

# Cinkhabok előállítása kémiai szintereléssel

## Zinc foams manufactured via chemical sintering

*RADULOVIC Luka<sup>1</sup>, THALMAIER Gyorgy<sup>2</sup>, WIENER Csilla<sup>1,3</sup>*

<sup>1</sup>Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Gépészmérnöki Kar, Anyagtudomány és Technológia Tanszék, H-1111 Budapest, Bertalan Lajos utca 7, +36-1-4631234, Fax: +36-1-4631366, [luka.radulovi@edu.bme.hu](mailto:luka.radulovi@edu.bme.hu), [wiener.csilla@gpk.bme.hu](mailto:wiener.csilla@gpk.bme.hu), [www.att.bme.hu](http://www.att.bme.hu)

<sup>2</sup>Kolozsvári Műszaki Egyetem, Anyag és Környezetmérnöki Kar, Anyagtudomány és Anyagmérnöki Tanszék, Bulevardul Muncii, nr. 103-105, 400641, Cluj-Napoca, Románia, [gyorgy.thalmaier@sim.utcluj.ro](mailto:gyorgy.thalmaier@sim.utcluj.ro)

<sup>3</sup>MTA-BME Lendület Nagyteljesítményű Kompozit Fémhabok Kutatócsoport, H-1111 Budapest, Műegyetem rkp. 3

### Abstract

*We successfully applied a new economical technology called chemical sintering to produce zinc metal foams, aiming to lower production costs and duration. The effect of different manufacturing parameters on the compressive properties of the zinc foams was investigated and analysed to find the parameters with that notable mechanical strength can be achieved. Compaction duration was found to be a significant factor affecting the specific energy absorption of the foam by affecting the length of the plateau region.*

**Keywords:** compression test, zinc, metal foam, manufacturing, biodegradable

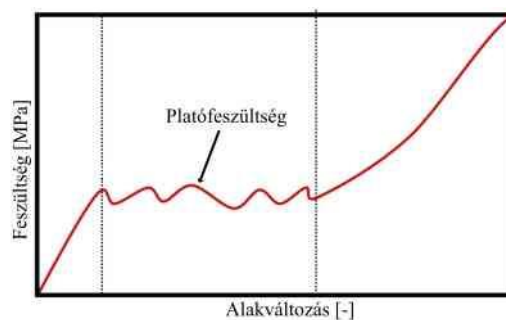
### Kivonat

*Kémiai szinterelés alkalmazásával új eljárást fejlesztettünk ki cinkhabok előállítására, amely az eddigi pormetallurgiás eljárásokhoz képest költséghatékonyabb és alkalmazásával az előállítás ideje is csökkenthető. Vizsgáltuk az előállítási paraméterek hatását a cinkhab zömítési tulajdonságaira is. Azt találtuk, hogy az előállítás során a kompaktálás időtartama jelentősen befolyásolja a platószakasz hosszát és ezáltal a zömítés közben a cinkhab által elnyelt fajlagos energiát.*

**Kulcsszavak:** zömítés, cink, fémhab, előállítás, biológiailag lebomló

## 1. BEVEZETÉS

A fémhabok olyan celluláris anyagok, amelyek a szilárd fémfázis mellett jelentős mennyiségű gázzal töltött pórusokat is tartalmaznak. Sajátos szerkezetüknek köszönhetően a tömör fémekhez képest kis sűrűséggel rendelkeznek, amely nagy fajlagos szilárdsággal és fajlagos merevséggel társul [1]. Emellett a fémhaboknak nagy a fajlagos energia-elnyelőképességük, amely a zömítéskor jelentkező platószakasznak köszönhető (1. ábra.) [2]. Ezen tulajdonságok miatt a fémhabok egyik felhasználója a járműipar, ahol alumíniumhabokat használnak ütközésienergia-elnyelőként járművek lökhárítójában, valamint merevítésként például küszöbök belsejében [3].



1. ábra. Fémhabok sematikus zömítési görbéje.

