



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STAVEBNÍ

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING

ÚSTAV TECHNOLOGIE STAVEBNÍCH HMOT A DÍLCŮ

INSTITUTE OF TECHNOLOGY OF BUILDING MATERIALS AND COMPONENTS

VLIV DISPERGACE NANOVLÁKEN NA VLASTNOSTI SLINUTÉHO KERAMICKÉHO STŘEPU

THE EFFECT OF NANOFIBRES DISPERGATION ON THE PROPERTIES OF SINTERED
CERAMIC BODY

DIPLOMOVÁ PRÁCE

DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

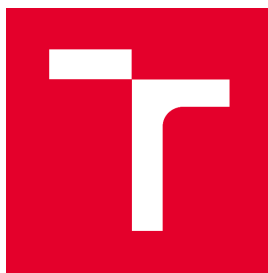
Bc. Tomáš Němec

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. RADOMÍR SOKOLÁŘ, Ph.D.

BRNO 2017



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ FAKULTA STAVEBNÍ

Studijní program	N3607 Stavební inženýrství
Typ studijního programu	Navazující magisterský studijní program s prezenční formou studia
Studijní obor	3607T020 Stavebně materiálové inženýrství
Pracoviště	Ústav technologie stavebních hmot a dílců

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Student	Bc. Tomáš Němec
Název	Vliv dispergace nanovláken na vlastnosti slinutého keramického střepu
Vedoucí práce	doc. Ing. Radomír Sokolář, Ph.D.
Datum zadání	31. 3. 2016
Datum odevzdání	13. 1. 2017

V Brně dne 31. 3. 2016

prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc.,

MBA
Vedoucí ústavu

prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc.,

MBA
Děkan Fakulty stavební VUT

PODKLADY A LITERATURA

[1] Hanykýř V., Kutzendörfer J., Technologie keramiky, Vega s.r.o. 2000, ISBN 80-900860-6-3

[2] Sokolář, R. Keramika/Modul BJ01-M01. Brno: Vysoké učení technické, Fakulta stavební, [2006]. 176 s

[3] Sokolář, R., Smetanová, L. Keramika – laboratoře/Modul BJ02-M01. Brno: Vysoké učení technické, Fakulta stavební, [2006]. 120 s.

[4] Pytlík, P., Sokolář, R. Stavební keramika. Technologie, vlastnosti a využití. CERM Brno 2002, ISBN 80-7204-234-3

[5] Valenta, L. Keramická příručka. Vydavatelství technické literatury. Horní Maršov 1999.

ZÁSADY PRO VYPRACOVÁNÍ

Anorganická nanovlákná mají výrazný potenciál zlepšit fyzikálně mechanické vlastnosti keramického střepu. Cílem diplomové práce je odhalit tento potenciál pro střep tradičního porcelánu a nanovlákná Al₂O₃ a SiO₂ vyráběná v ČR.

Konkrétní úkoly práce:

- proveďte rešerši doposud publikovaných výsledků výzkumu v oblasti využití nanovláken ve slinutém střepu a navrhnete vhodnou dávku nanovláken s ohledem na ekonomické a technické aspekty úpravy střepu,
- navrhnete vhodný způsob homogenizace nanovláken v suspenzi a metodiku kontroly stupně homogenity takto připravené suspenze,
- posudte vliv homogenity suspenze nanovláken a disperzního media na kvalitu porcelánového střepu,
- posudte interakci jednotlivých druhů nanovláken (SiO₂, Al₂O₃) s porcelánovým střepem v závislosti na teplotě výpalu s využitím mikroskopických metod (REM, CT),
- experimentálně posudte vliv dvou druhů nanovláken na bázi SiO₂ a Al₂O₃ (Pardam, s.r.o.) v tradičním porcelánovém střepu na vlastnosti výrobní směsi (citlivost k sušení, obsah rozdělovací vody, smrštění sušením) a především vypáleného střepu (pevnost, modul pružnosti, pórovitost). Doporučený rozsah práce 60 - 70 stran.

STRUKTURA DIPLOMOVÉ PRÁCE

VŠKP vypracujte a rozčleňte podle dále uvedené struktury:

1. Textová část VŠKP zpracovaná podle Směrnice rektora "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací" a Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací na FAST VUT" (povinná součást VŠKP).
2. Přílohy textové části VŠKP zpracované podle Směrnice rektora "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací" a Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací na FAST VUT" (nepovinná součást VŠKP v případě, že přílohy nejsou součástí textové části VŠKP, ale textovou část doplňují).

doc. Ing. Radomír Sokolář, Ph.D.
Vedoucí diplomové práce

ABSTRAKT

Cílem této diplomové práce je posoudit výsledné vlastnosti tradičního porcelánového střepu s využitím nanovláken. V rámci teoretické části diplomové práce jsou shrnuty dosavadní poznatky výzkumů zabývajících se keramickými kompozity s nanovláknem. Naprostá většina těchto výzkumů se zabývá vyztužováním technické keramiky, ale oblast tradičního porcelánu je zatím neprobádanou oblastí. Dále je uveden technologický postup výroby a dispergace nejvýznamnějších druhů nanovláken. V části praktické se experimentálně stanoví nejefektivnější postup homogenizace a na čistém kaolínu se odzkouší nejúčinnější dávkování nanovláken. Na závěr jsou porovnány výsledné vlastnosti tradičního porcelánového střepu s Al_2O_3 a SiO_2 nanovláknem.

KLÍČOVÁ SLOVA

Keramický střep, porcelán, nanovláknem,

ABSTRACT

The main goal of this diploma's thesis is to review final qualities of traditional porcelain body with using nanofibers. The theoretical part of the thesis summarizes the current knowledge of the research on ceramic composite with using nanofibers. The vast majority of these researches is engaged by reinforcing technical ceramics, on the other hand area of traditional porcelain is still unexplored area. Besides that there are shown technological ways of the production and dispersion of the most important types of nanofibers. In the practical part of this thesis is experimentally defined the most efficient way of homogenization procedure and the most efficient dose of nanofibers for pure kaolin body. In conclusion are compared the resulting properties of traditional porcelain body with using Al_2O_3 and SiO_2 nanofibers.

KEYWORDS

Ceramic body, porcelain, nanofibers

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE VŠKP

Bc. Tomáš Němec *Vliv dispergace nanovláken na vlastnosti slinutého keramického střepu.* Brno, 2017. 67 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce doc. Ing. Radomír Sokolář, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje.

V Brně dne 13. 1. 2017

Bc. Tomáš Němec
autor práce

Poděkování

Děkuji mému vedoucímu doc. Ing. Radomíru Sokolářovi, Ph. D. za cenné rady a připomínky, Ing. Jiřímu Klímovi za ochotu při provádění REM mikroskopie a panu Klímovi za pomoc při práci s lisem. Tato diplomová práce byla zpracována s využitím infrastruktury Centra AdMaS.

Obsah

1	Úvod	10
2	Cíl práce.....	11
3	Vyztužování keramiky.....	12
4	Nanovlákná.....	13
4.1	Nanovlákná na bázi uhlíku	14
4.2	Nanovlákná na bázi křemíku	16
4.3	Nanovlákná na bázi hliníku	17
4.4	Výroba nanovláken	18
4.4.1	Forcespinning	18
4.4.2	Electrospinning.....	19
5	Slinutý keramický střep	20
5.1	Porcelán	20
5.1.1	Měkký porcelán	21
5.1.2	Tvrký porcelán.....	21
5.1.3	Technologie výroby	22
5.1.4	Výpal	23
6	Spojení nanovláken s tradičním porcelánem	24
6.1	Rozmísení nanovláken	24
6.1.1	Správné dávkování nanovláken	25
6.1.2	Mechanické rozduřování.....	25
6.1.3	Chemické rozduřování	26
6.2	Příprava keramických směsí s nanovlákný	26
6.2.1	Suchá metoda.....	27
6.2.2	Mokrý metoda.....	27
6.2.3	Sol – gel metoda	28
6.3	Metody kontroly rozduření vláken.....	29
6.4	Světový trh nanovláken	31
7	Praktická část	32
7.1	Použité materiály	32
7.1.1	Plavený Kaolín	32
7.1.2	Křemenný písek ST6	32
7.1.3	Živec Ž 55 NaK 60	33
7.1.4	Hexametafosforečnan sodný.....	33
7.1.5	Vodní sklo sodné 1,6	33
7.1.6	Škrob.....	33

7.1.7	Al ₂ O ₃ nanovlákná	33
7.1.8	SiO ₂ nanovlákná	35
7.2	Příprava suspenze a výběr surfaktantu.....	35
7.2.1	Kontrola suspenze pomocí mikroskopie.....	37
7.2.2	Sedimentace z hlediska času.....	38
7.3	Stanovení optimálního dávkování nanovláken na čistém kaolínu.....	39
7.3.1	Postup výroby testovacích trámečků	39
7.3.2	Zkoušky provedené na trámečcích z kaolínu	41
7.3.3	Vyhodnocení zkoušek	42
7.4	Vytvoření a vyhodnocení vlastností tradičního porcelánu s nanovlákná	44
7.4.1	Postup výroby porcelánových trámečků.....	45
7.4.2	Zkoušky na výsušcích.....	46
7.4.3	Zkoušky na vypálených vzorcích	49
7.5	Diskuze výsledků.....	60
8	Závěr.....	63
9	Seznam použité literatury	64

1 Úvod

Keramika spadá pod anorganické nekovové látky s vysokým obsahem oxidů křemíku, kam se řadí také sklo, maltoviny a smalty. Hlavní rozdíl ovšem představují použité suroviny a technologický postup při vytváření keramických výrobků. Tento postup výroby keramických střepů spočívá ve vytvarování výrobků do finální podoby a následným výpalem surovin bohatých na jílové minerály. Vysoká teplota výpalu přesahující 900 °C má za následek slinutí keramického střepu do stavu s vlastnostmi odpovídajícím konečným vlastnostem materiálu. Tato teplota však nesmí přesáhnout teplotu tání, jak se tomu využívá například ve sklářství. Z technologického hlediska dělíme keramiku na hrubou a jemnou. Hrubá se vyznačuje podílem oku viditelných částic v rozmezí 100 µm – 5 mm a pórovitým střepem. Naproti tomu za jemnou keramiku považujeme střep obsahující částice do 100 µm. [1]

Obecnými kladnými znaky keramiky jsou dobrá chemická odolnost, trvanlivost, žáruvzdornost, vysoký modul pružnosti a tvrdost. Avšak velkou nevýhodou tohoto materiálu je jeho křehkost spojená se vznikem křehkého porušení, statické únavy a v neposlední řadě také degraduje vlastnosti při mechanických a tepelných rázech. Hlavními důvody vysoké křehkosti jsou především typy vazeb, krystalická struktura a mikrostruktura. Kromě jmenovaných hlavních příčin jsou zde i příčiny vedlejší, mezi které řadíme nehomogenitu struktury, nebo výrazné oslabení hranic zrn vlivem nedokonalého slinutí a přítomností pórů, trhlin a skelné fáze. [2]

Tyto nedostatky lze technologií výroby eliminovat jen minimálně, proto se již staletí výrobci keramických produktů snaží o vyztužení matrice za použití jiných materiálů, které jeví lepší mechanické vlastnosti.

2 Cíl práce

Cílem diplomové práce je shrnout dosavadní znalosti a výsledky výzkumu zabývajícího se problematikou vyztužení slinutého keramického střepu a to především tradičního porcelánu. Popsat základní postupy výroby nanovláken a možnosti dispergace těchto produktů. Vysvětleny budou také jiné než mikroskopické způsoby kontroly homogenity suspenze.

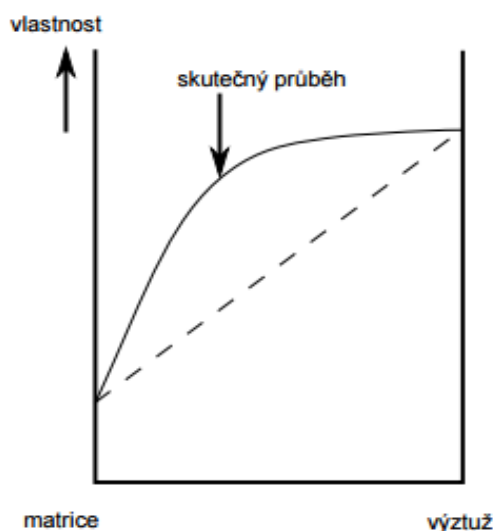
V praktické části se vyhodnotí nejefektivnější způsob homogenizace s průběžnou mikroskopickou kontrolou. Experimentálně se určí nejúčinnější stabilizační činidlo a na základě mechanických vlastností kaolínového kompozitu také nejvhodnější dávka nanovláken. S využitím těchto poznatků se vytvoří zkušební tělesa porcelánových kompozitů a vyhodnotí se konečné vlastnosti tohoto materiálu. Pro tyto experimenty se využijí Al_2O_3 a SiO_2 nanovlákná společnosti Pardam, s. r. o.

3 Vyztužování keramiky

Za počátek snahy vyztužovat keramické výrobky se považuje již starověk, kdy výrobci nepálených cihel přimíchávali do jílu stébla slámy. Tento výsledný produkt jevil lepší mechanické vlastnosti a především se snížila tolik nežádoucí křehkost. Dalším příkladem, tentokrát s našich krajů, jsou nepálené cihly zvané „vepřovice“. Do jílu naši tehdejší předci přimíchávali téměř vše, co bylo po ruce – sláma, vápno, písek i zbytky zvířecího trusu. Rostlinné a živočišné produkty jsou však pro současnou pálenou keramiku nevhodné, poněvadž dochází k vyhoření těchto komponentů při výpalu.

Spolupůsobením rozdílných materiálů (dvou a více rozdílných fází) vzniká synergický efekt typický pro kompozitní materiály. Jednotlivé fáze se liší svými mechanickými, fyzikálními nebo chemickými vlastnostmi. Spojitou fází kompozitu nazýváme matrice. Výztuž je fází nespojitou, která obvykle bývá pevnější a tvrdší než matrice. Synergický efekt vychází z toho, že ve skutečnosti vytvoříme nový materiál s vlastnostmi lepšími, než je prostý součet vlastností jednotlivých komponentů. [3]

Ve stavebnictví je spousta příkladů kompozitních materiálů. Z keramiky například keramická matrice vyztužená keramickými vlákny na bázi jiného prvku. Každý prvek zvlášť omezuje vysoká křehkost, spolu však lépe odolávají náhlému křehkému porušení. Mají tedy vyšší houževnatost.



Obrázek 1: Synergický efekt vlastností dvoukompozitního materiálu. [3]

4 Nanovláknna

Nanovláknna charakterizujeme jako vlákna miniaturních rozměrů pohybujících se řádově v jednotkách až stovkách nanometrů. Převažující je jeden rozměr a to délka, která může v některých případech dosahovat až několika milimetrů. Rozměry jednotlivých druhů vláken závisí na použitém materiálu a způsobu výroby. Obecně platí, že čím tenčí vlákno je, tím menší je pravděpodobnost výskytu povrchových a vnitřních defektů. Co se týče hmotností, dosahují nanovláknna také extrémně nízkých hodnot. Pro představu - množství mírně přesahující 1 gram by po spojení v jedno vlákno mohlo obepnout celou Zeměkouli. [4]

Počátky experimentování s nanovláknny se datují do konce 19. století, kdy se díky náhodě při pokusech s elektrostatickým předením povedlo objevit tento převratný materiál. První patenty na elektrostatické zvlákňování byly zapsány roku 1934 a patří Americkému vědci A. Forhals s kolektivem. Nanotechnologie jakožto pojem zavedl R. Freynman až o pár let později roku 1959. V následujících letech následoval prudký rozvoj výrobních technologií. [5]

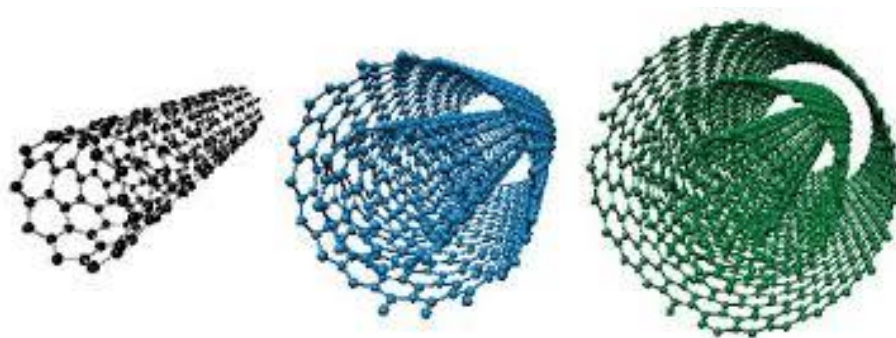
Využití a uplatnění se najde takřka ve všech průmyslových odvětvích. Svými unikátními vlastnostmi nejen zvyšují pevnosti kompozitních materiálů, ale významně se podílejí také na změně reaktivity, elektrické kvality, optické kvality a propustnosti pro kapalně či plynné látky. Uniformita vlákenných vrstev, tenkost a vysoká propustnost činí z nanovláken klíčový materiál. V současnosti jsou nejvíce využívána v oblasti vzdušné filtrace z důvodu vysoké efektivity odstraňování submikronových částic (včetně virů a bakterií). Velkou výhodou je neměnnost účinnosti v čase, jakou postrádají klasické elektricky nabitě filtry. Nanovláknenné membrány jsou schopny zachytit molekuly již od 0,5 nm. [4]

Vlastnosti nanovláken z velké míry ovlivňuje materiál, ze kterého jsou vyrobeny. V posledních letech lze v průmyslovém měřítku vyrábět nanovláknna z několika desítek ekologicky nenáročných nebo přirozeně odbouratelných polymerů a dalších materiálů. [4]

4.1 Nanovláknna na bázi uhlíku

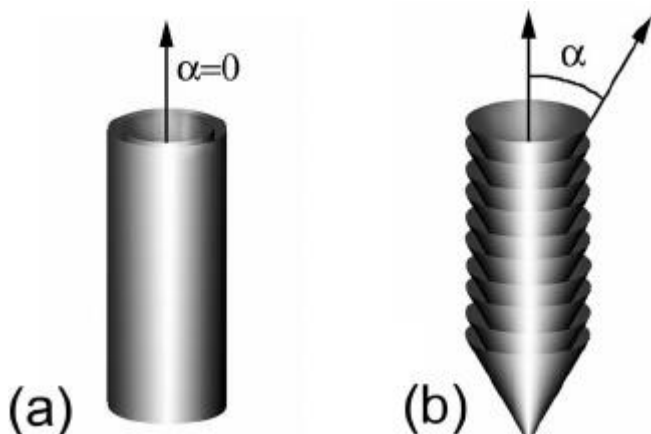
Za zakladatele této oblasti uhlíkové chemie se považují laureáti Nobelovy ceny doktoři Richard Smalley, Harold Kroto a Robert Curl. Tito pánové roku 1985 otevřeli dosud neprobádanou oblast nanotechnologie. Uhlíkové nanotrubičky byly poté poprvé pozorovány pod elektronovým mikroskopem týmem fyzika Sumio Iijima. Uhlíkové nanovláknna rozlišujeme podle struktury na dva základní druhy a to válcovité nanotrubičky a kuželovité nanovláknna. [6]

Uhlíkové nanotrubičky můžeme definovat jako list grafenu stočený do trubice. Na rozdíl od struktury diamantu, kde se ve 3-D kubické krystalické struktuře váže uhlík do pravidelných čtyřstěnů (každá částice uhlíku vázána s čtyřmi dalšími uhlíky), se ve 2-D struktuře uspořádává uhlík do šestiúhelníků (částice uhlíku vázána pouze se třemi dalšími uhlíky). Vlastnosti nanotrubiček se dále odvíjejí od způsobu srolování grafenu. Můžeme vytvořit buď jednoduchou jednovrstvou trubičku, nebo jejich složením na sebe vícevrstvou trubicí s jinými charakteristikami. Po stránce rozměrové nepřesahuje šířka stovky nanometrů. Naopak délka se pohybuje v řádech mikrometrů. [6,7]



Obrázek 2: Struktura jednovrstvých a vícevrstvých uhlíkových nanotrubiček [7]

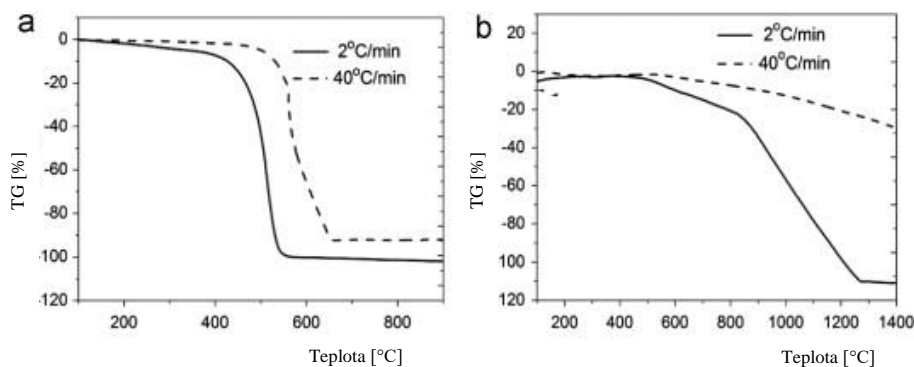
Kuželovité vlákna se od trubiček liší kónickým uspořádáním grafenu. Lístky grafenu se stočí a vytvoří malé kužele, které se následně naskládají na sebe a vytvoří útvar připomínající rybí kost (proto dostaly označení „fishbone“). Vyčnívající hrany kuželů mají za následek vyšší chemickou reaktivitu. Také horší celistvost tohoto útvaru způsobuje výrazně nižší mechanické vlastnosti, než jaké mají geometricky dokonalé nanotrubičky. [8]



Obrázek 3: Rozdíl válcovité (a) a kuželovité (b) struktury grafenu. [8]

Také cenově jsou mezi jednotlivými typy výrazné rozdíly. Vícevrstvé trubičky nejsou tak náročné na výrobu, jako jsou jednovrstvé. Nanovláknna typu „fishbone“ se vytvářejí úplně jiným způsobem, který je ekonomicky nejméně náročný. To se odráží i v jejich nejnižší ceně mezi uhlíkovými nanovláknny. Nízká cena je však vykoupena horšími vlastnostmi. Pevnost v tahu nanovláken se pohybuje okolo hodnoty 4,8 GPa. Naopak pevnost v tahu nanotrubiček dosahuje až k číslu 200 GPa. Pro srovnání ocelové pruty mají přibližně 100 krát nižší pevnosti. [8,9]

