

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

307 596

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

C04B 35/573 (2006.01)
C04B 35/80 (2006.01)
C04B 35/83 (2006.01)
B29C 33/38 (2006.01)
B29C 43/36 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2017-276**
(22) Přihlášeno: **17.05.2017**
(40) Zveřejněno: **02.01.2019**
(Věstník č. 1/2019)
(47) Uděleno: **21.11.2018**
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **02.01.2019**
(Věstník č. 1/2019)

(56) Relevantní dokumenty:

US 2003168757 A1; JP 2003183084 A; JP 2003192460 A; TW 201335106 A; CZ 1999-3335 A3; CZ 1999-2046 A3.

(73) Majitel patentu:
Vysoké učení technické v Brně, Brno střed, Veverí,
CZ

(72) Původce:
doc. Ing. David Salamon, Ph.D., Brno - Královo
Pole, CZ
Bc. Radek Gockert, Odry, CZ
Ing. Jakub Roleček, Litomyšl - Město, CZ

(74) Zástupce:
KANIA*SEDLÁK*SMOLA Patentová a
známková kancelář, Ing. Tomáš Benda, Mendlovo
náměstí 1a, 603 00 Brno



(54) Název vynálezu:

**Metoda výroby samostatně stojících
ultratenkých dutých keramických vláken
využívající obětovaných šablon**

(57) Anotace:

Metoda výroby samostatně stojící struktury se znaky
dutého keramického vlákna, kde se obětovaná šablona
pokryje minimálně jednou vrstvou částic schopných
slinování, následně se provede sušení pokryté obětované
šablony, následně se provede pyrolýza obětované
šablony, a následně se provede slinování zeleného tělesa
do struktury dutého keramického vlákna, kde obětovaná
šablona je ve formě vlákna, kde vlákno obsahuje nejméně
50 % hmotn. uhlíku, a kde pyrolýza obětované šablony je
ve formě úplného odstranění této šablony.

CZ 307596 B6

Metoda výroby samostatně stojících ultratenkých dutých keramických vláken využívající obětovaných šablon

5 Oblast techniky

Vynález se týká metody výroby samostatně stojících ultratenkých dutých keramických vláken využívající obětovanou šablonu.

10

Dosavadní stav techniky

Keramická vlákna se mohou stát základní součástí vysoce odolných a zároveň lehkých materiálů.

15 Pod termínem "keramická vlákna" se rozumí nekovová vlákna anorganického původu (oxidová či neoxidová) s výjimkou vláken, která byla vyrobena tuhnutím skloviny. V posledních letech je velmi složité rozlišit vlákna keramická a skleněná, jelikož keramická vlákna vyrobená pomocí nových prekurzorů nebo metodou sol/gel mohou mít amorfni strukturu a výrobní proces může zahrnovat zpracování taveniny. To znamená, že výsledná keramická vlákna mohou mít
20 krystalickou, částečně krystalickou nebo amorfni strukturu. Pod pojmem "skleněná vlákna" rozumíme pouze vlákna vyrobená tuhnutím skloviny silikátových systémů. Pokud je tavenina na bázi minerálu jako například čedič, mohou být vlákna nazývána "minerálními vlákny".

Výroba keramických vláken probíhá nejčastěji zvlákňováním. Toto je náročný proces, při kterém
25 se ve většině případů používá polymerních komponent či struktur. Organické polymery jsou využívány jako aditiva při výrobě oxidové keramiky a anorganické polymery jsou používány jako prekurzory při přípravě neoxidových keramik. Metody se v zásadě dělí na přímé a nepřímé. Mezi nepřímé metody řadíme CVD (tj. "Chemical Vapour Deposition") proces a tak zvaný reliktní proces, mezi přímé metody patří zvlákňování využívající různé prekurzory nebo přímo
30 keramické částice.

