

# Studium tokových vlastností vysoce plněných polymerů

Bc. Tomáš Hošťák

---

Diplomová práce  
2016

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav výrobního inženýrství

akademický rok: 2015/2016

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Tomáš Hošťák**  
Osobní číslo: **T14514**  
Studijní program: **N3909 Procesní inženýrství**  
Studijní obor: **Konstrukce technologických zařízení**  
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Studium tokových vlastností vysoce plněných polymerů**

Zásady pro vypracování:

1. V teoretické části
2. Vypracujte literární rešerši zaměřenou na:
  3. – Plněné polymerní materiály určené pro Powder Injection Moulding (PIM) technologií.
  4. – Reologií polymerních tavenin, včetně korekcí a nestabilit.
5. V praktické části
6. Proveďte přípravu a měření tokových vlastností PIM směsí, vyhodnoťte naměřená data a výsledky diskutujte. Veškerou použitou literaturu citujte.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. M. Mañas, J. Vlček, Aplikovaná reologie. Skripta UTB Zlín, 2001. 2. H. A. Barnes, A review of the rheology of filled viscoelastic systems, Rheology reviews, The British Society of Rheology, 2003. 3. A. V. Shenoy, Rheology of filled polymer systems, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1999

Vedoucí diplomové práce:

**Ing. Eva Hnátková**

Ústav výrobního inženýrství

Datum zadání diplomové práce:

**8. ledna 2016**

Termín odevzdání diplomové práce:

**13. května 2016**

Ve Zlíně dne 26. ledna 2016



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



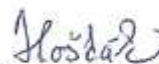
prof. Ing. Berenika Hausnerová, Ph.D.  
*ředitel ústavu*

## 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 <sup>1)</sup>;
- 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 <sup>2)</sup>;
- beru na vědomí, že podle § 60 <sup>3)</sup> 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 <sup>3)</sup> 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 25.4.2016



<sup>1)</sup> 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 nevdělečně 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.*

<sup>21</sup> 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).*

<sup>28</sup> 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). Odpirá-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 přihlídí k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.*

## **ABSTRAKT**

Diplomová práca sa zaoberá skúmaním tokových vlastností vysoko plnených polymérnych systémov, používaných pri technológii vstrekovania prášku kovu alebo keramiky. Teoretická časť diplomovej práce sa zaoberá vednou disciplínou skúmajúcou tečenie látok (reológiou), a meraním vlastností materiálov pri toku. Cieľom praktickej časti je zistenie chovania sa vysoko plnených systémov namiešaných do zmesí s rôznymi koncentraciami kyseliny stearovej, za použitia dvoch keramických práškov, s komerčne dostupným polymérnym spojivom a kyselinou stearovou. Vypracovaním praktickej časti boli zistené priaznivé účinky použitia kyseliny stearovej v systémoch, ktorá uľahčovala správanie materiálu pri toku. Taktiež bolo zistené, že lepšie spracovanie bude dosiahnuté použitím prášku oxidu hlinitého, pretože pri prášku oxidu zirkónia, vznikali nežiaduce oscilácie a vyššia teplotná citlivosť. Všetky namiešané zmesi vykazovali vznik prekmitu.

Kľúčové slová: vysoko plnené materiály, PIM, reológia, korekcie, kyselina stearová, keramika

## **ABSTRACT**

This master's thesis deals with the investigation of the flow properties of highly filled polymer systems used in the powder injection molding technology of metal or ceramic particles. The theoretical part deals with the scientific discipline focusing on the flow of materials (rheology), and a measurement of material properties during the flow. The aim of the practical part is to detect the behavior of highly filled systems mixed with the compositions of different concentrations of stearic acid by using two types of ceramic powders; with a commercially available polymer binder and stearic acid. In the practical part, the positive effects of using stearic acid in systems that facilitate behavior of the material's flux were found out. It has been also found out that the process is improved when using aluminum oxide powder because by using the zirconium oxide powder, the unwanted oscillation and higher temperature sensitivity is created. All prepared mixtures showed the creation of overshoot.

Keywords: highly filled materials, PIM, rheology, corrections, stearic acid, ceramics

Touto formou by som chcel poďakovať, hlavne mojej vedúcej diplomovej práce, pani Ing. Eve Hnátkovej, za odbornú pomoc, trpezlivosť, rady a návrhy v priebehu riešenia mojej záverečnej diplomovej práce. Veľká vďaka patrí aj mojím rodičom, ktorý ma podporovali počas celého štúdia, či už to bolo formou finančnou alebo osobnou. V neposlednej rade by som sa chcel poďakovať aj výbornému kolektívu spolužiakov, s ktorými sme si boli počas celého štúdia nápomocný.

Prehlasujem, že odovzdaná verzia bakalárskej/ diplomovej práce a verzia nahraná do IS/STAAG sú totožné.

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>10</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>11</b>
<b>1 REOLÓGIA</b> .....	<b>12</b>
1.1 VIZKOZITA .....	13
1.2 ZÁKLADNÉ ROZDELENIE KVAPALÍN.....	16
1.2.1 Newtonská kvapalina .....	16
1.2.2 Pseudoplastická kvapalina – Neneutonská.....	17
1.2.3 Dilatantná kvapalina.....	18
1.2.4 Binghamská kvapalina .....	19
1.3 ĎALŠIE VELIČINY OVPLYVŇUJÚCE VIZKOZITU .....	20
1.3.1 Teplota.....	20
1.3.2 Tlak .....	21
1.3.3 Čas.....	21
1.3.4 Molekulová hmotnosť $M_w$ .....	22
1.3.5 Polydisperzita.....	23
1.4 VPLYV PLNÍV NA VIZKOZITU.....	24
1.4.1 Veľkosť a množstvo častíc.....	24
1.4.2 Tvar častíc .....	25
<b>2 MERANIE TOKOVÝCH VLASTNOSTÍ</b> .....	<b>27</b>
2.1 ROTAČNÝ REOMETER .....	28
2.1.1 Geometria valec - valec.....	29
2.1.2 Geometria kužeľ - doska .....	30
2.1.3 Geometria doska - doska.....	31
2.2 KAPILÁRNY (VÝTLAČNÝ) REOMETER .....	32
2.2.1 Merané veličiny výtlačného reometru.....	33
2.2.2 Index toku taveniny .....	34
2.3 KOREKČIE A NESTABILITY KAPILÁRNEHO REOMETRU .....	36
2.3.1 Bagleyho korekcia.....	36
2.3.2 Rabinowitch korekcia.....	38
2.3.3 Sklz na stene.....	39
2.3.4 Nestability .....	41
<b>3 PLNENÉ SYSTÉMY</b> .....	<b>44</b>
3.1 POWDER INJECTION MOLDING (PIM).....	45
3.2 PLNENÉ MATERIÁLY PRE PIM TECHNOLOGIU .....	46
3.2.1 Zloženie PIM feedstocku .....	47
3.2.2 Role polymérneho spojiva.....	47
3.2.3 Závislosť viskozity na plnení .....	47
<b>4 ZHRNUTIE TEORETICKEJ ČASTI</b> .....	<b>48</b>
<b>II PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	<b>49</b>
<b>5 CIEĽ PRAKTICKEJ ČASTI</b> .....	<b>50</b>
<b>6 POUŽITÉ MATERIÁLY</b> .....	<b>51</b>



6.1	PRÁŠKY .....	52
6.1.1	Oxid hlinitý - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	53
6.1.2	Oxid zirkónia – $\text{ZrO}_2$ .....	53
6.2	SPOJIVO.....	54
6.2.1	Licomont EK 583 .....	54
6.2.2	Kyselina stearová .....	55
<b>7</b>	<b>PRÍPRAVA ZMESÍ .....</b>	<b>56</b>
7.1	ZLOŽENIE ZMESÍ.....	56
7.2	VÝPOČET NAVÁŽIEK ZMESÍ .....	57
7.3	MIEŠANIE ZMESÍ.....	58
<b>8</b>	<b>SKÚMANIE TOKOVÉHO CHOVANIA ZMESÍ.....</b>	<b>61</b>
8.1.1	Overenie dostatočného zhomogenizovania zmesi .....	63
8.1.2	Vplyv viacnásobného pretlačenia zmesi .....	63
<b>9</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUSIE.....</b>	<b>65</b>
9.1	TOKOVÉ CHOVANIE .....	65
9.2	KOREKCIE NAMERANÝCH HODNÔT.....	67
9.2.1	Bagleyho korekcia.....	68
9.2.2	Rabinowitch korekcia.....	69
9.2.3	Korigované viskozitné krivky .....	70
9.3	ZÁVISLOSŤ VIZKOZITY NA TEPLOTE.....	70
9.4	MERANIE SKLZU NA STENE KAPILÁRY .....	72
	<b>ZÁVER .....</b>	<b>74</b>
	<b>ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY.....</b>	<b>75</b>
	<b>ZOZNAM POUŽITÝCH SYMBOLOV A SKRATIEK.....</b>	<b>77</b>
	<b>ZOZNAM OBRÁZKOV .....</b>	<b>81</b>
	<b>ZOZNAM TABULIEK .....</b>	<b>84</b>

## ÚVOD

V súčasnej dobe, v ktorej plasty sú už samozrejmosťou, požiadavky zákazníkov na plastové výrobky a ich kvalitu stále rastú. Pri ich spracovávaní je nevyhnutné poznať ich chovanie pri toku a preto znalosť oblasti reológie je pre spracovateľov nevyhnutná či už pri rôznych návrhoch konštrukcií plastových zariadení alebo foriem. S rastúcimi požiadavkami rastu aj modifikácie plastov na úpravu ich vlastností zníženia ceny atď. Výrobky z plastov nie sú len zo samotného plastu ale sú dopĺňané rôznymi prísadami a plnivami. Takto vznikajú aj vysoko plnené systémy, ktorých chovanie je veľmi odlišné od bežného chovania polyméru. Výskyt takéhoto vysoko plneného systému možno pozorovať aj u technológie vstrekovania prášku kovu s polymérom spojivom, o ktorej pojednáva aj samotná diplomová práca.

Keďže je technológia vstrekovania prášku kovu s polymérom spojivom v súčasnosti ešte len rozvojovou technológiou môže dochádzať pri nej k rade problémov. Preto je potrebná dôkladná znalosť reologických vlastností pri navrhovaní samotného procesu a výrobku. Taktiež negatívom, s ktorým je možné sa stretnúť pri vysoko plnených systémoch je aj jav nazývaný fázová separácia vznikajúca pri procese vstrekovania. Tá spôsobuje separáciu zložiek feedstocku s následným znečistením vstrekovacej formy.

Cieľom diplomovej práce je zistenie vplyvu spracovateľskej prísady kyseliny stearovej pri jej použití s rôznou koncentráciou v procese vstrekovania vysoko plnených systémov. Pripravené plnené systémy sú založené na báze dvoch práškov a to oxidu hlinitého a oxidu zirkónia, zmiešanými s komerčne dostupným spojivom a kyselinou stearovou. Následne je skúmané tokové chovanie zmesí, ovplyvnené obsahom surfaktantu. Zdanlivé hodnoty získané meraním sú korigované a porovnané pomocou viskozitných kriviek. Vďaka korekcii je zistená aj vstupná tlaková strata v kapiláre. Zisťovaný je aj vplyv teploty na priebeh viskozitných kriviek a teplotná citlivosť práškov. V neposlednej rade je meraný aj sklz na stene kapiláry. Všetky zistené údaje sú spracované vo výsledkoch a diskusiách.

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

## 1 REOLÓGIA

Reológia je veda, zaoberajúca deformáciou a tokom látok, jak kvapalných tak i pevných. Usudzuje, že každý materiál môže tečť, pokým mu je poskytnutý dostatočný čas na tečenie. V roku 1929 bola založená reologická spoločnosť sídliaca v USA s názvom Society of Rheology (*Obr. 1*), ktorej heslom bolo PANTA REI čo znamená, že všetko tečie.



*Obr. 1. Society of Rheology [1]*

Bolo zistené, že pri meraní starých kostolných okenných tabúľ, bola hrúbka spodnej časti skla väčšia než vrchná, čo bolo dôkazom že i pevná látka dokáže tečť, ale vyžaduje si to dlhší čas pozorovania. U týchto okenných tabúľ bola doba tečenia približne 100 rokov. Naopak pri krátkych dobách pozorovania sa môže dokonca kvapalina chovať ako pevná látka, čoho príkladom je aj pád na hladinu vody z veľkej výšky. O tom, či daný materiál bude pokladaný za tekutinu alebo pevnú látku rozhoduje tzv. Deborahino číslo ( $De$ ), ktorého tvar je:

$$De = \frac{\lambda}{\theta} \quad (1)$$

kde  $\theta$  je doba pozorovania a  $\lambda$  je relaxačný čas, ktorý vyjadruje schopnosť materiálu preskupovať sa. Látku s relaxačným časom  $\lambda = 1$ :

a dobou pozorovania  $\theta = \infty$  kde  $De \rightarrow 0 \rightarrow$  materiál sa chová ako tekutina

a dobou pozorovania  $\theta = 0$  kde  $De \rightarrow \infty \rightarrow$  materiál sa chová ako pevná látka. [2]

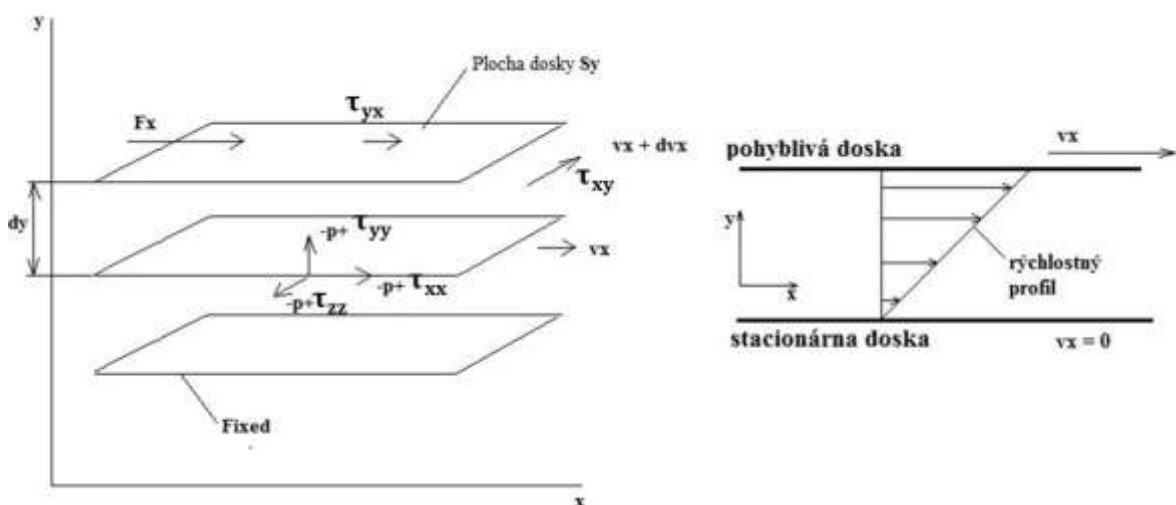
Reológia sa delí na dva smery a to na makro reológiu, ktorá skúma meniace sa vlastnosti hmoty z celkového pohľadu a ďalej na mikro reológiu, ktorá zas študuje meniace sa vlastnosti jednotlivých častí hmôt.

V rade technologických operácií, ako sú napríklad vstrekovanie vytlačovanie a lisovanie, hrá dôležitú rolu reologické chovanie materiálov. Aby bolo možné pochopiť správanie materiálu pri toku s jeho deformáciou, je potrebná znalosť reologických veličín ako je napríklad viskozita. Reologické vlastnosti sú nevyhnutné pri charakterizovaní či už surovín alebo produktov, ale je potrebné aj k riešeniu technických úloh pri navrhovaní a zlepšovaní alebo aj kontrole rôznych výrobných a dopravných zariadení. Výsledky týchto tokových vlastností využívajú najmä dodávateľia surovín a ich spracovatelia, výrobcovia strojov a konštruktéri vstrekovacích foriem. [3]

## 1.1 Viskozita

Polymérna tavenina sa chová viskózne, teda ako kvapalina, ale zároveň tiež elasticky, ako pružná látka. Preto reologické chovanie polymérnych tavenín je označované ako viskoelastické. Viskózne vlastnosti kvapalín sú väčšinou charakterizované viskozitou označovanou ako  $\eta$ . Vyjadruje odpor materiálu voči toku a charakterizuje jak ľahko bude daný materiál tiecť. Podľa toho, akému toku je odpor kladený, existuje viskozita smyková a ťahová.

Pred samotnou definíciou smykovej viskozity je potrebné si definovať smykový tok taveniny, ktorý je možné vidieť na Obr. 2.



Obr. 2. Smykový tok polymérnej taveniny

Jednotlivé vrstvy resp. dosky, medzi ktorými je minimálna vzdialenosť  $d_y$ , predstavujú kvapalinu. Pri pohybe susedných vrstiev materiálu po sebe vplyvom pôsobiacej sily  $F_x$ , sa jednotlivé vrstvy materiálu pohybujú rôznou rýchlosťou  $v_x$ . Spodná vrstva je pevná, teda má aj nulovú rýchlosť. Proti sile  $F_x$  pôsobí v opačnom smere tlak  $p$ . Dôsledkom pohybu vrstiev po sebe, dochádza medzi nimi k smýkaniu polymérnej taveniny (k vnútornému treniu) a mení sa rýchlosť v kolmom smere. Dochádza tu k vzniku smykového napätia, ktoré je v oboch smeroch  $x, y$  rovnaké resp. združené a je definované vzťahom:

$$\tau_{xy} = \tau_{yx} = \frac{F_x}{S_y} \quad (\text{Pa/s}) \quad (2)$$

kde  $S_y$  je plocha, na ktorú pôsobí sila  $F_x$ . Intenzita smykového toku je charakterizovaná rýchlosťou smykovej deformácie  $\dot{\gamma}$  podľa vzťahu:

$$\dot{\gamma} = \frac{dv_x}{d_y} \quad (1/s) \quad (3)$$

Voči tomuto smykovému toku kladie tavenina odpor, ktorý je charakterizovaný smykovou viskozitou. Tá určuje, ak ľahko bude materiál tiecť. Ide o Newtonskú smykovú viskozitu (Tab. 1) danú vzťahom:

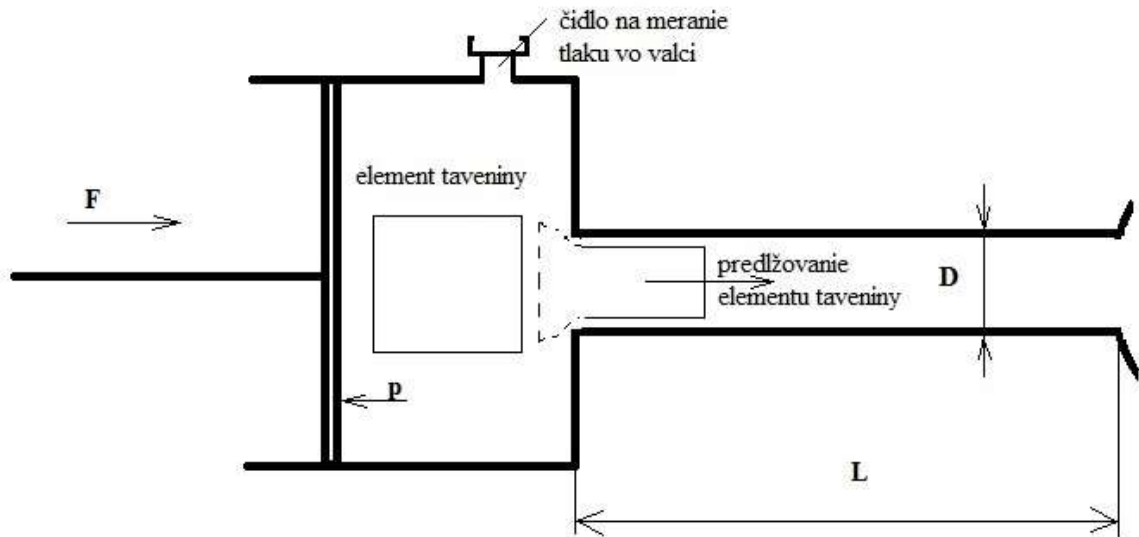
$$\eta = \frac{\tau_{xy}}{\dot{\gamma}} \quad (\text{Pa.s}) \quad (4)$$

Tab. 1. Newtonská viskozita vybraných látok

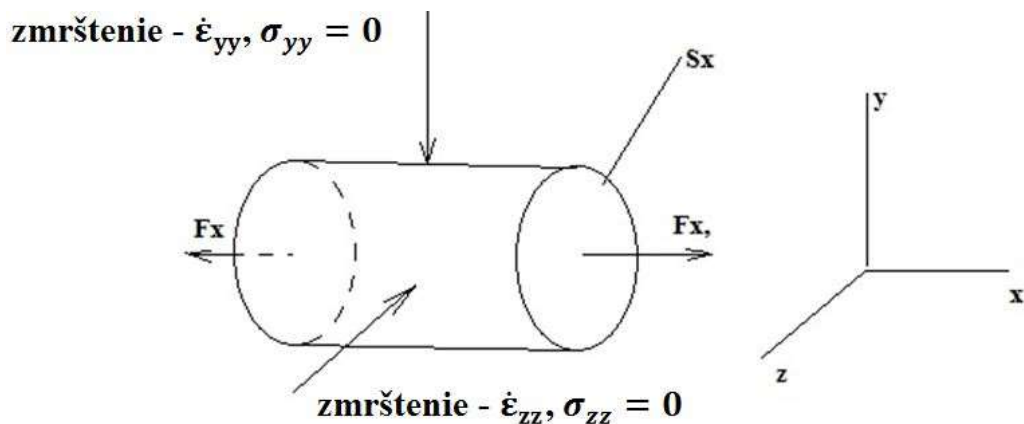
Látka	Teplota	Hodnota $\eta$ (Pa.s)
vzduch	Pokožová teplota (20°C)	$10^{-5}$
voda		$10^{-3}$
strojný olej		$10^{-2}$
rafinovaný olej		$10^0$
med		$10^1$
polymérna tavenina	Spracovateľská teplota	$10^3$
tavenina skla		$10^{12}$
sklo		$10^{18}$

Elongačná viskozita je fyzikálna veličina, ku vzniku ktorej dochádza pri namáhaní taveniny na ťah a to napríklad pri vstupe taveniny polyméru do úzkej kapiláry. Element

taveniny polyméru, ktorý je možné vidieť na *Obr. 3* v tvare štvorca, sa začne vplyvom odporu proti toku predlžovať a tým sa mení aj rýchlosť v pozdĺžnom smere *x* *Obr. 4*.



*Obr. 3. Predlžovanie elementu taveniny na vstupe do kapiláry*



*Obr. 4. Element taveniny namáhaný na ťah*

Dochádza tu k vzniku ťahového napätia definovaného vzťahom:

$$\sigma_{xx} = \frac{F_x}{S_x} \text{ (Pa)} \quad (5)$$

Rýchlosť elongačnej deformácie  $\dot{\epsilon}$ , ktorá charakterizuje intenzitu pretáhovania, je daná vzťahom:

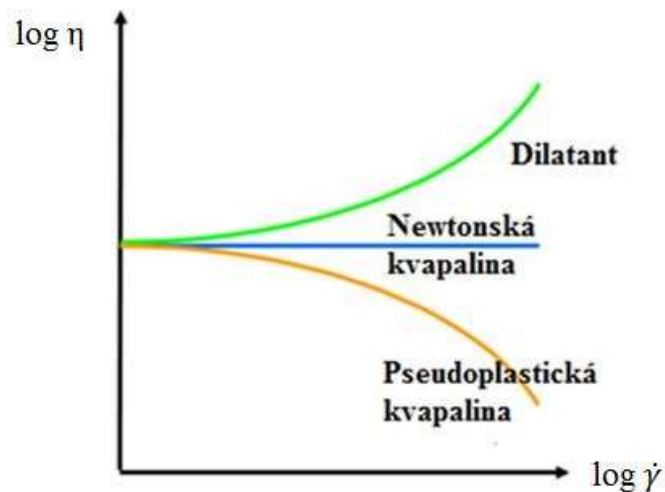
$$\dot{\epsilon} = \frac{dv_x}{dx} \text{ (1/s)} \quad (6)$$

Aby bola udržaná konštantná sila preťahovania  $F_x$ , musí byť rýchlosť preťahovania časom zvyšovaná. Pri preťahovaní elementu nedochádza k zmene hustoty, objem ostáva rovnaký. Ťahová viskozita je potom daná vzťahom:

$$\eta_E = \frac{\sigma_{xx}}{\dot{\epsilon}} = \frac{(\tau_{xx} - \tau_{yy})}{\dot{\epsilon}} \quad (\text{Pa} \cdot \text{s}) \quad (7)$$

## 1.2 Základné rozdelenie kvapalín

Z reologického pohľadu možno kvapaliny rozdeliť podľa závislosti na  $\dot{\gamma}$ , do troch najčastejších tried ako je vidieť na *Obr. 5*, popísaných v nasledujúcich kapitolách.

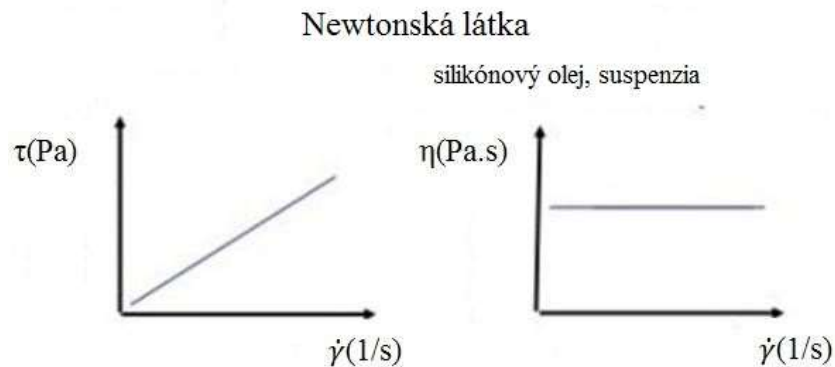


*Obr. 5. Základné rozdelenie kvapalín*

### 1.2.1 Newtonská kvapalina

Typickou látkou charakterizujúcou Newtonské látky, zobrazené na *Obr. 6*, je voda. Viskozita týchto látok je konštantná a smykové napätia sú úmerné rýchlostiam smykovej deformácie v kolmom smere na rovinu smyku. Je teda nezávislá na čase a rýchlosti smykovej deformácie. Samozrejme sa môže meniť vzhľadom k tlaku, teplote a molekulárnej hmotnosti a jej distribúcií.