Využití uhlíkových nanovláken v keramických výrobcích má však jeden zásadní problém, kterým je vysoká teplota výpalu. Uhlíkové nanočástice v oxidační atmosféře podléhají zkáze již po přesáhnutí 250 °C. Tomuto negativnímu jevu lze zamezit změnou oxidační atmosféry za redukční argonovou, ve které nanovláknna odolávají až do teplot 1300 °C, poněvadž není přítomen kyslík. Tento způsob výpalu je však velice drahý a tím pádem ekonomicky nevýhodný. Ke sledování chování materiálů v závislosti na teplotě používáme termické analýzy. [8]



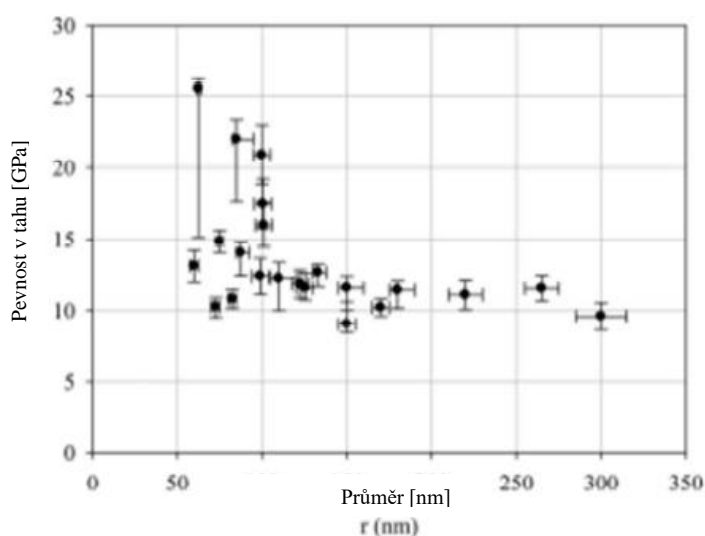
Obrázek 4: Termogravimetrická analýza uhlíkových nanotrubiček v oxidační (a) a redukční (b) atmosféře [10]

Vysokou cenu a vyhořívání během procesu keramického výpalu nevykompenzují ani jejich neuvěřitelné mechanické vlastnosti. Proto tento materiál není vhodný k využití v tradiční výrobě keramiky, dokud se nezmění technologie přípravy uhlíkových nanovláken. Naopak jiné druhy anorganických nanovláken odolných vůči vysokým teplotám se již podařilo vyrábět takovým způsobem, aby byly ekonomicky efektivní i ve výrobě větších množství pro využití ve stavebnictví. [8]

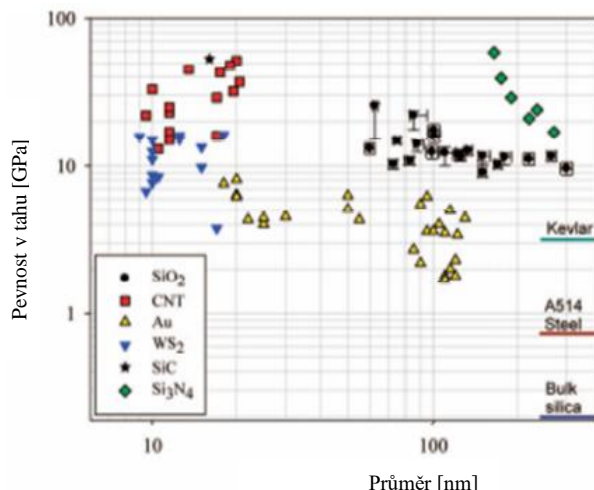
4.2 Nanovláknna na bázi křemíku

K přípravě SiO_2 nanovláken se využívá krystalické i amorfnní formy. V přírodě se nejčastěji vyskytuje oxid křemičitý ve formě křemene a v dalších modifikacích jako jsou tridymit a cristobalit. Jejich krystalické uspořádání zajišťuje dobré mechanické vlastnosti. Toto pozitivum je však vykoupeno kratšími délkami nanovláken, kvůli častému vzniku strukturních vad a defektů. Z tohoto hlediska se více osvědčilo vyžití amorfnní podoby, protože můžeme vyrábět vlákna bez délkového omezení. [10,11]

K vytvoření dokonalých nanovláken se využívá metody broušení plamenem, při které dochází k zmenšování průměru optického vlákna pomocí mikrohořáku. Touto metodou lze dosáhnout tloušťky řádově v desítkách nanometrů. Jelikož nanovláknna vychází ze širších optických vláken, obsahují i malé množství nečistot (například oxid germaničitý). Vazby Si – O dosahují i nadprůměrných hodnot pevností $621,7 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, které zaostávají za uhlíkovými vazbami jen o pár desítek $\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. [11]



Obrázek 5: Vliv tloušťky SiO_2 nanovláknna na výslednou pevnost v tahu [11]

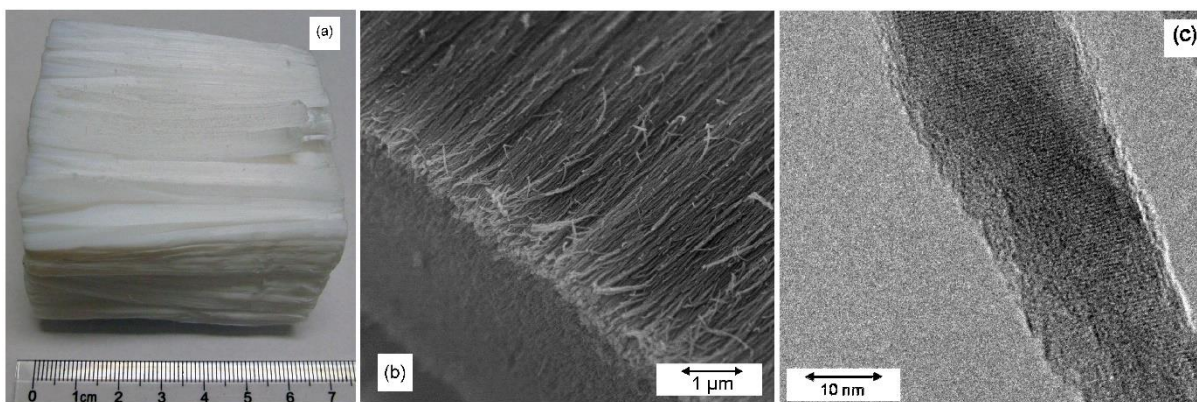


Obrázek 6: Porovnání pevností jednotlivých typů nanovláken v logaritickém měřítku [11]

Ve srovnání s dokonalou strukturou uhlíkových nanovláken sice SiO_2 nevykazují tak skvělé mechanické vlastnosti, ale s pevností v tahu blížící se k 30 GPa jsou přinejmenším slušnou konkurencí. [11]

4.3 Nanovlákná na bázi hliníku

Oxid hlinitý se ve stavebnictví využívá již dlouho jako materiál odolný vysokým teplotám a jako elektrický izolátor. Připisují se mu dobré vlastnosti z hlediska pevností, odolnosti proti korozi, chemické stability a nízké tepelné vodivosti. Rozměry nanovláken se mohou dostat až k hodnotě 10 nm v průměru a 100 mm v délce. Pevnost v tahu sice zaostává za výše zmíněnými druhy nanovláken, nicméně hodnota 12 GPa společně s modulem pružnosti 400 GPa jsou také velmi kvalitní parametry. [12,13]



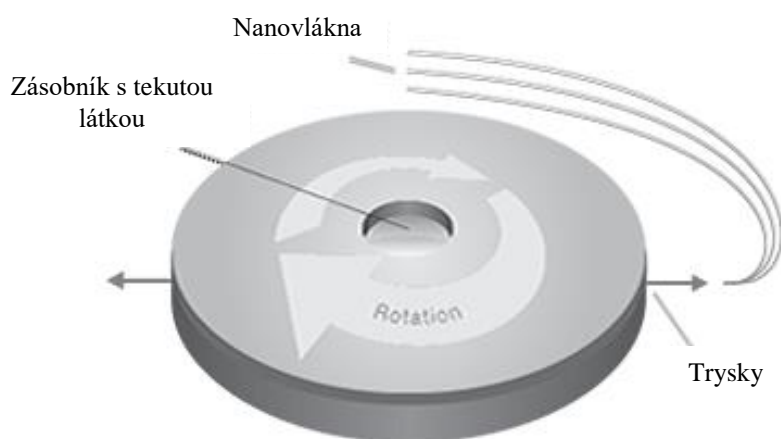
Obrázek 7: (a) fotografie as-grown desky, (b) snímek vyrovnání vláken pořízený SEM mikroskopií, (c) detail samostatného Al_2O_3 nanovlákná pomocí TEM mikroskopie [14]

4.4 Výroba nanovláken

Existuje mnoho způsobů výroby nanovláken v závislosti na druhu využitého materiálu. Nejpoužívanějšími technologickými metodami pro tvorbu vláken z anorganických materiálů jsou forcespinning a electrospinning. Dále se využívají například template synthesis (používané pro tvorbu dutých uhlíkových nanotrubiček), předení průtahem (připomínající výrobu standardních syntetických vláken), melt blowing (foukání taveniny) a další méně významné. [15]

4.4.1 Forcespinning

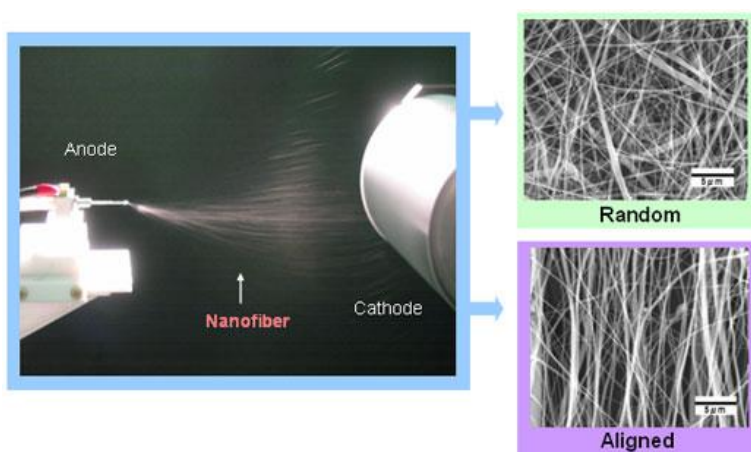
Forcespinning má velký potenciál pro průmyslovou výrobu nanovláken, jelikož funguje na jednoduchém principu odstředivé síly. To vede k vysoké produktivitě výrobní linky a k nízkým provozním nákladům. Výsledné vlastnosti vláken se upravují pomocí rychlosti rotace, průměrem trysek, vzdálenosti kolektoru a viskozitou výrobní látky. Vzhledem k tomu, že zde není nutné elektrostatické pole (na rozdíl od metody electrospinning), je možné vyrábět vlákna ze širší škály materiálů. Příprava hmoty se provede tak, že se buď vytvoří roztok, nebo se pevné granulky roztaví za vzniku taveniny. Po dosažení potřebné viskozity se rotací odstřeďuje vlákno z miniaturních otvorů a shromažďuje na kolektoru umístěném v blízkosti trysek. [16,17]



Obrázek 8: Zobrazení tvorby nanovlákná metodou forcespinning [17]

4.4.2 Electrospinning

Výroba syntetických vláken pomocí elektrostatických sil je známa již více než sto let. Pozornost si tato výrobní metoda získala především v posledních deseti letech, kdy se ukázalo, že je schopna produkovat i vlákna s průměry do 100 nm. Proces electrospinning využívá vysokého napětí elektrického pole k vytvoření tenkého svazku z roztoku polymeru nebo taveniny, který následně po odpaření rozpouštědla vytvoří nanovláknو. Vysoce nabitě vlákno je polem směřováno k opačně nabitému kolektoru, který má podobu ploché desky nebo rotačního bubnu. Takto vytvořená vlákna mají minimální velikost pórů a velkou povrchovou plochu. [18]



Obrázek 9: zobrazení tvorby nanovláken pomocí metody electrospinning. V pravé části se nachází snímky rozdílů v zarovnání vláken na ploché desce (nahore) a válcovém kolektoru (dole)[18]

Velkou výhodou tohoto druhu výroby vláken je jeho technická jednoduchost a snadná přizpůsobivost. Jednoduchá konstrukce výrobní linky sestává ze zdroje vysokého napětí s pozitivní nebo negativní polaritou, injekční pumpy s kapilárami sloužící pro přepravu roztoku z injekční stříkačky do zvláknovací trysky a sběrač z vodivého materiálu, jakým je například hliník. Vysoký elektrický potenciál je aplikován do roztoku/taveniny uvnitř elektrické stříkačky prostřednictvím vložené elektrody. Takto vytvořená nabitá ionta se pohybují v závislosti na působení elektrického pole směrem k elektrodě opačné polarity. [18]

Dalším velkým mezníkem ve vývoji této technologie bylo zavedení beztryskového zvláknování. Výrobní zařízení má tvar otáčejícího se kotouče, který se ve spod namáčí do roztoku. Roztok následně v malé vrstvičce zůstává na povrchu kotouče. Otáčením se výrobní tekutina vystaví elektrickému poli s vysokým napětím. Po dosažení kritické hranice se ze stěny kotouče oddělí tenký svazek vláken, který dále pokračuje směrem k opačně nabitému kolektoru. Tento způsob je vhodný i pro velkokapacitní výrobu vláken, proto dochází ke snížení cen takto vytvořených nanovláken. [18]

5 Slinutý keramický stře

Vlivem vysoké teploty výpalu dojde v keramických výrobcích ke slinutí matrice při současném vzniku keramických vazeb. Charakteristickou vlastností těchto materiálů je velmi nízká nasákavost, dobrá chemická odolnost a malá pórovitost. Hlavním předmětem této diplomové práce je zkoumání vlastností tradiční slinuté keramiky - porcelánu.

5.1 Porcelán

Nejstarší dochované zmínky o tzv. šedivém porcelánu se zelenou glazurou se k nám dostaly ze starověké Číny a vypovídají o výrobě tohoto keramického materiálu již v letech 1300 před našim letopočtem. Do Evropy se dováží porcelánové nádoby až o mnoho let později. Po mnoho staletí byly dekorativní i spotřební porcelánové výrobky považovány za luxusní zboží. [19]

Jednou z charakteristických vlastností porcelánu je bílá barva, která vykazuje transparentnost i v malých vrstvách. Dále se porcelán vyznačuje minimálními hodnotami nasákavosti a příznivými mechanickými i chemickými odolnostmi, které zůstávají s časem neměnné. Dobře slinutá matrice je nepropustná pro kapaliny i plyny. [19]

Po zakreslení do $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO}$ diagramu se tradiční porcelány zobrazují v oblasti minerálu mullit. Důvodem je mineralogické složení vstupních látek skládajících se z kaolínu, jílu a křemenných písků. Proto se za tradiční porcelán považujeme právě porcelán na bázi mullitu, obsahující 45 až 60 % živcové skelné fáze, 15 až 30 % mullitu ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) a 12 – 20 % křemene SiO_2 . [19]

Dělení porcelánu se provádí především podle teploty výpalu. Na porcelán měkký, který při výpalu prochází žárem do 1300 °C a porcelán tvrdý, jehož teplota výpalu se pohybuje kolem teploty 1400 °C. [19]

5.1.1 Měkký porcelán

Potřebu vysoké teploty výpalu měkkého porcelánu můžeme snížit přimícháním taviv s nízkou teplotou tání. Nejčastěji využíváme taviv na bázi draselného živce nebo směsné, mezi které řadíme například živec draselný-sodný. Tavivo tedy ve směsi funguje tak, že sníží teplotu potřebnou ke slinutí keramické matrice. Živce jsou efektivní i ve větších dávkách, jenže je to na úkor množství kaolínu ve směsi. Aby se nižší množství pojiva vykompenzovalo, přidávají se vysoce vazné jíly, které vykazují dostatečné pojivové vlastnosti i v menších navážkách. Nižší teplota výpalu ve výsledku znamená také snížení ekonomické náročnosti výroby. S vyšší dávkou taviv na druhou stranu dochází ke zhoršení pevností výrobků a také k menší odolnosti vůči skokovým teplotním změnám. [19,20]

5.1.2 Tvrdý porcelán

Jako tvrdý porcelán můžeme označit až výrobky z první poloviny 18. století vyráběné v Saské Míši. Vysokou teplotou výpalu můžeme docílit skvělých vlastností spojených s téměř dokonalou hutností. Tento typ porcelánu se může pyšnit minimální nasákavostí a to i při působení tlaku. Mikrostruktura střepu vykazuje mírně zrnitý charakter. Mezi další kladné vlastnosti spadá dobrá mechanická odolnost a odolnost vůči většině chemickým látkám. Za zmínku stojí také vysoká odolnost proti náhlým teplotním změnám. [18, 19]

Dělení tvrdého porcelánu spočívá na způsobu využití. Rozlišujeme kategorie užitkového, figurálního a technického porcelánu. U prvních dvou kategorií je kladen vysoký důraz na zbarvení střepu, aby splňoval vysokou bělost a dobrou transparentnost. [18]

Po surovinové stránce se ve směsi vyskytuje zpravidla kolem 50 % plaveného kaolínu, 25 % draselného živce a 25 % křemene. Tato směs se vystaví žáru nepřesahující hranici 1430 °C. Finální výrobek obsahuje z mineralogického hlediska skelnou fázi v rozmezí 45 až 60 %. Dále je zastoupený mullit v intervalu 15 až 30 % a nakonec křemen 10 až 20 %. [18]

Pro skupinu technických porcelánů je zásadním kritériem kvalita mechanických, elektrických, tepelných a chemických vlastností. Z tohoto důvodu obyčejný plavený kaolín nestačí a ve vstupní směsi se nahrazuje jinými pojivy s vhodnějšími vlastnostmi. Využívají se speciální plavené kaolíny a bílé se vypalující jíly s vysokými pevnostmi po vysušení. Nevyhovují ani běžně užívané draselné živce a je nutné je nahradit jinými intenzivnějšími tavivými. Vhodné jsou například živce s vyšším obsahem albitu. Také ostřívo se musí přizpůsobovat vyšším teplotám. Jeden z příkladů teplotně odolného ostříva je korund $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Ve výsledku se dosáhne téměř úplného slinutí střepu. Výrobek má poté výraznou tvrdost a nízkou hodnotu pórovitosti. [18]

Takto pozmeněné složení směsi tvrdého porcelánu pro technické využití obsahuje z mineralogického hlediska po výpalu 50 až 60 % skelné fáze, 5 až 10 % křemene a 15 až 20 % mullitu. Rozdíl od měkkého porcelánu spočívá v obsahu korundu v rozmezí 20 až 30 %. [18]

5.1.3 Technologie výroby

Technologie výroby spočívá ve třech krocích. Příprava směsi, vytvarování výrobku do finální podoby a následně výpal na danou teplotu, aby došlo ke slinutí keramického materiálu. Příprava surovinové směsi probíhá nejčastěji v rozplavovací intenzivním mletím kaolínové suspenze s velmi jemně namletými neplastickými surovinami, aby došlo k celkovému promíchání a homogenizaci směsi. [1]

Proces tvarování závisí na vlhkosti směsi. Větší část porcelánových výrobků se tvarují z plastického těsta. Surovinové směsi nejsou tak ztekucené a lze je formovat přímo. U užitkového porcelánu (zařadit zde můžeme klasické nádoby) se tvarování provádí převážně točením a vytvářením symetrických těles. U tvarově méně složitých výrobků se využívá vakuový šnekový lis, ve kterém současně dochází k homogenizování a odvzdušňování surovinové směsi. Zhotovené výlisky se suší, nebo se navíc soustruží a frézují, jak je tomu například u elektroporcelánů a izolátorů. [1]

Tímto postupem vytváření výlisků však nejde zhotovit duté či geometricky nepravidelné tvary výrobků. V tomto případě dochází ke ztekucení směsi vodou a ztekucovadlem, aby vznikla licí břečka. Poté se břečkou vyplní sádrové formy, které výrazně odsají vodu a po odformování se dále vysuší. Tímto způsobem vznikají výrobky sanitární keramiky. [1]

Dalším často využívaným způsobem je izostatické lisování. Touto metodou vznikají ploché výrobky, které se lisují přímo z granulátu. Granulát se připravuje v rozprachové sušárně s vlhkostí pouze 3 až 4 %. Velkou výhodou izostatického lisování je nízká vlhkost směsi, proto odpadá nutnost zdlouhavého a ekonomicky nepříznivého sušení. Výlisek se nachází ve stavu s podkritickou vlhkostí již po vylisování. [1]

5.1.4 Výpal

Většina porcelánových výrobků (především tenkostěnných) se vypaluje dvakrát. První výpal se provede na nižší teplotu, proto jej nazýváme přežah. Tento přežah se provádí v oxidační atmosféře při teplotě v rozmezí 900 až 950 °C. Výsledkem je porcelán označován jako biskvit, který dosahuje dostatečných manipulativních pevností, aby se na něj dala nanášet glazura. K výpalu přežahem se využívají tunelové nízkoprofilové pece. U tlustostěnných výrobků, do kterých spadají například elektrické izolátory, tento první krok není nutný. Již výsušky totiž vykazují dostatečnou pevnost nutnou pro nanášení glazury. [1,19]

Po nanesení glazury se provede konečný výpal na teplotu pod 1300 °C, po kterém má vypálený střep již konečné vlastnosti. U měkkého porcelánu se využívá po celou dobu oxidační atmosféra výpalu. Tento postup by však nefungoval u tvrdého porcelánu. Zde se výpal dělí na tři fáze, kdy se z počátku nastolí přísně oxidační atmosféra do teploty 1050 °C, aby nedocházelo během výpalu k usazování uhlíku vylučovaného ze spalin. Poté se v intervalu 1050 až 1250 °C změni atmosféra na přísně redukční se spalovacím poměrem vzduchu $n = 0,7$ („n“ znamená podíl skutečného množství vzduchu a teoretického množství vzduchu potřebného ke spalování). Poslední třetí fáze nad teplotu 1250 °C až do konečné teploty se vypaluje při neutrální atmosféře. Pro konečný hladký výpal se u obou těchto typů porcelánu využívají nejčastěji plynové tunelové pece. [1, 19]

U dekoračních a figurálních porcelánů se po hladkém výpalu ještě navíc upravuje vnější vzhled dalšími povrchovými dekoracemi. Na těchto typech výrobků se poté provádí dekorační výpaly, aby se zlepšil estetický dojem z výsledného uměleckého předmětu. [19]

6 Spojení nanovláken s tradičním porcelánem

Nanovlákná jsou ve stavebnictví poměrně novým materiálem, poněvadž se technologii pro masovou výrobu podařilo vyvinout až v poměrně nedávné době. Ve spojení s betonem nebo technickou keramikou se již výzkum provádí ve velké míře. Ve sféře stavební keramiky však výzkum stále výrazně nepokročil a výsledky dosavadních vědeckých projektů nejsou jednoznačné. Konkrétní spojení nanovláken s tradičním porcelánovým střepem se ve vědeckých publikacích neobjevuje. Teoreticky se dá do jisté míry opírat o výzkum nanovláken prováděný na již zmiňované technické keramice. Nicméně experimentální část byla navržena tak, aby z těchto poznatků vycházela jen minimálně.

