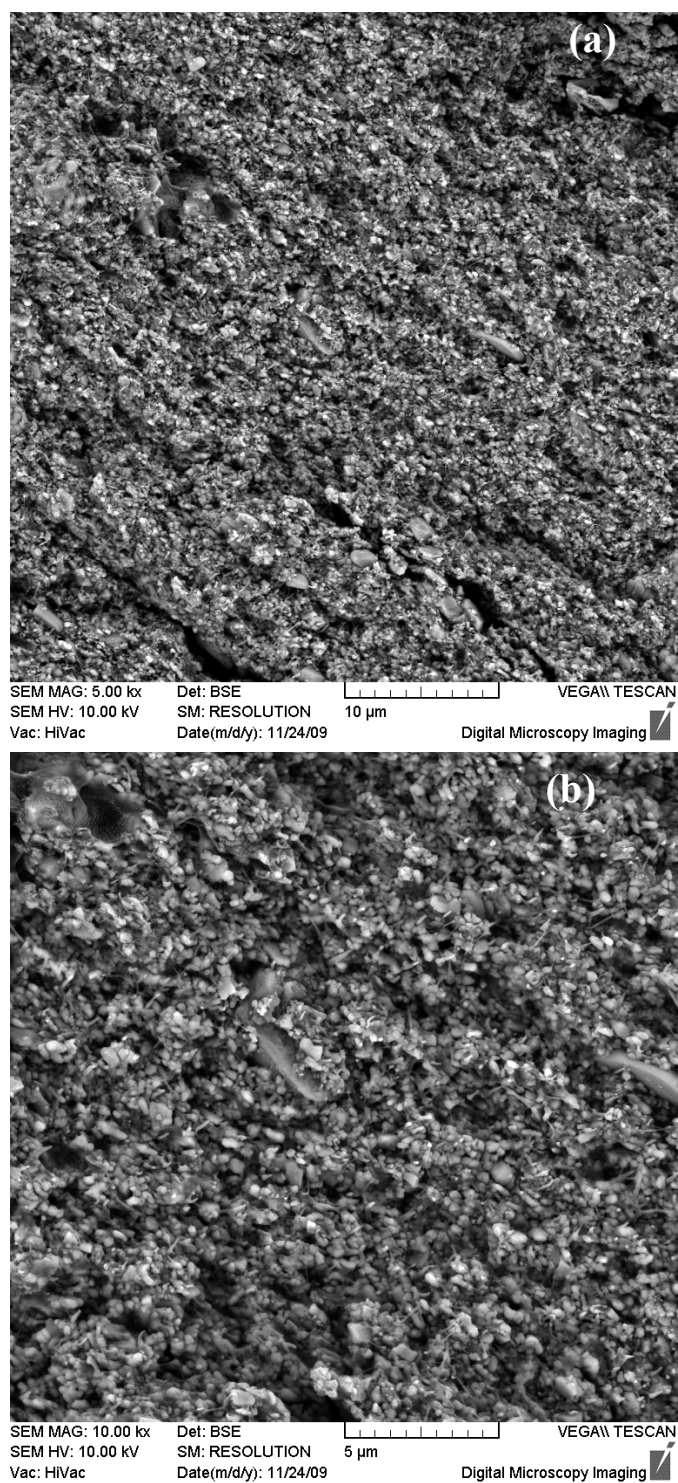
Obrázek 21: SEM vzorku HM7 se zvětšením 5000 (a), 10000 x (b).



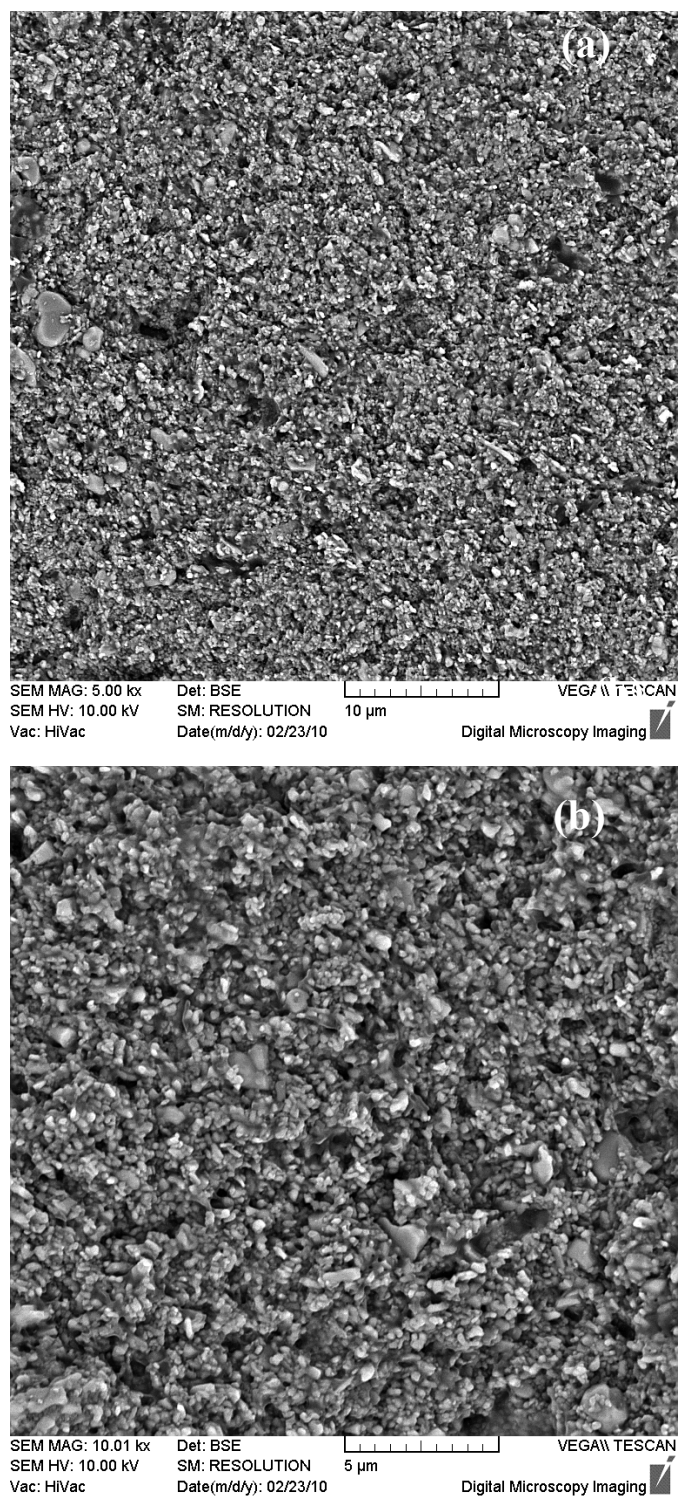
Obrázek 22: SEM vzorku HM14 se zvětšením 5000 (a), 10000 x (b).