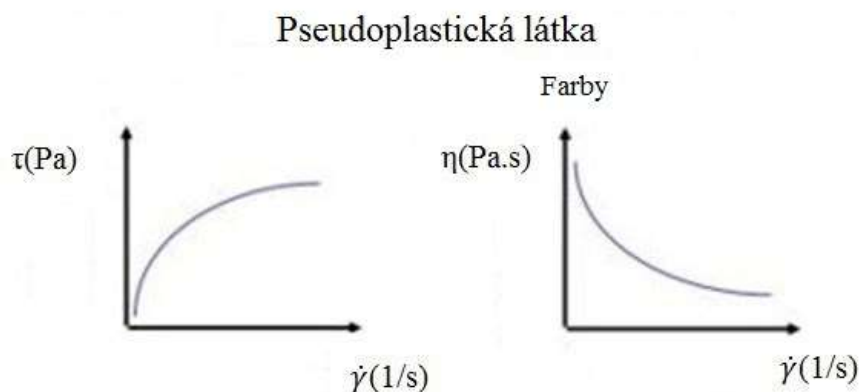




Obr. 6. Tokové krivky newtonskej látky

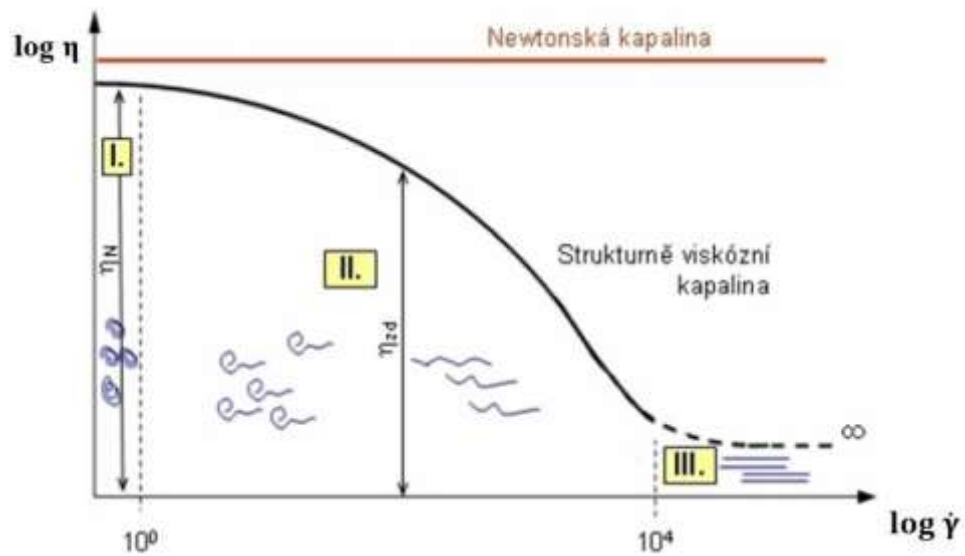
### 1.2.2 Pseudoplastická kvapalina – Nenewtonská

Typickou nenewtonskou látkou je polymérna tavenina, zobrazená na Obr. 7. Ide o látky, pri ktorých sa viskozita mení s rýchlosťou smykovej deformácie. Viskozita nie je teda konštantnou materiálovou veličinou, ale je funkciou rýchlosti deformácie. Tokové chovanie týchto látok možno popísať napríklad tokovou krivkou.



Obr. 7. Tokové krivky pseudoplastickej látky

Rýchlosť smykovej deformácie patri medzi najvýznamnejšie veličiny ovplyvňujúce viskozitu. Je potrebné si ale uvedomiť, že polymérna tavenina sa skladá z dlhých reťazcov zbalených do klbiok, medzi ktorými sú zapleteniny. Tento popis závislosti logaritmu smykovej viskozity na logaritme rýchlosti smykovej deformácie možno definovať pomocou viskozitnej krivky Obr. 8. Táto závislosť je určená vzájomným pomerom rýchlosti vytvárania a rozpadu zapletenín.



Obr. 8. Viskozitná krivka [4]

Ako je možné vidieť z Obr. 8, krivka sa skladá z troch oblastí. V oblasti I. sa pohybuje horná rada klobiek po spodnej a to pomocou energie na prekonanie zapletení a pomocou prekonania objemu klobka. Obe tieto prekážky predstavujú trenie, ktoré je zohľadnené viskozitou  $\eta$ . V novej polohe sa zapleteniny obnovia. Rýchlosť vzniku a zániku zapletení je v tejto oblasti rovnaká.

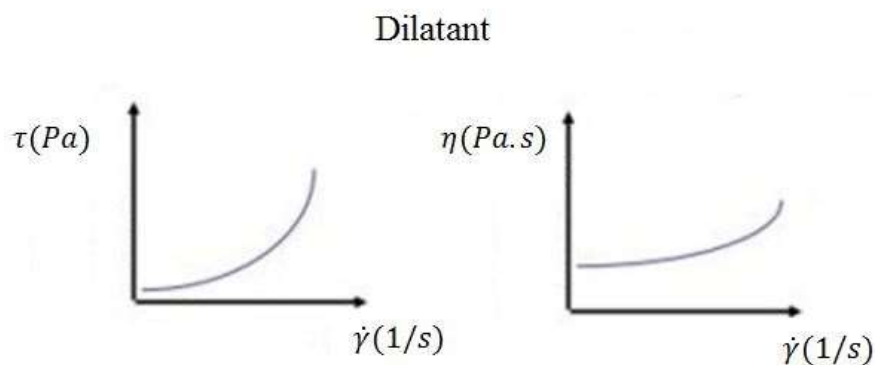
V oblasti II., ktorá sa nazýva aj ako spracovateľská, dochádza k nárastu rýchlosti smykovej deformácie  $\dot{\gamma}$ , čo má za následok, že pri vyššom smýkaní sa zapleteniny menej tvoria a preto viskozita  $\eta$  klesá.

V oblasti III., je už rýchlosť smykovej deformácie príliš veľká a zapleteniny sa nestíhajú tvoriť, dochádza len k prekonávaniu objemu klobka. V tejto oblasti je viskozita  $\eta$  najmenšia.

V závere platí, že čím je posun klobiek rýchlejší, teda rýchlosť smykovej deformácie väčšia, tým menej zapletení vznikne, tým menšia je aj viskozita a tavenina rýchlejšie potečie.

### 1.2.3 Dilatantná kvapalina

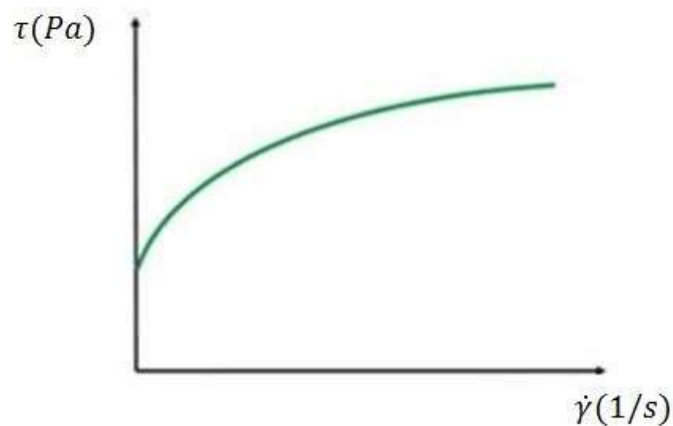
Ide o druh kvapaliny, alebo suspenzie, pri ktorej zvyšovaním rýchlosti smykovej deformácie dochádza k nárastu smykovej viskozity (Obr. 9). Príkladom takejto tekutiny je suspenzia škrobu a vody. Človek bežiaci po hladine tejto suspenzie spôsobuje vysokú rýchlosť smykovej deformácie na povrchu hladiny, viskozita je teda vysoká a preto sa daná kvapalina javí ako pevná látka a človek sa do nej nezaborí.



Obr. 9. Tokové krivky dilatantnej látky

#### 1.2.4 Binghamská kvapalina

Ide o látky, u ktorých dochádza k vzniku prahového napätia Yield Stress, zobrazeného na Obr. 10. Ide o charakteristickú vlastnosť spojenú s komplexnými látkami. Pri binghamských látkach dochádza k ich toku až po aplikovaní určitej dostatočnej kritickej hodnoty napätia. Toto napätia sa nazýva Yield Stress a je definované ako napätie ktoré musí byť vzorke dodané aby začala tiecť. Pod hodnotou tohto napätia sa materiál bude chovať ako elastická pružina a nad ňou ako klasická kvapalina. Čím je hodnota napätia väčšia tým lepšie materiál potečie. Typickými príkladmi tohto javu je napríklad vytlačanie pasty alebo kečupu z nádoby. [15]



Obr. 10. Yield Stress

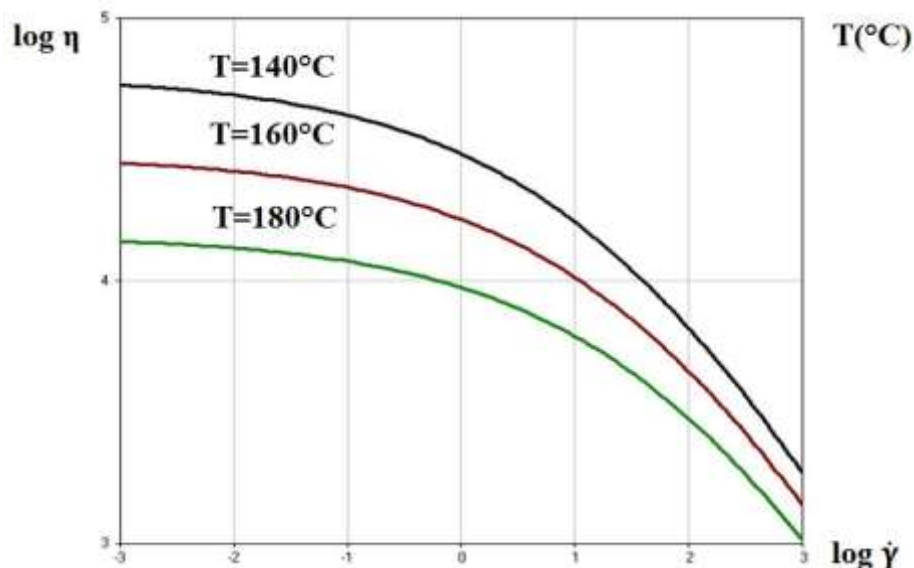
Stanovenie prahového napätia môže byť pomerne ťažké, pretože namerané hodnoty sú značne ovplyvnené použitou meracou technikou a podmienkami pri skúšaní. Preto neexistuje žiadna univerzálna metóda na stanovenie prahového napätia. [15]

### 1.3 Další veličiny ovlivňující viskozitu

Znalost viskozity látky je velmi důležitá při jej spracování a konstrukčních návrhoch. Hodnota viskozity nie je konštantná, ale je závislá od určitých príslušných parametrov. Okrem rýchlosti smykovej deformácie, na jej hodnotu majú vplyv aj ďalšie veličiny.

#### 1.3.1 Teplota

Vplyv teploty na viskozitu je veľmi významný. Tento vplyv je možné sledovať na *Obr. 11*, kde je zobrazená toková krivka. Z obrázku plynie, že čím je teplota vyššia, tým je kladený menší odpor voči tečeniu materiálu a preto materiál aj ľahšie potečie, teda viskozita s nárastom teploty klesá.

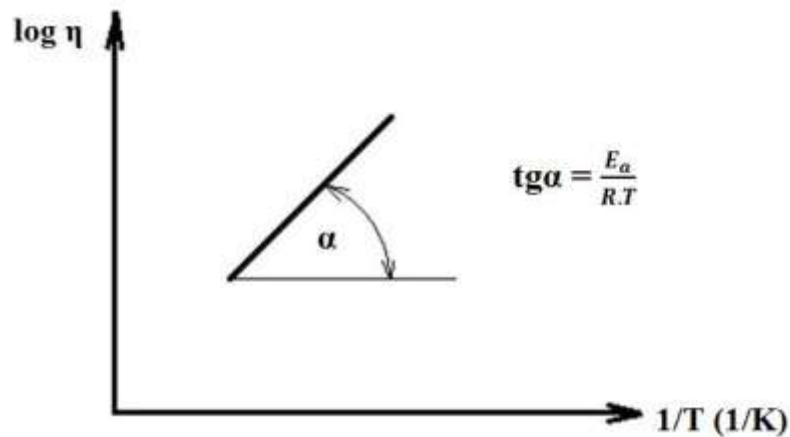


*Obr. 11. Vplyv teploty na viskozite*

Závislosť viskozity na teplote je možné popísať aj pomocou Arrheniovej rovnice. Platí pre taveniny polyméru vysoko nad teplotou skelného prechodu  $T_g$ . Umožňuje experimentálne stanoviť veľkosť aktivačnej energie. Viskozita podľa Arrheniovoho vzťahu má tvar:

$$\eta = A \cdot e^{\frac{E_a \cdot \alpha}{R \cdot T}} \quad (8)$$

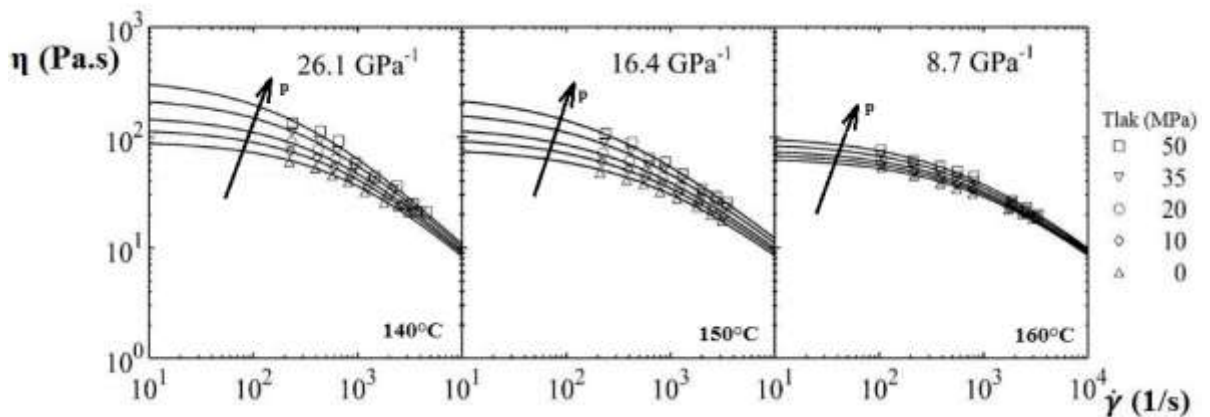
kde  $A$  je pre- exponenciálny koeficient,  $E_a$  je aktivačná energia,  $R$  je plynová konštanta a  $T$  je termodynamická teplota v kelvinoch. Zlogaritmovaním vzťahu (8), je aktivačná energia stanovená ako tangenta uhlu  $\alpha$ , ako je možné vidieť aj na *Obr. 12*. Obecne platí, že čím je výsledná hodnota vyššia, tým je aj závislosť viskozity látky na teplote vyššia.



Obr. 12. Stanovenie aktivačnej energie

### 1.3.2 Tlak

Pri tlaku je to ale naopak, pretože s narastajúcim tlakom je tok taveniny brzdený a tavenina horšie tečie, voľné priestory sa zmenšujú, takže s rastúcim tlakom rastie aj odpor voči tečeniu a viskozita rastie ako je možné vidieť aj na Obr. 13. Efekt nárastu viskozity je významný až pri vyšších tlakoch cca nad 40MPa a pri vstrekovaní až nad 100MPa.

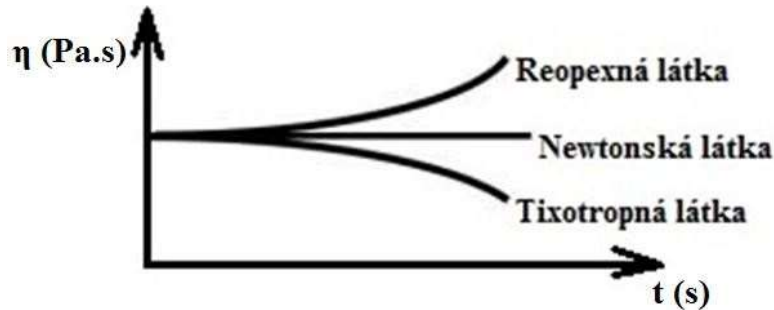


Obr. 13. Vplyv tlaku na viskozitu

### 1.3.3 Čas

V praxi existuje mnoho materiálov, ktorých viskozita je závislá na čase (Obr. 14). Táto závislosť nesúvisí s elasticitou polymérnych tavenín, ale je spôsobená jej smykovým namáhaním, v priebehu ktorého dochádza k štruktúrnym zmenám, ktoré sú vratné. Viskozita môže časom narastať, alebo klesať. Podľa toho je rozoznávané chovanie reopexné (pokles) a tixotropné (nárast). Typickými predstaviteľmi látok s reopexným chovaním sú tmely a látky s tixotropným chovaním sú napríklad náterové hmoty (pri ich

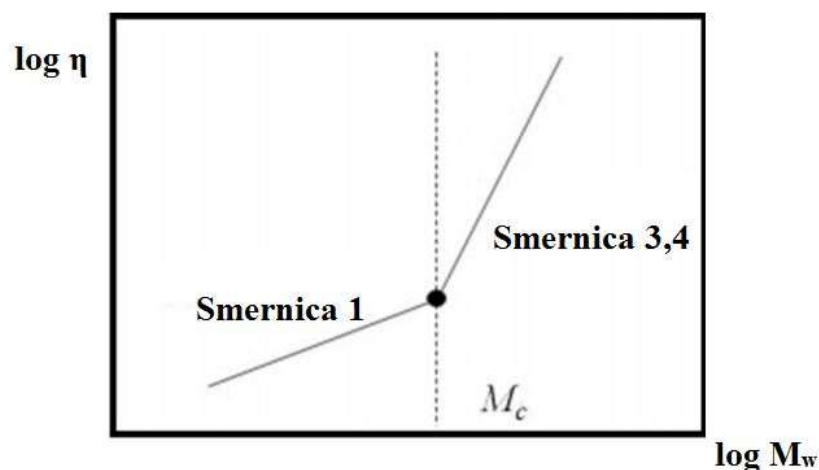
natieraní dochádza k smýkaniu určitou rýchlosťou a s poklesom viskozity vzniká dobrá rozotierateľnosť. Po ukončení rozotierania, je rýchlosť šmýkania nulová, viskozita tým narastá a náter nesteká).



Obr. 14. Závislosť viskozity na čase

### 1.3.4 Molekulová hmotnosť $M_w$

Polyméry sú obecné považované za vysoko molekulárne látky a dĺžka ich molekúl je závislá na polymérnej reakcii nazývanej polymerizácia. Dĺžka molekúl u nízko molekulárnych látok, ktorých dĺžka reťazcov je v porovnaní s polymérmi malá nemá tak významný vplyv na zapleteniny. Ale pri docielení určitej dĺžky u nízko molekulárnych reťazcoch, je vplyv na ich zapleteniny významný. Dochádza k tomu pri prekonaní bodu, nazývaného kritická molekulová hmotnosť  $M_c$ , charakterizujúceho dostatočne veľkú dĺžku reťazcov. Viskozita za ním narastá strmšie, ako je možné vidieť aj na Obr. 15. Kritickú molekulovú hmotnosť pre vybrané polyméry je možné vidieť v Tab. 2.

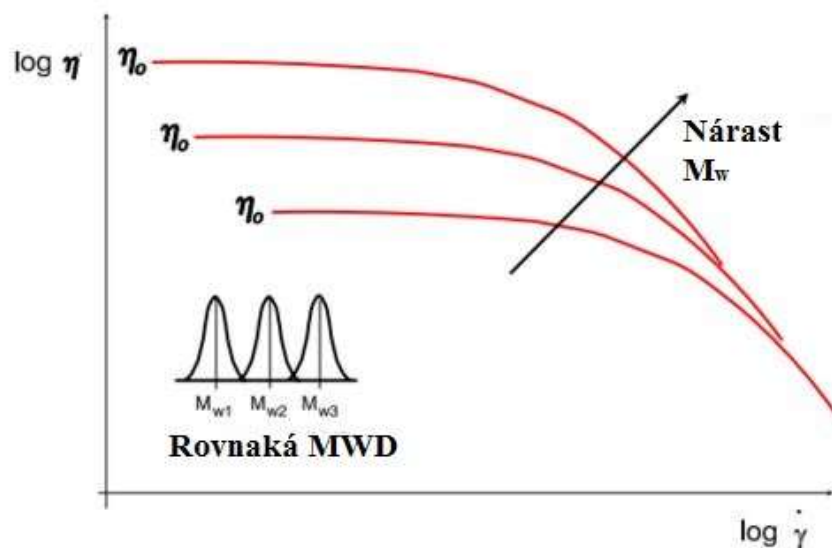


Obr. 15. Vplyv molekulovej hmotnosti na veľkosť viskozity

Tab. 2. Kritická molekulová hmotnosť  $M_c$  pre vybrané polyméry

Polymér	Skratka	$M_c$ (g/mol)
Polyetylén	PE	4000
Polypropylén	PP	7000
Polyvinylchlorid	PVC	11000
Poly karbonát	PC	4800
Polystyrén	PS	31200

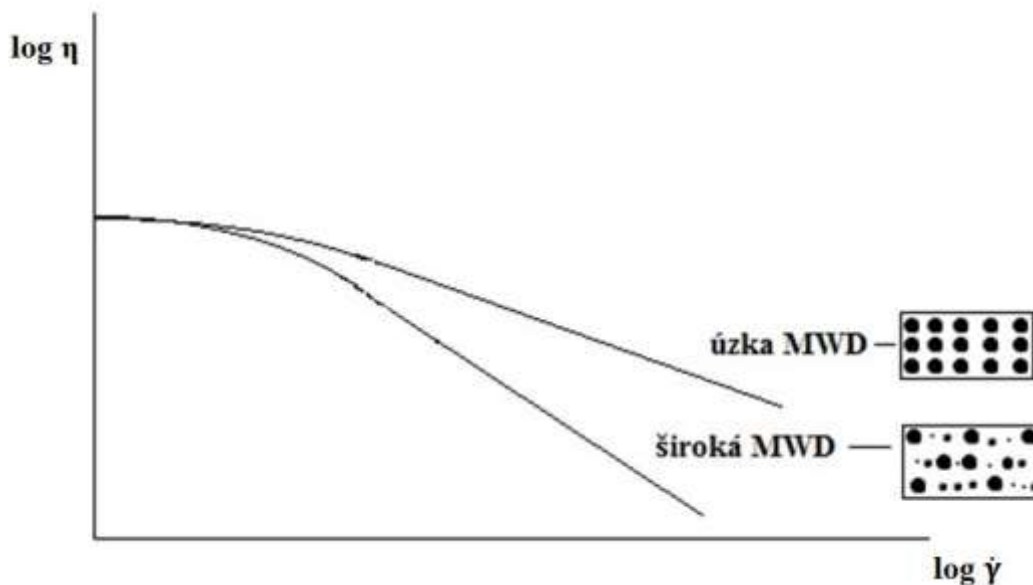
Reťazce polymérnej taveniny sú v stave pokoja zbalené a vzájomne zapletené, čo znamená že sú dostatočne dlhé. Čím budú tieto reťazce dlhšie, tým väčšie bude zapletanie medzi nimi. Pri pôsobení napätia na látku, dochádza k jej deformácií so súčasným narovnávaním a rozpletaním reťazcov. Pri veľmi dlhých reťazcoch bude kladený väčší odpor na ich rozpletanie a viskozita je v tom prípade väčšia. Podľa Obr. 16. Viskozita rastie s molekulovou hmotnosťou priamo úmerne.



Obr. 16. Nárast viskozity s molekulovou hmotnosťou [16]

### 1.3.5 Polydisperzita

Pri procese polymerácie dochádza k tvorbe malých a veľkých kĺbiek makromolekúl. Tie majú značný vplyv na viskozitu. Vplyv logaritmu viskozity na logaritme rýchlosti smykovej deformácie a polydisperzite teda rôznorodosti je vidieť na Obr. 17.



Obr. 17. Vplyv polydisperzity makromolekul na viskozitu

Pri súbore s veľmi podobnými makromolekulami sú zapleteniny rozrušované až po značnom oddialení jednej molekuly od druhej. Viskozita začne klesať až pri relatívne vysokej rýchlosti smykovej deformácie. Polydisperzita je v tomto prípade malá, distribúcia molekulovej hmotnosti je úzka. Typickým príkladom je mLLDPE. Pri súbore s odlišnými makromolekulami je veľká pravdepodobnosť, že molekula bez zapleteniny nenájde susednú molekulu po vytvorení novej zapleteniny. Viskozita klesá pomerne pomaly s rastúcou rýchlosťou smykovej deformácie. Materiál má širokú distribúciu molekulových hmotností. Typickým príkladom je LDPE.