Základní funkce nanovláken jsou zřejmé. V matici keramického střepu by měly působit jako výztuž a snižovat křehkost keramických výrobků. Zkoušky kompozitů s nanovláknou v mnoha případech potvrdily zlepšení mechanických vlastností. Z hlediska hutnosti střepu se jeví nanočástice jako slibné mikroplnivo. Na druhou stranu existují také výzkumy, kdy vzájemná synergie nanovláken a matrice působila negativně na výsledné vlastnosti.

6.1 Rozmísení nanovláken

Aby vlákna působily pozitivně na výsledné vlastnosti kompozitu, je nutné jejich dokonalé rozmísení v matici. Je tedy nesmírně důležité, aby došlo k oddělení jednotlivých vláken a k rozptýlení shluků vzniklých při výrobě. V opačném případě totiž dochází ke vzniku míst s větší koncentrací vláken v matici porcelánového střepu. Následný vznik defektů ve struktuře vede ke zhoršení mechanických vlastností výrobku. [20]

Důvodů tvorby nanovlákných shluků je hned několik. Za časté příčiny se považuje jejich velký měrný povrch, velký poměr délky k tloušťce a v neposlední řadě také častá špatná interakce se solventy. Dalším důvodem jsou slabé Van der Waalsovy síly, které se podílejí na vytváření takzvaných aglomerátů. Možné způsoby, jak předejít nadměrné tvorbě shluků, by se daly rozlišit do tří základních skupin. [21]

6.1.1 Správné dávkování nanovláken

Zásadní podmínkou, aby nanovláknna působily pozitivně na mechanické vlastnosti keramického střepu, je volba správného množství vláken v surovinové směsi. Jen nepatrné navýšení koncentrace od optimálního množství vede ke tvorbě shluků a tím pádem také ke vzniku tolik nežádoucích defektů ve struktuře. Výzkumy experimentující s nanovláknny prokázaly navýšení konečných pevností při dávkách kolem 0,01 % vztažených na hmotnost sušiny ve směsi. [21]

6.1.2 Mechanické rozduřování

Mechanicky můžeme vlákna rozduřovat vysokorychlostním mícháním, nebo více účinnější metodou ultrasonikace. V obou případech dochází k rozpadu shluků na jednotlivé vlákna. Negativním jevem je na druhou stranu částečná destrukce vláken na kratší úseky. [22]

Dispergace a deaglomerace suspenze ultrazvukem jsou zapříčiněny ultrazvukovou kavitací. Střídáním vysokotlakých a nízkotlakých cyklů se do kapaliny šíří ultrazvukové vlny. Tyto vlny následně silově působí na jednotlivé shluky částic a mechanicky je namáhají. Ultrazvuková kavitace dodává vysokou rychlost molekulám kapaliny, které rozrušují celky a oddělují částice materiálu od sebe. Menší částice jsou poté také urychlovány a sráží se ve velké rychlosti s aglomeráty větších rozměrů. [22]

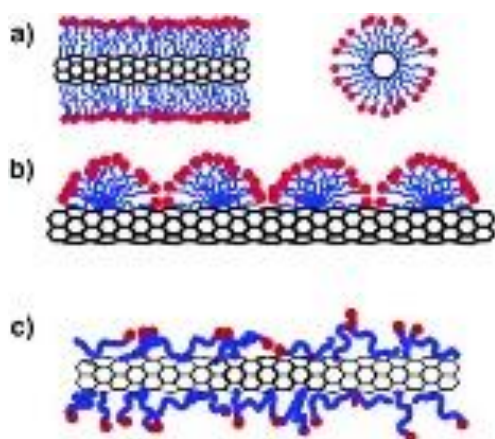


Obrázek 10: Ultrazvukový homogenizátor UP200S [22]

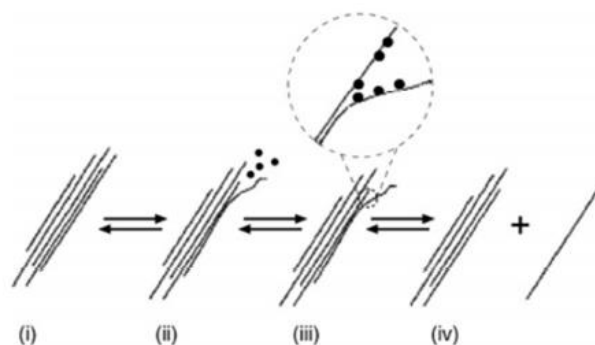
6.1.3 Chemické rozduřování

V této oblasti rozeznáváme dva možné způsoby chemického rozduřování vláken. U uhlíkových nanotrubiček se využívá látek se schopností povrchové funkcionalizace kyselinami. Výsledek tohoto procesu je zlepšení působení rozpouštědla na cílové vlákno a tím i zabránění sklonu k tvorbě shluků. [23,22]

Druhou možností je využití surfaktantů – látek zlepšující smáčivost vláken. Princip spočívá v obalení nanovlákná molekulami surfaktantu, které mají podobu řetězce s jedním koncem hydrofilním a druhým hydrofobním. Na vlákna se molekuly navážou hydrofobním koncem, zatímco druhý hydrofilní je nasměrován směrem od vláken. [21, 23]



Obrázek 11: Schématické znázornění mechanismu, jakým povrchově aktivní látky pomáhají rozptýlit nanovlákná. (a) Zapouzdření do válcové micely, (b) Adsorpce hemimicel, (c) Náhodná adsorpce molekul povrchově aktivních látek [22]



Obrázek 12: Rozduřování shluku nanovláken při využití surfaktantů spojených s procesem ultrasonifikace. [22]

6.2 Příprava keramických směsí s nanovláknky

Dalším krokem v technologickém postupu výroby kompozitního materiálu je smíchání nanovláken se směsí látek potřebných k výrobě keramického střepe. Metody se rozlišují podle vlhkosti směsi během procesu na suchou, mokrou a metodu sol – gel. [24]

6.2.1 Suchá metoda

Metody zpracování suchých směsí jsou v oblasti keramické výroby používány velmi často a byly jako první testovány při výrobě keramických kompozitů s využitím uhlíkových nanovláken. Výsledky konvenčního zpracování suchých směsí většinou prokázaly nízkou účinnost rozptýlení uhlíkových nanotrubiček v keramických nebo skleněných maticích. [24]

Prvním krokem této metody je míchání surových nanovláken a keramické směsi v mokřím prostředí. Následně se pomocí ultrazvuku rozdruží vzniklé shluky a směs se rozele v kulovém mlýně. Takto podrcený materiál se vysuší, rozdrťí a proseje přes soustavu sít. Poslední fází je lisování za zvýšené teploty do finálního tvaru výrobku. Provedly se četné rozbory využití této metody na různé druhy matic s rozlišnými dávkami nanovláken. Výsledky bádání však nedosáhly jednotných výsledků a ovlivnění výsledných vlastností je spekulativní. [24]

6.2.2 Mokrý metoda

Při mokré metodě se chemicky upravuje povrch částic suspenze tak, aby se zabránilo nežádoucí interakci mezi jednotlivými nanotrubičkami. Výhodou je potřeba nižších teplot ve srovnání s vysokou teplotou sušení při suchém způsobu. Potažení částic tenkou vrstvičkou se provádí pomocí jevu zvaným heterokoagulace. ten nastane po smíchání dvou obvykle elektrostaticky stabilizovaných suspenzí s opačně nabitými částicemi. [24]

Dokonale čisté uhlíkové nanotrubičky jsou inertní s minimálním povrchovým nábojem. V praxi se ovšem taková čistota vnitřní struktury vláken nevyskytuje a jsou často znečištěné amorfním uhlíkem nebo jinými kovovými částicemi. Často se používá chemická úprava pro čištění a rozptýlení nanovláken ve vhodném rozpouštědle. Běžně se používá oxidující směs koncentrované kyseliny dusičné a kyseliny sírové, aby současně čistily a krátily vlákna v místech defektů. Tyto kyselé skupiny elektrostaticky stabilizují uhlíkové nanovláčka ve vodě nebo v jiné polární kapalině, poněvadž umocňují záporný povrchový náboj. Výsledné elektrostatické odpuzování mezi vlákny vede k výraznému zlepšení stability koloidní suspenze. Navázání funkční skupiny na povrch nanovláken se může také využít pro další chemické modifikace. [24]

Pro ovlivnění povrchových vlastností mohou být užity také organické povrchově aktivní látky. Pomocí povrchově kationaktivních nebo anionaktivních látek můžeme pozměnit náboj částic z pozitivního na negativní a naopak. Obecně tedy platí, že povrchové náboje nanotrubiček a keramických částic mohou být změněny podle potřeby při použití různých organických povrchově aktivních látek nebo dispergačních činidel. Tyto látky jsou poté odstraňovány v průběhu slinování, avšak hrozí zde riziko zavedení nežádoucích nečistot do struktury kompozitu. [24]

Účinnost ovlivňování povrchového náboje se měří na změně hodnot zeta potenciálu. Toto měření jasně prokázalo přechod na vyšší hodnoty pH u kationtově dispergačních činidel, a naopak přesun do nižších hodnot pH u aniontových typů činidel. Podobné heterokoagulační postupy byly použity pro celou řadu krystalických matic. Ve výsledku se však hodnoty interakce matrice a nanovláken ve vzniklých kompozitních materiálech značně liší. [24]

6.2.3 Sol – gel metoda

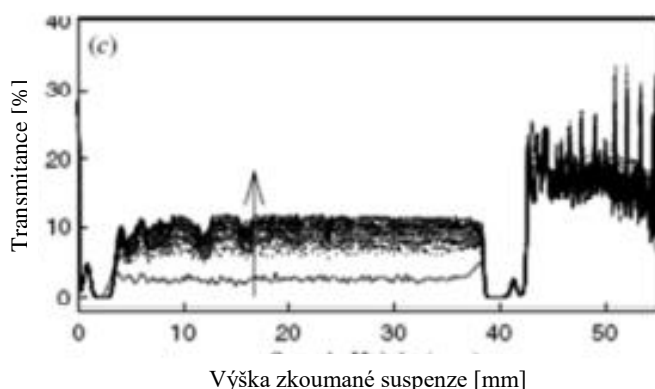
Při této alternativní metodě dochází k rozptýlení uhlíkových nanotrubiček v molekulárním roztoku. Následně se tento roztok podrobí kondenzační reakci a posléze konsolidaci. V současné době se výzkum zaměřuje především na silikátové sol – gelové systémy. Do suspenze se přimíchá katalyzátor a křemičitý prekurzor. Vzniklá směs se nechá slinout v argonovém prostředí při teplotě 1150 °C. Nedostatkem tohoto postupu je částečná míra odsčelnění křemenné matrice s doprovázeným vznikem heterogenní mikrostruktury. Lepší úrovně homogenity se podařilo docílit u alternativní metody rychlého ohřívání směsi pomocí laseru. V tomto případě se vytváří amorfnní křemenná matrice, aniž by docházelo k nežádoucí krystalizaci. Až nedávný výzkum prokázal opravdovou efektivitu povrchové úpravy nanotubic pomocí organosilanů, kdy došlo k stabilizaci reakční směsi za současné vynikající disperze nanovláken v silikátové matici. [24]

Metoda sol-gel byla také použita pro pokrytí uhlíkových nanotrubiček tenkou vrstvou oxidu křemičitého. Ve výsledku se nejen zlepšila smáčivost nanovláken, ale také došlo k zvýšení odolnosti vůči vysokým teplotám při oxidaci. Byla prokázána odolnost v oxidační atmosféře až do teploty 1200 °C. [24]

6.3 Metody kontroly rozdělení vláken

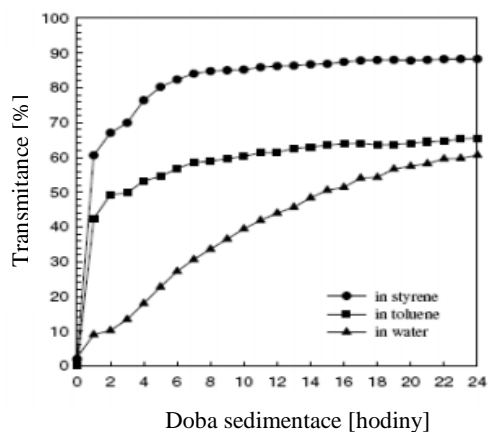
Kromě základní metody sledování suspenze pomocí mikroskopie, existují i měřicí soustavy pro kontrolu homogenity založené na snímání fotonů procházejících skrz koloidní roztok, nebo fotonů odražených od rozptýlených částic. Naprostá většina výzkumů se zaměřuje na zkoumání uhlíkových nanovláken. Měření založeno na sledování fotonů se provádí na přístrojích Turbiscan LAB. Povrchově modifikované uhlíkové nanotrubičky jsou analyzovány při pokojové teplotě, aby bylo možné sledovat chování ve třech typech rozpouštědel s různou polaritou: styren, toluen a deionizovaná voda. [25]

Jedním z výsledných zobrazení měření přístroje Turbiscan je závislost transmitance na výšce vzorku. Zde se viditelně zobrazuje špatná dispergace při sedimentačním procesu nanočástic. Částice se shlukují do větších celků a usazují v nižších oblastech vzorku. [25]



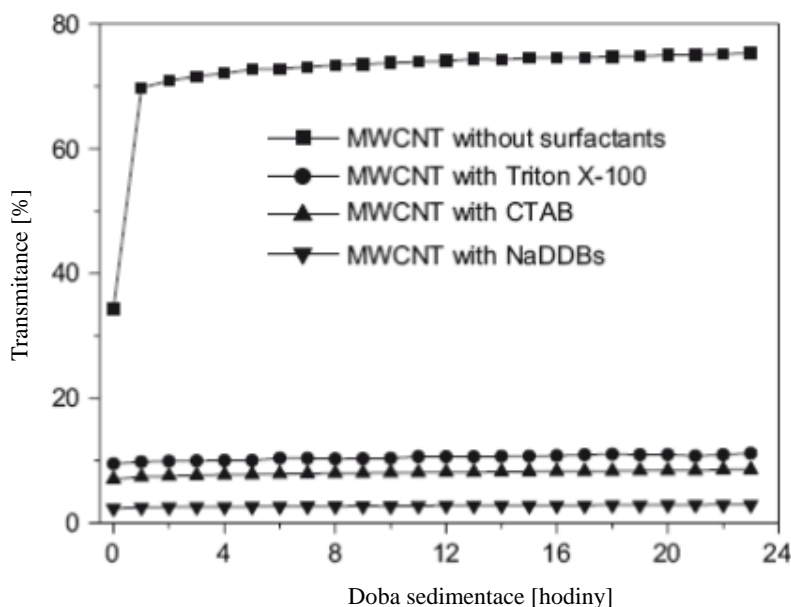
Obrázek 13: transmisivní profil špatně dispergované suspenze [25]

Střední hodnoty transmitance v závislosti na výšce vzorku nám po vyjádření v čase zobrazí přibližnou stabilitu vzorku. Při použití výše zmiňovaných rozpouštědel, se v počátečních hodinách nejméně navyšuje hodnota transmitance u vzorku s vodou. [25]



Obrázek 14: Vliv polarity rozpouštědla na střední hodnotu transmitance z hlediska času [25]

Díky průměrným hodnotám transmitance z hlediska času lze vysledovat vliv jednotlivých povrchově aktivních látek. Pro zajištění kvalitní dispergace se do suspenzí přidávají surfaktanty (nazývané také tenzidy). Tyto látky mají vliv především na stabilitu a tím zajišťují i menší hodnoty transmitance vzorku. Při měření bylo prokázáno velkých rozdílů mezi roztoky s povrchově aktivními látkami a bez nich. [25]

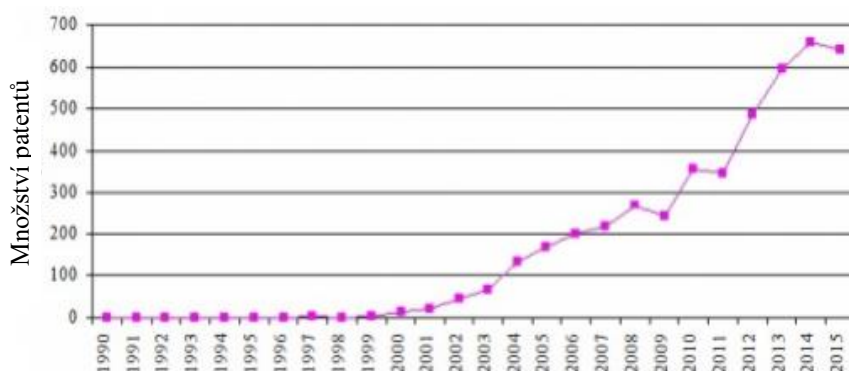


Obrázek 15: Transmitance roztoků s jednotlivými druhy surfaktantů: (a) voda bez přidání surfaktantu, (b) neionogenní Triton X-100, (c) kationaktivní CTAB, (d) anionaktivní NaDDBs [25]

Za další metodu vypovídající o kvalitě rozmísení nanovláken v koloidním roztoku můžeme považovat optickou emisní spektrometrii. Tato diagnostická metoda se často využívá při práci s plazmatem, kdy takřka nedochází k ovlivňování pozorovaných částic a tím k znehodnocování výsledků. V oblasti nanočástic se využívá jejich schopnosti absorbance. Na výsledných grafických výstupech je zobrazena závislost této absorbance na velikosti dodané energie ultrasonikací. Hodnota absorbance je přímo úměrná kvalitě rozmísení nanočástic. Tímto měřením lze získat také koncentraci nanovláken, nad kterou již surfaktanty nejsou natolik účinné, aby zajistily dostatečnou homogenitu suspenze. Nad toto množství už tedy nemá význam zvyšovat koncentraci nanovláken, aby nedocházelo k větší míře segregace a s ní spojené tvorbě defektů ve struktuře výsledného keramického střepu. [26]

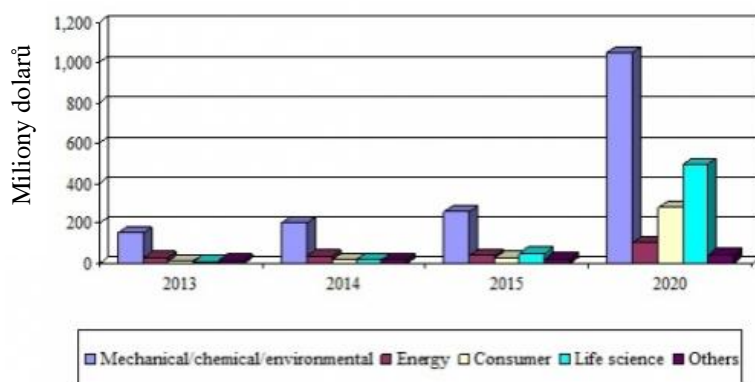
6.4 Světový trh nanovláken

Za posledních 15 let zaznamenal světový trh v oblasti nanotechnologií obrovský nárůst. Důvodem je zvyšující se poptávka a rozvoj technologií výroby nanovláken. Od data objevení těchto miniaturních materiálů se cena drasticky snížila díky zavedení masové výroby. V budoucích letech se předpokládá další pokles cen a tedy možnost aplikace na běžně užívané keramické výrobky. Rychlý vývoj nanotechnologií můžeme nastínit počtem patentů v této oblasti (obr. 16). [27]



Obrázek 16: Množství patentů v oblasti nanotechnologie od roku 1990 [27]

Ukazatelem vývoje je také zobrazení finančních toků na mezinárodním trhu. Tempo růstu v současnosti vykazuje hodnotu 38,6 %. Tak vysoké číslo řadí nanotechnologie mezi nejrychleji rostoucí segment na trhu materiálů. Zefektivnění výroby a zvýšení navzájem si konkurujících firem povede k dalšímu snížení ceny jednotlivých nanovláken. [27]



Obrázek 17: Vývoj finančního toku na trhu nanovláken v letech 2013 – 2015 a předpověď na rok 2020 [27]

Druh nanovlákná	Orientační cena [Kč/g]
Jednovrstvé uhlíkové nanotrubičky	3000 - 6000
Vícevrstvé uhlíkové nanotrubičky	50 - 625
Uhlíkové „fishbone“ nanovlákná	4 - 20
SiO ₂ nanovlákná	54 - 400
Al ₂ O ₃ nanovlákná	160 - 250

Tabulka 1: Orientační cena jednotlivých druhů nanovláken [28, 29]

7 Praktická část

V praktické části jsou prováděny experimenty se dvěma druhy nanovláken společnosti Pardam, s. r. o. Jedná se o anorganické Al_2O_3 a SiO_2 nanovlákná, které se využijí k výrobě zkušebních vzorků tradičního porcelánu. Pracovní postup by se dal rozdělit následovně do tří na sebe navazujících etap:

1. Příprava suspenze a výběr surfaktantu
2. Stanovení optimálního dávkování nanovláken na čistém kaolínu
3. Vytvoření a vyhodnocení konečných vlastností porcelánu s nanovlákná

7.1 Použité materiály

7.1.1 Plavený Kaolín

Plavený kaolín je základní stavební složkou tradičního porcelánu na bázi mullitu. V surovinové směsi zastává roli pojiva, umožňující vznik pevných keramických vazeb během výpalu. Převažující složkou plaveného kaolínu je kaolinit, který zaujímá až 90 % obsahu. Jako příměsi jsou obsažené slídové minerály a malé množství křemene. Chemické složení je následující: 46,8 % SiO_2 , 36,6 % Al_2O_3 , 0,85 % Fe_2O_3 , 0,25 % TiO_2 , 0,7 % CaO , 0,45 % MgO a 1,15 % $(\text{K}, \text{Na})_2\text{O}$. Ztráta žiháním se pohybuje okolo hodnoty 13,2 %. [32]

