

Porézní keramické struktury PIM technologií

Bc. Dominik Ničajevský

Diplomová práce
2018



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav výrobního inženýrství
akademický rok: 2017/2018

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Dominik Ničajevský**
Osobní číslo: **T16267**
Studijní program: **N3909 Procesní inženýrství**
Studijní obor: **Výrobní inženýrství**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Porézní keramické struktury PIM technologií**

Zásady pro vypracování:

1. vypracování literární rešerše k dané problematice
2. výběr a příprava vhodných materiálů pro výrobu porézních struktur PIM technologií
3. vstřikování zkušebních těles
4. odstranění polymerního pojiva
5. sintrace finální struktury
6. zhodnocení porézní struktury

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

1. Dle doporučení vedoucího diplomové práce v relevantních časopisech WoS
2. Journal of the American Ceramic Society
3. Journal of the European Ceramic Society
4. Materials and Desing
5. Ceramics International
6. Journal of Materials Processing Technology

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Jakub Huba

Ústav výrobního inženýrství

Datum zadání diplomové práce:

2. ledna 2018

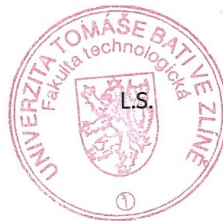
Termín odevzdání diplomové práce:

18. května 2018

Ve Zlíně dne 2. února 2018



doc. Ing. František Buňka, Ph.D.
děkan



prof. Ing. Berenika Hausnerová, Ph.D.
ředitel ústavu

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 15. 5. 2018

.....

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 nevýdělečně 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 vzdělávacího 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 výdělku 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 přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Diplomová práce se zabývá výzkumem keramické pórovité struktury, zejména jejich pojivy a strukturou pórů. Výsledkem diplomové práce má být určit, která z připravených směsí bude nejvhodnější k využití v technologii PIM. V literární části jsou popsány technologie, kterými lze porézní strukturu získat. Z největší části budeme řešit problematiku technologie práškového vstřikování (PIM) u které byl podrobně popsán celý princip a používané materiály této technologie. V experimentální části bylo provedeno, míchání směsí, sledování kroutícího momentu míchané směsi, výroba tvarové vložky použité v experimentu pro výrobu zkušebních těles, pórovitost finálního výrobku byla zkoumána na elektronovém mikroskopu SEM. Dále v této části diplomové práce byl popsán postup odstranění space holderu KCI a pojivového systému Licomont EK 583 a finální spékání prášku.

Klíčová slova: porézní keramika, PIM, pojivo, struktura pórů, míchání směsí, SEM elektronový mikroskop

ABSTRACT

The thesis deals with the researches of the ceramic porous structures, especially about their binder system and pore structure. The result of this thesis is to determine, which of the prepared mixtures will be the most suitable for the PIM technology. In the Theoretical part, there are described the technologies, how porous structures can be obtained. We will mostly address the issue of Powder Injection Technology (PIM), detailing the entire principle and the materials used in the technology. In the experimental part, there was performed the mixing of feedstock, the torque monitoring during the mixing, the production of the mold inserts used in the experiment, molding, and the porosity of the final product was examined on the SEM electron microscope. Further, this part of the thesis describes the procedure of removing the KCI space holder, and the Licomont EK 583 binder system and the final sintering of the powder.

Keywords: porous ceramics, PIM, binder, structure porous, feedstock mixing, SEM electron microscope

Velice rád bych poděkoval svému vedoucímu Ing. Jakubu Hubovi, za odborné vedení, rady a hlavně čas, který mi po dobu tvorby této práce mohl věnovat a také ředitelce ústavu výrobního inženýrství ÚVI prof. Ing. Berenice Hausnerové Ph.D., za konzultace k problematice této práce.

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

Prohlašuji, že jsem na diplomové práci pracoval samostatně, s tím, že použitou literaturu jsem citoval.

Ve Zlíně 15. 5. 2018

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 PORÉZNÍ STRUKTURY	12
1.1 KLASIFIKACE PÓRŮ.....	12
1.2 TVAR A ROZMĚR PÓRŮ	13
2 VÝROBA PORÉZNÍCH STRUKTUR	14
2.1 PIM TECHNOLOGIE	14
2.2 3D ADITIVNÍ TECHNOLOGIE	14
2.3 SELEKTIVNÍ LASEROVÉ TAVENÍ (SLM).....	15
3 TECHNOLOGIE PRÁŠKOVÉHO VSTŘIKOVÁNÍ – PIM	16
3.1 SKLADBA PROCESU PIM.....	16
3.1.1 Míchání	16
3.1.2 Vstřikování	18
3.1.3 Odstraňování pojiva	19
3.1.4 Slinování	21
4 PORÉZNÍ STRUKTURY VYRÁBĚNÉ PIM	23
4.1 KOVOVÉ A KERAMICKÉ PRÁŠKY	23
4.2 POJIVA.....	26
4.3 PÓROVITOST – SPACE HOLDER	27
4.4 SINTROVÁNÍ – SLINOVÁNÍ	28
II PRAKTICKÁ ČÁST	29
5 STANOVENÍ CÍLŮ DIPLOMOVÉ PRÁCE	30
6 VLASTNOSTI POUŽITÝCH MATERIÁLŮ	31
6.1 KERAMICKÝ PRÁŠEK	31
6.2 POJIVOVÝ SYSTÉM.....	33
6.3 SPACE HOLDER	34
7 METODY MĚŘENÍ	35
7.1 SLEDOVÁNÍ ZMĚNY KROUTÍCÍHO MOMENTU	35
7.2 INDEX TOKU TAVENINY (ITT).....	35
7.3 SLEDOVÁNÍ PORÉZNÍ STRUKTURY ELEKTRONOVÝ MIKROSKOP (SEM).....	35
8 PROVEDENÍ EXPERIMENTU	36
8.1 SLOŽENÍ A PŘÍPRAVA SMĚSI.....	36
8.2 SLEDOVÁNÍ ZMĚNY KROUTÍCÍHO MOMENTU	40
8.2.1 S velikostí zrna SH 250+.....	41

8.2.2	S velikostí zrna SH 125-250	43
8.3	INDEX TOKU TAVENINY (ITT).....	45
8.3.1	Měření ITT	46
8.4	PŘÍPRAVA TVAROVÉ VLOŽKY A VÝPOČET OBJEMU DUTINY.....	48
8.5	VSTŘIKOVÁNÍ.....	51
8.6	POSTUP ODSTRANĚNÍ SPACE HOLDERU, POJIVA A KONCOVÉ SINTROVÁNÍ	53
8.6.1	Odstranění SH a části pojivového systému pomocí rozpouštědla.....	53
8.6.2	Tepelné odstranění pojivového systému Licomont EK 583.....	54
8.6.3	Sintrování keramického prášku	55
8.7	SLEDOVÁNÍ PORÉZNÍ STRUKTURY SKENOVACÍM ELEKTRONOVÝM MIKROSKOPEM (SEM)	56
8.7.1	Směs A1 – B40-P10-SH50 (250+).....	57
8.7.2	Směs A2 – B40-P20-SH40 (250+).....	58
8.7.3	Směs A3 – B40-P30-SH30 (250+).....	59
8.7.4	Směs A4 – B40-P40-SH20 (250+).....	60
8.7.5	Směs B5 – B40-P10-SH50 (125-250).....	61
8.7.6	Směs B6 – B40-P20-SH40 (125-250).....	62
8.7.7	Směs B7 – B40-P30-SH30 (125-250).....	63
8.7.8	Směs B8 – B40-P40-SH20 (125-250).....	64
8.8	SLEDOVÁNÍ ÚBYTKU HMOTNOSTÍ PŘI ODSTRANĚNÍ POJIVA A SPACE HOLDERU	65
ZÁVĚR		69
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....		71
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK		74
SEZNAM OBRÁZKŮ		75
SEZNAM TABULEK.....		78
SEZNAM PŘÍLOH.....		79

ÚVOD

Powder Injection Moulding ve zkratce PIM je metoda, která se zabývá vstřikováním práškových materiálů. Jedná se o metodu kombinující technologii vstřikování a technologii práškové metalurgie. Metoda PIM využívá vstřikování směsí, které se skládají z jemného keramického nebo kovového prášku a pojiva. Tato metoda se dělí podle typu použitého prášku na metodu CIM – Ceramic Injection Moulding a MIM Metal Injection Moulding.

Metoda PIM je využívána pro výrobu menších, avšak rozměrově přesných a tvarově složitých výrobků. PIM metodou připravujeme výrobky s hmotností do 300 g. Výrobky se používají v průmyslech, kde je na přesnost kladen vysoký důraz například v průmyslu automobilovém, leteckém, lékařském. Výhodou PIM i klasického vstřikování je reprodukovatelnost a úsporná sériová výroba s dosahovanou vysokou kvalitou přesnosti a jakosti. Z ekonomického hlediska výroby součástky ve velkosériové výrobě je PIM technologie nesrovnatelně úspornější než výroba součástky klasickou technologií. Aby se nám investice do PIM technologie vyplatila tak produkce součástí by měla být vyšší jak 5000 vyrobených kusů za rok.

Cílem diplomové práce bylo připravit několik variant směsí (8 směsí) a určit, která směs je nejvhodnější pro použití v technologii PIM. Nejlepší směs byla stanovena na základě několika zkoušek provedených v experimentu této diplomové práce. Jednotlivé zkoušky budou vyhodnoceny v závěru diplomové práce. Na závěr metodou skenovací elektronové mikroskopie SEM určíme, která směs má nejlépe roz distribuované póry.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 PORÉZNÍ STRUKTURY

Hovoříme-li o porézní struktuře, rozumíme tím, že se jedná o materiál, který obsahuje póry (dutiny). Porézní strukturu nejčastěji charakterizujeme její porézností. Porézní struktury se vyskytují v řadě průmyslových odvětví, jako je stavební a ropné inženýrství, lékařství, chemické technologie. Přímou se používají například v chladičích, výměnících tepla, lékařských implantátech, filtrech a podobně. Prakticky je velmi obtížné vyrábět kovy s řízenou velikostí pórů v desítkách mikrometrů s otevřenými a uzavřenými strukturami.

Porézní struktura se dá vyrobit několika způsoby jako je 3D tisk, selektivní laserové tavení, PIM technologie. Poslední uvedený způsob bude řešen v této diplomové práci. [1]

1.1 Klasifikace pórů

Existuje mnoho idealizovaných modelů pórových struktur. Mohou být rozděleny do tří kategorií:

- Kapilárovitá síť
- Pole pevných částic
- Trimodální



Obr. 1: Keramické otevřené buňky

Rozměry pórů klasifikujeme Dubininovou metodou vyplívající z odlišných průměrů fyzikální absorpce plynů (dusík, argon, krypton) v porézních látkách.

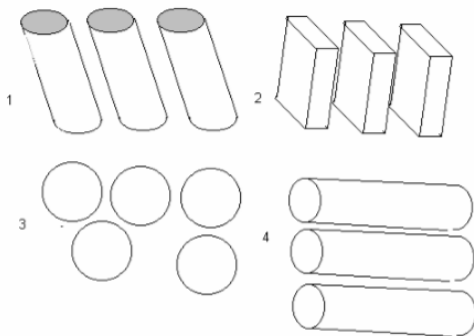
Rozlišujeme:

- mikropóry rozměr menší než 2 nm
- mesopory rozměr mezi 2 nm a 50 nm
- makropóry rozměr větší než 50 nm

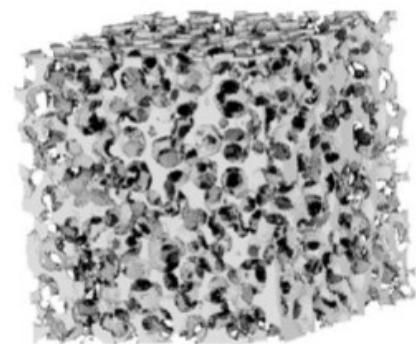
1.2 Tvar a rozměr pórů

Vzhledem k tomu, že póry jsou velmi malých rozměrů a mají rozdílný tvar lze je těžko definovat, proto je póry velice složité, jakkoliv měřit nebo pozorovat. Metoda k pozorování pórů se nazývá elektronová mikroskopie nebo se také používá rentgenová mikrotomografie. Musíme si však uvědomit, že čím větší zvětšení elektronový mikroskop má, tím menší plochu s ním pozorujeme. K prozkoumání celé plochy pórů metodou elektronové mikroskopie je tedy třeba velký počet snímků. U pozorování pórů pomocí rentgenu jsou póry zobrazovány v rozlišení přibližně několika mikronů. Metoda rentgenu má výhodu přímé rekonstrukce pórovitého prostoru, k této metodě jsou potřeba speciální skenery, které nejsou však lehké dostupné a jsou velmi nákladné. [2]

Existuje celá řada pórů s nejrůznějšími tvary a velikostmi, jednoduché varianty můžete vidět na Obr. 2.



Obr. 2: Idealizované typy porézní struktury



Obr. 3: Příklad 3 D porézní struktury

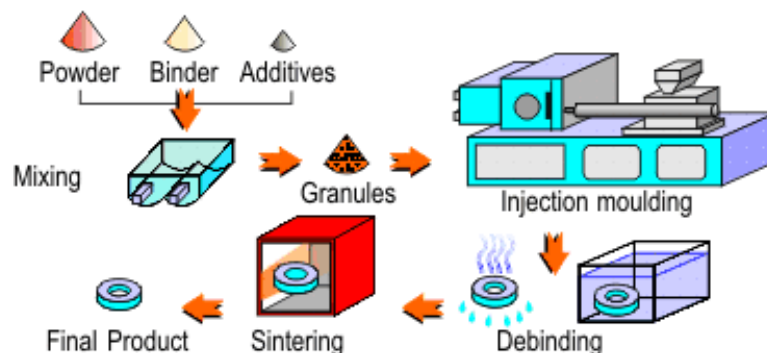
- 1- Neprotínající se válcové kapiláry; 2 -stejně vzdálené kompaktní destičky (póry jsou mezery mezi destičkami); 3- kompaktní kulové částice stejné velikosti (póry jsou mezery mezi koulemi); 4- stejně veliké kompaktní válečky (póry jsou mezery mezi válečky) [2]

2 VÝROBA PORÉZNÍCH STRUKTUR

V této části se budeme věnovat postupu výroby porézní struktury a porovnání výhod a nevýhod dvou nejvyžívanějších metod, které se na výrobu porézní struktury používají, a to technologie práškového vstřikování (PIM) a technologie 3D tisku.

2.1 PIM Technologie

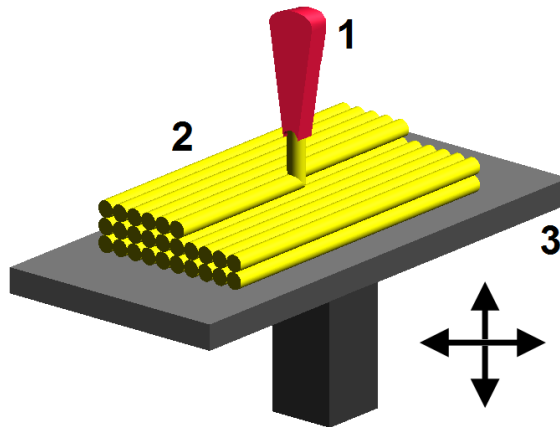
Jedná se o metodu, která kombinuje vstřikování plastů a běžné technologie práškové metalurgie. Tato technologie nabízí výhody vstřikování plastů s univerzálností práškové metalurgie a díky tomu můžeme vyrábět velmi složité součásti malé velikosti. Rozměrová přesnost těchto výrobků je na vysoké úrovni. Další výhodou technologie jsou nízké výrobní náklady. Jedná se o zásadní konkurenční průmyslovou výhodu. Proces PIM se skládá ze čtyř kroků: míchání prášků a organického pojiva, vstřikování, odstranění pojiva a slinování.



Obr. 4: Proces produkce mikroporézní struktury [1]

2.2 3D aditivní technologie

Jedná se o poměrně novou metodu, která se používá při malosériové výrobě nebo výrobě součástí na míru za relativně malé náklady. 3D technologie spočívá v tom, že na tiskovou podložku je nanášen tiskový materiál po vrstvách. Vždy po dokončení tisku vrstvy se posune tisková hlava (nebo podložka) o jednu vrstvu a zahájí se tisk další vrstvy. Na podobném principu fungují klasické inkoustové nebo laserové tiskárny s tím rozdílem, že 3D tiskárna používá místo inkoustu polymer, keramiku, kov nebo jiné materiály a vrství ho na sebe. [3]



Obr. 5: 3D Tisk – princip [3]

3D tisk má dva důležité aspekty, kterými se odlišuje od jiných technologií prototypování. Největším rozdílem, který v dnešní době hraje důležitou roli je pořizovací cena zařízení. Zatímco cena 3D tiskárny se může pohybovat v jednotkách statisíců Kč, tak cena vstřikovacího zařízení je mnohonásobně vyšší.

Druhým aspektem je to, že 3D tiskárny se bez problémů spárují s počítačem a 3D model vytvořený v CAD/CAM softwaru můžeme různě upravovat a následně vytisknout. 3D tiskárny využívají nativní data z komerčních programů jako je například SolidWorks či Autodesk. [3]

Porézní struktura 3D tiskem

3D tisk je vhodný pro vytváření komplexních keramických porézních struktur přímo z práškových materiálů. Tato technologie umožňuje výrobu kostních implantátů se složitými tvary s výhodou navržení sítí interních kanálků (pórů), které napodobují kostní strukturu.

2.3 Selektivní laserové tavení (SLM)

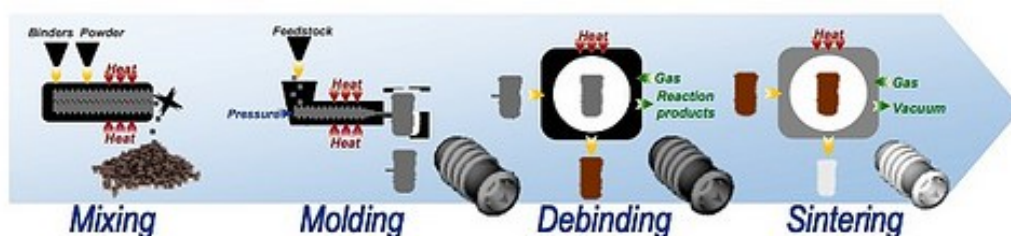
Tato metoda využívá zdroje elektromagnetického záření. Světlo je z laseru vyzařováno ve formě úzkého svazku, který je na rozdíl od světla z přirozených zdrojů koherentní a monochromatické. Laserový paprsek lze díky jeho koherenci a mono chromatičnosti soustředit na malou plochu s velkým množstvím energie, tento paprsek vytvoří v místě na povrchu takovou teplotu, která taví materiál. Této metody se využívá dnes v mnoha průmyslových odvětvích, v medicíně, strojírenství nebo při vědeckých výzkumech. [4]

3 TECHNOLOGIE PRÁŠKOVÉHO VSTŘIKOVÁNÍ – PIM

Z důvodu pokroku dnešní doby jsou na přesnost výrobků kladeny vyšší nároky ve všech průmyslových odvětvích. Vstřikování práškových materiálů (Powder injection molding – PIM) je relativně nová metoda pro výrobu vysoce přesných dílů s výbornou kvalitou povrchu. PIM metoda umožňuje úspornou sériovou výrobu. Tato technologie umožňuje vytvářet nové designy u složitých dílů s vysokou kvalitou detailů v řádech mikrometrů. Práškové vstřikování umožňuje vytvářet finální kontury dílů, jako jsou vnitřní závity apod., nevytváří prakticky žádný odpad. PIM výrobky mají mechanické a materiálové vlastnosti, které jsou srovnatelné s konvenční výrobou kovových a keramických součástí. [1]

3.1 Skladba procesu PIM

Celkově se práškové vstřikování skládá ze čtyř kroků, kde prvním krokem je vytvoření homogenní směsi, která se skládá z práškového materiálu, polymerního pojiva a space holderu. Druhým krokem je samotné vstříknutí připravené směsi do požadovaného tvaru. Třetím krokem odstraňujeme pojivo vhodným rozpouštědlem nebo tepelným rozkladem a na závěr proběhne slinování práškového materiálu do finální hustoty.

