



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

## ÚSTAV STROJÍRENSKÉ TECHNOLOGIE

INSTITUTE OF MANUFACTURING TECHNOLOGY

# VÝROBA A VLASTNOSTI LITÝCH KERAMICKÝCH JADER NA BÁZI ETYLSILIKÁTU

MANUFACTURE AND PROPERTIES OF CAST CERAMIC CORES BASED ON ETHYL SILICATE

## DIZERTAČNÍ PRÁCE

DOCTORAL THESIS

## AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. Petr Bořil

## ŠKOLITEL

SUPERVISOR

doc. Ing. Antonín Záděra, Ph.D.

BRNO 2023



## **ABSTRAKT**

Disertační práce je zaměřena na výrobu a vlastnosti litých keramických jader na bázi etylsilikátu. Hlavní motivací je vyvinutí nové technologie litých keramických jader, která by vyřešila nedostatky původní technologie litých keramických jader Shaw a byla rentabilní. Původní technologie Shaw měla nízké manipulační pevnosti jader, což u větších jader vedlo k nutnosti použití ocelových výztuh. Při tomto opatření však stále docházelo k porušení jader vlivem rozdílné teplotní roztažnosti výztuh a keramiky. Experimentální část práce se tedy věnuje možnosti zvýšení manipulační pevnosti litých keramických jader. V jednotlivých etapách je popsán vliv granulometrického složení žáruvzdorného materiálu, přísady vláken, přísady organických látek a penetrace fosforečnanu na pevnosti jader. Poznatky dosažené v jednotlivých etapách vedly k vývoji nové technologie litých keramických jader, jejíž vlastnosti jsou popsány v závěrečné kapitole.

### **Klíčová slova**

Etylsilikát, litá jádra, keramika, metoda Shaw, fosforečnan

## **ABSTRACT**

The doctoral thesis is focused on the production and properties of cast ceramic cores based on ethyl silicate. The main motivation is to develop a new technology for cast ceramic cores that would solve the shortcomings of Shaw's original cast ceramic technology and would be viable. Shaw's original technology has low handling strength of the cores, which lead to the necessity to use steel reinforcements for larger cores and even then the cores were broken due to the different thermal expansion of the reinforcements and ceramics. The Experimental part of the thesis is therefore devoted to the possibility of increasing the handling strength of cast ceramic cores. The influence of granulometric composition of the refractory material, addition of fibers, addition of organic substances and penetration of phosphate on the strength of the cores is described in the individual stages. The knowledge gained in the individual stages led to the development of a new cast ceramic cores technology whose properties are described in the final chapter.

### **Key words**

Ethyl silicate, cast cores, ceramics, Shaw process, phosphates

## **BIBLIOGRAFICKÁ CITACE**

BOŘIL, Petr. *Výroba a vlastnosti litých keramických jader na bázi etylsilikátu*. Brno, 2023. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/146582>. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav strojírenské technologie. Vedoucí práce Antonín Záděra.

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem dizertační práci na téma *Výroba a vlastnosti litých keramických jader na bázi etylsilikátu* vypracoval samostatně s využitím uvedené literatury a podkladů, na základě provedených experimentů a za podpory školitele.

V Brně, 10. 3. 2023

místo, datum

Petr Bořil

## **PODĚKOVÁNÍ**

Děkuji tímto doc. Ing. Antonínu Záděrovi, Ph.D. za cenné připomínky a rady, které mi poskytl při vypracování dizertační práce. Současně děkuji společnosti Láník s.r.o. a jejím odborným pracovníkům za cenné rady a umožnění analýzy části vzorků na jejich laboratorním vybavení. Dále děkuji svým blízkým za podporu.

**OBSAH**

ÚVOD.....	9
1 Cíle práce a použité metody.....	11
2 Podstata tuhnutí keramických jader Shaw .....	12
2.1 Příprava pojiva.....	12
2.2 Tuhnutí keramické hmoty .....	12
3 Stabilizace koloidních suspenzí .....	14
3.1 Elektrostatická stabilizace (stabilizace elektrickou dvojvrstvou).....	14
3.2 Sterická stabilizace .....	15
3.3 Elektrosterická stabilizace .....	15
4 Metoda sol - gel .....	16
4.1 Postupy vycházející ze stabilizovaných solů .....	17
4.2 Postupy vycházející z alkoksidů .....	18
4.3 Alkosoly SiO <sub>2</sub> .....	19
4.4 Hydrolýza v kyselém prostředí .....	21
4.5 Hydrolýza v zásaditém prostředí .....	22
4.6 Kondenzace.....	22
4.7 Vliv pH na hydrolýzu a polykondenzaci alkoksidů Si .....	25
4.8 Agregace .....	26
4.9 Gelace .....	26
5 Etapa 1 – Analýza technologie Shaw .....	27
5.1 Ověření vlivu množství kyseliny ve složení vazné kapaliny na manipulační pevnost jader a pevnost jader po žíhání na 1000 °C .....	27
5.1.1 Příprava vazné kapaliny .....	27
5.1.2 Příprava akcelérátoru .....	28
5.1.3 Příprava keramické suspenze.....	28
5.1.4 Zkouška gelace.....	29
5.1.5 Zkušební tělíska, parametry sledované na zkušebních tělesech .....	29
5.1.6 Zhodnocení mechanických vlastností připravených směsí.....	29
5.2 Vliv složení směsi hydrolyzované kyselinou fosforečnou na technologické vlastnosti jader.. .....	31
5.2.1 Fosfátová vazba .....	31
5.2.2 Vazná kapalina.....	32
5.2.3 Zhodnocení mechanických vlastností připravených směsí.....	32
5.3 Změna gelačního činidla pro vytvrzování keramické suspenze .....	32
5.3.1 Příprava směsí .....	33
5.3.2 Zhodnocení mechanických vlastností připravených směsí.....	33
6 Etapa 2 – Změna granulometrického složení keramické žáruvzdorné směsi .....	34
6.1 Experiment s využitím změny granulometrického a mineralogického složení keramické směsi.....	35
6.1.1 Příprava žáruvzdorné směsi .....	35
6.1.2 Postup přípravy vzorků .....	37
6.1.3 Vyhodnocení mechanických vlastností keramických směsí.....	37

6.1.4	Zhodnocení etapy 2 .....	40
7	Etapa 3 – využití vláken.....	41
7.1	Využití spalitelných vláken .....	41
7.1.1	Experiment s využitím spalitelných vláken .....	43
7.1.2	Příprava směsi .....	44
7.1.3	Vyhodnocení mechanických vlastností směsi .....	44
7.2	Využití nespalitelných vláken.....	49
7.2.1	Experiment s využitím nespalitelných vláken .....	50
7.2.2	Příprava směsi .....	51
7.2.3	Vyhodnocení mechanických vlastností směsi .....	51
7.3	Hodnocení vnitřní struktury jader s vlákny .....	56
8	Etapa 4 - využití přísady organických látek.....	57
8.1	Anorganicko-organické hybridní materiály.....	57
8.2	Hybridy s nereaktivní organickou částí .....	57
8.3	Hybridy s reaktivní organickou částí .....	58
8.4	Experiment s využitím přídavku přírodních pryskyřic do keramické směsi .....	59
8.4.1	Kalafuna .....	59
8.4.2	Šelaková pryskyřice .....	59
8.4.3	Příprava směsi .....	60
8.4.4	Vyhodnocení mechanických vlastností směsi .....	61
8.5	Experiment s využitím přídavku umělé pryskyřice do keramické směsi .....	64
8.5.1	Novolaková pryskyřice .....	64
8.5.2	Příprava směsi .....	66
9	Etapa 5 – Využití fosforečnanů .....	71
9.1	Chemicky vázaná fosfátová keramika (CBPC) .....	71
9.2	Experiment s využitím penetrace jader v roztocích fosfátů.....	73
9.2.1	FFB 705 .....	73
9.2.2	Příprava směsi .....	73
9.2.3	Vyhodnocení mechanických vlastností směsi .....	73
9.3	Ověření vlivu teploty žhání na pevnost napenetrovaných vzorků.....	78
9.3.1	Vyhodnocení mechanických vlastností připravených směsí .....	78
9.3.2	Závislost pevnosti na teplotě žhání .....	83
10	Nová technologie litých keramických jader .....	84
10.1	Experiment s využitím nové technologie .....	84
10.1.1	Příprava směsi .....	84
10.1.2	Vyhodnocení mechanických vlastností směsi .....	85
10.2	Porovnání mechanických vlastností směsí .....	88
10.2.1	Manipulační pevnosti v tlaku za syrova.....	88
10.2.2	Pevnost v ohybu .....	88
10.2.3	Porovnání pevnosti v ohybu nové Shaw hmoty a směsi korund + molochit pojený standartní vaznou kapalinou .....	89
10.3	Technologické vlastnosti směsi .....	90
10.3.1	Stanovení nasákavosti.....	90



---

10.3.2 Stanovení objemové hmotnosti (ČSN 72 2603 [64]) .....	92
10.3.3 Stanovení zdánlivé pórovitosti (PZ) .....	93
10.3.1 Smrštění jader .....	95
10.3.2 Reologické vlastnosti směsi .....	96
10.4 Hodnocení povrchu a vnitřní struktury .....	98
10.4.1 Pozorování pomocí stereoskopického mikroskopu .....	99
10.4.2 Hodnocení povrchu v syrovém stavu a ve stavu po zapálení .....	99
10.4.3 Pozorování pomocí elektronové mikroskopie .....	101
10.5 Ověření technologie na výrově reálného jádra .....	103
11 Závěr .....	105
SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ .....	108

## ÚVOD

Ve slévárenské technologii se jádra používají pro vytvoření vnitřních dutin odlitků. Je to v podstatě tvarové těleso, které je umístěno do příslušného místa dutiny formy, kde slouží k vytvoření požadovaného tvaru dutiny odlitku. Jádra se dělí na pravá a nepravá. Pravá jádra se nejčastěji používají pro předlévání děr, mazacích případně chladicích kanálků v blocích motorů a podobně a po odlití jsou celá obklopená taveninou. Nepravá jádra se nejčastěji používají pro vytvoření vnějších tvarů odlitků, které by bylo obtížné odformovat jiným způsobem a jsou jen z části obklopena taveninou. U tvarově složitých odlitků např. lože obráběcích strojů může být slévárenská forma složena z desítek pravých a nepravých jader.

V současnosti se většina jader vyrábí pomocí směsí slévárenského ostřiva pojených organickými nebo anorganickými pojivovými systémy, které nabízejí dostatečnou pevnost jader a v případě organických pojivových systému i výbornou rozpadavost jader po odlití. Nevýhoda organických pojiv spočívá ve vysokém vývinu plynů, které obsahují velké množství škodlivých látek. Tyto látky představují velký problém nejenom z hlediska ekologie, ale také z hlediska hygieny práce. Další nevýhodou těchto pojiv je vyšší reaktivnost pojiv s některými druhy odlévaných materiálů. Z těchto důvodů se pro přesné odlitky, kde je kladen důraz na vysokou jakost povrchu a rozměrovou přesnost odlitků, používají jádra keramická. Tvarově jednoduchá jádra lze lisovat ze suchých směsí. U tvarově složitých jader je obtížné a často i nemožné dosáhnout požadovaného zhutnění lisováním, proto je vhodné využít jader litých. Další možností je využití vstříkování keramických hmot do jaderníku. Pro výrobu jader vstříkováním se používají tzv. pelety (předem připravená směs keramiky s organickým pojivem). Pelety se ve vstříkovacím zařízení ztekutí a takto připravená hmota je tlakem vpravena do dutiny formy. Následně se jádro vyjme z formy a je vloženo do pece, kde dochází k odstranění pojiva a žíhání keramické hmoty. Během tohoto procesu se mohou jádra smršťovat až o 20 %, proto je nutné s tímto smrštěním počítat již při návrhu jaderníku [1; 2; 3].

Shaw Process výroby litých keramických jader na bázi etylsilikátu byl vyvinut již ve 40. letech 20. století. Největší předností této technologie je výroba tvarově složitých keramických forem či jader, které by byly jinou metodou obtížně vyrobitelné, nebo jen za cenu investic do drahých modelových zařízení. Shaw proces umožňuje použití jaderníků pro konvenční výrobu jader. Velkou předností litých keramických jader je vysoká kvalita povrchu a rozměrová přesnost, díky čemuž našla tato technologie uplatnění především u odlitků vodních strojů například oběžných kol čerpadel a menších turbín. Zde je vyžadovaná vysoká přesnost a kvalita povrchu odlitku, neboť každá nerovnost na funkčních plochách odlitku významně snižuje účinnost těchto vodních zařízení [1; 4; 5].

---

Velkou nevýhodou Shaw Procesu je nízká manipulační pevnost jader i pevnost jader po vypálení. Větší a hmotnější jádra se bortila vlastní vahou během manipulace, proto se do těchto jader začaly používat ocelové výztuhy. Použití výztuh však mělo často za následek popraskání jader během žíhání, které bylo zapříčiněno rozdílnou tepelnou roztažností ocelových výztuží a keramické směsi.

V případě zvýšení manipulační pevnosti jader a celkové optimalizaci této technologie, by se metoda Shaw mohla stát konkurentem či alternativou k vstříkovaným keramickým jádrům a dalším technologiím výroby keramických jader.

## 1 CÍLE PRÁCE A POUŽITÉ METODY

Cílem práce byl vývoj nové technologie litých keramických jader založené na pojivovém systému ethylsilikátu pro náročné odlitky v energetice.

Dílčí cíle práce pak byly posoudit a ověřit možnosti zvýšení manipulační a konečné pevnosti keramických jader optimalizací velikosti plniva a použití vláken na organické i anorganické bázi.

Dále bylo cílem ověřit možnosti zvýšení pevnosti keramických jader využitím přísad plastifikátorů a použitím penetrace povrchu.

Na základě získaných poznatků navrhnout technologii přípravy složek směsi i technologii výroby keramických litých jader s následným ověřením na zkušebních vzorcích i reálném jádru pro výrobu odlitku impelleru – oběžného kola.

Pro dosažení stanovených cílů byly využity metody a zařízení VUT v Brně a dalších výzkumných pracovišť. Materiál ke studiu výroby litých keramických jader byl připravován v rámci VUT ve školní slévárně odboru Slévárenství na laboratorních mísičích. Výroba vzorků byla provedena zhotovením standartních zkušebních těles pro hodnocení pevnosti formovací směsi. Měření mechanických vlastností bylo provedeno na měřicím přístroji LRU - D. Hodnocení vnitřní struktury vzorků bylo provedeno pozorováním a analýzou na optickém stereomikroskopu a skenovacím elektronovém mikroskopu. Pro stanovení významnosti jednotlivých faktorů, ověřením souvislostí mezi výrobními podmínkami a vlastnostmi keramických směsí, byla využívána rozsáhlá matematicko-statistická analýza v prostředí Minitab.

## 2 PODSTATA TUHNUTÍ KERAMICKÝCH JADER SHAW

Pro výrobu litých keramických jader jsou používány kašovitě hmoty, které jsou složeny z vazné kapaliny a v nich rozmíchaného žáruvzdorného ostřiva. Vazné kapaliny jsou vodní, vodně alkoholické nebo jen alkoholické koloidní roztoky nejčastěji oxidu křemičitého. Proces tuhnutí je vyvolán stavovou změnou sol – gel koloidních roztoků [5; 4].

### 2.1 Příprava pojiva

Pro přípravu pojiva (vazné kapaliny) u metody Shaw se používá nejčastěji koloidních roztoků oxidu křemičitého. Jedná se o heterogenní roztok s velikostí dispersních částic od 1 nm do 1  $\mu\text{m}$ . Tekuté koloidní soustavy s tuhou složkou, dispergovanou v tekutém prostředí nazýváme soly (z latinského solvere = rozpouštět). Soly, v nichž je dispergována tuhá složka v kapalině, se nazývají lyosoly. Pokud jsou disperzní částice naprosto nerozpustné v disperzním prostředí, mluvíme o lyofobních solech. Pokud jsou v disperzním prostředí částečně rozpustné, mluvíme o lyofilních solech. V případě, že je disperzním prostředí voda, mluvíme o hydrofobní a hydrofilních solech. Obecně je možné soly připravit buď z hrubodisperzních suspenzí zmenšením částic tuhé látky, nebo reakcí dvou nebo více pravých roztoků. Při sol-gelových metodách se využívá druhý případ. Terminologicky se mohou lišit soly na základě toho, jaký typ kapaliny obsahují. V případě, že obsahují vodu, nazývají se hydrosoly, pokud obsahují organickou kapalinu, jedná se o organosoly. V případě využití etylsilikátů (metoda Shaw) se jedná o alkosoly. Soly jsou významnými prekurzory při přípravě mnoha důležitých látek. Při sol-gelových metodách představuje sol významný meziprodukt při přípravě gelu. Pro přípravu vazné kapaliny u metody Shaw se jako prekursoru využívá etylsilikát 40 (40%  $\text{SiO}_2$ ), což je směs etoxypolysiloxanů, v níž převažuje dodekaetoxypentasiloxan. Pro přípravu vazných kapalin lze použít i prekursorů na bázi  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nebo  $\text{TiO}_2$ , jsou však dražší a k jejich přípravě je však náročnější na čistotu surovin a mnohdy je nutná příprava v laboratoři, proto se pro provoz ve slévárně příliš nehodí. Alkoholický roztok etylsilikátu 40 dává s vodou a vhodným hydrolyzačním katalyzátorem velmi stabilní kapalně pojivo pro žáruvzdorné moučky. Doporučený obsah  $\text{SiO}_2$  ve vazné kapalině se podle Doškáře [4] pohybuje v koncentraci 10 až 25 %  $\text{SiO}_2$ . V případě mnou použité receptury se etylsilikát 40 ředí líhem na koncentraci 13 %  $\text{SiO}_2$  a jako hydrolyzační katalyzátor se používá  $\text{HCl}$  ředěná vodou 1:12 [5; 4; 6; 7].

### 2.2 Tuhnutí keramické hmoty

Přidáním vhodného gelačního činidla dochází k narušení stability solu a kapalně sol se mění v tuhý gel. Gely jsou pevné elastické látky, které jsou tvořeny kontinuálním polymerním řetězcem, tvořícím tuhou kostru gelu a kapalnou složkou, která je distribuována v pórech a kanálech, taktéž vytvářejících vzájemně spojení systém (**obr. 1**). Hmotnostní resp. objemový poměr tuhé a kapalně složky se může pohybovat ve velkém rozmezí, například od 40 objemových % po více než 99 obj. %. Totéž platí i o geometrických rozměrech pórů, jejich distribuci v různých rozměrově odlišných skupinách a jejich tvarové a rozměrově homogenitě. Fyzikálně-chemické vlastnosti gelů jsou závislé nejen na chemické podstatě

obou hlavních složek, ale i na jejich vzájemném hmotnostním poměru. Pokud je obsah tuhé složky vysoký, například nad 50 hmotnostních procent, může gel představovat látku s relativně dobrými mechanickými vlastnostmi. V případě nízkého obsahu tuhé složky, například méně než 10 hmot. %, se snižuje mechanická odolnost gelů, přičemž se zvýrazňují elastické vlastnosti gelů. Gely s velmi nízkým obsahem tuhé složky, mají velmi nízké mechanické pevnosti.



**Obr. 1** Gely jsou pevné elastické látky tvořené kontinuálním polymerním řetězcem tvořícím tuhou kostru gelu a kapalnou složkou, která je distribuována v pórech a kanálech [7]

Povahu tuhých látek si zachovávají i gely, ve kterých vzájemný hmotnostní poměr kapalné a tuhé složky může překračovat hodnotu 10 000: 1. Většina gelů s nezanedbatelným obsahem kapalné fáze, představuje na vzduchu nestabilní látky, které se samovolně rozpadají v důsledku odpařování kapaliny. V případě, že kapalnou složkou je těkavá látka, k rozpadu vnitřní struktury gelu dochází během několika sekund [6; 7].

### 3 STABILIZACE KOLOIDNÍCH SUSPENZÍ

Vysoce dispersní systémy jako jsou plyny nebo pravé roztoky nesedimentují. Větší a hmotnější částice se působením gravitačního pole usazují – sedimentují a v systému se po určitém čase ustaví rovnovážné rozdělení částic (koloidní systémy) nebo se všechny částice, jsou-li dostatečně těžké (hrubě dispersní), usadí. Pokud je rychlost difuze mnohonásobně větší než rychlost sedimentace probíhá měřitelně pouze difuze. Pokud je tomu naopak, dochází pouze k sedimentaci. Pokud nastane rovnost rychlostí, uplatňují se významně oba děje a ustavuje se sedimentační rovnováha [4; 8; 9; 10].