Výhody kaolínu:

- Vysoká plasticita umožňující dobrou zpracovatelnost keramických směsí za syrova
- Snadné ztekucení pro vytváření litím do sádrových forem
- Vysoký obsah oxidu hlinitého při nízkém obsahu alkálií dodává vysokou stabilitu v žáru

[30]

7.1.2 Křemenný písek ST6

Mikromletý křemenný písek ST6 je vyráběn metodou suchého mletí v nezelezném prostředí a následně tříděný větrnými třídíči. Základní výrobní surovinu představuje křemenný písek vysoké kvality s obsahem SiO_2 až 99 %. Velikost částic se udává pod 0,063 mm a sypná hmotnost kolem hodnoty $0,85 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$. [31]

7.1.3 Živec Ž 55 NaK 60

Ž55NaK60 označuje dle normy ČSN 72 1370 průmyslově mletý a tříděný živec sodnodraselný (alkalický). Používá se jako běžné tavivo pro keramické výrobky, sklo, posypy či zásypy. Jemný prášek bez zápachu s relativní hustotou $2500 - 2700 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Dodavatelem je společnost LB Minerals. [32]

7.1.4 Hexametafosforečnan sodný

Hexametafosforečnan sodný je tradičně používané ztekucovadlo. Jemný prášek bílé barvy lehce rozpustný ve vodě. Vyrábí se z kyseliny fosforečné. Chemický vzorec se zapisuje jako $(\text{NaPO}_3)_n$. [33]

7.1.5 Vodní sklo sodné 1,6

Vodní sklo je v podstatě vodný koloidní roztok alkalického křemičitanu (sodného, draselného a někdy i lithného), vznikající rozpuštěním příslušného alkalicko-křemičitého skla ve vodě. Jeho obecný vzorec se zapisuje jako $\text{Me}_2\text{O} \cdot m \text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$. Složení vodního skla bývá charakterizováno silikátovým modulem, což je molární poměr $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$. V experimentální části bylo použito vodní sklo se silikátovým modulem 1,6. [34]

7.1.6 Škrob

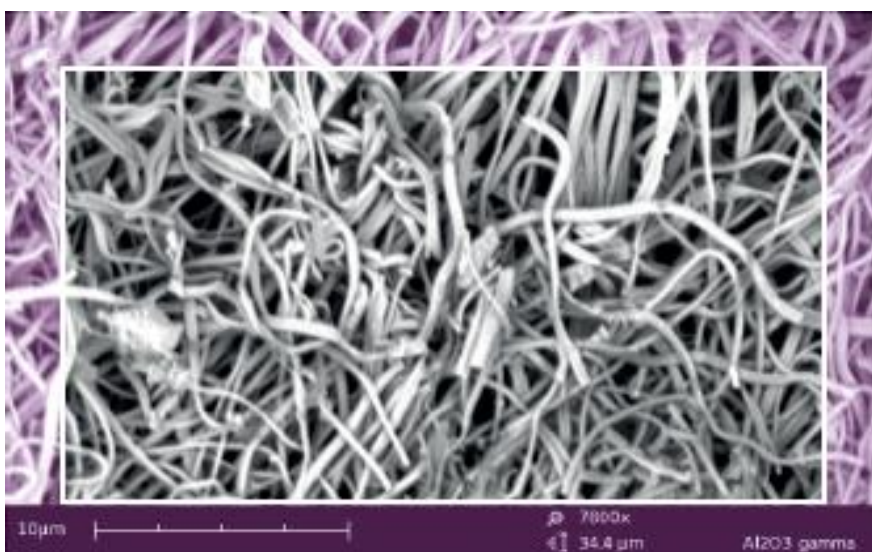
Jako stabilizátor suspenze lze použít také škrob. Jedná se o polysacharid tvořený velkým počtem D-glukózových jednotek. Složením se nejedná o chemické individuum, nýbrž o směs polymerních řetězců s různou molekulovou hmotností. Sumárním vzorcem se popisuje jako $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ skládající se ze dvou typů polymerů Amylózy a Amylopektinu. Ve studené vodě vytváří koloidní roztoky. [35]

7.1.7 Al_2O_3 nanovlákná

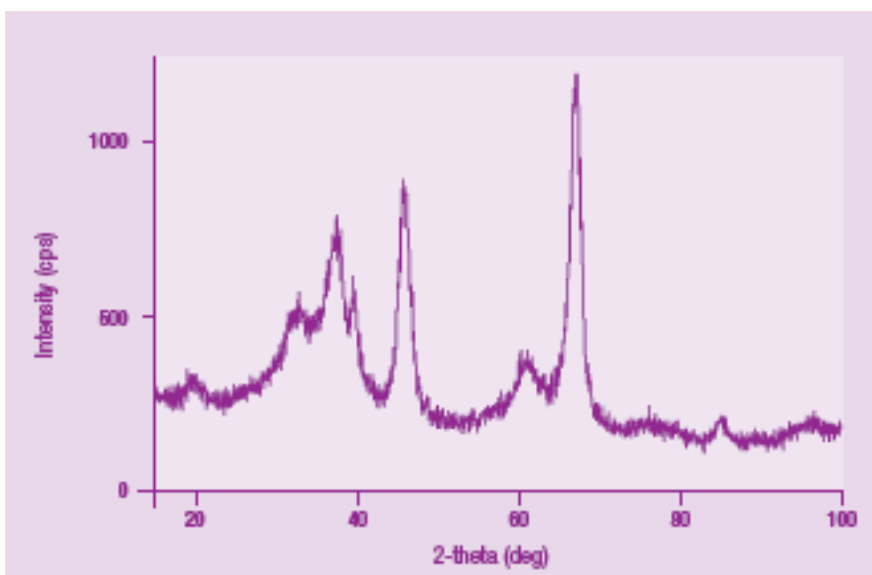
Oxid hlinitý se k výrobě nanovláken začal používat poměrně nedávno. Jedná se o keramický materiál s malým obsahem porézních částic na stejné bázi. K experimentu byly využity vlákna ve sklovité krystalické modifikaci gama, vyráběné společností Pardam, s. r. o. [36]

Struktura nanovláknna	Polykrystalická
Fyzikální forma	Bílý nadýchaný prášek
Krystalická modifikace	γ - gama
Průměr vlákna	150 - 400 nm (\pm 100 nm)
Délka vlákna	2 až stovky μ m
Měrný povrch	30 - 40 m ² /g
Bod tání	2072 °C
Součinitel tepelné vodivosti	30 W/m·K

Tabulka 2: Vybrané vlastnosti Al₂O₃ nanovláken [36]



Obrázek 18: Snímek Al₂O₃ nanovláken pořízený rastrovacím elektronovým mikroskopem při zvětšení 7800x [36]



Obrázek 19: Rentgenová difrakční analýza Al₂O₃ nanovláken [36]

7.1.8 SiO₂ nanovlákná

Nanovlákná vyrobené z amorfního oxidu křemičitého mají unikátní vlastnosti díky své jemné struktuře a specifickému měrnému povrchu. V tomto případě byly použity nově vyvíjené nanovlákná společnosti Pardam, s. r. o. Proces výroby se stal díky nové receptuře s využitím levného prekursoru mnohem efektivnějším a vede tedy k velmi výraznému snížení ceny. Výrazný rozdíl spočívá také ve vzhledu vzorků nanovláken. Na rozdíl od Al₂O₃ měly tyto nanovlákná podobu bílých nedýchaných šupinek. Z důvodu probíhajícího vývoje nebylo více informací poskytnuto. [29]

7.2 Příprava suspenze a výběr surfaktantu

Výsledky výzkumů kompozitních materiálů s nanovláknámi jednoznačně neurčují nejefektivnější typ surfaktantu. Proto byly vybrány tři typy látek s možným pozitivním vlivem na stabilitu suspenze. Jedná se o vodní sklo, hexametrafosforečnan sodný a škrob. Škrob se přímo neřadí mezi chemické povrchově aktivní látky, ale svými vlastnostmi také přispívá ke stabilitě koloidních roztoků.

Testovací suspenze se skládala z destilované vody, nanovláken a stabilizačního činidla. Množství vody se určilo podle minimálního množství kapaliny pro správnou funkci ultrazvukové pračky (1200 g). Při menším množství docházelo k prudkému zahřívání nesmáčených stěn tohoto přístroje. Efektivní dávkování stabilizačních činidel pro nanovláknenné suspenze k výrobě betonových kompozitů se pohybuje kolem 0,3 g na 100 g vody. Za výchozí hodnotu bylo stanoveno množství 3 g na 1200 g vody. Testovací množství nanovláken bylo zvoleno na 0,5 g. Tato dávka dostatečně zakalila roztok, aby bylo možné sledovat a porovnávat rychlost sedimentace.

Výrobní postup započal sloučením všech tří složek do skleněné nádoby kruhového poloměru. V této nádobě poté probíhalo mechanické rozduřování vláken pomocí magnetického míchadla rychlostí 600 otáček za minutu po dobu 5 minut. Pro dokonalou homogenitu následovalo využití ultrazvukové pračky. Zde se střídaly dvouminutové cykly ultrazvukového rozrušování nanovláknenných shluků se stejně dlouhou klidovou fází, aby nedocházelo k přehřívání přístroje při nastavení na vysokou frekvenci. Celkem tedy každá suspenze byla podrobena 8 minutám intenzivního ultrazvukového namáhání, aby došlo k rozrušení uskupení vláken.

Označení suspenze	Typ nanovlákná	Typ stabilizátoru
I	Al ₂ O ₃	Vodní sklo
II	Al ₂ O ₃	Hexametafosforečnan sodný
III	Al ₂ O ₃	škrob
IV	SiO ₂	Vodní sklo
V	SiO ₂	Hexametafosforečnan sodný
VI	SiO ₂	škrob

Tabulka 3: přehled složení jednotlivých suspenzí

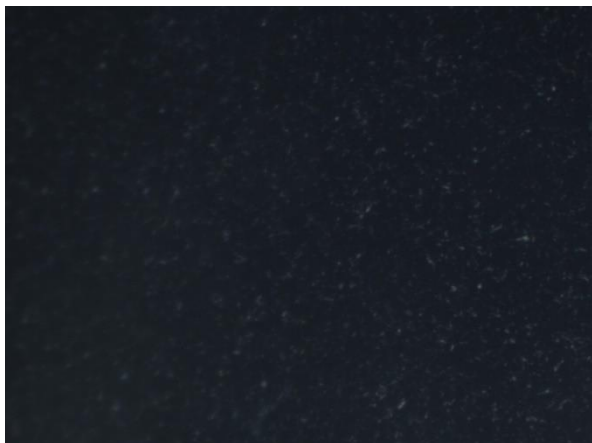


Obrázek 20: Porovnání stability nanovlákněné suspenze SiO₂ s jednotlivými typy stabilizátorů. (IV) vzorek s vodním sklem, (V) hexametafosforečnan sodný, (VI) škrob

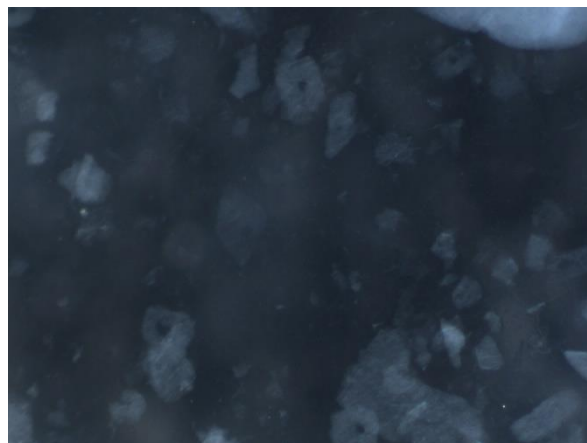
Na obrázku 20 je vidět srovnání nanovlákněné suspenze po dvou dnech. Nejvyšší stabilitu (nejmenší sedimentaci) vykazuje suspenze s vodním sklem. Naopak nejnepříznivěji se choval vzorek s hexametafosforečnanem sodným, u kterého byl po 2 dnech pozorován téměř čirý roztok. Vzorky s nanovláknou na bázi Al₂O₃ se chovaly obdobně. Tento pokus prokázal vodní sklo jako nejvhodnější stabilizační činidlo a při dalším zkoumání se pracovalo právě s touto látkou.

7.2.1 Kontrola suspenze pomocí mikroskopie

Jednoduchou metodou jak kontrolovat homogenitu suspenze je optická mikroskopie. Testované suspenze nanovláken s vodním sklem z předchozího pokusu se stejným způsobem znovu zhomogenizovaly. Poté se odebraly vzorky na pozorování pomocí mikroskopu.



Obrázek 21: Zobrazení rozmísení Al_2O_3 nanovláken při zvětšení 350 x



Obrázek 22: Zobrazení rozmísení SiO_2 nanovláken při zvětšení 350 x

Z obrázků 21 a 22 je zřejmý rozdíl v rozmísení jednotlivých typů nanovláken. Zatímco nanovlákná na bázi oxidu hlinitého měly podobu jemně mletého prášku, nanovlákná na bázi oxidu křemičitého se podobaly malým šupinkám (v závislosti na rozdílném způsobu výroby). Tyto útvary nebylo možné více rozdužit ani při zvýšení koncentrace surfaktantu za současného prodloužení procesu ultrazvukového působení.

Poté, co se mikroskopicky neprokázal vyšší stupeň dispergace nanovláken pomocí intenzivnějšího postupu míchání a zvětšení množství surfaktantu, se stanovil úvodní postup a dávka surfaktantu jako výchozí pro další přípravy suspenzí.

Následně byly zhotoveny 2 suspenze (jedna pro každý typ nanovlákná) pro srovnávání sedimentace z hlediska času a pozdější tvorbu zkušebních trámečků. Nejdříve byl zhotoven roztok skládající se z 1400 g destilované vody, 1,75 g vodního skla a 4,2 g nanovláken. Poloviční dávka surfaktantu zde byla z důvodu prokázání horších mechanických vlastností při použití méně zhomogenizované suspenze. Z tohoto důvodu také bylo při ultrazvukových cyklech použito nižší frekvence. Po odebrání 200 g suspenze, bylo doplněno chybějící množství vodního skla do optima a znovu mícháno tentokrát jako v úvodním neefektivnějším postupu.

Množství 4,2 gramů v suspenzi nebylo vybráno náhodou. Je to minimální množství nanovláken, které bude potřeba v následujících experimentech s mírným navýšením počítající s neplánovanými komplikacemi. Ředěním se docílí potřebného množství nanovláken pro každou navrženou směs.

7.2.2 Sedimentace z hlediska času

Výsledné suspenze byly ponechány 5 dní samovolně sedimentovat při každodenním dokumentování, abychom provedli srovnání typů nanovláken a určili dobu, po kterou je stále směs homogenní a tedy vhodná k výrobě nanovláčkových kompozitů.



Obrázek 23: Snímek suspenzí po rozmíchání. Na levé straně Al_2O_3 nanovláčka, SiO_2 na pravé straně



Obrázek 24: Snímek suspenzí po 3 hodinách. Na levé straně Al_2O_3 nanovláčka, SiO_2 na pravé straně.

Tento experiment prokázal stabilitu suspenzí pouze v rozmezí 1-2 hodin po rozmíchání. Jak je vidět na obrázku 24, již ve třetí hodině začíná suspenze obsahující SiO_2 nanovláčka nabývat čirého vzhledu. Suspence s vlákny na bázi Al_2O_3 si zachovává homogenitu i po třech hodinách. Z výzkumu vyplývá nutnost homogenizace před každým použitím směsí i při využití efektivního surfaktantu, aby nedocházelo k zamíchávání shluků vzniklých při sedimentaci. Po pěti dnech SiO_2 vlákna zcela sedimentovaly.

7.3 Stanovení optimálního dávkování nanovláken na čistém kaolínu

Před prováděním zkoušek na klasickém porcelánovém střepu, je třeba zjistit nejúčinnější dávkování nanovláken. K tomuto čelu byly testovány čistě kaolínové kompozity. Z důvodu absence přesných hodnot efektivního dávkování, bylo zvoleno 5 různých hodnot zastupující široké spektrum koncentrací. Pro srovnání vlivu dispergace, se zvolily navíc 2 směsi vyrobené z méně homogenizované suspenze. Na těchto vzorcích jsou prováděny měření délkových a objemových změn. Na závěr pomocí destruktivní zkoušky pevnosti v tahu za ohybu bude vybráno nejvhodnější dávkování nanovláken pro porcelánové kompozity.

7.3.1 Postup výroby testovacích trámečků

Výroba testovacích trámečků probíhá metodou lití do sádrových forem. Jako výchozí hodnota se zvolila navážka 400 g kaolínu, aby po smíchání vstupních látek bylo dost materiálu na vyplnění 3 sádrových forem o rozměrech 20 x 25 x 100 mm.

Nejdříve probíhala výroba referenční směsi. Na zmíněnou hodnotu 400 g kaolínu se navážilo 0,6 g vodního skla, aby došlo k efektivnímu ztekucení licí břečky při menší dávce vody. Hodnoty množství ztekucovadel vycházely z předchozího výzkumu porcelánových licích břeček v rámci bakalářské práce. Bez použití ztekucovadla by dávka vody pro zajištění stejné tekutosti mohla dosahovat až k trojnásobným hodnotám. Menší množství vody ve výsledku přinese nejen kratší dobu sušení a tím nižší ekonomickou náročnost, ale také lepší mechanické vlastnosti keramického střepu po výpalu. Vodní sklo se dávkovalo společně se záměsovou vodou. Na úvodní rozmíchání pomocí ručního mixéru bylo použito 250 g destilované vody. Poté následovala zkouška průtočnosti pomocí Fordova kelímku. Dobře ztekucená směs protéká kelímkem přibližně 40 sekund a tohoto času bylo potřeba docílit (pro srovnání voda protéká cca 10 sekund). Pokud vzorek nesplňoval potřebnou viskozitu a protékal pomaleji, bylo přidáno malé množství vody a následně opět důkladně promícháno ručním mixérem. Takto ztekucenou směsí se vyplnily 3 sádrové formy. Odsávání vody sádrou způsobovalo prohlubeniny, které se průběžně dolévaly licí břečkou. Po vytvrzení byly trámečky opatrně odformovány a seříznuty do rozměrů 20 x 20 x 100 mm.



Obrázek 25: Fordův kelímek [37]



Obrázek 26: Sádrové formy

Směsi obsahující nanovlákná se v postupu výroby trochu lišily. Aby se experimentálně prokázala nejúčinnější dávka nanovláken, bylo potřeba srovnání širšího spektra dávkování. Proto se zvolily hodnoty v řádech desetin až tisícín hmotnostních procent vztažených k hmotnosti navážky. Pro testování se zvolily dávky 0,1 – 0,05 – 0,02 – 0,01 – 0,005 % hmotnosti kaolínu. U suspenze s poloviční dávkou surfaktantu a horší homogenitou se zvolily dávky 0,05 a 0,01 % z hmotnosti kaolínu. Podle potřebné hmotnosti nanovláken se tedy odlila potřebné množství suspenze a doplnilo se vodní sklo ve směsi na hodnotu 0,6 g, aby tato hodnota neovlivňovala srovnávání. Následně probíhalo přidávání destilované vody a měření pomocí Fordova kelímku až do času průtoku 40 sekund. Tím byla všem licím břečkám zajištěna stejná viskozita, aby porovnávané výsledné vlastnosti závisely především na množství nanovláken.

Označení směsi	Množství nanovláken [g]	Množství rozdělovací vody [g]
1 - 1	- (referenční)	285
1 - 2	0,20 (horší disperze)	305
1 - 3	0,04 (horší disperze)	298
1 - 4	0,4	308
1 - 5	0,2	295
1 - 6	0,08	283
1 - 7	0,04	285
1 - 8	0,02	288

Tabulka 4: Množství rozdělovací vody pro jednotlivé směsi s SiO₂ nanovláknky

Označení směsi	Množství nanovláken [g]	Množství rozdělovací vody [g]
2 - 1	- (referenční)	285
2 - 2	0,20 (horší disperze)	303
2 - 3	0,04 (horší disperze)	290
2 - 4	0,4	295
2 - 5	0,2	293
2 - 6	0,08	285
2 - 7	0,04	280
2 - 8	0,02	280

Tabulka 5: Množství rozdělovací vody pro jednotlivé směsi s Al₂O₃ nanovláčky

V tabulkách 4 a 5 je patrná závislost množství záměsové vody na množství nanovláken. Nanovláčka mají poměrně velký měrný povrch, a proto je zapotřebí přidávat větší množství vody, aby došlo k úplnému smáčení částic. Tento jev je dobře znám například u drátkobetonu, kdy technologové musí počítat s navržením většího množství záměsové vody. Rozdíl ve smáčení jednotlivých druhů nanovláken zde nebyl pozorován.

Sušení probíhá po odformování nejdříve 3 dny samovolně v laboratorních podmínkách. Poté se suší v sušárně při teplotě 105 °C do konstantní hmotnosti. Výpal byl zvolen na teplotu 1250 °C, aby došlo k dostatečné slinutí kaolínu za vzniku keramických vazeb.

7.3.2 Zkoušky provedené na trámečcích z kaolínu

Při druhé etapě zjišťování ideálního množství nanovláken byl důraz kladen především na mechanické vlastnosti střepu. Konkrátně pevnosti v tahu za ohybu. Výsledky doplňují také informace o délkovém a objemovém chování testovaných těles během postupu výroby. Jedná se o celkovou délkovou změnu a objemové hmotnosti výsušků a vypálených vzorků.

7.3.2.1 Stanovení objemové hmotnosti

Na zkušební tělese se změří geometrické rozměry a zvaží hmotnost. Dle ČSN EN 771 - 1 se stanoví objemová hmotnost.

7.3.2.2 Měření délkové změny

Vlivem sušení a výpalu keramického střepu dochází k úniku fyzikálně a chemicky vázané vody a tím i k deformaci zkušebních těles. Měření délky se provádí na podélné ose zkušebních těles po vyjmutí z formy, po vysušení a po výpalu. Měření rozměrů je v souladu s ČSN EN 771 – 1.