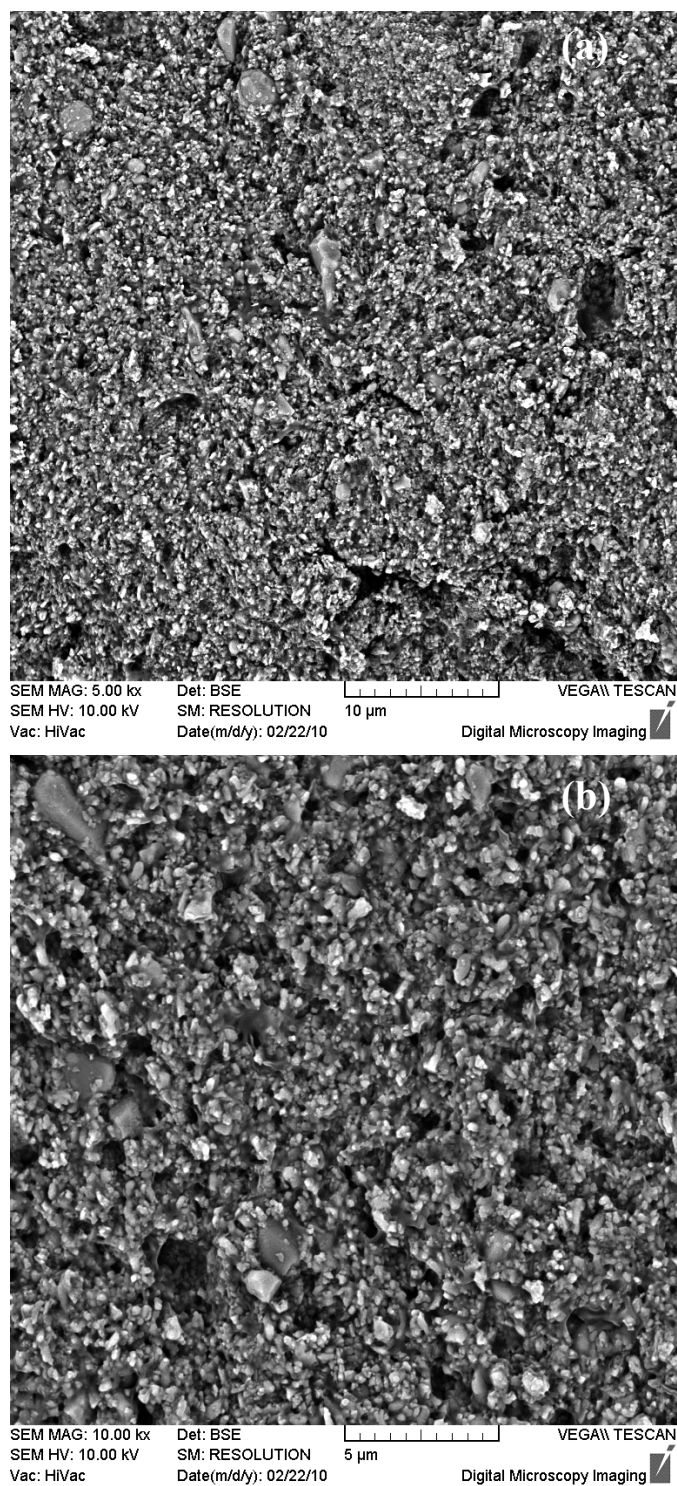
Obrázek 23: SEM vzorku HM27 se zvětšením 5000 (a), 10000 x (b).



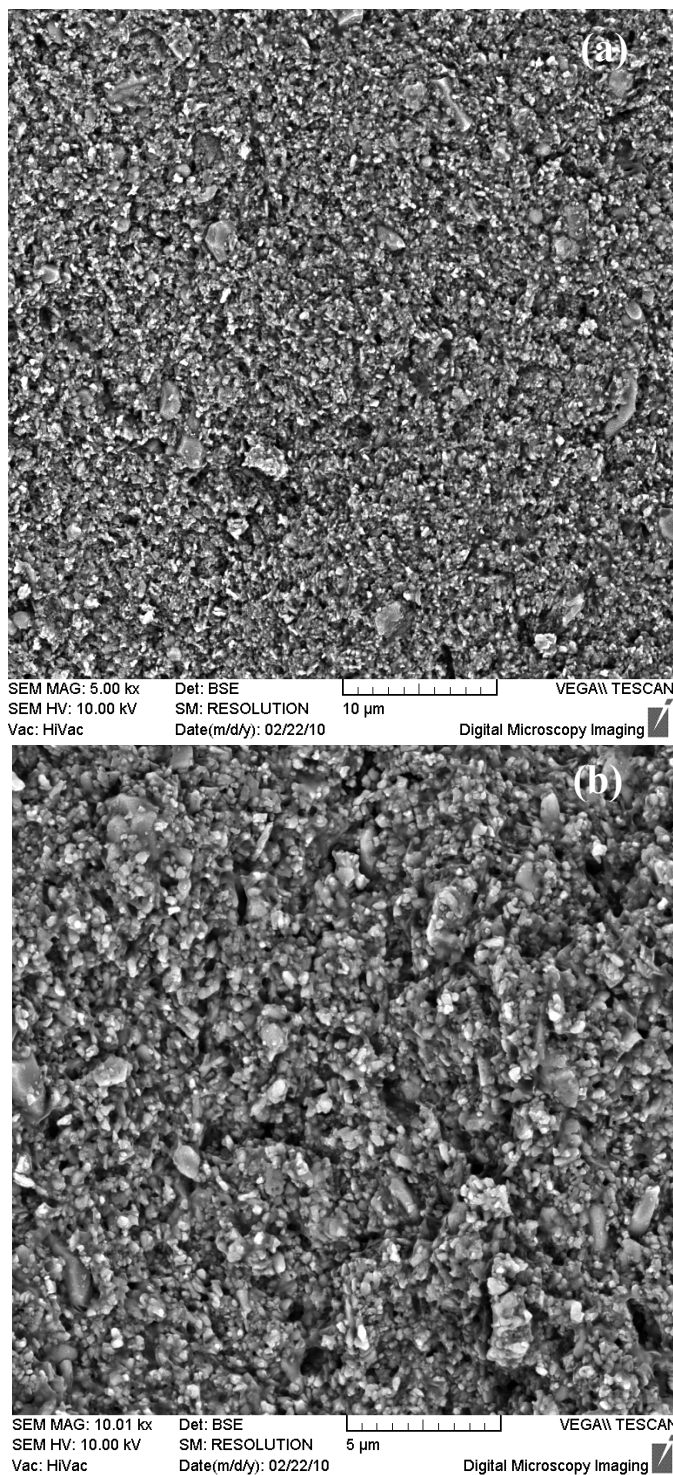
Obrázek 24: SEM vzorku HM28 se zvětšením 5000 (a), 10000 x (b)



Obrázek 25: SEM vzorku HM35 se zvětšením 5000 (a), 10000 x (b).



Obrázek 26: SEM vzorku HM36 se zvětšením 5000 (a), 10000 x (b).



Obrázek 27: SEM vzorku HM37 se zvětšením 5000 (a), 10000 x (b).

6.4 Měření tokových vlastností

Na základě průběhu míchání polymerních složek a jejich procentuálního zastoupení v pojivu, a také z výsledků SEM analýzy mikrostruktury vzorků směsí, byly dva vzorky HM27: 20 hm. % PE, 30 hm. % PW, 10 hm. % PEG1000, 15 hm. PEG4000, 22 hm. % PEG6000 a 3 hm. % SA, a HM37 ve složení: 10 hm. % PW, 40 hm. % CW, 10 hm. % PEG1000, 14 hm. % PEG4000, 25 hm. % PEG6000 a 1 hm. % SA, vybrány pro měření tokových vlastností pomocí kapilárního reometru Göttfert 2001 a následné porovnání s komerčním materiálem. Získané hodnoty rychlosti smykové deformace a smykového napětí jsou pouze zdánlivé.