Při použití CVD metody jsou keramická vlákna formována napařováním keramického materiálu na nosné vlákno. Nosné vlákno tedy následně tvoří jádro výsledného keramického vlákna. Protože nosné vlákno zůstává ve výsledném materiálu, výsledný produkt má většinou dobré
35 mechanické vlastnosti, avšak tato vlákna jsou obtížně vyrobitelná.

V případě reliktního procesu jsou použita absorpční organická vlákna, většinou na bázi metyl celulózy, která jsou sycena solnými roztoky či solu. Následně je organický materiál vypálen a solné roztoky či solu se transformují na keramiku.

40

Metoda zvlákňování pomocí molekulárně rozptýlených prekurzorů využívá rozpustné soli, které mohou být přeměněny na keramiku v průběhu kalcinace. Sůl se rozpustí v roztoku za vzniku iontů, které jsou v roztoku rozptýlené. Po rozpuštění soli je přidán polymer pro úpravu reologických vlastností vhodných pro následný zvlákňovací proces. Jako rozpouštědla se používá
45 většinou voda nebo roztok vody a alkoholu. V některých případech je možno přidat keramické nanočástice pro řízení výsledné struktury v průběhu vzniku keramiky. Tento proces také bývá nazýván "roztokový proces".

Proces zvlákňování pomocí koloidně rozptýlených prekurzorů je velice podobný výše uvedenému zvlákňování založeném na molekulárně rozptýlených prekurzorech, v tomto případě je ovšem využíváno anorganických komponent jako keramických prekurzorů. I v tomto případě je využíváno polymerů pro úpravu reologických vlastností a rozpouštědel na vodné či vodno/alkoholové bázi. Tento proces také bývá nazýván "sol/gel proces".

50

U metody zvlákňování s přidavkem hrubých keramických částic jsou hrubé keramické částice přidány do solného roztoku či solu, aby bylo dosaženo většího množství výsledné keramiky a aby se snížilo smrštění během kalcinace. V tomto případě hovoříme o "suspenním procesu".

- 5 V případě metody zvlákňování anorganických polymerů dochází k tvorbě zvlákňovacího roztoku buď přímo z anorganických polymerů (tzv. suché zvlákňování), nebo z metastabilních prekurzorů ve formě taveniny. Při použití polymerů jako prekurzorů již většinou není potřeba přidávat další polymery pro úpravu reologických vlastností. V tomto případě hovoříme o polymerním procesu s použitím prekurzorů. Tato technologie se většinou používá pro výrobu neoxidových keramik.

10 Známé příklady oxidových keramických vláken jsou vlákna z oxidu hlinitého (Al_2O_3), mullitu (směsné oxidy Al_2O_3 a SiO_2), YAG (tj. "Yttrium Aluminum Garnet", $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$), a oxidu zirkoničitého (ZrO_2). Všechna tato vlákna mají polykrystalickou mikrostrukturu a jsou charakterizována vysokými hodnotami pevnosti v tahu a modulu pružnosti. Vzhledem k jejich oxidové povaze jsou odolné vůči oxidaci i při vysokých teplotách. Ačkoli oxidace keramických vláken obecně není problém, za vysokých teplot jsou náchylná k tečení (tzv. creep) kvůli pokluzu po hranicích zrn. V tomto ohledu jsou oxidová vlákna limitována více než vlákna na bázi SiC. Oxidová vlákna, která jsou v současné době k dispozici na trhu, jsou většinou na bázi Al_2O_3 nebo Al_2O_3 / SiO_2 keramiky.

20 Neoxidová keramická vlákna se používají pro vysoké teploty a vykazují vysoké hodnoty pevnosti v tahu a modulu pružnosti, které jsou vyšší než v případě oxidových vláken. Vzhledem ke své struktuře, která je amorfní nebo polykrystalická, vykazují neoxidová vlákna také nižší rychlosti tečení při vysokých teplotách (creep). Aplikace neoxidových vláken je omezena jejich citlivostí k oxidaci. Čím nižší je obsah kyslíku v materiálu, ze kterého jsou vlákna vyrobena, tím vyšší je jejich odolnost proti oxidaci. Komerčně dostupná neoxidová keramická vlákna jsou založena na bázi SiC a Si-C-O materiálů. Tyto materiály ve větší či menší míře obsahují nežádoucí kyslík, a mohou také obsahovat několik procent Ti, Zr, Al, nebo B.