- Délková změna sušením: $DS = \frac{l_s - l_z}{l_z} \cdot 100$ [%]
- Délková změna pálením: $DP = \frac{l_p - l_s}{l_s} \cdot 100$ [%]
- Celková délková změna: $DC = \frac{l_p - l_z}{l_z} \cdot 100$ [%]

l_z – délka vzorku po vyjmutí z formy [mm]

l_s – délka vzorku po vysušení [mm]

l_p – délka vzorku po výpalu [mm]

7.3.2.3 Stanovení pevnosti v tahu za ohybu

Měří se maximální velikost síly F při porušení tělesa o známých rozměrech. Pevnost v tahu za ohybu se stanoví dle normy ČSN 72 2605. Při zkoušce bylo využito tříbodového ohybu.

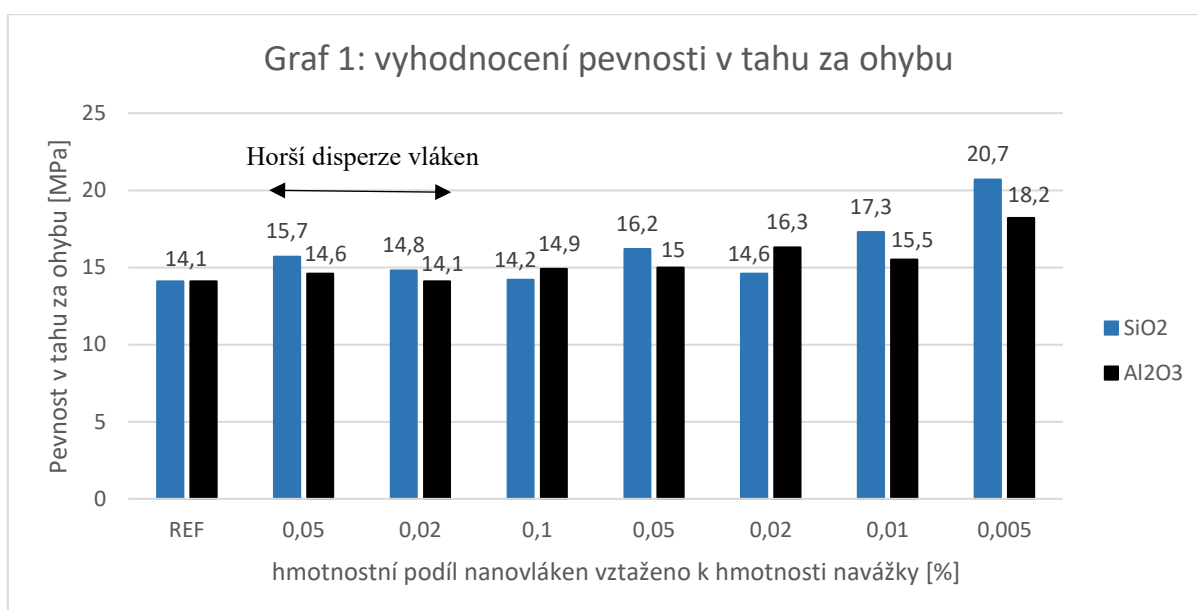
7.3.3 Vyhodnocení zkoušek

Označení směsi	OH výsušku [kg·m ⁻³]	OH výpalku [kg·m ⁻³]	Celková délková změna [%]	Pevnost v tahu za ohybu [MPa]
1 – 1 (REF)	1460	1610	-12,0	14,1 ± 1,2
1 – 2 (horší disp.)	1470	1600	-13,2	15,7 ± 1,2
1 – 3 (horší disp.)	1400	1630	-12,9	14,8 ± 1,6
1 – 4	1410	1630	-13,3	14,2 ± 0,7
1 – 5	1390	1620	-11,7	16,2 ± 1,1
1 – 6	1420	1620	-12,2	14,6 ± 2,0
1 – 7	1440	1660	-12,8	17,3 ± 0,8
1 – 8	1450	1690	-13,1	20,7 ± 1,8

Tabulka 6: Průměrné hodnoty objemové hmotnosti, délkové změny a pevnosti trámečků s SiO₂ nanovláknky

Označení směsi	OH výsušku [kg·m ⁻³]	OH výpalku [kg·m ⁻³]	Celková délková změna [%]	Pevnost v tahu za ohybu [MPa]
2 – 1 (REF)	1460	1610	-12,0	14,1 ± 1,2
2 – 2 (horší disp.)	1440	1630	-12,9	14,6 ± 0,5
2 – 3 (horší disp.)	1400	1610	-13,1	14,1 ± 1,4
2 – 4	1490	1620	-13,2	14,9 ± 0,6
2 – 5	1470	1650	-12,5	15,0 ± 1,0
2 – 6	1410	1640	-11,8	16,3 ± 0,9
2 – 7	1450	1680	-13,2	15,5 ± 1,8
2 – 8	1440	1680	-13,0	18,2 ± 1,4

Tabulka 7: Průměrné hodnoty objemové hmotnosti, délkové změny a pevnosti trámečků s Al₂O₃ nanovlákný



Na celkovém počtu 48 trámečků se provedlo měření délkových a objemových změn. Poté se pomocí destruktivní zkoušky stanovila pevnost v tahu za ohybu. Výsledky objemových změn zobrazují vliv výpalu na slinutí keramického střeptu. Došlo k nárůstu objemové hmotnosti o hodnoty pohybující se v rozmezí 130 až 240 kg·m⁻³. Trámečky s nižšími dávkami nanovláken vykazují nepatrně vyšší objemové hmotnosti. Vysvětlením by zde mohl být vznik shluků vláken při vyšších koncentracích spojený s horší schopností vyplňovat malé mikropóry. Lépe zhomogenizované malé množství vláken tedy jeví lepší schopnost funkce mikroplniva.

Výsledné hodnoty celkových délkových změn neprokázaly viditelnou závislost na množství rozdělovací vody nebo na použitém typu nanovláken. Vysušením a výpalem se vzorky smrštily řádově o 12 - 13 milimetrů. Negativní jev smršťování pro technologii výroby licí břeczkou nelze eliminovat, pouze minimalizovat. Tento jev představuje problém především pro porcelánové výrobky s kladenými nároky na geometrickou přesnost.

Při zkoušce pevnosti v tahu za ohybu bylo sledováno především nejefektivnější dávkování nanovláken, porovnání obou druhů a v poslední řadě také rozdíl v chování mezi maximálně a částečně dispergovanou suspenzí. Nejvyšší pevnosti dosahovaly vzorky s dávkováním 0,005 % nanovláken. V případě SiO_2 vykazovaly trámečky průměrnou hodnotu 20,7 MPa, což představuje téměř 50% nárůst vůči průměrným hodnotám referenčních vzorků. U Al_2O_3 tak skvělých výsledků dosaženo nebylo, nicméně hodnota 18,2 MPa značí také 30% nárůst. Při srovnání obou typů vláken se ve většině případů prokázalo lepších výsledků u vláken na bázi oxidu křemičitého. Pouze při dávkách 0,1 a 0,02 tomu bylo naopak. Srovnání vlivu dispergace také dopadlo podle teoretických předpokladů. Suspenze s lepší homogenitou částic dosahovaly v naprosté většině případů lepších výsledků. Pouze v případě 0,02% dávkování SiO_2 nanovláken byla naměřena menší pevnost. Vysvětlením zde pravděpodobně bude chyba při výrobním postupu tvorby této konkrétní směsi, poněvadž hodnoty trámeček, zhotovených z této směsi, nezapadají do vzrůstajících pevností se snižujícím se obsahem SiO_2 nanovláken.

Tímto experimentem se prokázal pozitivní vliv nanovláken na mechanické vlastnosti slinutého keramického střepu založeném na čistém kaolínu. Dále bylo potvrzeno lepších mechanických vlastností u suspenzí s vyšší disperzí částic. Pro další postup se stanovilo dávkování nanovláken na 0,005 % z hmotnosti sušiny.

7.4 Vytvoření a vyhodnocení vlastností tradičního porcelánu s nanovláknky

Ve finální etapě experimentální části se využijí poznatky z předešlých zkoušek. Z úvodních pokusů se použije zhomogenizovaná suspenze. Podle výsledků zkoušek na kaolínu se bude dávkovat tak, aby výsledná směs porcelánu obsahovala dobře zhomogenizovaná nanovláknka v hmotnosti 0,005 % z celkové hmotnosti navážky.

7.4.1 Postup výroby porcelánových trámečků

Tradiční porcelánová směs se skládá ze tří složek. Kaolín plní funkci pojiva, živec funguje jako tavivo a nakonec křemenný písek hraje roli ostríva. Stejně jako v případě čistého kaolínu, i zde se využila metoda lití do sádrových forem. Proto po smíchání všech pevných látek, došlo ke ztekucení směsi pomocí daného množství ztekucovadla a proměnlivou dávkou destilované vody tak, aby čas průtoku Fordovým kelímkem činil 40 sekund. Celková navážka suché směsi se stanovila na 900 gramů, aby bylo dostatek materiálu na vyplnění devíti sádrových forem o rozměrech 25 x 20 x 100 mm.

Poměr jednotlivých porcelánových složek vycházel s klasicky používaného dávkování 1 díl kaolínu s přidáním po 2 dílech živce i písku. Během vytváření referenčních trámečků se však ukázala nevhodnost tohoto dávkování kvůli vysoké křehkosti vzorků. Výsušky neměly dostatečnou pevnost potřebnou k odformování a docházelo tedy k destrukci. Řešení tohoto problému spočívalo ve zvýšení dávky pojiva. Až při dvojnásobné dávce kaolínu měly trámečky dostatečnou manipulativní pevnost. Pro zachování stejného poměru vodní sklo/navážka se hodnota surfaktantu stanovila pro referenční směs 1,35 g. U směsi s nanovláknennou suspenzí se po odlití množství obsahující 0,045 g nanovláken, doplnilo vodní sklo ve směsi na 1,35 g.

Druh látky	Kaolín	Živec	Písek	Nanovláknna	Vodní sklo
Obsah ve směsi [g]	360	270	270	0,045	1,35

Tabulka 8: Neměnné hmotnosti jednotlivých složek licí břečky

Označení směsi	Druh nanovláken	Obsah rozdělovací vody [g]	Vlhkost [%]
3	- (referenční)	550	61,1
4	Al ₂ O ₃	548	60,9
5	SiO ₂	555	61,7

Tabulka 9: Obsah rozdělovací vody jednotlivých směsí na navážku 900 g

Rozdíl v množství rozdělovací vody pro jednotlivé směsi je minimální a zanedbatelný. Navzdory velkému měrnému povrchu nanovláken, je zde použito tak malého množství, že se do potřebné dávky vody téměř nepromítá. Díky ztekucovadlu se podařilo množství potřebné vody velice efektivně snížit až k hodnotám vlhkosti 61 %.

Sušení probíhá po odformování stejně jako u kaolínu. Nejdříve samovolně 3 dny v laboratorních podmínkách, poté se suší v sušárně při teplotě 105 °C do konstantní hmotnosti. Z každé směsi se vyrobilo 9 trámečků o rozměrech 20 x 20 x 100 mm. 3 se ponechaly pro zkoušky na výsušcích a zbylých 6 se podrobilo výpalu. Procesem výpalu prošly nejprve 3 trámečky od každé směsi na teplotu 1250 °C, poté zbylé trámečky na teplotu 1300 °C. Podle vysokých hodnot nasákavostí se ukázaly tyto teploty nedostačující, proto byly trámečky z výpalu na 1300 °C znovu přepáleny tentokrát na teplotu 1350 °C, aby došlo k dokonalému slinutí.



Obrázek 27: Fotografie výsušků a vypálených vzorků. Levý sloupec výsušky na 105 °C. Prostřední sloupec vzorky vypálené na 1250 °C. Pravý sloupec vzorky vypálené na 1350 °C

7.4.2 Zkoušky na výsušcích

Stejně jako u kaolínu, byly provedeny stanovení objemové hmotnosti, délkové změny sušením a pevnosti v tahu za ohybu. Navíc se vyhodnotila citlivost k sušení podle Bigota na dodatečně vyrobených vzorcích o rozměrech 50 x 20 x 100 mm. U destruktivní zkoušky pevnosti v tahu za ohybu bylo také za pomoci výpočtového programu určen modul pružnosti za ohybu podle ČSN 73 6174. Zkoušky pevnosti v tlaku se na výsušcích neprováděly, poněvadž vzorky byly drolivé a nevykazovaly by průkazné hodnoty. Kaolín funguje jako skvělé pojivo až po vypálení.

7.4.2.1 Citlivost k sušení podle Bigota

Vstupní látky zůstaly při vytváření dodatečných těles ve stejném poměru, pouze se upravily hodnoty na navážku 600 g. Rozdíl byl však ve výrobním postupu. Tělesa se vytvářely z plastického těsta, proto se množství rozdělovací vody snížilo na třetinu. Následně byly vyrobeny 3 testovací tělesa od každé směsi o rozměrech 50 x 20 x 100 mm, které se zvažily s přesností 0,1 g a opatřily úhlopříčnými otisky posuvného měřidla v rozmezí 80 mm. Vzorky se postavily na druhou největší plochu na rošt a nechaly volně sušit v laboratorním prostředí. V pravidelných intervalech se zaznamenávaly hodnoty délky úhlopříčky a hmotnosti. Po dosažení stavu, kdy už se délka přestala měnit, se vzorky vysušily v sušárně a znovu zvažily i změřily. Průměrné naměřené hodnoty byly vyneseny do Bigotovy křivky a následně se vyhodnotila citlivost k sušení.

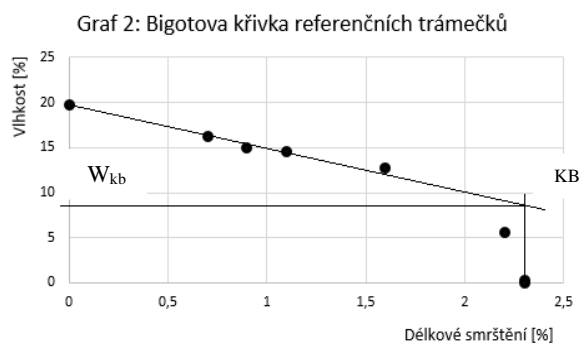
- Vlhkost vzorku m_{zi} ... hmotnost vlhkého vzorku [g]
 $w_i = \frac{m_{zi} - m_s}{m_s} \cdot 100$ m_s ... hmotnost vysušeného vzorku [g]
 w_i ... vlhkost vzorku [%]
- Délková změna sušením l_z ... vzdálenost rysek po odlisování [mm]
 $DS_i = \frac{l_i - l_z}{l_z} \cdot 100$ l_i ... vzdálenost rysek [mm]
DS... délkové smrštění [%]
- Koeficient citlivosti k sušení CSB podle Bigota
 $CSB = \frac{w_a - w_{kb}}{w_{kb}}$ w_a ... vlhkost vzorku na začátku měření [%]
 w_{kb} ... graficky určená vlhkost kritického bodu [%]
CSB ... citlivost k sušení podle Bigota [-]

Podle hodnoty CSB následuje zařazení materiálu do určité kategorie:

- CSB < 1 – materiály málo citlivé k sušení
- CSB 1 - 1,5 - materiály středně citlivé k sušení
- CSB 1,5 - 2 - materiály citlivé k sušení
- CSB > 2 - materiály silně citlivé k sušení

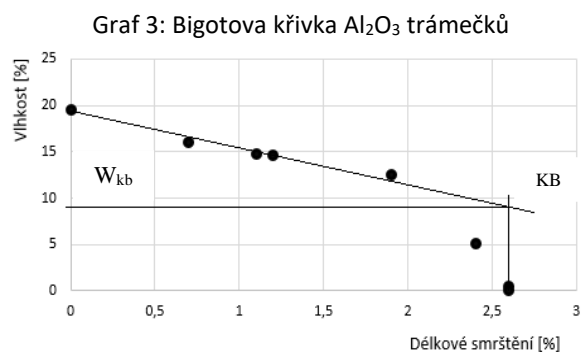
3	Hmotnost [g]	Vzdálenost rysek [mm]	w [%]	DS [%]
Výlisek	171,71	80,00	19,8	0,0
	169,43	79,48	16,2	0,7
	166,69	79,26	15,0	0,9
	165,21	79,14	14,6	1,1
	163,13	78,74	12,8	1,6
	156,62	78,27	5,6	2,2
	151,47	78,21	0,3	2,3
Výsušek	143,32	78,18	0,0	2,3

Tabulka 10: Průměrné veličiny referenčních trámečků



$$W_{kb} = 9,3 \% \quad CSB = 1,10$$

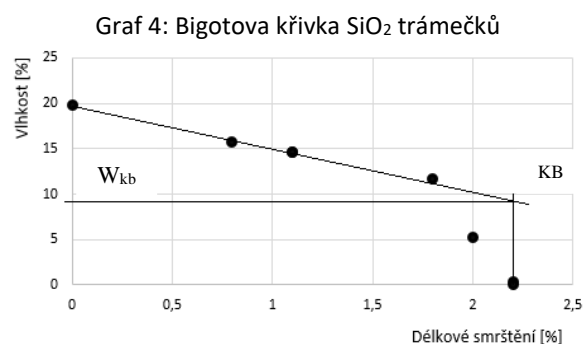
4	Hmotnost [g]	Vzdálenost rysek [mm]	w [%]	DS [%]
Výlisek	174,28	80,00	19,6	0,0
	167,19	79,46	16,1	0,7
	165,34	79,15	14,8	1,1
	165,22	79,02	14,7	1,2
	162,19	78,46	12,6	1,9
	151,42	78,11	5,1	2,4
	144,73	77,93	0,5	2,6
Výsušek	144,01	77,91	0,0	2,6



$$W_{kb} = 9,5 \% \quad CSB = 1,06$$

Tabulka 11: Průměrné veličiny trámečků s Al₂O₃ nanovlákný

5	Hmotnost [g]	Vzdálenost rysek [mm]	W [%]	DS [%]
Výlisek	170,93	80,00	19,8	0,0
	165,22	79,38	15,8	0,8
	163,65	79,11	14,7	1,1
	163,51	79,09	14,6	1,1
	159,37	78,58	11,7	1,8
	150,11	78,41	5,2	2,0
	143,11	78,27	0,3	2,2
Výsušek	142,68	78,26	0,0	2,2



$$W_{kb} = 9,6 \% \quad CSB = 1,06$$

Tabulka 12: Průměrné veličiny trámečků s SiO₂ nanovlákný

Výsledky zkoušky citlivosti k sušení zařadily všechny směsi mezi materiály středně citlivé k sušení. Díky téměř totožné receptuře se jednotlivé hodnoty citlivosti k sušení podle Bigota liší jen minimálně a větší ovlivnění tak malou dávkou nanovláken nebylo prokázáno.

7.4.2.2 Doplnkové výsledky zkoušek na výsuších

Označení směsi	OH [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]	Délková změna sušením [%]	Pevnost v tahu za ohybu [MPa]	Modul pružnosti za ohybu [MPa]
3 (REF)	1490	-1,6	0,17	14,4
4 (Al_2O_3)	1480	-1,3	0,17	9,0
5 (SiO_2)	1490	-2,0	0,18	10,5

Tabulka 13: Průměrné hodnoty jednotlivých vlastností měřených na výsuších

Mechanické vlastnosti výsušků nejsou stěžejní částí této práce. Dalo by se říct, že výsušek musí především splňovat manipulační pevnosti, aby nedošlo k poškození při odformování. Stanovení objemových hmotností nepoukázalo na výraznější rozdíly v závislosti na druhu přidávaných nanovláken. Hodnoty porcelánových směsí jsou nepatrně vyšší než u čistého kaolínu. Rozdíly v délkové změně sušením jsou taktéž minimální. Nejvyšší hodnoty smrštění jeví trámečky s SiO_2 nanovláknky a v průměru se zdeformují o 2,0 %.

7.4.3 Zkoušky na vypálených vzorcích

Celkem bylo vypáleno 18 trámečků. Nejprve se provedl výpal 3 trámečků od každé směsi na teplotu 1250 °C. Poté se stanovila nasákavost a vyhodnotila teplota dalšího výpalu zbylých zkušebních těles. Zcela slinutý porcelánový střep je charakteristický velmi malou nasákavostí pod 2 %, proto je potřeba u vyšších nasákavostí docílit lepšího slinutí. Druhá teplota výpalu byla stanovena na teplotu 1300 °C. Opět se provedlo stanovení nasákavostí a ani druhá série vzorků nespĺňovala potřebnou hodnotu 2 %. Bylo tedy rozhodnuto provést přepálení této série těles na konečnou teplotu 1350 °C.

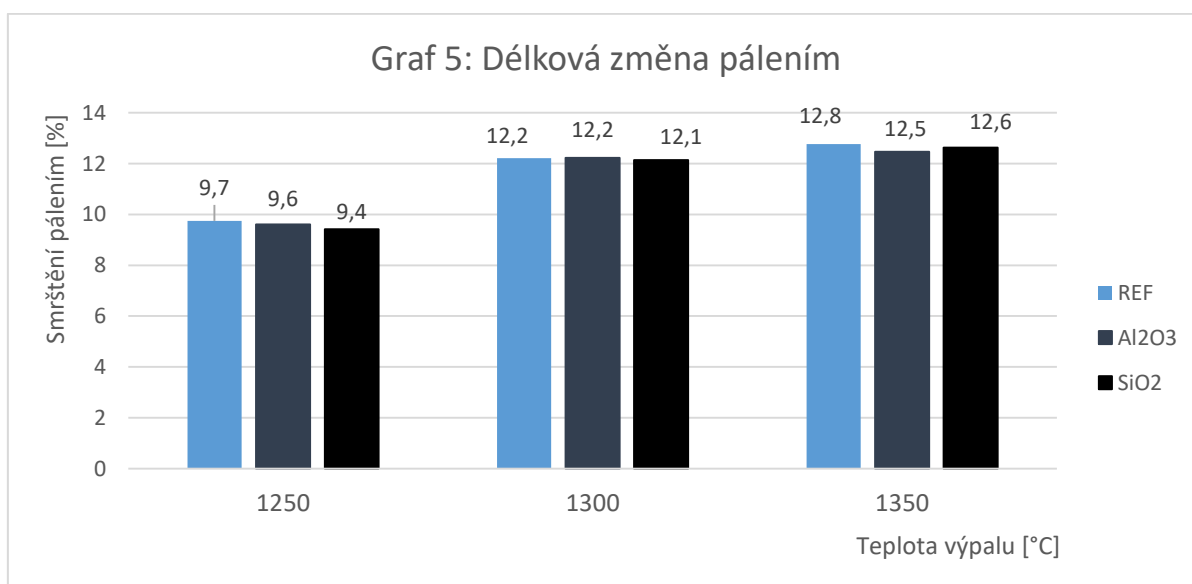
Nedestruktivní zkoušky se provedly na vzorcích po všech teplotách výpalu. Jedná se o stanovení objemových hmotností (suchým i hydrostatickým vážením), délkových změn, nasákavosti, zdánlivé pórovitosti a zdánlivé hustoty. Destruktivní zkoušky se provedly na vzorcích po teplotě 1250 °C a na slinutých trámečcích z přepalu na 1350 °C. Zde byly zařazeny zkoušky pevnosti v tahu za ohybu, pevnosti v tlaku a stanovení modulu pružnosti. Nakonec se úlomky porcelánového střepu podrobily mikroskopii.