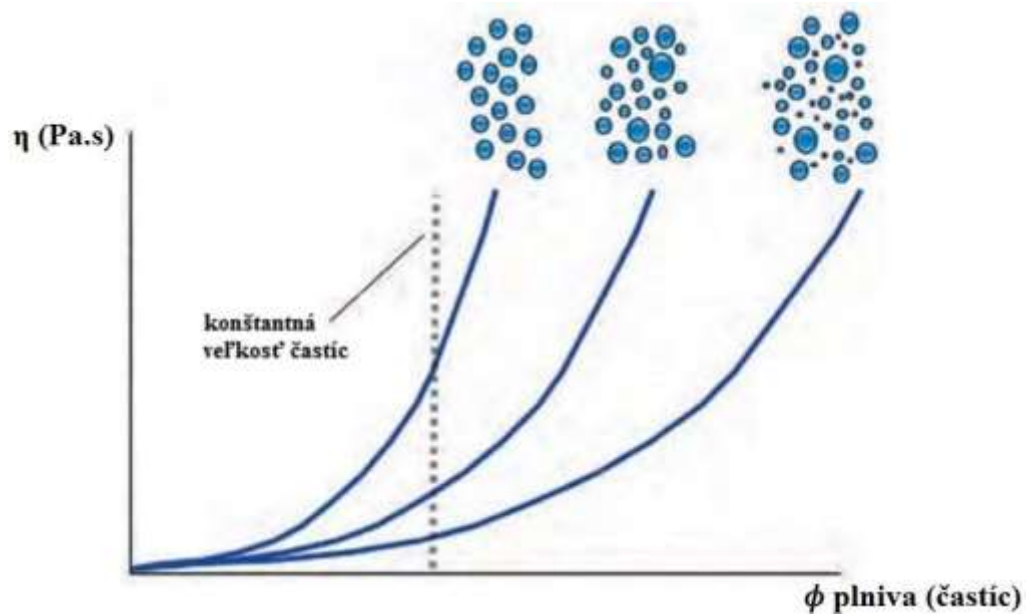
## 1.4 Vplyv plnív na viskozitu

Veľkosť viskozity môže byť ovplyvnená aj pri procese plnenia a to veľkosťou, množstvom a tvarom jednotlivých častíc plniva.

### 1.4.1 Veľkosť a množstvo častíc

Výrazný vplyv na viskozitu má aj samotná veľkosť a množstvo častíc. Ako je možné vidieť na Obr. 18, tak systém, ktorý má širšiu distribúciu a rôznorodosť častíc ma väčší priestor pre pohyb, nie je mu kladený taký odpor ako pri užšej distribúcií. Veľkosť viskozity teda s rastúcou distribúciou častíc klesá.

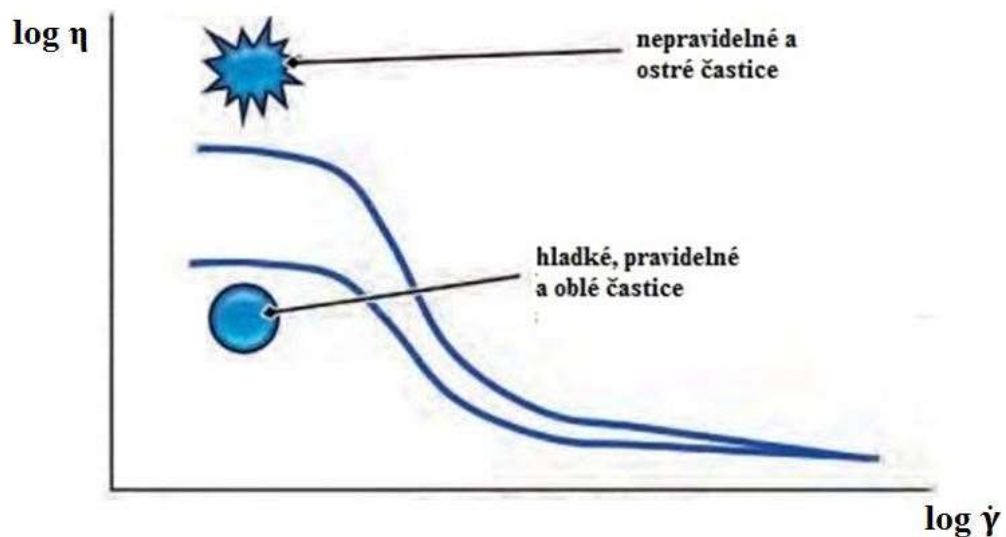




Obr. 18. Vplyv veľkosti častíc na viskozitu [16]

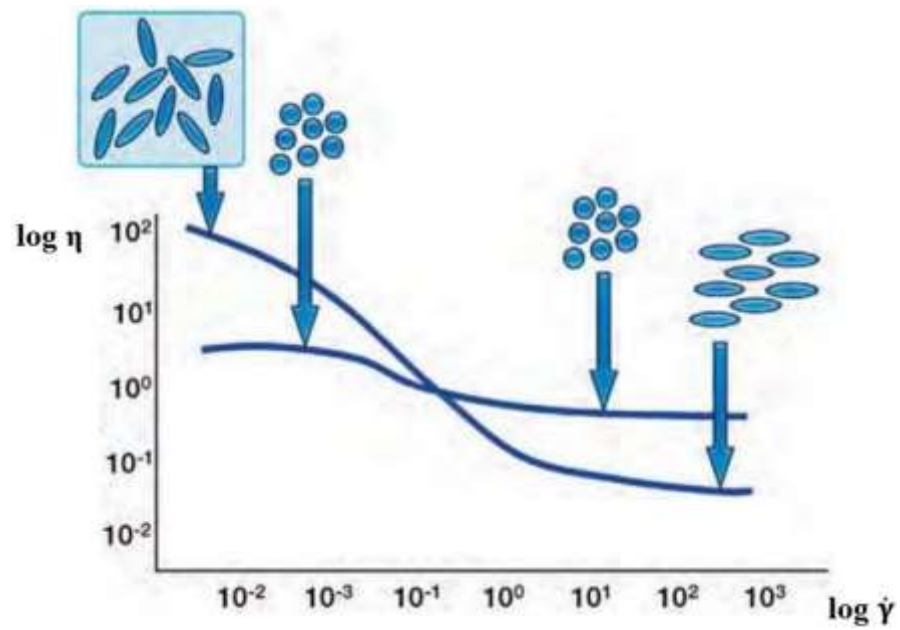
#### 1.4.2 Tvar častíc

Tvar častíc má taktiež značný vplyv na veľkosť viskozity. Ako je možné pozorovať na Obr. 19, s rastúcou nepravidelnosťou a drsnosťou povrchu častíc, rastie aj odpor voči toku, a tým je viskozita väčšia.



Obr. 19. Vplyv tvaru častíc na veľkosť viskozity [16]

Z Obr. 20 plynie, že pri výskyte podlhovastých častíc v systéme s náhodnou orientáciou, je kladený zvýšený odpor voči smykovému toku. Viskozita je v tomto prípade vyššia. Ale pri výskyte podlhovastých častíc, ktoré sú orientované v smere smykového toku, je kladený dokonca nižší odpor ako pri pravidelnom sférickom tvare častíc a viskozita je nízka.



Obr. 20. Vplyv orientácie a tvaru častíc na viskozitu [16]

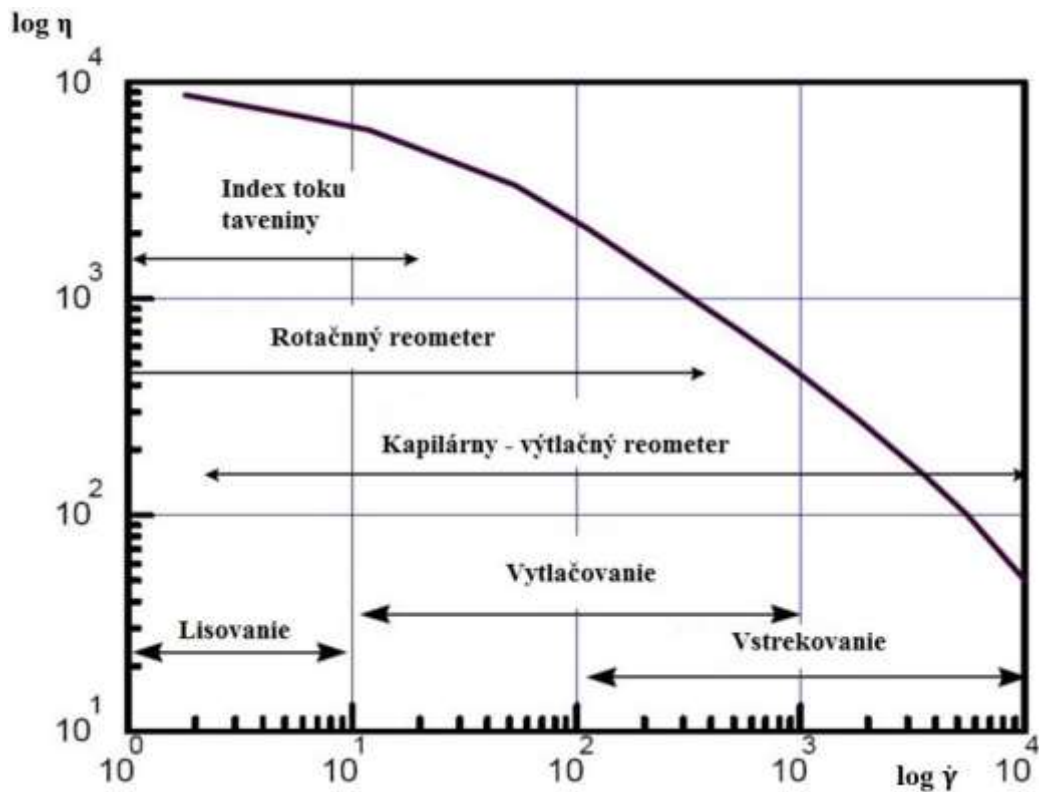
## 2 MERANIE TOKOVÝCH VLASTNOSTÍ

Reologické chovanie a teda aj znalosť tokového chovania polymérnych tavenín hrá významnú úlohu pri rôznych technologických návrhoch a konštrukčných riešeniach častí strojov. Preto je nutné, toto chovanie a teda aj vlastnosti polymérnych tavenín nejakým spôsobom merať. Týmto oborom sa zaoberá reometria, ktorá experimentálne stanovuje závislosti medzi napäťovou reakciou materiálu a danou deformáciou.

Reometer, je zariadenie využívané v oblasti reometrie. Ide o špeciálny prístroj slúžiaci na meranie tokových vlastností polymérnych materiálov a systémov. Podmienkou týchto meraní, je ale presne definovaná geometria toku a prúdenia v celom rozsahu merania. Pri meraní možno využiť rôzne druhy reometrov, z ktorých dva najčastejšie používané, sú popísané nižšie. Na *Obr. 22* je popísaná oblasť použitia jednotlivých typov reometrov.



*Obr. 21. Reometre [6]*



Obr. 22. Oblasti využitia jednotlivých reometrov

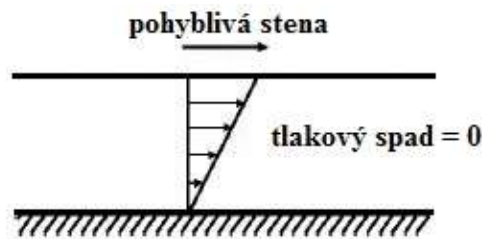
## 2.1 Rotačný reometer

Je zariadenie používané napríklad pri meraní tokovej krivky, viskozity a prvého rozdielu normálových napätí  $N_1$ . Existuje veľa geometrií rotačných reometrov, ale medzi najpoužívanejšie patrí valec, kužeľ a doska. Pri meraní sa nastaví jedna z hodnôt ako konštanta a to buď krútiaci moment a následne sa z neho meria napätie, alebo sa nastaví konštantná uhľová rýchlosť a meria sa rýchlosť smykovej deformácie.

Pri meraní reologických vlastností na rotačnom reometri môžu byť použité dva režimy a to rotačný alebo oscilačný. Pri rotačnom režime je vzorka deformovaná rotačným pohybom v rôznej geometrii (valec, kužeľ, doska) pomocou rôznej sily alebo rýchlosti. V tomto prípade sú získané informácie o tokových vlastnostiach vzorky a jej viskozite. Pri oscilačnom režime, je možné použiť rovnaké geometrie ako pri rotačnom, ale tu dochádza k mechanickému podnetu pomocou oscilačného pohybu senzoru s rôznou intenzitou. V tomto prípade je možné zistiť jak moc sa vzorka chová visko-elasticky a získané informácie o tokových vlastnostiach vzorky a jej viskozite sú komplexné.

V rotačnom reometru vzniká smykový tok unášaný (drag flow), zobrazený na Obr. 23. Možno ho reprezentovať dvomi paralelnými doskami, kde spodná je stacionárna a horná je

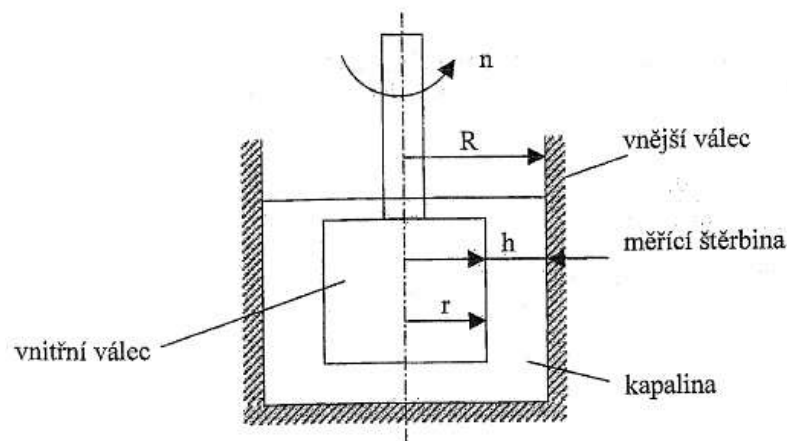
pohyblivá. Materiál je transportovaný pohybom hornej dosky, pre jeho transport nie je za potreby vyvinúť tlak. V tomto prípade toku dochádza k zmene rýchlosti v kolmom smere.



Obr. 23. Drag flow – unášaný tok

### 2.1.1 Geometria valec - valec

Reometer s geometriou valec- valec zobrazený na Obr. 24, sa skladá z dvoch valcov. Prvý valec predstavuje valcová nádoba o vnútornom polomere  $R$ , ktorý je naplnený kvapalinou. Do nej je ponorený druhý valec, ktorý predstavuje rotačný valec o polomere  $r$ . Zariadenie približuje problém unášaného toku medzi paralelnými doskami. Reometer typu valec – valec si nachádza uplatnenie pri nízko viskózných systémoch ako sú napríklad roztoky polymérov. Nie je vhodný pre taveniny, z dôvodu ťažkého čistenia rotačného valca a valcovej nádoby.



Obr. 24. Geometria valec – valec [2]

### Výhody

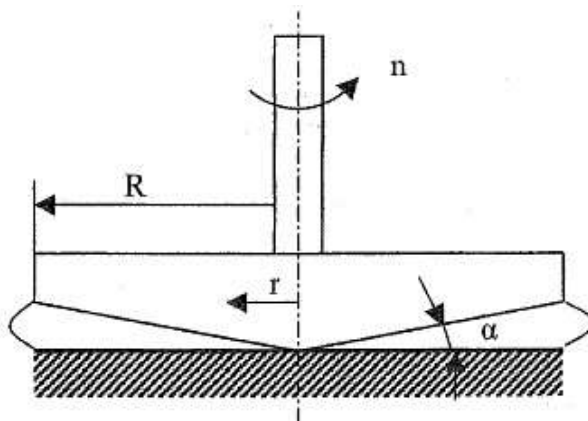
- vonkajšia nádoba slúži ako nádoba z ktorej i nízko viskózna kvapalina nemôže vytiecť
- pri meraní suspenzií predstavuje dlhodobú sedimentačnú dráhu
- s výhodou sa dá merať pri vyšších rýchlostiach smykovej deformácie

### Nevýhody

- rýchlosť smykovej deformácie nie je konštantná po celej dĺžke štrbiny
- potreba väčšieho množstva vzoriek pri meraní, obtiažne čistenie
- pri meraní ne-newtonských kvapalín môže dochádzať k šplhaniu materiálu po rotujúcom valci

### 2.1.2 Geometria kužeľ - doska

Ako je možné vidieť na *Obr. 25* tento typ reometru sa skladá zo stacionárnej dosky a otáčajúceho sa kužeľa. V tomto zariadení dochádza k javu nazývanému aj Weissenbergov efekt, ktorý má vo všeobecnosti za následok, že tavenina pri jej miešaní stúpa po miešadle nahor. Zapríčiňuje to prvý rozdiel normálových napätí  $N_1$ , ktorý pri miešaní vzniká. Paralelná geometria môže byť aproximovaná prúdením v medzere medzi kužeľom a doskou s veľmi malými uhlami.



*Obr. 25. Geometria kužeľ – doska [2]*

Pomocou tejto metódy je veľmi obtiažne merať vyššie hodnoty rýchlosti smykovej deformácie, pretože dochádza k sekundárnemu prúdeniu a nakoniec so zvyšovaním rýchlosti smykovej deformácie môže vzorka z prístroja vytecť. Tento typ geometrie je vhodný pre newtonské a pseudoplastické látky.

### Výhody

- jednoduché plnenie a uzatváranie geometrie
- relatívne malé množstvo vzorky potrebnej pre meranie
- rýchlosť smykovej deformácie je konštantná v akomkoľvek mieste geometrie

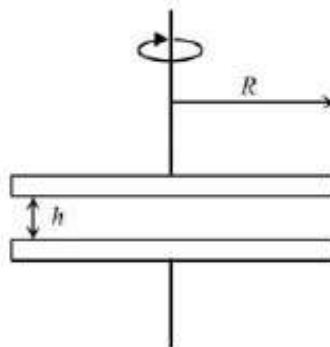
### Nevýhody

- nevhodné meranie plnených systémov o veľkej veľkosti častíc
- krátka sedimentačná dráha pri meraní suspenzií
- nevhodné pre meranie materiálov citlivých na deformáciu

### 2.1.3 Geometria doska - doska

Ide o reometer s geometriou dvoch paralelne usporiadaných dosiek, ako je možné vidieť aj na *Obr. 26*, vzdialených od seba o hodnotu  $h$ , na ktorej je závislá rýchlosť smykovej deformácie. S rastúcou vzdialenosťou dosiek hodnota rýchlosti smykovej deformácie klesá.

Tento typ rotačného reometru si nachádza uplatnenie hlavne pri meraní malého množstva vzorku vysoko viskózných materiálov. Pri väčšom množstve meraného materiálu dochádza k vytekaniu z priestoru geometrie. Veľkým negatívom tejto geometrie je, že rýchlosť smykovej deformácie nie je konštantná. Merané vzorky sú pripravené technológiou lisovania v tvare dosky. Následne je z nich vyseknutý kruhový tvar určitého priemeru. [7]



*Obr. 26. Geometria doska – doska [7]*

### Výhody

- jednoduché plnenie a uzatváranie geometrie
- relatívne malé množstvo vzorku potrebného pre meranie
- vhodná pre materiály citlivé na deformáciu

### Nevýhody

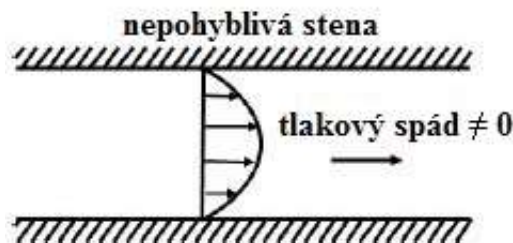
- rýchlosť smykovej deformácie nie je u tejto geometrie konštantná
- krátka sedimentačná dráha pri meraní suspenzií
- nevhodné pre meranie nízko viskózných materiálov

## 2.2 Kapilárny (výtlačný) reometer

Ide o zariadenie, skladajúce sa z vytápaného valca a úzkej kapiláry. Pri tomto type reometru je využívaná znalosť tlakového spádu potrebného na pretlačenie taveniny polyméru úzkym otvorom kapiláry, ako je zobrazené na *Obr. 28* a objemového prietoku polymérnej taveniny. Je využívaný najmä pri meraní tokovej krivky, sklzu na stene, a prvého rozdielu normálových napätí  $N1$ .

Vytemperovaný valec sa na začiatku merania naplní polymérnym granulátom. Po jeho roztavení sa následne pomocou piestu pretlačí kapilárkou do voľného priestoru. Polymérna tavenina sa na vstupe do kapiláry predlžuje a v jednom smere sa zmenší. Ochota materiálu predĺžiť sa je daná ťahovou viskozitou, ktorá určuje odpor voči preťahovaniu. Dochádza tu k smykovému toku, ktorý nastáva ale až po vtečení taveniny do úzkej kapiláry a pri meraní, je hodnota smykovej viskozity prvoradá.

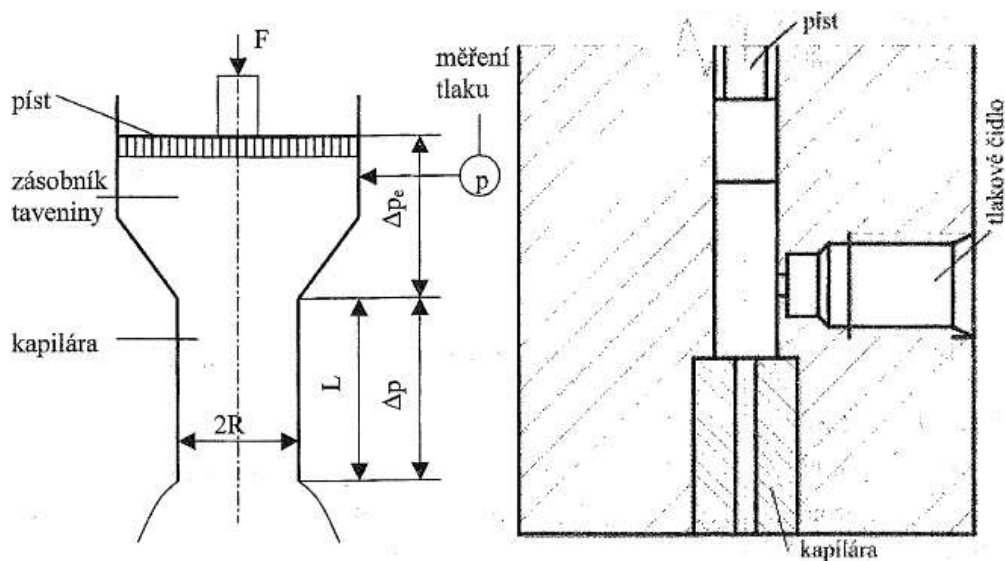
Tavenina materiálu je dopravovaná na koniec kapiláry pomocou tlakového spádu, čím v nej vzniká tlakom riadený tok (Pressure drive flow). Rýchlostný profil, v prípade newtonských látok, má tvar paraboly zobrazeného na *Obr. 27*, kde maximálna rýchlosť je na jej vrchole a minimálna, teda nulová, v prípade že nedochádza k sklzu na stene, je na obtekaných stenách.



*Obr. 27. Tlakom riadený tok (Pressure driven flow)*

Ak tavenina ľahko vteká do kapiláry, je tlaková strata malá a preto i ťahová viskozita je malá. Pretlačenie kvapaliny je kontrolované rýchlosťou posuvu piestu poháňaného pomocou motoru. Pred meraním je nutné poznať rozmery kapiláry ako je dĺžka  $L$  a priemer  $\phi D$ .



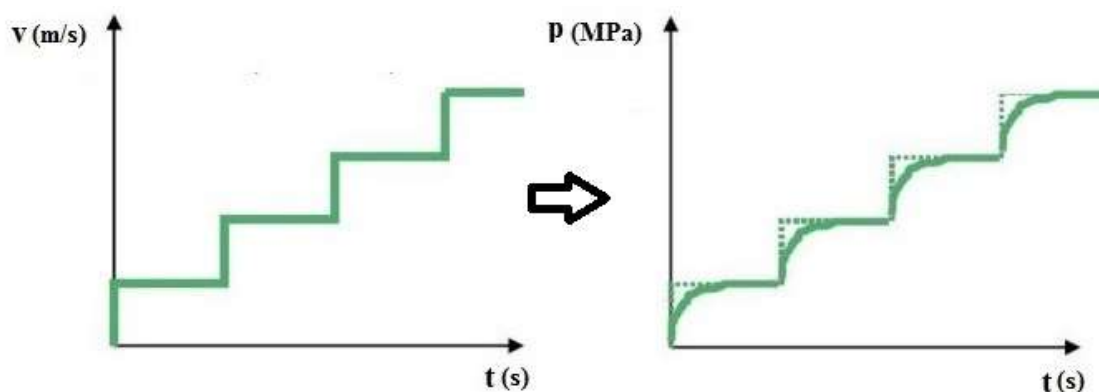


Obr. 28. Kapilárny reometer [2]

Pre danú rýchlosť posuvu piestu je tlak vo valci konštantný. Na začiatku kapiláry tlak mierne poklesne a ku jej koncu klesá už lineárne.

### 2.2.1 Merané veličiny výtlačného reometru

Na výtlačnom reometri môžu byť merané dve veličiny, ktoré sa vzájomne ovplyvňujú. V prvom prípade, ktorý je častejšie používaný, je na začiatku nastavená konštantná rýchlosť posuvu piestu, vďaka ktorej je následne meraný tlakovým čidlom tlak vo valci. Merané veličiny zobrazuje Obr. 29.



Obr. 29. Merané veličiny výtlačného reometru

Na základe zistených hodnôt tlaku, merací prístroj ukáže príslušnú hodnotu zdánlivého smykového napätia  $\tau_a$ , ktoré je možné vypočítať vzťahom:

$$\tau_a = \frac{p \cdot R}{2L} \text{ (Pa)} \quad (9)$$

kde  $p$  je meraný tlak vo valci,  $R$  je polomer kapiláry a  $L$  je jej dĺžka. V druhom prípade je konštantný tlak a meria sa rýchlosť posuvu piesta.