Korigované hodnoty smykového napětí byly získány použitím orifice kapiláry a skutečné hodnoty rychlosti smykové deformace použitím Rabinowitchovy korekce. Každý vzorek byl proměřen třikrát na obou kapilárách. V následujících tabulkách (Tabulka 10 a 11 zdánlivé viskozity, Tabulka 12 a 13 skutečné viskozity) jsou uvedeny vypočítané hodnoty viskozity pro jednotlivá měření, jejich průměrné hodnoty pro daný vzorek a směrodatné odchylky, ze kterých jsou patrné velké rozdíly mezi jednotlivými měřeními provedenými na stejných vzorcích.

Při nižších rychlostech smykových deformací (do 100 1/s u HM27 a 500 1/s u HM 37) viskozita klesá se vzrůstající rychlostí smykové deformace. Toto pseudoplastické chování je ovlivněno orientací částic a molekul pojiva ve směru toku. Při vyšších rychlostech smykové deformace dojde k tomu, že uspořádání částic přestane být stabilní a částice se začnou shlukovat do třídímenzionálních sítí. Viskozita začne stoupat, což je projevem dilatantního chování. Při dalším zvyšování rychlosti smykové deformace se začnou shluky částic rozpadat, a když smykové napětí dosáhne kritického bodu, začne viskozita opět klesat.

V další tabulce (Tabulka 14) jsou uvedeny hodnoty zdánlivé viskozity směsi označené MR70–188 změřené na kapilárním reometru za stejných podmínek (geometrie kapiláry). Tato směs je tvořena komerčním pojivem Licomont EK 583-G a práškem oxidu hlinitého se stupněm plnění 84,2 hm. % směsí. Obrázky s označením Obrázek 28 a Obrázek 29 představují závislost zdánlivé viskozity na zdánlivé rychlosti smykové deformace pro vzorek HM27 a HM37, Obrázek 30 a Obrázek 31 znázorňují závislost skutečných hodnot viskozity na skutečné rychlosti smykové deformace pro stejné vzorky. Obrázek 32 dokumentuje závislost zdánlivé viskozity na zdánlivé rychlosti smykové deformace pro směs MR70–188 při teplotě 150 °C. Obrázek 33 ukazuje srovnání závislostí zdánlivých viskozit na zdánlivých rychlostech smykové deformace pro vzorky HM27 (při teplotě 150 °C), HM37 (při teplotě 100 °C) a MR70-188 (při teplotě 150 °C). Rozdílná teplota měření testovaných vzorků je z důvodu rozdílné teploty zpracování jednotlivých směsí. Z tohoto obrázku jsou patrné rozdíly mezi zdánlivými viskozitami vzorků. U vytvořených směsí

bylo dosaženo nižší viskozity při vyšším plnění než, je tomu u komerčního pojiva. Můžeme tedy říct, že navržená pojiva mají lepší tokové vlastnosti, než pojivo komerční.

Tabulka 9: Složení pojiv vzorků HM27, HM37, MR70-188 a jejich stupně plnění práškem.

Označení směsi	Složení pojiva	ϕ_{hm} [hm. %]
HM27	20 hm. % PE + 30 hm. % PW + 10 hm. % PEG1000 + 15 hm. % PEG4000 + 22 hm. % PEG6000 + 3 hm. % SA	85,5
HM37	10 hm. % PW + 40 hm. % CW + 10 hm. % PEG1000 + 14 hm. % PEG4000 + 25 hm. % PEG6000 + 1 hm. % SA	85,2
MR70-188	Licomont EK 583-G	84,2

PE – polyetylén; PW – parafin; CW – karnaubský vosk, PEG1000, PEG4000 a PEG6000 – polyetylénglykoly s rozdílnou molekulovou hmotností; SA - kyselina stearová

Tabulka 10: Zdánlivé hodnoty rychlosti smykové deformace a viskozity pro vzorek HM27 při teplotě 150°C.

$\dot{\gamma}_{Zd}$ [s^{-1}]	$\eta_{1,Zd}$ [Pa.s]	$\eta_{2,Zd}$ [Pa.s]	$\eta_{3,Zd}$ [Pa.s]	η_{Zd} [Pa.s]	směrodatná odchylka [Pa.s]
35	523	454	558	512	44
50	391	318	440	383	50
70	349	227	244	273	54
100	256	171	183	203	38
200	275	189	189	218	40
350	220	167	143	177	32
500	198	134	161	164	26
700	152	131	133	138	9
1000	112	110	105	109	3
1500	89	89	84	87	2
2000	82	79	78	80	2
2500	76	65	66	69	5

$\dot{\gamma}_{Zd}$ je zdánlivá rychlost smykové deformace, $\eta_{1,Zd}$, $\eta_{2,Zd}$, $\eta_{3,Zd}$ jsou zdánlivé viskozity získané při jednotlivých měřeních a η_{Zd} je průměrná zdánlivé viskozity.

Tabulka 11: Zdánlivé hodnoty rychlosti smykové deformace a viskozity pro vzorek HM37 při teplotě 100°C.

$\dot{\gamma}_{Zd}$ [s^{-1}]	$\eta_{1,Zd}$ [Pa.s]	$\eta_{2,Zd}$ [Pa.s]	$\eta_{3,Zd}$ [Pa.s]	η_{Zd} [Pa.s]	směrodatná odchylka [Pa.s]
35	501	593	523	539	39
50	440	660	757	619	133
70	366	471	558	465	78
100	305	366	476	383	71
200	202	214	299	238	43
350	150	129	220	166	39
500	103	95	125	107	12
700	89	174	112	125	36
1000	64	111	93	89	20
1500	53	82	78	71	13
2000	59	67	73	66	5
2500	47	53	66	55	8

Tabulka 12: Skutečné hodnoty rychlosti smykové deformace a viskozity pro vzorek HM27 při teplotě 150°C.

$\dot{\gamma}$ [s^{-1}]	η_1 [Pa.s]	η_2 [Pa.s]	η_3 [Pa.s]	η [Pa.s]	směrodatná odchylka [Pa.s]
38	519	389	584	498	81
54	348	212	348	303	64
75	379	151	184	238	100
108	295	136	159	197	70
215	424	265	265	318	75
376	362	257	212	277	63
538	330	212	262	268	48
753	254	215	219	229	18
1075	186	182	173	180	6
1613	147	147	138	144	4
2150	136	132	128	132	3
2688	125	106	107	113	9

$\dot{\gamma}$ je skutečná rychlost smykové deformace, η_1 , η_2 , η_3 jsou skutečné hodnoty viskozity získané z jednotlivých měření a η je průměrná skutečná viskozita.