30 Různé průmyslové procesy úspěšně používají pevnou obětovanou šablonu pro přípravu celulární a makroporézní keramiky. Originální objev lze datovat do šedesátých let, kdy byla polymerní pěna použita jako obětovaná šablona v patentu autorů Schwartzwalder a Somers. V dnešní době je většina keramických pěn průmyslově připravována replikační metodou s pomocí obětované šablony, kdy je minimální velikost replikovaných pórů přibližně 200 mikrometrů. Toto omezení je dáno možností infiltrace polymerní pěny. Nevýhodou techniky používající polymerní pěnu jako obětovanou šablonu je tvorba trhlin během pyrolýzy (odstraňování) polymerní pěny. Odstraňování pojiva a šablony pomocí tepelného zpracování přináší změny objemu a vznikají plyny, které mohou poškodit konečnou strukturu. Pro zvýšení mechanické pevnosti finálního produktu se používají různé techniky jako je například: impregnace keramickými prekurzory, infiltrace pomocí fyzikální nebo chemické depozice par, hydrotermální reakce, sol/gel chemické reakce, nebo chemické reakce s obětovanou šablonou. Přírodní vlákna byla použita jako obětovaná šablona při přípravě keramické tubulární a porézní keramiky, avšak s určitými omezeními ohledně tvaru a možnosti kontrolovat rozměry.

45 Základními problémy, omezující volbu obětované šablony jsou:

- tepelná roztažnost zvolených materiálů,
- vznik spalin během procesu pyrolýzy.

Byly rovněž identifikovány tři oblasti tloušťky naneseného filmu:

- 50 – oblast nestability, kdy je nanesený povlak příliš tenký (nízká pevnost) na to, aby kompenzoval objemové změny a pnutí při vzniku spalin během procesu pyrolýzy (tepleného odstraňování). V dané oblasti dochází k destrukci tvaru vneseného pomocí obětovaných šablon,
- oblast nestability, kdy je nanesený povlak příliš tenký (nízká pevnost) na to, aby kompenzoval objemové změny a pnutí při vzniku spalin během procesu pyrolýzy. V dané oblasti dochází k

vzniku trhlin a projevují se defekty v naneseném povlaku, avšak dochází k zachování tvaru vneseného pomocí obětovaných šablon,

- oblast stability, kdy je nanesený povlak dostatečně tlustý (vysoká pevnost), aby nevznikaly trhliny, a zároveň jsou kompenzovány defekty v naneseném povlaku. Dochází k zachování tvaru vneseného pomocí obětovaných šablon. Celková mechanická stabilita soustavy roste.

Vhodné doporučené strategie založené na chování obětované šablony během pyrolýzy jsou:

- obětované šablony s velmi malou tepelnou stabilitou, která je nižší než pojivo použité k přípravě povlaku na obětované šabloně (příkladem je lidský vlas),
- obětované šablony s velmi malou tepelnou roztažností, která může být kompenzována pevností naneseného povlaku (příkladem jsou para–aramidy),
- obětované šablony s vnitřní strukturou, která dokáže eliminovat tepelnou roztažnost a vznik plynů při pyrolýze (příkladem jsou porézní a dutá vlákna připravená z polypropylenu nebo polyimidu).

Nevýhodami v současnosti používaných metod při komerční přípravě keramických vláken jsou:

- použití procesu zvlákňování a omezení, které toto přináší zejména pro přípravu dutých keramických vláken,
- nutnost použití řízené chemické reakce při přípravě vláken z polymerních prekurzorů,
- nutnost použití taveniny při přípravě ze skelných vláken,
- nutnost použití absorbujících organických vláken,
- nutnost použití depozice pomocí CVD procesu,
- použití částic při zvlákňovacím procesu vede k abrazi a opotřebení zvlákňující aparatury,
- použití organických prekurzorů při zvlákňujícím procesu vyžaduje použití rozpouštědel.