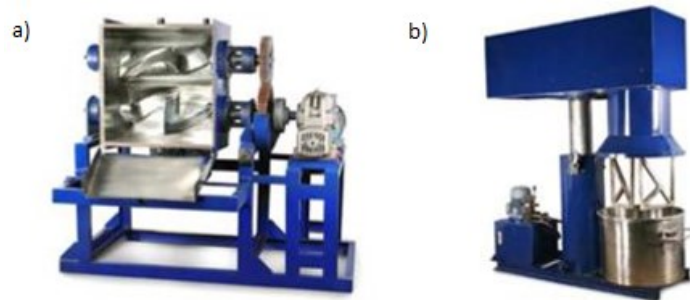


Obr. 6: Proces PIM technologie [13]

3.1.1 Míchání

Jedná se o první krok v přípravě směsi, která je velmi důležitá, protože nedostatky směsi nejdou zpětně korigovat. Při míchání je důležité, aby každá částice prášku měla na sobě rovnoměrný povlak pojiva, musí být zajištěna dobrá homogenizace směsi, proto při míchání musí být dosaženo dostatečné smykové napětí. Nejúčinnější a nejčastěji používané jsou planetární míchače nebo z-lopátková míchadla nebo pro malé množství směsi hnětiče. Míchací zařízení musí být přehřáto, závisí na typu pojivového systému. Teplota samotného míchání u termoplastických pojiv se pohybuje okolo 80–200 °C. O míchání hovoříme jako

o diskontinuálním procesu což znamená, že směs máme naváženou a postupně sypeme pojivo, prášek a naposled space holder do míchací komory a mícháme ji, dokud nám výchozí materiál nehomogenizuje. Poté výslednou směs vyjmeme a můžeme do míchací komory vložit další naváženou směs.



Obr. 7: a) Z-lopátkové míchadlo b) Planetární míchadlo

Příklad míchání směsi:

- Směs A1 se míchá v poměru 40:10:50, kde 40 % tvoří pojivový systém Licomont EK 583, 10 % tvoří keramický prášek a 50 % tvoří space holder za použití míchacího zařízení po dobu, dokud směs není homogenní.
- Výchozí surovina byla připravena smícháním THS a pojiva v objemovém poměru 60:40 za použití míchacího zařízení. Surovina byla míchána při 150 °C po dobu 1 hodiny při rychlosti míchání 40 ot./min.

Při potřebě velkých objemů surovin se ke vstupní homogenizaci používají dvoušnekové extrudéry nebo smykové válce. Na těchto strojích se vstupní směs zpracovává dvakrát nebo se jako v našem případě předem smíchá pomocí planetárních nebo z-lopátkových míchadel a následně homogenizuje ve dvou šnekových extrudérech nebo smykových válcích. Tento proces dvojího míchání dodává výrobcí jistotu, že PIM směs je správně zhomogenizovaná. V případě této práce se směs míchá pouze v hnětiči v malém množství, komora hnětiče má objem 50 ml. Po namíchání směsi a homogenizaci se směs zkouší. Viskozita je dobrým ukazatelem homogenity suroviny. Zvýšení homogenity se projevuje snížením viskozity. Výsledná směs není ve formě granulátu, proto je nutné ji převést na granulát. Granulace se provádí na vytlačovací stroji přímo za vytlačovací hlavou nebo po vyjmutí z hnětiče je směs ručně nasekána na malé části, poté je směs připravena k PIM výrobě. [1]



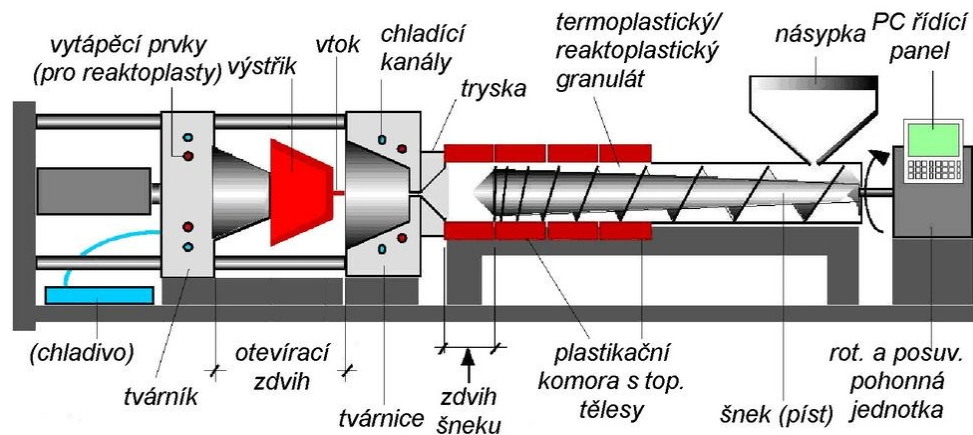
Obr. 8: Granulát

3.1.2 Vstřikování

Vstřikování PIM směsi vychází z normálního vstřikování plastických materiálů. Pracuje na stejném principu, kdy je nutné připravit z granulátu vlivem teploty co nejhomogennější taveninu, která se působením vstřikovacího tlaku a vstřikovací rychlosti dopraví do temperované tvarové dutiny formy. Proces práškového vstřikování se skládá z těchto základních kroků.

- Granulát umístíme do násypky vstřikovacího stroje
- Pojivo ve směsi se roztaví ve šneku vstřikovacího stroje
- Roztavený materiál vstřikujeme pod vysokým tlakem (60 MPa nebo i více) do dutiny formy
- Forma zůstává uzavřena do doby, než pojivový materiál v dutině formy ztuhne
- Forma se otevře a výstřik je vyhozen z dutiny formy
- Vyhození výrobku musí být opatrné, kvůli křehké povaze výrobku. Proto provádíme vyhození ručně nebo pomocí robotického systému

Cílem vstřikování PIM je dosáhnout požadovaného tvaru bez defektu nebo jiných závad s homogenním rozložením prášku. Pro vstřikování PIM používáme stejné stroje jako na vstřikování plastů s tím rozdílem, že u vstřikování PIM používáme vysoce odolný povrch válce s úpravou povrchu proti opotřebení nebo speciální geometrii šneku přizpůsobenou pro vysoce plněné PIM směsi.



Obr. 9: Vstřikovací stroj [13]

3.1.3 Odstraňování pojiva

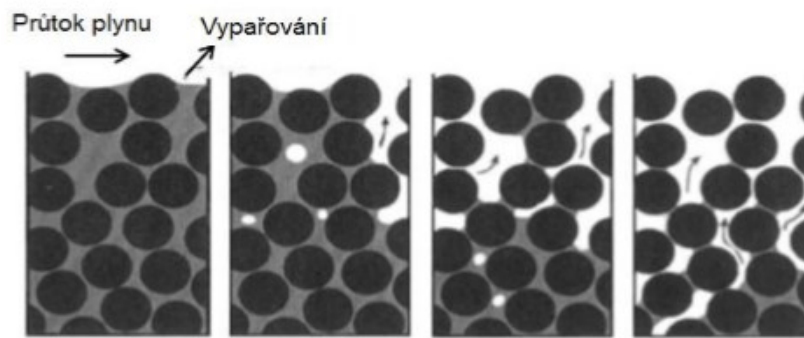
Po vstřikování nám zůstane ve výstřiku organické pojivo, které je nutné před slinováním odstranit, aniž by se narušilo spojení práškových částic. Proces slinování nám ovlivňují organické polymery, které obsahují uhlík, mohou mít negativní vliv na kvalitu konečného produktu, proto musí být úplně odstraněny. [5]

K odstranění pojiva nejčastěji používáme metody: [7]

- Tepelné
- Rozpouštědla
- Katalytické

Tepelné metody odstranění pojiva

Pojivo se odstraňuje působením vysoké teploty, často s nuceným oběhem atmosféry. Provádí se ve speciální peci. Použité teploty a ochranné atmosféry (vodík, dusík, argon) se odvíjí v závislosti na použitém pojivovém systému. Aby se zabránilo porušení struktury výrobku musí být ohřev pomalý a rovnoměrný. Metoda není ekonomicky nejšťastnější, protože odstraňování pojiva může trvat několik hodin až několik dní. Čas potřebný k úplnému odstranění pojiva je dán tloušťkou stěny dílu. [6]



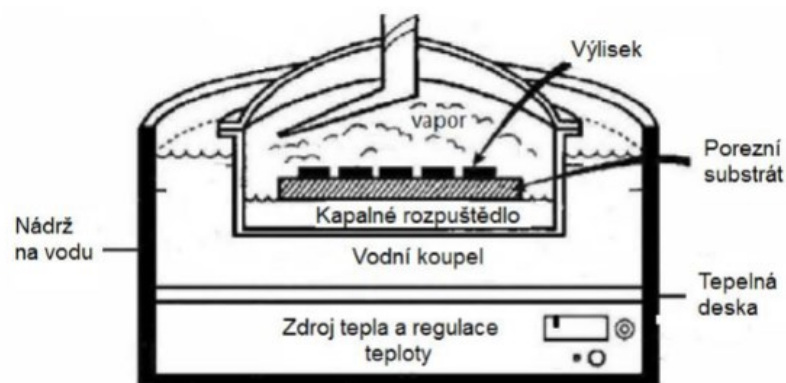
Obr. 10: Tepelné odstraňování pojiva [9]

Odstranění pojiva pomocí rozpouštědla (katalytická metoda)

V porovnání s odstraňováním pojiva vlivem tepla je metoda odstraňování pojiva pomocí rozpouštědla časově míň náročná, ale naopak nevýhodou je vyšší cena zařízení a použitého materiálu. V případě, kdy je rozpouštědlem voda odpadají náklady za drahá rozpouštědla. [9] Jedná se dnes o nejpoužívanější metodu, principem je ponoření součásti na několik hodin do kapalného nebo plynného rozpouštědla o teplotě obvykle 50–60 °C. Důležité je, aby působením rozpouštědla se odstranily všechny součásti pojiva kromě termoplastu, který je jednou ze složek použitých v pojivovém systému.

Další metodou odstranění pojiva rozpouštědlem je metoda páry, kdy vzniklé páry vyvolají kondenzaci na součásti a následně se odstraňuje organická složka pojiva. Metoda se může kombinovat s následným ponořením součásti.

Na samotném pojivovém systému závisí volba rozpouštědla, dříve se používaly rozpouštědla jako jsou ethylen-dichlorid (EDC), heptan nebo trichlorethan. Nevýhoda těchto látek, že mají vysokou cenu a jsou zdraví škodlivé, a proto se dnes už nevyužívají. [6]

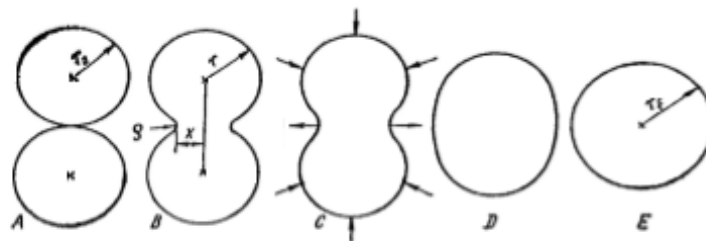


Obr. 11: Odstraňování pojiva párou [7]

Katalytická metoda je velmi úzce spojená s metodou klasických rozpouštědel. Používá se pro pojiva, které se rozkládají na menší molekuly v přítomnosti katalyzátoru, podmínka je, že molekuly jsou zahřáty na vhodnou teplotu. Příkladem je pojivo na bázi polyoxymetylenu (POM) můžete se setkat s označením polyacetel. Při použití katalyzátoru se polymer na povrchu rozkládá na monomery a odpařuje se. Po odpaření monomeru z povrchu proces depolymerace pokračuje do tvarového dílu čímž dochází k odstranění pojiva z povrchu směrem dovnitř. Rychlost odstraňování pojiva a velikost, geometrie prášku je ovlivněna teplotou a koncentrací katalyzátoru. [7] Ke katalytickému odstranění pojiva používáme speciální pece, ve kterých dochází k odstranění pojiva vlivem nehořlavých ochranných plynů, jejíž odpadní plyny vznikající při odstraňování pojiva jsou spalovány hořákem.

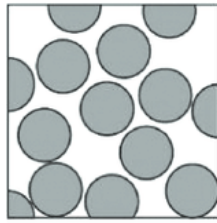
3.1.4 Slinování

O spékání neboli slinování hovoříme jako o metodě výroby z práškových hmot jejich zahřátím na slinovací teplotu, která závisí na typu prášku a jeho fyzikálních a chemických vlastnostech. Přičemž dochází ke vzájemnému splnutí práškových částic v kompaktní celek (Obr.13). Slinování se tradičně používá pro výrobu keramických předmětů. Kvalita se určuje podle dosažené hustoty.

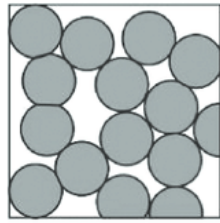


Obr. 12: Schéma stádia slinování dvou částic

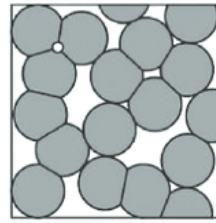
Slinování probíhá v ochranné atmosféře nebo se vakuové peci. Tím snižujeme oxidy na povrchu částic prášku a zabraňujeme oxidaci kovu. U keramických materiálů není potřeba ochranná atmosféra z důvodu neoxidace keramického prášku. V první fázi slinování se dochází k odstraňování posledních zbytků termoplastického pojiva. Důležité je, aby nedošlo k odstranění veškerého pojiva před dosažením slinovací teploty, v tom případě by mohlo dojít k deformaci výrobku nebo by byl jednoduše výrobek příliš křehký. Průběh změny struktury při slinování můžete vidět na Obrázku 8.



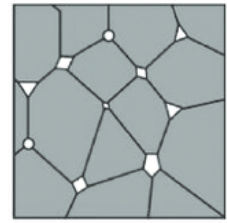
Sypký prášek



Počáteční fáze



Mezistupeň



Konečná fáze

Obr. 13: Vznik mezi částicové vazby a změny ve struktuře

4 PORÉZNÍ STRUKTURY VYRÁBĚNÉ PIM

Porézní struktura vyrobená z PIM směsi se skládá z prášku a pojiva, prášky mohou být keramické nebo kovové. Vlastnosti směsi jsou určeny těmito faktory – charakteristika prášku, poměr pojiva a prášku, pojivová kompozice, technika peletizace a směšovací metoda. [8]

Porézní strukturu můžeme vyrábět z různých materiálů. Výběr materiálu volíme pro daný průmysl. Hlavní výhodou pórovitých materiálů jsou jejich výsledné mechanické a fyzikální vlastnosti, které jsou podobné nebo i lepší, než mají standardně používané materiály. Bylo použito několika technik, jako je pění plynem, lití skluzem, zhutňování filamentů, chemické vylučování z plynné fáze, selektivní tavení laserem, výroba ve formě volné formy a mrazení. PIM vykazuje výhody než běžné výrobní techniky. PIM technologie je udržitelná a rychle se rozvíjející technologie vhodná pro kovy a keramiku s přesností rozměrů a nákladově efektivními provozními požadavky.

4.1 Kovové a keramické prášky

Konečný výrobek je složen z částic (prášku), který je běžným mechanickým způsobem nedělitelný. Prášků z keramiky nebo kovu existuje celá řada. [8]



Obr. 14: Kovový a keramický prášek [9]

Tvar částic

Tvar částic se odvíjí od způsobu výroby prášku a druhu prášku. Na Obr. 16 je ukázka tvaru zrn prášku.



Obr. 15: Geometrický tvar zrn

Zrna se neliší pouze tvarem, ale i strukturou povrchu, některé zrna mají povrch hladký, některé naopak mohou mít povrch značně členitý. Hladký povrch mají většinou zrna připravené granulací, atomizací taveniny nebo kondenzací. Naopak členitý povrch mají zrna vyráběné redukcí, např. u Fe. [10]

Velikost částic

Velikost částic se vyjadřuje na základě geometrických charakteristik průmětu částice. Velikost částic se určuje jedním rozměrem, vzhledem k tomu, že jsou obecně nepravidelné je účelné je vyjádřit pouze jedním rozměrem. Zpravidla se pak jedná o průměr koule, která je s částicí ekvivalentní. tj. bude mít stejnou některou kvantifikovanou fyzikální vlastnost – tzv. ekvivalentní průměr (Obr. 16). [10]



Obr. 16: Ekvivalentní průměr koule.

Velikost částic se měří metodou laserové difrakce, tzn. větší počet částic je osvětlen současně a difrakční obraz snímáný fotodetektorem představuje superpozici interferenčních obrazů jednotlivých částic. Měření velikosti může mít dvě varianty a to tzv. mokrou cestou, kdy je vzorek vložen do roztoku, který je dále proháněn přes měřicí celu anebo tzv. suchou

cestou, kdy je měřený vzorek vložen na lodičku, ze které je sypan do systému a dále unášen do měřicí cely. [10]

Keramika

Keramické prášky získáváme:

- mechanicky (drcení, mletí nebo kombinací drcení a mletí)
- chemicky (chemická reakce za určitých podmínek)

Výhodou mechanického zpracování oproti chemickému jsou podstatně nižší náklady. Výhodou chemického zpracování je naopak lepší kontrola nad zpracováním prášku (tvar, velikost). Mechanickou metodu zpracování používáme pro zpracování přírodních surovin. Velikost prášku je pak od 0,1 do 1 μm . Chemické metody využíváme při syntéze prášků ze syntetických materiálů nebo z přirozeně se vyskytujících materiálů. [7]

Biokeramické látky, jako jsou fosforečnany vápenaté a křemičitan vápenatý, jsou běžně využívány ve zdravotnictví, tyto materiály vykazují nízkou hustotu, chemickou stabilitu a vysokou odolnost proti opotřebení. Materiály jsou schopné odbourávat strukturu a iniciovat růst. Keramika je však křehká a nemůže být použita jako nosný materiál. Pro vývoj efektivních materiálů používaných jako lékařské implantáty by měli vědci zvážit specifické materiální vlastnosti, včetně biologické kompatibility. Proto se vědci zaměřují na vývoj nových biomateriálů. Kovokeramické kompozitní materiály, jako je Ti-hydroxyapatit (Ti / HA), patří k silným kandidátům biomateriálů kvůli přítomnosti vápníku a titanu (vhodné pro ortopedické aplikace).