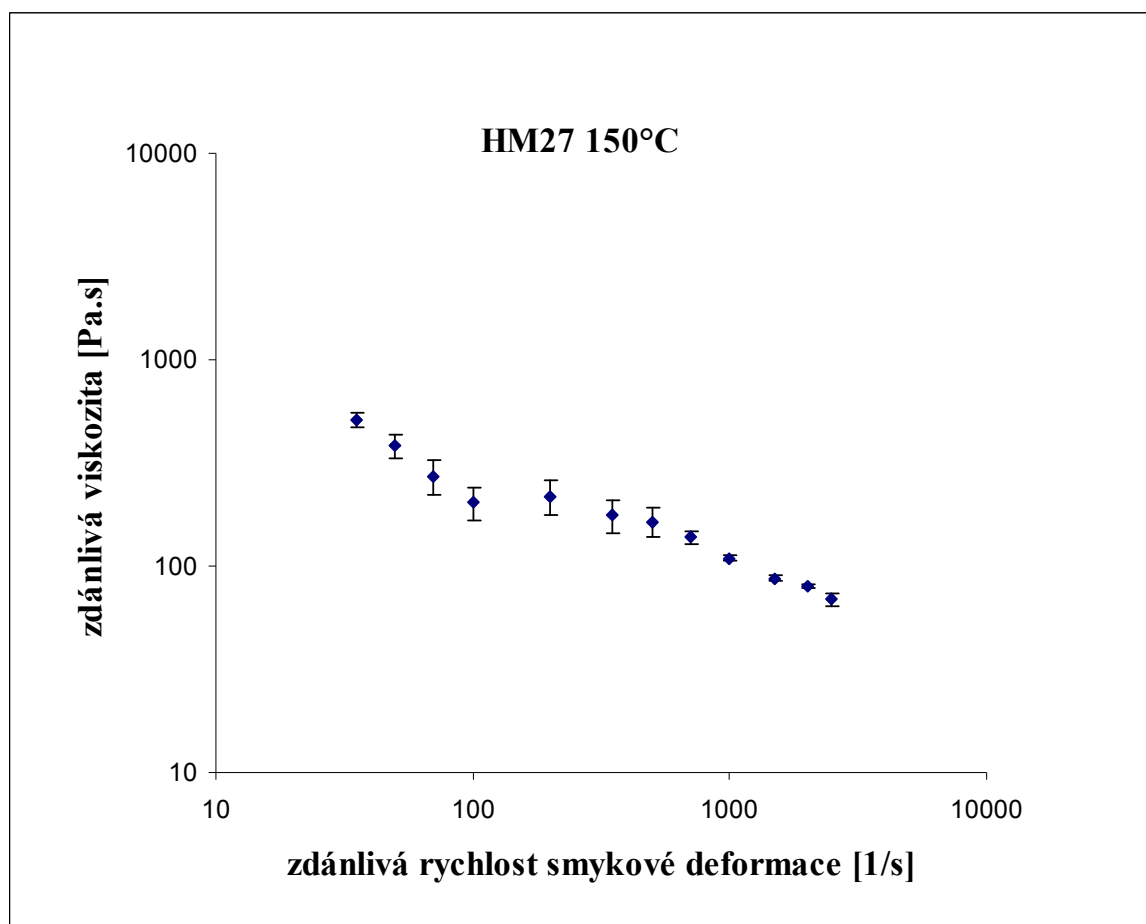
Tabulka 13: Skutečné hodnoty rychlosti smykové deformace a viskozity pro vzorek HM37 při teplotě 100°C.

$\dot{\gamma}$ [s^{-1}]	η_1 [Pa.s]	η_2 [Pa.s]	η_3 [Pa.s]	η [Pa.s]	směrodatná odchylka [Pa.s]
44	582	649	538	589	46
63	519	870	1026	805	212
88	436	603	742	594	125
125	396	493	669	519	113
251	263	282	419	321	69
439	195	161	306	221	62
627	142	130	177	149	20
878	126	262	162	184	58
1254	77	153	124	118	31
1881	68	115	109	97	21
2508	83	94	104	94	9
3135	63	71	152	95	40

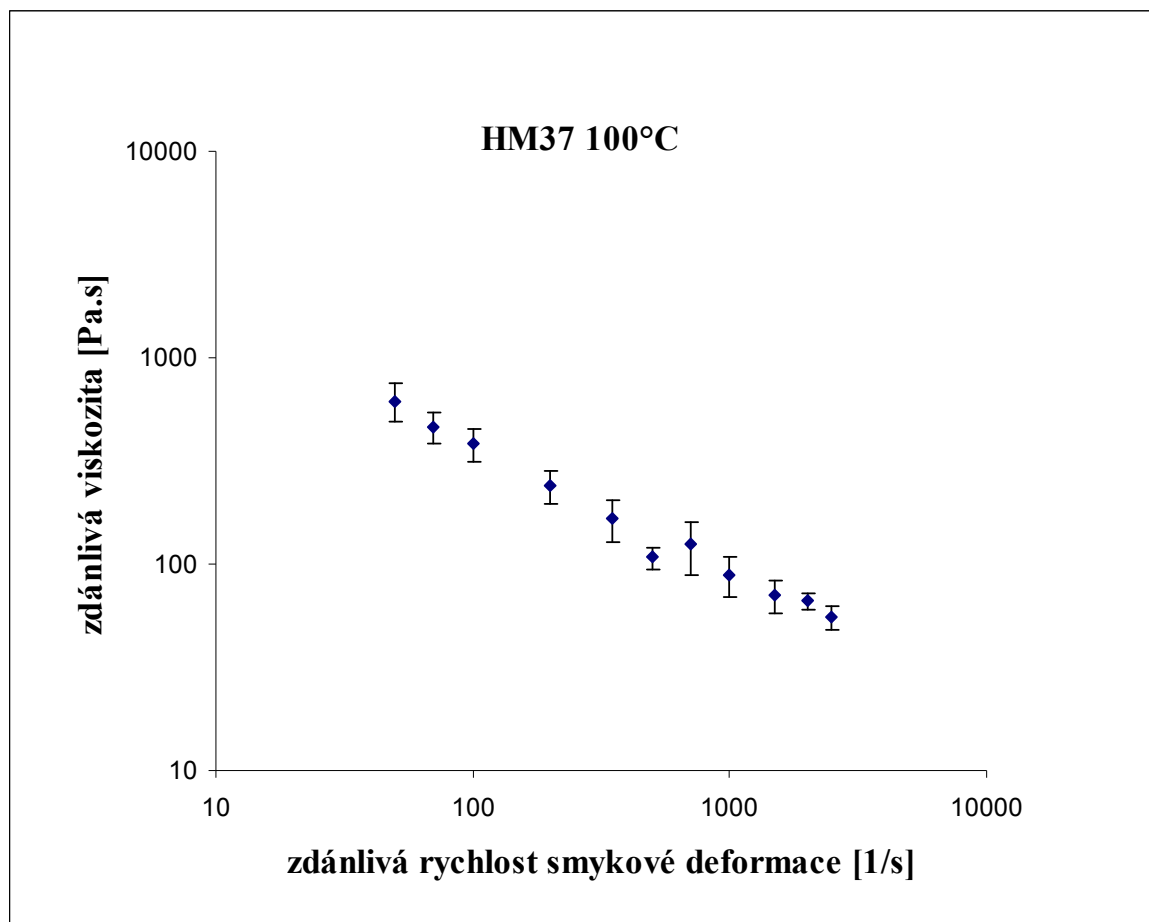
Tabulka 14: Zdánlivé hodnoty rychlosti smykové deformace a viskozity pro směs MR70-188 při teplotě 150°C

$\dot{\gamma}_{Zd} [s^{-1}]$	$\eta_{1,Zd}$ [Pa.s]	$\eta_{2,Zd}$ [Pa.s]	$\eta_{3,Zd}$ [Pa.s]	η_{Zd} [Pa.s]	směrodatná odchylka [Pa.s]
35	1221	1349	1360	1310	63
50	847	920	936	901	39
70	599	622	669	630	29
100	423	423	464	437	19
200	232	234	232	233	1
350	192	198	149	179	22
500	175	170	136	160	17
700	224	229	203	219	11
1000	218	284	260	254	27
1500	192	235	222	216	18
2000	180	195	180	185	7
2500	-	183	162	172	11