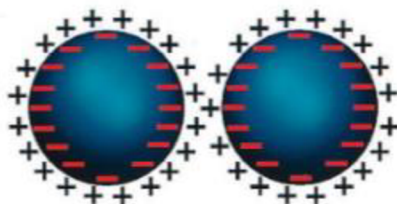
Protože u koloidních systémů je dispersní podíl rozptýlen na malé částice 1 nm až 1  $\mu\text{m}$ , má fázové rozhraní velkou plochu a tedy velkou mezifázovou energii, jejíž velikost roste se stupněm disperzity. Přechod do stavu o nižší disperzitě, a tím i o nižší energii je tedy spontánní děj, pokud neexistuje energetická bariéra, která by tomuto ději bránila. [4; 8; 9; 10].

Stabilizace koloidní suspenze znamená zabránění keramickým částicím (v našem případě  $\text{SiO}_2$ ) se k sobě přibližovat tak, aby se mohly shlukovat tzv. aglomerovat. Keramické částice aglomerují vlivem Van der Waalsovy síly, které při koloidních velikostech keramických částic (alespoň jeden rozměr je  $10^{-3} - 1 \mu\text{m}$ ) již silně ovlivňují jejich chování. Shluky keramických částic (aglomeráty) způsobují ve struktuře suspenze heterogenitu. Disperze a flokulace (koagulace) keramických částic v kapalném médiu jsou silně ovlivňovány elektrickým potenciálem na povrchu částice, adsorbovanými ionty a distribucí iontů v kapalině obklopující částici. Pro zabránění koagulace částic se obvykle využívá tří přístupů, a to:

- elektrostatické stabilizace
- sterické stabilizace
- elektrostérické stabilizace [4; 8; 9; 10].

#### 3.1 Elektrostatická stabilizace (stabilizace elektrickou dvojvrstvou)

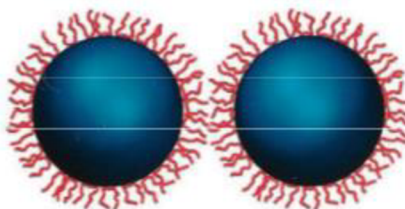
Princip stabilizace spočívá ve vytvoření elektrické dvojvrstvy. Vznik elektrické dvojvrstvy je dán schopností disperzních částic např. (koloidní  $\text{SiO}_2$ ) adsorbovat kladné nebo záporné ionty z rozpouštědla na jejich povrchu. Částice se stejnou polaritou náboje se vzájemně elektrostaticky odpuzují a tím se roztok stabilizuje. S rostoucím elektrickým nábojem na povrchu částice roste velikost odpudivých sil a tím se zvyšuje stupeň disperze a vzniká méně aglomerací. Náboj na povrchu částice je řízen pH rozpouštědla a chemickými přísadami (aditivy), které poskytují ionty pro absorpci na povrchu částic. U metody Shaw se využívá právě elektrostatické stabilizace pomocí elektrické dvojvrstvy. Na **obr. 2** je znázorněn princip elektrostatického odpuzování [4; 8; 9].



Obr. 2 Schéma elektrostatické stabilizace [8]

### 3.2 Sterická stabilizace

Další možností jak stabilizovat částice je přidávání organických polymerů řetězové struktury, které jsou adsorbovány na povrch disperzních částic a vytvářejí bariéru okolo každé částice. Jeden konec řetězce je přimknutý ke keramické částici a je odpuzován rozpouštědlem. Druhý konec je dobře rozpustný v rozpouštědle a vystupuje směrem ven z částice. Trčící řetězce brání shlukování částic a zabraňují aglomeraci. Na **obr. 3** je znázorněn princip sterické stabilizace [8; 9; 10].



Obr. 3 Schéma sterické stabilizace [8]

### 3.3 Elektrosterická stabilizace

Jedná se o kombinaci elektrostatické a sterické stabilizace. Aditivum se nazývá polyelektrolyt a může poskytovat jak elektrostatickou tak sterickou stabilizaci [8; 9].

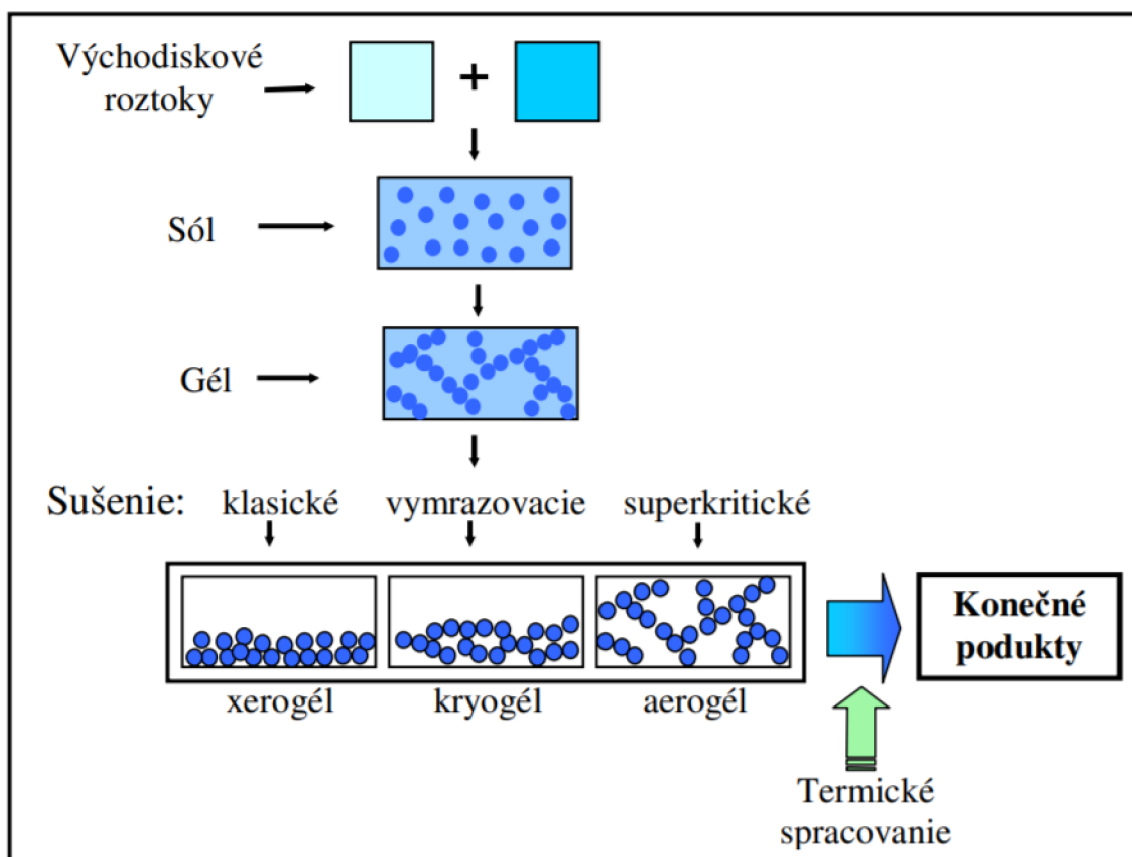
V případě metody Shaw se elektrostatická stabilizace jeví jako dostatečná. Pokud se vazná kapalina správně připraví a skladuje v chladném a temném prostředí, nenastává problém ani, když je vazná kapalina používána i více než dva dny po její přípravě.



#### 4 METODA SOL - GEL

Metodou sol – gel rozumíme skupinu postupů přípravy silikátových a příbuzných materiálů (solů nebo alkokidů kovů), jejichž společnými znaky jsou homogenizace výchozích složek ve formě roztoku, jejich převod na sol a následná gelace při zachování homogenity materiálu. Běžně se tento termín používá i pro označení příbuzných postupů využívajících homogenizaci výchozích látek v roztoku nehledě na přítomnost fáze gelu [11].

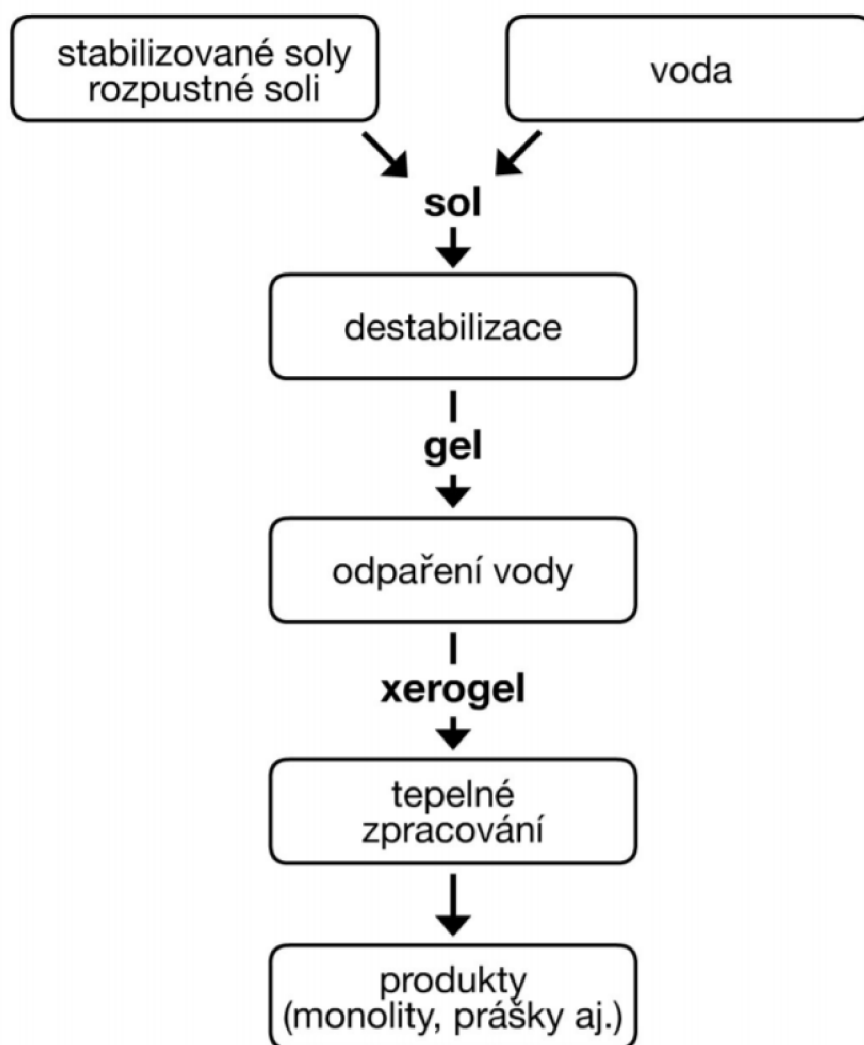
Základní schéma přípravy jednosložkových sol-gelových produktů je znázorněno na **obr. 4**. Světle modrý čtverec představuje soli či alkokidy, tmavě modrý pak rozpouštědlo (voda, alkohol). Obecný postup přípravy zahrnuje přípravu gelu, jeho sušení a jeho následné zpracování na konečný produkt (keramický film, vlákno, monolit či prášek). Nejdůležitějšími procesy, které mají vliv na výsledné fyzikální a mechanické vlastnosti produktů, jsou především procesy řízení hydrolyzy a kondenzace, které probíhají v roztoku a následné tepelné zpracování. Podle výchozích soustav můžeme metody sol – gel zhruba rozdělit na dvě základní skupiny. V prvním případě to jsou skupiny vycházející z alkokidů (tento způsob se využívá pro přípravu vazných kapalin pro metodu Shaw), v druhém případě se jedná o postupy vycházející ze stabilizovaných vodních solů  $\text{SiO}_2$ , případně jiných oxidů [7; 11].



**Obr. 4** Základní schéma přípravy sol-gelových materiálů [7]

#### 4.1 Postupy vycházející ze stabilizovaných solů

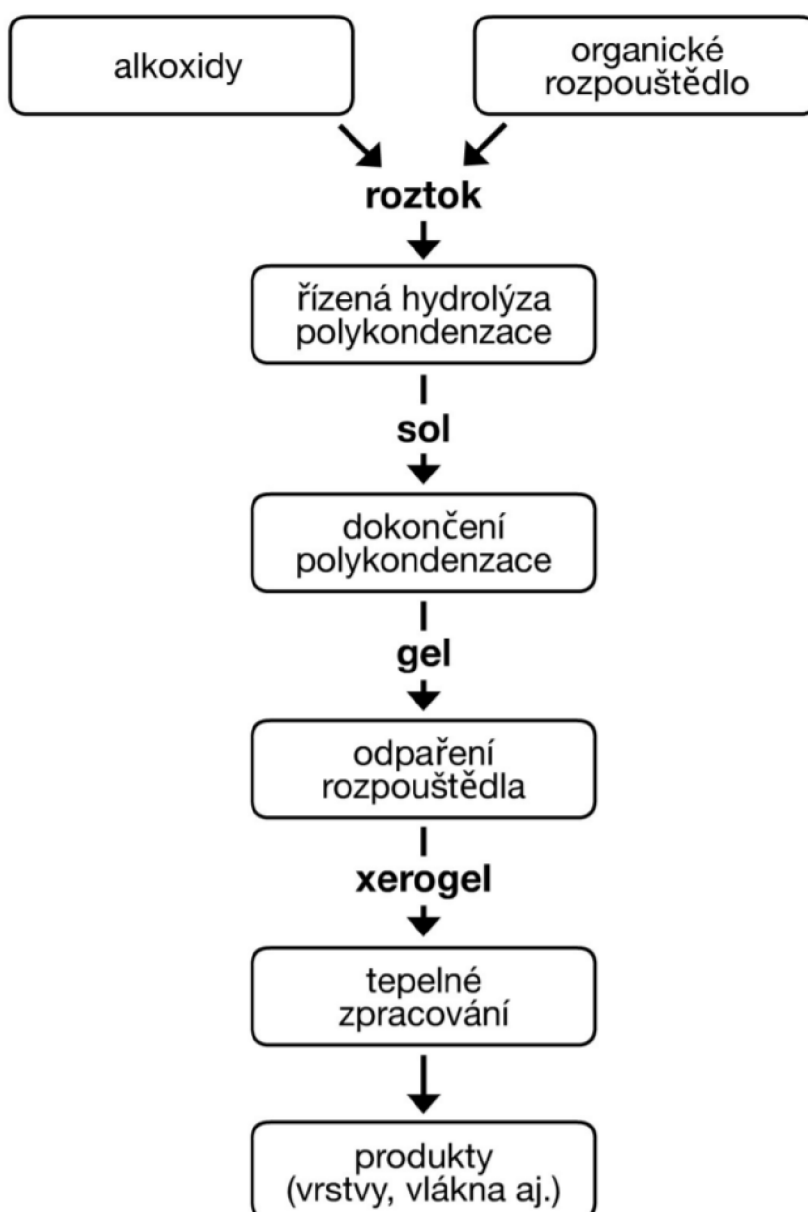
Postup vychází z předem připraveného vodného solu příslušného oxidu a případných dalších složek ve formě rozpustných solí (**obr. 5**). Stabilita solu je závislá na koncentraci roztoku a pH roztoku. Změnou podmínek, především změnou pH případně změnou koncentrace roztoku vlivem odpaření vody z roztoku je sol destabilizován a vzniká gel. Vysušením gelu vzniká xerogel a výsledný produkt je poté získán následným tepelným zpracováním. Tato technologie je vhodná pro přípravu vazných kapalin na vodní bázi například na obaly skořepin [4; 6; 7; 11].



**Obr. 5** Schéma přípravy materiálů metodou sol-gel využívající stabilizovaných solů [6]

## 4.2 Postupy vycházející z alkoxidů

Prvním krokem je příprava alkosolu hydrolytickým štěpením alkoxidů požadovaných prvků rozpuštěných v bezvodém organickém rozpouštědle. Hydrolyza probíhá obvykle v přítomnosti kyselých nebo zásaditých hydrolyzačních katalyzátorů a vypočítaného množství vody. Převod soly na gel probíhá buď odpařením rozpouštědla a působením okolní vlhkosti nebo je řízenou změnou pH přidáním gelačního činidla a zbytku vody nutné dokončení hydrolyzy a polykondenzace. Poté následuje celkové odpaření rozpouštědla za vzniku xerogelu. Xerogel je poté vhodným tepelným zpracováním transformován na finální produkt. Tento postup (**obr. 6**) se používá pro přípravu vazných kapalin pro metodu Shaw [6; 7].

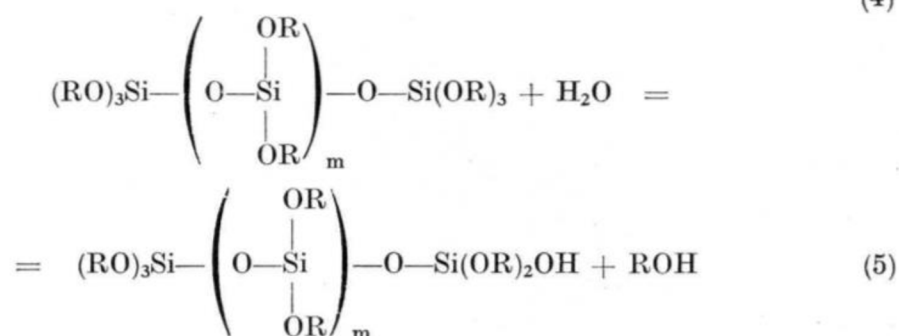
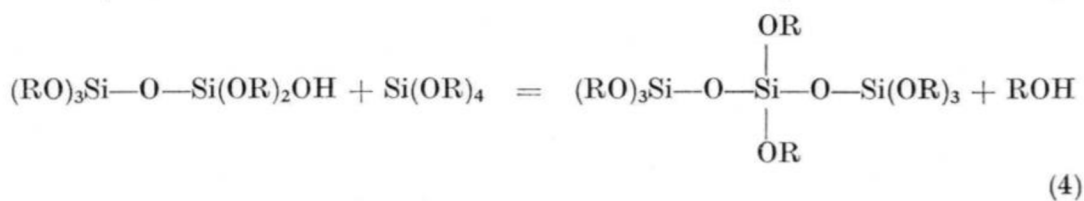
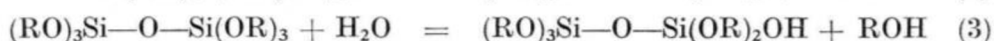
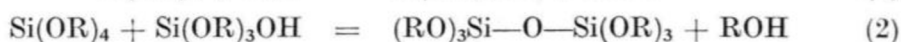
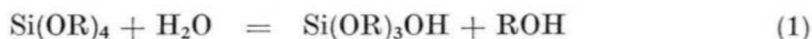


**Obr. 6** Schéma přípravy materiálů metodou sol-gel vycházející z alkoxidů [6]

### 4.3 Alkosoly SiO<sub>2</sub>

V současnosti nejčastěji využívané metody přípravy anorganických sol-gelových produktů vycházejí z alkoxidů SiO<sub>2</sub>. Přípravují se hydrolytickým štěpením TEOS (tetraetoxysilan) nebo tzv. kondenzovaných silikátů např. ETS 40. Hydrolyza těchto sloučenin křemíku může probíhat v kyselém nebo zásaditém prostředí v závislosti na použitém hydrolyzačním katalyzátoru. Hydrolyza je rozkladná reakce, při které se spotřebovává voda (při každém kroku jedna molekula). Při hydrolyze probíhají vždy dvě reakce, hydrolyza a dehydratace (kondenzace) vznikajících hydrátů SiO<sub>2</sub>. V případě ETS 40 je stejný průběh, jako by se začalo od pátého členu kondenzační řady TEOS [4; 7; 11].

Pro průběh hydrolyzy a následné kondenzační reakce je rozhodující molární poměr vody a alkoxidu  $k = [H_2O]/[Si(OR)_4]$ . V případě nízké hodnoty  $k$ , budou reakce probíhat podle následujících rovnic [7; 11].

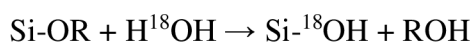


U kondenzovaných molekul bude hydrolyza přednostně probíhat na  $-Si(OR)_3$ , z důvodu sférického bránění  $Si(OR)_2$  skupin. To vede k tvorbě lineárních řetězců a následně pak k tvorbě gelů s vláknitou strukturou. Tento průběh hydrolyzy je vhodný pro přípravu vláken pomocí sol-gel.