A fémhabokat ezen kívül implantátumok anyagaként is használják. A Trabecular Metal® elvezetésű tantárhabet alkalmaznak ortopédiai implantátumokban [4]. A fémhabok egyik nagy előnye ugyanis, hogy a fémhab porozitásának és fém anyagának változtatásával a fémhab tulajdonságai jelentősen módosíthatók, így egy adott tartományon belül a kívánt értékre beállíthatók. Az utóbbi időben a kutatások homlokterébe került a biológiailag lebomló anyagok fejlesztése implantátumok részére [5]. Ezek az anyagoknak a sérült csont ideiglenes megerősítését szolgálnák, amelyek fokozatosan feloldódnának miután betöltötték funkciójukat, azaz a csont gyógyulása után/közben. A lebomló implantátumok fő előnye abban rejlik, hogy eltávolításukhoz nincs szükség sebészeti beavatkozásra. A jelenleg vizsgált fémes lebomló anyagok a vas, a magnézium, a cink és ezek ötvözeteik, illetve kompozitjaik. Közülük a cink alapú biológiailag lebomló anyagok nagy potenciált mutatnak levomló implantátum anyagaként való alkalmazásra, mivel fiziológias körülmények között ideális a lebomlási viselkedésük [6] és a kezdeti kísérletek patkányokban biokompatibilitást mutatnak [7].

Számos eljárás létezik cinkhabok előállítására; ilyen például az öntési eljárások [8] és a pormetallurgiai eljárások [9]. Az utóbbinál karbamid részecskéket kevertek cinkporhoz, majd tömörítés után 320 °C-410 °C közötti hőmérsékleten szinterelték több órán keresztül [9]. Célunk egy olyan pormetallurgiai eljárás kifejlesztése volt, amellyel a szinterelés hossza lerövidíthető, és ezáltal a cinkhab gazdaságosabban állítható elő. Ehhez az úgynevezett kémiai szinterelés választottuk. 2017-ben Lee és társai cinkpor szobahőmérsékleten történő kémiai szinterelésével olyan cinkpor alapú nyomtatható anyagot fejlesztettek ki, amellyel lebomló elektronikai eszközök nyomtathatók magas hőmérsékletű szinterelés nélkül, szobahőmérsékleten [10].

Jelen cikkünkben azt vizsgáljuk, hogy a kémiai szinterelés hogyan alkalmazható cinkhabok előállítására, és az előállítás paraméterei hogyan befolyásolják az előállított cinkhab zömítési tulajdonságait.

## 2. FELHASZNÁLT ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

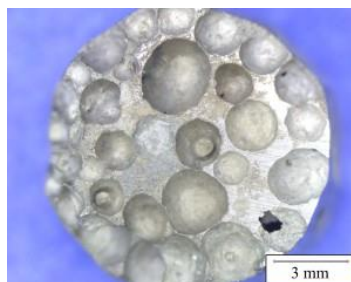
A fémhabot pormetallurgiai módszerrel állítottuk elő. Először vízben oldódó karbamidgranulátumokat (melyek átlagos átmérője ~2,8 mm volt) PVA oldattal (5:100 térfogatarányú PVA-víz oldat) vontunk be, majd a granulátumokat 50:50 térfogatszázalékos arányban Zn fémporral kevertük el. A keverékhez 3 csepp ecetsavat adtunk, majd különböző ideig (5 percig, 10 percig, 30 percig és 2 óráig) és 700 MPa nyomáson kompaktáltuk. A keletkezett próbatestek átmérője 12,2 mm volt. A minták magasságára 1:1 átmérő-magasság arányt tűztük ki célul, így a magasságuk ~12 mm volt. A kompaktált mintákat 24 órán át hagytuk állni a karbamid részecskék kioldása előtt. A kioldás 24 órán keresztül, folyó vízben történt.

Az előállított mintákon nyomóvizsgálatot végeztünk egy Instron 5965 típusú univerzális anyagvizsgáló géppel. A zömítéseket 0,6 mm/min állandó keresztfejssebesség mellett 40%-os alakváltozásig, vagy a minta töréséig végeztük.

A kémiai szinterelés eredményességét és a keletkezett hab szerkezetét szerkezetét egy Carl Zeiss pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltuk.

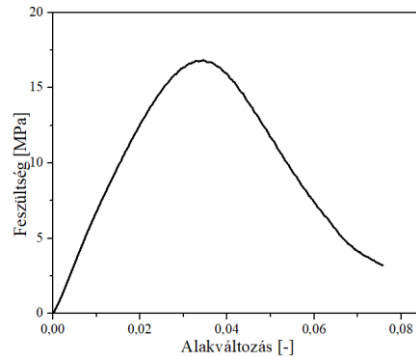
## 3. EREDMÉNYEK

A 2. ábra mutatja az 700 MPa nyomáson 5 percig kompaktált kémiai szintereléssel előállított cinkhab szerkezetét. Látható, hogy a karbamid részecskék eloszlása közel homogén volt. A kísérletek azt mutatták, hogy 500 MPa-nál kisebb nyomáson tömörített minták nagyon könnyen széttörnek vagy szétmállanak a karbamid kioldása során, így a továbbiakban 700 MPa-os nyomáson történt a kompaktálás.