Při přípravě dutých keramických vláken metodou obětované šablony jsou v současnosti známými nevýhodami:

- nutnost dosáhnout významné tloušťky povlaku obětované šablony ke kompenzaci teplotní roztažnosti a procesu pyrolýzy i v případě, že teplotní roztažnost obětované šablony je malá,
- pokud není teplotní roztažnost a vliv pyrolýzy kompenzován pevností nanesené vrstvy, je nutné změnit vnitřní design šablony tak, aby byly tyto vlivy eliminovány (například dutá a porézní vlákna),
- nutnost použití obětované šablony s malou tepelnou stabilitou a pojiva keramických částí v naneseném filmu s vyšší tepelnou stabilitou, což omezuje možnosti výběru šablony a zároveň pojiva.

Cílem vynálezu je představit šablonu a metodu pro přípravu samostatně stojících ultratenkých dutých keramických vláken, která výše uvedené nevýhody stavu techniky odstraňuje.

Podstata vynálezu

Výše zmíněné nedostatky odstraňuje do značné míry metoda výroby samostatně stojící struktury se znaky dutého keramického vlákna, kde se obětovaná šablona pokryje minimálně jednou vrstvou částic schopných slinování, následně se provede sušení pokryté obětované šablony, následně se provede pyrolýza obětované šablony, a následně se provede slinování zeleného tělesa do struktury dutého keramického vlákna, kde obětovaná šablona je ve formě vlákna, kde vlákno obsahuje nejméně 50 % hmotn. uhlíku, a kde pyrolýza obětované šablony je ve formě úplného odstranění této šablony.

Ve výhodném provedení se dále provede fázová přeměna zeleného tělesa.

V jiném výhodném provedení je průměr obětované šablony 35 μm nebo 12 μm .

V jiném výhodném provedení jsou částice schopné slinování keramické částice, např. oxid titaničitý nebo hydroxyapatit.

V jiném výhodném provedení má vrstva částic schopných slinování tloušťku od 1 nm do 500 μm.

V jiném výhodném provedení se pyrolýza a slinování provádí při teplotě 500 °C a vyšší.

Objasnění výkresů

Vynález bude dále přiblížen pomocí obrázků, kde obr. 1 představuje samostatně stojící ultratenké duté keramické vlákno s hutnou stěnou z oxidu titaničitého, vyrobené metodou podle vynálezu, obr. 2a představuje samostatně stojící duté keramické vlákno se stěnou z hydroxyapatitu ve formě sítě, vyrobené metodou podle vynálezu, obr. 2b představuje detail samostatně stojícího dutého keramického vlákna podle obr. 2a a obr. 3 představuje samostatně stojící duté keramické vlákno se stěnou z hydroxyapatitu ve formě porézní stěny, vyrobené metodou podle vynálezu.

Příklady uskutečnění vynálezu

Proces výroby samostatně stojící struktury se znaky dutého keramického vlákna podle vynálezu obsahující následující kroky:

- výběr vhodné obětované šablony,
- pokrytí obětované šablony minimálně jednou vrstvou částic schopných slinování o tloušťce vrstvy od 1 nm do 500 μm.
- sušení pokryté obětované šablony,
- přeměna pokryté obětované šablony do struktury dutého keramického vlákna s velmi malou tloušťkou stěny pomocí pyrolýzy obětované šablony, kde typická použitá teplota je 500 °C a vyšší,
- slinování zeleného tělesa do struktury dutého keramického vlákna na teplotu vhodnou pro daný keramický materiál a požadovanou porozitu výsledné struktury.

Zelené těleso, v originálním znění "green body", je těleso, které vznikne při tvarování (vytváření) v klasické keramické technologii z keramického prášku (surovinové směsi) a drží pohromadě pomocí slabých vazeb.