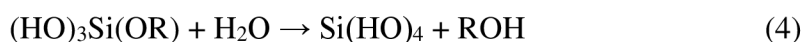
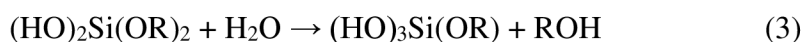
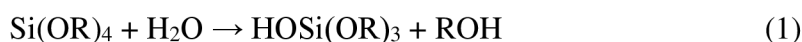


#### 4.4 Hydrolýza v kyselém prostředí

Hydrolýza se substechiometrickým a stechiometrickým množstvím vody probíhá v kyselém prostředí téměř okamžitě. Mechanismus této reakce se může lišit podle typu použité kyseliny, obecně se předpokládá elektrofilní mechanismus reakce, při které  $H^+$  iont atakuje kyslík siloxanové skupiny a v konečné fázi se nahrazuje alkoxykupina  $-OR$  hydroxylovou skupinou. S použitím vody obsahující nuklid  $^{18}O$ , lze hydrolýzu znázornit schématem:

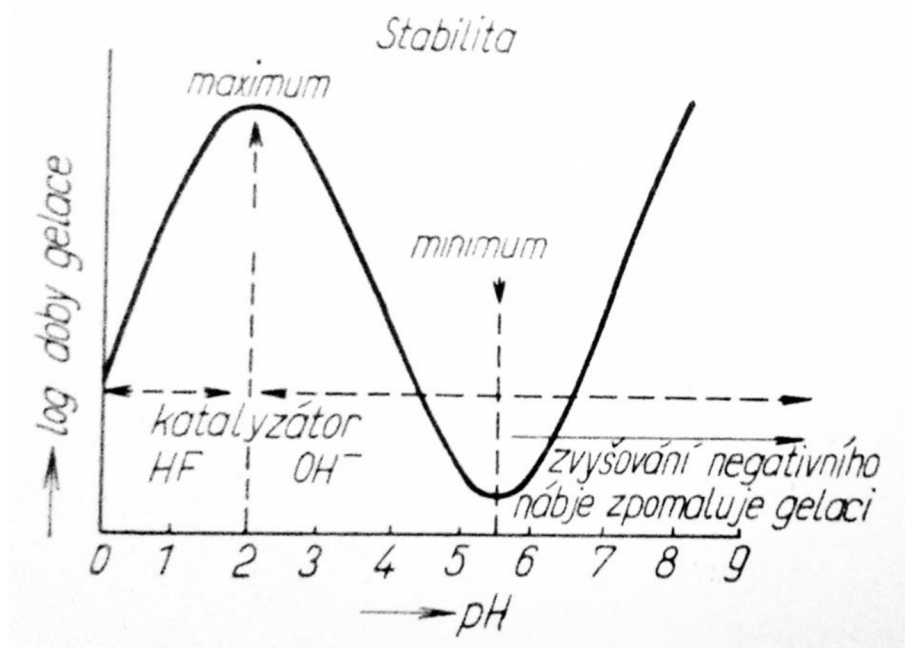


Jako příklad hydrolýzy v kyselém prostředí, je reakce tetraetoxysilanu ve vodném roztoku HCl:



Poměry rychlostních konstant druhé, třetí a čtvrté reakce k rychlostní konstantě první reakce jsou v poměru 5: 12: 5. Z toho vyplývá, že úbytek reakčního produktu  $(HO)_2Si(OR)_2$  je nejrychlejší. Na základě rovnovážných konstant je možné předpokládat ireverzibilní (nevratný děj) povahu prvních dvou stupňů hydrolýzy; v dalších dvou reakcích dochází ke zpětné esterifikaci produktů hydrolýzy.

Pro hydrolýzu vazných kapalin pro metodu Shaw je nejčastěji používaným kyselým katalyzátorem kyselina chlorovodíková, místo ní je však možné použít i jiné kyseliny, například  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $CH_3COOH$  nebo  $HF$ . S výjimkou kyseliny fluorovodíkové, konečný čas tvorby gelu však není významně ovlivňován typem použité kyseliny. Vliv pH hodnoty na gelační čas je zobrazen na **obr. 7** [4; 5; 7; 11].



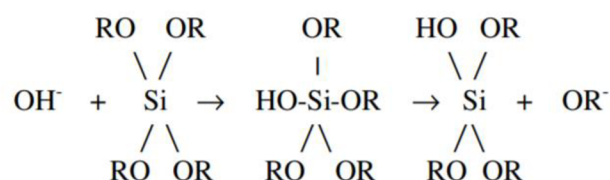
Obr. 7 Oblast stability hydrolyzovaných alkoxy polysiloxanů [5]

Tvorba gelu v přítomnosti HF je obvykle výrazně nižší. V tomto případě se předpokládá, že F<sup>-</sup> anion atakuje přímo atom křemíku za vzniku přechodného fluoridového komplexu. Ve všech případech je rychlost hydrolyzy více nebo méně ovlivňována i typem alkoxisilanu, tedy počtem a typem skupin R. Tento vliv se projevuje jednak ve sterických vlivech, tak i v ovlivňování náboje na atomu křemíku. S rostoucím pozitivním indukčním efektem nehydrolyzovatelné skupiny R, klesá pozitivní náboj atomu křemíku, čímž se snižuje pravděpodobnost jeho nukleofilní ataku [4; 7; 11].

#### 4.5 Hydrolyza v zásaditém prostředí

Hydrolyza alkoxisilanů v zásaditém prostředí je pomalá a zpravidla neúplná. Při přípravě vazných kapalin u metody Shaw se nepoužívá.

Dle [7; 11] se uplatňuje nukleofilní mechanismus podle rovnice:

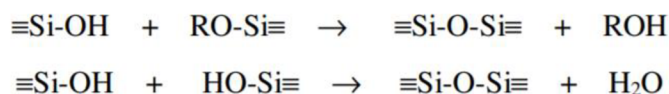


#### 4.6 Kondenzace

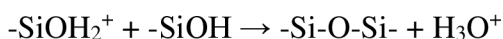
Je to organická reakce, při které ze dvou výchozích organických molekul vzniká jedna větší molekula a odštěpuje se nízkomolekulární sloučenina (v našem případě voda). Probíhá vznik

větších molekul spojováním atomů křemíku přes atom kyslíku. V závislosti na průběhu hydrolyzy vznikají buď řetězce nebo velké 3D aglomeráty.

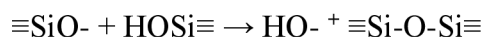
Na kondenzaci alkoxidů se podílejí dvě reakce:



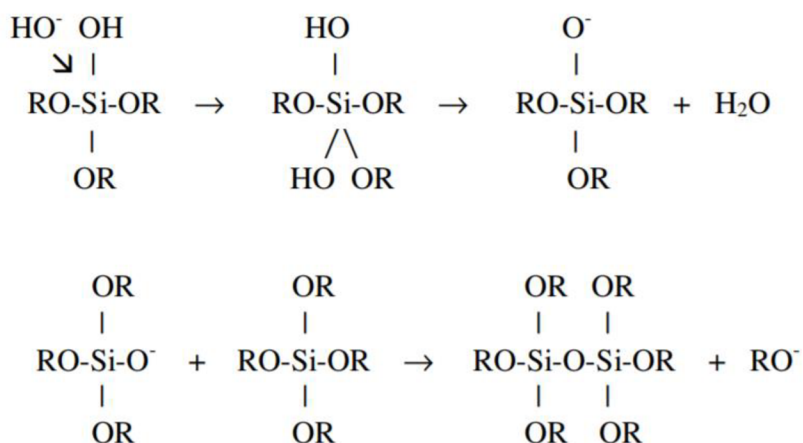
Mechanismus reakcí, jejich rychlost a spektrum produktů, je závislý na pH roztoku. Při pH pod hodnotou izoelektrického bodu, jsou silanoly přítomny ve formě kationtů  $-\text{SiOH}_2^+$  ( $\equiv\text{SiOH} + \text{H}^+ \rightarrow \equiv\text{SiOH}_2^+$ ) A kondenzace probíhá elektrofilní mechanismem:



Nad izoelektrickým bodem (hodnota pH roztoku, při které má amfoterní látka nulový celkový náboj stejný počet kladných a záporných nábojů, a proto nulovou pohyblivost v elektrickém poli) v roztoku převládá iont  $-\text{SiO}^-$  a kondenzace má nukleofilní mechanismus:



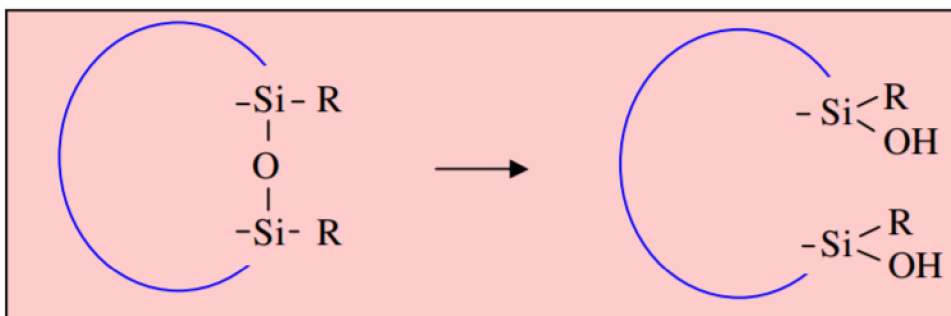
V zásaditém prostředí se uplatňuje nukleofilní atak hydroxylového aniontu. Labilním meziproduktem je pětivazebný komplex (přechodový stav):



Na rozdíl od hydrolyzy, která kvantitativně probíhá při nízkých hodnotách pH, kondenzace je podporována zásaditým prostředím. Typické pořadí vzniku primárních kondenzačních produktů při těchto podmínkách je vznik: monomeru, dimeru, lineárního trimeru, cyklického trimeru, cyklického tetrameru a kruhů s vyšším počtem atomů křemíku. Při nízkých hodnotách pH (pH < 1,5), je možné pozorovat pouze vznik dimerů a krátkých lineárních, případně cyklických oligomerů. Produkty kondenzačních reakcí, probíhajících při tvorbě gelů jsou alkohol a voda ( $\equiv\text{Si-OR} + \text{HO-Si}\equiv \rightarrow \equiv\text{Si-O-Si}\equiv + \text{ROH}$ ,  $\equiv\text{Si-OH} + \text{HO-Si}\equiv \rightarrow \equiv\text{Si-O-Si}\equiv + \text{H}_2\text{O}$ ).

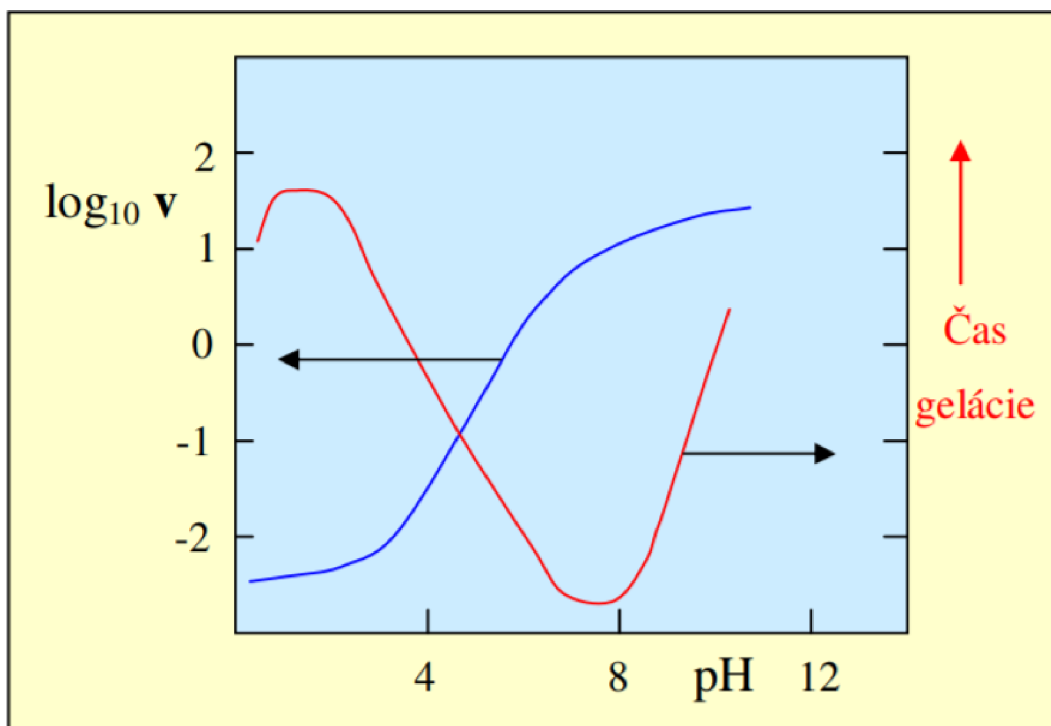


Zpětnými reakcemi jsou alkoholýza a hydrolýza. Tyto reakce způsobují roztržení polymerizovaných řetězců (**obr. 8**), což většinou vede ke vzniku fragmentů s nižší molární hmotností:



**Obr. 8** Schéma roztržení polymerizovaných řetězců [7]

Zároveň při reakci dochází k redistribuci siloxanových vazeb v polymerním řetězci. Obě reakce takto způsobují rozpouštění vznikající tuhé kostry gelu. Tyto reakce jsou odpovědné za potíže při přípravě tenkých sol-gelových filmů. Tento problém je zvláště významný při přípravě pórovitých těles s malými rozměry, u nichž, vzhledem k jejich malému rozměru a velkému povrchu tuhé složky gelu, jejich rozpouštění dosahuje značného rozsahu [7].



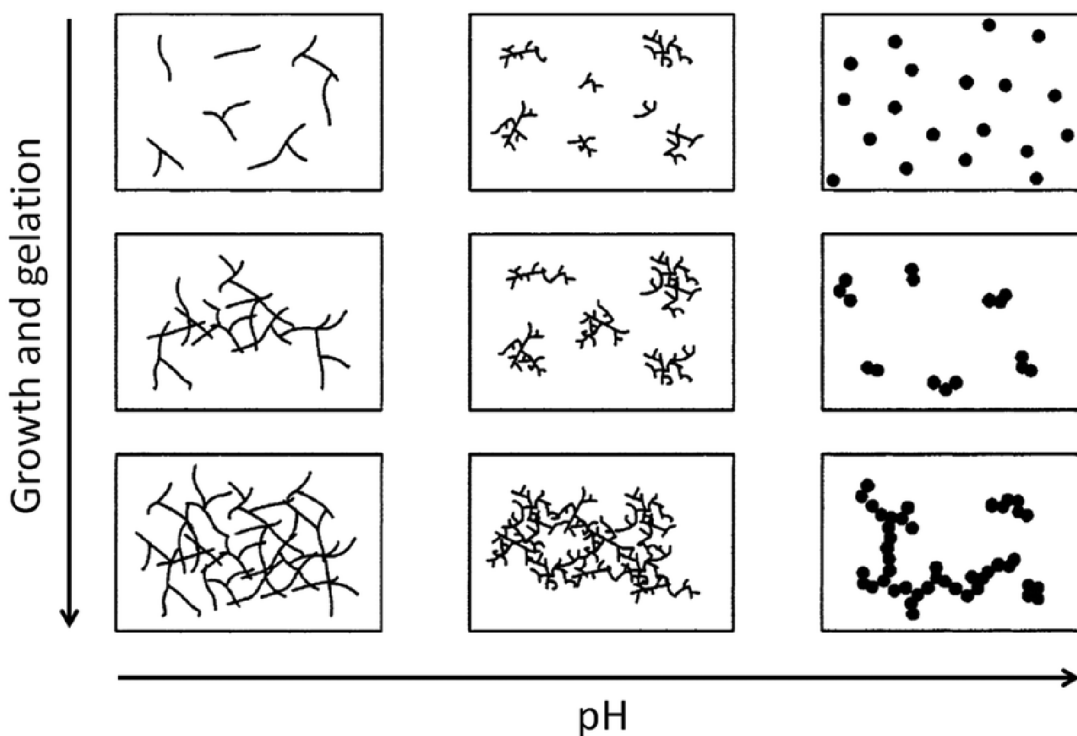
**Obr. 9** - Závislost rychlosti rozpouštění  $\text{SiO}_2$  ve vodě a doby gelace na pH [7]

Stupeň hydrolýzy je silně ovlivňován hodnotou pH. Z **obr. 9** je vidět, že rychlost rozpouštění (modrá křivka) je nízká při nízkých hodnotách pH a při vysokých hodnotách (nad  $\text{pH} = 8$ ), je vysoká. V rozmezí  $\text{pH} = 3$  až 8, dochází k výraznému zvýšení rychlosti o téměř tři řády. Při extrémně nízkých a extrémně vysokých rychlostech rozpouštění jsou rychlosti gelace vysoké (červená křivka); nejnižší rychlosti gelace jsou pozorovány při  $\text{pH} = 7 - 8$  [7].

#### 4.7 Vliv pH na hydrolyzu a polykondenzaci alkoxidů Si

Chemie sol-gel oxidu křemičitého je typicky poháněna buď kyselými, nebo zásaditými katalyzátory, protože neutrální reakce je velmi pomalá. Struktura výsledného gelu se výrazně liší v závislosti na katalyzátoru, což je způsobeno relativní rychlostí hydrolyzních a kondenzačních reakcí. Hydrolyza má za následek nahrazení alkoxy skupiny hydroxylem s pentakoordinátoým přechodovým stavem v systémech katalyzovaných kyselinou i báží. V závislosti na podmínkách a poměru Si/H<sub>2</sub>O může být hydrolyzována více než jedna alkoxy skupina. Rychlost každého hydrolyzačního kroku závisí na stabilitě přechodného stavu, který zase závisí na relativní síle odebrání nebo darování elektronů skupin –OH versus –OR. Výsledkem je, že po sobě jdoucí kroky hydrolyzy se postupně zpomalují za kyselých podmínek a zrychlují za zásaditých podmínek [13].

Kondenzace probíhá podobně, je katalyzována buď kyselinou, nebo báží a vede k vytvoření siloxanových vazeb (nebo metaloxanových vazeb pro jiné kovy). Postup kondenzace závisí na stupni hydrolyzy, ke které již došlo, protože je vyžadována silanolová skupina alespoň na jednom křemíkovém centru. Pokud je hydrolyza dokončena před prvním kondenzačním krokem, výsledný produkt (OH)<sub>3</sub>Si–O–Si(OH)<sub>3</sub> má 6 míst pro následující kondenzační kroky. To je pozorováno v základních podmínkách, kde se hydrolyza postupně zrychluje. Výsledkem několika kondenzačních kroků jsou malé, vysoce rozvětvené aglomeráty v „solu“, které se nakonec zesítují za vzniku koloidního gelu. V kyselých podmínkách, kde je první krok hydrolyzy obvykle nejrychlejší, začíná kondenzace před dokončením hydrolyzy. Na koncových silanolech často dochází ke kondenzaci, což vede ke strukturám podobným řetězcům v solu a síťovitým gelům. Důsledky pro morfologii gelu jsou znázorněny na **obr. 10** [13].



Obr. 10 – Vliv pH na strukturu a růst gelu [13]

## 4.8 Agregace

Agregace je důležitou fází vzniku gelu, při které z menších polymerních jednotek vznikají velké částice. Spojování částic se děje na velmi různé rozměrové úrovni. Termínem agregace se obvykle označuje spojování částic, například v pravých roztocích za vzniku koloidních roztoků nebo koloidních částic za vzniku hrubodisperzních roztoků. Tato posloupnost platí i v počátečních fázích vzniku solů a gelů. Přestože asociace může být způsobena elektrostatickými silami, v konečném důsledku se jedná o vytvoření chemické vazby mezi jednotlivými částicemi. Proto téma agregace je úzce spojena s chemickou podstatou vzniku polymerní makromolekuly [4; 7].

## 4.9 Gelace

Gelace je finální fáze vzniku gelu a charakterizuje ji transformace solu na gel. Okamžik, kdy se poprvé objevuje nepřerušovaná síť polymerního řetězce rozprostírající se v celém objemu reakční nádoby, se nazývá bod gelace. Přidáním určitého množství flokulačního elektrolytu k solům, které nejsou příliš zředěné, dochází ke ztuhnutí solu obvykle v celém objemu. Vzniklý rosolovitý útvar se nazývá gel, v případě alkoholického koloidního roztoku – alkogel. Odpudivé síly se zásahem elektrolytu mění na síly přitažlivé a dochází ke vzniku gelu bez odstranění rozpouštědla. Nejčastěji se tak děje změnou pH u elektrostaticky stabilizovaných suspenzí. U stericky stabilizovaných suspenzí dochází ke vzniku přitažlivých sil změnou rozpustnosti stabilizujícího polymeru. V koloidních (částicovitých) gelech je síť tvořena seskupením hustých koloidních částic, zatímco v polymerních gelech mají částice polymerní sub-strukturu tvořenou shlukem sub-koloidních částic. Částice solu mohou být poutány kovalentními vazbami, Van der Waalsovými silami, nebo vodíkovými vazbami. Ve většině sol-gel systémů užívaných pro materiálové syntézy se gelovatění (utváření gelu) děje prostřednictvím vytváření kovalentních vazeb a je ireversibilní [4; 5; 7; 14].