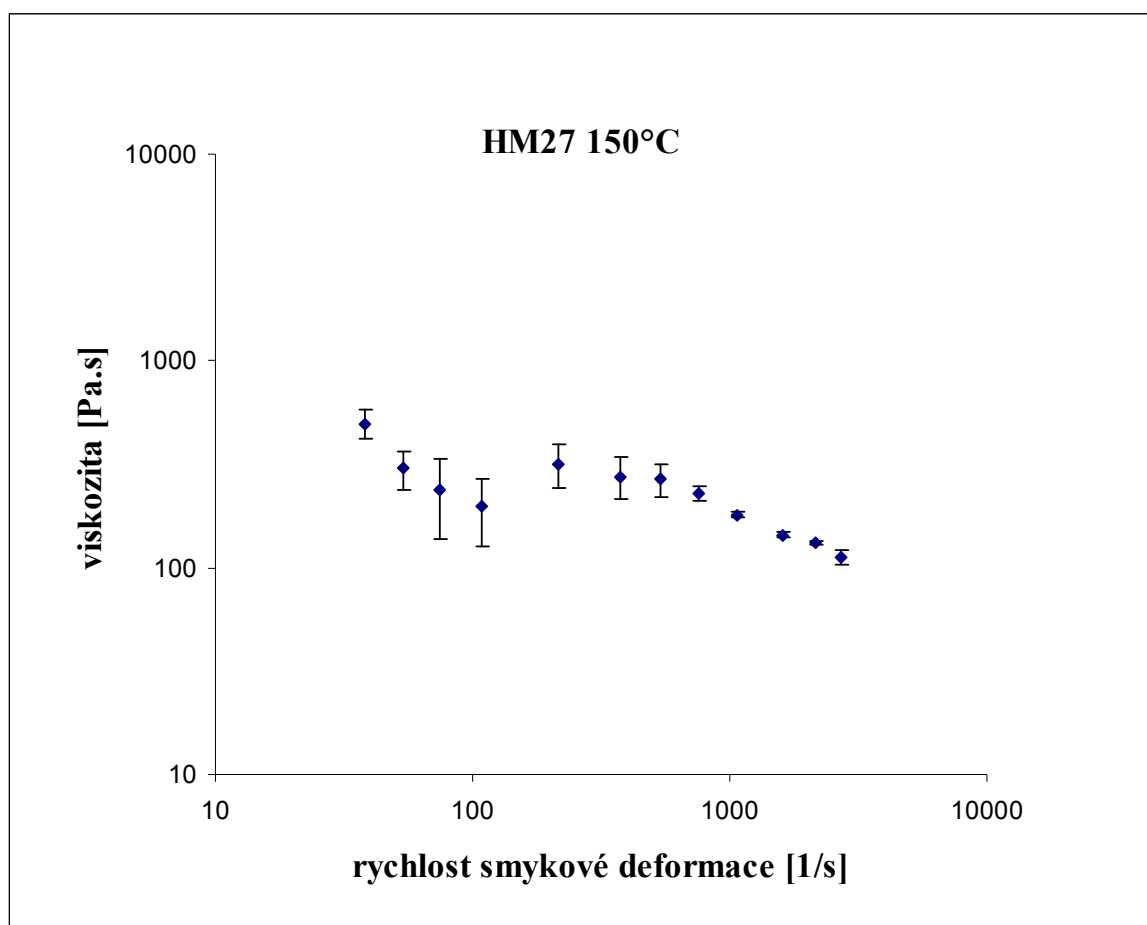
Obrázek 28: Závislost zdánlivé viskozity na zdánlivé rychlosti smykové deformace pro vzorek HM27



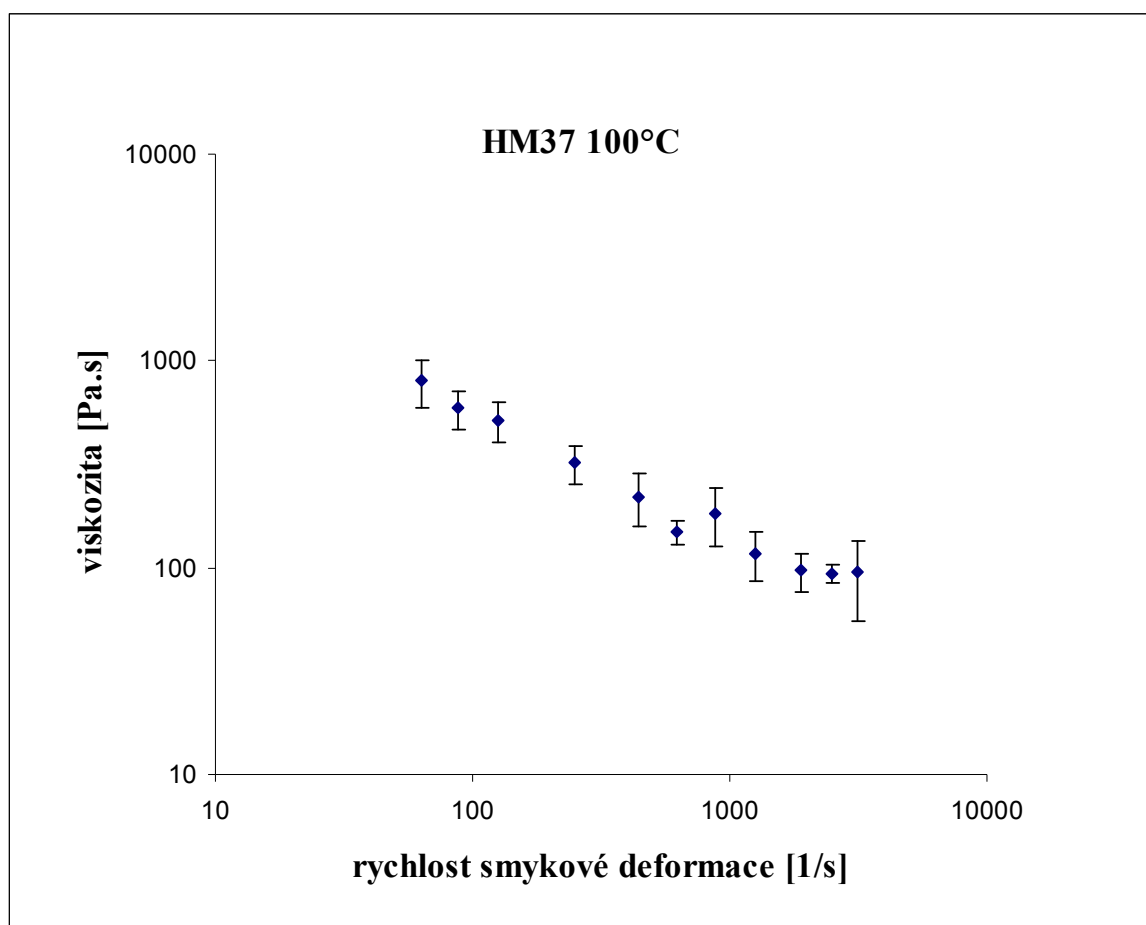
Obrázek 29: Závislost zdánlivé viskozity na zdánlivé rychlosti smykové deformace pro vzorek HM37