Titan (Ti)

Ze všech kovových biomateriálů je Titan (Ti) a jeho slitiny pravidelně používaný v lékařských aplikacích, jako jsou ortopedické a zubní prostředky, protože materiál vykazuje dobré mechanické vlastnosti, biokompatibilitu a rychlost nízkou rychlost koroze. Navzdory těmto výhodám tyto úrovně vlastností přesto omezují využití.

Ttitan-hydroxyapatit (Ti / HA)

Jedná se o póroví kompozitní materiál vhodný pro bio-lékařské aplikace. Ti / HA vykazuje průměrné hodnoty pórovitosti, pevnosti v tlaku a drsnosti 55 %, 60 μm až 170 μm , 370 MPa a 0,323 μm . Studie ukazují, že póry je možné v tomto materiálu vytvořit.

4.2 Pojiva

Pojivo je druhá složka PIM. Pojivo v PIM procesu je považováno za jeden z nejdůležitějších faktorů. Pokud chcete tvářet keramické nebo kovové prášky musíte mít požadovanou viskozitu a tu získáte smícháním prášků s polymerním pojivem. Odstraňování pojiva vytváří hlavní rozdíly mezi jednotlivými PIM procesy. Většina pojivových systémů je složena ze tří složek. Jednotlivé složky mají za účel něco jiného.

- Primární složka – udržení tvaru celku po vstřikování a odstranění pojiva
- Sekundární složka – snížení viskozity směsi během vstřikování, odstraní se ještě před slinováním
- Terciální složka – snižuje povrchovou energii při smáčení prášku v pojivu

Složení musí vyhovovat jednotlivým krokům PIM procesu. Pojivový systém musí mít vhodné tokové vlastnosti, musí udržet tvar vstřikované součásti až do kroku slinování a na závěr se musí dát dokonale odstranit.

Tab. 1: Parametry ideálního pojiva [11]

Tokové charakteristiky	Viskozita pod 10 Pa.s při vstřikovací teplotě Nízká změna viskozity s teplotou během vstřikování Pevnost a tuhost po ochlazení Malé molekuly, krátké řetězce, žádná orientace
Interakce s práškem	Malý kontaktní úhel a dobrá přilnavost s práškem Kapilární přitažlivost částic Chemicky pasivní, pokud jde o prášek
Odstranění pojiva	Více složek s různými charakteristikami Nekorozní, netoxický produkt rozpadu Nízký obsah popela, nízký obsah kovu Teplota rozkladu nad teplotou míchání a vstřikování
Výrobní atributy	Levný, dostupný, bezpečný a ekologický Dlouhá doba použitelnosti Negradovatelné cyklickým ohříváním (opět použitelné) Vysoká mazivost, pevnost, tuhost a tepelná vodivost

Pojivo se primárně používá jako vícesložková pojivová soustava, to znamená smíchání více pojiv. V této práci bylo použito jednosložkové pojivo Licomont EK 583.

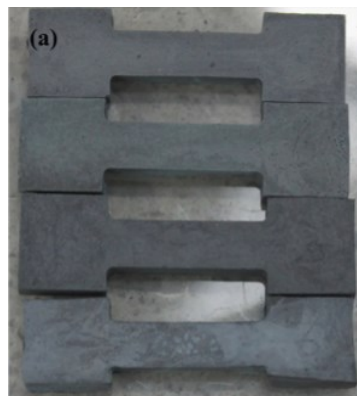
Příklady použití vícesložkové pojivové soustavy: [12]

- Polymethylmetakrylát (PMMA), kyselina stearová (SA), polypropylen (PP), parafinový vosk (PW), karnaubský vosk (CW)
- Polyethylenglykolový (PEG) systém se skládá z Polyethylenglykolu (PEG), polymethylmethakrylátu (PMMA) a kyseliny stearové (SA) v objemovém poměru 70: 25: 5
- Parafinový voskový (PW) systém se skládá z Parafinového vosku (PW), polypropylen (PP) a kyseliny stearové (SA) taktéž v poměru 70: 25: 5
- 41,3 hm % škrobu + 23,3 hm % glycerolu + 28,5 hm % nízko-hustotního polyetylen + 1,9 hm % kyseliny citrónové + 5 hm % kyseliny stearové
- 50 hm % vysoko-hustotního polyetylen + 50 hm % parafin

4.3 Pórovitost – Space holder

Sůl (NaCl)

Pórovitost neboli dutiny v materiálu ve většině případů vytváříme solí (NaCl) a to z důvodu nízkých nákladů a dobré dostupnosti. Při použití NaCl jako rozpouštědlo používáme vodu o teplotě 60 °C po dobu 5 hodin, aby se extrahoval NaCl a částečně systém pojiva. (Obr. 15).



Obr. 17: Odstranění space holderu
rozpouštědlem

Chlorid draselný (KCl)

V čistém stavu bílá krystalická látka slané chuti, dobře rozpustná ve vodě. Je nehořlavý a bez zápachu. KCl je vhodný pro metodu PIM z toho důvodu, že může být zhutněn na teoretickou hustotu při tlaku 100 MPa, což je tlak, který se běžně používá v konvenčních zařízeních PIM.

4.4 Sintrování – Slinování

Sintrováním odstraňujeme vysokou teplotou zbytek pojivového systému a spékáme částice prášku k sobě. Sintrování probíhá za vysokých teplot ve vakuové peci (1200–1300 °C) po dobu několika hodin (4-6 hodin). Slinováním můžeme kontrolovat poréznost a velikost pórů. Na obrázku můžete vidět finální výrobek po sintrování (Obr.18)



Obr. 18: Výsledek po slinování (sintrování)

II. PRAKTICKÁ ČÁST

5 STANOVENÍ CÍLŮ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Cílem diplomové práce je připravit několik variant PIM směsí, vyrobit z nich porézní strukturu a provést zkoušky indexu toku taveniny, ověřit velikost pórů pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM) a na závěr porovnat hmotnosti při odstraňování space holderu, pojivového systému. Získané hodnoty budou následně zpracovány a vyhodnoceny. Na závěr určíme, jakou směs by bylo nejvhodnější používat pro PIM.

Cílem diplomové práce byly tyto body:

- Vypracování literární rešerše k dané problematice
- Výběr a příprava vhodných materiálů pro výrobu porézních struktur PIM technologií
- Provedení experimentu – získání potřebných dat
 - Míchání směsí – sledování kroutícího momentu
 - Index toku taveniny
 - Výroba formy
 - Výroba zkušebních těles – vstřikování
 - Odstranění systému, který vytváří póry (space holder) a pojiva a sintrování
 - Skenovací elektronová mikroskopie SEM
 - Porovnání úbytku hmotností při odstranění pojiva
- Závěr – zhodnocení porézní struktury

6 VLASTNOSTI POUŽITÝCH MATERIÁLŮ

V experimentální části používáme směs, která se skládá ze tří složek, keramického prášku, pojiva a systém, který vytváří póry (space holder).

6.1 Keramický prášek

Keramický prášek (Obr.19) je vysoce kompaktní a jemně mletá složka směsi, která bude tvořit konečný výrobek. Skládá se z částic, které jsou běžnými mechanickými postupy nedělitelné. Množství prášku se bude v každé směsi lišit. Jedná se keramický prášek oxidu hlinitého (Al_2O_3) s názvem Martoxid MR 70 od výrobce Albemarle Corp. Vzhledem k výborným mechanickým vlastnostem se používá v nejnáročnějších podmínkách jako jsou vysoké teploty a korozivní prostředí. [24]



Obr. 19: Keramický prášek

Tab. 2: Základní vlastnosti keramického prášku [24]

Vlastnosti – keramický prášek Al_2O_3	
Molekulová hmotnost:	101,96 g/mol
Hustota:	2,2 – 2,4 g/cm ³
Bod tání:	2 072 °C
Bod varu:	2 980 °C
Mísitelnost/rozpuštnost:	ve vodě nerozpustný, bobtná za vzniku hydroxidu hlinitého
Použití:	odstraňování vzdušné vlhkosti ze vzduchu, v chem. laboratořích pro chromatografii, ve zdravotnictví na výrobu kyčelních kloubů
Vzhled:	bílý krystalický prášek

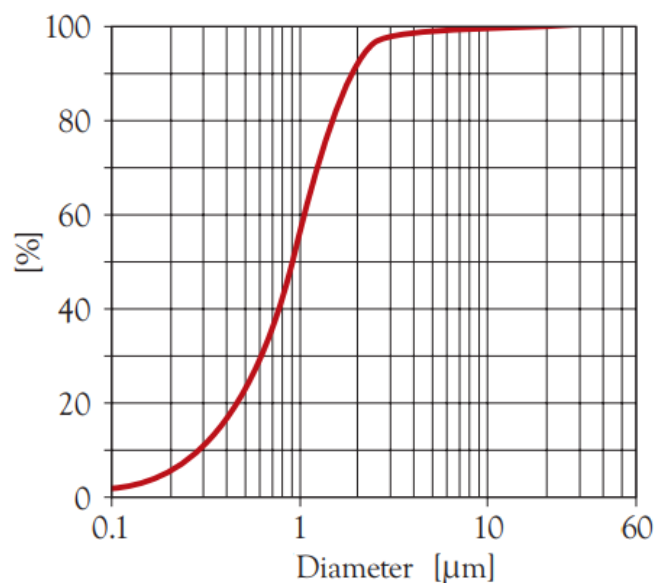
- Složení keramického prášku

Tab. 3: Složení keramického prášku [24]

Al_2O_3 – oxid hlinitý	99,8 %
Na_2O – oxid solný	$\leq 0,1$ %
CaO – oxid vápenatý	$\leq 0,05$ %
Fe_2O_3 – oxid železitý	$\leq 0,03$ %
SiO_2 – oxid křemičitý	$\leq 0,07$ %
MgO – oxid hořečnatý	$\leq 0,1$ %
α Al_2O_3 – oxid hlinitý	≥ 95 %
Plocha povrchu	6–10 [m^2/g]
Objemová hustota	900 [kg/m^3]
Vodní absorbce	18 [ml/ 100 g]

α Al_2O_3 – modifikace Al_2O_3 , připraveno jedinou nepřerušovanou operací

- Distribuční křivka velikosti částic

Obr. 20: Prášek Al_2O_3 – distribuční křivka velikosti částic [14]

d10 0,1 – 0,4 [μm]

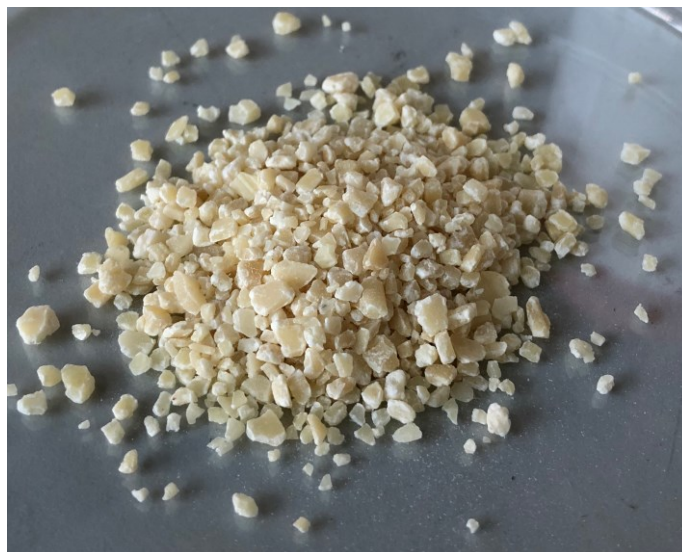
d50 0,5 – 0,8 [μm]

d90 1,5 – 3 [μm]

d10 – 10 % objemu tvoří částičky v rozmezí 0,1 – 0,4 μm .

6.2 Pojivový systém

Jako pojivo je použit Licomont EK 583 (Obr.21) jehož výrobcem je Německá společnost Embe Product. Licomont je vhodný pro jemnozrnné prášky a je částečně rozpustný ve vodě. Hustota použitého pojivového systému byla změřena pyknometrem a je $1,0748 \text{ g/cm}^3$, viskozita při 130°C je 1,2 - 1,5 mPa.s a bod tání je okolo 110°C . [15] Množství pojiva bude v každé směsi stejné a to 40 obj.% (19,326 g)



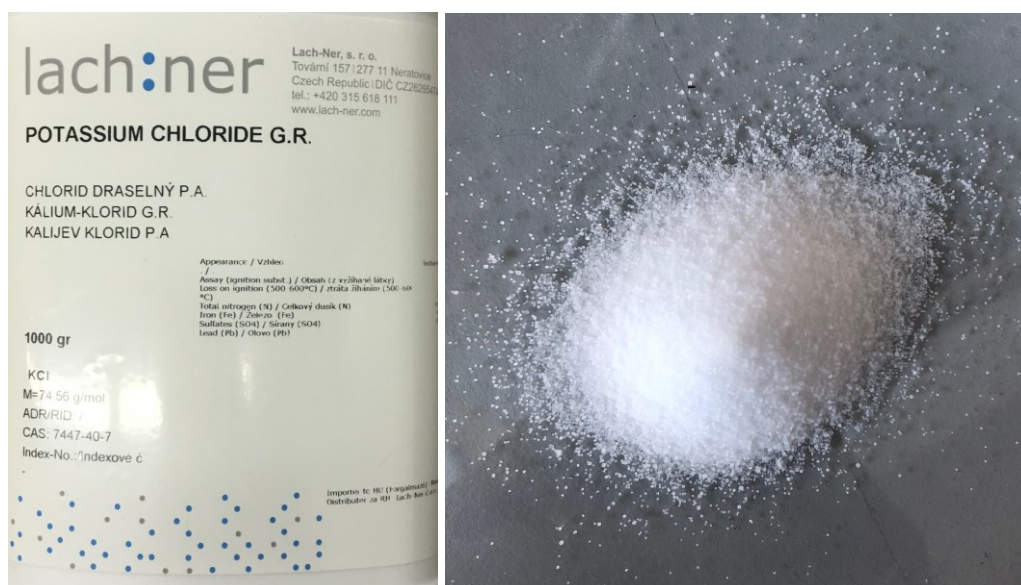
Obr. 21: Licomont EK 583

Tab. 4: Základní vlastnosti pojivového systému [15]

Vlastnosti – Licomont EK 583	
Molekulová hmotnost:	74.56 g/mol
Hustota:	1,05 - 1,15 g/cm ³
Viskozita:	1,2 - 1,5 mPa.s
Bod tání:	110 °C
Mísitelnost/rozpustnost:	částečně rozpustný ve vodě
Použití:	jako pojivový systém
Vzhled:	nažloutlé krystaly

6.3 Space holder

Jako space holder použijeme v experimentální části chlorid draselný (KCl) od společnosti Lachner. Chlorid draselný nám bude vytvářet póry v konečném výrobku. Využijeme KCl z důvodu jednoduché rozpustnosti a dostupnosti. V experimentální části jej budeme nazývat space holder nebo zkratkou SH. [23]



Obr. 22: KCl – Lachner

Tab. 5: Základní vlastnosti použitého space holderu [23]

Vlastnosti – KCl – Lach-ner	
Molekulová hmotnost:	74.56 g/mol
Hustota:	1,98 g/cm ³
Viskozita:	1,2 - 1,5 mPa.s
Bod tání:	773 °C
Bod varu:	1413 °C
Mísitelnost/rozpustnost:	snadno rozpustný ve vodě
Použití:	analytické činidlo, příprava pufřů, biochemie – čištění proteinů, izolace ribosomů, farmaceutické výroby
Vzhled:	bezbarvé krystaly nebo bílý prášek

7 METODY MĚŘENÍ

Cílem experimentu bylo zjistit, které složení směsi vytvoří nejlepší porézní strukturu, která bude nejvhodnější pro užívání v PIM technologii. Experimentální část se bude zabývat sledováním změny kroutícího momentu při míchání směsi, indexem toku taveniny směsi, výrobou formy pro přípravu zkušebních těles, přípravou těles vstřikováním PIM technologií, bude popsán technologický postup odstranění pojiva, dále se bude vyhodnocovat a ověřovat pórovitost struktury finálních výrobků elektronovým mikroskopem (SEM) a na závěr budeme sledovat úbytek hmotností při odstranění pojiva a space holderu.

7.1 Sledování změny kroutícího momentu

Sledování změny kroutícího momentu probíhá na laboratorním hnětiči Brabender Plastograph (Obr.25). Stroj je osazen snímačem zatížení zdroje. Měření probíhalo během míchání směsi. Plnění probíhalo tak, že nejdřív se do komůrky vsypal pojivový systém Licomont EK 583, potom keramický prášek Al_2O_3 a na závěr space holder KCl. Kroutící moment se vždycky zvýšil přidáním složky do komůrky, další komponent byl přidán po ustálení kroutícího momentu tedy při zhomogenizování suroviny. Po dokončení míchání dojde k vyprázdnění komůrky stroje, komůrka se vyčistí a tento postup se opakuje každé směsi.

7.2 Index toku taveniny (ITT)

Měření indexu toku taveniny probíhá na vytlačovacím plastometru. Index toku taveniny (ITT) stanovujeme vytlačněním roztaveného materiálu z válce plastometru tryskou, která má definovanou délku a průměr za předepsané teploty a zatížení. Vyjadřuje množství taveniny protlačené tryskou za 10 minut v gramech nebo centimetrech krychlových. ITT také může být hmotnostní v jednotkách g/10 min nebo objemový v jednotkách $cm^3/10\text{ min}$. [17]

7.3 Sledování porézní struktury elektronový mikroskop (SEM)

Elektronová mikroskopie je metoda založená na vlnových vlastnostech elektronů a je srovnatelná s klasickou optickou mikroskopií, s tím rozdílem, že místo zdroje světla je zde elektronová tryska. Optické čočky jsou nahrazeny zpravidla elektromagnetickými čočkami. Rozdíl mezi optickým a elektronovým mikroskopem je ten, že elektronový musí pracovat

8 PROVEDENÍ EXPERIMENTU

8.1 Složení a příprava směsi

Výroba vzorků začíná u přípravy směsi. Každá směs obsahuje stejné suroviny, keramický prášek, pojivový systém a space holder. Ve směsi se vždy měnil pouze poměr keramického prášku a space holderu, pojivového systému (Licomont EK 583) bylo v každé směsi 40 obj. %. V experimentu se bude pracovat s celkem 8 směsmi. 4 směsi budou obsahovat velikosti částic space holderu (KCl) 250+ μm a 4 směsi 125–250 μm čím by se měla měnit velikost pórů výsledného produktu. Poměr složek směsi je stejný jak při velikosti částic KCl 250+ μm tak i u směsi s velikostí částic 125–250 μm .