Na základe zistených hodnôt rýchlosti, merací prístroj v tomto prípade ukáže príslušnú hodnotu rýchlosti smykovej deformácie  $\dot{\gamma}$ , ktorú je možné vypočítať vzťahom:

$$\dot{\gamma}_a = \frac{4 \cdot Q}{\pi \cdot r^3} \text{ (1/s)} \quad (10)$$

kde  $Q$  je objemový prietok daný vzťahom:

$$Q = S \cdot v \text{ (m}^3\text{/s)} \quad (11)$$

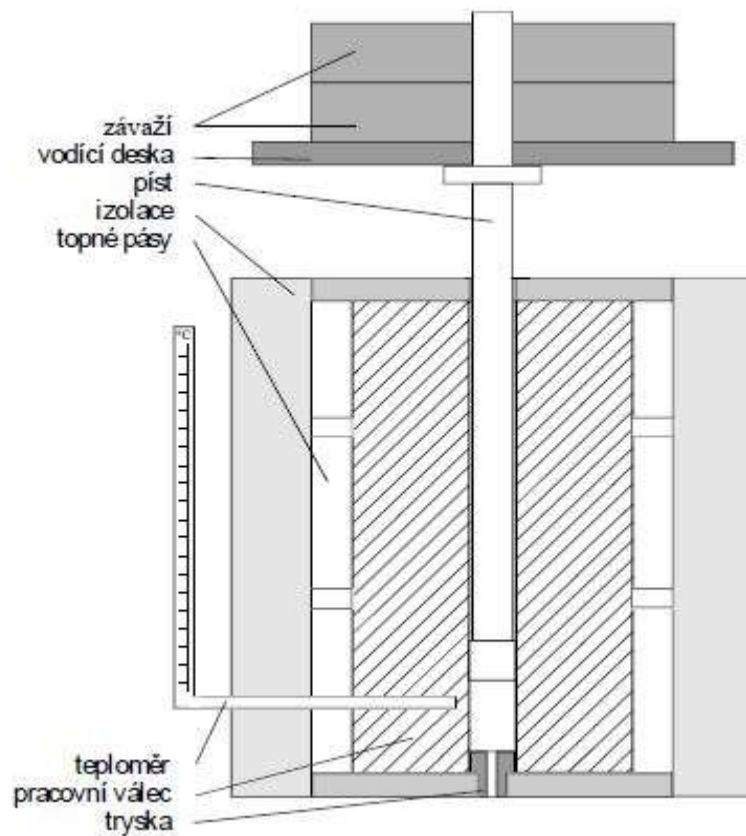
kde  $v$  je rýchlosť posuvu piesta a  $S$  je kolmá plocha prierezu valca. Vďaka znalosti smykového napätia  $\tau$  a rýchlosti smykovej deformácie  $\dot{\gamma}$ , je možné vypočítať smykovú viskozitu podľa známeho vzťahu:

$$\eta_a = \frac{\tau_a}{\dot{\gamma}_a} \text{ (Pa} \cdot \text{s)} \quad (12)$$

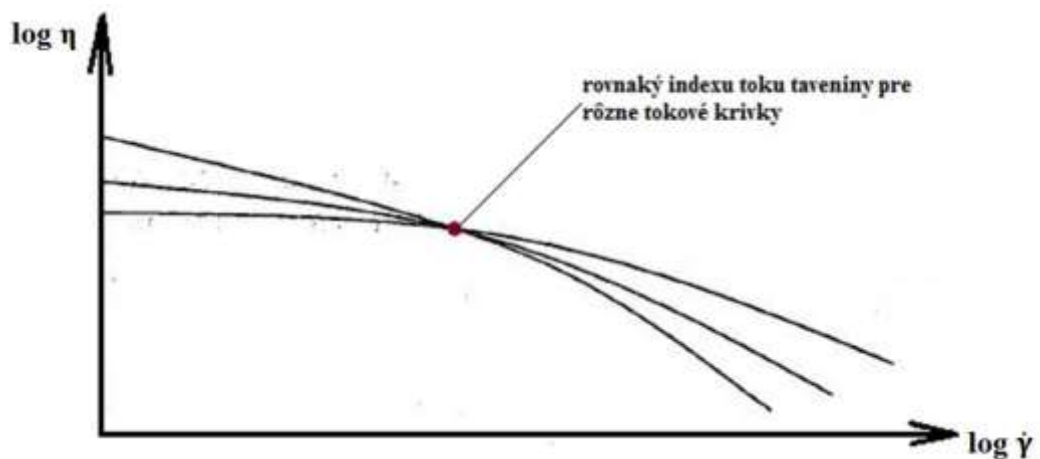
V druhom prípade je to naopak. Na začiatku je nastavený konštantný tlak vo valci, z ktorého je následne meraná rýchlosť posuvu piestu.

### 2.2.2 Index toku taveniny

Ide o index, ktorý udáva množstvo taveniny v gramoch alebo  $\text{cm}^3$ , ktoré pretečie úzkou kapilárou s presne definovanou geometriou, v priebehu 10 minút a to pri presne definovaných podmienkach. Index toku taveniny predstavuje jeden jediný bod na tokovej krivke, ktorý je zobrazený na *Obr. 31*. Väčšinou býva súčasťou materiálových listov. Meranie indexu toku taveniny je dané normou ČSN 64 0861. Na *Obr. 30*, je možné vidieť schému meracieho zariadenia.



Obr. 30. Schéma zariadenia na meranie indexu toku taveniny [17]



Obr. 31. Index toku taveniny

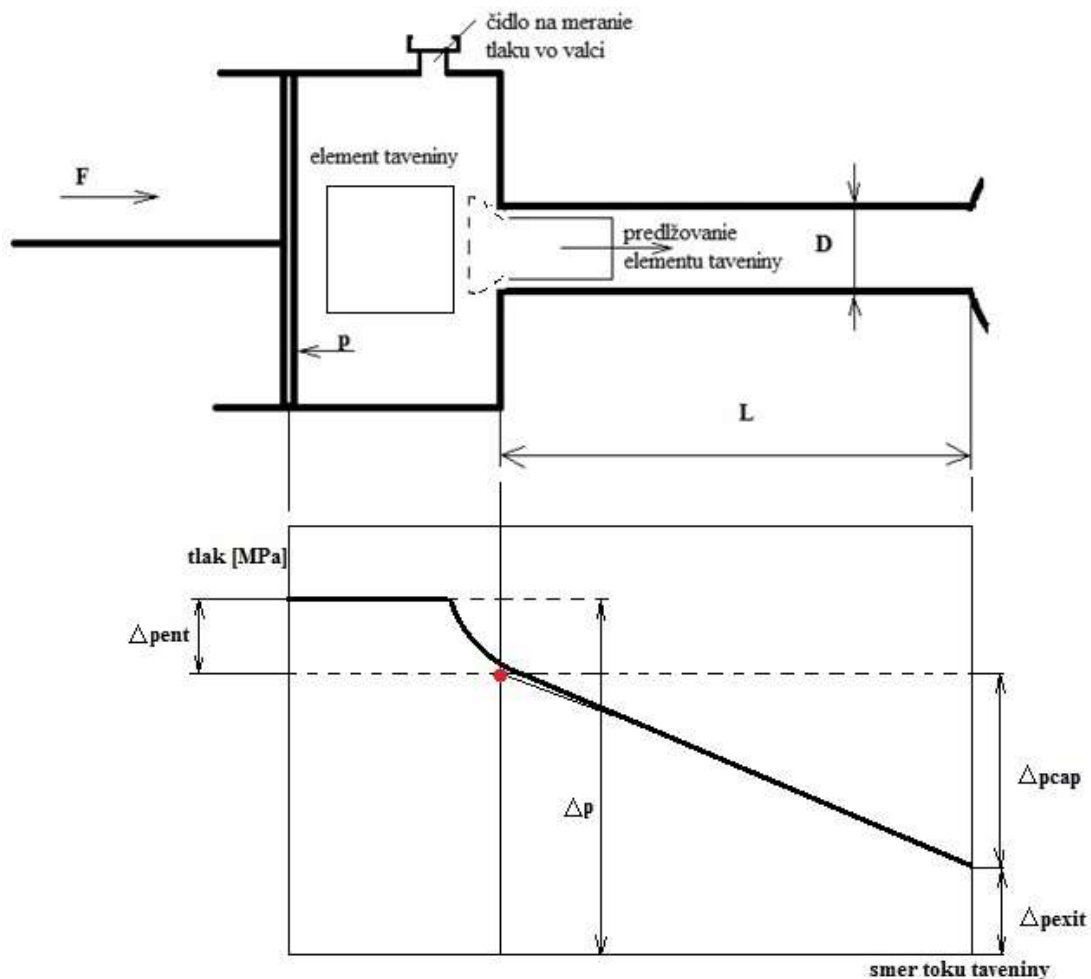
Zisťovanie indexu toku taveniny slúži k posudzovaniu vhodnosti použitia určitého polymérneho materiálu k výrobe polotovaru daného konštrukčným riešením. Obecne je v priemyselnej praxi používaný ako jednoduchá a lacná metóda kontroly vstupných surovín.

## 2.3 Korekcie a nestability kapilárneho reometru

Hodnoty získané na kapilárnom reometri nie sú výsledné, pretože ich použitím by bolo dopustené vzniku chýb. Je nutné ich ešte následne korigovať.

### 2.3.1 Bagleyho korekcia

U kapilárneho reometru je možné merať tlak len na vstupe taveniny do kapiláry. Tento tlak zahrnuje v sebe tlakovú stratu na vstupe, v kapiláre a na výstupe kapiláry, ako to popisuje aj *Obr. 32*. Vstupná tlaková strata je daná elongačnou viskozitou a výstupná tlaková strata je daná elasticitou. Pre stanovenie smykovej viskozity je potrebné poznať ale tlakovú stratu v kapiláre, je nutné zistiť súčet vstupnej a výstupnej tlakovej straty. Prvý, kto sa zaoberal týmto javom tlakových strát bol Bagley. [7]

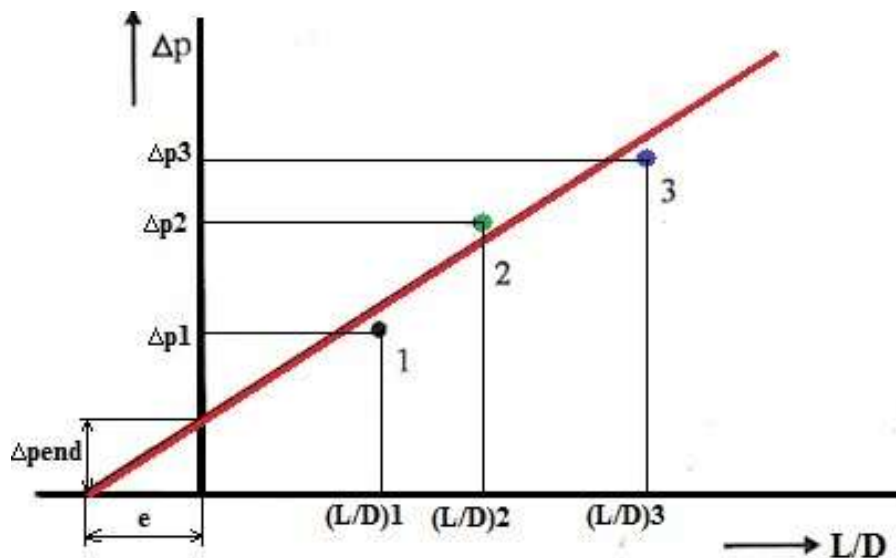


*Obr. 32. Priebeh tlakových strát*

Stanovenie vstupnej a výstupnej tlakovej straty je možné dosiahnuť dvoma spôsobmi. Pri prvom spôsobe je použitie kapiláry s minimálnou dĺžkou, cca 0.25mm. V tomto prípade je tlaková strata v kapiláre nulová a zmeraný tlak dáva hodnotu súčtu tlakovej straty a vstupe a výstupe kapiláry. Korigované smykové napätie má potom tvar:

$$\tau_k = \frac{(\Delta p - \Delta p_{end}) \cdot R}{2L} \text{ (Pa)} \quad (13)$$

kde veličina  $\Delta p_{end}$  je súčet vstupnej  $\Delta p_{ent}$  a výstupnej  $\Delta p_{exit}$  tlakovej straty. Druhým spôsobom je využitie Bagleyho grafu zobrazeného na Obr. 33, ktorý je zostrojený pri použití troch a viacej kapilár, ktoré majú rovnaký priemer  $D$ , ale rozdielny pomer  $L/D$ . Následne je merané tokové chovanie pri rôznych rýchlostiach smykovej deformácie. Namerané hodnoty tlakového spádu sú vynesené do grafu. Na vzniknuté body je použitá lineárna regresia a sú aproximované do hodnoty  $L/D = 0$ . Pre každú hodnotu rýchlosti smykovej deformácie je možné odčítať príslušnú hodnotu  $\Delta p_{end}$ , charakterizujúcej súčet tlakovej straty na vstupe a výstupe kapiláry. (7)



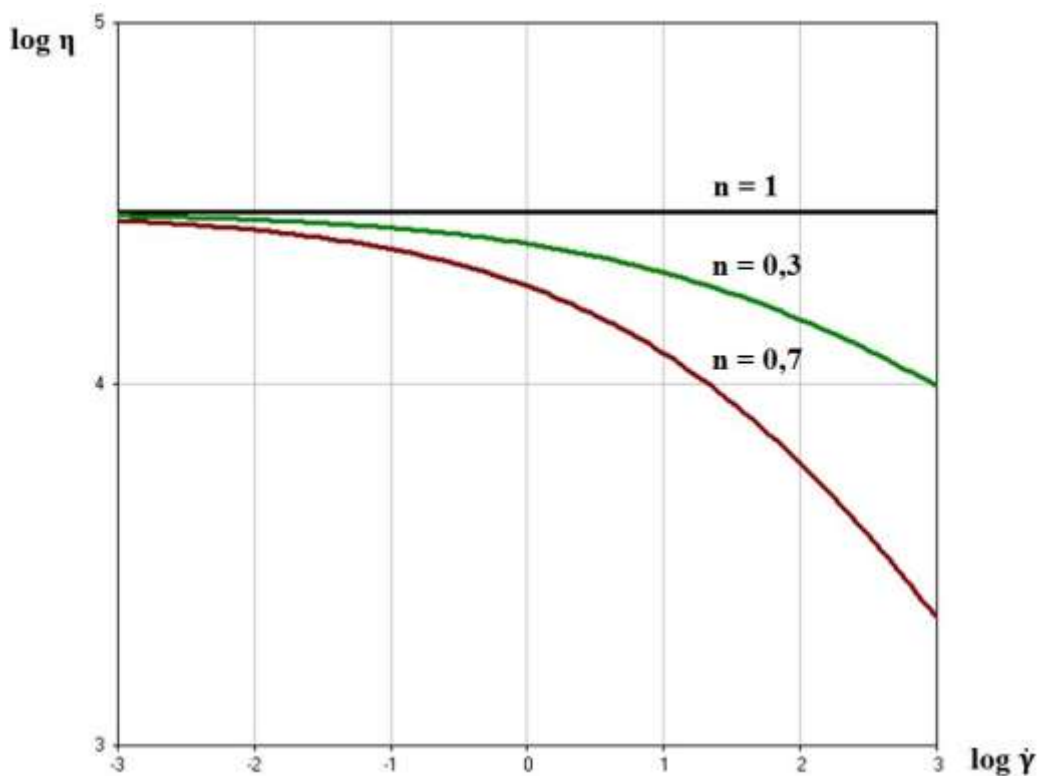
Obr. 33. Bagleyho korekcia „e,,

Potom platí že korigovaná hodnota smykového napätia  $\tau_k$  je daná vzťahom:

$$\tau_k = \frac{\Delta p}{2 \left( \frac{L}{R} + e \right)} \text{ (Pa)} \quad (14)$$

### 2.3.2 Rabinowitch korekcia

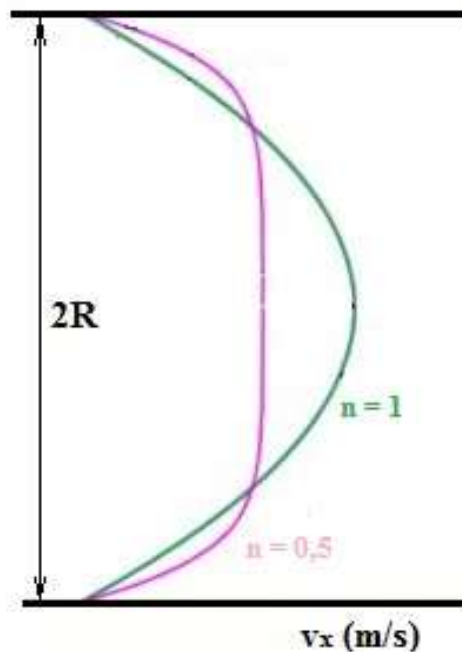
Pri toku nenevtonskej látky kapilárou je tvar rýchlostného profilu odchýlený od paraboly, ktorý je typickým znakom rýchlostného profilu Newtonskej látky. Odchýlka je tým väčšia, čím je index nenevtonského chovania  $n$  nižší než 1. Poukazuje to aj *Obr. 34*. Pre newtonské látky je jeho hodnota rovná 1. Rabinowitch korekcia teda zahrňuje odchýlku od ideálneho tvaru rýchlostného profilu kapilárou. [7]



*Obr. 34. Rabinowitch korekcia*

Zdanlivá hodnota rýchlosti smykovej deformácie (10) platí len pre Newtonskú kvapalinu. Jej použitím by bolo dopustené vzniku chyby. Preto je potrebné stanoviť index nenevtonského chovania  $n$  ktorý charakterizuje mieru odklonu od chovania Newtonského. Index nenevtonského chovania má tvar:

$$n = \frac{d \log(\tau_k)}{d \log(\dot{\gamma}_a)} (-) \quad (15)$$



Obr. 35. Vplyv indexu  $n$  na rýchlostný profil  $v_x$

Z Obr. 35 je možné pozorovať, že s klesajúcim indexom  $n$  dochádza k nárastu rýchlosti smykovej deformácie na krajoch stien a k poklesu rýchlosti v strede. Plochy pod jednotlivými krivkami sú rovnaké.

Následne môže byť pomocou Rabinowitch korekcie stanovený výsledný korigovaný tvar rýchlosti smykovej deformácie vzťahom:

$$\dot{\gamma}_k = \frac{4 \cdot Q}{\pi \cdot R^3} \left( \frac{3 \cdot n + 1}{4 \cdot n} \right) (Pa) \quad (16)$$

Dosadením vzťahu (13) alebo (14) do rovnice pre výpočet smykovej viskozity, je výsledná hodnota korigovanej smykovej viskozity daná vzťahom:

$$\eta_k = \frac{\tau_k}{\dot{\gamma}_k} (Pa \cdot s) \quad (17)$$

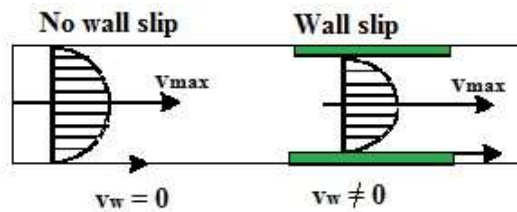
### 2.3.3 Sklz na stene

Jedná sa o jav, ku ktorému dochádza pri prekročení určitej kritickej hodnoty smykového napätia na stene. Jav je sprevádzaný zmenou rýchlostného profilu z paraboly ako je možné vidieť aj na Obr. 36.

Z hľadiska energetických nárokov je tento jav vhodný pri procese vytlačovania polyolefínov, pretože znižuje trenie taveniny a tým i napätie na stene, čím sa zníži

nepriaznivý vznikajúci nepriaznivý jav pri vytlačovaní spôsobujúci popraskaný povrch (shark skin).

Polymérna tavenina začne sa stene klzať len v prípade prekročenia určitej hodnoty smykového napätia  $\tau$ , ktorú je potrebné stanoviť experimentálne. Meranie sa robí na kapilárach, ktoré majú odlišný rádius, ale rovnaký pomer  $L/D$  (Mooneyho metóda).



Obr. 36. Rýchlostný profil sklzu na stene

Plný objemový prietok je daný vzťahom:

$$Q_p = Q_\tau + Q_s \text{ (m}^3/\text{s)} \quad (18)$$

kde  $Q_\tau$  je objemový prietok pri smyku v  $\text{m}^3/\text{s}$  a  $Q_s$  je objemový prietok pri sklze v  $\text{m}^3/\text{s}$ . Podľa tohto vzťahu možno ďalej vyjadriť:

$$\frac{\dot{\gamma}_a \cdot \pi \cdot R^3}{4} = \frac{\dot{\gamma}_k \cdot \pi \cdot R^3}{4} + V_s \cdot \pi \cdot R^2 \quad (19)$$

kde  $V_s$  je sklzová rýchlosť. Upravením vzťahu je tvar pre zdanlivú rýchlosť smykovej deformácie  $\dot{\gamma}_a$ :

$$\dot{\gamma}_a = \dot{\gamma}_k + \frac{4 \cdot V_s}{R} \text{ (1/s)} \quad (20)$$

Výsledkom je závislosť sklzu na stene, na rýchlosti smykového napätia  $\dot{\gamma}_k$ .

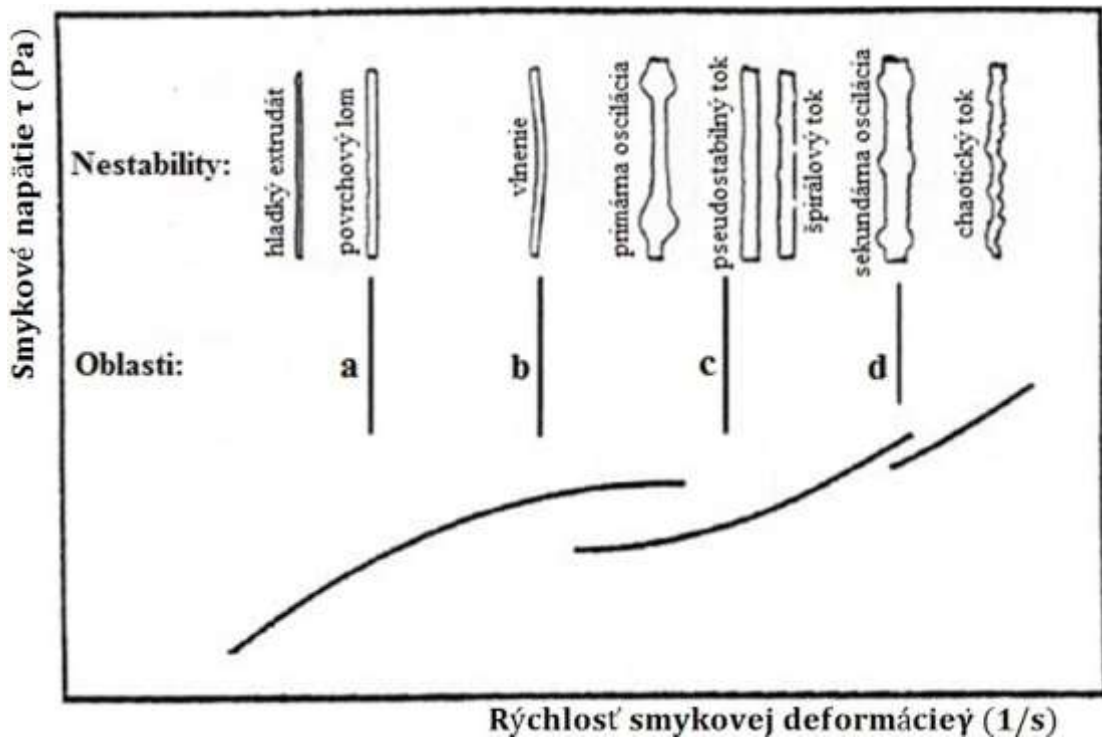




Obr. 37. Sklz na stene

### 2.3.4 Nestability

Pri toku polymérnej taveniny môže dochádzať k rade nestabilit zobrazených na Obr. 38. Tie sú delené do troch základných typov a to na shark skin, oscilačný tok a elastická turbulencia.



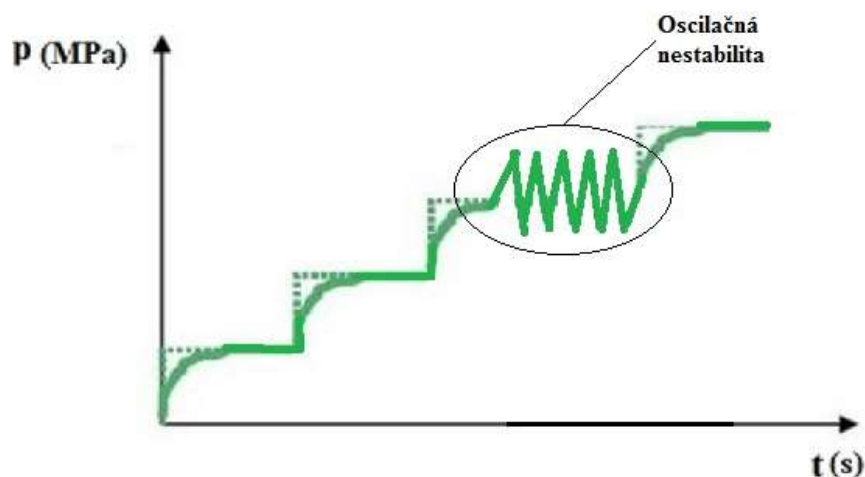
Obr. 38. Závislosť výskytu tokových nestabilit na rýchlosti smykovej deformácie [14]

### Povrchový lom (shark skin)

Nestabilita prejavujúca sa hlavne pri nízkych smykových rýchlostiach deformácie a pri hodnote smykového napätia na stene nad 140kPa. Dochádza pri ňom k vzniku zvrásneného povrchu na výslednom produkte, ktorý má po obvode ryhy a kontinuálne šrobovice. Je spojený s procesom vytlačovania a dochádza k nemu pri výstupnej štrbine, kde je priemer kanálu najužší. [14]

### Oscilačný tok

Nestabilita sa prejavuje tlakovými pulzáciami v priebehu toku, zobrazenými na *Obr. 39* a to hlavne u polyolefínov. Toková krivka je pri tejto nestabilite rozvetvená, pretože rýchlosti smykovdej deformácii pri tomto toku zodpovedajú dve hodnoty tlakového spádu a teda aj dve hodnoty smykového napätia. K nestabilite dochádza v dôsledku zapletania a rozpletania polymérnych reťazcov na stene kapiláry. [14]



*Obr. 39. Oscilačná nestabilita*

### Elastická turbulencia

Je nestabilita, ktorá sa z počiatku prejavuje ako klasická pulzácia, ale so zvyšujúcou sa hodnotou rýchlosti smykovdej deformácie časom dochádza k pravidelnému vlneniu až dokonca k rozrušeniu a rozpadu vytlačovanej struny. Táto nestabilita prebieha pri vysokých rýchlostiach smykovdej deformácie. Dôvod vzniku tejto nestability je spojovaný s poruchami laminárneho prúdenia, vplyvu disipačnej energie pri toku, vstupnými efektmi či fázovou zmenou prebiehajúcou v kapiláre ako dôsledok orientácie molekúl za vysokých smykových rýchlostí. [14]

**Fázová separácia**

U vysoko plnených materiáloch, ktoré majú komplexné vlastnosti, môže dochádzať k fázovej separácii, spôsobenej nárastom smykového napätia. Dôsledkom je separácia jednotlivých zložiek z feedstocku. Separácia je spôsobená vznikom vysokej smykovej sily a deformácie, počas plnenia vstrekovacej formy. Takto odseparované zložky sú následne zachytávané na povrchu vstrekovacej formy. [8]

### 3 PLNENÉ SYSTÉMY

Plnivá v polyméroch sú využívané už niekoľko desiatok rokov. Spočiatku boli pridávané do polymérov len empiricky. Ich potreba využitia je spätá so zvyšujúcimi sa požiadavkami na plastové výrobky a s obmedzenými možnosťami výroby nových polymérnych materiálov. Plnivá si nachádzajú využitie najmä pri zmenách fyzikálnych vlastností (tvrdosť, pevnosť, húževnatosť atd.) podľa určitých požiadaviek, ale aj pri znížení ceny výsledných výrobkov. Ich správnym použitím sú dosiahnuté požadované technické a ekonomické parametre.