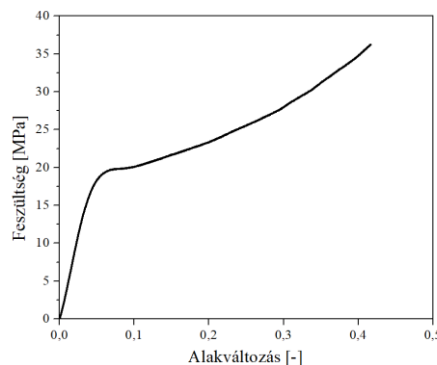
2. ábra. Kémiai szintereléssel előállított cinkhab szerkezete.

A 3. ábrán látható a kémiai szintereléssel (700 MPa nyomáson) 5 perc kompaktálással előállított cinkhab feszültség–alakváltozás görbéje zömítés során. A görbe jellege eltér a fémhabok tipikus feszültség–alakváltozás görbétől (1. ábra), ugyanis a kezdeti kvázi-lineáris szakasz után a hiányzik a platószakasz. Ennek az az oka, hogy a már kis alakváltozás esetén repedés indul el a mintában, és további zömítés hatására a minta darabokra esik szét. Habár a platószakasz hiányzik, kémiai szintereléssel ~18 MPa körüli maximális csúcshőfeszültség érhető el.



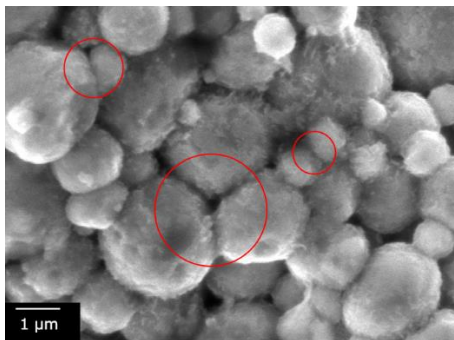
3. ábra. Kémiai szintereléssel előállított cinkhabra jellemző feszültség–alakváltozás görbe (porozitás: 48%).

Összehasonlításként a 4. ábrán látható a 700 MPa nyomáson 5 percig kompaktált, majd 400 °C-on 4 órán keresztül szinterelt cinkhab feszültség–alakváltozás görbéje. Látható, hogy a magas hőmérsékleten történő szinterelés hatására megjelenik a platószakasz.



4. ábra. 400 °C-on 4 órán keresztül szinterelt cinkhab feszültség–alakváltozás görbéje (porozitás: 54%)

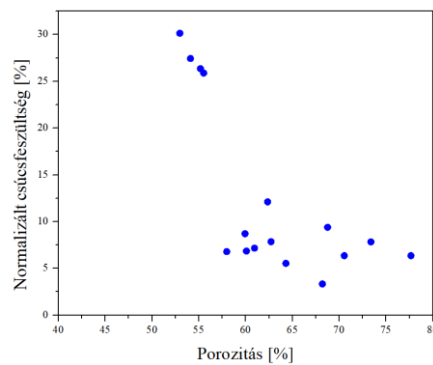
Megvizsgáltuk a kémiai szintereléssel készített minták korai törésének okát. Az 5. ábrán látható, hogy a szemcsék között a „nyakképződés” a kémiai reakciók hatására elkezdődött, de nem ment teljesen végbe. A keletkezett „nyakak” biztosítanak a szerkezetnek bizonyos fokú merevséget, de egy adott terhelés fölött a „nyakak” eltörnek és a minta darabokra esik szét.



5. ábra. Kémiai szintereléssel előállított cinkhab töretfelülete.

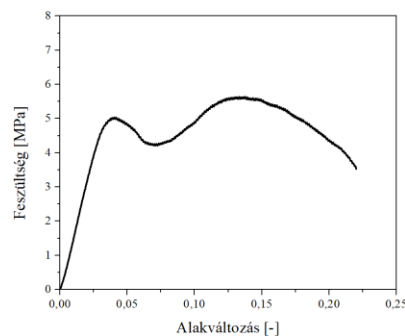
Vizsgáltuk a keletkezett minták porozitásának hatását a normalizált csúcshőfeszültségre. Ahogyan az a Gibson-Ashby összefüggés alapján várható, a porozitás ( $P$ ) jelentősen befolyásolja a fémhabok mechanikai

tulajdonságait [2]; a fémhab anyagának folyáshatárával ( $\sigma_f = 29 \text{ MPa}$  [11]) normalizált platófeszültség arányos a relatív sűrűség ( $\rho_{rel}$ ) hatványával, ahol  $\rho_{rel} = 1 - P$ .