V Tab. 6 jsou vidět objemová procenta jednotlivých směsí. V Tab. 7 můžete vidět hmotnostní plnění jednotlivých složek směsi.

Tab. 6: Objemové složení směsi

Objemové složení směsi [obj %]			
Směs	B – Pojivový systém (Licomont EK583)	P – Keramický prášek (Al_2O_3)	SH – Space holder (KCl)
	40	10	50
	40	20	40
	40	30	30
	40	40	20

Tab. 7: Hmotnostní složení směsi

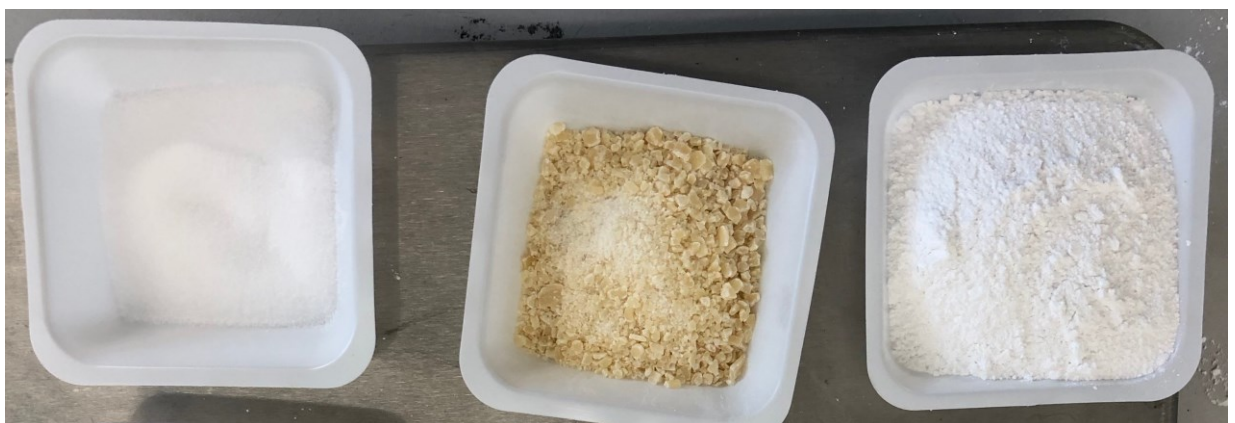
Hmotnostní složení směsi [g]			
Směs	B - Pojivový systém (Licomont EK583)	P – Keramický prášek (Al_2O_3)	SH – Space holder (KCl)
	19,35	18,21	48,60
	19,35	36,41	38,88
	19,35	54,63	29,16
	19,35	72,84	19,44

V prvním kroku byla potřeba si nachystat materiály použité ve směsi, začali jsme tím, že jsme v laboratoři separovaly zrna space holderu (KCl) od největšího po nejmenší. Velikosti zrn KCl byly třízeny na velikosti 250+ μm a 125–250 μm . Využili jsme Analytický síťovací stroj od společnosti Retsch (Obr. 23). Separace probíhala přibližně 15 minut [17]



Obr. 23: Analytický síťovací stroj AS 400 a pytlíky s roztřizeným KCl

Po roztřizení Space holderu (KCl) byly vytvořené navážky jednotlivých směsí. Na Obr. 24 je možné vidět naváženou směs 1. K navážení potřebného množství keramického prášku, pojiva a space holderu, které bylo získáno výpočtem byla použita přesná laboratorní váha od společnosti RADWAG WTC 200 (Obr. 25). Parametry použité váhy jsou uvedeny v Tab. 8. Tato váha se používala i pro další zkoušky v experimentální části.



Obr. 24: Navážka 1. směsi (space holder, pojivový systém a keramický prášek)

. 8: Parametry laboratorní váhy
RADWAG WTC 200

Parametr	Hodnota
Váživost	200 g
Nejmenší dílek	0,001 g
Rozměr misky	Ø 100 mm
Stanovené měřidlo	NE
Displej	LCD (podsvícený)
Způsob kalibrace	externí



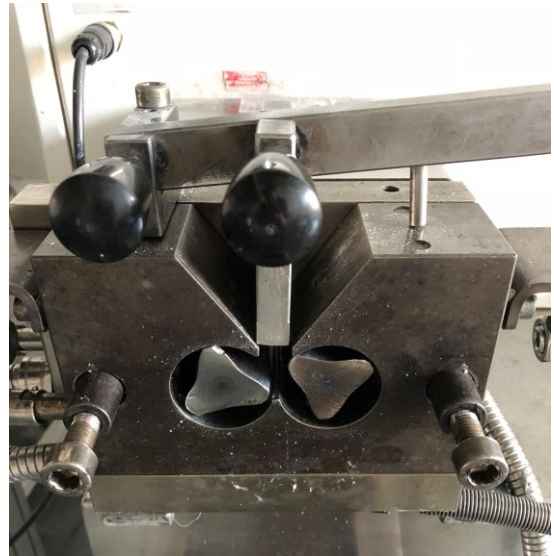
Obr. 25: Laboratorní váha
RADWAG WTC 200 [21]

Po navážení navážek došlo k míchání směsí na laboratorním hnětiči Brabender Plastograph (Obr. 26), který měl objem míchací komory celkem 50 ml – 5 ml (bezpečnostní) tzn. 45 ml. Laboratorní hnětič směsi smíchal a zhomogenizoval.

1)



2)



3)



Obr. 26: Hnětič Brabender Plastograph: 1) hnětič, 2) komora, 3) hnětidla

Procesní parametry (Obr. 26):

- Teplota 150 °C (ve všech třech zónách hnětiče)
- Otáčky hnětiče 50 ot. /min.



Obr. 27: Ovládací panel stroje

Postup:

V prvním kroku zapneme zařízení, nastavíme teploty pásem a počkáme, až se stroj nahřeje na provozní teplotu. Po vyhřátí stroj kalibrujeme, poté je připraven k použití. Po kalibraci můžeme začít s plněním komůrky první složkou směsi, kterou je pojivový systém Licomont EK 583, pojivo se nechá roztavit, po převedení pojiva do plastického stavu přibližně za 2 min. přidáváme další surovinu směsi a tou je keramický prášek, opět sledujeme kroutící moment stroje a po ustálení kroutícího momentu vsypeme poslední složku směsi space holder. Směs necháme řádně zhomogenizovat, částičky roz distribuovat a poté ji vyjmeme z míchací komůrky. Tento postup opakujeme u míchání každé směsi. Každá směs byla namíchána 8x, a to z důvodu pro dostatečné množství k procesu PIM vstřikování.

8.2 Sledování změny kroutícího momentu

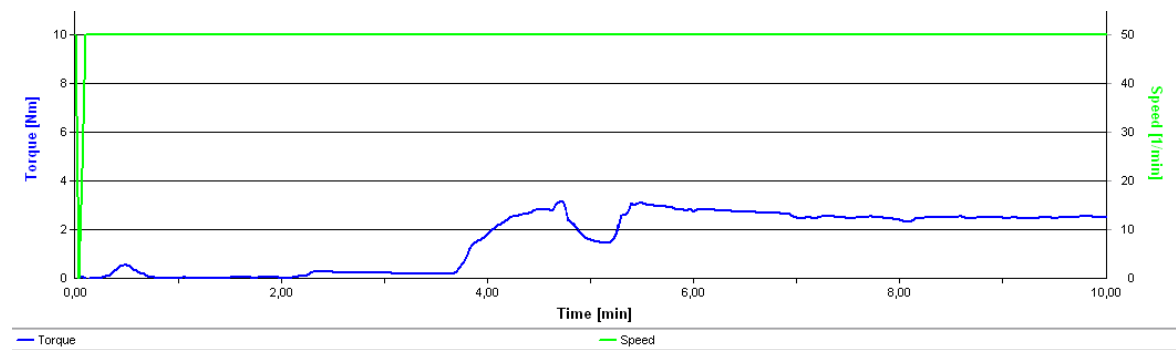
Měření probíhalo za samotného míchání směsi na laboratorním hnětiči Brabender, hodnoty kroutícího momentu byly zaznamenávány do PC, který vykreslil získané hodnoty do grafu.

Měření probíhá u všech směsí uvedených v tabulce 9.

Tab. 9: Složení měřených směsí

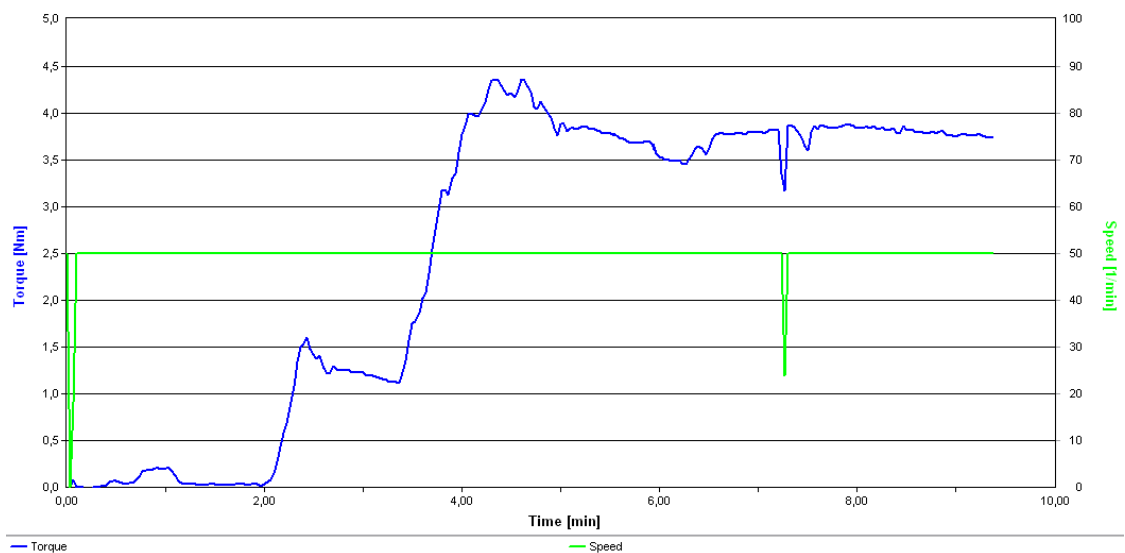
Složení směsi						
A – Velikost zrn 250+						
Směs	B - Pojivový systém (Licomont EK 583)		P – Keramický prášek (Al_2O_3)		SH - Space holder (KCl)	
A1	40 %	19,35 g	10 %	18,20 g	50 %	48,60 g
A2	40 %	19,35 g	20 %	36,41 g	40 %	38,88 g
A3	40 %	19,35 g	30 %	54,62 g	30 %	29,16 g
A4	40 %	19,35 g	40 %	72,83 g	20 %	19,44 g
B – Velikost zrn 125-250						
B5	40 %	19,35 g	10 %	18,20 g	50 %	48,60 g
B6	40 %	19,35 g	20 %	36,41 g	40 %	38,88 g
B7	40 %	19,35 g	30 %	54,62 g	30 %	29,16 g
B8	40 %	19,35 g	40 %	72,83 g	20 %	19,44 g

8.2.1 S velikostí zrna SH 250+



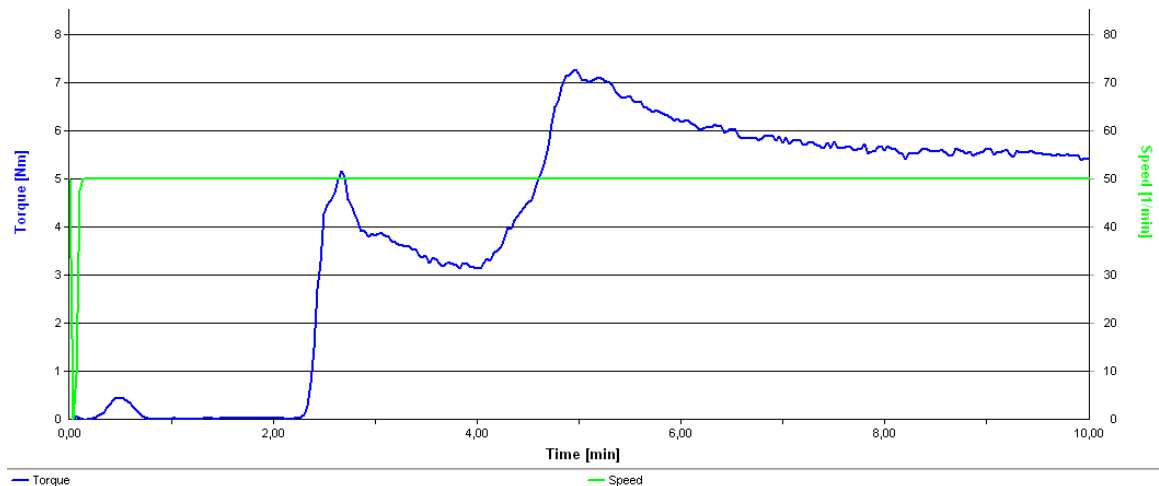
Obr. 28: Naměřený krouticí moment – Směs A1 B40%, P10%, SH50%

Hodnota krouticího momentu po ustálení tedy zhomogenizování celé směsi byla 2,25 Nm.



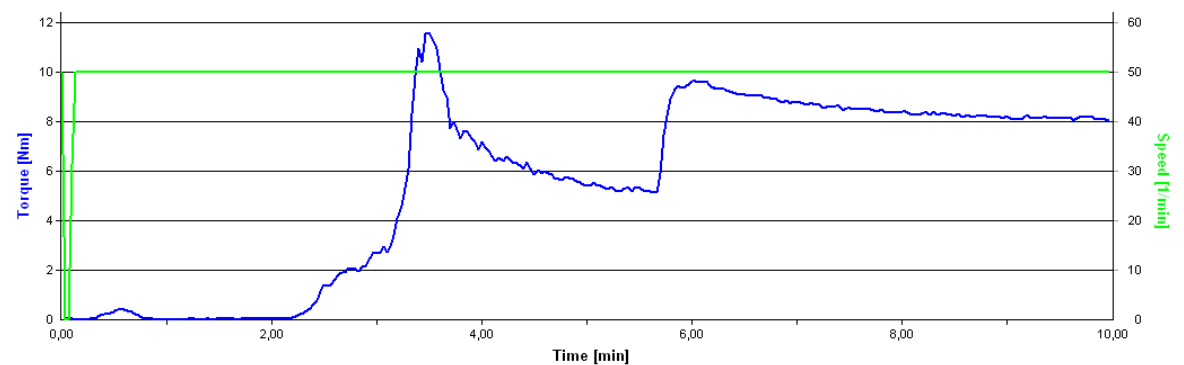
Obr. 29: Naměřený krouticí moment - Směs A2 B 40 %, P 20 %, SH 40 %

Hodnota krouticího momentu po ustálení tedy zhomogenizování celé směsi byla 3,74 Nm.



Obr. 30: Naměřený krouticí moment – Směs A31 B 40 %, P 30 %, SH 30 %

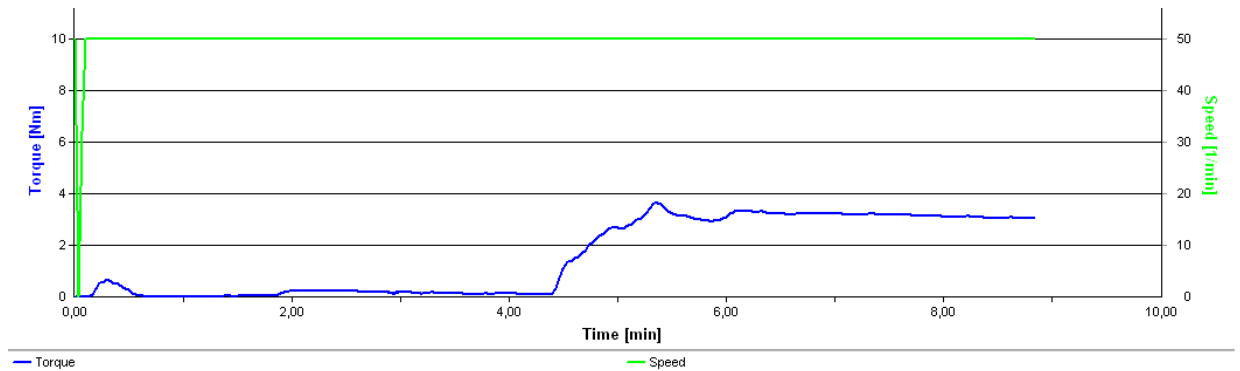
Hodnota krouticího momentu po ustálení tedy zhomogenizování celé směsi byla 5,54 Nm.



Obr. 31: Naměřený krouticí moment – Směs A4 B 40 %, P 40 %, SH 20 %

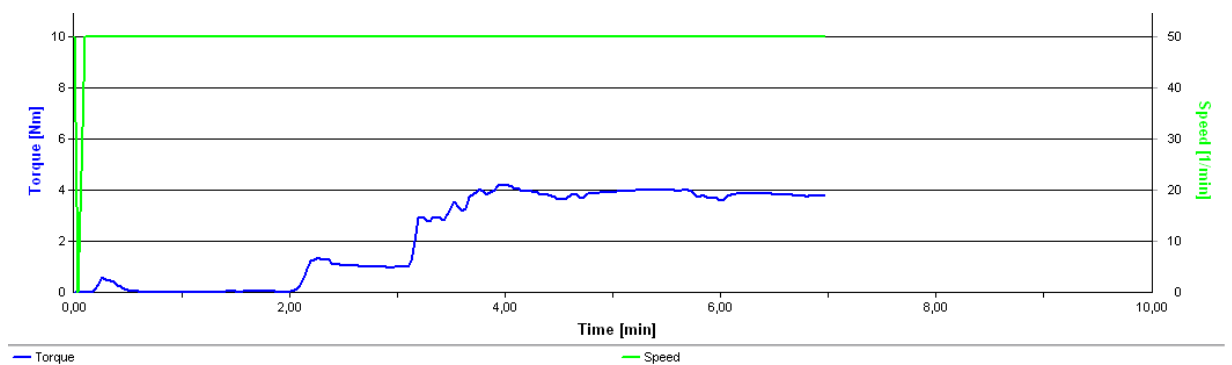
Hodnota krouticího momentu po ustálení tedy zhomogenizování celé směsi byla 8,1 Nm.