Pojem plnivo je používaný v súvislosti s opisom inertných pevných látok, ktoré sú rozptýlené v polymérnej matrici a to bez významnejšieho vplyvu na molekulárnu štruktúru polyméru. Tento termín je obmedzený pre tie materiály, ktoré sú vo forme oddelených častíc alebo vlákien s dĺžkou nepresahujúcou niekoľko palcov. Plnivá možno kategorizovať do rôznych skupín, z ktorých časť je poukázaná napríklad v *Tab. 3* a *Tab. 4*.

*Tab. 3. Rozličné typy používaných plnív [12]*

Organické			
Celulózy	Ligníny	Proteíny	Syntetiky
alfa celulóza, Cotton flock, Sisal, juta, drevená drť, Shell flour, Cotton- seed hulls, Cotton linters, korkový prášok	spracovateľský lignín, podzemná kôra	sójová múčka, keratín	acryl, nylon, polyestéry
Anorganické			
Oxidy	Silikáty	Sulfáty	Karbóny
oxidy hliníku magnézia a zinku, oxid anitimonitý, kremeň, kremelina, hydrogél, aerogél	kalciové a magnéziové silikáty, íl, mastenec, sľuda, azbest, živica, pamza, vermikulit, podlahová bridlica	Sulfáty kalcia a bária	čierny karbón, grafit

Ako je poukázané v *Tab. 4*, plnivá možno kategorizovať na tuhé a pružné. Tuhé sú charakteristické tým, že nemenia svoj tvar alebo priestorovú konfiguráciu v polymérnej matrici. U pružných plnív je to tak, že ich priestorové usporiadanie v rámci polymérnej matrice nie je definované.

Tab. 4. Druhy tuhých a pružných plnív [12]

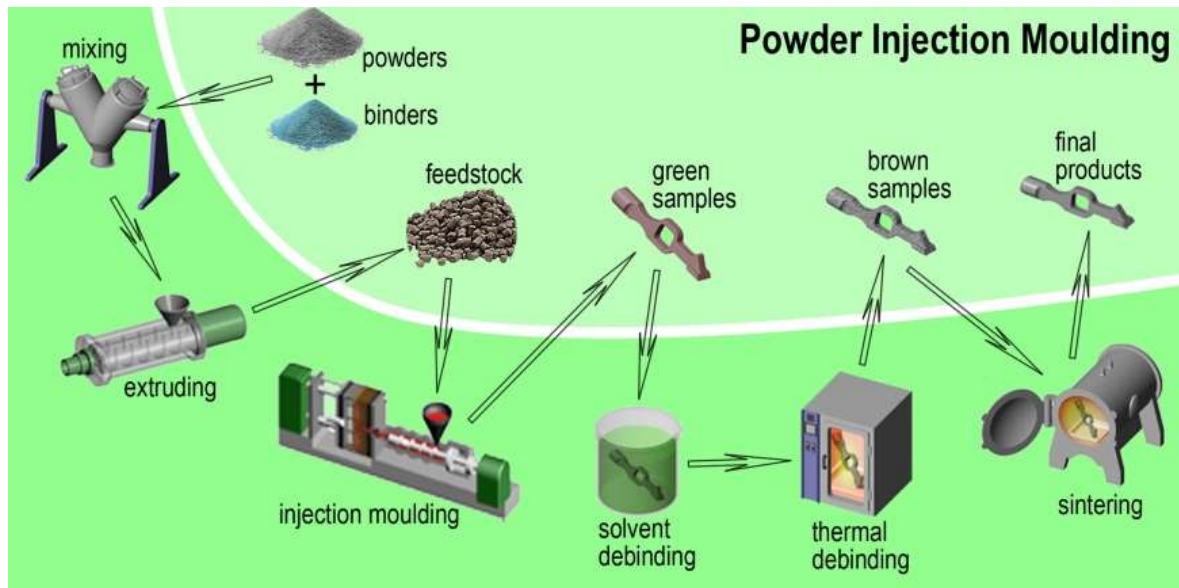
Typy plnív	
Tuhé	Pružné
oxid hlinitý, uhličitan vápenatý, hydroxid vápenatý, kremičitan vápenatý, íl, skelné vlákna, hydroxid horečnatý, kovové vlákna, sľuda, mastenec	azbestové vlákna, bavlnené vlákna, kevlarové vlákna, nylonové vlákna, polyesterové vlákna, sisal

### 3.1 Powder injection molding (PIM)

Vstrekovanie prášku materiálu, z anglického názvu Powder Injection Molding, patrí medzi špeciálne metódy vstrekovania materiálov. Ide o vstrekovanie plastov s prídavným práškom na báze kovu alebo keramiky. Metóda je určená pre hromadnú výrobu vysoko presných dielcov s výbornou kvalitou povrchu. Úloha polyméru je len ako spojovací materiál. Vyskytuje sa len v počiatočnej fáze. Základným materiálom je ale plnivo, teda prášok tvrdého kovu, oceli, karbidu kremíku, oxidu hliníku a podobne.

Celý proces technológie je zobrazený na *Obr. 40* a má viacero fáz. V prvej fáze dochádza k zmiešaniu a homogenizácii prášku spojovacieho materiálu teda plastu s práškom. Nasleduje vytvorenie granúl, z dôvodu jednoduchšej manipulácie, ktoré sú následne vstrekované vysokou rýchlosťou do uzavretej dutiny formy. Výsledkom je výstrek (green part). V ďalšej fáze je potrebné odstrániť polymérny materiál pomocou rôznych spôsobov (tepelne, chemicky alebo rozpúšťaním). Na konci fázy vzniká pórovitá štruktúra (brown part). Nakoniec nasleduje spekanie prášku v peciach pri vysokej teplote, ktorá odpovedá druhu použitého prášku. Výsledný diel vykazuje vysokú homogenitu a izotropné zmrštenie, ktoré je v porovnaní s klasickou technológiou vstrekovania výrazne vyššie, približne až o 20%. [9]

PIM je proces určený hlavne pre výrobu malých a detailných výrobkov z kovu alebo keramiky. Hlavnou úlohou procesu je kombinácia vlastností polyméru a kovu. Polyméry sú lacné ľahko dostupné a preto je ich použitie v technológii PIM výhodné.



Obr. 40. Proces PIM technológie [10]

Metóda PIM si nachádza uplatnenie najmä v automobilovom priemysle pri výrobe rôznych dielov, v textilnom priemysle, v zdravotníctve, elektrotechnike a podobne. PIM je ideálny proces pre výrobu zložitých a funkčných dielov, ako je možné vidieť aj na Obr. 41, vyrábaných v hromadnej výrobe, s vysokými požiadavkami na materiál. Jeho výhodou je, že vďaka spojovaciemu materiálu ktorý je úplne odstraňovaný pri určitých teplotách, stačí používať menej nákladné zariadenia ako pri použití inej technológie. Výhodou je tiež, že proces nepodporuje vznik kyslíku a uhlíku v danom materiáli.



Obr. 41. Výroba malých a zložitých súčastí PIM technológiou [11]

### 3.2 Plnené materiály pre PIM technológiu

Druh plniva závisí od výsledného využitia hotového výrobku. Najčastejšie používané plnivá sú z kovov napríklad železo, ocele, vysoko rýchlostné ocele, ťažké kovy, titán, atd. U keramických práškoch sú používané napríklad nitrid bóru,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  atd. Ich koncentrácia v polyméru býva rôzna. [8]

### 3.2.1 Zloženie PIM feedstocku

Zmes pre vstrekovanie PIM sa skladá z práškov kovu a polyméru, ako ej možné vidieť aj na *Obr. 42*. Pomer prášku kovu a polyméru je vždy presne daný. Množstvo spojovacieho materiálu v systéme býva v rozsahu 50 až 70%, oštatok tvorí prášok určitého kovu. Obvyklá veľkosť kovových častíc pre PIM technológiu je približne v rozmedzí 0,5 až 20  $\mu\text{m}$ , u kovov pre keramiku býva hodnota ešte menšia. Veľkosť kovových častíc je dôležitá pre správne spekanie. Tvar častíc môže byť rôzny a je ovplyvnený výrobou. Gulatý tvar častíc zabezpečuje lepšie chovanie pri toku. Častice kovového prášku by nemali obsahovať vzduchové bubliny, ich povrch by mal byť čistý, nemali by sa drobiť a lepiť sa na seba. [8]



*Obr. 42. Feedstock zložený z polymérneho spojiva a prášku kovu [13]*

### 3.2.2 Role polymérneho spojiva

Polymérne spojivo je má pri PIM technológii významnú úlohu. Okrem spojovania častíc kovu zabezpečuje taktiež mazanie častíc počas procesu vstrekovania a následne ich pred spekaním drží pokope. Samotné spojivo sa skladá väčšinou z troch častí a to z hlavnej zložky (parafín, POM, PVA, PEG, epoxidy, voda atd.), ďalej z nosného polyméru, ktorým môže byť napríklad PE, PP, PS, PMMA atd. a nakoniec aditív (glycerín, kyselina olejová a stearová atd.) [8]

### 3.2.3 Závislosť viskozity na plnení

Viskozita výsledného feedstocku sa mení s obsahom kovového prášku. Platí teda, že so stúpajúcim množstvom použitého prášku stúpa aj veľkosť viskozity. Je to spôsobené tým, že pri väčšom množstve kovového prášku je v systéme menšie množstvo spojiva a častice prášku sú preto v bližšom kontakte. Tieto častice kovového prášku môžu byť až v tak tesnom kontakte, že spojivo uzamknú a zapríčinia jeho nehybnosť. Z tohto hľadiska materiál horšie potečie, preto viskozita s plnením rastie. [8]

## 4 ZHRNUTIE TEORETICKEJ ČASTI

Teoretická časť diplomovej práce pojednáva o vednom obore „reológii“, ktorý je potrebný pri skúmaní tokového chovania polymérnych tavenín. Jeho základnou veličinou je viskozita vznikajúca pri toku látok, ktorej znalosť je potrebná pri procesných návrhoch a konštrukčných riešeniach, preto aj znalosť veličín, ktoré majú na ňu vplyv je nevyhnutná. Na základe poznatku tokového chovania a rýchlosti tvorby a rozpadu zapletení, do ktorých sú dlhé polymérne reťazce zbalené, je možné rozdeliť kvapaliny alebo látky do určitých tried.

Každý polymérny materiál má inú hodnotu viskozity, ktorá je zisťovaná, resp. vypočítaná pomocou nameraných hodnôt na reometroch s rôznymi prevedeniami. Výpočty je nevyhnutné korigovať, inak by mohlo dôjsť k chybám vo výsledkoch a nato je potrebná znalosť Bagley a Rabinowitch korekcií. Medzi najpoužívanejšie reometre patria rotačný a kapilárny reometer, pričom každý má svoje výhody aj nevýhody a podľa nich je možné určiť vhodnosť ich použitia. Pri kapilárnom reometri dochádza k vytlačovaniu materiálu úzkou kapilárou do voľného priestoru, preto pri toku treba prihliadať na nestability, ktoré môžu vzniknúť.

Diplomová práca sa zaoberá štúdiom vysoko plnených systémov ku ktorým patri aj proces PIM. Je to vysoko inovatívna, kvalitná a presná metóda využívaná v hromadnej výrobe. Hlavou podstatou je zmiešanie kovového prášku a polymérneho spojovacieho materiálu, (hrá významnú úlohu v tomto procese), ktorý je ďalším procesom zo systému odstránený. Získané poznatky z oblasti reológie je možné v tejto oblasti plnohodnotne uplatniť, napríklad pri konštrukčných návrhoch vstrekovacích zariadení, spracovateľnosti zmesí atď.



## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

## 5 CIEĽ PRAKTICKEJ ČASTI

Cieľom praktickej časti diplomovej práce, je pripraviť plnené systémy na báze dvoch keramických práškov s komerčne dostupným spojivom a s určitou koncentráciou surfaktantu. Z pripravených zmesí pomocou výtlačného reometra pri daných podmienkach a rôznych kapilárach vyhodnotiť:

- Overenie homogénosti zmesí
- Vplyv viacnásobného pretlačenia zmesí kapilárou
- Vplyv veľkosti koncentrácie surfaktantu a druhu použitia kapiláry na priebeh viskozitnej krivky
- Vplyv korekcie na priebeh viskozitnej krivky
- Výpočet vstupnej tlakovej straty v kapiláre
- Vplyv teploty na priebeh viskozitnej krivky a citlivosť práškov na teplotu
- Meranie sklzu na stene kapiláry

## 6 POUŽITÉ MATERIÁLY

Pre prípravu vysoko plnených zmesí, boli použité 4 typy rôznych materiálov vypísaných v *Tab. 5*, z ktorých boli následne namiešané zmesi o rôznych koncentráciách kyseliny stearovej. Základom každej zmesi bol keramický prášok, polymérne spojivo a menšie množstvo kyseliny stearovej s rôznym percentuálnym obsahom.

*Tab. 5. Použité materiály*

Zložka	Označenie
Oxid hlinitý	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Oxid zirkónia	ZrO <sub>2</sub>
Licomont EK 853	LC
Kyselina stearová	SA

Hustota materiálov bola meraná pomocou plynového pyknometra, model ULTRAPYC 1200e, od výrobcu Quantachrome, ktorý je možné vidieť na *Obr. 43*. Ide o zariadenie slúžiace na stanovenie hustoty rôznych práškov z keramiky, polymérnych materiálov a kusových vzoriek zo skla, keramiky atd. Hustota bola meraná v prostredí dusíka. Presnosť merania je stanovená minimálnou hranicou 0,0001 g/cm<sup>3</sup> a to pre vzorky, ktorých objem je od 0,1 do 135 cm<sup>3</sup>.



*Obr. 43. Pyknometer ULTRAPYC 1200e*

## 6.1 Prášky

Pre prípravu vysoko plnených zmesí boli použité dva typy keramických práškov, ktoré sú zobrazené na *Obr. 44*.



*Obr. 44. Prášok a) oxid hlinitý, b) oxid zirkónia*

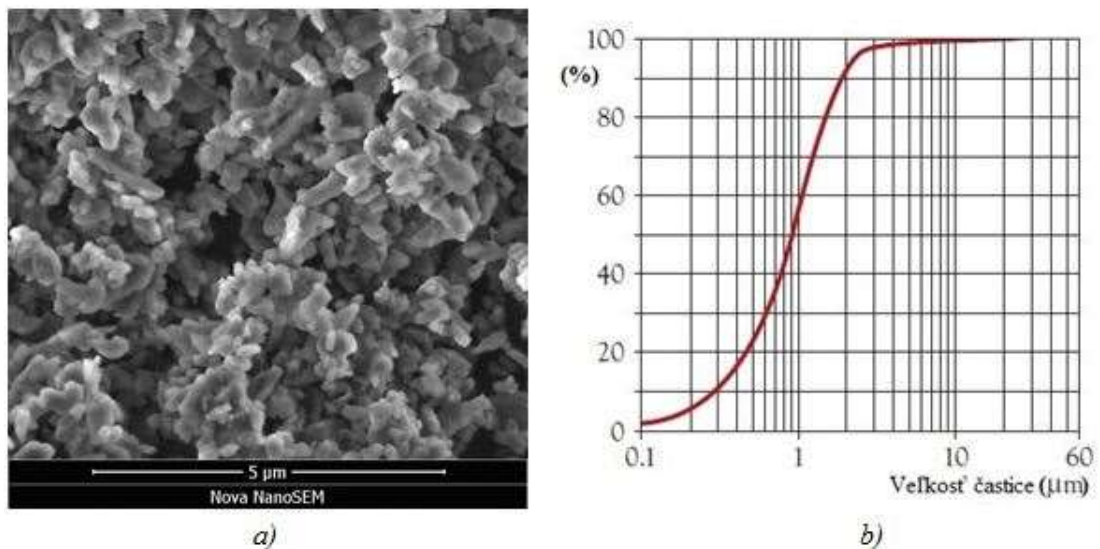
Pre vyobrazenie tvaru jednotlivých keramických častíc bol použitý rastrovací elektrónový mikroskop s autoemisnou katódou SEM, model Nova NanoSEM 450 od výrobcu FEI zobrazený na *Obr. 45*, ktorý poskytol detailný pohľad na tvar častíc oboch keramických práškov. Tento typ mikroskopu je určený k detailnému pozorovaniu povrchu vzoriek, s veľkou hĺbkou ostrosti a trojrozmerným aspektom. Výsledkom merania na SEM sú fotografie skenovaných povrchov s mierkou, pre porovnanie veľkosti jednotlivých častí. Bodové rozlíšenie prístroja je  $\leq 1$  nm pri 15 kV,  $\leq 4$  nm pri 1 kV a  $\leq 2$  nm pri 3 kV. Samotná veľkosť a distribúcia častíc, boli zistené od dodávateľov jednotlivých práškov.



*Obr. 45. SEM mikroskop [18]*

### 6.1.1 Oxid hlinitý - $\text{Al}_2\text{O}_3$

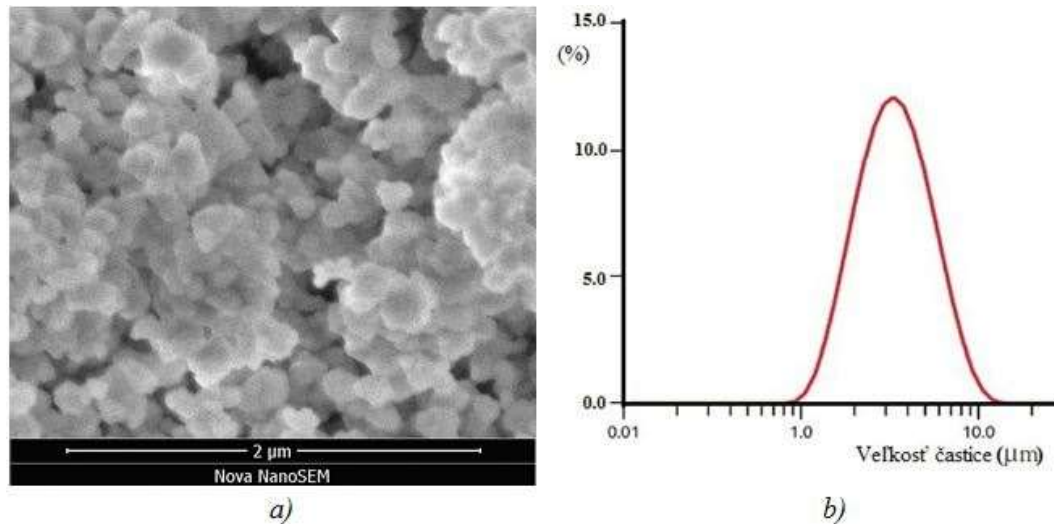
Ide o keramický prášok na báze  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ktorého hustota je  $4,0464 \text{ g/cm}^3$ . Veľkosť a distribúcia jednotlivých častíc prášku  $\text{Al}_2\text{O}_3$  je daná dodávateľom ALBEMARLE, kde  $d_{10} = 0,1 - 0,4 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $d_{50} = 0,5 - 0,8 \text{ }\mu\text{m}$  a  $d_{90} = 1,5 - 3 \text{ }\mu\text{m}$ . Je jedným z najrozšírenejších keramických práškov. Medzi jeho výhody patrí vysoká tepelná a chemická odolnosť, vysoká tvrdosť a oteru vzdornosť. Nevýhodou je pomerne vysoká krehkosť a slabá odolnosť proti teplotným šokom. Na *Obr. 46 a)*, je možné vidieť detailnejšiu SEM fotografiu prášku  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , s jeho nepravidelným tvarom častíc.



*Obr. 46. Prášok  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a) tvar častíc, b) veľkosť a distribúcia veľkosti častíc*

### 6.1.2 Oxid zirkónia – $\text{ZrO}_2$

Ide o keramický prášok, ktorého hustota je  $6,2363 \text{ g/cm}^3$ . Veľkosť a distribúcia jednotlivých častíc prášku  $\text{ZrO}_2$  je daná dodávateľom Vibrom spol. s.r.o., kde  $d_{10} = 1,8 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $d_{50} = 3,33 \text{ }\mu\text{m}$  a  $d_{90} = 6,19 \text{ }\mu\text{m}$ . Nachádza si uplatnenie najmä pri náročných podmienkach vďaka jeho kombinácii vlastností ako sú vysoká pevnosť, chemická odolnosť a lomová húževnatosť. Na *Obr. 47 a)* je možné vidieť detailnejšiu SEM fotografiu prášku  $\text{ZrO}_2$ , s jeho nepravidelným tvarom častíc.



Obr. 47. Prášok  $ZrO_2$  a) tvar častíc, b) veľkosť a distribúcia veľkosti častíc

## 6.2 Spojivo

Pre oba prášky bolo použité komerčne dostupné spojivo s rôznou koncentráciou kyseliny stearovej. Oba prášky je možné vidieť na Obr. 48.



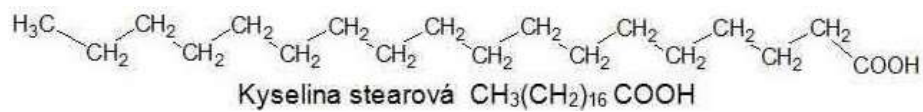
Obr. 48. Spojivo a) Licomont, b) kyselina stearová

### 6.2.1 Licomont EK 583

Ide o druh viac komponentného polymérneho spojiva od firmy eMBe, ktorého hustota je  $1,0748 \text{ g/cm}^3$ . Je bežne komerčne dostupné. Nachádza si uplatnenie pri príprave vysoko plnených zmesí, ako je tomu aj pri technológii PIM. Skladá sa z viacerých komponentov, ktorých presná receptúra je patentovaná a utajovaná dodávateľom. Keďže jedna jeho zložka je rozpustná vo vode, tak celé toto spojivo je čiastočne rozpustné vo vode a tým je uľahčený aj proces odstraňovania spojiva.

### 6.2.2 Kyselina stearová

Ide spojivo dodávané spoločnosťou Surfachem, ktorého hustota je  $1,0074 \text{ g/cm}^3$ . Využíva sa v oblasti kozmetiky ako zahusťovadlo, v potravinárskom priemysle s označením E570, a v spracovateľskom priemysle, kde sa používa pri dávkovaní v koncentrácií 1 hm. % až 5 hm. % na zlepšenie spracovateľnosti. Je veľmi dobre rozpustná v liehu ale prakticky nerozpustná vo vode. Teplota topenia kyseliny stearovej je  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ , pri  $358 \text{ }^\circ\text{C}$  vri. Na *Obr. 49*, je možné vidieť chemický vzorec kyseliny stearovej.



*Obr. 49. Chemický vzorec kyseliny stearovej [19]*

## 7 PRÍPRAVA ZMESÍ

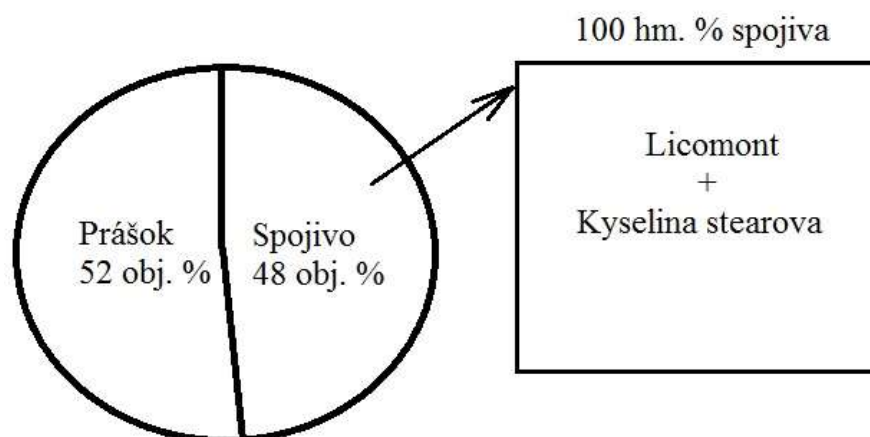
Základom prípravy zmesí, bolo určenie zloženia jednotlivých zmesí, výpočet navážiek jednotlivých surovín v zmesi s následným namiešaním zmesí.

### 7.1 Zloženie zmesí

Každá zmes sa skladala z jedného typu keramického prášku s konštantným plnením 52 obj. %, ktoré bolo zistené ako optimálne plnenie z predchádzajúcej štúdie. Obsah kyseliny stearovej sa pohyboval v rozmedzí od 0 do 5 hm. % spojiva a k tomu bol prispôsobovaný obsah licomontu v rozmedzí od 95 do 100 hm. % spojiva. V *Tab. 6* je možné vidieť percentuálne zloženie zmesí a na *Obr. 50* je grafické znázornenie zložiek v zmesi.