## 5 ETAPA 1 – ANALÝZA TECHNOLOGIE SHAW

### 5.1 Ověření vlivu množství kyseliny ve složení vazné kapaliny na manipulační pevnost jader a pevnost jader po žihání na 1000 °C

Cílem experimentu bylo nalézt optimální množství kyseliny chlorovodíkové HCl, při přípravě vazné kapaliny pro metodu Shaw tak, aby bylo dosaženo co nejlepších technologických parametrů. Důraz byl kladen především na maximální manipulační pevnost jader po zapálení a následně pak pevnosti jader po žihání na 1000 °C.

Postup při experimentu byl následující:

- příprava 7 vazných kapalin s rozdílným podílem kyseliny chlorovodíkové HCl – vazné kapaliny byly připraveny v pískové laboratoři při teplotě okolo 20 °C. Na přípravu byl použit laboratorní lopatkový míšič, odměrné nádoby a teploměr.
- kapalina se nechala den od stát, byla provedena zkouška gelace a poté vlastní formování zkušebních vzorků do jaderníku. Celkem bylo připraveno alespoň 10 vzorků keramických jader od každé vazné kapaliny.
- po vychladnutí vzorků bylo u pěti vzorků provedeno měření pevnosti v manipulačním stavu a u pěti vzorků bylo provedeno žihání při 1000 °C.
- po vychladnutí a vyndání vzorků z pece bylo provedeno měření pevnosti vzorků po žihání.
- bylo provedeno statistické vyhodnocení výsledků [15]

#### 5.1.1 Příprava vazné kapaliny

##### Standartní receptura

Vazná kapalina pro přípravu jader metodou Shaw se mísí z etylsilikátu, etylalkoholu a zředěné kyseliny chlorovodíkové v následujícím objemovém poměru:

10 dílů etylsilikátu

18 dílů etylalkoholu

3,1 dílu HCl (31%) zředěné 1:12.

##### Postup přípravy vazné kapaliny:

Do odměrných nádob bylo postupně odměřeno 200 ml etylsilikátu, 360 ml etylalkoholu a pro standartní složení vazné kapaliny 31 ml HCl (31%) zředěné 1:12. U ostatních kapalin se pouze měnilo množství HCl (10, 15, 20, 25, 31, 40, 50 ml). Poté byl do laboratorního lopatkového míšiče nalit etylsilikát a rychlost mísení byla nastavena na nejnižší stupeň 1 (50 otáček za minutu). Etylalkohol se postupně přidával do etylsilikátu za stálého mísení. Po nalití etylalkoholu byla pomalu přidávána kyselina, přičemž se měřila teplota kapaliny laboratorním teploměrem. Kyselina se do roztoku nesmí přilít rychle, neboť dochází

k exotermické reakci a roztok se nesmí ohřát na teplotu vyšší, než 50 °C. Připravená vazná kapalina byla slita do uzavíratelné plastové nádoby a nechala se odstát [15].

#### **Vazná kapalina A**

1 díl HCl (31%) zředěné 1:12.

#### **Vazná kapalina B**

1,5 dílu HCl (31%) zředěné 1:12.

#### **Vazná kapalina C**

2 díly HCl (31%) zředěné 1:12.

#### **Vazná kapalina D**

2,5 dílu HCl (31%) zředěné 1:12.

#### **Vazná kapalina E = standartní receptura (SR)**

#### **Vazná kapalina F**

4 díly HCl (31%) zředěné 1:12.

#### **Vazná kapalina G**

5 dílů HCl (31%) zředěné 1:12.

### **5.1.2 Příprava akcelerátoru**

Pro přípravu akcelerátoru byl použit jeden kilogram octanu amonného, který byl důkladně promísen s 4 l vody. Octan amonný je bílá hygroskopická krystalická látka rozpustná ve vodě. Používá se jako regulátor kyselosti, v případě receptury pro metodu Shaw jako gelační činidlo [15].

### **5.1.3 Příprava keramické suspenze**

- 10 kg grundmix (jedná se o vysoce hlinitanový šamotový lupek)
- 1,6 l vazné kapaliny
- 15 ml akcelerátoru na 100 ml vazné kapaliny

Pro přípravu keramické suspenze na 12 zkušebních vzorků bylo zapotřebí 2 kg Grundmixu, 320 ml vazné kapaliny a 48 ml akcelerátoru. Vazná kapalina byla nalita do lopatkového mísiče, rychlost mísení byla nastavena na nejnižší stupeň 1 (50 otáček za minutu). Za stálého mísení, byla do mísiče postupně přidávána směs Grundmix do doby než se začali tvořit hrudky, poté byl do směsi přilít etylalkohol a opět bylo možné přidat Grundmix. Poté co byl všechen Grundmix přidán do mísiče byla směs zředěna etylalkoholem na požadovanou konzistenci. Na závěr byl přidán akcelerátor, který byl rychle promísen (5 – 10 s) a vzniklá

směs byla nalita do jaderníku. Při ředění směsi alkoholem je třeba brát v úvahu následně přidané množství roztoku akcelérátoru, aby se nestalo, že směs bude příliš řídká.

Původní receptura neuvádí přesné množství lihu při ředění keramické suspenze pouze instrukci: v případě nedostatečné tekutosti směsi přidejte etylalkohol, ne vaznou kapalinu [15].

#### 5.1.4 Zkouška gelace

Cílem zkoušky gelace je ověřit zda je vazná kapalina správně připravená. Podle předpisu pro standartní recepturu se do 100 ml vazné kapaliny se přidá 15 ml akcelérátoru a roztok zgelovává do 3,5 minut, pokud ne, lze množství zvýšit až na 20 ml. Pokud ani pak nedojde ke gelaci, je vazná kapalina nevyhovující a je nutné namíchat novou.

Průběh zkoušky:

Do 100 ml vazné kapaliny bylo odlito do odměrné nádoby. Do nádoby bylo přilito 15 ml akcelérátoru a současně byly zapnuty stopky a roztok byl mísen. Při mísení byl pozorován postupný nárůst viskozity kapaliny. V momentě, kdy se kapalina transformuje na gel, byly stopky a mísič zastaveny [15].

#### 5.1.5 Zkušební tělíska, parametry sledované na zkušebních tělesech

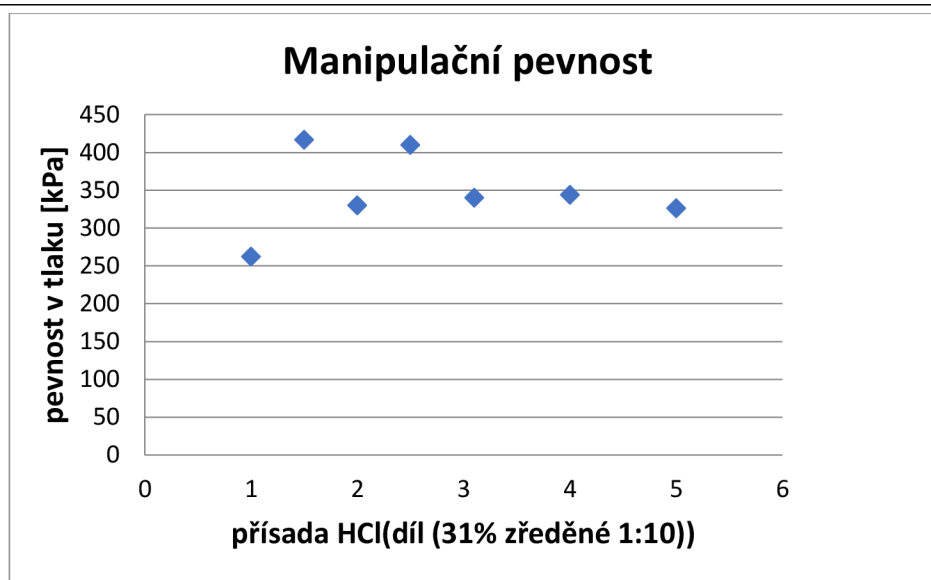
Zkušebním tělesem pro měření pevnosti v tlaku je standartní zkušební těleso tvaru válce ( $\varnothing 50\text{mm}$ , výška: 50mm – objem  $100\text{cm}^3$ ) pro zkoušení pevnosti formovací směsi. Tělesa byla zhotovena zalitím keramické suspenze do rozebíratelného jaderníku. Jaderník byl předem ošetřen separačním nátěrem, aby bylo možné zkušební tělesa bez porušení vyjmout, jakmile dojde k jejich ztuhnutí. Zkušební tělesa byla po vyjmutí z jaderníku zapálena a po vyhoření alkoholu a vychladnutí byla polovina těles testována a polovina byla žihána na  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  a následně testována [15].

#### 5.1.6 Zhodnocení mechanických vlastností připravených směsí

Pro každou směs bylo měřeno nejméně 5 zkušebních těles. **Tab. 1** uvádí statistické hodnoty z naměřených výsledků ze zkoušky manipulační pevnosti v tlaku po zapálení. Z těchto hodnot byl sestaven graf (**obr. 11**) závislosti manipulační pevnosti po zapálení na obsahu HCl [15].

**Tab. 1** Statistické charakteristiky manipulační pevnosti po zapálení [kPa] pro  $n=5$  [15]

	A	B	C	D	E	F	G
$\bar{x}$	263	417	330	410	340	344	326
s	54	80,6	79,3	62,25	39,4	91,8	42,2

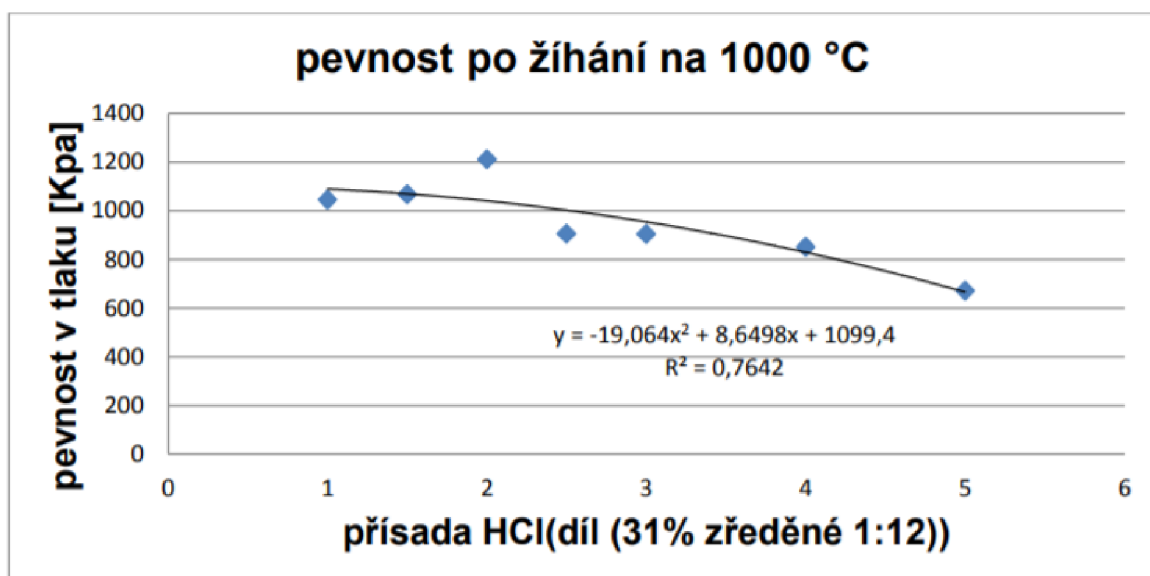


Obr. 11 Závislost pevnosti v tlaku na podílu kyseliny ve složení vazné kapaliny [15]

Tab. 2 Statistické charakteristiky pevnosti po žihání [kPa] pro n=5 [15]

	A	B	C	D	E	F	G
$\bar{x}$	1045	1067	1210	905	903	850	670
s	115,3	44,2	68,3	180,8	56	69,8	48,3

V případě měření pevnosti po žihání na 1000 °C bylo opět měřeno nejméně 5 zkušebních těles. Statistické charakteristiky pevnosti po žihání jsou uvedeny v **tab. 2**. Z těchto hodnot byl sestaven graf (**obr. 12**) závislosti manipulační pevnosti po žihání na obsahu HCl [15].



Obr. 12 Závislost pevnosti v tlaku po žihání na 1000 °C na podílu kyseliny ve složení vazné kapaliny [15]

Nejvyšší manipulační pevnost po zapálení jader byla naměřena u vazné kapaliny B (1,5 dílu HCl). Ze statistického hlediska však nelze prokázat, že vazná kapalina B má vyšší pevnosti než ostatní vzorky s výjimkou vzorku A (1 díl HCl), který má prokazatelně nižší pevnosti než vzorky B a D (2,5 dílu HCl). Nicméně bylo prokázáno, že změna podílu kyseliny ve vazné kapalině nevedla k významnému nárůstu manipulační pevnosti po zapálení jader. U žíhaných vzorků byly nejvyšší pevnosti naměřeny u vzorku C (2 díly HCl). Vzorek C má vyšší pevnost než ostatní vzorky s výjimkou vzorku A. U vzorků s vyšším podílem kyseliny než má vzorek C, pevnosti s rostoucím podílem kyseliny klesají. Z naměřených hodnot manipulační pevnosti a pevnosti po žíhání vyplývá, že zvyšování podílu kyseliny ve vazné kapalině nad hodnotu standartního předpisu 3,1 dílu snižuje mechanické vlastnosti jader. Z naměřených hodnot vyplývá, že pro další experimenty nemá význam měnit podíl kyseliny ve složení vazné kapaliny.

## **5.2 Vliv složení směsi hydrolyzované kyselinou fosforečnou na technologické vlastnosti jader**

Kyselina fosforečná je schopna s  $\text{SiO}_2$  a jinými oxidy tvořit polymerní sloučeniny již během relativně nízkých teplot ( $250^\circ\text{C}$ ). Tyto sloučeniny by měli být teoreticky za správných podmínek schopny zvýšit manipulační pevnost po zapálení keramických jader nebo zamezit popraskání forem či jader během žíhání. Cílem experimentu bylo ověřit možnost zvýšení manipulační pevnosti jader a pevnosti po žíhání na  $600^\circ\text{C}$  přidáním kyseliny fosforečné  $\text{H}_3\text{PO}_4$  do vazné kapaliny. Teplota  $600^\circ\text{C}$  byla zvolena záměrně, pokud by se ve struktuře vytvářely polyfosfáty, mělo by se žíhání na pevnosti jader projevit více než v případě standartní receptury [3; 16].

### **5.2.1 Fosfátová vazba**

Fosfátová vazba je anorganicko - chemická vazba vzniklá ze dvou složek, kyselé a zásadité. Kyselou složku tvoří kyselina fosforečná  $\text{H}_3\text{PO}_4$  a kyselé fosfáty, zásaditou složkou tvoří oxidy např. oxid hlinitý (popř. jiné oxidy). Fosfátová vazba je dána schopností kyseliny fosforečné vytvářet polymerní sloučeniny tzv. polyfosfáty. Podle poměru použité kyseliny fosforečné, oxidu a katalyzátoru vznikají fosforečnany nebo hydrogenfosforečnany. Reakce probíhají při různých teplotách a s různou intenzitou v závislosti na druhu použitého oxidu. Při použití  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  a  $\text{MnO}_2$  je nezbytný ohřev směsi na teplotu 100 až  $400^\circ\text{C}$  [3; 16].



### 5.2.2 Vazná kapalina

Byly připraveny 2 vazné kapaliny s kyselinou fosforečnou. Vazné kapaliny se připravily stejným způsobem, jako v případě kyseliny chlorovodíkové. V první vazné kapalině byla kyselina solná zcela nahrazena kyselinou fosforečnou. V druhé kapalině je poměr kyselin 1:1. V případě kyseliny fosforečné se jedná o 85 % roztok, který byl zředěn s vodou v poměru 1:5, tak aby se pH obou použitých kyselin nelišilo [15].

#### Vazná kapalina P

10 dílů etylsilikátu

18 dílů etylalkoholu

3,1 dílu  $H_3PO_4$  (85 %) zředěné 1:5

#### Vazná kapalina PH

10 dílů etylsilikátu

18 dílů etylalkoholu

3,1 dílu (mix HCl (31 %) zředěné 1:12 +  $H_3PO_4$ (85 %) zředěné 1:5)

### 5.2.3 Zhodnocení mechanických vlastností připravených směsí

Byly změřeny hodnoty manipulační pevnosti po zapálení jader a pevnosti keramických jader po žihání na 600 °C, viz **tab. 3**. Z naměřených hodnot se nepotvrdilo předpokládané zvýšení pevnosti při nižších teplotách žihání.

**Tab. 3** Statistické charakteristiky manipulační pevnosti [kPa] pro n=5 [15]

	P		E		PH	
	nežiháno	žiháno	nežiháno	žiháno	nežiháno	žiháno
$\bar{x}$	253	647	317	606	317	580
s	35,9	163,5	45,7	111,7	45,7	182,8

### 5.3 Změna gelačního činidla pro vytvrzování keramické suspenze

Ve studii [17], která se zabývala vlastnostmi litých jader na bázi  $Al_2O_3$  se zvýšení pevnosti při žihání dosahovalo přidáním fosforečnanu trisodného. Tato látka má pH 11, proto bylo v práci provedeno použití fosforečnanu jako gelačního činidla. Zkouška gelace prokázala, že fosforečnan použit lze. Na základě těchto výsledků byl proveden prvotní experiment s cílem ověřit nárůst pevnosti při žihání na 400 °C oproti standartní receptuře.

### 5.3.1 Příprava směsí

Byla zvolena standartní receptura vazné kapaliny pro obě směsi. Směsi se lišily pouze zvoleným gelačním činidlem. Pro první směs byl použit octan amonný (rozpuštěný ve vodě v poměru 1 kg na 4 l vody), pro druhou byl použit fosforečnan trisodný (rozpuštěný ve vodě v poměru 1 g na 10 ml)

### 5.3.2 Zhodnocení mechanických vlastností připravených směsí

Na základě měření pevností po žihání na 400 °C, nebylo pozorováno významné zvýšení pevnosti oproti standartní receptuře, viz **tab. 4**.

**Tab. 4** Statistické charakteristiky pevnosti po žihání na 400 °C [kPa] pro n=4

	octan	fosforečnan
	400 °C	400 °C
$\bar{x}$	233,75	253,75
s	29,02	13,86

## 6 ETAPA 2 – ZMĚNA GRANULOMETRICKÉHO SLOŽENÍ KERAMICKÉ ŽÁRUVZDORNÉ SMĚSI

Suroviny a jejich vlastnosti mají pro technologické vlastnosti keramiky zásadní význam. Chemické a mineralogické složení surovin, krystalová struktura, velikost částic a stav jejich povrchu mají vliv na výrobní proces a vlastnosti produktu. Všechny tyto suroviny mohou být proměnné v širokých mezích, zvláště v případě přírodních surovin. Při přípravě směsi záleží na vhodném dávkování a mísení surovin. Směsi musí být sestaveny po strážce poměru složka jejich zrnitosti tak, aby se daly dobře tvarovat, aby při následujícím výpalu nastalo zpevnění a aby produkt měl žádané fázové složení, které je nositelem vlastností [3].

U keramických směsí jsou důležité zrnitostní poměry, kterými je možno regulovat pórovitost vysušeného, ale dosud nevypáleného (syrového) výrobku. Při vypalování se tyto póry uzavírají a výrobek se jako celek smršťuje. Čím je větší pórovitost syrového výrobku, tím je i větší jeho smrštění při výpalu. V praxi je vhodné dosáhnout co nejmenšího smrštění, což nám umožní:

- přesnější dodržení rozměrových tolerancí výrobku
- rychlejší výpal
- výrobu velkých tvarů [3].