8.2.2 S velikostí zrna SH 125-250



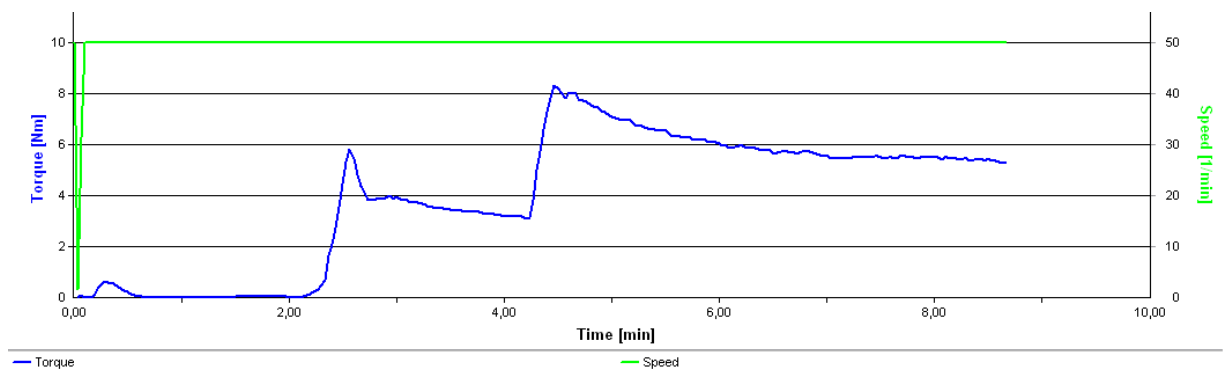
Obr. 32: Naměřený kroučící moment – Směs B5 B 40 %, P 10 %, SH 50 %

Hodnota kroučícího momentu po ustálení tedy zhomogenizování celé směsi byla 2,55 Nm.



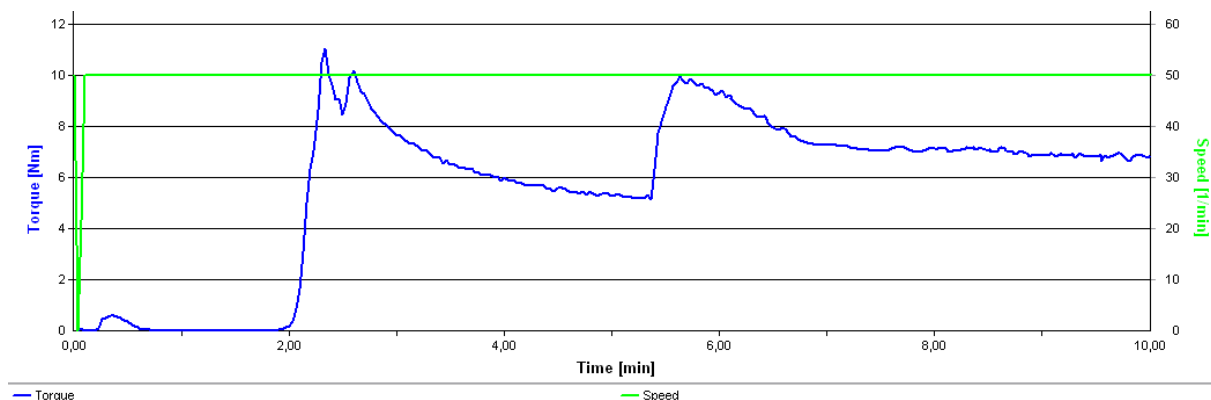
Obr. 33: Naměřený kroučící moment – Směs B6 B 40 %, P 20 %, SH 40 %

Hodnota kroučícího momentu po ustálení tedy zhomogenizování celé směsi byla 3,9 Nm.



Obr. 34: Naměřený kroučící moment – Směs B7 B 40 %, P 30 %, SH 30 %

Hodnota kroučícího momentu po ustálení tedy zhomogenizování celé směsi byla 5,5 Nm.



Obr. 35: Naměřený krouticí moment – Směs B8 B 40 %, P 40 %, SH 20 %

Hodnota krouticího momentu po ustálení tedy zhomogenizování celé směsi byla 7 Nm.

V grafech můžete vidět, že každá surovina směsi homogenizovala zvlášť a každá byla příkladně roz distribuována, při plnění nejdříve krouticí moment prudce stoupne, to má za následek promíchávání směsi a po zhomogenizování moment klesá až do ustálení kdy je každá složka směsi příkladně roz distribuována.

Vliv velikosti zrn Space holderu

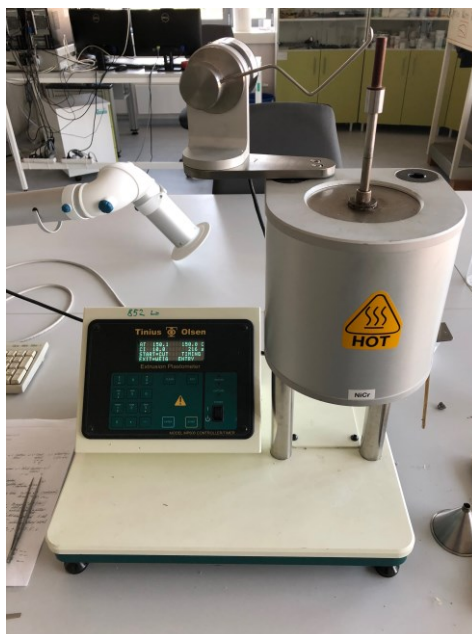
Z grafů bylo zjištěno, že velikost zrn space holderu KCl nemá vliv na výsledný krouticí moment. Na krouticí moment má vliv poměr keramického prášku a SH, čím více je keramického prášku ve směsi a méně SH tím krouticí moment roste. Nárůst krouticího momentu má pravděpodobně za následek mikronová velikost částic keramického prášku, čím má podstatně vyšší poměr povrchu k objemu, než je tomu u KCl. Toto porovnání je zobrazeno v tabulce 10. Hmotnost navážky je stejná u všech směsí, liší se pouze velikost zrna SH, ve směsi A1–4 je velikost zrna 250+ μm a u směsi B5–8 je velikost 125–250 μm .

Tab. 10: Vliv velikosti zrna space holderu na krouticí moment

Vliv velikosti zrna SH na M_k [Nm]			
Směs	Velikost zrna 250+ μm	Směs	Velikost zrna 125-250 μm
A1	2,25	B5	2,55
A2	3,74	B6	3,90
A3	5,54	B7	5,50
A4	8,10	B8	7,00

8.3 Index toku taveniny (ITT)

Z indexu toku taveniny bude možnost predikovat, které směsi mají jaké reologické vlastnosti a tím určit, které směsi mají předpoklad k využití pro PIM technologii. Získané vzorky ITT jsou ze školní laboratoře ze zařízení Tinius Olsen (Obr. 36). Hodnoty vytlačených vzorků z ITT byly naváženy na školní laboratorní analytické váze (Tab. 11,12) Radwag.



Obr. 36: Stroj na měření ITT – Tinius Olsen

- **Parametry měření**

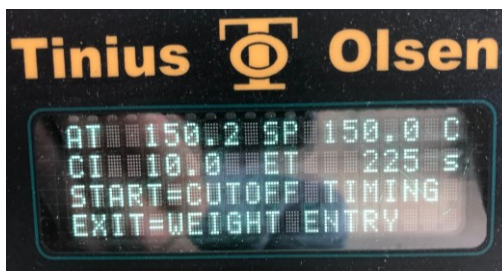
Teplota – 150 °C

Průměr kapiláry - 2,095 mm

Časový interval odřezávání = 10 s

Zatížení – 4,9 kg závaží + 0,1 kg píst = 5 kg

Při zjišťování reologických vlastností bylo použito pouze jedno závaží v důsledku porovnatelnosti výsledku. Směsi s nižší viskozitou tekly ideálně při zatížení 5 kg, směsi, které netekly při tomto zatížení, tekly při několikanásobně vyšším zatížení, ale naopak při několikanásobně vyšším zatížení směsi s nižší viskozitou tekly tak rychle, že se nedaly změřit. I když je použito jen jedno zatížení je to pro nás důležitý a dostačující výsledek.



Obr. 37: Parametry ITT

- **Postup měření**

Před samotným měřením pečlivě vyčistíme zařízení a poté ho necháme vyhřát na provozní teplotu (150 °C) a vyčkáme 15 min pro vytemperování celého systému. V druhém kroku do válce vsypeme měřený vzorek a stlačíme ho mosaznou tyčinkou a následně pístem. Měřený materiál necháme v pracovním válci předeřhřát 5 min. Po uplynutí předeřhřívací doby zatížíme píst závažím (4,9 kg závaží + 0,1 kg píst = 5 kg). Ve zvolených časových intervalech (10–30 s) odřezáváme vytlačenou strunu.

U každé směsi bylo odebráno 10 vzorků. Vzorky byly následně zváženy a byl z nich vypočítán aritmetický průměr hmotnostního průtoku. V dalším kroku byl vypočítán index toku taveniny. Tento postup se opakoval u každé směsi s tím, že před každou směsí byl válec vyčištěn.

8.3.1 Měření ITT

Tab. 11: Hmotnosti vytlačených vzorků ITT s velikostí zrn SH 250 + μm

		Hmotnosti vytlačené struny			
		Směs			
Vzorek		A 1	A 2	A 3	A 4
Hmotnost vzorků ITT [g]	1	NETEČE	1,1029	0,2925	NETEČE
	2		1,366	0,2884	
	3		1,2454	0,2922	
	4		1,3364	0,3964	
	5		1,3857	0,3199	
	6		1,4392	0,3086	
	7		1,2487	0,3461	
	8		1,3098	0,399	
	9		1,1038	0,3739	
	10		1,2963	0,376	
Průměr			1,2834	0,3393	

Tab. 12: Hmotnosti vytlačených vzorků ITT s velikostí zrn SH 125–250 μm

		Hmotnosti vytlačené struny			
		Směs			
Hmotnost vzorků ITT [g]	Vzorek	B 5	B 6	B 7	B 8
	1	NETEČE	1,4488	0,3617	NETEČE
	2		1,3355	0,3359	
	3		1,2025	0,3538	
	4		1,1091	0,3923	
	5		1,3723	0,3744	
	6		1,5273	0,3799	
	7		1,5088	0,3566	
	8		1,6879	0,3362	
	9		1,4789	0,333	
	10		1,5378	0,3456	
		1,4209	0,3569		

V tabulce 11 a 12 je vidět, že směs A1, A4, B5 a B8 nám při daném zatížení a teplotě neteče. V případě A1 a B5 směsi je to z toho důvodu, že směs obsahuje příliš mnoho SH a tím pádem má vysokou viskozitu a neproteče přes kapiláru. V druhém případě u směsi A4 a B8 stojí za netečením směsi stojí příliš mnoho keramického prášku kvůli kterému má směs vysokou viskozitu. Při extrémním zvýšení hmotnosti směsi začala protékat, to ale nebylo cílem práce. Teplotu pracovního válce nemůžeme zvýšit proto, že by došlo k degradaci pojivového systému směsi, přesně vosku, který pojivový systém obsahuje.

Vypočet ITT

- ITT Směs 2

$$ITT_{(150;2,16)} = \frac{t_{ref} \cdot m}{t} = \frac{600 \cdot 1,2834}{10} = 77,0 \text{ g/10min}$$

- ITT Směs 3

$$ITT_{(150;2,16)} = \frac{t_{ref} \cdot m}{t} = \frac{600 \cdot 0,3393}{10} = 20,4 \text{ g/10min}$$

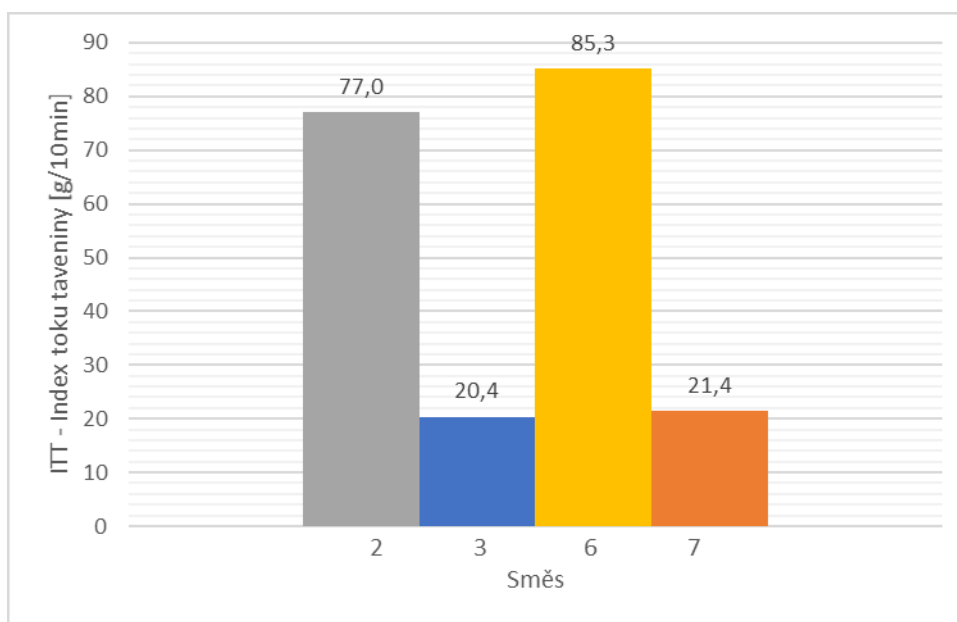
- ITT Směs 6

$$ITT_{(150;2,16)} = \frac{t_{ref} \cdot m}{t} = \frac{600 \cdot 1,4209}{10} = 85,3 \text{ g/10min}$$

- ITT Směs 7

$$ITT_{(150;2,16)} = \frac{t_{ref} \cdot m}{t} = \frac{600 \cdot 0,3569}{10} = 21,4 \text{ g/10min}$$

Bylo zjištěno, že nejlepší index toku taveniny tedy že má nejnižší viskozitu a nejlépe teče při 150 °C má směs B6 (85,3 g/10 min). Jednalo se o směs, která obsahovala 40 % (19,35 g) pojivového systému, 20 % (36,48 g) keramického prášku a 40 % (38,88 g) space holderu o velikost zrn 125-250 µm. Podle výsledků ITT bylo celkově zjištěno, že směsi s menší velikostí zrn space holderu (125-250 µm) mají lepší vlastnosti tečení. Což je způsobeno menší velikostí zrn SH.



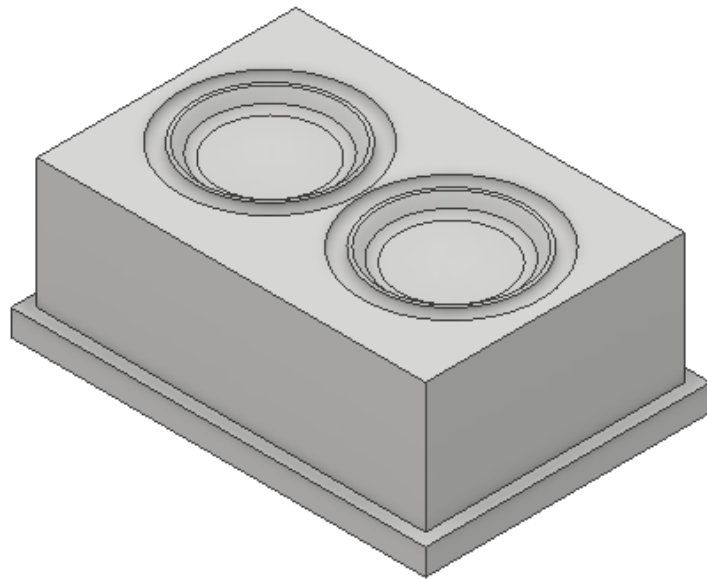
Obr. 38: ITT jednotlivých směsí zobrazené v grafu

8.4 Příprava tvarové vložky a výpočet objemu dutiny

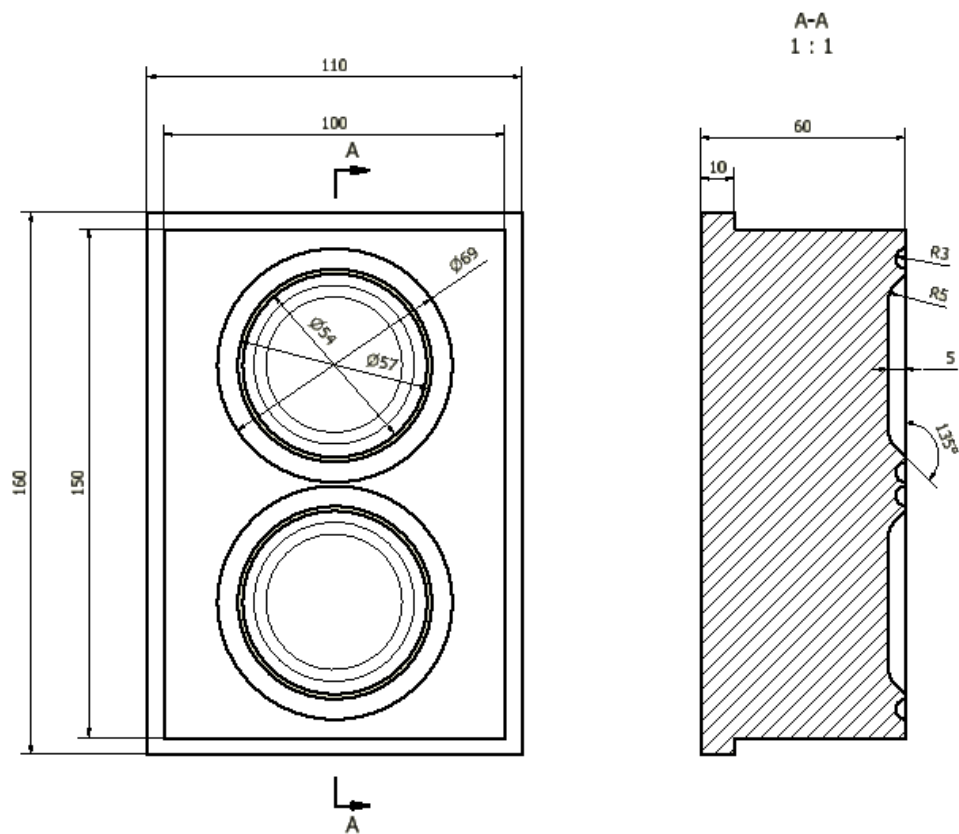
Z namíchaných směsí bylo potřeba vyrobit tvar vzorků, který nám bude sloužit jako zkušební těleso. Proto byla vymodelována a vyrobena tvarová vložka a tvárník z hliníku, která nám splní účel v této experimentální části.

Tvarová vložka je tvořena dvěma dutinami ve tvaru kruhu, pro zjednodušení má dutina patřičné skosení a rádius pro jednodušší vyjmutí zkušebního tělesa z formy bez použití vyhazovacího systému. Vložka je také opatřena sférickým „žlabem“ pro další zkoušky. Vložka byla vyrobena ve školních dílnách na NC frézce.