7.4.3.1 Délkové změny a objemová hmotnost (suché vážení)

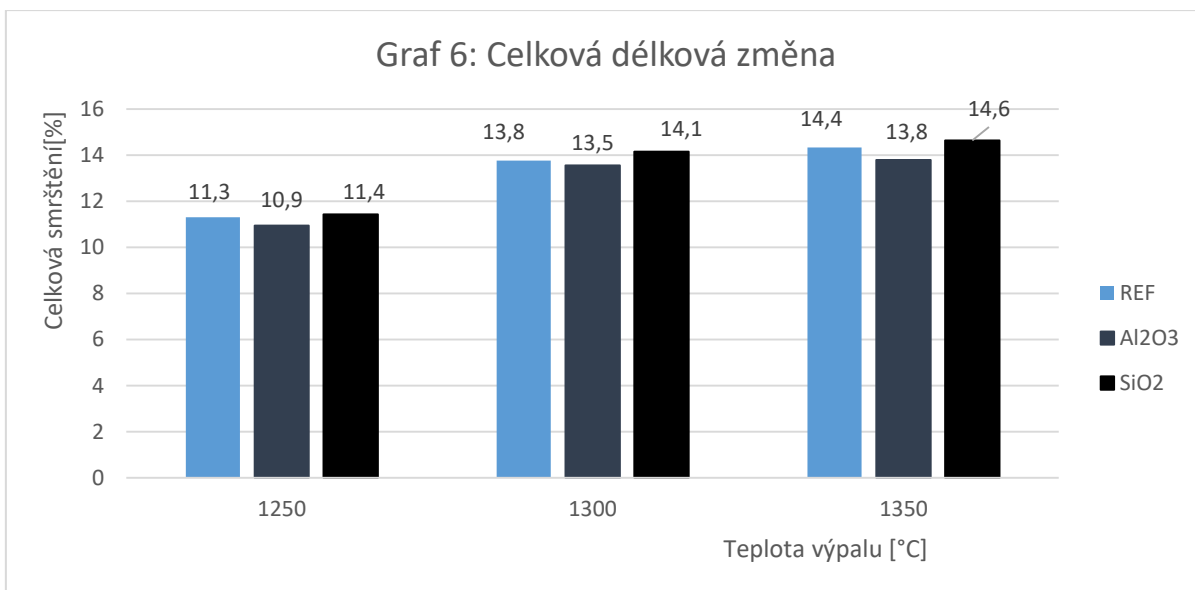
Před a po výpalu byly zaznamenány rozměry jednotlivých zkušebních trámeček společně s údaji o jejich hmotnosti. Při vyhodnocování se postupovalo stejným způsobem jako u čistého kaolínu v souladu s ČSN EN 771 – 1.

Označení vzorku	Teplota výpalu [°C]	Délková změna pálením [%]	Celková délková změna [%]	Objemová hmotnost [kg·m ⁻³]
3 (REF)	1250	-9,7	-11,3	1790
	1300	-12,2	-13,8	2020
	1350	-12,8	-14,4	2060
4 (Al ₂ O ₃)	1250	-9,6	-10,9	1760
	1300	-12,2	-13,5	2030
	1350	-12,5	-13,8	2040
5 (SiO ₂)	1250	-9,4	-11,4	1810
	1300	-12,1	-14,1	2030
	1350	-12,6	-14,6	2050

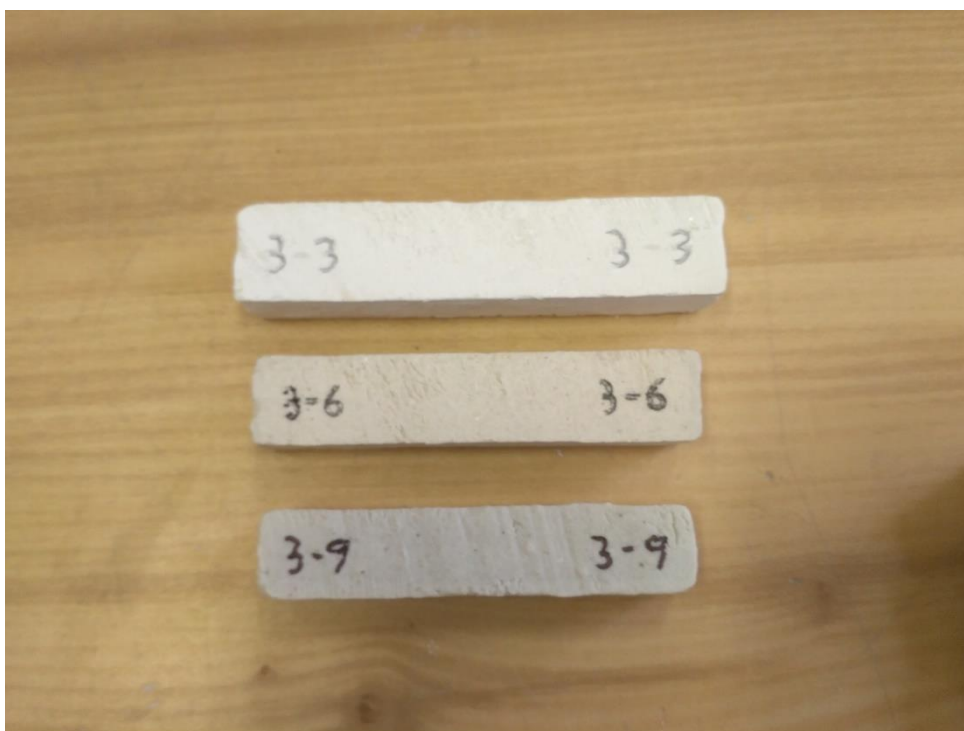
Tabulka 14: Průměrné hodnoty délkových změn a objemových hmotností



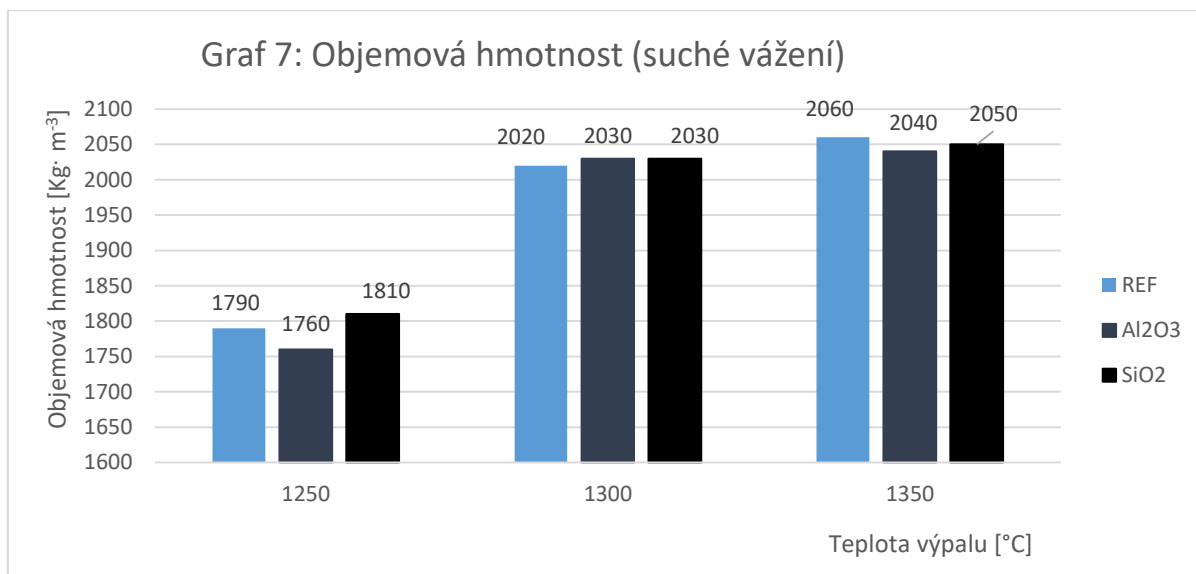
Délková změna během procesu pálení vypovídá o slinutí keramické matrice. Podle výsledků nad teplotou 1300 °C již nedocházelo k výraznému slinování. Ve většině případů docházelo k nepatrně vyššímu slinutí u referenčních vzorků bez přidání nanovláken. Teoreticky by se dalo říci, že nanovlákná ve velmi malé míře zmenšují teplotní deformaci během výpalu.



Sečtením délkové změny během sušení a během procesu výpalu dostaneme celkovou délkovou změnu. Tato hodnota je důležitá pro výrobce geometricky přesných keramických výrobků. Výsledky totiž poukazují, jak velké by měly být čerstvě vyrobené tělesa, aby ve výsledku splňovaly předem vyžadované rozměry. V tomto konkrétním měření nejvyšších hodnot smrštění dosahovaly vzorky s využitím SiO₂ nanovláken a to především z důvodu vyššího smrštění během sušení o 0,5 % vůči ostatním směsím.



Obrázek 28: Porovnání velikosti a vzhledu referenčních trámeček, které se vystavily působení rozdílných teplot. (3-3) Výsušek na 105 °C, (3-6) Vypálený vzorek na 1250 °C, (3-9) Vypálený vzorek na 1350 °C



Z výsledků měření je zřejmý nárůst objemových hmotností v závislosti na slinutí keramického střepu vlivem zvyšující se teploty výpalu. Velký rozdíl mezi hodnotami při 1250 °C a 1300 °C vypovídá o zcela nedostatečném slinutí při teplotě 1250 °C. Nad teplotu 1300 °C se hodnoty výrazně nemění. Rozdíly z hlediska využití nanovláken jsou minimální.

7.4.3.2 Nasákavost, zdánlivá pórovitost, zdánlivá hustota a objemová hmotnost (hydrostaticky)

Dle normy ČSN EN ISO 10545 – 3 se provedlo vážení suchých zkušebních těles. Následně byly vzorky umístěné do nádoby v exikátoru, z něhož se pomocí vodní vývěvy odčerpá vzduch. Za vzniklého podtlaku se tělesa zalily vodou. Nasáklé vzorky se zvažily hydrostatickým vážením a po utření vlhkým hadříkem zvažily na vzduchu.

Jednotlivé vlastnosti se vypočtou ze vztahů:

- Nasákavost: $NS = \frac{m_n - m_s}{m_s} \cdot 100$ [%]
- Zdánlivá pórovitost: $PZ = \frac{m_n - m_s}{m_n - m_{nw}} \cdot 100$ [%]
- Zdánlivá hustota: $ZH = \frac{m_s}{m_s - m_{nw}} \cdot \rho_v$ [kg · m⁻³]
- Objemová hmotnost: $OH = \frac{m_s}{m_n - m_{nw}} \cdot \rho_v$ [kg · m⁻³]

m_n – hmotnost zkušebního vzorku po nasáknutí vodou [kg]

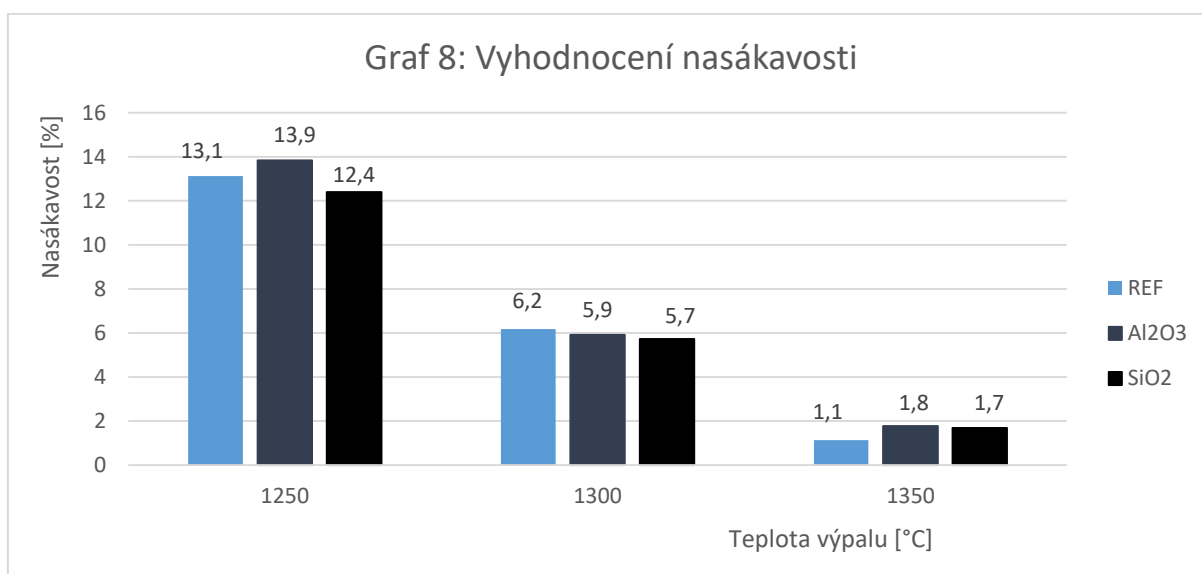
m_s – hmotnost zkušebního vzorku po vysušení [kg]

m_{nw} – hmotnost nasáklého vzorku váženého hydrostaticky [kg]

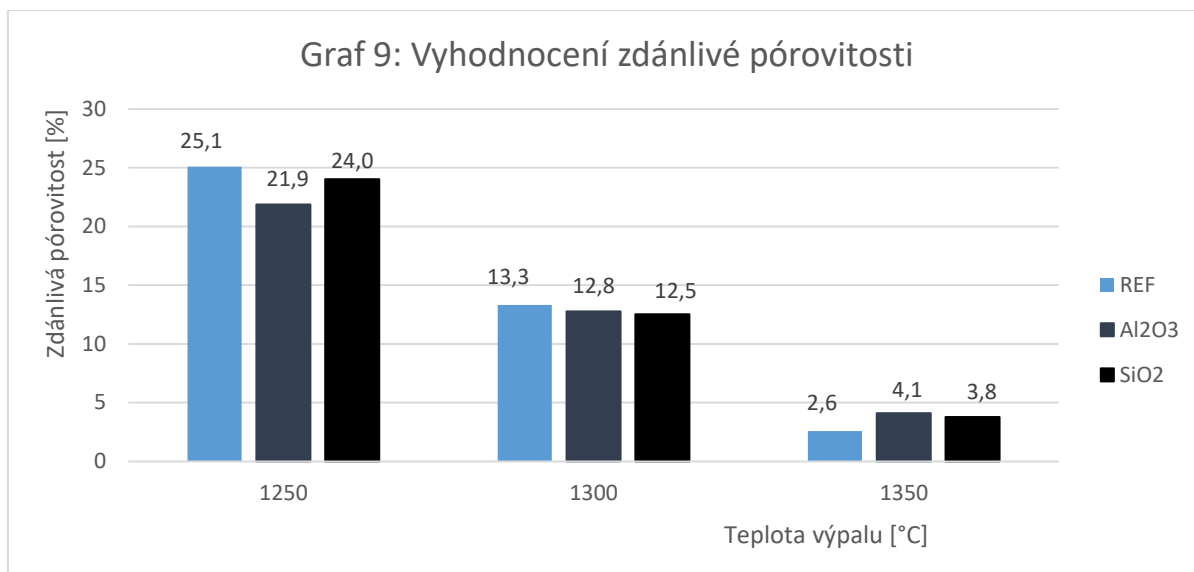
ρ_v – hustota kapaliny, v níž je hydrostatické vážení prováděno [kg · m⁻³]

Označení vzorku	Teplota výpalu [°C]	Nasákavost [%]	Zdánlivá pórovitost [%]	Zdánlivá hustota [kg·m ⁻³]	OH [kg·m ⁻³]
3 (REF)	1250	13,1	25,1	2550	1910
	1300	6,2	13,3	2530	2170
	1350	1,1	2,6	2320	2260
4 (Al ₂ O ₃)	1250	13,8	21,9	2510	1850
	1300	5,9	12,8	2490	2180
	1350	1,8	4,1	2360	2260
5 (SiO ₂)	1250	12,4	24,0	2550	1930
	1300	5,7	12,5	2520	2200
	1350	1,7	3,8	2330	2240

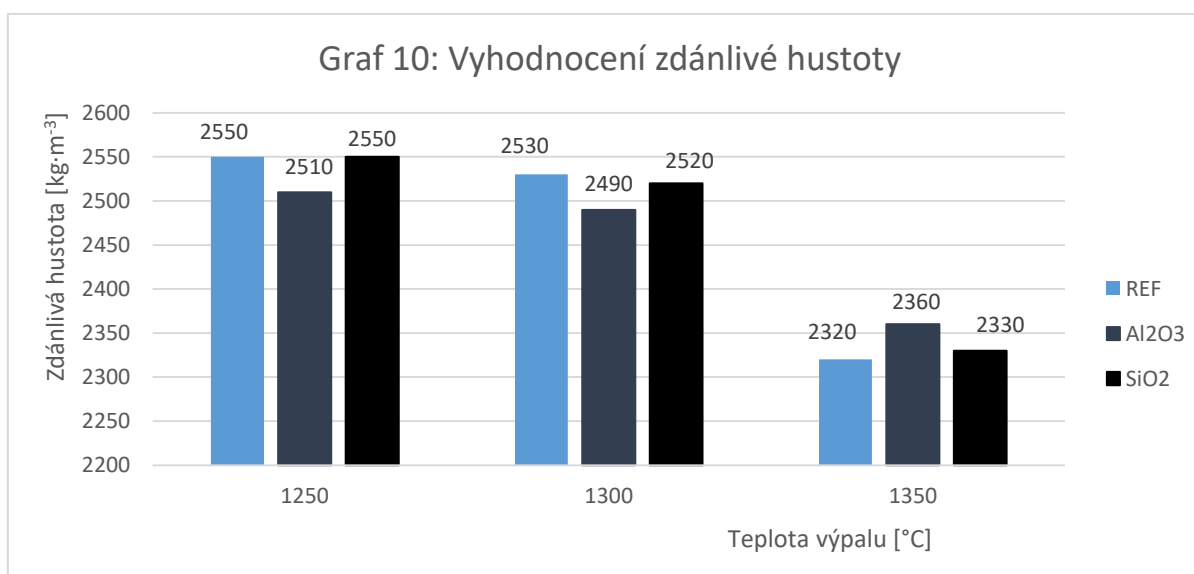
Tabulka 15: Průměrné hodnoty nasákavosti, zdánlivé pórovitosti, zdánlivé hustoty a objemové hmotnosti zjištěné hydrostatickou metodou



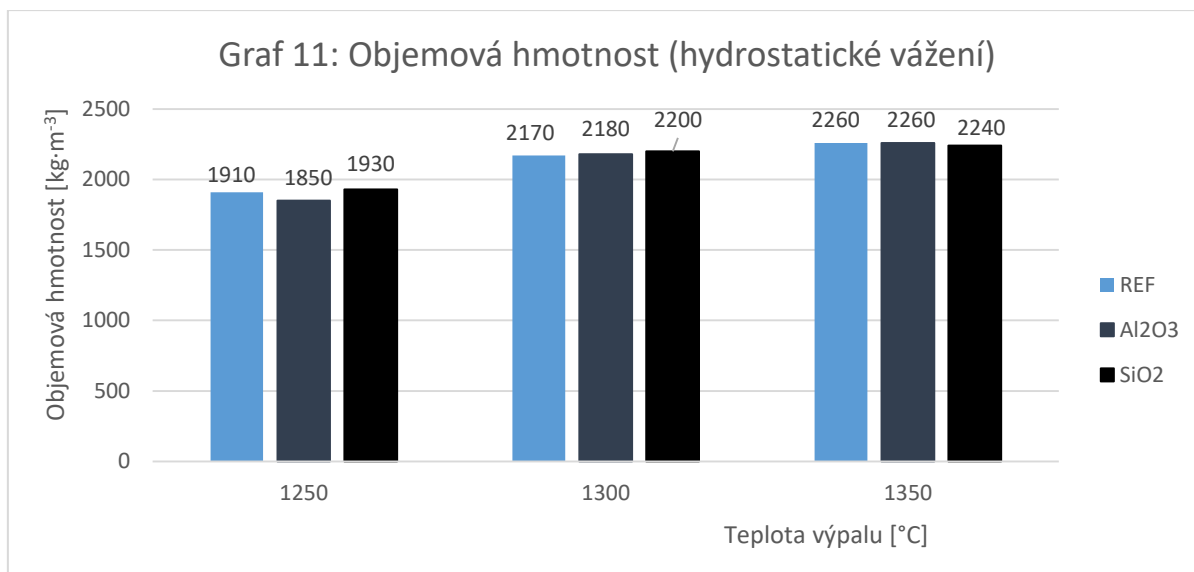
Nasákavost je jednou z nejsledovanějších vlastností keramických střepe. Na základě výsledků byly navrženy následující teploty výpalů tak, aby se docílilo zcela slinutého keramického střepe. Aby se porcelán mohl kvalifikovat jako zcela slinutý, musejí být hodnoty nasákavosti menší nebo rovné 2 %. Tuto mez se podařila splnit až při teplotě 1350 °C. Ovlivnění nasákavosti nanovláknů při konečné teplotě výpalu se projevvalo mírným navýšením hodnot vůči referenčním vzorkům.



V závislosti na kvalitě slinutí porcelánového střepe se odvíjí také zdánlivá pórovitost. Při menší teplotě výpalu vykazovaly nejnižší zdánlivou pórovitost vzorky s Al₂O₃ nanovláknny. Vzhledem k faktu, že pórovitost bývá přímo úměrná nasákavosti, se s velkou pravděpodobností vyskytl menší defekt právě na těchto trámečcích. Zdánlivá pórovitost se poté při teplotě 1300 °C u všech vzorků srovnala. Při konečné teplotě výpalu naopak vzorky s Al₂O₃ vykazovaly nejvyšší hodnoty zdánlivé pórovitosti.