Výhodně se během slinovacího procesu provede fázová přeměna zeleného tělesa z důvodu změny složení vzniklého keramického materiálu. Tento krok se provede buď to během procesu slinování, nebo po něm.

Obětovaná šablona je ve formě vlákna, obsahujícího nejméně 50 % hmotn. uhlíku. Průměr vlákna je výhodně 35 μm nebo 12 μm. Použití této šablony nevyžaduje kompenzaci objemové změny šablony nebo vývoje plynů během pyrolýzy pomocí mechanické pevnosti naneseného povlaku. Tímto způsobem lze dosáhnout extrémně tenké tloušťky stěny připravovaných vláken.

Částice schopné slinování jsou keramické částice, např. oxid titaničitý nebo hydroxyapatit.

Pomocí představené metody je typicky možné vytvořit dutá samostatně stojící keramická vlákna s vnějším průměrem menším než 100 μm a větším než 1 μm. Tloušťkou stěny od 0,05 μm do 49 μm. Délka vlákna není omezena. Tvar a průměr vnitřní dutiny vytvořeného vlákna odpovídá tvaru a rozměru šablony podle vynálezu. Obecně se strukturou vlákna nazývá struktura, která je spíše delší než širší. Avšak rovněž struktury s délkou srovnatelnou, nebo menší než polovina průměry mohou být prezentovanou inovací připraveny.

Obr. 1 představuje samostatně stojící strukturu se znaky dutého keramického vlákna, kde metodou povlakování namáčením byl ze suspenze obsahující částice oxidu titaničitého vytvořen souvislý povlak. Pyrolýzou obětované šablony a slinováním oxidu titaničitého došlo k vytvoření dutého keramického vlákna o tloušťce nepropustné stěny 1 μm . Vnitřní průměr dutého keramického vlákna je přibližně 9 μm .

Obr. 2 představuje samostatně stojící strukturu se znaky dutého keramického vlákna, kde metodou povlakování namáčením byl ze suspenze obsahující částice hydroxyapatitu vytvořen tenký souvislý povlak. Pyrolýzou obětované šablony, slinováním hydroxyapatitu a jeho rozkladem při teplotě 1200 °C, došlo ke vzniku sítě fosforečnanu vápenatého tvořící stěnu dutého keramického vlákna o tloušťce vzniklé sítě dominantně menší než 1 μm . Vnitřní průměr dutého keramického vlákna je přibližně 28 μm .

Obr. 3 představuje samostatně stojící strukturu se znaky dutého keramického vlákna, kde metodou povlakování namáčením byl ze suspenze obsahující částice hydroxyapatitu vytvořen tenký souvislý povlak. Pyrolýzou obětované šablony a slinováním hydroxyapatitu při teplotě 950 °C, došlo ke vzniku porézní stěny hydroxyapatitu tvořícího stěnu dutého keramického vlákna o tloušťce přibližně 1 μm . Vnitřní průměr dutého keramického vlákna je přibližně 17 μm .

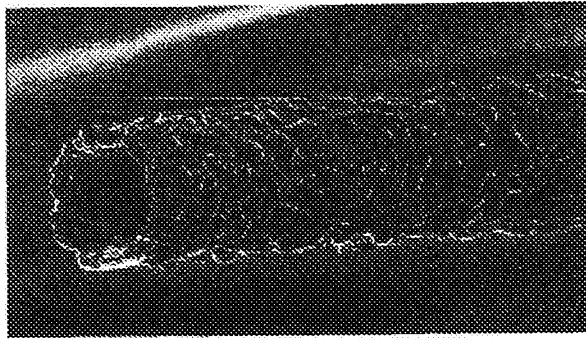
Výhodami představené metody podle vynálezu jsou nízká cena přípravy a vysoká produktivita procesu, možnost připravit velmi tenké stěny dutých keramických vláken ve formě sítě, porézní stěny, nebo hutného materiálu a možnost připravit samostatně stojící struktury.