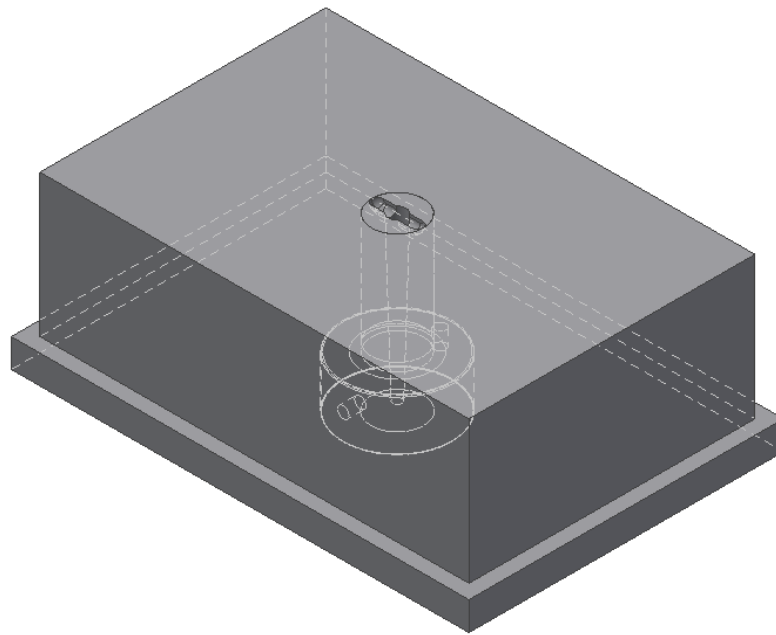
Model a výkres vložky můžete vidět na obrázku 39 a 40. Na obrázku 41 můžete vidět model tvárníku.



Obr. 39: Model vložky – tvárnice



Obr. 40: Výkres vložky – tvárnice



Obr. 41: Model tvárníku s vtokovou vložkou

Hotová vložka – tvárnice připravená k lisování zkušebních vzorků.



Obr. 42: Hotová vložka připravená k lisování vzorků

Výpočet objemu dutiny

V programu Autodesk Inventor byl stanoven objem dutiny vložky. Pro orientační naplnění plastikačního válce vstřikovacího stroje.

Objem jedné dutiny je $9387,502 \text{ mm}^3 \rightarrow 9,3875 \text{ cm}^3$

8.5 Vstřikování

Pro přípravu vzorků ke zkoušení byla využita metoda vstřikování PIM. Vstřikovalo se do vyrobené formy určené pro tento experiment. Vstřikování probíhalo na vstřikovacím stroji ve školní dílně, jednalo se o vstřikovací stroj Brabender Allrounder 370 S (Obr. 43). Vstřikování probíhalo za podmínek, které jsou v tabulce 13. Z každé směsi byly vystříknuty dva zkušební vzorky.

Tab. 13: Tlaky použité pro vstřikování směsí

Parametry vstřikování				
Směs	A1, B5	A2, B6	A3, B7	A4, B8
$P_{\text{VSTŘÍK}}$ [bar]	2100	1900	1500	2100
P_{DOTLAK} [bar]	1650	1500	1200	1650



Obr. 43: Vstřikovací stroj Brabender Allrounder 370 S

- **Postup vstřikování**

Před samotným vstřikováním se nejdříve nechala vyhřát jednotlivá pásma plastikační jednotky (šneku). V průběhu nahřívání plastikační jednotky byla vyměněna tvarová vložka formy. Celková doba cyklu trvala přibližně 60 sekund.

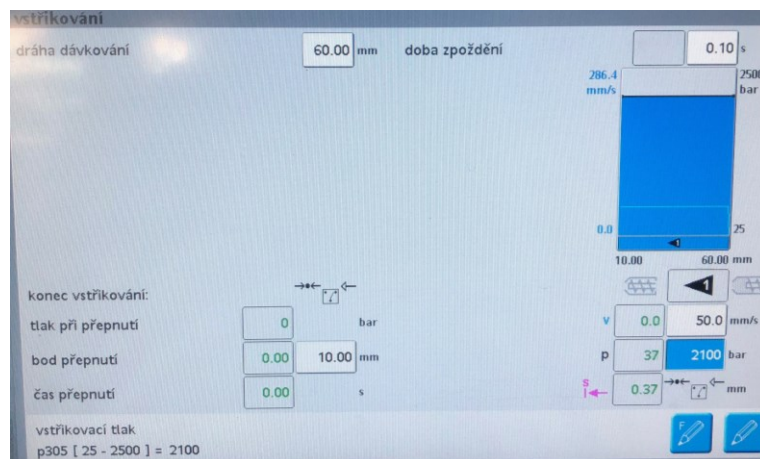
- Parametry vstřikování

Teploty pásem plastikační jednotky šneku jsou zobrazené v obrázku 44.



Obr. 44: Teploty pásem plastikační jednotky (šneku)

Průběh vstřikování byl nastaven s tím, že dráha dávkování materiálu v plastikační jednotce byla 60 mm. Po plastikaci materiálu ve šneku se pohyblivá plastikační jednotka přisunula k pevné části vstřikovací formy a proběhl cyklus vstřikování tak, že 50 mm axiálního pohybu šneku probíhalo plnění dutiny při rychlosti 50 mm/s a zbývajících 10 mm bylo ve formě dotlaku. (Obr. 45)



Obr. 45: Parametry vstřikování

Na Obr. 46 můžeme vidět vystříknuté zkušební vzorky připravené na jejich další úpravu, kterou bude úplné odstranění space holderu KCl a částečné odstranění pojivového systému Licomont EK 583.



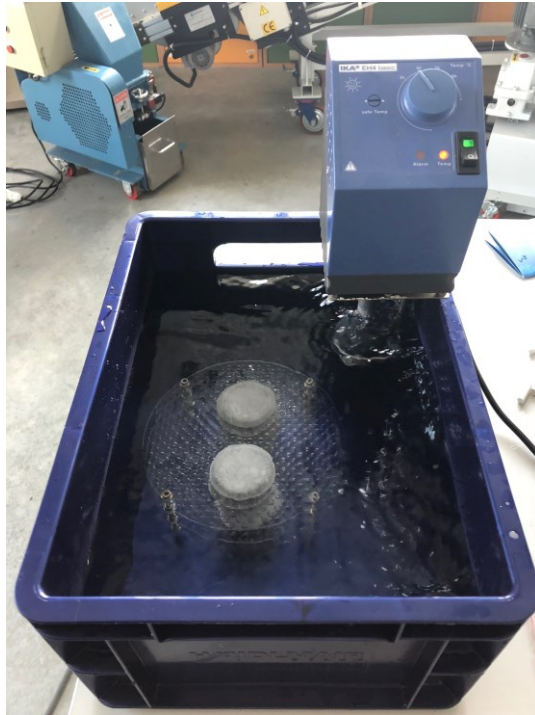
Obr. 46: Vylisované zkušební vzorky

8.6 Postup odstranění space holderu, pojiva a koncové sintrování

Po vystríknutí zkušebních těles mají tělesa tvar zkušebního vzorku, ale nemají pórovitou strukturu. Proto je třeba z tělesa odstranit nejdříve space holder KCl, pojivový systém Licomont EK 583 a na závěr spéct keramický prášek k sobě, aby výsledný produkt držel požadovaný tvar.

8.6.1 Odstranění SH a části pojivového systému pomocí rozpouštědla

K odstranění space holderu a částečně i pojivového systému bylo použito rozpouštědlo, kterým byla voda, byla použita temperovaná a cirkulovaná vodní lázeň (Obr. 47) a to z toho důvodu, že k vytvoření pórů byl použit space holder KCl, který je velice dobře rozpustný ve vodě a pojivový systém Licomont EK 583, který je taktéž částečně rozpustný ve vodě. U pojivového systému se ve vodě odstraní složka formovacího pojiva.



Obr. 47: Temperovaná vodní lázeň pro odstranění pojiva

- Parametry odstranění pojivového systému a space holderu

Teplota vody: 40 °C

Doba odstraňování: 20-24 h

Pokud nastane problém s odstraněním potřebné složky pojivového systému Licomont EK 583, může být k odstranění použit ethanol nebo aceton.

8.6.2 Tepelné odstranění pojivového systému Licomont EK 583

Druhým krokem je tepelné odstranění pojivového systému použitého v experimentu. Pro tepelné odstranění je nejvhodnější použít horkovzdušnou pec, která je určena pro teploty 20-300 °C. V našem případě k odstranění pojiva docházelo za teplot 280 °C. Malé množství pojivového systému zůstane i po tepelném odstraňování, a to z toho důvodu, aby nedošlo k deformaci zkušebních těles až do spékání keramického prášku, kde dojde k úplnému odstranění pojivového systému. [19] Vzorčky byly na vypalování připraveny na keramických destičkách, které snesou teplotu odstranění pojiva, ale i teplotu sintrování.

- Cyklus tepelného odstranění pojiva (teplotní sekvence)

80 °C -- 20 h -- 280 °C -- 1 h -- 280 °C -- 3 h -- 80 °C

Průběh tepelného odstraňování pojiva byl následující, zkušební vzorky byly dány do pece, která byla vytemperována na 80 °C, z této teploty se teplota zvyšovala 20 h na teplotu 280 °C s výdrží na této teplotě po dobu 1 h. Poté se teplota z 280 °C snižovala 3 h na teplotu 80 °C.



Obr. 48: Vzorky po odstranění části pojiva a SH (250+)



Obr. 49: Vzorky po odstranění části pojiva a SH (125-250)

Na Obr. 48 a 49 můžete vidět vzorky po odstranění SH a části pojivového systému připravené k sinterování. U vzorků A1 a B5 je patrné, že obsahovaly velké množství SH (50%) a málo keramického prášku (10%), z toho důvodu pojivový systém neudržel částice keramického prášku při sobě a zkušební vzorek popraskal. Velké množství SH u vzorků A1 a B5 se ukázalo i při zkoušce ITT, kde způsobilo netečení materiálu. Ostatní vzorky obsahovaly 40 % a méně SH, a proto vydržely vcelku.

8.6.3 Sinterování keramického prášku

Připravené vzorky na keramických destičkách byly přeneseny z pece, kde probíhalo tepelné odstraňování pojiva rovnou do sinterovací pece. Keramická sinterovací pec je určena přímo pro sinterování keramiky. Sinterování probíhalo za teplot 1670 °C. Smrštění může být cca 15 %.

- Slinovací cyklus pro oxid hlinitý

100 °C -- 10 h -- 800 °C -- 5 h -- 1670 °C -- 1 h -- 1670 °C -- 2 h -- 100°C.

Teplotní cyklus slinování byl takový, že sintrační pec byla vyhřáta na 100 °C poté do ní byly vloženy zkušební vzorky. Po vložení vzorků se teplota 10 h zvyšovala na 800 °C. Po zvýšení na teplotu 800 °C proběhlo další navýšení teploty na finální teplotu 1670 °C, růst teploty z 800 °C na 1670 °C trval 5 h. Teplota 1670 °C setrvala v peci 1 h, následovalo ochlazení během 2 h na teplotu 100 °C. [22]

8.7 Sledování porézní struktury skenovacím elektronovým mikroskopem (SEM)

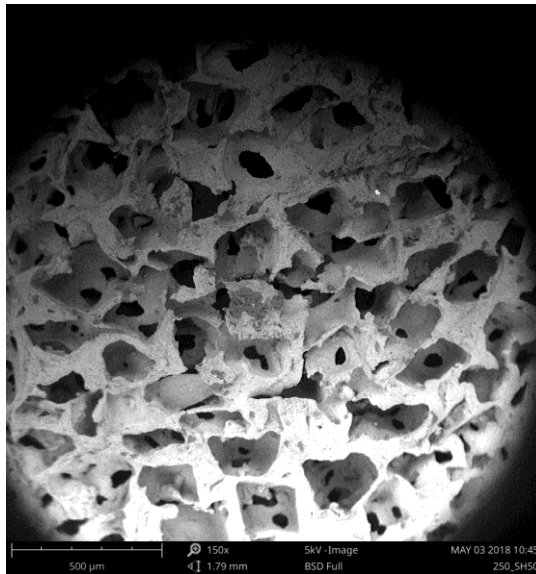
Skenovacím elektronovým mikroskopem byla sledována finální porézní struktura, zejména tvar a velikost pórů. Ze zkoušky bude vyhodnoceno celkové rozdělení pórů a kvalita porézní struktury.

Elektronový mikroskop má dvě nejdůležitější části, kterými je optická část a zdroj elektronového záření. Zdrojem elektronového svazku je elektronová tryska, z které dochází k emisi elektronů, které jsou urychlovány elektrickým napětím mezi katodou a anodou. Napětí u SEM 10 kV – 40 kV [20]

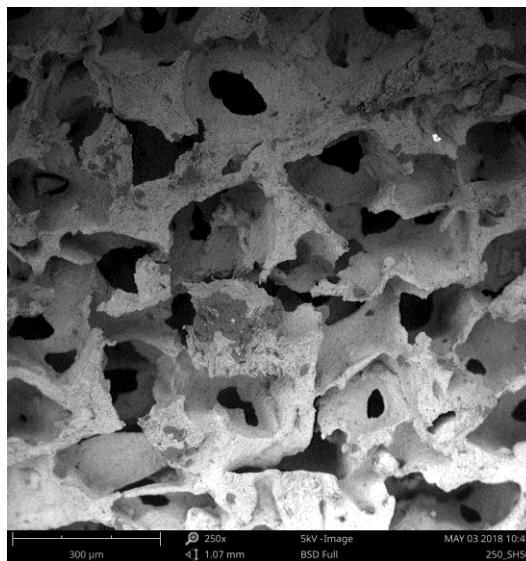
- Princip metody

Metoda je založena na principu detekci signálů vznikajících při dopadu soustředěného elektronového paprsku na zkoumaný vzorek. Snímaný signál je získáván ze zkoumaného vzorku bod po bodu, následně výsledný obraz vzniká uspořádáním těchto signálů.

8.7.1 Směs A1 – B40-P10-SH50 (250+)



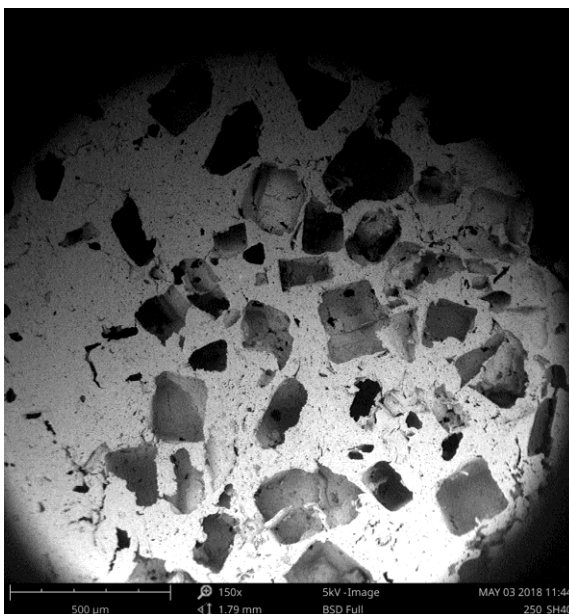
Obr. 50: Směs A1 – B40-P10-SH50
(250+) zoom 250x



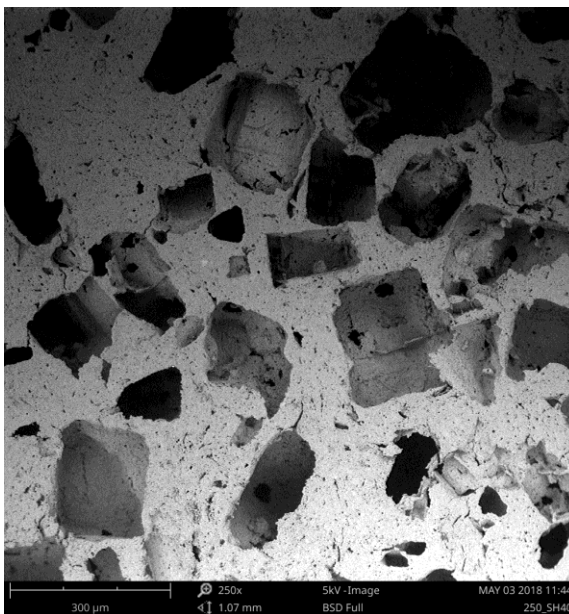
Obr. 51: Směs A1 – B40-P10-SH50 (250+)
zoom 150x

Vzorek 1 obsahoval 40 % pojivového systému, 10 % keramického prášku a 50 % SH. Z obrázku 50 a 51 je patrné, že vzorek obsahovala opravdu největší množství SH a že zrna byly opravdu řádně roz distribuována v celé směsi. Takové množství SH ve směsi se neosvědčilo, vzorek po odstranění zbytkového pojivového systému a finální sintraci popraskal, a to proto, že pórů bylo příliš mnoho a v místech prasklin po sintrování nezbyl žádný pojivový systém, který by držel tvar při sobě.