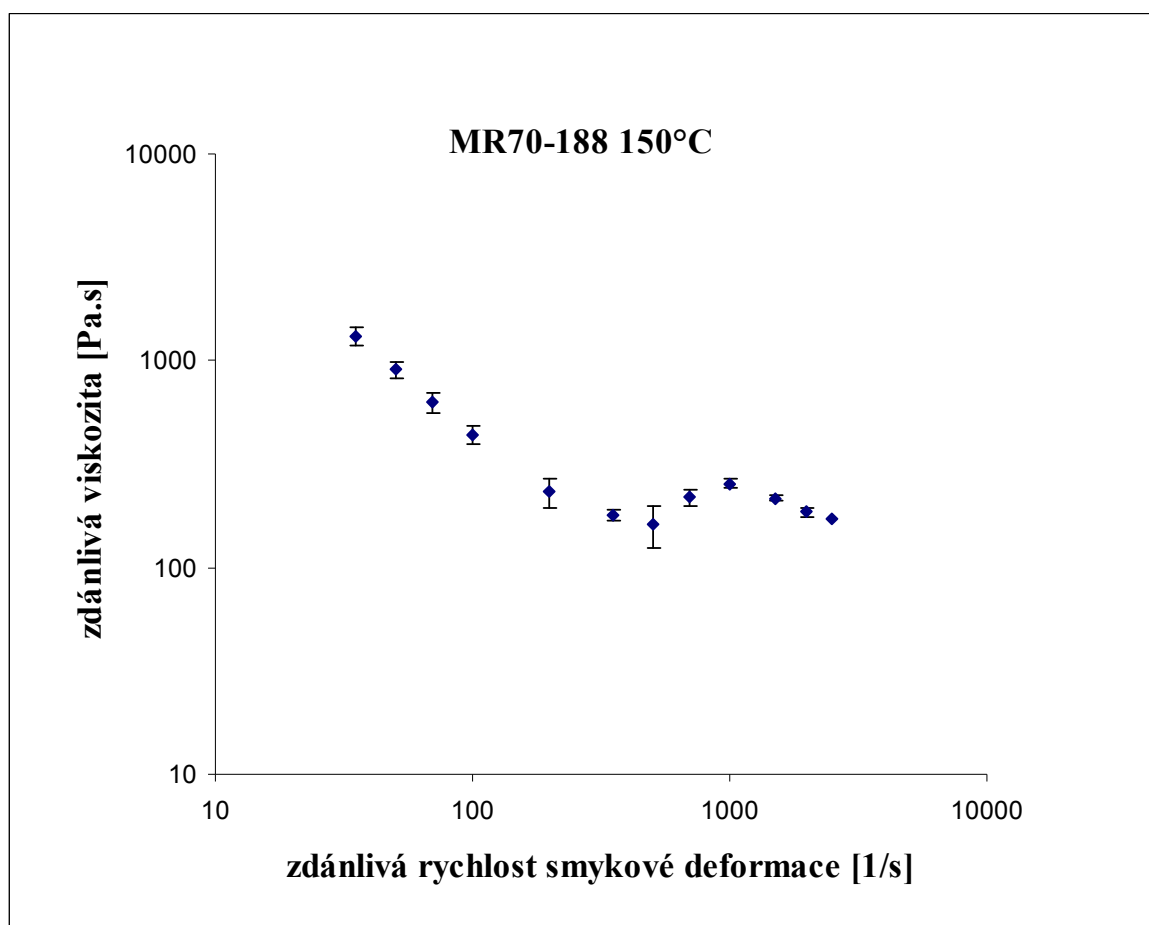
Obrázek 30: Závislost viskozity na rychlosti smykové deformace pro vzorek HM27



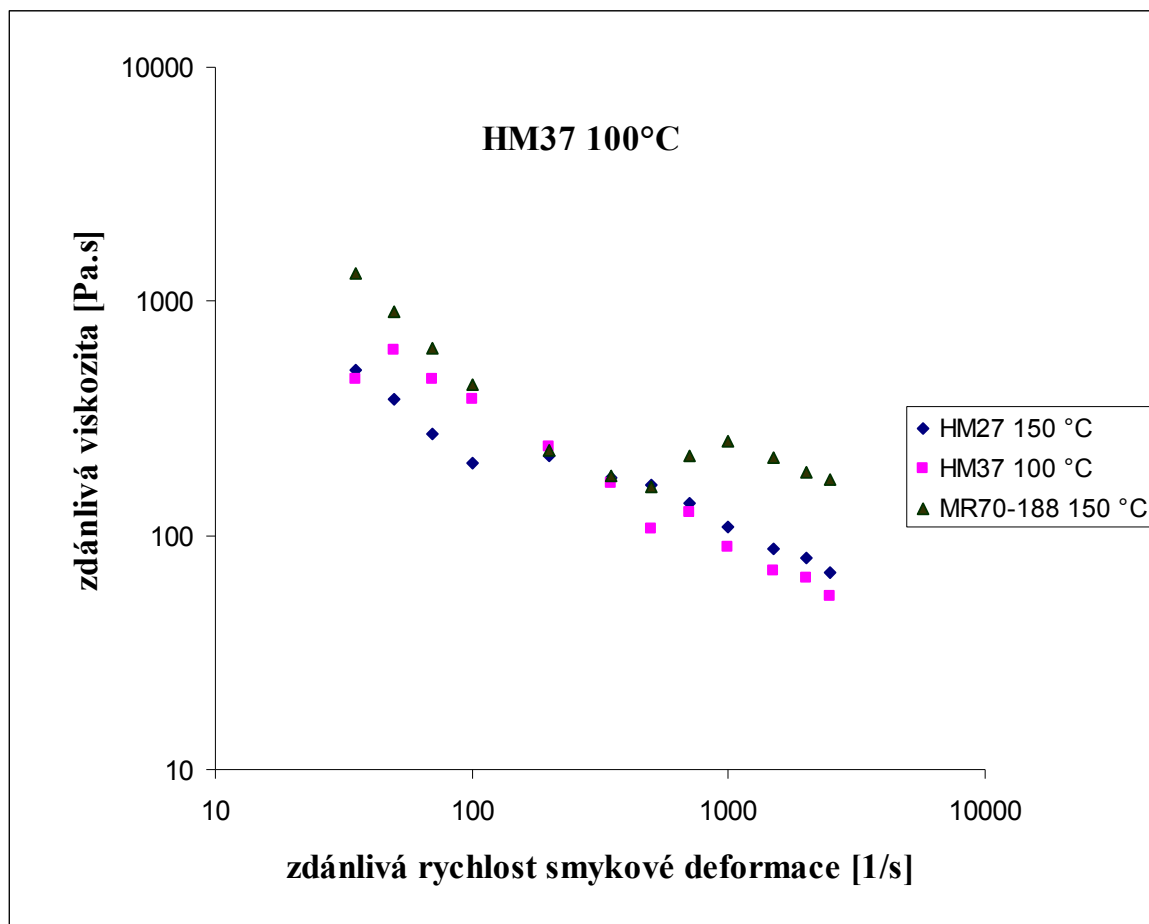
Obrázek 31: Závislost viskozity na rychlosti smykové deformace pro vzorek HM37.



Obrázek 32: Závislost zdánlivé viskozity na zdánlivé rychlosti smykové deformace pro vzorek MR70-188.



Obrázek 33: Závislost zdánlivé viskozity na zdánlivé rychlosti smykové deformace vzorků HM27 (150 °C), HM37 (100 °C) a MR70 188 (150 °C).



ZÁVĚR

Vstřikování práškových materiálů je způsob produkce komplexních a rozměrově přesných keramických a kovových výrobků. Pro zpracování keramického či kovového prášku vstřikováním je nutné smísit ho s vhodným polymerním pojivem tak, aby výsledná směs vykazovala viskozitu vhodnou pro tento způsob výroby.

Cílem diplomové práce bylo vytvořit vhodné polymerní pojivo pro vysoce plněné směsi (více než 80 hm. %, resp. ~ 60 obj. %) s keramickým práškem (oxid hlinitý), které splňuje všechny požadavky vyplývající z procesu zpracování vstřikováním práškových materiálů: vhodné tokové vlastnosti, dobrá adheze ke keramickému prášku, a přijatelné vlastnosti pro způsob následného odstraňování pojiva.