*Tab. 6. Zloženie zmesí*

Označenie zmesy	Prášok obj. %	LC hm. %	SA hm. %
Z1	52	100	0
Z2	52	99	1
Z3	52	98	2
Z4	52	97	3
Z5	52	96	4
Z6	52	95	5



*Obr. 50. Zloženie zmesí*



## 7.2 Výpočet navážiek zmesi

Na výpočet jednotlivých navážiek surovín, bol využitý program Excel. Na základe zistených hodnôt hustôt jednotlivých surovín, boli vypočítané jednotlivé hmotnosti navážiek pre konkrétne zmesi. Ako prvé bolo vypočítané zaplnenie komory  $z_k$  v  $\text{cm}^3$ :

$$z_k = \frac{V_k * z_k\%}{100} (\text{cm}^3) \quad (21)$$

kde  $V_k$  je objem komory v  $\text{cm}^3$ ,  $z_k\%$  je zaplnenie komory v %. Pre výpočet objemového množstva prášku platí vzťah:

$$\Phi_{pr.cm^3} = \frac{\Phi_{pr\%}}{100} * z_k (\text{cm}^3) \quad (22)$$

kde  $\Phi_{pr.\%}$  je objemové množstvo prášku v %. Na základe percentuálneho množstva prášku bolo vypočítané aj objemové množstvo plniva v  $\text{cm}^3$ :

$$\Phi_{pl.cm^3} = \frac{\Phi_{pl\%}}{100} * z_k (\text{cm}^3) \quad (23)$$

kde  $\Phi_{pl\%}$  je objemové zaplnenie komory v %. Ďalej bolo potrebné vypočítať hustotu jednej frakcie  $i$ :

$$\rho_{fi} = \frac{S_{zi}}{\rho} (\text{g/cm}^3) \quad (24)$$

kde  $S_{zi}$  je obsah suroviny  $i$  v zmesi a  $\rho$  je hustota suroviny  $i$  v  $\text{g/cm}^3$ . Na základe toho je merný objem daný vzťahom:

$$\bar{V} = \frac{1}{\sum \rho_{fi}} (\text{g/cm}^3) \quad (25)$$

Zo získaných výsledkov, bola vypočítaná konkrétna hmotnosť určitej zložky zo zmesi:

$$m_{zi} = \bar{V} * \Phi_{pl.cm^3} * S_{zi} (\text{g}) \quad (26)$$

Vypočítané hodnoty hmotnosti surovín pre oba prášky je možné vidieť v *Tab. 7* a *Tab. 8*.

*Tab. 7. Hmotnosti surovín pre zmesi  $\text{Al}_2\text{O}_3$*

Zmes	Prášok (g)	LC (g)	SA (g)
Z1	94,69	23,22	0
Z2	94,69	20,76	2,31
Z3	94,69	18,33	4,58
Z4	94,69	15,93	6,83
Z5	94,69	13,57	9,04
Z6	94,69	11,23	11,23

Tab. 8. Hmotnosti surovín pre zmesi  $ZrO_2$ 

Zmes	Prášok (g)	LC (g)	SA (g)
Z1	145,93	23,22	0
Z2	145,93	20,76	2,31
Z3	145,93	18,33	4,58
Z4	145,93	15,93	6,83
Z5	145,93	13,57	9,04
Z6	145,93	11,23	11,23

Po výpočte jednotlivých hmotností surovín, boli zmesi navážené na laboratórnych váhach, zobrazených na Obr. 51, ktoré merajú s presnosťou na tisíciny milimetra.



Obr. 51. Laboratórne váhy

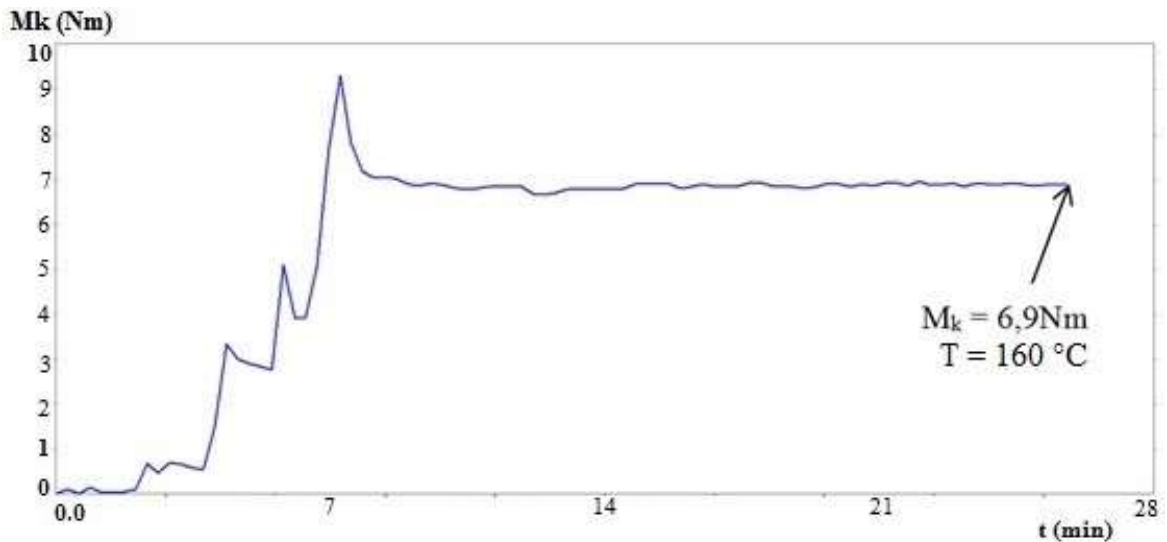
### 7.3 Miešanie zmesí

Na premiešanie a homogenizáciu zmesí bol použitý hnetáč Brabender zobrazený na Obr. 55, s obsahom komory hnetáča  $50\text{ cm}^3$ . Pri plnení bola zaplnená komora len na 90 obj. %, z dôvodu nárastu objemu miešanej zmesi pri teplote miešania. Pri zmesiach so  $ZrO_2$ , by bolo vhodnejšie menšie percentuálne plnenie, pretože zmesi sa pri plnení vytlačali von z komory a bolo náročnejšie tieto zmesi premiešať. Nastavené parametre miešania sú obsiahnuté v Tab. 9.

Tab. 9. Parametre miešania

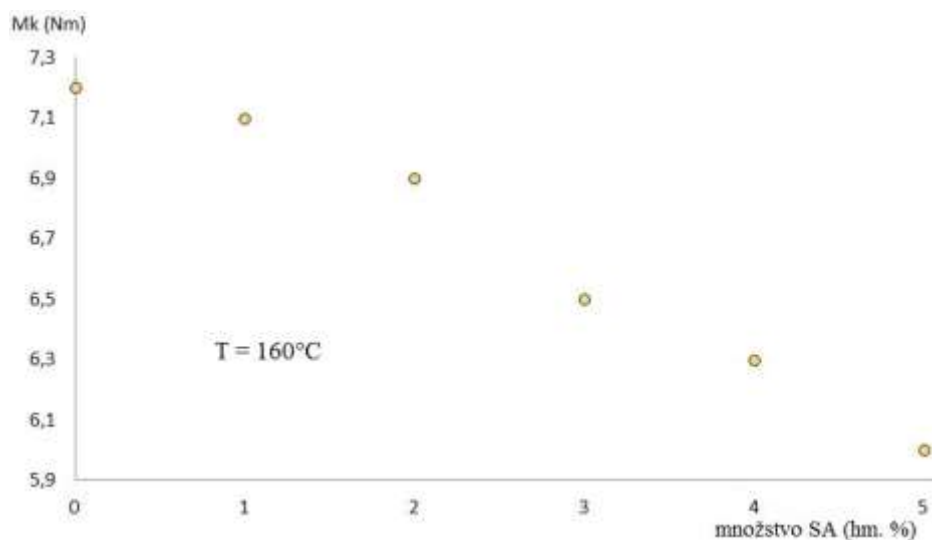
Zaplnenie komory	90 obj. %
Teplota miešania	160 °C
Otáčky hnetáča	50 ot/min

Hnetáč bol prepojený s PC pomocou programu WinMix a pri spustení miešacieho procesu, sa začal generovať krútiaci moment, ktorý bol zobrazený pomocou grafu Obr. 52. Na začiatku plnenia dochádzalo k prudkému nárastu krútiaceho momentu. Časom hodnota krútiaceho momentu začala klesať a ustáľovať sa na určitej hodnote, čo signalizovalo dostatočné zhomogenizovanie zmesi, a miešanie tak mohlo byť vypnuté.

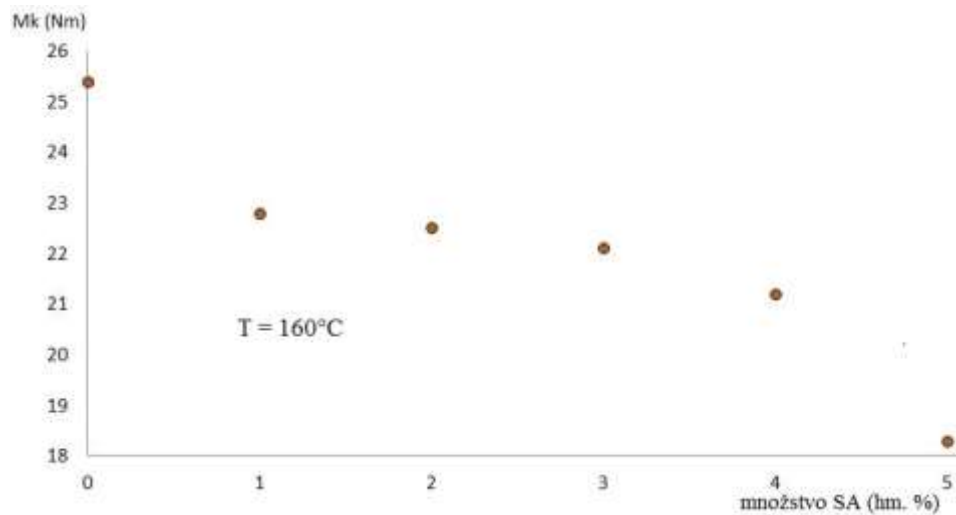


Obr. 52. Ukážka ustálenia krútiaceho momentu

Na Obr. 53 a Obr. 54, je možné vidieť priebeh ustálených krútiacich momentov pre oba prášky pri rôznych koncentráciách kyseliny stearovej. S rastúcou koncentráciou kyseliny, vznikali menšie výsledné krútiace momenty. Pri porovnaní oboch práškov,  $ZrO_2$  vykazoval pri miešaní väčšie krútiace momenty.



Obr. 53. Vplyv koncentrácie SA na  $M_k$  pre zmesi  $Al_2O_3$



*Obr. 54. Vplyv koncentrácie SA na Mk pre zmesi ZrO<sub>2</sub>*

Po premiešaní jednotlivých zmesí, bola komora hnetáča od zmesi vyprázdnená a po každom miešaní dôkladne očistená. Zatuhnutá, vyprázdnená zmes, bola následne rozdrvená na menšie častice zobrazené na *Obr. 56*. Tie boli uložené do vopred označených nádob s príslušným názvom a koncentráciou zmesi a následne použité pri meraniach.



*Obr. 55. Hnetáč Brabender a plniaca komora*



*Obr. 56. Namiešaná zmes rozdrvená na kúsky*

## 8 SKÚMANIE TOKOVÉHO CHOVANIA ZMESÍ

Na meranie tokového chovania zmesí, bol použitý prístroj Reograph 50 od výrobcu GOTTEFERT zobrazený na *Obr. 57*. Ide o model RG 50, s dvoma kapilármi. Pri meraní bola využívaná len jedna kapilára, z dôvodu presnejšieho merania a aby nedošlo k premiešaniu vytlačených zmesí. Prístroj bol prepojený s PC pomocou programu LabRheo 2.5.1, v ktorom boli na začiatku nastavené základné parametre z *Tab. 10*.

*Tab. 10. Parametre pri meraní*

Teplota merania	160 °C
Rozsah meraných rýchlostí	1000 – 35 1/s
Rýchlosť posuvu piestu	konštantná vzhľadom ku tlaku
Použité čidlá	0 – 200 bar, 0 – 500 bar, 0 – 1000 bar
Počet zaznamenávaných bodov	10
Použité kapiláry	20/1; 0/1; 20/0,5; 10/0,5; 5/0,5

Na základe udržania konštantnej rýchlosti posuvu piestu, prístroj zaznamenával tlak pomocou namontovaných tlakových čidiel, ktoré boli použité podľa toho, aký tlak vznikal pri meraní. Firma GOTTEFERT ponúka čidlá v rozlíšení 20 - 2000 bar s triedou presnosti 0,02 a presnosťou 0,4 %.

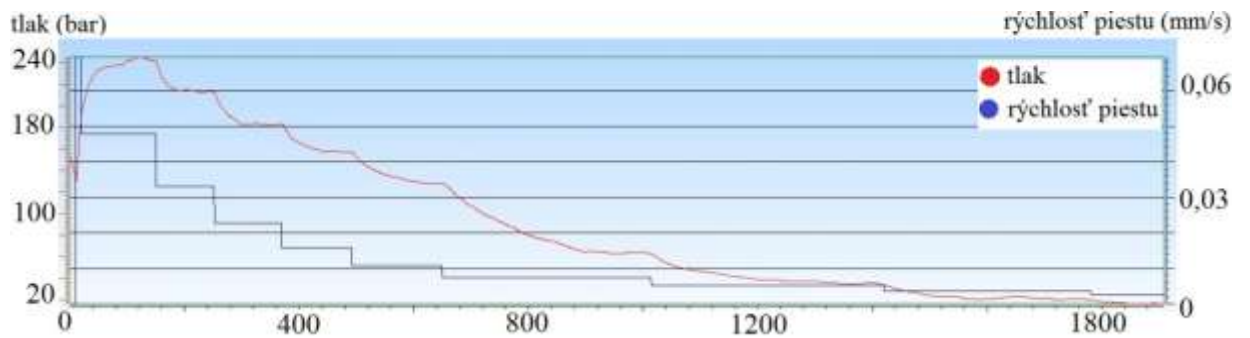


*Obr. 57. Reometer GOTTEFERT RG 50*

Vďaka meranému tlaku, prístroj automaticky vypočítaval a generoval *Tab. 11* s rýchlosťami smykovej deformácie, smykovým napätím a smykovou viskozitou a to všetko pri konkrétnej rýchlosti posuvu piestu. Bol generovaný aj graf závislosti tlaku a rýchlosti posuvu piestu na čase, ktorý je na *Obr. 58*.

Tab. 11. Hodnoty vygenerované reometrom

Piston speed	Pressure	Shear stress TAUap	Shear rate GAMMAap	Viscosity ETAap
[mm/s]	[bar]	[Pa]	[1/s]	[Pa s]
0,06944	185,64	116027,5	999,999	116,03
0,04785	241,96	151223,1	689	219,48
0,03299	212,95	133094,4	475	280,2
0,02271	182,9	114311,9	327	349,58
0,01563	156,97	98105	225	436,02
0,01076	128,01	80008,13	155	516,18
0,00743	62,37	38979,38	107	364,29
0,00514	33,91	21194,69	74	286,41
0,00354	19,87	12421,56	51	243,56
0,00243	16,3	10190,31	35	291,15



Obr. 58. Graf generovaný prístrojom

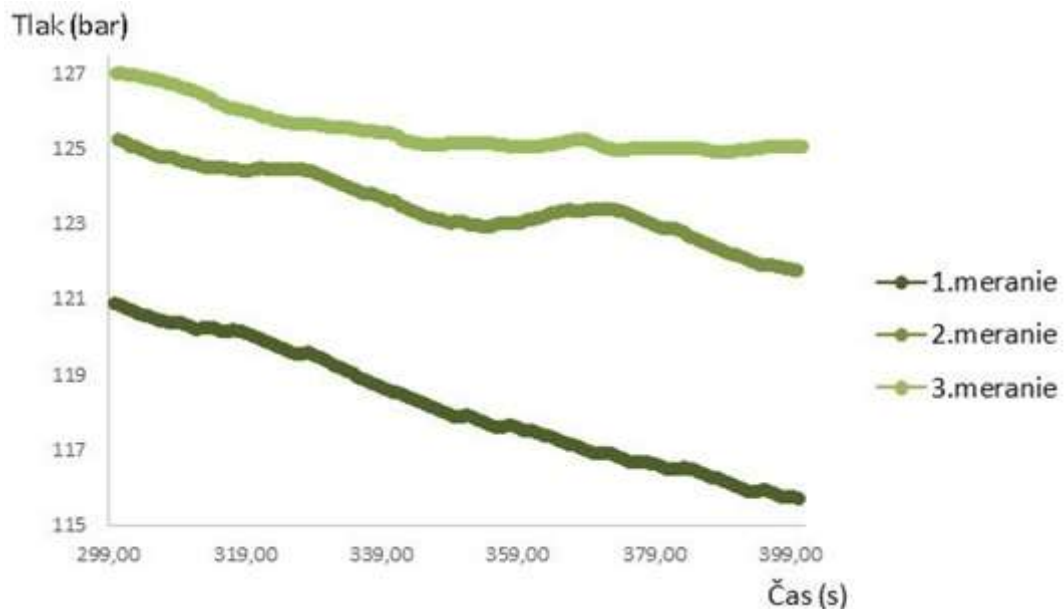
Pri meraní boli použité kapiláry z Tab. 10. Pre nulové kapiláry a kapiláru 5/0,5 musel byť používaný iný nastavtec ako pre ostatné kapiláry.



Obr. 59. Nastavce a kapilára

### 8.1.1 Overenie dostatočného zhomogenizovania zmesi

Pred samotným meraním bola overená homogénnosť zmesi a to pretlačením úzkou kapilárou. Na overenie bola použitá zmes  $ZrO_2$  s obsahom SA 1 hm. %. s kapilárou 20/1, a nastavenou konštantnou rýchlosťou smykovej deformácie na hodnotu 100 1/s. Počas merania bol sledovaný priebeh tlaku a jeho rozptyl. Veľký rozptyl od ustálenej hodnoty by znamenal nesprávne zhomogenizovanú zmes po miešaní a prvom pretlačení. Zmes bola premeraná trikrát, pričom každé meranie trvalo približne 600 s. Z každého merania bol vybraný rovnaký časový úsek v rozsahu 300 s až 400 s a vyneseny do grafu. Výsledok merania je možné vidieť na Obr. 60.

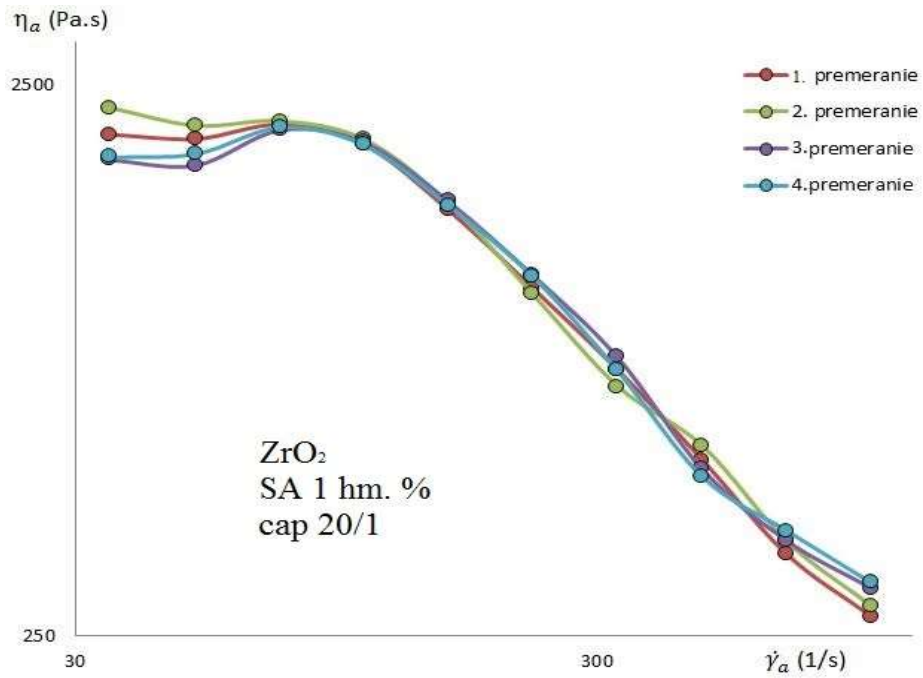


Obr. 60. Priebeh tlaku v čase

Pri meraní sa nepodarilo dosiahnuť ustálenie sa tlaku na nejakej konštantnej hodnote, tlak vždy minimálne klesal. S každým meraním a s časom sa jeho hodnota viac blížila k ustáleniu sa. Tlak klesal približne lineárne a výchyľky od linearity boli malé, takže zmes tak vykazovala dostatočné zhomogenizovanie. Pri každom meraní vznikol o trochu väčší tlak čo mohlo byť spôsobené degradovaním materiálu.

### 8.1.2 Vplyv viacnásobného pretlačenia zmesi

Na sledovanie tohto vplyvu bola vybraná zmes  $ZrO_2$  s obsahom SA 1 hm. %, ktorá bola premeraná pri kapiláre 20/1 štyrikrát a následne bol sledovaný tento vplyv na priebeh viskozitnej krivky, ktorú je možné vidieť na Obr. 61.



Obr. 61. Vplyv viacnásobného pretlačenia zmesi

Ako je možné vidieť na obrázku, viacnásobné pretlačenie zmesi úzkou kapilárkou, nemalo nejaký výraznejší vplyv na priebeh tokovej krivky. Malé výchylky v hodnotách môžu byť spôsobené degradovaním materiálu pri jeho častejšom použití pri pretláčaní kapilárkou, alebo nepresnosťou zachytávania jednotlivých bodov počas merania.

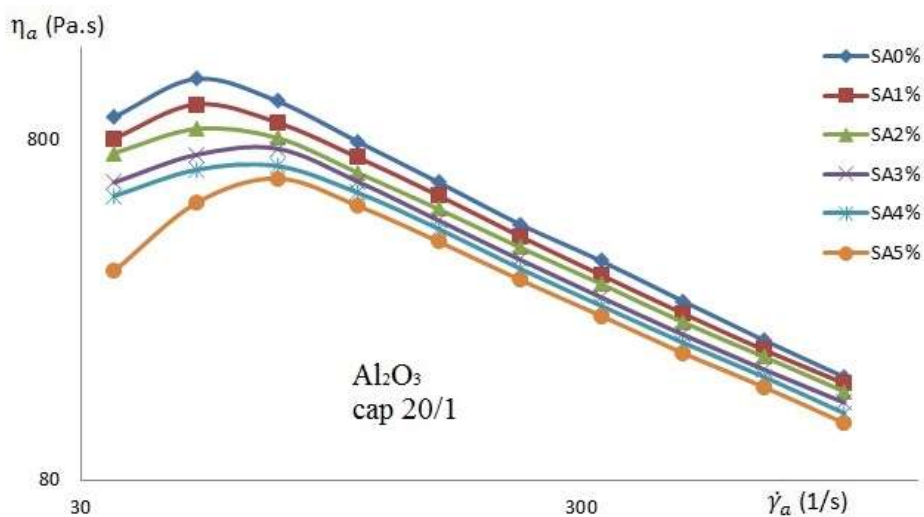


## 9 VÝSLEDKY A DISKUSIE

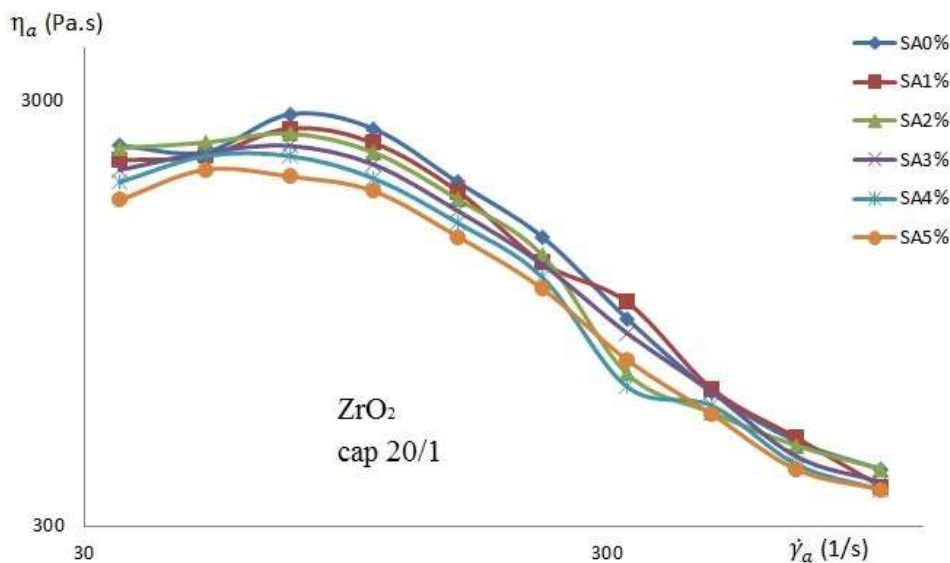
Vo výsledkoch z merania, je popísané správanie sa práškov pri toku. Získané hodnoty pri meraní sú zdanlivé a následne skorigované a taktiež sú popísane jednotlivé vplyvy, ktorými bolo ovplyvnené chovanie práškov pri toku.

### 9.1 Tokové chovanie

S rastúcim množstvom kyseliny stearovej v zmesiach, bolo možné pozorovať, že čím viac kyseliny stearovej bolo v systéme, tým zmes lepšie pri meraní potiekla, tlak bol menší a smyková viskozita mala menšiu hodnotu u oboch práškových systémoch, ako je možné vidieť aj na *Obr. 62* a *Obr. 63*.