8.7.2 Směs A2 – B40-P20-SH40 (250+)



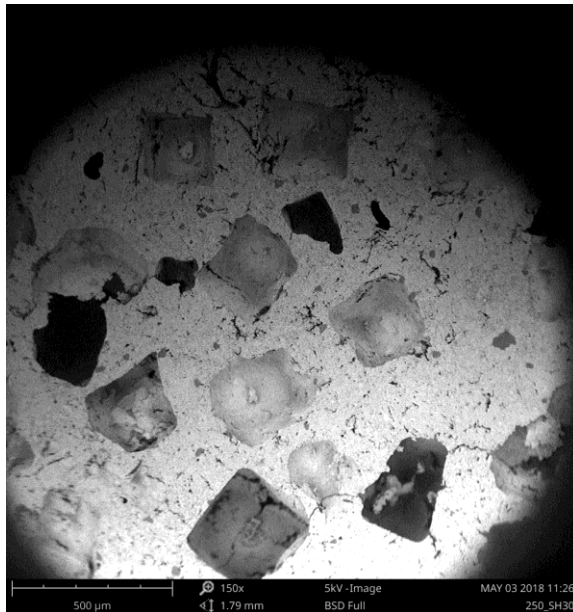
Obr. 52: Směs A2 – B40-P20-SH40 (250+)
zoom 150x



Obr. 53: Směs A2 – B40-P20-SH40 (250+)
zoom 250x

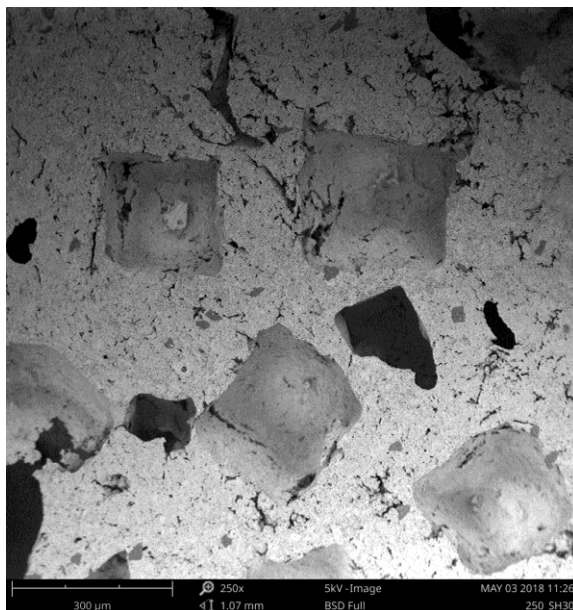
Vzorek 2 měl lepší výsledky, zůstal v celku a dal se použít na další zkoušky. Vzorek 2 obsahoval 40 % pojivového systému, 20 % keramického prášku a 40 % SH. Z obrázků 42 a 53 je pořád patrné, že pórů je pořád hodně a distribuce je taktéž příkladná. Po sintrování zůstal zkušební vzorek v celku

8.7.3 Směs A3 – B40-P30-SH30 (250+)



Obr. 54: Směs A3 – B40-P30-SH30 (250+)

zoom 150x

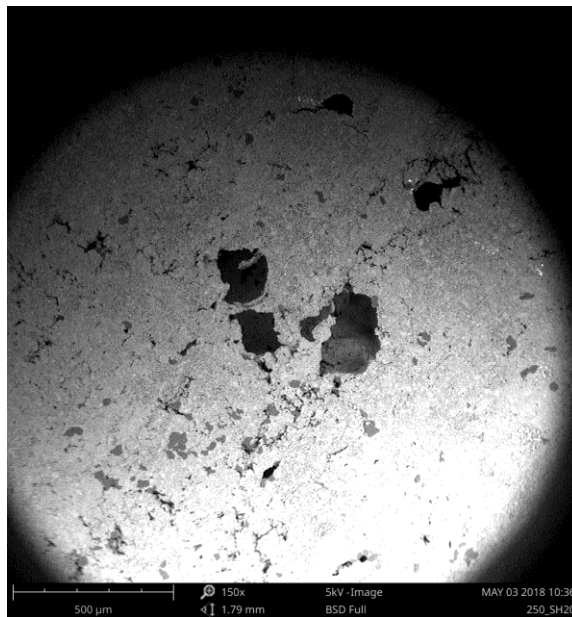


Obr. 55: Směs A3 – B40-P30-SH30 (250+)

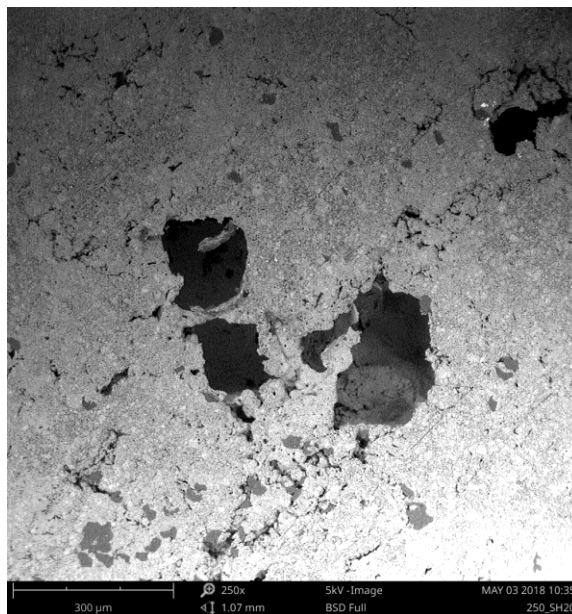
zoom 250x

Menší množství SH ve 3 vzorku je na první pohled poznat na obrázcích 54 a 55. Vzorek 3 obsahoval už pouze 30 % SH. Prasklinky viditelné na Obr. 52 při zvětšení 250x vznikly vlivem odstranění pojivového systému při sintraci.

8.7.4 Směs A4 – B40-P40-SH20 (250+)



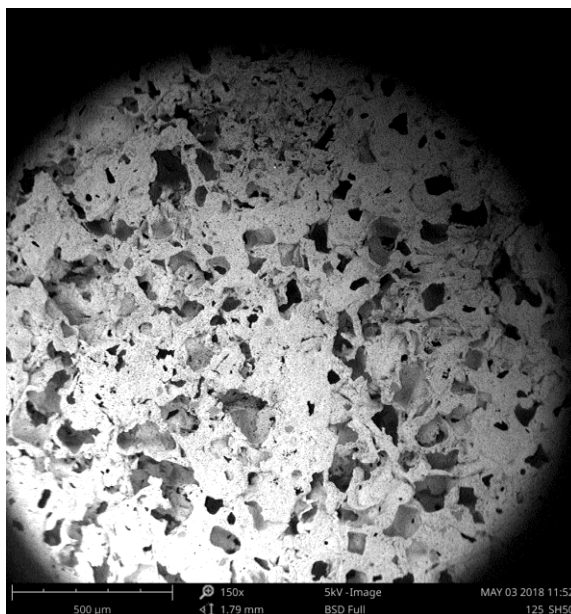
Obr. 56: Směs A4 – B40-P40-SH20
(250+) zoom 150x



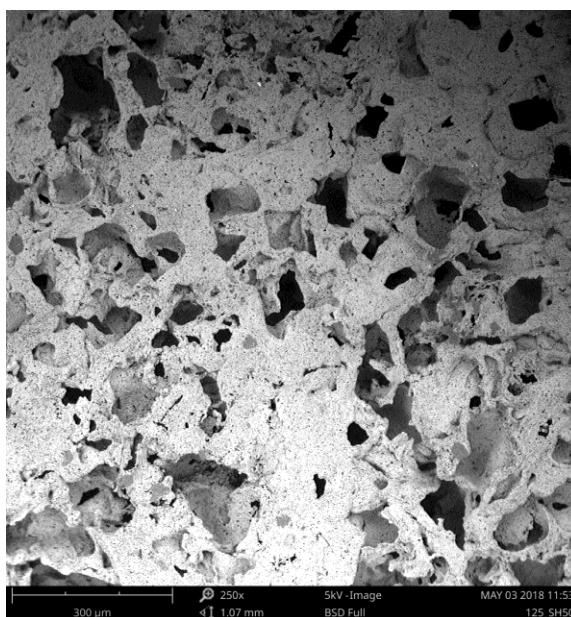
Obr. 57: Směs A4 – B40-P40-SH20 (250+)
zoom 250x

Vzorek 4 obsahoval nejméně SH (20 %) a nejvíce keramického prášku (40 %). Z obrázků je patrné, že směs je opravdu tvořena malým množstvím pórů vzniklých po SH. Ve směsi převažuje množství keramického prášku. Vlivem velkého množství keramického prášku směs při zkoušce ITT netekla, měla velice nízkou viskozitu.

8.7.5 Směs B5 – B40-P10-SH50 (125-250)



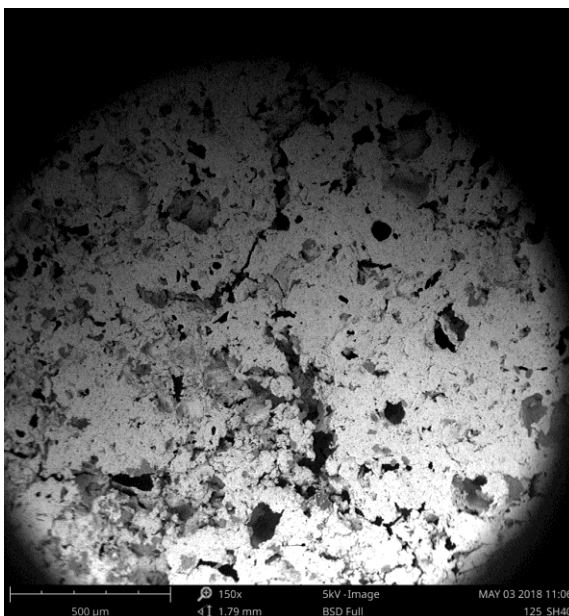
Obr. 58: Směs B5 – B40-P10-SH50 (125-250) zoom 150x



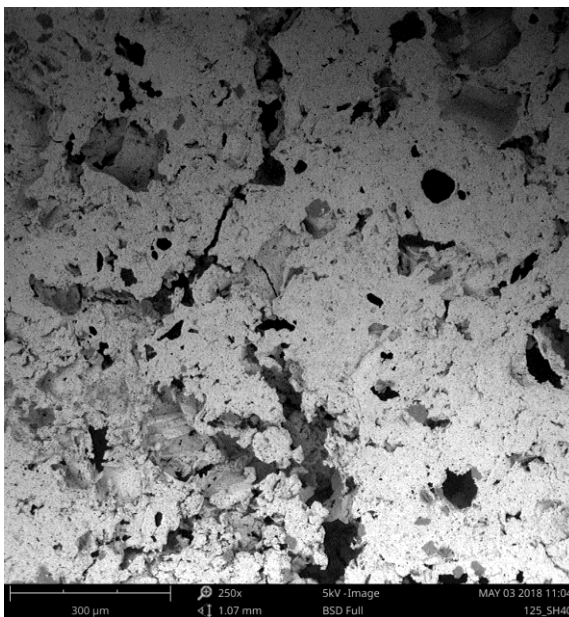
Obr. 59: Směs B5 – B40-P10-SH50 (125-250) zoom 250x

Vzorek 5 obsahoval velikost částic SH 125–250 µm. Na obrázků 58 a 59 jsou vidět menší póry než u směsi A1, která obsahovala SH o velikosti částic 250+ µm. Tato směs stejně jako směs A1 se stala natolik křehkou po sinteraci, že při spékání a finálním odstranění pojivového systému popraskala ze stejného důvodu jako směs A1.

8.7.6 Směs B6 – B40-P20-SH40 (125-250)



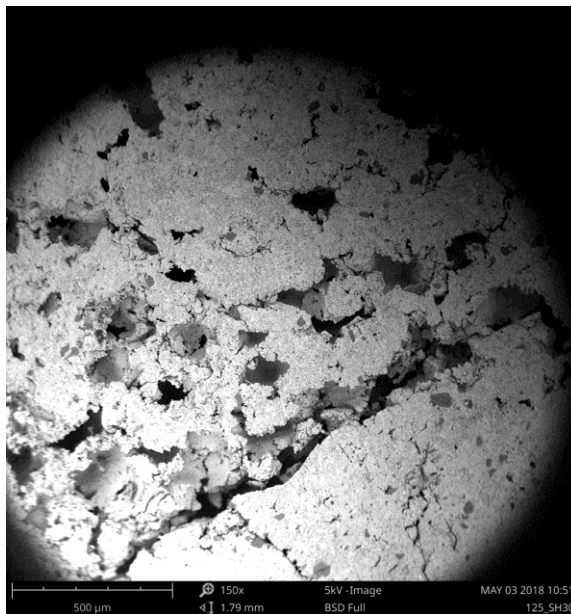
Obr. 60: Směs B6 – B40-P20-SH40 (125-250) zoom 150x



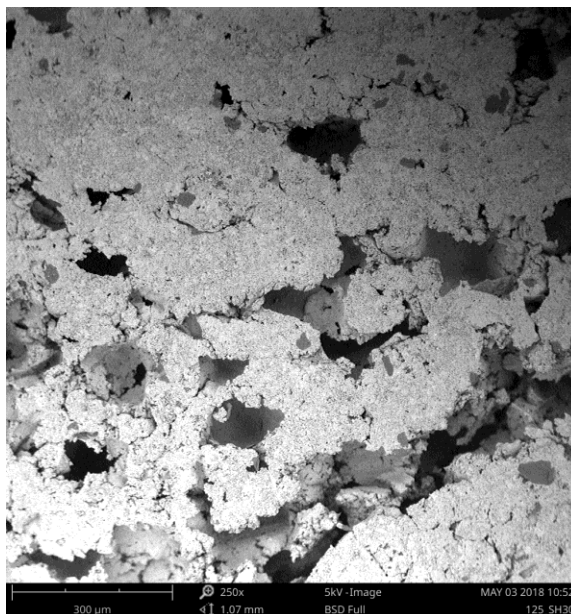
Obr. 61: Směs B6 – B40-P20-SH40 (125-250) zoom 250x

Velké množství porů je způsobeno 40 % obsahem SH. Zkušební vzorek zůstal i po sintrování v celku. Jeho křehkost byla tak veliká, že při manipulaci část zkušebního vzorku odpadla.

8.7.7 Směs B7 – B40-P30-SH30 (125-250)



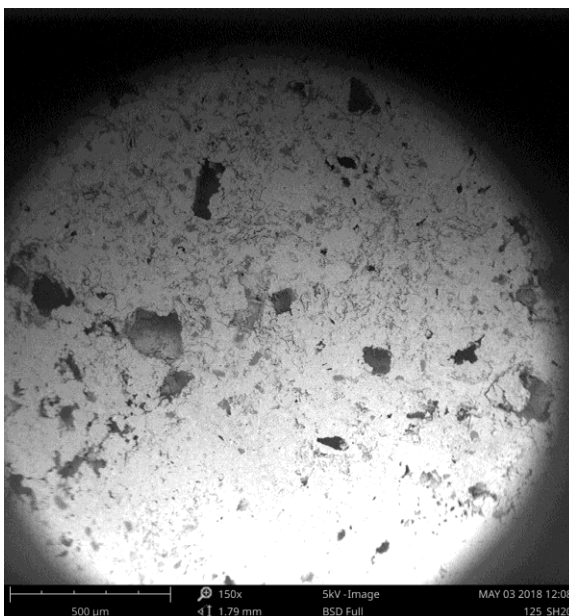
Obr. 62: Směs B7 – B40-P30-SH30 (125-250) zoom 150x



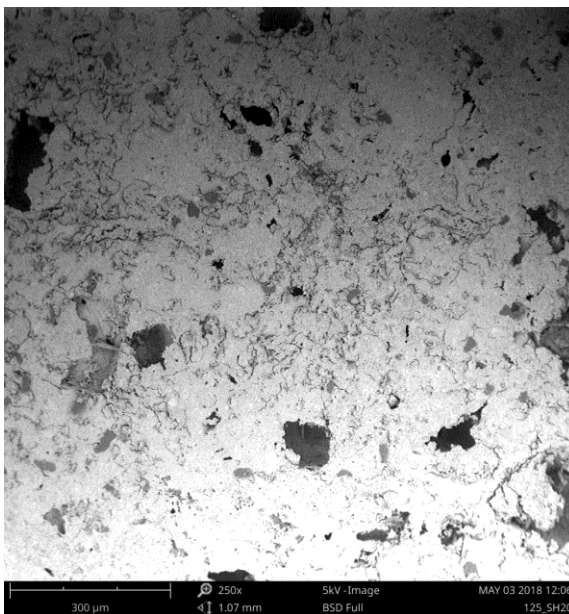
Obr. 63: Směs B7 – B40-P30-SH30 (125-250) zoom 250x

Na vzorku 7 konkrétně na Obr. 62 a 63 je možné vidět horší distribuci částic po směsi.

8.7.8 Směs B8 – B40-P40-SH20 (125-250)



Obr. 64: Směs B8 – B40-P40-SH20 (125-250) zoom 150x



Obr. 65: Směs B8 – B40-P40-SH20 (125-250)
zoom 250x

Poslední vzorek s nejmenším obsahem SH 20 % tvořil jedolitou vrstvu, která obsahovala opravdu málo dutin a veliké množství keramického prášku (Obr. 61, 62), který způsobil, že směs při zkoušení indexu toku taveniny netekla. Proto nebude nejvhodnější pro použití ke vstřikování.

8.8 Sledování úbytku hmotností při odstranění pojiva a space holderu

V této části budeme zkoumat hmotnostní úbytek jednotlivých složek. Hmotnosti budeme vážit po odstranění SH, tepelném odstranění pojiva a po celkové sintraci. Postup vážení hmotnostního úbytku materiálu je zobrazen v tabulce 14.

Tab. 14: Postup vážení vzorků

Krok	Popis (vážení)
V1	vystříknutý vzorek
V2	odstranění SH – odstranění space holderu a části pojiva ve vodě
V3	odstranění B – tepelné odstranění pojiva
V4	odstranění SH 2 - odstranění uzavřených SH částic ve vodě
V5	sintrování – finální výrobek

V první řadě zvážíme zkušební těleso ihned po vstřikování. Druhé vážení bude po odstranění SH a části pojivového systému ve vodě. V tomto kroku se odstraní pouze SH, který bude na povrchu a bude mít otevřené buňky. Buňky, které budou mít uzavřenou strukturu, budou se nacházet uprostřed směsi nebudou rozpuštěny, protože se k nim nedostane rozpouštědlo, který je v našem případě voda. Tyto částice SH se odstraní po kroku 3. Dalším krokem 3 je tepelné odstranění pojivového systému a následné vážení tělesa. Po odstranění pojivového systému opět vložíme těleso do vody pro odstranění zbytku SH, který zůstal v uzavřených dutinách, které se zpřístupnily odstraněním pojivového systému. Těleso bylo vysušeno v peci při 50 °C z důvodu odstranění vlhkosti a tím zkreslení výsledků hmotnosti po celkovém odstranění SH. Poslední vážení proběhne po sintrování tělesa. Tato hmotnost by se měla rovnat hmotnosti keramického prášku v navážce při míchání směsi.

V tabulce 15 jsou uvedeny hmotnosti po jednotlivých krocích.

Tab. 15: Úbytek hmotností při odstranění SH, pojivo-
vého systému a sintraci

Kroky vážení – hmotnosti [g]					
Směs	V1	V2	V3	V4	V5
A1	17,25	12,13	4,07	3,96	3,52
A2	18,81	14,73	5,02	4,86	4,38
A3	21,27	18,26	6,68	6,58	6,59
A4	23,02	21,18	8,67	8,49	8,83
B5	17,35	10,85	4,86	4,23	3,69
B6	19,51	13,79	5,50	5,38	5,18
B7	21,01	17,44	6,27	6,04	5,98
B8	22,71	19,75	7,14	6,94	6,68

Z úbytku hmotností z tabulky 15 je patrné, že největší úbytek hmotnosti byl při prvním odstranění SH ve vodní lázni. Poslední vážení V5 což je finální váha výrobku po sintrování by měla odpovídat hmotnosti keramického prášku při přípravě směsi, tyto váhy jsou porovnány v tabulce 16.