6. ábra. A porozitás hatása a normált csúcsfeszültségre.

Kutatásunk során vizsgáltuk a hozzáadott ecetsav és PVA oldat mennyiségének, a kioldás előtti szárítási időnek és a kompaktálás idejének a hatását is. Túl rövid száradási idő esetén a karbamid kioldásakor a minta szétmállott. Az ecetsav és PVA oldat mennyiségének a kompaktálás során volt leginkább szerepe: nem optimális mennyiség esetén a minta darabokra tört a sajtoló szerszámból való kivétel során vagy megnehezítette a mintának a szerszámból való kivételét. A mechanikai tulajdonságokra a legnagyobb hatása a kompaktálási időnek volt; 2 óra kompaktálás esetén megjelent a platószakasz (7. ábra).



7. ábra. Kémiai szinterelés során 2 óra kompaktálási idővel előállított cinkhab feszültség–alakváltozás görbéje

## 4. KÖVETKEZTETÉSEK

Sikeresen állítottunk elő cinkhabot kémiai szintereléssel. A kémiai szinterelés során elkezdtek a porszemcséket összekötő „nyakak” kialakulni, de a szinterelődés nem megy végbe teljesen, ami a platószakasz rövidegét vagy teljes hiányát és alacsony szilárdságot eredményez. A keletkezett cinkhab zömítési tulajdonságai elsődlegesen a kompaktálási időtől és a porozitástól függenek, az optimális ecetsav és PVA oldat mennyiség illetve a karbamid kioldása előtti száradási idő megfelelő megválasztása a minta integritásának megőrzéséhez szükségesek a gyártás során.

## 5. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Ezt a munkát a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal (NKFIH), támogatta az OTKA-FK\_21 138505 támogatási szerződés keretében. A szerzők köszönetet mondanak az International Visegrad Fund-nak a 22310096 számú projekt anyagi támogatásáért.

## 6. IRODALMI HIVATKOZÁSOK

- [1] Francisco G. M., Commercial Applications of Metal Foams: Their Properties and Production, Materials, MDPI, 2016, 9, 85
- [2] Gibson L. J., Ashby M. F., Cellular Solids, Cambridge University Press, Cambridge, UK 1997
- [3] Banhart J., Manufacture, Characterization and Application of Cellular Metals and Metal Foams, Progress in Materials Science, Elsevier, 2001, 46, 561-622
- [4] \*\*\*, Zimmer Biomet, <https://www.zimmerbiomet.com/en/products-and-solutions/specialties/hip/trabecular-metal-technology.html>, (Utolsó letöltés: 2024. 02. 21.)
- [5] Prakasam M., Locs J., Salma-Ancane K., Loca D., Largeteau A., Berzina-Cimdina L., Biodegradable Materials and Metallic Implants—A Review, Journal of Functional Biomaterials, MDPI, 2017, 8, 44
- [6] Kádár Cs., Gorejová R., Kubelka P., Oriňaková R., Orbulov I. N., Mechanical and Degradation Behavior of Zinc-Based Biodegradable Metal Foams, Advanced Engineering Materials, Wiley, 2024, 2301496
- [7] Bowen P. K., Guillory R. J., Shearier E. R., Seitz J. M., Drelich J., Bocks M., Feng Z., Goldman J., Metallic zinc exhibits optimal biocompatibility for bioabsorbable endovascular stents, Materials Science and Engineering: C, Elsevier, 2015, 56, 467-472
- [8] Zhi-gang L., Xiao-guang Z., Peng H., Lei H., Guo-yin Z., Preparation and properties of open-cell zinc foams as human bone substitute material, China Foundry, Springer Singapore, 2019, 16, 414-422
- [9] Sadighikia S., Azad S., Asgharzadeh H., Production of high porosity Zn foams by powder metallurgy method. Powder Metallurgy, Sage, 2014, 58, 61-66
- [10] Lee Y.K., Kim J., Kim Y., Kwak J. W., Yoon Y., Rogers J. A., Room Temperature Electrochemical Sintering of Zn Microparticles and Its Use in Printable Conducting Inks for Bioresorbable Electronics, Advanced Materials, Wiley, 2017, 29, 1702665
- [11] Tong X. Zhang D., Zhang X., Su Y., Shi Z., Wang K., Lin J., Li Y., Lin J., Wen C., Microstructure, mechanical properties, biocompatibility, and in vitro corrosion and degradation behavior of a new Zn-5Ge alloy for biodegradable implant materials, Acta Biomaterialia, Elsevier, 2018, 82, 197-204