Vzniklá struktura vláken s velmi tenkými stěnami může být použita pro řadu aplikací, jako jsou výměníky tepla, membrány pro separaci tekutin, obalení jiných mikrostruktur, senzory, detektory, palivové články, zpevňující články kompozitu, a skelet pro růst tkání.

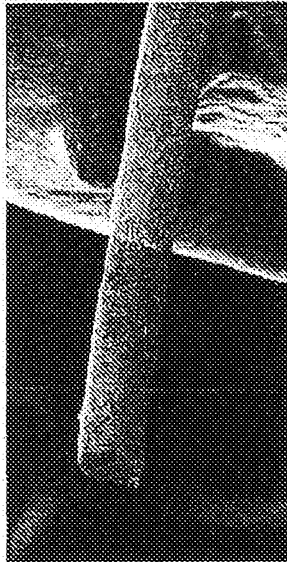
PATENTOVÉ NÁROKY

1. Metoda výroby samostatně stojící struktury se znaky dutého keramického vlákna, kde se obětovaná šablona pokryje minimálně jednou vrstvou částic schopných slinování, následně se provede sušení pokryté obětované šablony, následně se provede pyrolýza obětované šablony, a následně se provede slinování zeleného tělesa do struktury dutého keramického vlákna, kde obětovaná šablona je ve formě vlákna, **vyznačující se tím**, že vlákno obsahuje nejméně 50 % hmotn. uhlíku, a že pyrolýza obětované šablony je ve formě úplného odstranění této šablony.
2. Metoda výroby podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že se dále provede fázová přeměna zeleného tělesa.
3. Metoda výroby podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že průměr obětované šablony je 35 μm nebo 12 μm .
4. Metoda výroby podle některého z nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že částice schopné slinování jsou keramické částice, například oxid titaničitý nebo hydroxyapatit.
5. Metoda výroby podle některého z nároků 1 až 4, **vyznačující se tím**, že vrstva částic schopných slinování má tloušťku od 1 nm do 500 μm .
6. Metoda výroby podle některého z nároků 1 až 5, **vyznačující se tím**, že pyrolýza a slinování se provádí při teplotě 500 °C a vyšší.

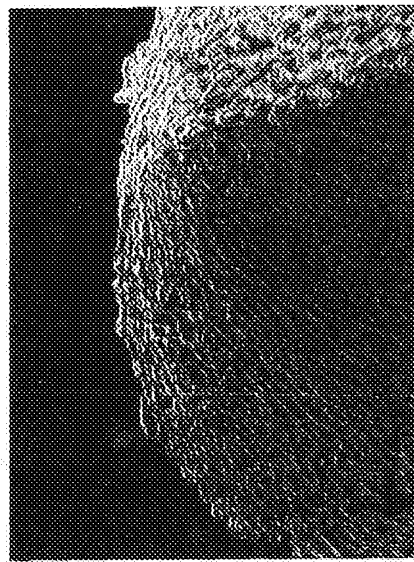
1 výkres



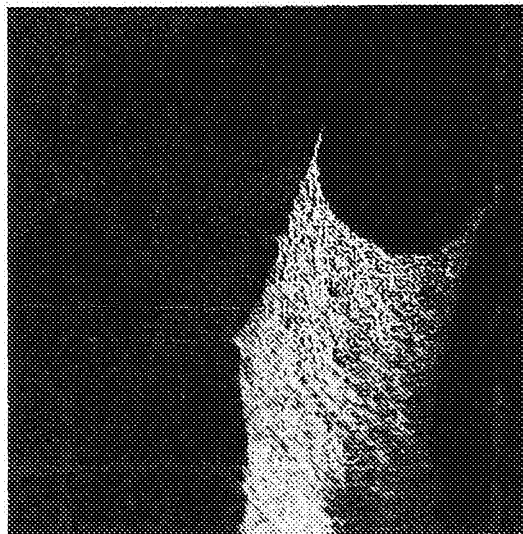
Obr. 1



Obr. 2a



Obr. 2b



Obr. 3

Obr. 1 - 3