Ve studii českých autorů [18] byl zkoumán vliv distribuce velikosti částic odpadního keramického prášku na jeho možné využití jako geopolymerního prekurzoru. Bylo zjištěno, že:

- Odstranění částic zachycených na 0,5 mm sítu výrazně zlepšuje výkon AAM (Alkalicky aktivovaného materiálu) ve srovnání se stavem „jak byl přijat“.
- Hrubší částice jsou méně zapojeny do procesu geopolymeryzace.
- Na druhou stranu hrubší částice odpadního keramického prekurzoru vhodně doplňují křivku zrnitosti „standardního písku“ jemnými zrny. Konečná pevnost je výsledkem těchto opačných efektů.
- Hrubší částice způsobují vyšší poréznost výsledného aktivovaného materiálu.
- Důsledkem vyšší pórovitosti je nižší tepelná vodivost a rychlejší transport vody a vodní páry u materiálů obsahujících hrubší prekurzor.[18]

V další studii [19] byly zkoumány kompozity oxidu hlinitého infiltrovaného sklem, které byly připraveny infiltrací skla do předem slinutého oxidu hlinitého. Byly získány tři různé předlisky oxidu hlinitého z různých kombinací jemných částic o střední velikosti zrna 0,27  $\mu\text{m}$  a hrubých částic o střední velikosti zrna 4,75  $\mu\text{m}$ . Po infiltraci skla do porézních předlisků oxidu hlinitého byla studována jejich mikrostruktura a pevnost. Nejvyšší pevnost v ohybu 510 MPa byla pozorována, když byl kompozit vyroben smícháním hrubého a jemného prášku oxidu hlinitého v poměru 6:4 [19].

## 6.1 Experiment s využitím změny granulometrického a mineralogického složení keramické směsi

Jak bylo uvedeno v rozboru výše, granulometrické a mineralogické složení má zásadní vliv nejen na mechanické vlastnosti směsi, ale například i na reaktivnost keramických jader s korozivzdornou ocelí.

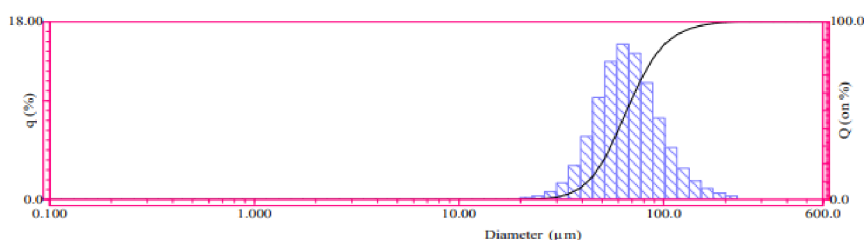
### 6.1.1 Příprava žáruvzdorné směsi

Pro samotný experiment byly připraveny dvě žáruvzdorné směsi. Z důvodu zvýšení inertnosti jader vůči odlévaným ocelím byl původní žáruvzdorný materiál Grundmix (vysoce hlinitanový šamotový lupek) nahrazen korundem WFA (white fused alumina). V **tab. 5** je uvedeno granulometrické složení čistě korundové směsi a na **obr. 13** je zobrazena analýza jemného podílu pomocí laserového rozptylového analyzátoru distribuce velikosti částic HORIBA LA-960.

**Tab. 5** Granulometrické složení korundové směsi

frakce dle FEPA	rozměr zrna [ $\mu\text{m}$ ]	%
24	850-710	14,1
36	600-500	15,2
60	300-250	17,5
90	180-150	3
220	75-63	7,5
280	36,5	2,5
jemné podíly	100-0	40,2

Filename	:WFA100P-2
ID#	:201911190800143
Circulation Speed	:15
Ultra sonic	:00:55
Laser T%	: 83.9(%)
Form of Distribution	:Standard
Calc. Level	:30
R.R.Index	:1.25-0.00i
Axis Selection	:LogX-LinY
S.P. Area	: 958.44( $\text{cm}^2 / \text{cm}^3$ )
Median	: 65.9286( $\mu\text{m}$ )
Diameter on %	:(1)5.000 (%) - 37.1717( $\mu\text{m}$ ) (2)10.00 (%) - 42.3672( $\mu\text{m}$ ) (3)20.00 (%) - 49.4166( $\mu\text{m}$ ) (4)30.00 (%) - 55.0480( $\mu\text{m}$ ) (5)40.00 (%) - 60.4766( $\mu\text{m}$ ) (6)60.00 (%) - 72.1561( $\mu\text{m}$ ) (7)70.00 (%) - 79.5380( $\mu\text{m}$ ) (8)80.00 (%) - 89.4937( $\mu\text{m}$ ) (9)90.00 (%) - 107.8911( $\mu\text{m}$ )



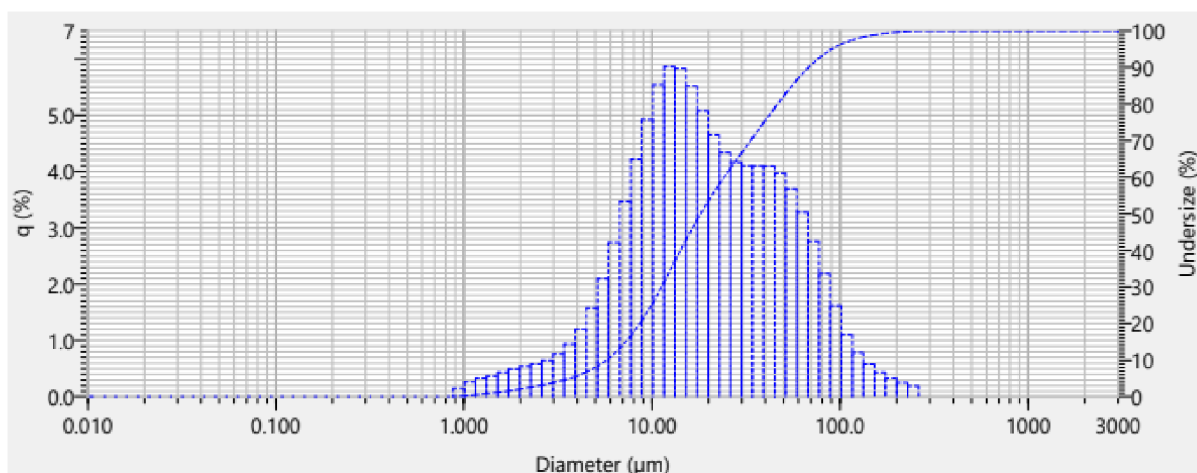
**Obr. 13** Analýza jemných podílů pomocí laserového analyzátoru

Ve druhé směsi byly jemné korundové podíly nahrazeny molochitovou moučkou používanou jako plnivo do keramických suspenzí pro výrobu skořepin. Hrubé podíly a jejich poměry zůstali zachovány jako v případě čistě korundové směsi, viz **tab. 6**. Analýza jemných podílů z laserového analyzátoru je zobrazena na **obr. 14**.

**Tab. 6** Granulometrické složení směsi korundu a molochitové moučky

frakce dle FEPA	rozměr zrna [ $\mu\text{m}$ ]	%
24	850-710	14,1
36	600-500	15,2
60	300-250	17,5
90	180-150	3
220	75-63	7,5
280	36,5	2,5
jemné podíly	75-0	40,2

Sample name	: Molochite	Median size	: 18.14917 ( $\mu\text{m}$ )
ID#	: 202205170912985	Mean size	: 29.94557 ( $\mu\text{m}$ )
Data name	: Molochit 0-0,075 US	St. Dev.	: 31.8870 ( $\mu\text{m}$ )
Transmittance (R)	: 78.7 (%)	Geo. mean size	: 18.9341 ( $\mu\text{m}$ )
Transmittance (B)	: 76.2 (%)	Geo. St. Dev.	: 2.6869 ( $\mu\text{m}$ )
Circulation speed	: 7	Mode size	: 12.4188 ( $\mu\text{m}$ )
Agitation speed	: 7	Span	: Off
Ultrasound	: 00:30 (5)	Diameter on cumulative %	: (1)5.000 (%) - 3.6533 ( $\mu\text{m}$ )
Iteration mode	: Manual		: (2)10.00 (%) - 5.7473 ( $\mu\text{m}$ )
Distribution base	: Volume		: (3)20.00 (%) - 8.6099 ( $\mu\text{m}$ )
Refractive index (R)	: Molochite		: (4)30.00 (%) - 11.2347 ( $\mu\text{m}$ )
	[Molochite( 1.660 - 0.000i),water( 1.333)]		: (5)40.00 (%) - 14.1936 ( $\mu\text{m}$ )
Refractive index (B)	: Molochite		: (6)60.00 (%) - 24.1980 ( $\mu\text{m}$ )
	[Molochite( 1.660 - 0.000i),water( 1.333)]		: (7)70.00 (%) - 33.4797 ( $\mu\text{m}$ )
Material	:		: (8)80.00 (%) - 46.6968 ( $\mu\text{m}$ )
Source	:		: (9)90.00 (%) - 68.1799 ( $\mu\text{m}$ )
Lot number	:		



**Obr. 14** Analýza jemných podílů směsi kurundu a molochitové moučky

### 6.1.2 Postup přípravy vzorků

- příprava dvou žáruvzdorných směsí, čistě korundové (K) a směsi korundu s jemným podílem molochitové moučky (K+M)
- příprava vazné kapaliny dle SR viz etapa1, kapalina se nechala den odstát a před použitím byla provedena zkouška gelace
- příprava zkušebních těles dle postupu podle SR
- měření pevnosti vzorků
- bylo provedeno statistické vyhodnocení výsledků

### 6.1.3 Vyhodnocení mechanických vlastností keramických směsí

#### Manipulační pevnost za syrova

U alespoň 3 zkušebních těles od každé směsi byla změřena pevnost v tlaku ihned po vyjmutí těles z jaderníku (15 min od nalití směsi do jaderníku) na měřicím zařízení LRU – D. Výsledky měření a základní statistické údaje jsou uvedeny v **tab. 7**.

Při grafickém porovnání (**obr. 15**) lze říci, že nejvyšších hodnot manipulační pevnosti za syrova dosáhla směs K+M. To je více než dvakrát větší pevnost než v případně původní směsi Shaw. Směs K dosáhla nepatrně vyšší manipulační pevnosti za syrova oproti směsi Shaw.

**Tab. 7** Hodnoty manipulační pevnosti za syrova [kPa]

	Shaw	korund	korund+molochit
	260	225	690
	300	410	640
	280	400	730
	310	400	
	330		
$\bar{x}$	296	359	687
s	27	89	45

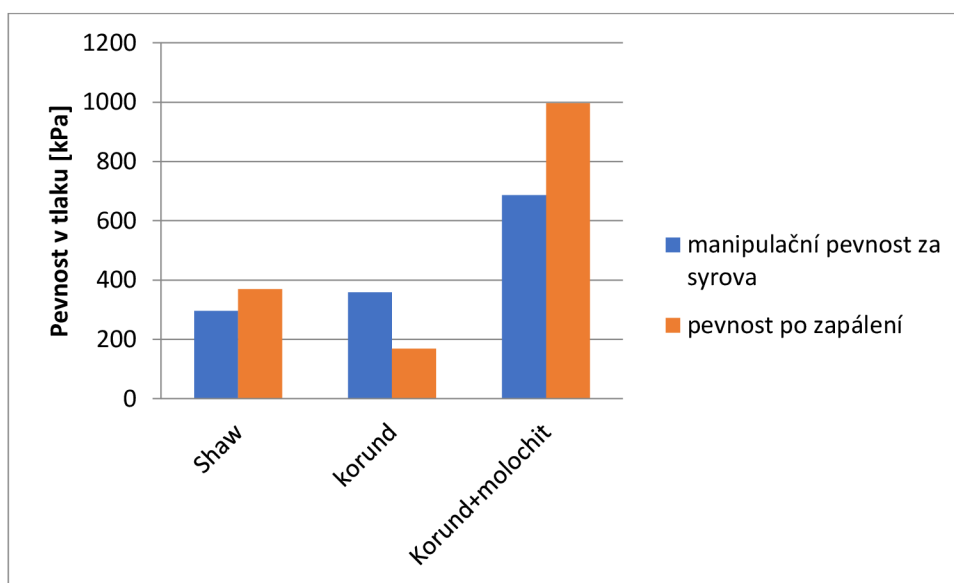
#### Manipulační pevnost po zapálení

U alespoň 3 zkušebních těles, která byla zapálena, byla po vyhoření těkavých látek a jejich zchladnutí na pokojovou teplotu změřena pevnost v tlaku na měřicím zařízení LRU – D. Výsledky měření a základní statistické údaje jsou uvedeny v **tab. 8**.

Na sloupcovém grafu (**obr. 15**) můžeme pozorovat, že nejvyšších hodnot dosáhla směs K+M a to trojnásobných oproti původní technologii Shaw. Oproti tomu pevnost směsi K po zapálení klesla na polovinu.

**Tab. 8** Hodnoty manipulační pevnosti po zapálení [kPa]

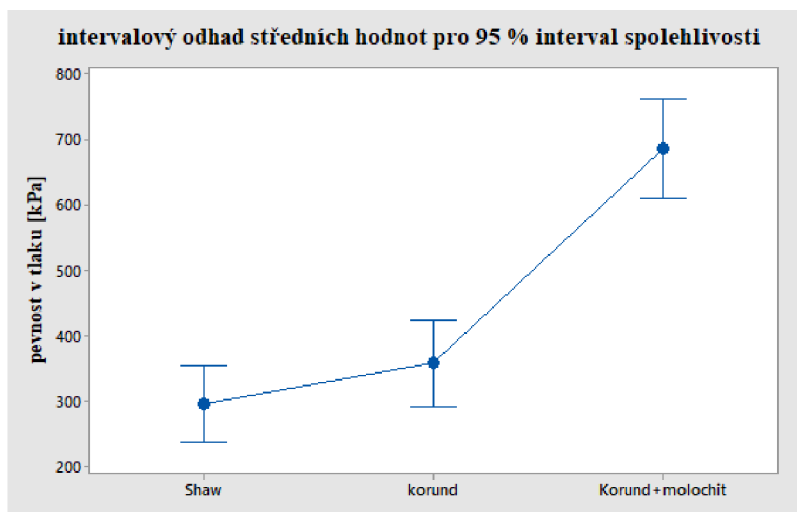
	Shaw	korund	korund+molochit
	300	150	980
	310	190	1050
	350	160	960
	400	170	
	490	175	
$\bar{x}$	370	169	997
s	78	15,2	47,3

**Obr. 15** Porovnání manipulačních pevností směsí o různém složení žáruvzdorného materiálu**Pevnost po žihání na 1000 °C**

Alespoň tři zkušební tělesa od každé směsi byla po vyhoření těkavých látek žihána na 1000 °C. Doba výdrže na 1000 °C byla 3 hodiny, poté se vzorky nechaly vychladnout v peci na pokojovou teplotu. Následně byla u vzorků změřena pevnost v tlaku na měřicím zařízení LRU – D. Směs K nebyla žihána z důvodů nízkých manipulačních pevností za syrova a po zapálení a proto byla shledána jako nevyhovující. Směs K+M naproti tomu přesáhla pevnost 2 MPa v tlaku, což je maximální měřitelná hodnota měřicího přístroje. Směs K+M dosahuje více než dvojnásobné pevnosti oproti původní technologii Shaw, jež dosahuje pevnosti 903 KPa v tlaku.

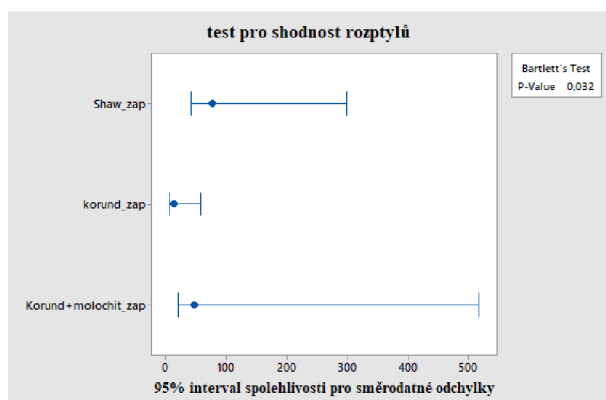
Pro ověření správné interpretace naměřených dat bylo provedeno statistické zpracování dat ve statistickém softwaru minitab. Zde byl zvolen jednofaktorový test pro porovnání statistických souborů One Way ANOVA. Předpokladem pro použití testu je normalita dat a shodné rozptyly všech skupin, proto je nejprve potřeba provést Normality Test (ověří, zda má daný statistický soubor normální rozdělení) a TEST FOR EQUAL VARIANCES (test rovnosti rozptylů, resp. směrodatných odchylek).

Při porovnání pevností za syrova byla zjištěna rovnost rozptylů. Následně bylo provedeno porovnání intervalových odhadů střední hodnoty pevnosti pomocí funkce ANOVA (**obr. 16**). Pevnost směsi K+M se od ostatních směsí statisticky významně vyšší. Mezi směsí K a původní směsí Shaw nebyl zjištěn významný rozdíl.

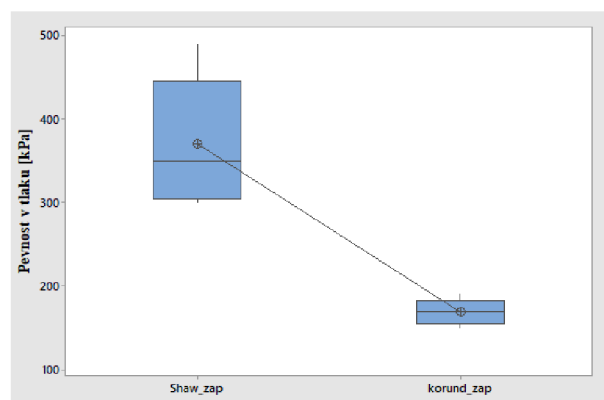


**Obr. 16** Statistické porovnání pevností směsí za syrova

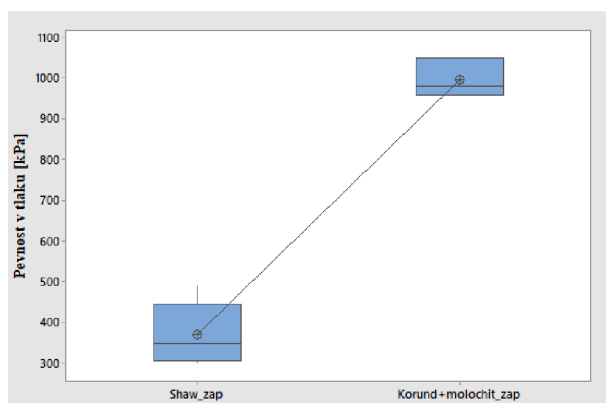
Při porovnání pevností po zapálení bylo zjištěno, že dané statistické soubory nemají shodné rozptyly, proto nelze použít ANOVU. Proto byly směsi vzájemně porovnány, pomocí testu 2 Sample t, viz **obr. 17**. Test potvrdil statisticky významný rozdíl v pevnostech porovnávaných směsí.



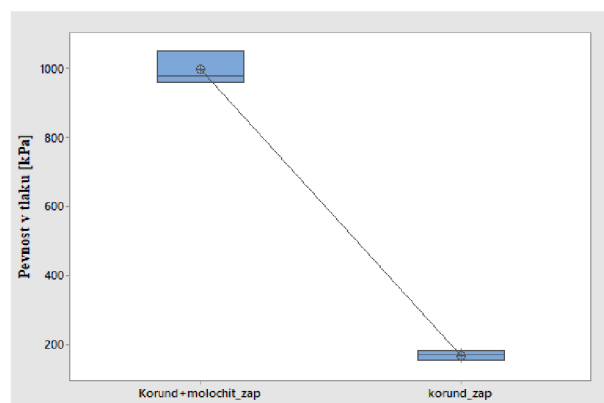
a) test shodnosti rozptylů



b) porovnání směsí Shaw a K po zapálení



c) porovnání směsí Shaw a K+M po zapálení



d) porovnání směsí K+M a K po zapálení

**Obr. 17** Statistické porovnání pevností směsí po zapálení



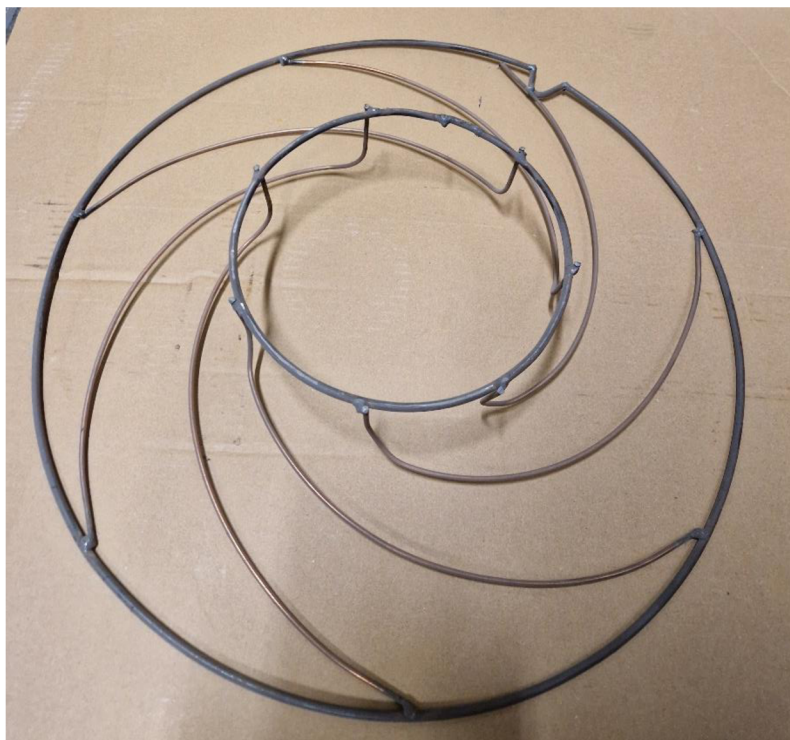
#### **6.1.4 Zhodnocení etapy 2**

Směs K+M dosáhla dvojnásobného zvýšení pevnosti za syrova a po žíhání na 1000 °C oproti původní technologii Shaw. U pevnosti po zapálení dosáhla dokonce trojnásobné pevnosti oproti směsi Shaw. Směs K byla shledána jako nevyhovující.