Zdánlivá hustota udává hmotnost vysušeného vzorku na jednotku jeho objemu včetně uzavřených pórů. V případě absence uzavřených pórů v mikrostruktúře by pak výsledky byly shodné se skutečnou hustotou. K tomuto stavu má nejbližše teplota 1350 °C, poněvadž dochází k téměř dokonalému slinutí střepe. Z hlediska srovnání jednotlivých směsí u této teploty jeví nejvyšší zdánlivou hustotu vzorky s Al₂O₃ nanovláknny. Ačkoliv v grafickém vyhodnocení vypadají rozdíly markantně, jedná se o rozdíly pouze do 40 kg·m⁻³.



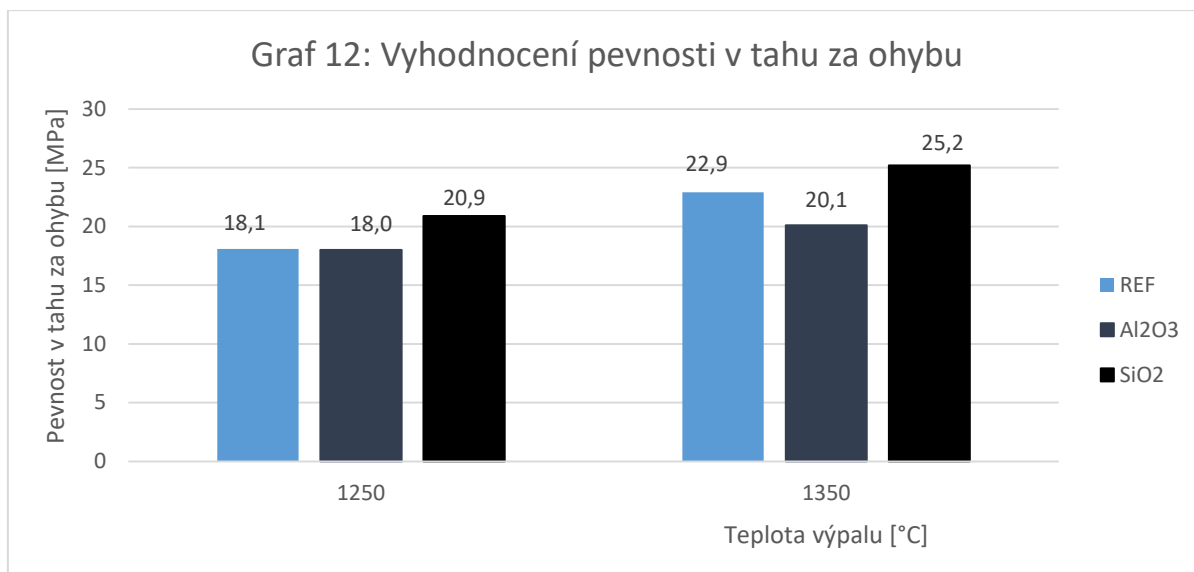
Objemová hmotnost udává hmotnost objemové jednotky vysušeného vzorku včetně uzavřených a otevřených pórů, je tedy vždy menší než hodnota měrné hmotnosti (hustoty). V grafickém zobrazení je patrný nárůst objemové hmotnosti v závislosti na slinutí keramického střepu. Výraznější rozdíly v chování jednotlivých směsí byly zaznamenány pouze u teploty výpalu 1250 °C, kde trámečky s Al₂O₃ nanovláknky vykazovaly o 80 kg·m⁻³ nižší objemovou hmotnost, než při použití SiO₂ nanovláken.

7.4.3.3 Zkoušky pevností a modul pružnosti

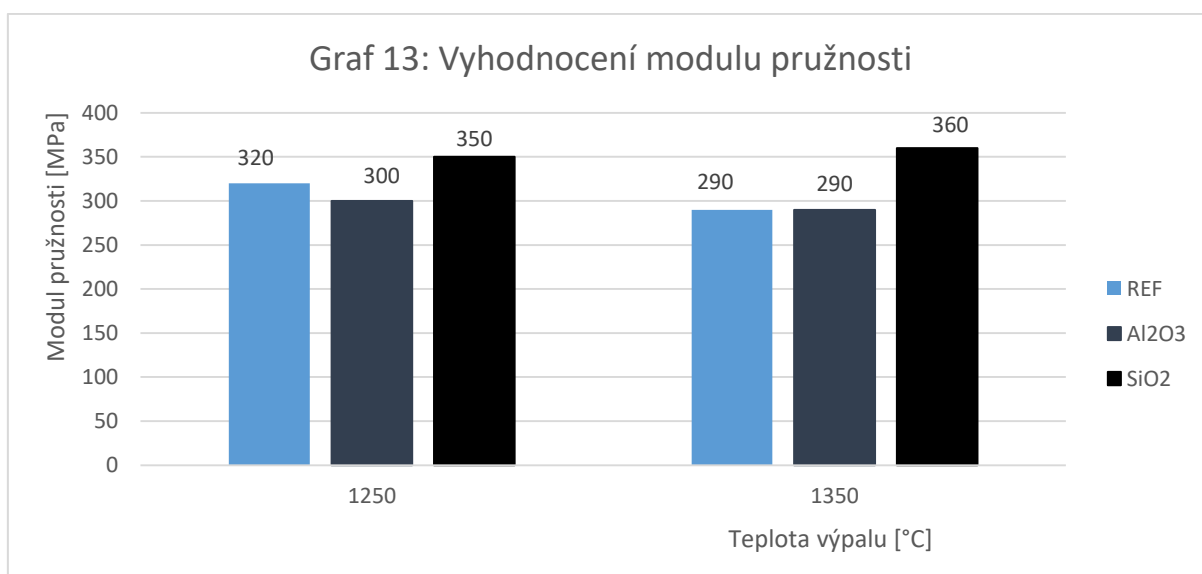
Zkoušky pevnosti v tahu za ohybu a určení modulu pružnosti se provádělo stejnou metodou jako u výsušků. Navíc zde bylo provedeno měření pevnosti v tlaku podle ČSN 72 2605.

Označení vzorku	Teplota výpalu [°C]	Pevnost v tahu za ohybu [MPa]	Modul pružnosti v ohybu [MPa]	Pevnost v tlaku [MPa]
3 (REF)	1250	18,1 ± 1,2	320	70,5 ± 6,5
	1350	22,9 ± 1,7	290	102,1 ± 8,2
4 (Al ₂ O ₃)	1250	18,0 ± 0,9	300	77,1 ± 5,0
	1350	20,1 ± 2,1	290	93,5 ± 7,9
5 (SiO ₂)	1250	20,9 ± 0,6	350	75,3 ± 8,2
	1350	25,2 ± 1,5	360	100,9 ± 9,3

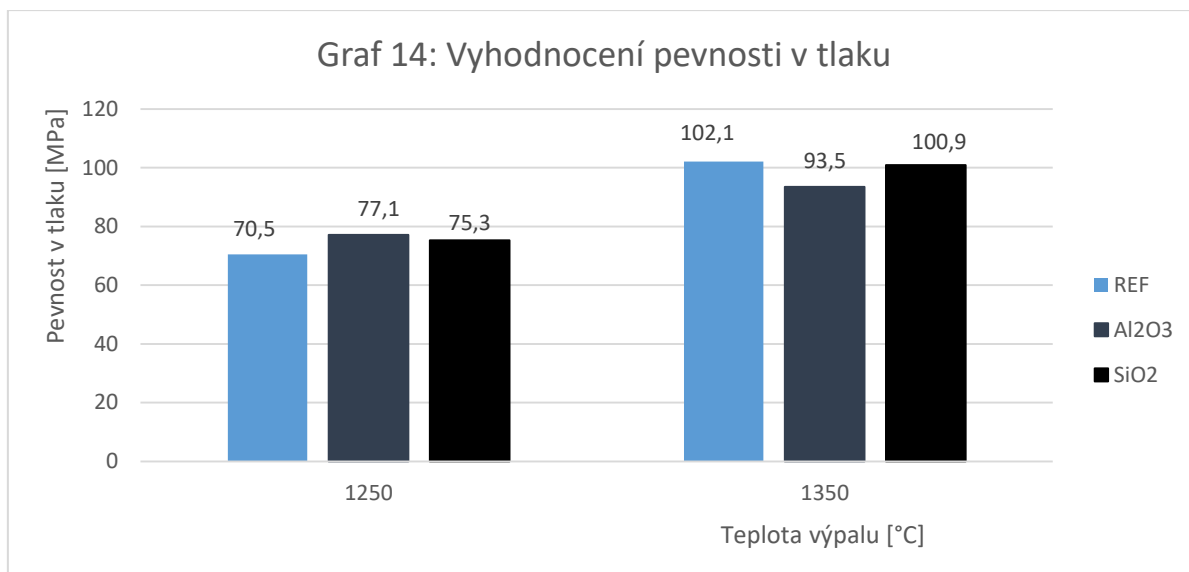
Tabulka 16: Průměrné hodnoty pevností a modulu pružnosti



Pevnost v tahu za ohybu je jedna z nejsledovanějších vlastností této práce a společně s modulem pružnosti poukazují na chování keramických kompozitů z hlediska křehkosti. Zde se prokázal hlavní rozdíl v chování použitých nanovláken. Ten spočíval v nárůstu pevností SiO₂ kompozitů vůči referenčním vzorkům o téměř 15,5 % při 1250 °C a 11 % při 1350 °C. Naopak využití Al₂O₃ nanovláken vedlo ke snížení pevností od 0,5 % do 12,5 % při konečné teplotě výpalu.



Dalším faktorem, úzce souvislým s tolik problematickým křehkým lomem keramických výrobků, je modul pružnosti. Tato veličina značí, do jaké míry lze těleso deformovat, než dojde k jeho destrukci. SiO₂ nanovlákná zde taktéž prokázaly velice pozitivní vliv na chování těles během zatěžování. Markantní rozdíl byl zde zaznamenán ve výsledku výpalu na 1350 °C, kdy SiO₂ kompozit převyšoval o 70 MPa obě srovnávací směsi.

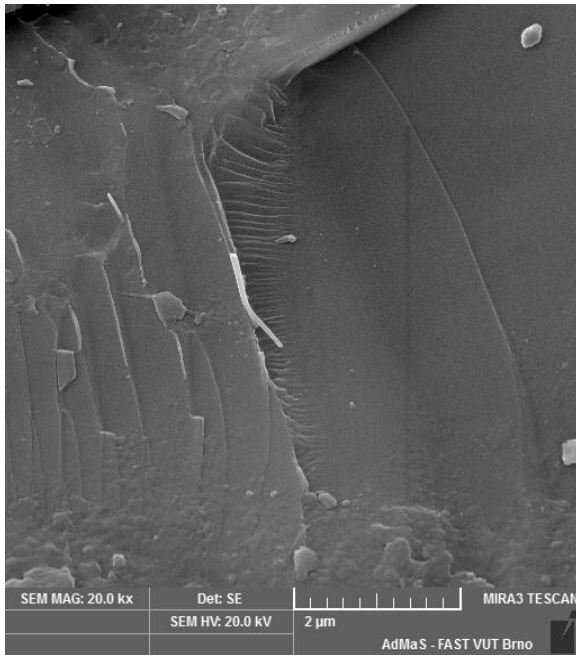


Výsledky pevností v tlaku už tak jednoznačné nebyly. Zatímco u výpalu na 1250 °C došlo k pozitivnímu efektu nanovláken na pevnost keramického střepu, u finálního výpalu však tomu bylo naopak a porcelánové kompozity jevíly mírný pokles pevností vůči referenčním trámečkům.

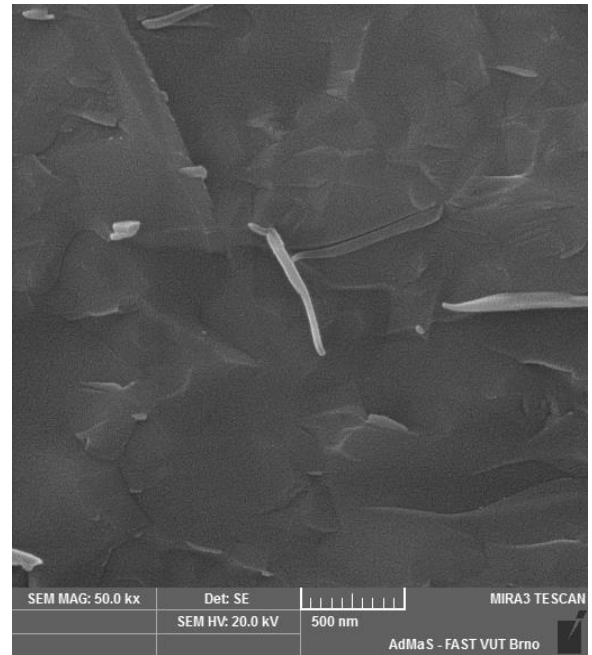
7.4.3.4 Mikroskopie

Rastrovací elektronová mikroskopie (zkratka REM) se používá ke sledování povrchu vzorku pokrytého tenkou vrstvou kovu (v našem případě zlata). K zobrazení se využívá rastrovací paprsek elektronů silný přibližně 1 nm, který postupně dopadá bod po bodu na povrch preparátu. Vznikající signál ze sekundárních elektronů slouží ke složení velmi detailního obrazu povrchu tělesa. Na snímcích se útvary vyčnívající do prostoru zobrazují světlejší barvou, naopak hloubka prohlubenin se vykreslí tmavě. Běžné užité zvětšení se pohybuje kolem 5000 x až 20000 x, což umožňuje efektivně sledovat i částice velikosti nanovláken. [38]

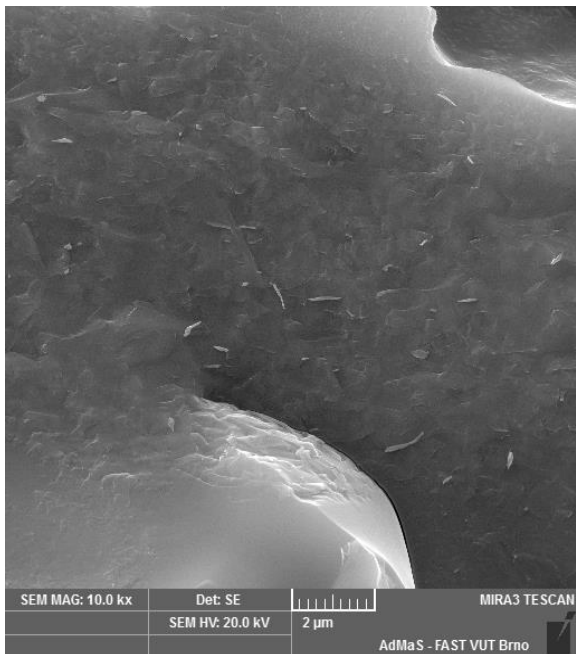
CT neboli „computer tomography“ (česky výpočetní tomografie) se řadí mezi rentgenové metody. Na základě zobrazení různých odstínů šedi, vzniklé stupněm zeslabení procházejícího paprsku, se vyobrazí vnitřní stavba materiálu. Touto metodou však nelze účinně zobrazit miniaturní částice, jakou jsou nanovlákná. Dalším problémem je nutnost výrazně odlišných hustot sledovaných materiálů (beton-výztuž; kosti-tkáně). Kompozity keramiky s nanovláknem tuto podmínku nespĺňují. [39]



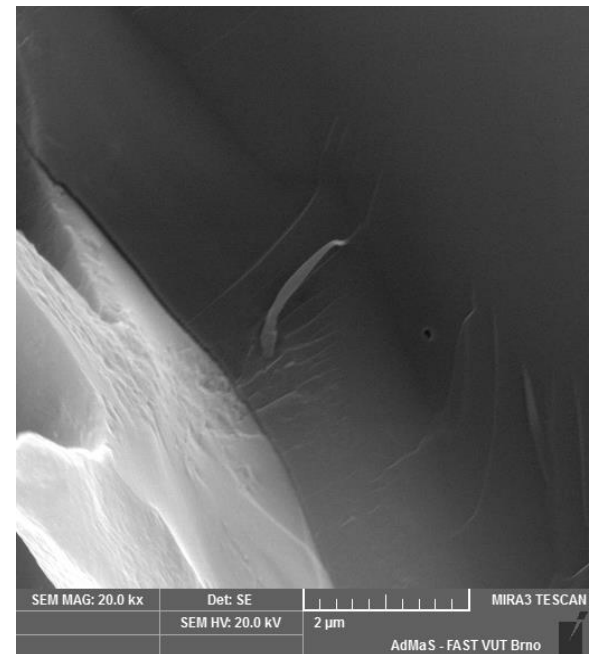
Obrázek 29: SiO_2 nanovláknno na hraně zlomu slinutého porcelánového střepu při zvětšení 20000 x. Teplota výpalu 1350 °C



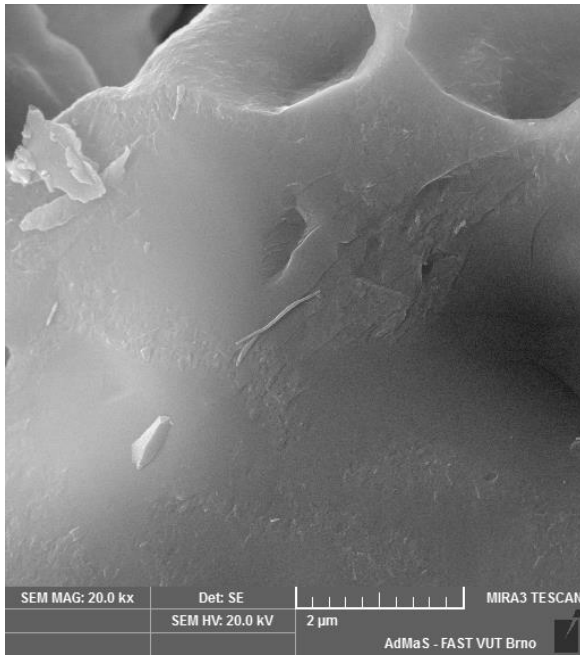
Obrázek 30: Detail SiO_2 nanovláknna při zvětšení 50000 x. Teplota výpalu 1250 °C



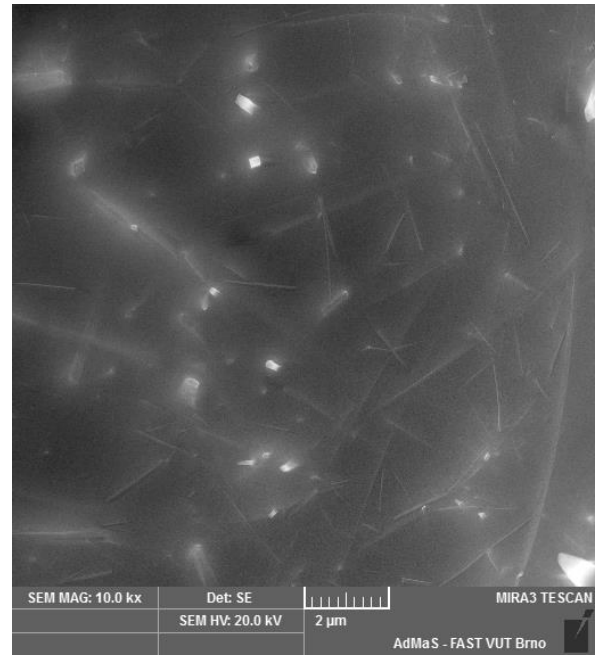
Obrázek 31: SiO_2 nanovláknna na slinutém porcelánovém střepu na bázi mullitu. Zvětšeno 10000 x. Teplota výpalu 1250 °C



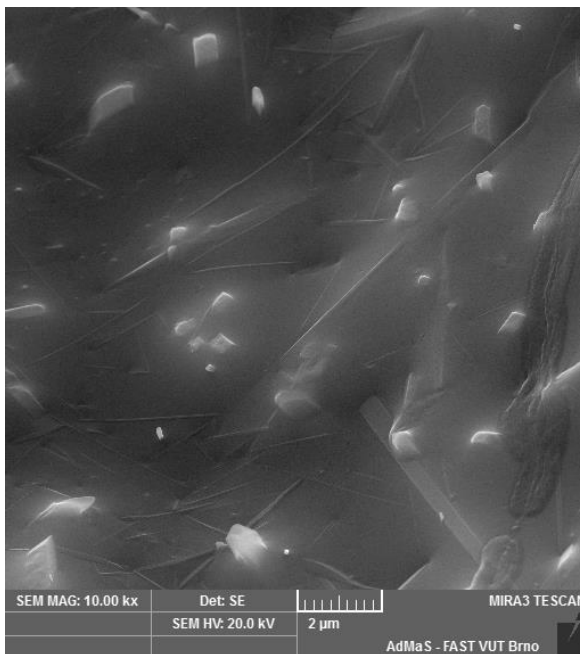
Obrázek 32: Pullout efekt SiO_2 nanovláknna ve slinuté porcelánové matrici na bázi mullitu. Zvětšeno 20000 x. Teplota výpalu 1250 °C.



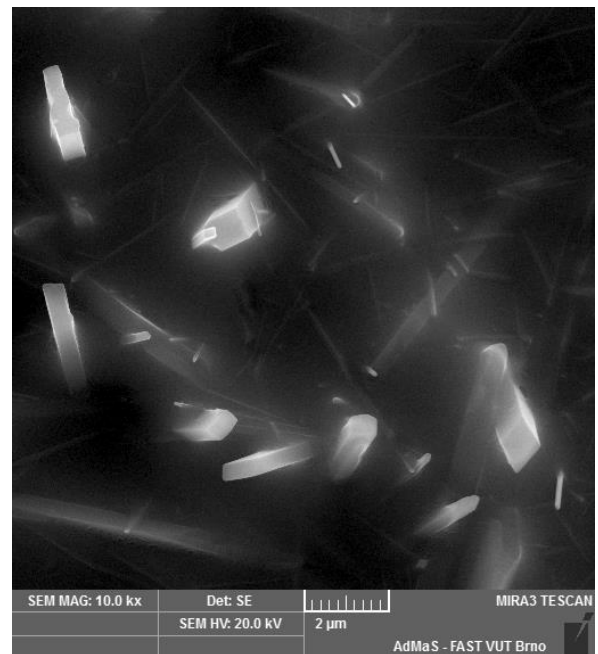
Obrázek 33: Samostatně ležící Al₂O₃ nanovláčno na slinutém porcelánovém střepe zvětšeno 20000 x. Teplota výpalu 1250 °C



Obrázek 34: Shluk zatavených Al₂O₃ nanovláken ve slinutém porcelánovém střepe při zvětšení 10000 x. Teplota výpalu 1250 °C



Obrázek 35: Matrice porcelánového střepe na bázi mullitu s vyčnívajícími konci Al₂O₃ nanovláken při zvětšení 10000 x. Teplota výpalu 1350 °C



Obrázek 36: Detail póru porcelánového střepe se stěnou vyplněnou Al₂O₃ nanovláknými při zvětšení 10000 x. Teplota výpalu 1350 °C.