Pojivo se skládá z několika složek: parafinový a karnaubský vosk, který dodává potřebnou viskozitu a těkavost důležitou pro fázi odstraňování (PW, CW), polymer poskytující pevnost – nízkohustotní polyetylén (LDPE), složky s dobrou adhezí k prášku a odstranitelné rozpuštěním ve vodě – polyetylénglykoly (PEG1000, PEG4000, PEG6000) a povrchový aktivátor snižující viskozitu a zlepšující interakce mezi nepolárními složkami pojiva a keramickým práškem - kyselina stearová (SA).

V rámci této diplomové práce bylo navrženo a připraveno 35 vícesložkových, částečně vodou odstranitelných pojiv, s rozdílným složením a stupněm plnění. Smíchání prášku s jednotlivými složkami pojiva probíhalo na diskontinuálním laboratorním hnětiči. Připravené pojivové systémy lze rozdělit do dvou skupin: pojivové systémy obsahující polyetylén s teplotou míchání 160 °C (směsi číslo 1 – 27) a pojivové systémy bez polyetylénu, míchané při teplotě 100 °C (směsi číslo 28 – 35).

Na základě hodnocení míchacího procesu a SEM analýzy vybraných vzorků byly pro testování reologických vlastností vybrány dvě směsi: HM27 ve složení 20 hm. % PE, 30 hm. % PW, 10 hm. % PEG1000, 15 hm. % PEG4000, 22 hm. % PEG6000, 3 hm. % SA, a směs HM37 ve složení 10 hm. % PW, 40 hm. % CW, 10 hm. % PEG1000, 14 hm. % PEG4000, 25 hm. % PEG6000 a 1 hm. % SA. Ze srovnání viskozit těchto směsí s komerčním materiálem na bázi Licomont EK 583-G (Clariant, Switzerland) vyplývá, že navržené směsi vykazují lepší tokové vlastnosti než komerční materiál i při vyšším dosaženém stupni plnění. Pojivo s nižší teplotou zpracování (HM37) bude navíc možné využít pro materiály se sklonem k oxidaci (např. slitiny titanu). Závěrem lze tedy konstatovat, že navržená pojiva reprezentují vhodnou alternativu komerčním materiálům.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] German, R. M., Bose, A. *Injection Molding of Metal and Ceramics*. Princeton: Metal Powder Industries Federation, 1995. ISBN 187895461X.
- [2] Quinard, C., Barriere, T., Gelin, J. C. Development and property identification of 316L stainless steel feedstock for PIM and μ PIM. *Powder Technology*, 2009, vol. 190, p. 123-128.
- [3] Liu, Z. Y., Loh, N. H., Tor, S. B., Khor, K. A. Characterisation of Powder Injection Molding Feedstock, *Journal of Materials Characterization*, 2003, vol. 49, p. 313-320.
- [4] <<http://www.pim-international.com/aboutpim/applications>> [cit. 2010-3-1].
- [5] http://www.oursbiz.com/Company/197850/Orthodontic_Bracket.aspx [cit.2010-5-1].
- [6] <<http://www.lzscrew.com/En/Index.aspx?Pid=19>> [cit. 2010-3-1].
- [7] Yannig, T., Basil, R. M. Partially Water-Soluble Binder Formulation for Injection Molding Submicrometer Zirconia. *Advanced Performance Materials*, 1998, vol. 5, p. 25-41.
- [8] Hausnerová, B., Sába, P., Kubát, J., Kitano, T., Becker, J. Rheological Behaviour of Hard-Metal Carbide Powder Compounds at High Shear Rates. *Journal of Polymer Engineering*, 2000, vol. 20, p. 237-266.
- [9] Liu, Z. Y., Loh, N. H., Tor, K. A., Khor K. A., Murakoshi Y., Maeda, R. Binder System for Micro Powder Injection Molding, *Materials Letters*, 2001, vol. 48, p. 31-38.
- [10] Shenoy, A.V. *Rheology of Filled Polymer Systems*. Kluwer Academic Publishers, 1999. ISBN 0412831007.
- [11] Einstein, A. *Investigation on the Theory of the Brownian Movement*. Dover: New York, 1956. ISBN 0486603040.
- [12] Maron, S. H., Pierce, P. E. Application of Ree-Eyring Generalized Flow Theory to Suspensions of Spherical Particles. *Journal of Colloid Science*, 1956, vol. 11, p. 80-95.

-
- [13] Eilers, H. Die viskositat von emulsionen hochviskoser stoffe als funktion der konzentration. *Kolloid Zh.*, 1941, vol. 97, p. 313-321.
- [14] Chong, J. S., Christiansen, E. B., Baer, A. D. Rheology of concentrated suspensions, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1971, vol. 15, p. 2007–2021.
- [15] Fedors, R.F. *Polymer*, vol. 16, 1975, p. 297-300.
- [16] Frankel, N.A., Acrivos, A. On the Viscosity of a Concentrated Suspension of Solid Spheres. *Chemical Engineering Science*, 1967, vol. 22, p. 847-853.
- [17] Quemada, D. Rheology of concentrated disperse systems and minimum energy dissipation. *Rheol. Acta*, 1977, vol. 16, p. 82-94.
- [18] Honek, T., Hausnerová, B., Saha, P. Relative Viscosity Models and their Application to Capillary Flow Data of Highly Filled Hard-Metal Carbide Powder Compounds. *Polymer Composites*, 2005, vol. 26, p. 29-36.
- [19] <http://ufmi.ft.utb.cz/texty/fyzika_pol/FP_05.pdf> [cit. 2010-4-1].
- [20] <www.gammadot.com/Theory/What_is_a_Rheometer.htm> [cit. 2010-3-25].
- [21] Hausnerova, B., Marcanikova, L., Filip, P., Saha, P. Optimization of Powder Injection Molding of Feedstock based on aluminium oxide and multicomponent water soluble polymer binder. *Polymer Engineering and Science*, submitted March 2010.
- [22] Photo courtesy of PRAMET, Czech Republic.
- [23] Loh, N. H., Tor, S. B., Khor, K. A. Production of Metal Matrix Composite Part by Powder Injection Molding. *Journal of Materials Processing Technology*, 2001, vol. 108, p. 398-407.
- [24] Ahn, S., Park, S. J., Lee, S., Atre, S. V., German, R. M. Effect of Powder and Binders on Material Properties and Molding Parameters in Iron and Stainless Steel Powder Injection Molding Process. *Powder Technology*, 2009, vol. 193, p. 162-169.
- [25] Li, S., Huang B., Li, Y., Qu, X., Liu, S., Fan, J. A New Type of Binder for Metal Injection Molding. *Journal of Materials Processing Technology*, 2003, vol. 137, p. 70-73.