Pro účely dalších experimentů v následujících etapách, byla použita směs žáruvzdorného materiálu (plniva) K+M.

## 7 ETAPA 3 – VYUŽITÍ VLÁKEN

Při výrobě větších a složitějších jader metodou Shaw docházelo k jejich borcení vlastní vahou, při vyjímání jader z jaderníku. Aby se tomu zabránilo, používalo se ocelových výztuží (**obr. 18**), které jádro během manipulace zpevňovali. Problém při použití ocelových výztuh nastal během sušení a žihání jader, kdy vlivem rozdílné teplotné roztažnosti ocelových výztuh a keramické hmoty docházelo k praskání jader. Ocelové výztuhy proto nejsou vhodným řešením. Řešením by mohlo být využití přírodních či umělých vláken přidávaných do keramické hmoty, které se v současnosti využívá při výrobě skořepin u metody přesného lití.



**Obr. 18** Ocelová výztuha používaná pro výrobu keramických jader metodou Shaw

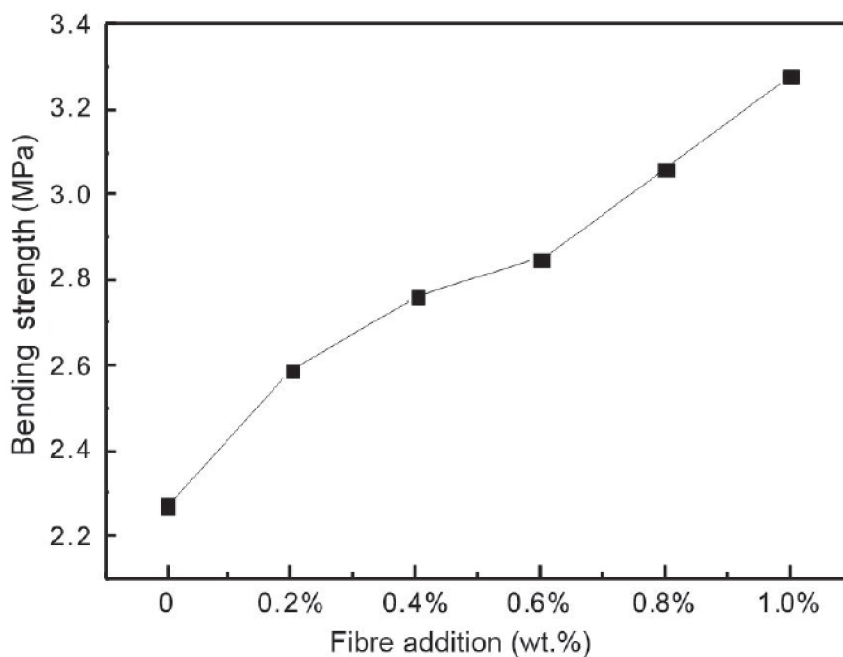
### 7.1 Využití spalitelných vláken

V studii čínských autorů [20] byla zkoumána možnost zlepšení vlastností křemičité skořepiny přidáním vlákna orobince do keramické suspenze. Studie byla provedena pro různé obsahy vlákna orobince, a byla zkoumána pevnost v ohybu v syrovém stavu a stavu po vypálení.

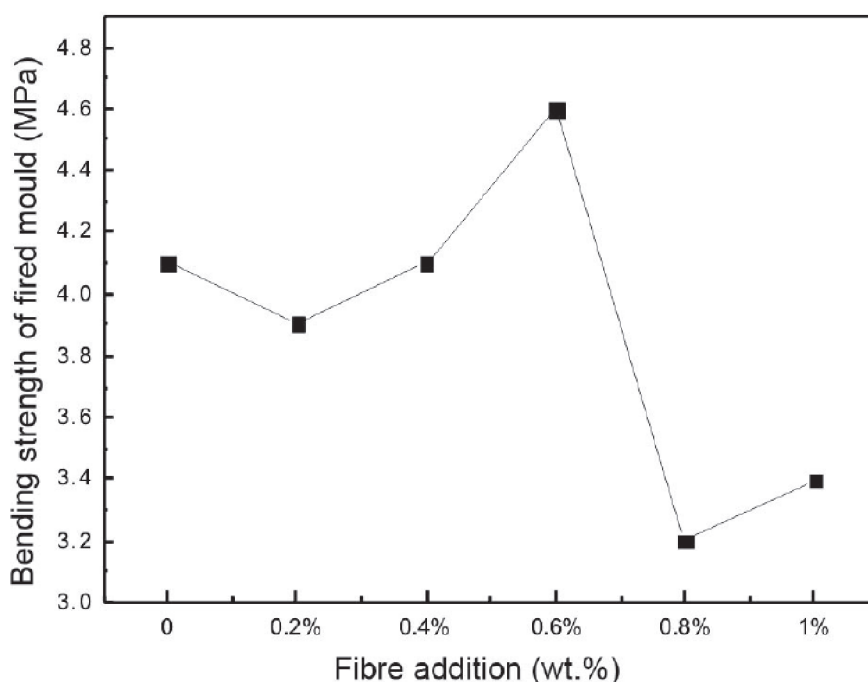
Pro účely studie bylo použito pojivo na bázi koloidního roztoku oxidu křemičitého (hydrosolu). Primární suspenze neobsahovala vlákna orobince a skládala se z 25% koloidního roztoku oxidu křemičitého jako pojiva a jako plnivo byl použit zirkon o hrubosti 325 mesh (44 $\mu$ m). Posypový materiál byl rovněž zirkon 100/120 mesh. Sekundární suspenze obsahoval vlákna orobince o průměru 10  $\mu$ m a délce 100 – 120  $\mu$ m a skládala se z 25% koloidního roztoku oxidu křemičitého jako pojiva a jako plnivo byl použit mulit o hrubosti 30/60 mesh. Posypový materiál byl rovněž mulit o hrubosti 16/30 mesh.

Bylo zjištěno, že pevnost v ohybu skořepiny v syrovém stavu se zvyšovala s rostoucím podílem obsahu vlákna orobince. S přidáním 1,0 hm.% vlákna se pevnost zvyšuje o 44% ve srovnání s bezvláknovou skořepinou (**obr. 19**). Porucha standartních zkušebních vzorků pro

zkoušku pevnosti v ohybu skořepiny v syrovém stavu vyztužené vlákny je důsledkem prasknutí vlákna a uvolnění vazby na rozhraní vláken a pojiva pod ohybovým zatížením [20].



**Obr. 19** Závislost ohybové pevnosti v syrovém stavu skořepiny na množství přidaných vláken



**Obr. 20** Závislost pevnosti v ohybu po žihání skořepin na množství přidaných vláken

Pevnost v ohybu skořepiny po vypálení je na **obr. 20**. Z grafu je patrné, že šíření mikrotrhlin v matrici je inhibováno mikrootvory po ablaci vláken ve vzorcích vlákny vyztužené skořepiny během fáze vypalování. Výsledkem bylo, že pevnost v ohybu vzorků vypálené skořepiny

neměla významný pokles. Zejména pevnost v ohybu při obsahu 0,6 hm.% vláken dosáhla maximální hodnoty 4,6 MPa. Při vyšším obsahu docházelo ke vzniku vláknitých agregátů, což vedlo ke vzniku prasklin generovaných uvnitř vypálených otvorů a výraznému snížení pevnosti v ohybu. V důsledku vzniku dutin po vypálených vláknech dochází také k zvýšení prodyšnosti skořepin [20].

V další studii [21] bylo zkoumáno využití přidání nylonových vláken do keramické suspenze pro výrobu skořepin. V této práci byly zkoumány vlastnosti formy na přesné lití připravené s použitím organických vláken. Nylonová vlákna o průměru přibližně 20  $\mu\text{m}$  a délce 1 mm byla přidána do pojiva na bázi oxidu křemičitého na vodní bázi. Zjistilo se, že keramické formy vyrobené s pojivem modifikovaným vlákny jsou o 13 % tlustší na ploché části (velké plochy bez výraznějších záhybů) a o 40 % tlustší na ostrých hranách oproti suspenzi bez vláken. Podobným výzkumem se zabýval i Krutiš a kol. [22], kteří zjistily nárůst celkové tloušťky skořepiny až o 25 % oproti keramické suspenzi bez přídavku nylonových vláken. Na ostrých hranách byl pozorován rozdíl v tloušťce až 50%. Extra tloušťka skořepiny v systému s vlákny, zejména na okrajích, poskytuje vyšší nosnost. Porovnání pevností v surovém stavu měřených v režimu 3-bodého ohybu naznačuje, že přidáním vláken vznikne skořepinový systém s mírně nižší nosností na ploché části, ale na hranách měřených klínovým testem bylo zjištěno 65% zvýšení nosnosti [21].

Výsledky naznačují, že vlákno lze použít k výrobě ekvivalentní tloušťky keramiky s menším počtem vrstev. To potvrdil i Krutiš a kol. [22], podle jejich výzkumu lze snížit počet obalů na skořepině o jeden obal v případě lití ocelových odlitků, a až o dva obaly v případě lití odlitků z hliníkových slitin. Tato skořepina by byla stále tlustší v ostrých rozích a poskytovala by zvýšenou mechanickou pevnost v místě převládajícího selhání. Další významnou výhodou přídavků vláken se zdá být značně zvýšená prodyšnost formy po vypálení. Přídavek vlákna zvyšuje prodyšnost při licích teplotách faktorem. To je velkým přínosem pro proces odlévání, protože umožňuje zvýšený transport vzduchu vytlačeného z dutiny formy a snižuje výskyt vad spojených se zachycováním vzduchu [21].

### **7.1.1 Experiment s využitím spalitelných vláken**

Cílem experimentu v rámci DP je ověřit možnost zvýšení pevnosti keramických jader přidáním nylonových vláken do keramické směsi. Pro experiment s využitím spalitelných vláken byla zvolena nylonová vlákna wexperm o průměru 20  $\mu\text{m}$  a délce 2 mm, která se využívají i při výrobě skořepin ve školní slévárně FSI VUT. Použita byla vazná kapalina podle standardní receptury a žáruvzdorný materiál byl korund s jemným podílem molochitu, jako akcelerátor byl použit octan amonný.

## Postup při experimentu

- Byla připravena vazná kapalina podle SR, která se nechala den odstát.
- Byla připravena směs žáruvzdorného materiálu.
- Celkem byly připraveny 4 směsi s obsahem vláken 0,05 hm. %, 0,25 hm. %, 0,5 hm. %, 1 hm %, které byly odlity do jaderníků pro výrobu standartních zkušebních těles tvaru válce o průměru 50 mm.
- U každé směsi byla u tří vzorků měřena pevnost za syrova (po vyjmutí z jaderníku, 15 min od nalití do jaderníku), u 3 pevnost po zapálení a u 3 vzorků pevnost po žihání na 1000 °C.

### 7.1.2 Příprava směsi

Pro přípravu keramické suspenze na 10 zkušebních vzorků bylo zapotřebí 2 kg korundu s molochitem, 320 ml vazné kapaliny a 48 ml akceleratoru.

Do laboratorního lopatkového mísiče byla nasypána žáruvzdorná hmota (plnivo) korundu s molochitem. Poté byla směs mísená, aby se zhomogenizovala, následně byla do směsi přidána nylonová vlákna. Po důkladném promísení byla do směsi přidána vazná kapalina a směs byla zředěna etylalkoholem na požadovanou tekutost. Na závěr byl přidán akcelerator, který byl rychle promísen (5 – 10 s) a vzniklá směs byla odlita do jaderníku zkušebních těles. Při ředění směsi alkoholem je třeba brát v úvahu následně přidané množství roztoku akceleratoru, aby směs po přidání akceleratoru nebyla příliš řídká.

Při přípravě směsi bylo pozorováno zhoršení tekutosti směsi se zvyšujícím se přidavkem vláken a směsi s přidavkem vláken bylo proto nutné více ředit etylalkoholem na požadovanou tekutost.

### 7.1.3 Vyhodnocení mechanických vlastností směsi

#### Manipulační pevnost jader za syrova

U tří zkušebních těles z každé směsi byla změřena pevnost v tlaku ihned po vyjmutí těles z jaderníku (15 min od nalití směsi do jaderníku) na měřicím zařízení LRU – D. Výsledky měření a základní statistické údaje jsou uvedeny v **tab. 9**. Porovnání průměrných hodnot jednotlivých směsí je zobrazeno ve sloupcovém grafu (**obr. 21**). Nejvyšších hodnot manipulační pevnosti v tlaku dosahuje směs s obsahem vláken 0,05 hm. %. Při vyšším obsahu vláken se pevnost snižuje. Při obsahu vláken vyšším než 0,5 hm. % je pevnost jader nižší než v případě směsi neobsahující vlákna.

Pro ověření rozdílů v pevnostech jednotlivých směsí byl zvolen jednofaktorový test pro porovnání statistických souborů One Way ANOVA. U testu rovnosti rozptylů pro manipulační pevnost vyšla hodnota  $p$  větší než 0,05, což znamená, že dané statistické soubory mají shodné rozptyly se spolehlivostí 95 %. Na **obr. 22** je intervalový odhad středních hodnot pro interval spolehlivosti 95 % pomocí testu ANOVA. U intervalů, které se překrývají, není

statisticky významný rozdíl v pevnostech směsí. Nejvyšších manipulačních pevností za syrova tedy dosahují směsi s obsahem vláken 0,05 a 0,25 hm. %. Směsi s vyšším obsahem vláken než 0,25 hm. % nedosáhly vyšších pevností než směs bez přídavku vláken.

**Tab. 9** Pevnost v tlaku za syrova

směs	pevnost v tlaku [kPa]		
	hodnota	$\bar{x}$	s
Korund + moločit	690	687	45,1
	640		
	730		
0,05 %nylon	990	983	5,8
	980		
	980		
0,25 % nylon	950	893	60,3
	900		
	830		
0,5 % nylon	730	688	59,7
	720		
	600		
	700		
1 % nylon	560	580	20
	600		
	580		

### Manipulační pevnost jader po zapálení

U tří zkušebních těles, která byla zapálena, byla po vyhoření těkavých látek a jejich zchladnutí na pokojovou teplotu změřena pevnost v tlaku na měřicím zařízení LRU –D. Výsledky měření a základní statistické údaje jsou uvedeny v **tab. 10**. Manipulační pevnost po zapálení se s rostoucím obsahem vláken mírně zvyšuje do obsahu vláken 0,5 hm. %, při obsahu vláken 1 hm. % je manipulační pevnost nižší než u směsi bez přídavku vláken, viz **obr. 21**.

Při testu rozptylů pro manipulační pevnost po zapálení vyšla hodnota p menší než 0,05 a proto nelze použít test ANOVA a je nutné porovnat statistické soubory mezi sebou jednotlivě pomocí testu 2 sample t (slouží k porovnání středních hodnot dvou souborů). **Tab. 11** ukazuje, zda je mezi jednotlivými směsmi statisticky významný rozdíl. Směs s obsahem vláken 1 hm. % má statisticky významně nižší pevnosti než ostatní směsi. Nejvyšší průměrné pevnosti dosáhla směs s obsahem vláken 0,5 hm. %, ze statistického hlediska však nemá významně vyšší pevnost než směs bez vláken a směs s obsahem 0,05 hm. % nylonových vláken.

**Tab. 10** Pevnost v tlaku u vzorků po zapálení

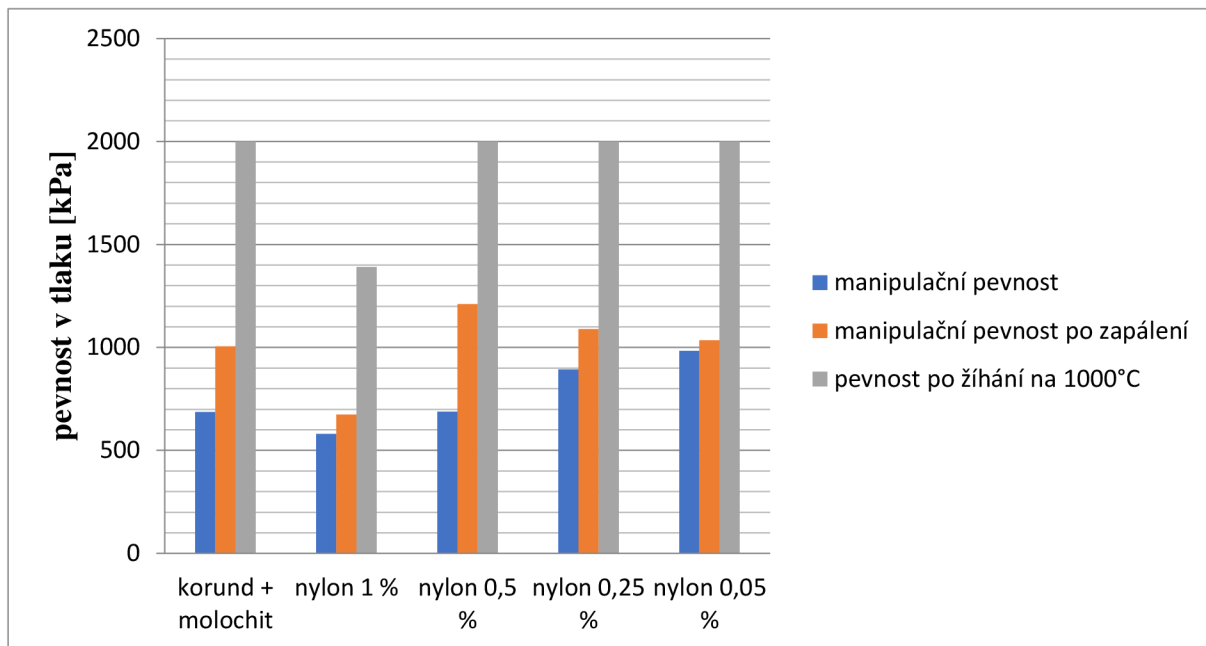
směs	pevnost v tlaku po zapálení [kPa]		
	hodnota	$\bar{x}$	s
Korund + molochit	980	997	47,3
	1050		
	960		
0,05 % nylon	960	1010	55,7
	1070		
	1000		
0,25 % nylon	1120	1100	20
	1080		
	1100		
0,5 % nylon	960	1127	201
	1070		
	1350		
1 % nylon	690	680	10
	680		
	670		

**Tab. 11** Porovnání významnosti rozdílů v pevnostech pro jednotlivé směsi

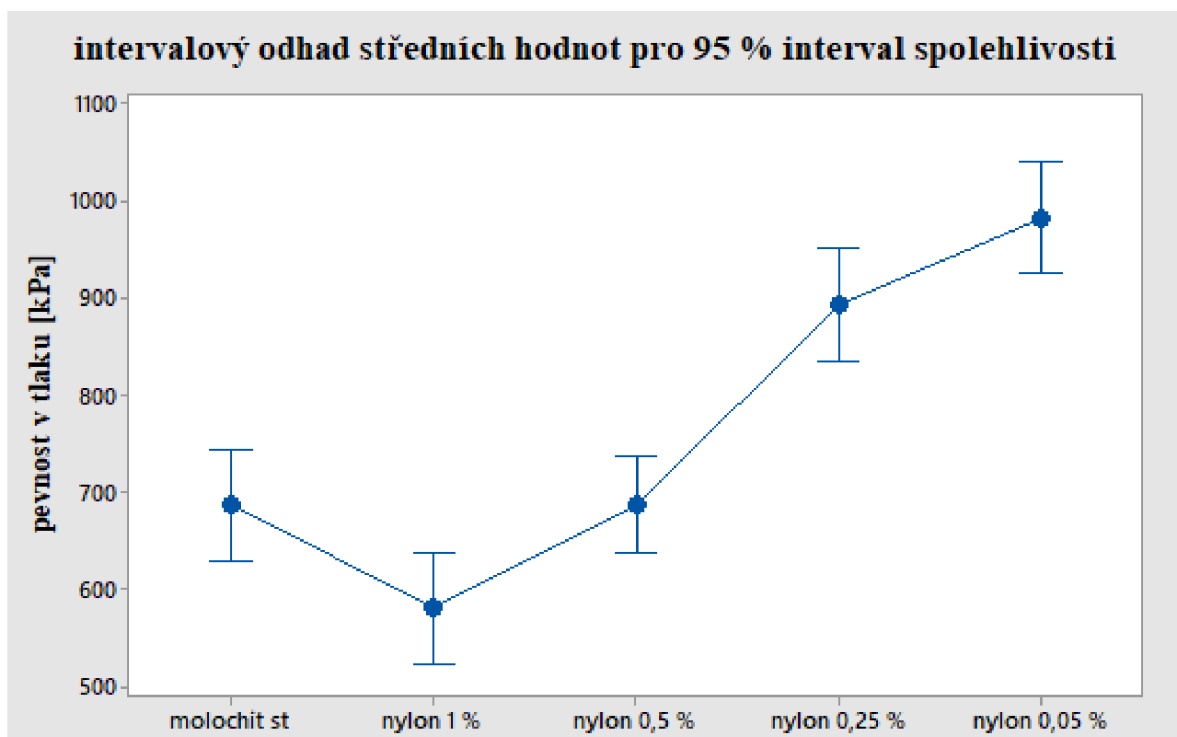
	Korund + molochit	nylon 1 %	nylon 0,5 %	nylon 0,25 %	nylon 0,05 %
Korund + molochit	x	rozdíl	ne	rozdíl	ne
nylon 1 %	rozdíl	x	rozdíl	rozdíl	rozdíl
nylon 0,5 %	ne	rozdíl	x	rozdíl	ne
nylon 0,25 %	rozdíl	rozdíl	rozdíl	x	ne
nylon 0,05 %	ne	rozdíl	ne	ne	x

### Pevnost jader po žihání na 1000 °C

Tři zkušební tělesa od každé směsi byla po vyhoření těkavých látek žihána na 1000 °C. Doba výdrže na 1000 °C byla 3 hodiny, poté se vzorky nechali vychladnout v peci na pokojovou teplotu. Následně byla u vzorků změřena pevnost v tlaku na měřicím zařízení LRU – D. Všechny směsi vyjma směsi s obsahem 1 hm. % nylonových vláken přesáhly maximální měřitelnou hodnotu přístroje 2 MPa, proto byly následně změřeny pevnosti ve stříhu na tom samém měřicím přístroji. Směs s obsahem 1 hm. % nylonových vláken dosáhla střední hodnoty pevnosti 1391 kPa.