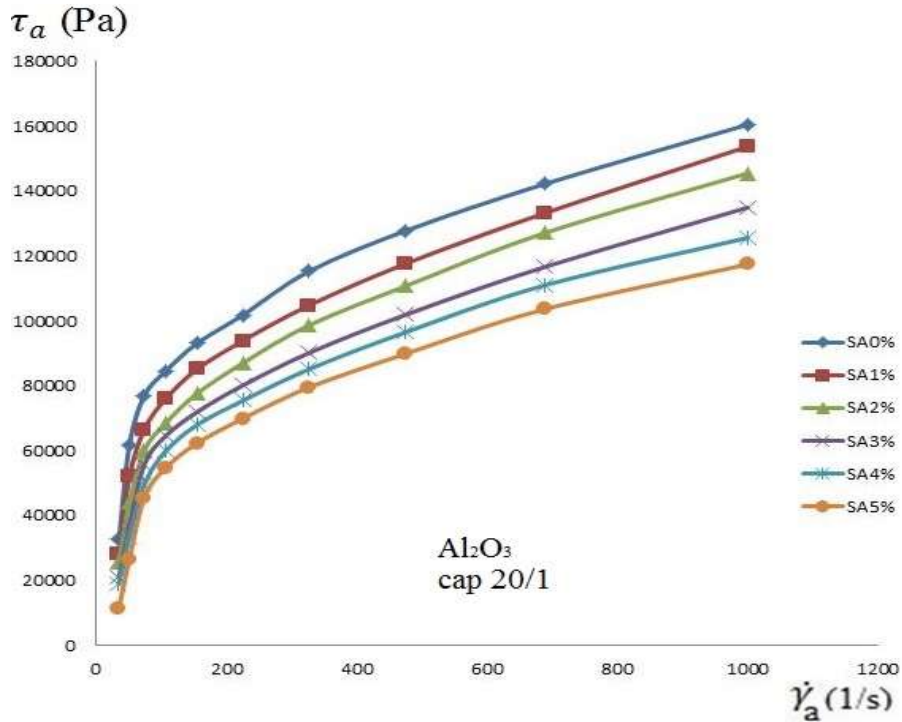


*Obr. 62. Vplyv koncentrácie SA pre prášky  $Al_2O_3$*

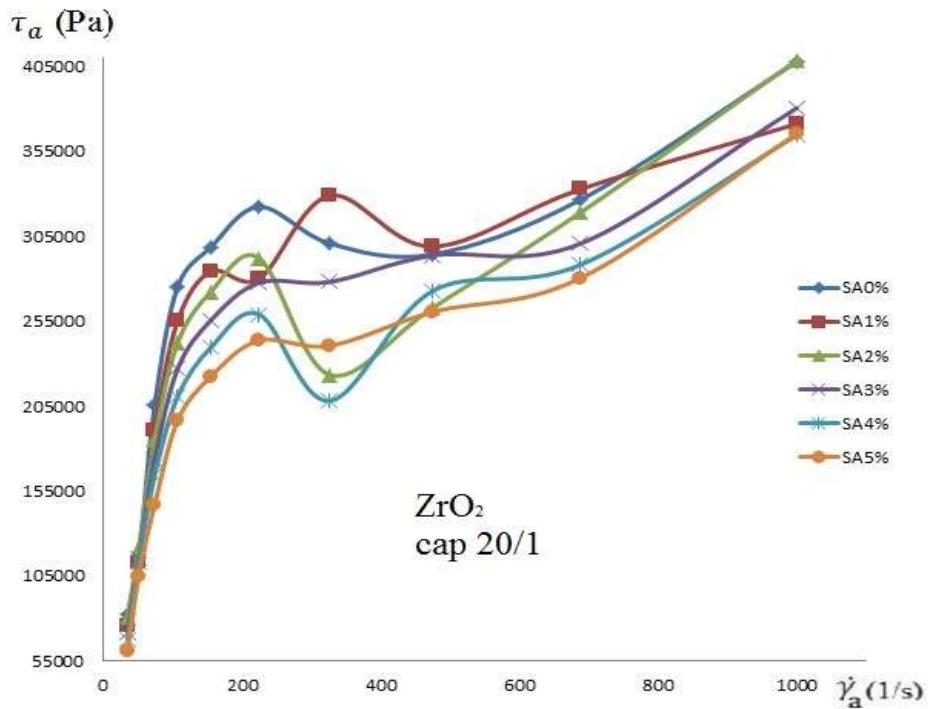


*Obr. 63. Vplyv koncentrácie SA pre prášky  $ZrO_2$*

Na Obr. 62 a Obr. 63 je možné vidieť, že materiál vykazoval pseudoplastické chovanie, až na prekmit, ktorý sa vyskytoval pri všetkých koncentráciách kyseliny stearovej a to vždy pri tej istej rýchlosti smykovej deformácie.

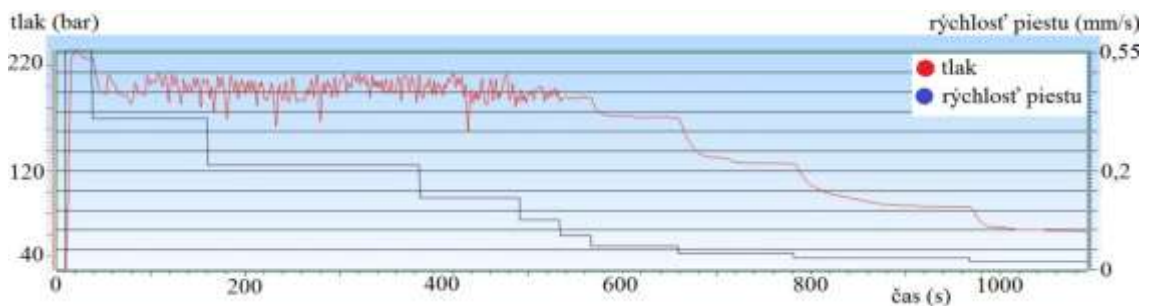


Obr. 64. Priebeh tokovej krivky pre  $Al_2O_3$



Obr. 65. Priebeh tokovej krivky pre  $ZrO_2$  – vznik oscilácie

Pri zmesiach, ako je možné vidieť aj na *Obr. 64* a *Obr. 65*, nebolo možné zistiť prahové napätie, kvôli prekmitu, ktorý pri oboch práškoch vznikal. Pri zmesiach s práškom  $ZrO_2$ , dochádzalo pri vyšších hodnotách rýchlosti smykovej deformácie k výraznej oscilácii, pulzácií tlaku, ktorú je možné vidieť aj na *Obr. 66*. Na *Obr. 67* je vidieť vytlačenú strunu ovplyvnenú osciláciou. Oscilácia mala značný vplyv na ostatné výsledky pre zmesi s práškom  $ZrO_2$ . Dôsledkom zaplietania a rozplietania zapletenín na stenách kapiláry je vznik oscilácie.



*Obr. 66. Vznik oscilácie pri zmesiach s práškom  $ZrO_2$*



*Obr. 67. Vytlačená struna po oscilácii*

Vychýlené a odskočené hodnoty tlaku pri jednotlivých zmesiach u oboch práškoch, môžu byť spôsobené chybným odkliknutím bodu počas merania, nedostatočnou homogenizáciou, výskytom nečistoty v zmesi alebo poprípade degradovaním materiálu na stenách kapiláry.

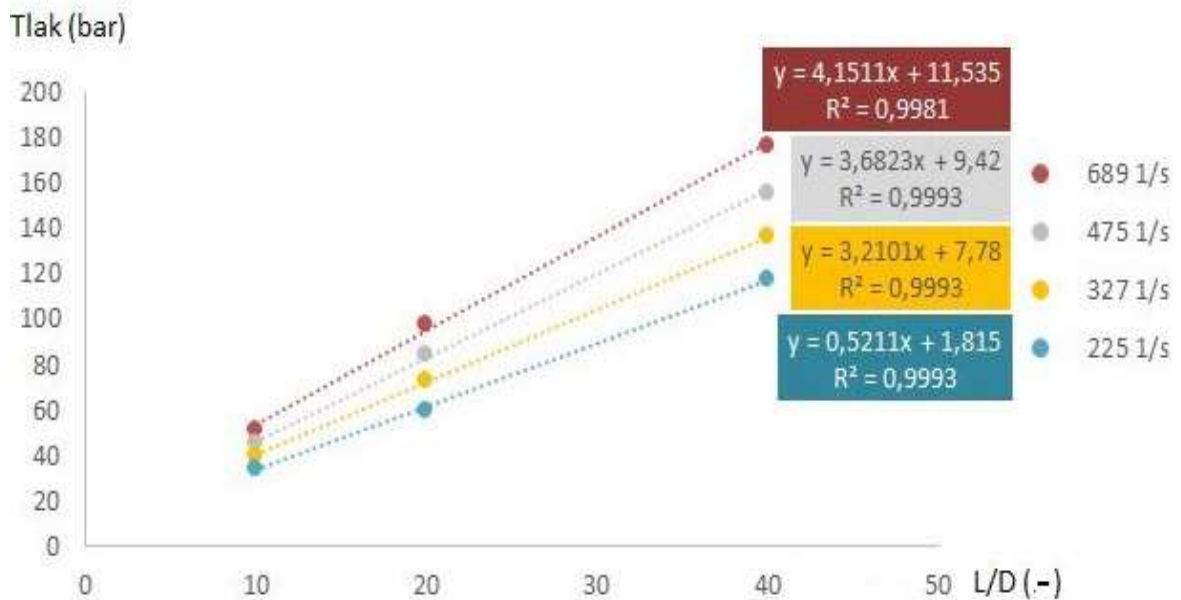
## 9.2 Korekcie nameraných hodnôt

Zdanlivé hodnoty rýchlosti smykovej deformácie a viskozity, získané prístrojom, platia pre Newtonské látky, kedy index toku taveniny je  $n = 1$ . Ich použitím by bolo dopustené k chybe a preto výsledky bolo potrebné korigovať. Pomocou Bagley korekcie boli zistené vstupné tlakové straty a hodnoty korigovaného smykového napätia a pomocou Rabinowitch korekcie hodnota korigovanej rýchlosti smykovej deformácie.

### 9.2.1 Bagleyho korekcia

Korekcia bola vykonaná pre oba prášky, pri zmesiach Z1 (SA 0 hm. %) a Z4 (SA 3 hm. %). Cieľom bolo zistenie vplyvu surfaktantu na vstupnú tlakovú stratu.

Na zistenie vstupnej tlakovej straty v kapiláre, bolo možné použiť dva spôsoby. V prvom prípade je vstupná tlaková strata priamo zistená pri použití nulovej kapiláry tak, že tlak ktorý sa generuje pri konštantnej rýchlosti posuvu piestu, predstavuje vstupnú tlakovú stratu v kapiláre. Pri meraní s nulovou kapilárkou musí byť použité nižšie čidlo s rozsahom 0 - 200 bar, ktoré menšie hodnoty tlaku meria presnejšie. V druhom prípade, ktorý bol použitý, bola vstupná tlaková strata v kapiláre zistená použitím troch kapilár s rovnakým D, ale rôznym L/D pomerom, ako je možné vidieť na *Obr. 68*. Nato boli použité kapiláry 20/0,5; 10/0,5 a 5/0,5.



*Obr. 68. Vstupná strata v kapiláre pre  $Al_2O_3$  s SA 3 hm. %*

*Tab. 12. Vstupná tlaková strata pre  $Al_2O_3$*

Z1 (SA 0 hm. %)		Z4 (SA 3 hm. %)	
$\dot{\gamma}_a$ (1/s)	Vstupná strata (bar)	$\dot{\gamma}_a$ (1/s)	Vstupná strata (bar)
689	9,44	689	11,54
475	5,29	475	9,42
327	4,67	327	7,78
225	1,82	225	1,82

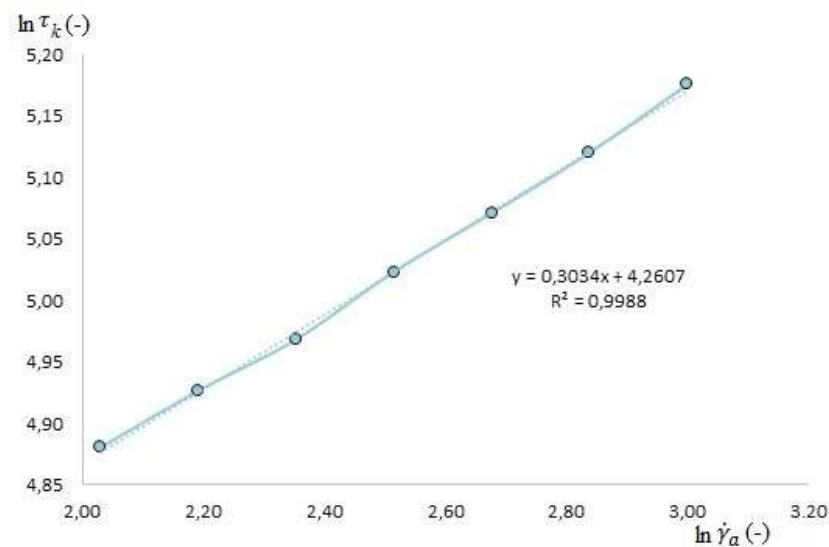
Tab. 13. Vstupná tlaková strata pre  $ZrO_2$ 

Z1 (SA 0 hm. %)		Z4 (SA 3 hm. %)	
$\dot{\gamma}_a$ (1/s)	Vstupná strata (bar)	$\dot{\gamma}_a$ (1/s)	Vstupná strata (bar)
689	19,86	689	26,92
475	11,08	475	17,04
327	10,04	327	7,73
225	1,82	225	1,82

Z Tab. 12 a Tab. 13, kedy hodnoty vstupných strát boli zisťované použitím kapilár s rôznym L/D pomerom ale rovnakým polomerom je zrejmé, že s rastúcou koncentráciou kyseliny stearovej, dochádzalo k nárastu vstupnej straty v kapiláre. Tlaková strata klesala pri znižujúcej sa rýchlosti smykovej deformácie. Pri porovnaní oboch práškov, tak pri  $ZrO_2$  vznikali väčšie hodnoty vstupnej tlakovej straty. Následne bolo vypočítané korigované smykové napätie zo vzťahu (13).

### 9.2.2 Rabinowitch korekcia

Pri Rabinowitch korekcii bol vytvorený graf závislosti logaritmu smykového napätia korigovaného na logaritme rýchlosti smykovej deformácie zdanlivej. V grafe boli vynesené len hodnoty, ktoré sa nevychyľovali, ako je možné vidieť aj na Obr. 69. Graf bol následne preložený rovnicou priamky, čím boli zistené hodnoty indexu nenenewtonského chovania, zobrazené v Tab. 14.



Obr. 69. Preloženie grafu rovnicou priamky

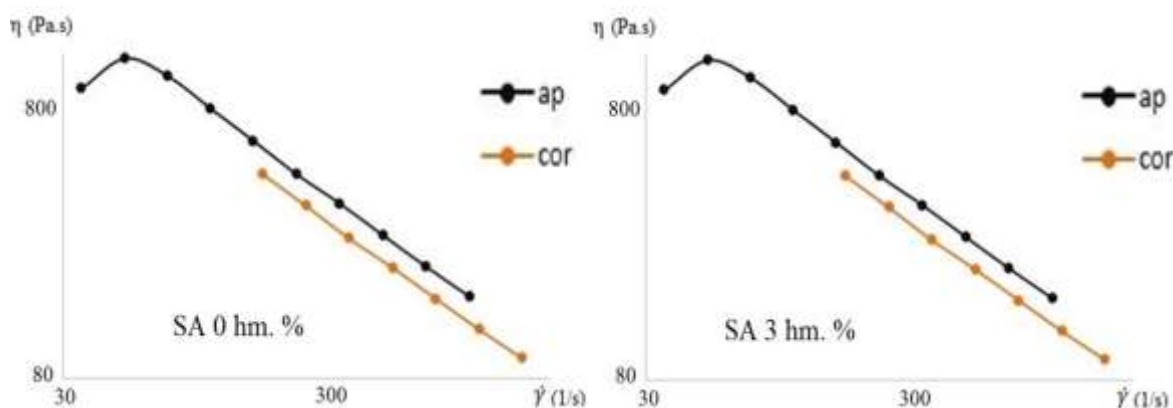
Tab. 14. Zistené hodnoty  $n$ 

<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Z1</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Z4</b>
n = 0,3	n = 0,34
<b>ZrO<sub>2</sub> - Z1</b>	<b>ZrO<sub>2</sub> - Z4</b>
n = 0,12	n = 0,19

Z Tab. 14 je zřejmé, že s rostúcou koncentraciou SA dochádzalo aj k nárastu indexu newtonského chovania, pričom pri práškoch ZrO<sub>2</sub> boli hodnoty indexu nižšie ako u Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 9.2.3 Korigované viskozitné krivky

Po zistení hodnôt indexu newtonského chovania bola vypočítaná korigovaná rýchlosti smykovej deformácie zo vzťahu (16). Výsledná korigovaná smyková viskozita bola zistená použitím vzťahu (17). Po korekcii zdanlivých hodnôt boli vynesené grafy, na porovnanie zdanlivých a korigovaných viskozitných kriviek, ktoré je možné vidieť na Obr. 70.

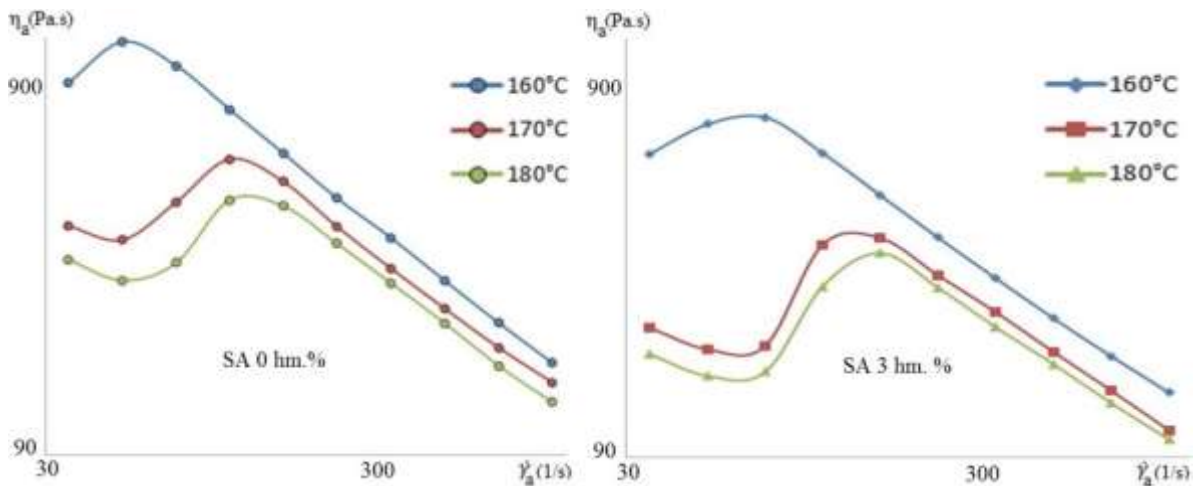
Obr. 70. Porovnanie kriviek po korekcii pre prášky Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Pri porovnávaní viskozitných kriviek po korekcii, boli vybrané len určité lineárne úseky, kde nedochádzalo k odskokom hodnôt. Po korekcii každá krivka a body na nej, vykazovali nižšiu viskozitu. Na zdanlivých krivkách je možné pozorovať vznik prekmitu, ktorý môže byť spôsobený štruktúrnymi zmenami vznikajúcimi pri nižších rýchlostiach smykovej deformácie, ktoré ale pri vyšších rýchlostiach vymiznú.

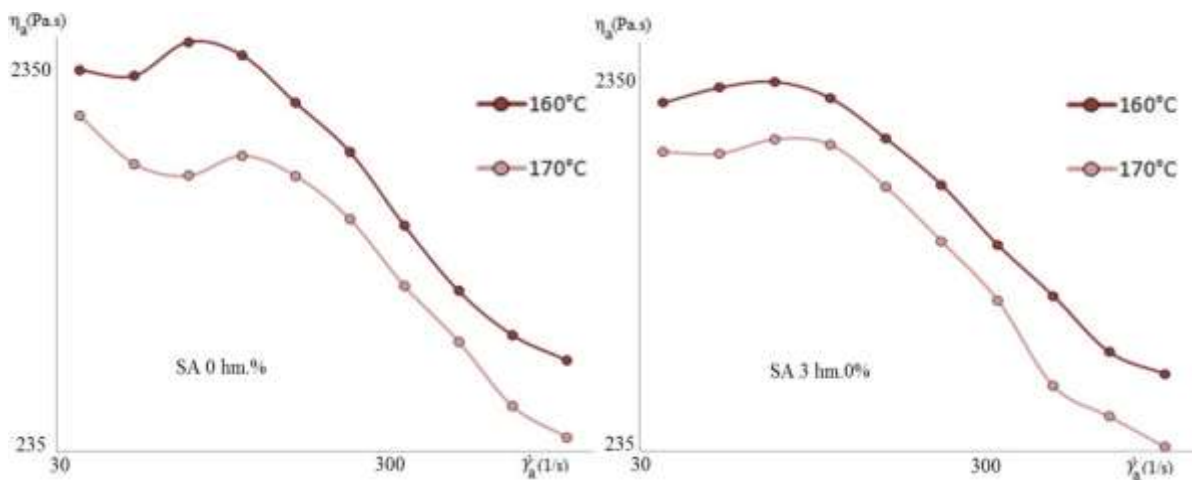
### 9.3 Závislosť viskozity na teplote

Veľkosť vplyvu teploty na viskozitnú krivku, bol skúmaný pri kapiláre 20/1. Oba prášky boli merané pri teplote 160 °C, 170 °C a 180 °C. U prášku ZrO<sub>2</sub>, nebolo možné premerať

zmesi pri teplote 180 °C, pretože nedochádzalo k ustáleniu tolerancie na prístroji, na potrebnú hodnotu pre odkliknutie bodu, tlak osciloval a vytlačanie zmesi bolo prerušované. Po porovnaní viskozitných kriviek, bolo zistené že s rastúcou teplotou dochádza k poklesu smykovej viskozity ako je možné vidieť na *Obr. 71* a *Obr. 72*. S vyššou teplotou môže ale dochádzať k tepelnej degradácii.

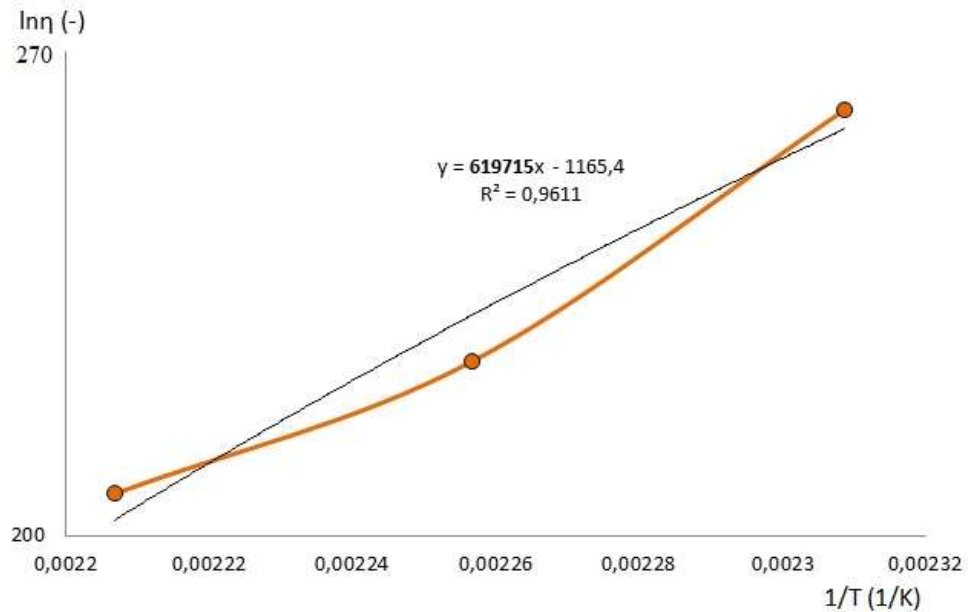


*Obr. 71. Vplyv teploty pre prášky Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*



*Obr. 72. Vplyv teploty pre prášky ZrO<sub>2</sub>*

Hodnota aktivačnej energie určuje teplotnú citlivosť materiálu. Jej veľkosť bola zisťovaná z grafu závislosti logaritmu smykovej viskozity na prevrátenej hodnote termodynamickej teploty, ktorý je vidieť na *Obr. 73*. Pri každej teplote bola vybraná viskozita pri konštantnej rýchlosti smykovej deformácie a jej hodnota, resp. bod zaznamenaný do grafu *Obr. 73*.

Obr. 73. Postup zisťovania  $E_a$ 

Vybrané tri body boli následne preložené rovnicou priamky v tvare  $y = kx + q$ , kde  $k$  je  $\ln A$ . Táto hodnota bola podelená plynovou konštantou  $R = 8,314$  a tým bola zistená veľkosť aktivačnej energie  $E_a$ .