Tab. 16: Rozdíl hmotností ke-
ramického prášku při navážce a
finálního vzorku

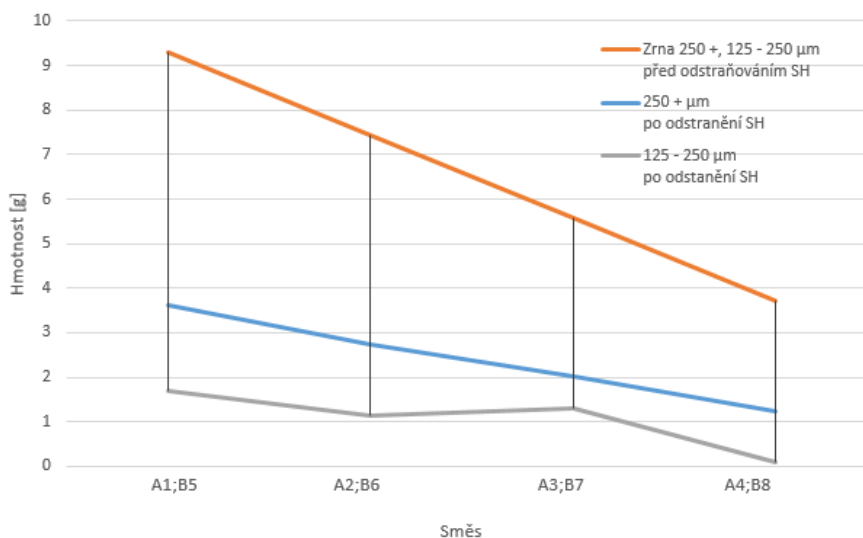
Hmotnosti keramického prášku navážka směsi x finální produkt		
směs	navážka	finální produkt
A1	2,16	3,52
A2	4,32	4,38
A3	6,48	6,59
A4	8,64	8,83
B5	2,16	3,69
B6	4,32	5,18
B7	6,48	5,98
B8	8,64	6,68

Rozdíl hmotnosti finálního vysintrovaného vzorku což je 100 % keramický prášek a keramického prášku při navážce je způsoben SH, který zůstal ve vzorku nerozpuštěn. Tento SH se nerozpustil z důvodu uzavřené struktury buňky a tím se k němu nedostalo rozpouštědlo, kterým byla voda.

V tabulce 17 jsou uvedené hmotnosti SH v jednotlivých vzorcích před vodní lázní a hmotnosti zbytku SH ve vzorcích po vodní lázni. Z tabulky bylo zjištěno, že při odstranění SH ve vodě došlo i k odstranění malého množství pojivového systému, tato zjištěná průměrná hmotnost úbytku (Tab. 18) pojivového systému byla přičtena z důvodu přesného zjištění hmotnosti odstraněného SH.

Tab. 17: Hmotnost SH před a po vodní lázni ve vzorku a % zůstatek SH ve vzorku po odstranění SH

Hmotnost SH ve vzorku vodní lázeň [g]			
Směs	před	po	Zbytek SH
A1 (50 %)	9,29	3,60	38 %
A2 (40 %)	7,43	2,73	29 %
A3 (30 %)	5,57	2,08	21 %
A4 (20 %)	3,71	1,23	13 %
B5 (50 %)	9,29	1,70	18 %
B6 (40 %)	7,43	1,14	12 %
B7 (30 %)	5,57	1,36	14 %
B8 (20 %)	3,71	0,10	1 %



Obr. 66: Graf úbytku hmotností SH

Z výsledků hmotností SH před a po odstranění je patrné, že ne zcela všechen SH byl odstraněn, to je způsobeno tím, že některé krystaly SH zůstaly uzavřené a tím se k nim nedostalo rozpouštědlo. Z procentuálního hlediska bylo zjištěno, že u směsí se SH o velikosti zrn 125–250 μm bylo uzavřených krystalů (nerozpuštěného KCl) cca o 10–20 % méně než u směsí, které obsahovaly SH o velikosti zrn 250 + μm . (Obr. 66)

Při odstraňování SH ve vodě dojde i k částečnému odstranění pojivového systému. K této zkoušce byla využita tvarová vložka pro vstřikování. Pojivový systém Licomont EK 583 byl vylisován do tvarové dutiny. Bylo vylisováno a zváženo 8 těles. Tělesa se dala do vody na 24 h a poté se opět vážila. Úbytek hmotnosti je zaznamenán v tabulce 18.

Tab. 18: Úbytek hmotnosti pojivového systému po vodní lázni

Hmotnost pojivového systému vodní lázeň [g]			
vzorek	před	po	
1	8,53	8,12	
2	8,56	8,13	
3	8,63	8,20	
4	8,48	8,01	
5	8,54	8,18	
6	8,64	8,19	
7	8,60	8,10	
8	8,49	8,10	
Průměr	8,56	8,10	0,46

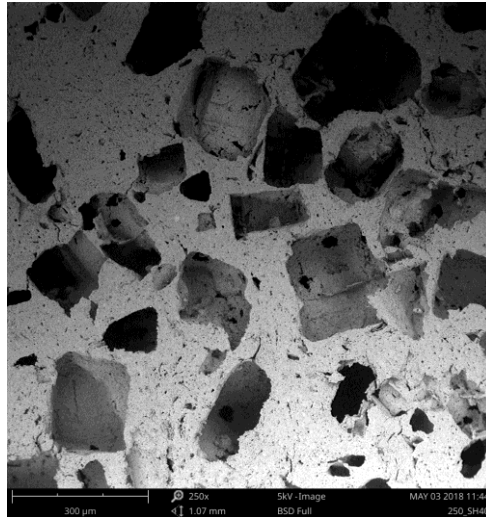
Z tabulky 18 je patrné, že v každé směsi při odstraňování SH ve vodní lázni došlo i k malému odstranění pojivového systému. Průměrně bylo pojivového systému ve vodní lázni odstraněno 0,46 g.

ZÁVĚR

Technologie práškového vstřikování je velice přesná a efektivní metoda výroby rozměrově přesných dílů s výbornou kvalitou povrchu. Uplatňuje se ve velkosériové výrobě, proto je nutné dobře si připravit a stanovit nejlepší směs, která bude mít nejlepší reologické vlastnosti.

Cílem experimentu bylo zjistit, které složení směsi vytvoří nejlepší porézní strukturu, která bude nejvhodnější pro užívání v PIM technologii. V Experimentální práci bylo porovnáváno z 8 směsí. Výsledek dané zkoušky je popsán u každé konkrétní zkoušky.

V experimentální části bylo zjištěno, že nejideálnější pro výrobu porézní struktury bude směs A2. Jedná se o směs složenou ze 40 % pojivového systému, 20 % keramického prášku a 40 % space holderu o velikostí částic $250 + \mu\text{m}$. Při míchání směsi byl zjištěn výsledný krouticí moment 3,74 Nm, který je ideální, z předchozích diplomových prací je zjištěno, že kritický plnění Al_2O_3 je při 57 % Al_2O_3 (9,5 Nm). Směs A2 měla výborné výsledky ITT 77 (g/10 min) což znamená, že se bude dobře vstřikovat. U směsi nebyl žádný problém s křehkostí a s tím spojenou deformací vzorku. Výsledek porovnávání hmotností keramického prášku v navážce (4,32 g) a výsledné hmotnosti vysintrované součásti (4,38 g) nám potvrdil vhodnost použití směsi. Tento výsledek není, ale moc věrohodný z důvodu zbytku SH ve směsi a ztráty keramického prášku při manipulaci se vzorkem, to znamená, že výsledná směs neobsahuje pouze jen keramický prášek. Na závěr elektronovým mikroskopem (SEM) bylo zjištěno rozdělení částic, částice byly pravidelně rozdělené po celém objemu vzorku (Obr. 67). Podobné vlastnosti měla i směs B6, která měla menší částice SH 125–250 μm . Měla pouze horší distribuci částic ve výsledné směsi, což mohlo být způsobeno špatným mícháním.



Obr. 67: Směs A2 – B40-P20-SH40 (250+)

zoom 250x

Možný budoucí pokrok může být takový, že výsledky ITT doplníme o tokovou křivku pro lepší pochopení tečení materiálu, zvolit jiné distribuční křivky SH, zaměřit se na mechanické vlastnosti pórovitých PIM systémů, využít pórovité PIM struktury v medicíně a sledovat proliferaci buněk k materiálu. Další z možností je ověřit tepelnou vodivost porézních součástí, která bude velice důležitá v oblasti použití automobilového, kosmického a lékařského průmyslu.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] R.M. German, A. Bose, Injection Molding of Metals and Ceramics, MPIF, 1997.
- [2] Petr Schneider, Textura porézních látek. Učební texty pro doktorské studium. ÚSTAV CHEMICKÝCH PROCESŮ AV ČR Praha, 2007
- [3] BARRY BERMAN. BUSINESS HORIZONS. 3 D printing: The new industrial revolution. Frank G. Zarb School of Business, Volume 55, 10 s. [cit. 20.1.2018]. Dostupné z:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0007681311001790>
- [4] LOSERTO VÁ, Monika. Technologie speciálních slitin [online]. VŠB – Technická univerzita Ostrava, 2013 [cit. 2018-01-29]. Dostupné z:
https://www.fmfi.vsb.cz/export/sites/fmfi/modin/cs/studijni-opory/resitelsky-tym-3-materialove-izenyrstvi/technologie-specialnich-slitin/Losertova_Technologie_specialnich_slitin.pdf. VŠB – Technická univerzita Ostrava.
- [5] GONZÁLES-GUTIÉRREZ, J., STRINGARI, G.B., EMRI, I. Powder Injection Molding of Metal and Ceramic Parts [online]. [cit. 15.12.2017]. Dostupné z WWW: <<http://cdn.intechopen.com>
- [6] JIRÁNEK, L. Design vstříkovací formy pro studium fázové separace komponentů používaných pro injekční vstříkování práškových materiálů. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2010. 69 s
- [7] GONZÁLES-GUTIÉRREZ, J., STRINGARI, G.B., EMRI, I. Powder Injection Molding of Metal and Ceramic Parts [online]. [cit. 15.12.2017]. Dostupné z WWW: <<http://cdn.intechopen.com>
- [8] GERMAN, R.M., BOSE, A. Injection Molding of Metal and Ceramics. Princeton: Metal Powder Industries Federation, 1997. 413 s. ISBN 1-878-954-61-X
- [9] Powder Injection Molding – International [online]. [cit. 19.11.2017]. Dostupné z WWW: <<http://www.pim-international.com>
- [10] SKOTNICOVÁ, K., KURSA, M. Prášková metalurgie VŠB – Technická univerzita Ostrava, 2013. 153 s. ISBN 978-80-248-3378-1

- [11] GERMAN, R.M. Powder Injection Moulding. Princeton: Metal Powder Industries Federation, 1990. ISBN 0-918404-95-9
- [12] HEANEY, D.F. Handbook of Metal Injection Molding. Cambridge: Woodhead Publish, 2012. ISBN 978-0-85709-066-9
- [13] Materials World, Vol. No. pp.629-30 November 1996.
- [14] Vlastnosti keramického prášku Al₂O₃ [online]. [cit.2018-5-4]. Dostupné z WWW:https://www.albemarle.com/_filelib/FileCabinet/Products/Performance_Chemicals/Aluminum%20Oxides/MARTOXID_MR70.pdf
- [15] SIGMA-ALDRICH [online]. [cit. 2016-1-2]. Dostupné z WWW:<<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product>
- [16] Index toku taveniny [online]. [cit. 2016-1-2]. Dostupné z WWW:<https://publi.cz/books/180/08.html>
- [17] Analytický síťovací stroj [online]. [cit. 2016-1-2]. Dostupné z WWW:<https://publi.cz/books/180/08.htmlhttps://www.retsch.cz/cz/produkty/sitovani/analyticke-sitovaci-stroje/as-400-control/funkce-a-charakteristiky/>
- [18] Diferenciální skenovací kalometrie (DSC) [online]. [cit. 2018-05-01]. Dostupné z: <https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010367/cw12js87vLAsPwUA.pdf?Redirected>
- [19] Tepelné odstranění pojiva [online]. [cit. 2018-05-02]. Dostupné z: http://embe-products.com/downloads/licomont_ek_583_embe_en_ceramics_05_09.pdf
- [20] Skenovací elektronový mikroskop (SEM) [online]. [cit. 2018-04-20]. Dostupné z: https://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/33441/sp%C3%A1%C4%8Dil_2015_dp.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- [21] RADWAG [online]. [cit. 2018-04-15]. Dostupné z: <http://www.vahy-radwag.cz/WTC-200-1131/Laboratorni-vahy>
- [22] EMBE-PRODUCTS [online]. [cit. 2018-04-15]. Dostupné z: http://embe-products.com/downloads/licomont_ek_583_embe_en_ceramics_05_09.pdf

-
- [23] Lach-ner [online]. [cit. 2018-04-24]. Dostupné z: <http://www.lach-ner.com/chlorid-draselny-c-1000-gr/d-71003/>
- [24] Albemarle Corp. [online]. [cit. 2018-04-24]. Dostupné z: https://www.martinswerk.de/PDF/Martoxid_MR_70.pdf

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PIM	Powder Injection Molding
DSC	Diferenciální skenovací kalometrie
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie
SH	Space Holder, surovina vytvářející póry
B	Binder, pojivový systém
P	Powder, keramický prášek
KCl	Chlorid draselný
ITT	Index toku taveniny

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1: Keramické otevřené buňky	12
Obr. 2: Idealizované typy porézní struktury.....	13
Obr. 3: Příklad 3 D porézní struktury	13
Obr. 4: Proces produkce mikroporézní struktury [1]	14
Obr. 5: 3D Tisk – princip [3]	15
Obr. 6: Proces PIM technologie [13]	16
Obr. 7: a) Z-lopátkové míchadlo b) Planetární míchadlo	17
Obr. 8: Granulát	18
Obr. 9: Vstříkovací stroj [13].....	19
Obr. 10: Tepelné odstraňování pojiva [9].....	20
Obr. 11: Odstraňování pojiva párou [7].....	20
Obr. 12: Schéma stádia slinování dvou částic	21
Obr. 13: Vznik mezi částicové vazby a změny ve struktuře	22
Obr. 14: Kovový a keramický prášek [9].....	23
Obr. 15: Geometrický tvar zrn	24
Obr. 16: Ekvivalentní průměr koule.	24
Obr. 17: Odstranění space holderu.....	27
Obr. 18: Výsledek po slinování (sintrování).....	28
Obr. 19: Keramický prášek	31
Obr. 20: Prášek Al_2O_3 – distribuční křivka velikosti částic [14]	32
Obr. 21: Licomont EK 583	33
Obr. 22: KCl – Lachner	34
Obr. 23: Analytický síťovací stroj AS 400 a pytlíky s roztrženým KCl.....	37
Obr. 24: Navážka 1. směsi (space holder, pojivový systém a keramický prášek)	37
Obr. 25: Laboratorní váha RADWAG WTC 200 [21]	38
Obr. 26: Hnětič Brabender Plastograph: 1) hnětič, 2) komora, 3) hnětadla.....	39
Obr. 27: Ovládací panel stroje	39
Obr. 28: Naměřený kroutící moment – Směs A1 B40%, P10%, SH50%.....	41
Obr. 29: Naměřený kroutící moment - Směs A2 B 40 %, P 20 %, SH 40 %	41
Obr. 30: Naměřený kroutící moment – Směs A31 B 40 %, P 30 %, SH 30 %.....	42
Obr. 31: Naměřený kroutící moment – Směs A4 B 40 %, P 40 %, SH 20 %.....	42

Obr. 32: Naměřený kroutící moment – Směs B5 B 40 %, P 10 %, SH 50 %.....	43
Obr. 33: Naměřený kroutící moment – Směs B6 B 40 %, P 20 %, SH 40 %.....	43
Obr. 34: Naměřený kroutící moment – Směs B7 B 40 %, P 30 %, SH 30 %.....	43
Obr. 35: Naměřený kroutící moment – Směs B8 B 40 %, P 40 %, SH 20 %.....	44
Obr. 36: Stroj na měření ITT – Tinius Olsen.....	45
Obr. 37: Parametry ITT.....	46
Obr. 38: ITT jednotlivých směsí zobrazené v grafu	48
Obr. 39: Model vložky – tvárnice	49
Obr. 40: Výkres vložky – tvárnice	49
Obr. 41: Model tvárníku s vtokovou vložkou.....	50
Obr. 42: Hotová vložka připravená k lisování vzorků.....	50
Obr. 43: Vstříkovací stroj Brabender Allrounder 370 S	51
Obr. 44: Teploty pásem plastikační jednotky (šneku)	52
Obr. 45: Parametry vstříkování.....	52
Obr. 46: Vylisované zkušební vzorky.....	53
Obr. 47: Temperovaná vodní lázeň pro odstranění pojiva.....	54
Obr. 48: Vzorky po odstranění části pojiva a SH (250+).....	55
Obr. 49: Vzorky po odstranění části pojiva a SH (125-250)	55
Obr. 50: Směs A1 – B40-P10-SH50 (250+) zoom 250x	57
Obr. 51: Směs A1 – B40-P10-SH50 (250+) zoom 150x	57
Obr. 52: Směs A2 – B40-P20-SH40 (250+) zoom 150x	58
Obr. 53: Směs A2 – B40-P20-SH40 (250+) zoom 250x	58
Obr. 54: Směs A3 – B40-P30-SH30 (250+) zoom 150x	59
Obr. 55: Směs A3 – B40-P30-SH30 (250+) zoom 250x	59
Obr. 56: Směs A4 – B40-P40-SH20 (250+) zoom 150x	60
Obr. 57: Směs A4 – B40-P40-SH20 (250+) zoom 250x	60
Obr. 58: Směs B5 – B40-P10-SH50 (125-250) zoom 150x	61
Obr. 59: Směs B5 – B40-P10-SH50 (125-250) zoom 250x	61
Obr. 60: Směs B6 – B40-P20-SH40 (125-250) zoom 150x	62
Obr. 61: Směs B6 – B40-P20-SH40 (125-250) zoom 250x	62
Obr. 62: Směs B7 – B40-P30-SH30 (125-250) zoom 150x	63
Obr. 63: Směs B7 – B40-P30-SH30 (125-250) zoom 250x	63
Obr. 64: Směs B8 – B40-P40-SH20 (125-250) zoom 150x	64

Obr. 65: Směs B8 – B40-P40-SH20 (125-250) zoom 250x	64
Obr. 66: Graf úbytku hmotností SH.....	67
Obr. 67: Směs A2 – B40-P20-SH40 (250+) zoom 250x	70

SEZNAM TABULEK

Tab. 1: Parametry ideálního pojiva [11]	26
Tab. 2: Základní vlastnosti keramického prášku [24].....	31
Tab. 3: Složení keramického prášku [24]	32
Tab. 4: Základní vlastnosti pojivového systému [15].....	33
Tab. 5: Základní vlastnosti použitého space holderu [23]	34
Tab. 6: Objemové složení směsi	36
Tab. 7: Hmotnostní složení směsi	36
. 8: Parametry laboratorní váhy RADWAG WTC 200	38
Tab. 9: Složení měřených směsí	40
Tab. 10: Vliv velikosti zrna space holderu na kroutící moment	44
Tab. 11: Hmotnosti vytlačených vzorků ITT s velikostí zrn SH 250 + μm	46
Tab. 12: Hmotnosti vytlačených vzorků ITT s velikostí zrn SH 125–250 μm	47
Tab. 13: Tlaky použité pro vstřikování směsí.....	51
Tab. 14: Postup vážení vzorků.....	65
Tab. 15: Úbytek hmotností při odstranění SH, pojivového systému a sintraci.....	66
Tab. 16: Rozdíl hmotností keramického prášku při navážce a finálního vzorku.....	66
Tab. 17: Hmotnost SH před a po vodní lázni ve vzorku a % zůstatek SH ve vzorku po odstranění SH	67
Tab. 18: Úbytek hmotnosti pojivového systému po vodní lázni.....	68

SEZNAM PŘÍLOH

č.1 – CD s elektronickou verzí