7.5 Diskuze výsledků

V první etapě výzkumu, zabývající se tvorbou suspenzí s využitím Al_2O_3 a SiO_2 nanovláken, byly otestovány tři látky s možnými stabilizačními účinky (vodní sklo, hexametafosforečnan sodný a škrob). Po provedení důkladné homogenizace pomocí magnetického míchadla a ultrazvukové pračky, se ponechaly vzorky několik dnů samovolně sedimentovat. Na základě pozorování bylo za nejefektivnější stabilizační činidlo určeno vodní sklo. Tento surfaktant na bázi sodných kationtů nejlépe účinkoval na povrch nanočástic a zabraňovalo jejich shlukování. Mikroskopické pozorování suspenzí neprokázalo zvyšování množství surfaktantu či zintenzivnění homogenizačního procesu jako krok k lepší dispergaci suspenze. Aby se prokázala dávka surfaktantu a postup výroby jako nejefektivnější, bylo nutné ověřit také snížení dávky vodního skla a frekvence ultrazvukové pračky. Tato směs s horší dispergací nanovláken byla pro podrobnější zkoumání otestována také ve druhé fázi při výrobě keramiky z čistého kaolínu. Dlouhodobé sledování suspenzí s vodním sklem zřetelně prokázalo menší sklon pro tvorbu shluků a následnou sedimentaci u Al_2O_3 nanovláken. Pozorování také stanovilo vysoký stupeň homogenizace suspenzí pouze po dobu 1-2 hodiny po rozmíchání. To znamená potřebu dodatečného zhomogenizování před každým vytvářením zkušebních těles v průběhu následujících experimentů. Ve výsledku byla v této fázi vyrobena jedna suspenze s maximálním stupněm a druhá s nižším stupněm dispergace nanovláken pro každý druh zkoumaných nanovláken.

Druhá etapa spočívala ve výběru ideálního množství nanovláken pro tvorbu keramických kompozitů z čistého kaolínu. Kromě referenční směsi, se testovalo 5 směsí zahrnujících širokou škálu dávkování nanovláken. Ze suspenze s nižším stupněm dispergace se navíc pro srovnání vytvořily další 2 směsi. Množství rozdělovací vody se stanovilo pomocí Fordova kelímku tak, aby doba průtoku licí břechky kelímkem trvala 40 sekund. Z výsledků vyplývá mírné navýšení množství vody u směsi s největším obsahem nanovláken. U nejvyšších dávek SiO_2 nanovláken tyto hodnoty činily až 20 g. Možným vysvětlením je velký měrný povrch tohoto typu vláken.

Z každé směsi bylo vyrobeno po třech testovacích trámečcích o rozměrech 20 x 20 x 100 mm. Celkově se jedná o 48 testovaných vzorků. Po výpalu na 1250 °C se provedly stanovení objemových hmotností, celkové délkové změny a zkouška pevnosti v tahu za ohybu. Objemové hmotnosti výsušků se pohybovaly bez výrazných souvislostí

kolem hodnoty $1450 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Na druhou stranu objemové hmotnosti vypálených vzorků prokázaly mírný nárůst hodnot u nejmenších dávek nanovláken. Zatímco se průměrná hodnota pohybovala kolem $1630 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, u nejmenší dávky SiO_2 nanovláken vzrostla objemová hmotnost na $1690 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ a pro Al_2O_3 na $1680 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Důvodem může být vyšší účinnost těchto dávek při vyplňování mikropórů a plnění tedy role mikroplniva. Zatímco u větších dávek dochází ke shlukování a ke snížení této schopnosti. Stanovení celkových délkových změn ukázalo průměrné smrštění o 12,8 %. Závislosti na dávkování a druhu nanovláken nebyly prokázány. Nejdůležitější výsledky této etapy jsme získaly ze zkoušek pevností v tahu za ohybu. Tato zkouška zřetelně prokázala pozitivní vliv nanovláken na mechanické vlastnosti. Dále zobrazila vyšší pevnosti u vzorků z lepším stupněm dispergace suspenzí a určila nejefektivnější dávkování nanovláken v keramickém kompozitu (0,005 % z hmotnosti navážky). Nárůst pevností vůči referenčním trámečkům byl u této dávky SiO_2 nanovláken 46,8 % a pro Al_2O_3 nanovláka 29,1 %. V poslední řadě tato zkouška poukázala na vyšší pevnosti většiny směsí s SiO_2 nanovláknými.

Ve finální etapě se aplikovaly poznatky z předchozích dvou fází (správná příprava suspenze a ideální dávkování) na tvorbu kompozitu z tradičního porcelánu. Zkušební trámečky se vyráběly stejnou metodou lití do sádrových forem. Změnilo se pouze složení a hmotnost navážky na 900 g. Obsah rozdělovací vody se ve všech směsích pohyboval kolem hodnoty 550 g. Vliv tak malé dávky nanovláken se na množství vody neprokázal. Celkem 27 vzorků ze tří směsí (referenční, Al_2O_3 a SiO_2) bylo testováno na teploty výpalu 1250, 1300 a 1350 °C. Provedené zkoušky by se daly podle povahy sledovaných vzorků rozdělit do 3 skupin: zkoušky na výsušcích, zkoušky na vypálených vzorcích a mikroskopie.

Na výsušcích bylo vyhodnoceno stanovení délkové změny sušením a citlivosti k sušení. Navíc byla změřena objemová hmotnost a pevnost v tahu za ohybu. Největší smrštění sušením bylo zaznamenáno u trámeček s SiO_2 nanovláknými o hodnotu 2,0 %. Pro srovnání referenční trámečky se smrštily o 1,6 % a nejmenší délkovou změnu měly Al_2O_3 trámečky o 1,3 %. Zkouška citlivosti k sušení se prováděla na základě Bigotovy metody. Tento postup je konstruován na plastické těsto, proto se vytvořily dodatečné plastické směsi s nižší dávkou rozdělovací vody a navážkou 200 g, z nichž byly vyrobeny testovací trámečky o rozměrech 50 x 20 x 100 mm. Výsledky nevypovídají přesné hodnoty o našem porcelánu, protože nejvýraznější sušení licí břčky probíhá v sádrových formách, nicméně poskytnou srovnání

vlivu nanovláken na citlivost k sušení. Vzorčky obsahující nanovlákná měly číslo citlivosti podle Bigota o hodnotu 0,04 nižší, než vykazovaly referenční vzorčky. Při tak malé dávce nanovláken ani nebylo předpokládáno výraznějších změn.

Na vypálených trámečcích se provedlo velké množství destruktivních i nedestruktivních zkoušek. Zkoušky založené na měření délek (délková změna pálením, celková délková změna, objemová hmotnost) neprokázaly výraznější ovlivnění nanovlákn. Zajímavé hodnoty přineslo stanovení zdánlivé pórovitosti a nasákavosti. Aby došlo k úplnému slinutí střepu, bylo zapotřebí skutečně vysoké teploty výpalu až 1350 °C. Klasický měkký porcelán se vypaluje do teploty 1300 °C. Tento z ekonomického hlediska nepříznivý jev však nebyl ovlivněn nanovlákn nebo jejich dispergací. Z důvodu snížení teploty výpalu se do směsi přidává tavivo (živec), a právě tato složka zřejmě ve spojení s ostatními použitými materiály nefungovala zcela stoprocentně. Vyšší teplota však nemohla negativně ovlivnit zkoumané nanovlákn, poněvadž teplota tání námi testovaných nanovláken výrazně přesahuje zmíněnou teplotu výpalu. Po finálním výpalu na 1350 °C jevíly vzorčky obsahující nanovlákná nepatrně vyšší hodnoty zdánlivé pórovitosti a nasákavosti ve srovnání s referenčními trámečky. Nejprůkaznější výsledky se projevíly při destruktivních zkouškách mechanických vlastností. Zkouška pevnost v tahu za ohybu jednoznačně prokázala kladné působení SiO₂ nanovláken. Při výpalu na 1250 °C vykazovaly vzorčky o 15,5 % vyšší pevnosti a po výpalu na 1350 °C byl nárůst 11 % vůči referenčním trámečkům. Al₂O₃ nanovlákná naopak působily negativně. Při stejných teplotách se zaznamenal pokles o 0,5 % a 12,5 %. Stanovení modulu pružnosti při ohybu vedlo ke stejnému znázornění pozitivního působení SiO₂ nanovláken. Pevnost v tahu za ohybu a modul pružnosti jsou výrazné ukazatele houževnatosti a křehkosti, což je jeden z největších nedostatků porcelánových výrobků. A právě v tomto směru se prokázaly dobře dispergované SiO₂ nanovlákná jako vhodný materiál pro tvorbu keramických kompozitů.

V poslední fázi byly pomocí REM mikroskopie pořízené snímky obou druhů nanovláken při různých teplotách výpalu. Kromě pozorování pullout efektu vláken, se u vzorků obsahující Al₂O₃ nanovlákná našly místa s výraznými shluky těchto vláken. Začleněno je také vysvětlení, proč metoda CT není vhodná pro využití v této oblasti.

8 Závěr

V dnešní době rostoucích nároků na mechanické vlastnosti keramických výrobků se pozornost věnuje maximálnímu snížení křehkosti vypálených střepeů. Jedna z možností, jak tento negativní jev u porcelánových výrobků snížit, je vytvořit kompozit s lepšími výslednými vlastnostmi. Tato práce se zabývá doposud ne zcela probádanou oblastí vyztužení tradičního porcelánového střepeu anorganickými nanovlákný.

Teoretická část zahrnuje rešerši doposud publikovaných článků o možnostech propojení nanovláken s keramickým materiálem. Dále jsou popsány nejvýznamnější druhy nanovláken a jejich způsoby výroby. Vysvětleny jsou také způsoby tvorby nanovláknenných suspenzí a možnosti jejich dispergace, doplněné o metody kontroly kvality tohoto rozmísení. V závislosti na zaměření výzkumu na tradiční porcelánový střepe, je zde začleněna také charakteristika porcelánu.

Praktická část sestává ze série na sebe navazujících pokusů a zkoušek uplatnění dvou druhů nanovláken v porcelánovém kompozitu. Jedná se o anorganické SiO_2 a Al_2O_3 nanovlákná. Úvodní fáze se zabývá tvorbou nanovláknenné suspenze, výběrem stabilizačního činidla a kontrolou dispergace této suspenze. Ve druhé etapě se provádí zkoušky na kompozitech kaolínového střepeu s nanovlákný. Výstupem je zobrazení závislosti výsledných vlastností na množství a kvalitě dispergace nanovláken. Dosažené výsledky jsou využity při tvorbě vyztuženého tradičního porcelánu. Zkušební trámečky, vypáleny na různé teploty výpalu, se podrobují zkouškám výsledných vlastností, přičemž je kladen důraz především na mechanické vlastnosti. Právě hodnoty pevnosti v tahu za ohybu a modul pružnosti prokážou vliv nanovláken na zmíněnou křehkost porcelánového střepeu. Na závěr jsou vzorky analyzovány pomocí mikroskopie.

Výsledné hodnoty prokázaly lepší mechanické vlastnosti ve srovnání s referenčním porcelánem pouze u směsí obsahující dobře dispergované SiO_2 nanovlákná. Zvýšení hodnot modulu pružnosti a pevnosti v tahu za ohybu až o 15 % při současném navýšení ceny o 2,7 Kč na kg výrobní směsi, je jistě výsledek vhodný k provedení dalšího rozšiřujícího studia.

9 Seznam použité literatury

- [1] PYTLÍK, Petr a Radomír SOKOLÁŘ. *Stavební keramika: Technologie, vlastnosti a využití*. Brno: CERM, 2002, 287 s. ISBN 80-720-4234-3.
- [2] JONŠTA, Zdeněk. *TECHNICKÉ MATERIÁLY II* [online]. 2012 [cit. 2017-01-11]. ISBN 978-80-248-2574-8. Dostupné z:
<http://www.person.vsb.cz/archivcd/FMMI/TM2/Technicke%20materialy%20II.pdf>
- [3] KOŘÍNEK, Z.: Kompozity. 2005, [online, cit. 2017-01-11]. URL:
<http://kompozity.webnode.cz/>
- [4] O nanovlákněch. *Nofigate corporation* [online]. 2015 [cit. 2017-01-12]. Dostupné z:
<http://www.nafigate.info/cs/content/o-nanovl%C3%A1knech>
- [5] SODOMKA, Lubomír. V Nanovlákněch včera dnes a zítra. In: *Náboženství věda politika NVP* [online]. 2010 [cit. 2017-01-12]. Dostupné z:
<http://lubomirsodomka.blog.cz/1005/v-nanovlakna-vcera-dnes-a-zitra>
- [6] Pavol HVIZDOŠ, Viktor PUCHÝ, Annamária DUSZOVÁ and Ján DUSZA (2011). Carbon Nanofibers Reinforced Ceramic Matrix Composites, Nanofibers - Production, Properties and Functional Applications, Dr. Tong Lin (Ed.), [online, cit. 2017-01-11]. InTech, DOI: 10.5772/23445. Available from:
<http://www.intechopen.com/books/nanofibers-production-properties-and-functional-applications/carbon-nanofibers-reinforced-ceramic-matrix-composites>
- [7] JONGHWA, Oh, Claudiu T. LUNGU a Evan FLOYD. Fabrication of Single-walled Carbon Nanotube (SWNT) Sorbent for Volatile Organic Compounds (VOCs) Sampling. *London 2015 IOHA* [online]. [cit. 2017-01-12]. Dostupné z:
<http://www.ioha2015.org/wp-content/uploads/2015/05/5a-Jonghwa-Oh-27.04.27.pdf>
- [8] A. V. MELECHKO, K. L. KLEIN AND J. D. FOWLKES, D. K. HENSLEY a I. A. MERKULOV. Control of carbon nanostructure: From nanofiber toward nanotube and back. In: *Research gate* [online]. 2007 [cit. 2017-01-12]. Dostupné z:
https://www.researchgate.net/publication/234983441_Control_of_carbon_nanostructure_From_nanofiber_toward_nanotube_and_back
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X12012402>
- [9] BRAMBILLA, Gilberto a David N. PAYNE. The Ultimate Strength of Glass Silica Nanowires. *Nano Letters* [online]. 2009-02-11, vol. 9, issue 2, s. 831-835 [cit. 2014-05-15]. DOI: 10.1021/nl803581r. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl803581r>

- [10] Features of NAFEN Alumina Nano Fibers. In: *NAFEN* [online]. [cit. 2017-01-12].
Dostupné z: <http://www.anftechnology.com/fibers-and-powders/>
- [11] JEON-HEE KIM, SEUNG-JOON YOO a DONG-HEUI KWAK. Characterization and application of electrospun alumina nanofibers. In: *PMC* [online]. 2013 [cit. 2017-01-12].
Dostupné z: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3909374/>
- [12] Composites and Coatings Group: Department of Materials Science & Metallurgy.
In: *University of cambridge* [online]. [cit. 2017-01-12]. Dostupné z:
<http://www.ccg.msm.cam.ac.uk/directory/research-areas/nashid-sharif-project>
- [13] Nanovláknó. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA):
Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2017-01-12]. Dostupné z:
<https://cs.wikipedia.org/wiki/Nanovl%C3%A1kno>
- [14] GRAMLEY, Kial. Forcespinning Nanofibers: A Practical Synthetic Alternative To
Glass Fibers In High Efficiency Filters. In: *Filtration news* [online]. 2014 [cit. 2017-
01-12]. Dostupné z: <http://www.filtnews.com/forcespinning-nanofibers-alternative-glass-fibers/>
- [15] LEVENTON, William. Spin controlled: Texas company offers improved way to spin
nanofibers. In: *Micro manufacturing* [online]. 2013 [cit. 2017-01-12]. Dostupné z:
<http://www.mic-mfg.com/content/spin-controlled-texas-company-offers-improved-way-spin-nanofibers>
- [16] SUBIATH, T., G. S. BHAT, R.W. TOCK, S. PARAMESWARAN a S. S.
RAMKURAM. Electrospinning of nanofibers. In: *Onlinelibrary* [online]. [cit. 2017-
01-12]. Dostupné z: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.21481/full>
- [17] Electrospinning. In: *Laboratory of Polymers and Biomaterials* [online]. [cit. 2017-01-
12]. Dostupné z: <http://ppl.ippt.gov.pl/18-few-words-about/17-electrospinning>
- [18] PETRIK, Stanislav a Miroslav MALY. *Production nozzle-less electrospinning
nanofiber technology* [online]. In: . [cit. 2017-01-12]. Dostupné z:
<http://www.elmarco.com/upload/soubory/dokumenty/66-1-1-mrs-fall-boston-09.pdf>
- [19] HANYKÝŘ, Vladimír a Jaroslav KUTZENDÖRFER. *Technologie keramiky*. Praha:
Silikátový svaz, 2008. ISBN 978-80-86821-48-1. [cit. 2017-01-12]
- [20] J DAI, H. J., Carbon nanotubes: opportunities and challenges. *Surface Science* 2002,
500, (1-3), 218-241. [cit. 2017-01-12]
- [21] J HARRIS, P.J.F., Carbon nanotube composites. *International Materials Reviews*
2004, 49, (1), 31-43. [cit. 2017-01-12]

- [22] Ultrazvukové vysokorychlostní dávkovací mísiče. In: *Hielscher* [online]. [cit. 2017-01-12]. Dostupné z: <https://www.hielscher.com/cs/ultrasonic-high-speed-batch-mixers.htm>
- [23] J VAISMAN, Linda, H. Daniel WAGNER a Gad MAROM. The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes. *Advances in Colloid and Interface Science* [online]. 2006, 128-130, s. 37-46 [cit. 2017-01-12]. DOI: 10.1016/j.cis.2006.11.007. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0001868606002065>
- [24] CHO, Johann, Aldo R BOCCACCINI a Milo SP SHAFFER. *Ceramic matrix composites containing carbon nanotubes* [online]. In: . [cit. 2017-01-12]. Dostupné z: <https://spiral.imperial.ac.uk/bitstream/10044/1/10109/4/Shaffer,%20M%20-%20Ceramic%20matrix%20composites%20containing%20carbon%20nanotubes.pdf>
- [25] Dispersibility of multi-walled carbon nanotubes. In: *Formulation* [online]. [cit. 2017-01-12]. Dostupné z: <http://www.titanex.com.tw/doc/tecsupport/ANA-TLab-Carbon%20NanoTubes%20dispersibility.pdf>
- [26] YU, Junrong, Nadia GROSSIORD, Cor E. KONING a Joachim LOOS. Controlling the dispersion of multi-wall carbon nanotubes in aqueous surfactant solution. In: *ScienceDirect* [online]. 2006 [cit. 2017-01-12]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622306005306>
- [27] GAGLIARDI, Margareth. *Global Markets and Technologies for Nanofibers* [online]. In: . 2016 [cit. 2017-01-12]. Dostupné z: <http://www.bccresearch.com/market-research/nanotechnology/nanofibers-techs-markets-report-nan043d.html>
- [28] *Cheap Tubes Inc Online Shop* [online]. In: . [cit. 2017-01-12]. Dostupné z: <https://www.cheaptubes.com/cheap-tubes-inc-online-shop/>
- [29] Korespondence se společností Pardam, s. r. o.
- [30] Sedlecký kaolín. *Kaolín Sedlec Ia* [online]. 2008 [cit. 2017-01-12]. Dostupné z: (<http://www.sedlecky-kaolin.cz/cz/vyrobky-a-sluzby/kaolinsedlec-ia.htm>)
- [31] Sklopísek Střeleč. *Produkty* [online]. 2010 Dostupné z: (<http://www.glassand.eu/index.php?page=katalog#mikro>)
- [32] Živec. In: *LB MINERALS, s.r.o* [online]. [cit. 2017-01-12]. Dostupné z: <http://www.lb-minerals.cz/data/servis/blivec-reachclpcj.pdf>

- [33] Hexametfosforečnan sodný typ 1. In: *Euro-Šarm* [online]. [cit. 2017-01-12]. Dostupné z: <http://fzp.ujep.cz/kpv/vav/pedolab/BL/Hexametfosforecnan.pdf>
- [34] ZÁKLADNÍ INFORMACE O VODNÍM SKLE. In: *Vodní sklo* [online]. [cit. 2017-01-12]. Dostupné z: <http://www.vodnisklo.cz/cz/clanky/zakladni-informace-o-vodnim-skle>
- [35] Škrob. In: *Wikiskripta: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2017-01-12]. Dostupné z: <http://www.wikiskripta.eu/index.php/%C5%A0krob>
- [36] J PARDAM, s.r.o. *NnF CERAM® – Al₂O₃* [online]. [cit. 2017-01-12]. Dostupné z: <http://pardam.cz/products/?wpcproduct=nnf-ceram-al2o3>
- [37] Výtokové pohárky - Fordův kelímek. In: *Mikroshop* [online]. [cit. 2017-01-12]. Dostupné z: <http://www.mikroshop.cz/cz/vytokove-poharky-forduv-kelimek>
- [38] *SVĚTELNÁ A ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE: Rozvoj a internacionalizace chemických a biologických studijních programů na Univerzitě Palackého v Olomouci* [online]. In: . [cit. 2017-01-12]. Dostupné z: [file:///C:/Users/Acer/Downloads/EL_MIKROSKOPIE_2015%20\(1\).pdf](file:///C:/Users/Acer/Downloads/EL_MIKROSKOPIE_2015%20(1).pdf)
- [39] Popis CT- výpočetní tomografie: radiologie. In: *Vitalion* [online]. [cit. 2017-01-12]. Dostupné z: <http://vysetreni.vitalion.cz/ct/>