Tab. 15. Porovnanie  $E_a$  pre zmesi  $Al_2O_3$ 

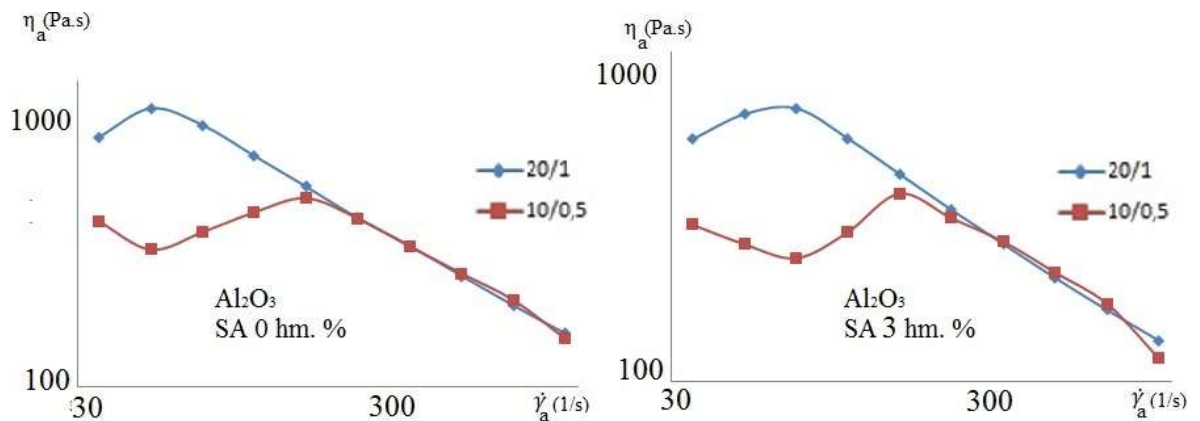
$E_a$ pri SA 0 hm. %	$E_a$ pri SA 3 hm. %
74,54 kJ/mol	63,3 kJ/mol

Z Tab. 15, je zrejmé, že s rastúcim obsahom kyseliny stearovej v prášku  $Al_2O_3$ , dochádzalo k zníženiu citlivosti materiálu na teplotu, pretože väčšia hodnota aktivačnej energie signalizuje väčšiu teplotnú citlivosť. Pre prášky  $ZrO_2$  nebolo možné vypočítať aktivačnú energiu z dôvodu prítomnosti oscilácií.

#### 9.4 Meranie sklzu na stene kapiláry

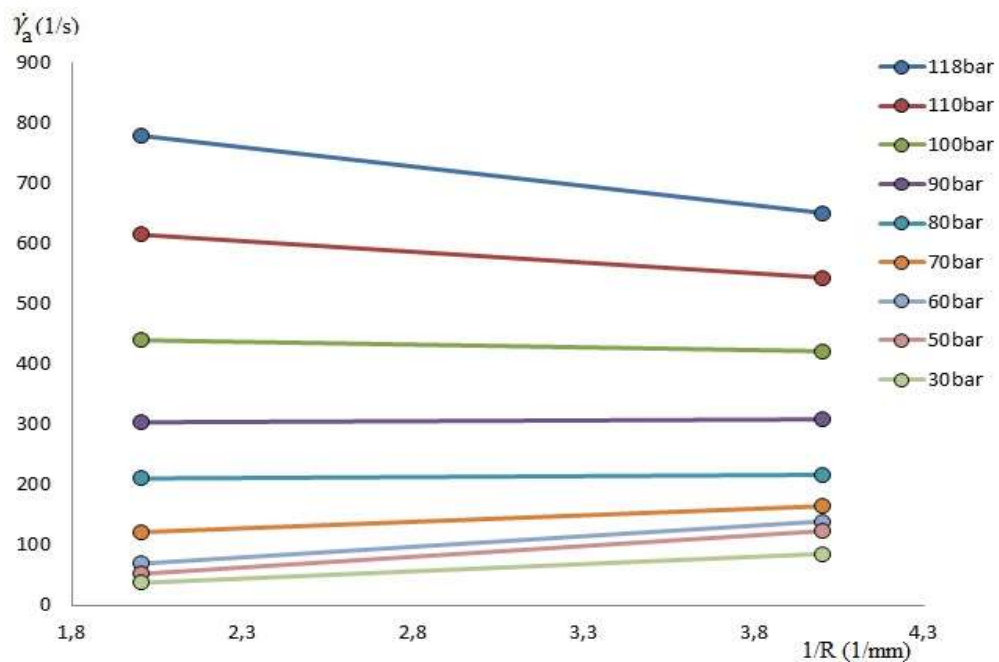
Pri zisťovaní vzniku sklzu boli použité kapiláry s rôznym polomerom, ale rovnakým  $L/D$  pomerom, teda kapiláry 20/1 a 10/0,5. Následne boli vynesené viskozitné krivky oboch práškov pre zmesi Z1 a Z4 do jedného príslušného grafu. Na Obr. 74 je možné vidieť viskozitné krivky pre prášok  $Al_2O_3$ .





Obr. 74. Porovnanie kriviek pri kapilárach s rovnakým  $L/D$

Z Obr. 74 je poznať, že v miestach, v ktorých sa krivky prekrývajú, tak ku sklzu nedochádza. Taktiež je možné pozorovať, že kapilára s menším polomerom spôsobila posunutie vzniku prekmitu do vyšších rýchlostí smykovej deformácie. Jeden vzorový graf merania sklzu na stene kapiláry, je možné vidieť na Obr. 75.



Obr. 75. Meranie sklzu pri  $Al_2O_3$  s obsahom SA 0 hm. %

Pri oboch práškoch a ich koncentráciách s kyselinou stearovou, nedochádzalo k vzniku sklzu, čo je zaujímavý jav, pretože u vysoko plnených systémoch sa sklz väčšinou vyskytuje. Ani pri nižších rýchlostiach smykovej deformácie sklz nevzniká, pretože tu dochádzalo k prekmitu a vzniku štruktúrnych zmien, ktorých fyzikálna príčina nebola zisťovaná.

## ZÁVER

Celá diplomová práca vychádzala z poznatkov oblasti reológie, chovania sa polymérnych materiálov pri toku a jednotlivých vplyvov ovplyvňujúcich správanie sa materiálu pri toku. Práca bola hlavne orientovaná na oblasť správania sa vysoko plnených systémov pri toku, využívaných v oblasti technológie spracovania PIM.

Z vybraných, navážených, namiešaných a nameraných zmesí, boli spracované výsledky formou obrázkov, pričom každý mal svoj výsledný popis a záverečnú interpretáciu. Pri skúmaní tokových vlastností vysoko plnených systémov bolo dokázané, že kyselina stearová a jej narastajúci obsah uľahčovala tok materiálu a tým aj zlepšuje spracovateľnosť zmesí. Jej kombinácia so  $ZrO_2$  ale vykazovala lepšiu súdržnosť ako pri zmiešaní s  $Al_2O_3$ , pretože čistenie hnetáča a reometra po použití  $ZrO_2$  práškov bolo jednoduchšie.

U oboch práškoch dochádzalo pri viskozite k vzniku prekmitu, pri nižších rýchlostiach smykovej deformácie a to aj pri použití kyseliny stearovej. Oblasť vzniku prekmitu pri použití rovnakej kapiláry, ale rôznej koncentrácie kyseliny stearovej, bola v rovnakom rozsahu rýchlosti smykovej deformácie. Menší priemer kapiláry spôsobil vznik prekmitu vo vyšších rýchlostiach smykovej deformácie. Jeho vznik nebol fyzikálne zisťovaný. U oboch práškoch nedochádzalo ani k vzniku sklzu, ktorý je typickým javom pre vysoko plnené systémy. Kyselina stearová spôsobovala, že s jej rastúcou koncentráciou dochádzalo k nárastu indexu neneutonského chovania, pričom pri zmesiach  $Al_2O_3$  vznikali väčšie hodnoty indexu. Taktiež s narastajúcou koncentráciou kyseliny stearovej dochádzalo k nárastu aj vstupnej tlakovej straty u oboch práškov, ale pri prášku  $ZrO_2$  bola táto strata väčšia pri rovnakých koncentráciách.

Pri použití práškov so  $ZrO_2$ , dochádzalo k vzniku nežiaducich oscilácií tlaku pri nižších rýchlostiach smykovej deformácie. Teplotná citlivosť sa znižovala s obsahom kyseliny stearovej v zmesiach. Pre prášky  $ZrO_2$  nebolo možné zistiť teplotnú citlivosť materiálu, z dôvodu vznikania oscilácií.

Výsledkom práce boli dokázané a overené priaznivé účinky na zlepšenie spracovateľnosti pri použití kyseliny stearovej. Pri použití v kombinácii s práškom  $ZrO_2$  je potrebné byť ale ostražitý a počítat' so vznikom nepriaznivých javov.

**ZOZNAM POUŽITEJ LITERATURY**

- [1] ESPERIA, (online). 2015. (cit. 17. október 2015). Dostupný z WWW: <  
<http://esperia.iesl.forth.gr/~hsr/HSRwebpage.html>
- [2] MAŇAS, M. – VLČEL, J. *Aplikovaná reologie*. Zlín: UTB ve Zlíně, 2011, 144 s., ISBN 80-7318-039-1
- [3] MOFYCHEM, (online). 2014. (cit. 17. október 2015). Dostupný z WWW: <  
[http://mofychem.upol.cz/KA6/Zaklady\\_reologie.pdf](http://mofychem.upol.cz/KA6/Zaklady_reologie.pdf)
- [4] KSP, (online). 2006. (cit. 17. október 2015). Dostupný z WWW: <  
<http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/Intech/Reologie.pdf>
- [5] UFMI.FT.UTB, (online). 2001. (cit. 17. október 2015). Dostupný z WWW: <  
[http://ufmi.ft.utb.cz/texty/fyzika\\_pol/FP\\_03.pdf](http://ufmi.ft.utb.cz/texty/fyzika_pol/FP_03.pdf)
- [6] Tech - FAQ, (online). 2012. (cit. 17. október 2015). Dostupný z WWW: <  
<http://www.tech-faq.com/rheometer.html>
- [7] KAUTSKÁ, Zuzana. *Reologická charakterizace vysoko plněných systému: Diplomová práce*. Zlín: Fakulta technologická, 2014, 96s., Vedoucí diplomové práce. Ing. Jan Musil, Ph.D.
- [8] SANÉTRNÍK, Daniel. *Powder – Binder Separation during Powder Injection Molding: Diplomová práce*. Zlín: Fakulta technologická, 2012, 75s., Vedoucí diplomové práce: prof. Ing. Berenika Hausnerová, Ph.D.
- [9] ksp.tul, (online). 2001. (cit. 17. október 2015). Dostupný z WWW: <  
[http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta\\_tkp/sekce\\_plasty/05.htm](http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta_tkp/sekce_plasty/05.htm)
- [10] Faculty - SUSTC, (online). 2013. (cit. 17. október 2015). Dostupný z WWW: <  
<http://www.sustc.edu.cn/en/faculty/view/alias/dWWsd5464e>
- [11] ARBURG, (online). 2015. (cit. 17. október 2015). Dostupný z WWW: <  
<https://www.arburg.com/cs/cz/spektrum-sluzeb/vstrikovani/procesy/praskove-vstrikovani/#!prettyPhoto>
- [12] SHENOY, A. V., *Rheology of filled polymer systems*. Netherland: Springer Netherlands, 1999, 467 s., ISBN 978-94-015-9213-0
- [13] Indo, (online). 2015. (cit. 17. október 2015). Dostupný z WWW: <  
<http://www.indo-mim.com/howMimWorks.html>

- [14] ufmi.ft.utb.cz, (online). 2015. (cit. 18 november 2015). Dostupný z WWW: <  
[http://ufmi.ft.utb.cz/texty/fyzika\\_pol/FP\\_06.pdf](http://ufmi.ft.utb.cz/texty/fyzika_pol/FP_06.pdf)
- [15] Malvern, (online). 2015. (cit. 21 november 2015). Dostupný z WWW: <  
<http://www.atascientific.com.au/publications/wp-content/uploads/2013/02/MRK1782-01.pdf>
- [16] Malvern, (online). 2015. (cit. 18 január 2016). Dostupný z WWW: <  
[www.instrumat.ch/fr/file\\_download/33](http://www.instrumat.ch/fr/file_download/33)
- [17] ufmi.ft.utb.cz, (online). 2015. (cit. 9 február 2016). Dostupný z WWW: <  
[www.utb.cz/file/36183\\_1\\_1](http://www.utb.cz/file/36183_1_1)
- [18] ufmi.ft.utb.cz, (online). 2015. (cit. 14 apríl 2016). Dostupný z WWW: <  
<http://cps.utb.cz/index.php/cs/pistrojove-vybaveni/315-rastrovaci-elektronovy-mikroskop-s-autoemisni-katodou->
- [19] studiumbiochemie.cz, (online). 2015. (cit. 28 apríl 2016). Dostupný z WWW: <  
[http://www.studiumbiochemie.cz/prirodni\\_latky\\_lipidy.html](http://www.studiumbiochemie.cz/prirodni_latky_lipidy.html)

**ZOZNAM POUŽITÝCH SYMBOLOV A SKRATIEK**

<b>Skratka</b>	<b>Jednotka</b>	<b>Popis</b>
$\text{Al}_2\text{O}_3$	(-)	Oxid hlinitý
$\text{ZrO}_2$	(-)	Oxid zirkónia
LC	(-)	Licomont
SA	(-)	Kyselina stearová
De	(s)	Deborino číslo
$\lambda$	(s)	Relaxačný čas
$\theta$	(s)	Čas pozorovania
$\eta$	(Pa.s)	Dynamická smyková viskozita
$\dot{\gamma}$	(1/s)	Rýchlosť smykovej deformácie
$\tau$	(Pa)	Smykové napätie
$\tau_{xy}$	(Pa)	Združené smykové napätie
Pa		Pascal
kPa		Kilo pascal
MPa		Mega pascal
GPa		Giga pascal
s		Sekunda
v	(m/s)	Rýchlosť
t	(s)	Čas
$d_y$	(mm)	Vzdialenosť medzi doskami
$F_x$	(N)	Sila pôsobiaca na dosku
$v_x$	(m/s)	Rýchlosť pohybu dosky
p	(bar, Pa)	Tlak
$S_y$	( $\text{mm}^4$ )	Plocha dosky materiálu

$dv_x$	(-)	Zmena rýchlosti v smere osi x
D	(mm)	Priemer kapiláry
L	(mm)	Dĺžka kapiláry
$\sigma_{xx}$	(MPa)	Relaxačný čas
$\dot{\epsilon}$	(1/s)	Rýchlosť elongačnej deformácie
$\eta_E$	(Pa.s)	Dynamická elongačná viskozita
T	(°C,K)	Teplota, termodynamická teplota
°C		Stupne celzia
$T_g$	(°C)	Teplota skelného prechodu
e	(-)	Základ prirodzeného logaritmu
A	(-)	Pro- exponiálny koeficient
$E_a$	(-)	Aktiváčná energia
R	(-)	Plynová konštanta
g		Gram
mol		Mól
$M_w$	(g/mol)	Molekulová hmotnosť
$M_c$	(g/mol)	Kritická molekulová hmotnosť
MWD	(-)	Molecular weight distribution
mLLDPE	(-)	Metalocenový nízko hustotný polyetylén
LDPE	(-)	Nízko hustotný polyetylén
N1	(-)	Prvý rozdiel normálových napätí
R	(mm)	Vnútorý polomer valcovej nádoby, polomer kapiláry
r	(mm)	Polomer rotačného valca
h	(mm)	Vzdialenosť dosiek
Q	(m <sup>3</sup> /s)	Objemový prietok
$Q_p$	(m <sup>3</sup> /s)	Plný objemový prietok

$Q_\tau$	( $m^3/s$ )	Objemový prietok pri smyku
$Q_s$	( $m^3/s$ )	Objemový prietok pri sklze
PVC	(-)	Polyvinylchlorid
PE	(-)	Polyetylén
PP	(-)	Polypropylén
PS	(-)	Polystyrén
PC	(-)	Polykarbonát
PIM	(-)	Powder Injection Moulding
$\mu m$		Mikrometer
mm		Milimeter
$cm^3$		Centimeter kubický
m		Meter
$m^3$		Meter kubický
$V_s$	(-)	Sklzová rýchlosť
n	(-)	Index neneutonského chovania
e	(-)	Bagleyho korekcia
$\dot{\gamma}_a$	(Pa)	Zdanlivá rýchlosť smykovej deformácie
$\dot{\gamma}_k$	(Pa)	Korigovaná rýchlosť smykovej deformácie
$\tau_k$	(1/s)	Korigované smykové napätie
$\tau_a$	(1/s)	Zdanlivé smykové napätie
$\eta_a$	(Pa.s)	Zdanlivá smyková viskozita
$\eta_k$	(Pa.s)	Korigovaná smyková viskozita
$\Delta p_{ent}$	(bar, Pa)	Tlaková strata na vstupe do kapiláry
$\Delta p$	(bar, Pa)	Celková tlaková strata
$\Delta p_{cap}$	(bar, Pa)	Tlaková strata v kapiláre

$\Delta p_{\text{exit}}$	(bar, Pa)	Tlaková strata na výstupe z kapiláry
$\pi$		Pí
kV		Kilo volt
SEM	(-)	Skenovací elektronový mikroskop
$Z_k$	(cm <sup>3</sup> )	Zaplňenie komory
$V_k$	(cm <sup>3</sup> )	Objem komory
$Z_{k\%}$	(%)	Percentuálne zaplňenie komory
$\Phi_{\text{pl.\%}}$	(%)	Objemové zaplňenie komory plnivom
$\Phi_{\text{pr.cm}^3}$	(cm <sup>3</sup> )	Objemové množstvo prášku
$\Phi_{\text{pr.\%}}$	(%)	Objemové množstvo prášku v percentách
$\Phi_{\text{pl.cm}^3}$	(cm <sup>3</sup> )	Objemové množstvo plniva
$\rho_{\text{fi}}$	(g/cm <sup>3</sup> )	Hustota frakcie <i>i</i>
$S_{zi}$	(-)	Obsah zložky
$\rho$	(g/cm <sup>3</sup> )	Hustota počítanej zložky
$\bar{V}$	(cm <sup>3</sup> /g)	Merný objem
$m_{zi}$	(g)	Hmotnosť zložky <i>i</i>
$\phi_{\text{hm}}$	(%)	Hmotnostný obsah prášku
$\phi_{\text{obj}}$	(%)	Objemový obsah prášku
ot	(ot/min)	Otáčky
min		Minúta
Nm		Newton meter
$M_k$	(Nm)	Krútiaci moment
$a_p$	(1/s, Pa.s)	Aparentná, zdanlivá
cor	(1/s, Pa.s)	Korigovaná
ITT	(g/10min)	Index toku taveniny



**ZOZNAM OBRÁZKOV**

<i>Obr. 1. Society of Rheology [1].....</i>	12
<i>Obr. 2. Smykový tok polymérnej taveniny.....</i>	13
<i>Obr. 3. Predlžovanie elementu taveniny na vstupe do kapiláry .....</i>	15
<i>Obr. 4. Element taveniny namáhaný na ťah .....</i>	15
<i>Obr. 5. Základné rozdelenie kvapalín.....</i>	16
<i>Obr. 6. Tokové krivky newtonskej látka .....</i>	17
<i>Obr. 7. Tokové krivky pseudoplastickej látky .....</i>	17
<i>Obr. 8. Viskozitná krivka [4].....</i>	18
<i>Obr. 9. Tokové krivky dilatantnej látky.....</i>	19
<i>Obr. 10. Yield Stress .....</i>	19
<i>Obr. 11. Vplyv teploty na viskozite .....</i>	20
<i>Obr. 12. Stanovenie aktivačnej energie .....</i>	21
<i>Obr. 13. Vplyv tlaku na viskozitu .....</i>	21
<i>Obr. 14. Závislosť viskozity na čase .....</i>	22
<i>Obr. 15. Vplyv molekulovej hmotnosti na veľkosť viskozity .....</i>	22
<i>Obr. 16. Nárast viskozity s molekulovou hmotnosťou [16].....</i>	23
<i>Obr. 17. Vplyv polydisperzity makromolekúl na viskozitu.....</i>	24
<i>Obr. 18. Vplyv veľkosti častíc na viskozitu [16] .....</i>	25
<i>Obr. 19. Vplyv tvaru častíc na veľkosť viskozity [16].....</i>	25
<i>Obr. 20. Vplyv orientácie a tvaru častíc na viskozitu [16] .....</i>	26
<i>Obr. 21. Reometre [6] .....</i>	27
<i>Obr. 22. Oblasti využitia jednotlivých reometrov .....</i>	28
<i>Obr. 23. Drag flow – unášaný tok .....</i>	29
<i>Obr. 24. Geometria valec – valec [2] .....</i>	29
<i>Obr. 25. Geometria kužeľ – doska [2] .....</i>	30
<i>Obr. 26. Geometria doska – doska [7].....</i>	31
<i>Obr. 27. Tlakom riadený tok (Pressure driven flow).....</i>	32
<i>Obr. 28. Kapilárny reometer [2].....</i>	33
<i>Obr. 29. Merané veličiny výtlačného reometru .....</i>	33
<i>Obr. 30. Schéma zariadenia na meranie indexu toku taveniny [17].....</i>	35
<i>Obr. 31. Index toku taveniny.....</i>	35
<i>Obr. 32. Priebeh tlakových strát.....</i>	36

<i>Obr. 33. Bagleyho korekcia „e,,</i> .....	37
<i>Obr. 34. Rabinowitch korekcia</i> .....	38
<i>Obr. 35. Vplyv indexu n na rýchlostný profil <math>v_x</math></i> .....	39
<i>Obr. 36. Rýchlostný profil sklzu na stene</i> .....	40
<i>Obr. 37. Sklz na stene</i> .....	41
<i>Obr. 38. Závislosť výskytu tokových nestabilit na rýchlosti smykovej deformácie [14]</i> .....	41
<i>Obr. 39. Oscilačná nestabilita</i> .....	42
<i>Obr. 40. Proces PIM technológie [10]</i> .....	46
<i>Obr. 41. Výroba malých a zložitých súčastí PIM technológiou [11]</i> .....	46
<i>Obr. 42. Feedstock zložený z polymérneho spojiva a prášku kovu [13]</i> .....	47
<i>Obr. 43. Pyknometer ULTRAPYC 1200e</i> .....	51
<i>Obr. 44. Prášok a) oxid hlinitý, b) oxid zirkónia</i> .....	52
<i>Obr. 45. SEM mikroskop [18]</i> .....	52
<i>Obr. 46. Prášok <math>Al_2O_3</math> a) tvar častíc, b) veľkosť a distribúcia veľkosti častíc</i> .....	53
<i>Obr. 47. Prášok <math>ZrO_2</math> a) tvar častíc, b) veľkosť a distribúcia veľkosti častíc</i> .....	54
<i>Obr. 48. Spojivo a) Licomont, b) kyselina stearová</i> .....	54
<i>Obr. 49. Chemický vzorec kyseliny stearovej [19]</i> .....	55
<i>Obr. 50. Zloženie zmesí</i> .....	56
<i>Obr. 51. Laboratórne váhy</i> .....	58
<i>Obr. 52. Ukážka ustálenia krútiaceho momentu</i> .....	59
<i>Obr. 53. Vplyv koncentrácie SA na Mk pre zmesí <math>Al_2O_3</math></i> .....	59
<i>Obr. 54. Vplyv koncentrácie SA na Mk pre zmesí <math>ZrO_2</math></i> .....	60
<i>Obr. 55. Hnetač Brabender a plniaca komora</i> .....	60
<i>Obr. 56. Namiešaná zmes rozdrvená na kúsky</i> .....	60
<i>Obr. 57. Reometer GOTTEFERT RG 50</i> .....	61
<i>Obr. 58. Graf generovaný prístrojom</i> .....	62
<i>Obr. 59. Nadstavce a kapilára</i> .....	62
<i>Obr. 60. Priebeh tlaku v čase</i> .....	63
<i>Obr. 61. Vplyv viacnásobného pretlačenia zmesy</i> .....	64
<i>Obr. 62. Vplyv koncentrácie SA pre prášky <math>Al_2O_3</math></i> .....	65
<i>Obr. 63. Vplyv koncentrácie SA pre prášky <math>ZrO_2</math></i> .....	65
<i>Obr. 64. Priebeh tokovej krivky pre <math>Al_2O_3</math></i> .....	66
<i>Obr. 65. Priebeh tokovej krivky pre <math>ZrO_2</math> – vznik oscilácie</i> .....	66

---

<i>Obr. 66. Vznik oscilácie pri zmesiach s práškom <math>ZrO_2</math> .....</i>	<i>67</i>
<i>Obr. 67. Vytlačená struna po oscilácií .....</i>	<i>67</i>
<i>Obr. 68. Vstupná strata v kapiláre pre <math>Al_2O_3</math> s SA 3 hm. % .....</i>	<i>68</i>
<i>Obr. 69. Preloženie grafu rovnicou priamky .....</i>	<i>69</i>
<i>Obr. 70. Porovnanie kriviek po korekcii pre prášky <math>Al_2O_3</math> .....</i>	<i>70</i>
<i>Obr. 71. Vplyv teploty pre prášky <math>Al_2O_3</math> .....</i>	<i>71</i>
<i>Obr. 72. Vplyv teploty pre prášky <math>ZrO_2</math> .....</i>	<i>71</i>
<i>Obr. 73. Postup zisťovania <math>E_a</math> .....</i>	<i>72</i>
<i>Obr. 74. Porovnanie kriviek pri kapilárach s rovnakým L/D .....</i>	<i>73</i>
<i>Obr. 75. Meranie sklzu pri <math>Al_2O_3</math> s obsahom SA 0 hm. % .....</i>	<i>73</i>

**ZOZNAM TABULIEK**

<i>Tab. 1. Newtonská viskozita vybraných látok</i> .....	14
<i>Tab. 2. Kritická molekulová hmotnosť <math>M_c</math> pre vybrané polyméry</i> .....	23
<i>Tab. 3. Rozličné typy používaných plnív [12]</i> .....	44
<i>Tab. 4. Druhy tuhých a pružných plnív [12]</i> .....	45
<i>Tab. 5. Použité materiály</i> .....	51
<i>Tab. 6. Zloženie zmesí</i> .....	56
<i>Tab. 7. Hmotnosti surovín pre zmesi <math>Al_2O_3</math></i> .....	57
<i>Tab. 8. Hmotnosti surovín pre zmesi <math>ZrO_2</math></i> .....	58
<i>Tab. 9. Parametre miešania</i> .....	58
<i>Tab. 10. Parametre pri meraní</i> .....	61
<i>Tab. 11. Hodnoty vygenerované reometrom</i> .....	62
<i>Tab. 12. Vstupná tlaková strata pre <math>Al_2O_3</math></i> .....	68
<i>Tab. 13. Vstupná tlaková strata pre <math>ZrO_2</math></i> .....	69
<i>Tab. 14. Zistené hodnoty <math>n</math></i> .....	70
<i>Tab. 15. Porovnanie <math>E_a</math> pre zmesi <math>Al_2O_3</math></i> .....	72