Obr. 21 Sloupcový graf porovnávající hodnoty pevností jednotlivých směsí



Obr. 22 Intervalový odhad středních hodnot pevnosti jader v tlaku za syrova

### Pevnost ve stříhu po žihání na 1000 °C

Alespoň tři zkušební tělesa od každé směsi byla po vyhoření těkavých látek žihána na 1000 °C. Doba výdrže na 1000 °C byla 3 hodiny, poté se vzorky nechali vychladnout v peci na pokojovou teplotu. Následně byla u vzorků změřena pevnost ve stříhu na měřicím zařízení LRU – D. Výsledky měření a základní statistické údaje jsou uvedeny v **tab. 12**.

Sloupcový graf (**obr. 23**) ukazuje nejvyšší pevnosti ve stříhu po žihání na 1000 °C při použití směsi s 0,05 hm. % nylonových vláken.

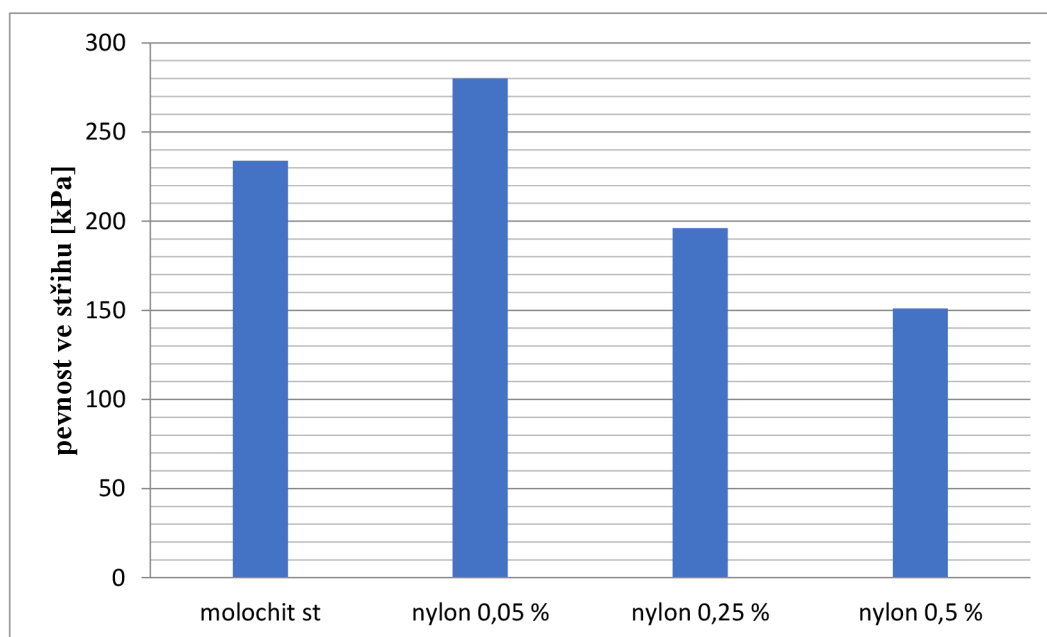


Opět bylo provedeno statistické zpracování dat pomocí testu ANOVA. Test shodnosti rozptylů potvrdil shodnost rozptylů, viz **obr. 24**. Na **obr. 25** je intervalový odhad středních hodnot pro interval spolehlivosti 95 % pomocí testu ANOVA. Z porovnání intervalů je patrné, že pouze směs s obsahem 0,05 hm. % nylonových vláken má vyšší pevnost než směs s obsahem 0,5 hm. % vláken. Jinak mezi směsmi není významný rozdíl v pevnostech.

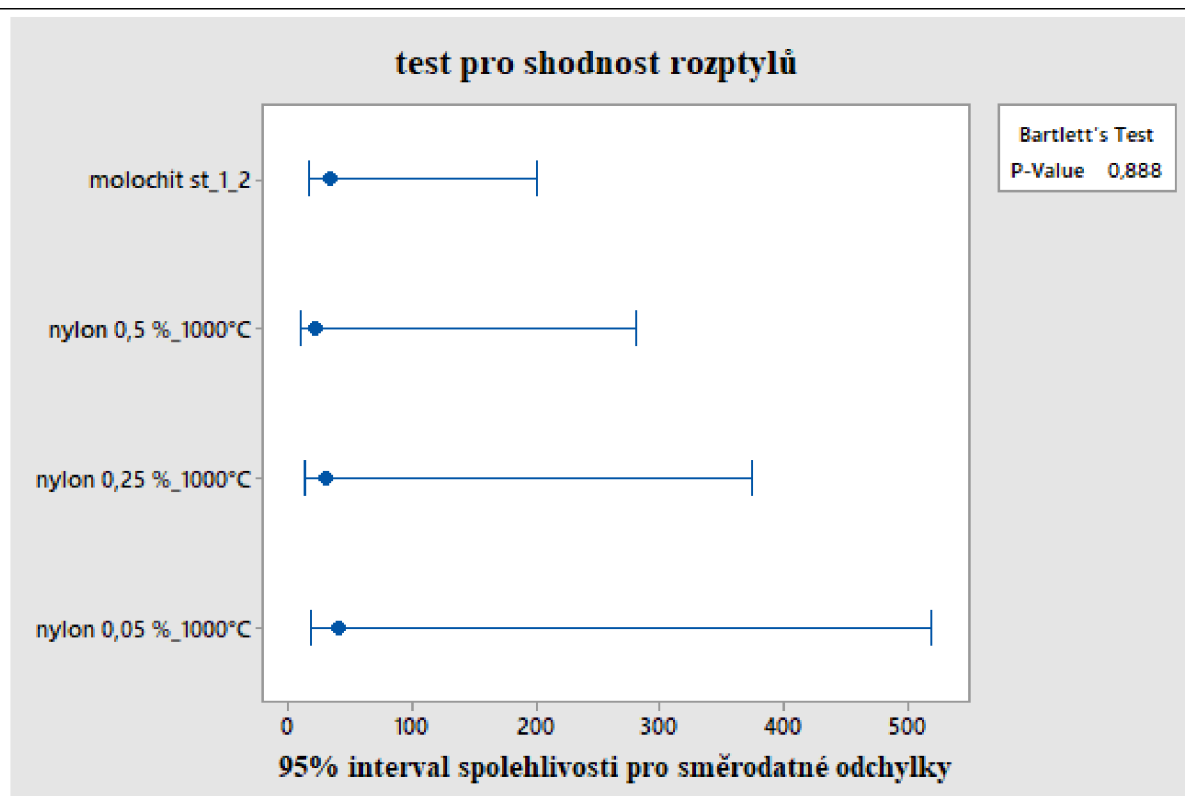
Zvyšování obsahu vláken ve směsi nad 0,5 hm. % nedává smysl z hlediska zvýšení pevnostních charakteristik. Podle naměřených výsledků se jako optimální množství přidaných vláken jeví směs s obsahem vláken 0,05 hm. %. Při použití velkého množství nylonových vláken je pevnost jader po žihání nižší, což je pravděpodobně způsobeno vrubovým efektem dutin vzniklých po vypálených vláknech.

**Tab. 12** Pevnost ve stříhu u vzorků žiháných na 1000 °C

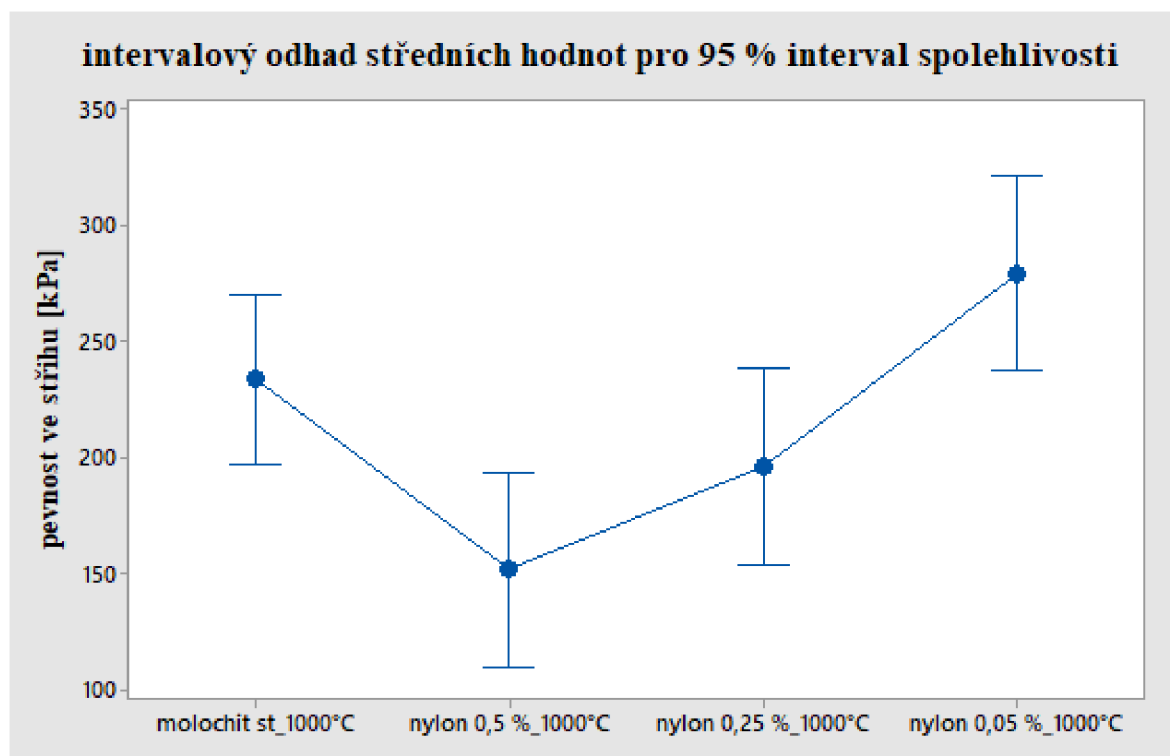
směs	pevnost ve stříhu po žihání na 1000 °C [kPa]		
	hodnota	$\bar{x}$	s
Korund + moločit	260	234	33,5
	185		
	250		
	240		
0,05 % nylon	288	278	41,1
	235		
	316		
0,25 % nylon	182	196	29,6
	176		
	230		
0,5 % nylon	176	151	22,2
	133		
	145		



**Obr. 23** Porovnání pevnosti ve stříhu jednotlivých směsí



Obr. 24 Test shodnosti rozptylů pro žíhané vzorky



Obr. 25 Intervalový odhad středních hodnot pevnosti ve střihu u žíhaných vzorků

## 7.2 Využití nespalitelných vláken

Ve studii [23] bylo využito kombinace skelných vláken a alumino-silikátových vláken, které byly přidány do keramické suspenze. V obou případech byly naměřeny vyšší pevnosti než

u suspenze bez vláken. Nejvyšší hodnoty byly dosaženy při žihání na 950 °C a to 4,15 MPa. Dále bylo zjištěno, že přidání vláken zvyšuje prodyšnost skořepiny.

Problém s vlákny může nastat v případě, že se vlákna shlukují k sobě a nejsou rovnoměrně rozptýleny. To může vést ke snížení pevnosti vlivem vrubového účinku shluklých vláken. Tento problém řešili v Buntrock Industries přidáním Carb – O – Silu do keramické suspenze, který brání shlukování vláken [24].

Čedičové vlákno (BF) je silikátové vlákno s vynikajícím výkonem, jednoduchým procesem přípravy a nízkou cenou, které se vyrábí z široce rozšířených čedičových rud při vysokých teplotách bez dalších chemických přísad a škodlivých látek [25; 26; 27; 28]. BF má vysokou tepelnou odolnost, nehořlavost, pohltivost zvuku a voděodolnost [29; 30]. Jedná se o cenově výhodný a vysoce pevný materiál. Pevnost f BF je mezi pevností skleněných a uhlíkových vláken, ale výrobní náklady BF mírně převyšují cenu skelných vláken a pouze jednu desetinu uhlíkových vláken.

Nižší výrobní náklady dělají z BF silnou náhradu za uhlíková vlákna. Proto se BF široce používá v mnoha ohledech, jako jsou kompozity na bázi pryskyřic, třecí materiály, materiály pro stavbu lodí, tepelně izolační materiály, automobilový průmysl, vysokoteplotní filtrační tkaniny a ochranná pole. Zejména v oblasti kompozitů na bázi pryskyřice vyztužených BF prokázal silný aplikační potenciál. Gogoleva a kol. [31] připravili kompozit BF/polyethen a zjistili, že přidání BF zvýšilo krystalinitu kompozitu a významně snížilo rychlost opotřebení. Wang a kol. [32] uvedli, že BF může zlepšit mechanické vlastnosti, zpomalení hoření a tepelnou stabilitu polypropenu. Kromě toho může BF jako vyztužný materiál v zásadě zlepšit mechanické vlastnosti, odolnost proti korozi a tepelnou stabilitu kompozitů na bázi PVC [33; 34; 35], čímž se rozšiřuje aplikační pole a rozsah výrobků z PVC.

### 7.2.1 Experiment s využitím nespalitelných vláken

Cílem experimentu je ověřit možnost zvýšení pevnosti jader přidáním čedičových vláken do keramické směsi. Pro experiment s využitím nespalitelných vláken byla zvolena čedičová vlákna o průměru 20  $\mu\text{m}$  a délce 6 mm, která se běžně využívají jako výztuž do betonu. Použita byla vazná kapalina podle standardní receptury a žáruvzdorný materiál byl korund s jemným podílem molochitu, jako akcelerátor byl použit octan amonný.

#### Postup při experimentu

- Byla připravena vazná kapalina podle SR, která se nechala den odstát.
- Byla připravena směs žáruvzdorného materiálu.
- Celkem byly připraveny 3 směsi s obsahem vláken 0,05 hm. %, 0,25 hm. %, 0,5 hm. %, které byly odlity do jaderníků standardních zkušebních těles.
- U každé směsi byla nejméně u tří vzorků měřena pevnost v tlaku: manipulační za sirova (po vytažení z jaderníku, 15 min od nalití do jaderníku), manipulační pevnost po zapálení a pevnost po žihání na 1000 °C.

## 7.2.2 Příprava směsi

Pro přípravu keramické suspenze na 10 zkušebních vzorků bylo zapotřebí 2 kg korundu s molochitem, 320 ml vazné kapaliny a 48 ml akceleratoru.

Do laboratorního lopatkového mísiče byla nasypána žáruvzdorná hmota korundu s molochitem. Poté byla směs mísená, aby se zhomogenizovala, následně byla do směsi přidána čedičová vlákna. Po důkladném promísání byla do směsi přidána vazná kapalina a směs byla zředěna etylalkoholem na požadovanou tekutost. Na závěr byl přidán akcelerator, který byl rychle promísán (5 – 10 s) a vzniklá směs byla odlita do jaderníku zkušebních těles. Při ředění směsi alkoholem je třeba brát v úvahu následně přidané množství roztoku akceleratoru, aby směs po přidání akceleratoru nebyla příliš řídká.

Při přípravě směsi bylo pozorováno zhoršení tekutosti směsi se zvyšujícím se přídavkem vláken a směsi s přídavkem vláken bylo proto nutné více ředit etylalkoholem na požadovanou tekutost.

## 7.2.3 Vyhodnocení mechanických vlastností směsí

### Manipulační pevnost za syrova

U tří zkušebních těles od každé směsi byla změřena pevnost v tlaku ihned po vyjmutí těles z jaderníku (15 min od nalití směsi do jaderníku) na měřicím zařízení LRU – D. Výsledky měření a základní statistické údaje jsou uvedeny v **tab. 13**.

Z průměrných hodnot jednotlivých směsí byl následně zkonstruován sloupcový graf pevností v tlaku pro jednotlivé směsi (**obr. 26**). Z grafu je patrné, že přidané množství vláken nezvyšuje pevnost v tlaku oproti směsi bez přídavku čedičových vláken. Sloupcový graf ukazuje, že se manipulační pevnost jader se zvyšujícím obsahem čedičových vláken významně nemění a je přibližně stejná jako v případě směsi bez obsahu vláken. Toto zjištění bylo i statisticky ověřeno ve statistickém programu minitab testem ANOVA. Pro zvýšení přesnosti testu je nutné nejprve provést test na shodnost rozptylů. Test shodnosti rozptylů prokázal, že dané statistické soubory mají shodné rozptyly. **Obr. 27** ukazuje, že intervaly se překrývají a se spolehlivostí 95 % se manipulační pevnosti jednotlivých směsí od sebe neliší a jsou tedy shodné.

**Tab. 13** Pevnost v tlaku za syrova

směs	pevnost v tlaku [kPa]		
	hodnota	$\bar{x}$	s
Korund + moločit	690	687	45,1
	640		
	730		
0,05 % čedič	660	700	36,1
	730		
	710		
0,25 % čedič	650	700	43,6
	720		
	730		
0,5 % čedič	670	720	55,7
	780		
	710		

### Manipulační pevnost po zapálení

U 3 zkušebních těles, která byla zapálena, byla po vyhoření těkavých látek a jejich zchladnutí na pokojovou teplotu změřena pevnost v tlaku na měřicím zařízení LRU – D. Výsledky měření a základní statistické údaje jsou uvedeny v **tab. 14**.