- [26] Weil, K.S., Nyberg, E., Simmons K. A New Binder for Powder Injection Molding Titanium and Other Reactive Metals. *Journal of Materials Processing Technology*, 2006, vol. 176, p. 205-209.
- [27] Abolhasani, H., Muhamed, N. A New Starch-based Binder for Metal Injection Molding. *Journal of Materials Processing Technology*, 2010, doi: 10.1016/j.jmatprotec. 2010. 02.008.
- [28] <<http://www.pim-international.com/industrynews/features/basffeature>> [cit. 2010-4-2].
- [29] Ducháček, V. *Polymery – výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. 2. vydání, VŠCHT Praha, 2006. ISBN 8070806176.
- [30] <<http://kremer-pigmente.de/shopint/PublishedFiles/67500.pdf>> [cit. 2010-4-10].
- [31] <<http://www.parchem.com/chemical-supplier-distributor/Polyethylene-Glycol-4000-001873.aspx>> [cit. 2010-4-10].
- [32] <http://www.merck-chemicals.de/polyethylenglycol-6000/MDA_CHEM-807491/p_1P2b.s1LvaMAAAEWruEfVhTI> [cit. 2010-4-10].
- [33] <<http://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do>> [cit. 2010-4-10].
- [34] 34.<<http://www.matweb.com/search/datasheet.aspx?matguid=b0320471c0ca46dc94870427ddb68960&ckck=1>> [cit. 2010-4-10].
- [35] <http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB2854418.htm> [cit. 2010-4-10].
- [36] <http://www.petroferm.com/datasheets/195_TDS.pdf> [cit. 2010-4-11].
- [37] <http://www.albemarle.com/TDS/Other_industrial_specialties/MARTOXID_MR70.pdf> [cit. 2010-5-10].
- [38] <<http://web.natur.cuni.cz/~parazit/parpages/mikroskopickatechnika/elektronova.htm>> [cit. 2010-4-11].
- [39] Nebesářová, J. Elektronová mikroskopie pro biology (on-line), dostupné z <<http://www.paru.cas.cz/lem/book/Podkap/8.3.html>> [cit. 2010-5-2].
- [40] Egerton, R. F., *Physical Principles of electron microscopy: an introduction to TEM, SEM and AEM*. New York: Springer, 2005. ISBN 0387258000.

-
- [41] <http://science.howstuffworks.com/scanning-electron-microscope2.htm> [cit. 2010-5-5].
- [42] < home.pf.jcu.cz/~bilyto00/bak/ > [cit. 2010-4-11].
- [43] <<http://www.tescan-usa.com/Vega%20SBH.htm>> [cit. 2010-3-25].
- [44] Hsu, K.C., Lin, C.C., Lo G.M. Effect of Wax Composition on Injection Molding of 304L Stainless Steel Powder, *Powder Metallurgy*, 1994, vol. 37, p. 272-276.
- [45] Huang , M.S., Hsu, H.CH. Effect of Backbone Polymer on Properties of 316L Stainless Steel MIM Compact, *Journal of Technology*, 2009, vol. 209, p. 5527-5535.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PIM	Vstřikování práškových materiálů (Powder injection molding)
CIM	Vstřikování keramických prášků (Ceramic injection molding)
MIM	Vstřikování kovových prášků (Metal injection molding)
SEM	Skenovací elektronový mikroskop
CW	Karnaubský vosk
PW	Parafínový vosk
DBT	Dibutylftalát
EVA	Etylvinylacetát
OA	Kyselina olejová
PA	Polyacetát
PE	Polyetylén
PEG	Polyetylénglykol
PMMA	Polymetylmetakrylát
SA	Kyselina stearová
LDPE	Nízkohustotní polyetylén
HDPE	Vysokohustotní polyetylén

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Schéma PIM procesu [2].	13
Obrázek 2: Příklady předmětů vyrobených metodou PIM.	14
Obrázek 3: částice 316L nerezové oceli (a), částice prášku obalené polymerním pojivem (b) [8].	17
Obrázek 4: SEM částic nerez oceli 316L vytvořené: atomizací v plynu (a) atomizací ve vodě (b) [1].	20
Obrázek 5: Rotační reometr typu válec – válec	26
Obrázek 6: Reometr typu kužel-deska	27
Obrázek 7: Rotační reometr typu deska – deska.	28
Obrázek 8: Schéma kapilárního reometru	29
Obrázek 9: nedostatek pojiva (a), kritické naplnění (b), nadbytek pojiva (d) [7].	30
Obrázek 10: Lunkry způsobené nedostatečných stupněm plnění PIM směsí práškem [21] (a), distorze vzniklé vlivem uzavřeného vzduchu při nedostatečném obsahu pojiva v PIM směsí [22] (b).	30
Obrázek 11: Vliv stupně plnění práškem na relativní viskozitu směsi.	31
Obrázek 12: Distribuční křivka velikostí částic prášku oxidu hlinitého [37].	40
Obrázek 13: Mikrohnětič Brabender	41
Obrázek 14 : Konstrukce SEM [41]	43
Obrázek 15: Skenovací elektronový mikroskop Tescan Vega II (a), detail tubusu s prostorem pro vzorky (b) [42].	45
Obrázek 16: Kapilární reometr Göttfert 2001 – detail zásobníku s pístem.	47
Obrázek 17: Závislost zatížení zdroje na čase pro vzorek HM14.	55
Obrázek 18: Závislost zatížení zdroje na čase pro vzorek HM10.	56
Obrázek 19: Závislost zatížení zdroje na čase pro vzorek HM6.	57
Obrázek 20: SEM vzorku HM2.	60
Obrázek 21: SEM vzorku HM7	61
Obrázek 22: SEM vzorku HM14	62
Obrázek 23: SEM vzorku HM27	63
Obrázek 24: SEM vzorku HM28.	64
Obrázek 25: SEM vzorku HM35	65
Obrázek 26: SEM vzorku HM36.	66
Obrázek 27: SEM vzorku HM37.	67

Obrázek 28: Závislost zdánlivé viskozity na zdánlivé rychlosti smykové deformace pro vzorek HM27.....	73
Obrázek 29: Závislost zdánlivé viskozity na zdánlivé rychlosti smykové deformace pro vzorek HM37.....	74
Obrázek 30: Závislost viskozity na rychlosti smykové deformace pro vzorek HM27	75
Obrázek 31: Závislost viskozity na rychlosti smykové deformace pro vzorek HM37.	76
Obrázek 32: Závislost zdánlivé viskozity na zdánlivé rychlosti smykové deformace pro vzorek MR70-188	77
Obrázek 33: Závislost zdánlivé viskozity na zdánlivé rychlosti smykové deformace vzorků HM27 (150 °C), HM37 (100 °C) a MR70 188 (150 °C).	78

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Požadavky na pojivo [1].....	15
Tabulka 2: Požadavky na prášek a parametry částic, které je ovlivňují.....	21
Tabulka 3: Porovnání vybraných parametrů částic a jejich vhodnost (+) / nevhodnost (-) pro požadavky kladené na jednotlivé etapy PIM procesu.	22
Tabulka 4: Příklady směsí pojiv a prášků a jejich vlastností [1].....	32
Tabulka 5: Vlastnosti jednotlivých materiálů použitých v experimentu	39
Tabulka 6: Přehled připravených směsí při teplotě 160 °C a jejich složení.....	51
Tabulka 7: Přehled připravených směsí při teplotě 100 °C a jejich složení.....	53
Tabulka 8: Stupeň naplnění ϕ_{hm} a množství pojiva na 5 kg prášku $m_{B/5kgP}$ pro vzorky HM14, HM10 a HM6.....	54
Tabulka 9: Složení pojiv vzorků HM27, HM37, MR70-188 a jejich stupně plnění práškem. ...	69
Tabulka 10: Zdánlivé hodnoty rychlosti smykové deformace a viskozity vzorku HM27 při teplotě 150°C.....	70
Tabulka 11: Zdánlivé hodnoty rychlosti smykové deformace a viskozity pro vzorek HM37 při teplotě 100°C.	70
Tabulka 12: Skutečné hodnoty rychlosti smykové deformace a viskozity pro vzorek HM27 při teplotě 150°C.	71
Tabulka 13: Skutečné hodnoty rychlosti smykové deformace a viskozity pro vzorek HM37 při teplotě 100°C.	71
Tabulka 14: Zdánlivé hodnoty rychlosti smykové deformace a viskozity pro směs MR70-188 při teplotě 150°C	72