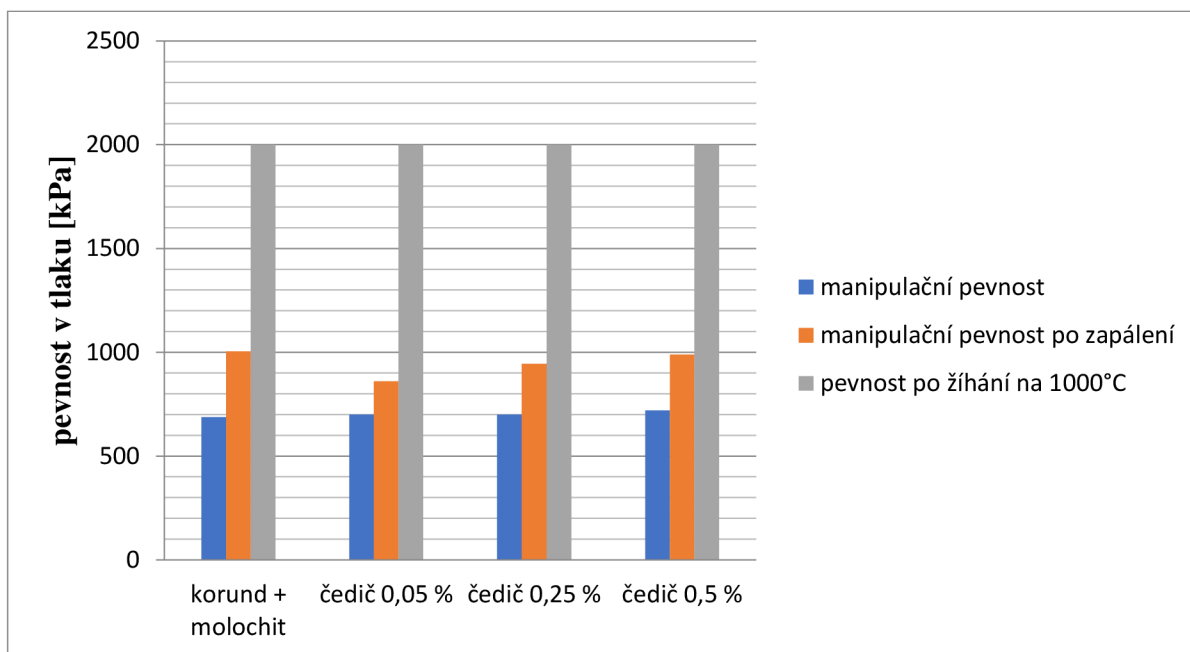
Ze sloupcového grafu (**obr. 26**) je dále patrné, že přidavek čedičových vláken nezvyšuje manipulační pevnost po zapálení oproti směsi bez přídavku vláken. Opět byl proveden test shodnosti rozptylů, který s hodnotou  $p$  větší než 0,05 potvrdil shodnost rozptylů. Následně byl proveden intervalový odhad středních hodnot pro interval spolehlivosti 95 % pomocí testu ANOVA (**obr. 28**). Z grafu je možné pozorovat překrytí všech intervalů vyjma intervalu směsi s obsahem 0,05 hm. % čedičových vláken. Směs s obsahem 0,05 hm. % čedičových vláken má se spolehlivostí 95 % statisticky významně nižší pevnost po zapálení než ostatní testované směsi.

**Tab. 14** Pevnost v tlaku u vzorků po zapálení

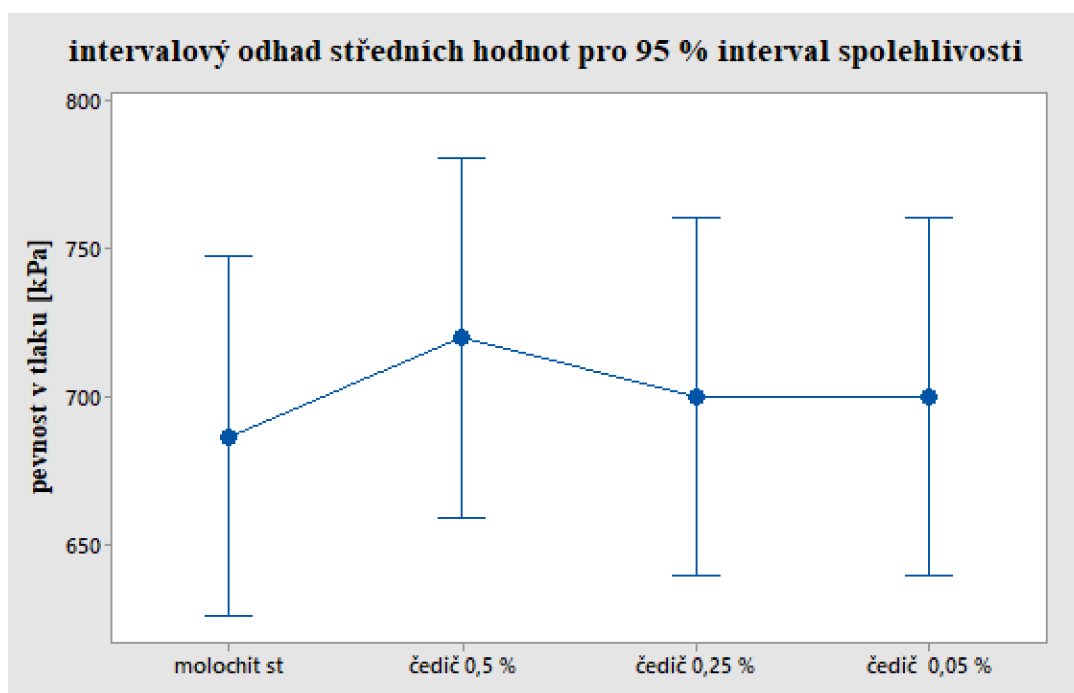
směs	pevnost v tlaku po zapálení [kPa]		
	hodnota	$\bar{x}$	s
Korund + moločit	980	997	47,3
	1050		
	960		
0,05 % čedič	660	837	32,1
	730		
	710		
0,25 % čedič	650	938	16,1
	720		
	730		
0,5 % čedič	670	993	11,6
	780		
	710		

### Pevnost po žihání na 1000 °C

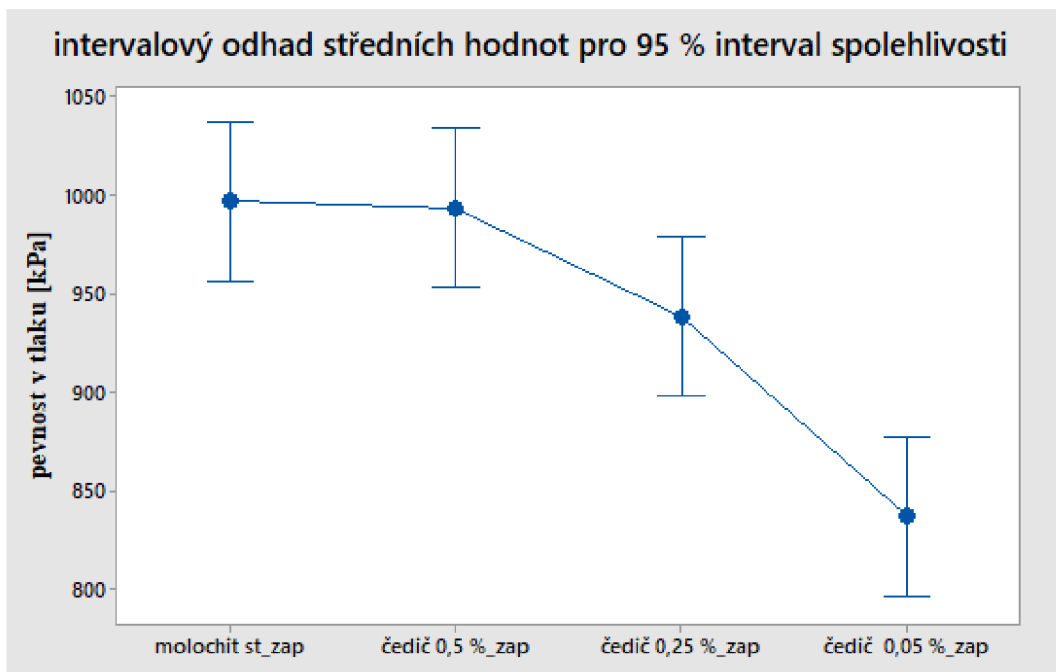
Tři zkušební tělesa od každé směsi byla po vyhoření těkavých látek žihána na 1000 °C. Doba výdrže na 1000 °C byla 3 hodiny, poté se vzorky nechali vychladnout v peci na pokojovou teplotu. Následně byla u vzorků změřena pevnost v tlaku na měřicím zařízení LRU – D. U všech směsí přesáhla pevnost maximální hodnotu rozsahu měřicího přístroje 2 MPa a statistické porovnání tak nemá význam. Proto bylo u směsí, které přesáhly hodnotu 2 MPa v tlaku provedeno měření pevnosti ve stříhu.



Obr. 26 Sloupcový graf porovnávající hodnoty pevnosti jednotlivých směsí



Obr. 27 Intervalový odhad středních hodnot pevnosti jader v tlaku za syrova



**Obr. 28** Intervalový odhad středních hodnot pevnosti v tlaku u vzorků po zapálení

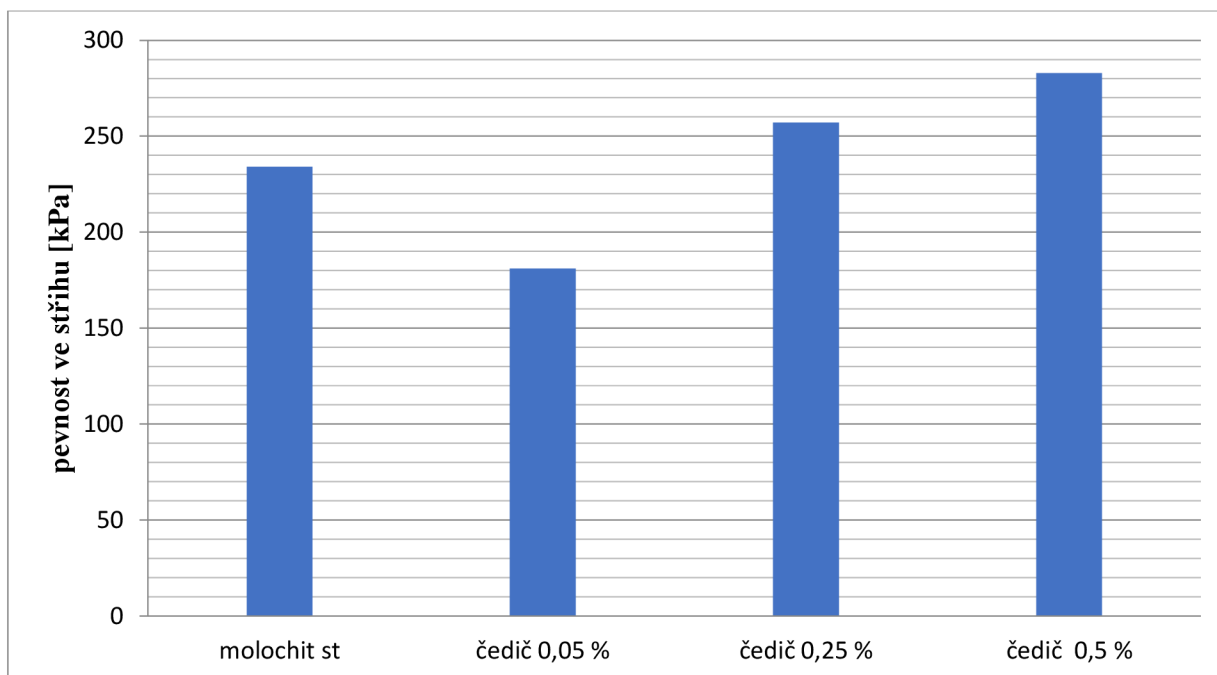
### Pevnost ve stříhu po žihání na 1000 °C

Alespoň tři zkušební tělesa od každé směsi byla po vyhoření těkavých látek žihána na 1000 °C. Doba výdrže na 1000 °C byla 3 hodiny, poté se vzorky nechali vychladnout v peci na pokojovou teplotu. Následně byla u vzorků změřena pevnost ve stříhu na měřicím zařízení LRU – D. Výsledky měření a základní statistické údaje jsou uvedeny v **tab. 15**.

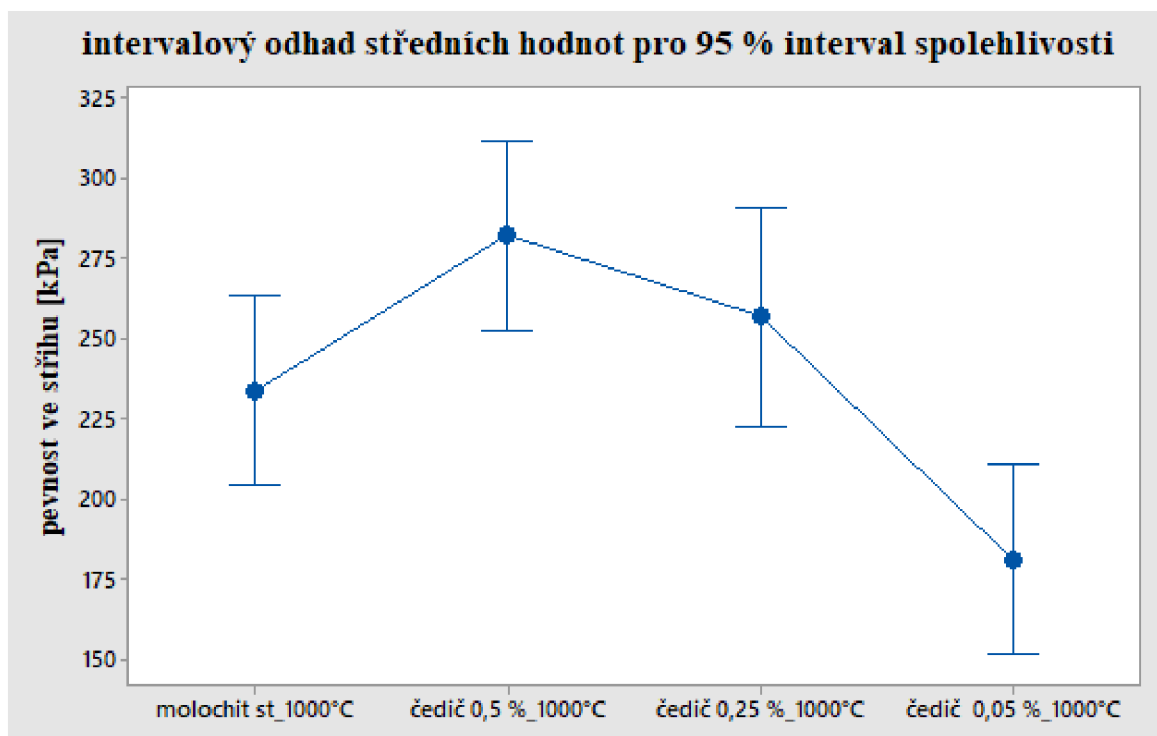
Na sloupcovém grafu (**obr. 29**) lze pozorovat nárůst pevnosti po žihání na 1000 °C se zvyšujícím se obsahem čedičových vláken. Po provedení testu pro shodnost rozptylů a testu ANOVA (**obr. 30**) lze konstatovat, že směsi s obsahem 0,25 a 0,5 hm. % čedičových vláken mají vyšší pevnost než směs s obsahem 0,05 hm. % čedičových vláken.

**Tab. 15** Pevnost ve stříhu u vzorků žihaných na 1000 °C

směs	pevnost v tlaku po zapálení [kPa]		
	hodnota	$\bar{x}$	s
Korund + molochit	980	997	47,3
	1050		
	960		
0,05 % čedič	660	837	32,1
	730		
	710		
0,25 % čedič	650	938	16,1
	720		
	730		
0,5 % čedič	670	993	11,6
	780		
	710		



Obr. 29 Porovnání pevnosti ve stříhu jednotlivých směsí



Obr. 30 Intervalový odhad středních hodnot pevnosti ve stříhu u žíhaných vzorků



### 7.3 Hodnocení vnitřní struktury jader s vlákny

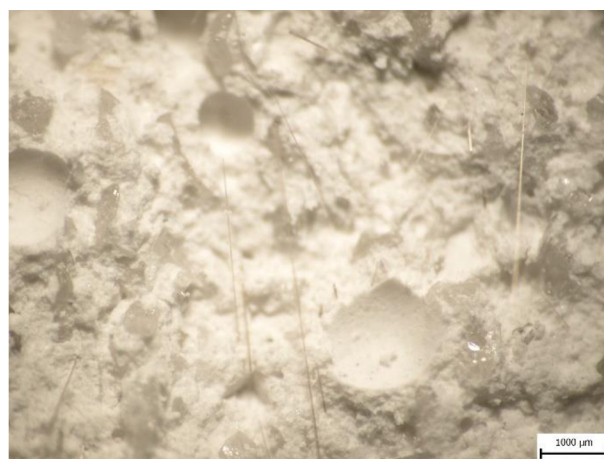
U zkušebního tělesa v syrovém stavu byla hodnocena vnitřní struktura po rozlomení zkušebního tělesa. Pro pozorování a hodnocení vzorků byla nejprve použita stereoskopický mikroskop a pro detailnější pozorování bylo použito pozorování a pomocí elektronové mikroskopie.

Při pozorování na stereoskopickém mikroskopu můžeme pozorovat strukturu lomové plochy vzorku v nezapáleném (syrovém) stavu s nylonovými vlákny **obr. 31a** a vzorku čedičovými vlákny **obr. 31b**. Na obou snímcích lze pozorovat póry zapříčiněné vzduchovými bublinami o průměru velikosti cca od 0,2 do 2 mm. Dále je možné pozorovat hrubé frakce korundu a jemné podíly molochitové moučky. Dále je možné pozorovat, že vlákna jsou na obou vzorcích orientována neuspořádaně.

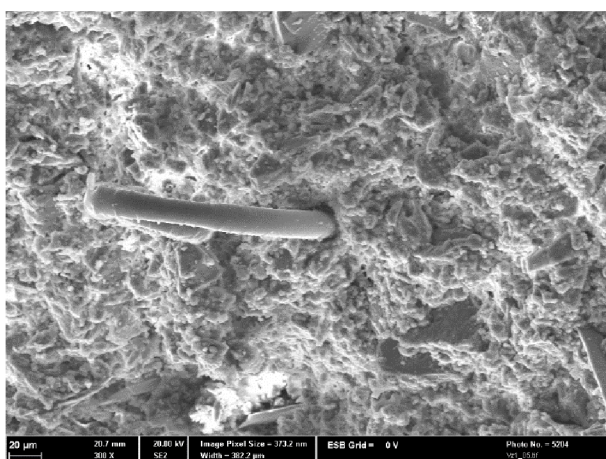
Na elektronovém mikroskopu bylo možné pozorovat vlákna ve větším detailu, viz **obr. 31c**, **31d**). Nylonová vlákna jsou pružnější a mají tendenci se různě kroutit a zauzlovat se. Čedičová vlákna se nekroučí a při větším ohybu mají sklon k lámání.



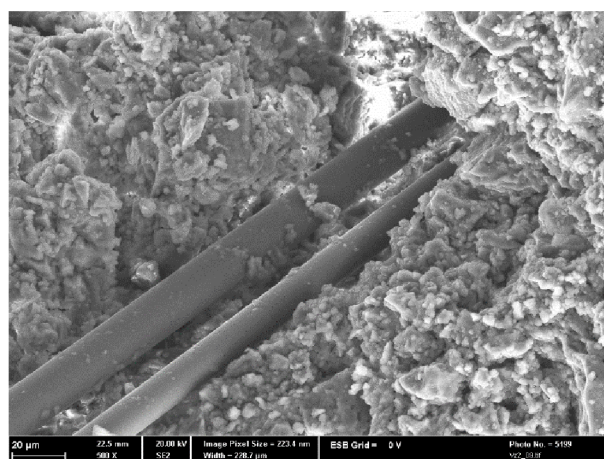
a) nylonová vlákna, stereomikroskop - původní zvětšení 44 x



b) čedičová vlákna, stereomikroskop - původní zvětšení 44 x



c) nylonová vlákna, elektronový mikroskop - původní zvětšení 300 x



d) čedičová vlákna, elektronový mikroskop - původní zvětšení 500 x

**Obr. 31** Vnitřní struktura vzorků s nylonovými a čedičovými vlákny

## 8 ETAPA 4 - VYUŽITÍ PŘÍSADY ORGANICKÝCH LÁTEK

Zvyšujících se požadavků technických zařízení často na pevnost, mechanickou a korozní odolnost apod. často nelze dosáhnout jediným materiálem. V případě funkčních materiálů je hlavním úkolem navrhnout vhodný materiál pro konkrétní funkci, kterou musí vykonávat (např. biomedicínské, optické, elektronické atd.) Při zachování minimálního rozptylu mechanických vlastností umožňujících manipulaci a integraci do zařízení nebo struktury. Neexistují žádné jednotlivé materiály schopné poskytnout široký seznam vynikajících vlastností, takže k získání takové jedinečné kombinace vlastností by bylo mnohokrát nutné použít kombinaci několika materiálů. Vhodných vlastností lze dosáhnout použitím kompozitu, což je vícefázový materiál, který si zachovává alespoň částečně vlastnosti různých složek tak, aby byla získána lepší kombinace vlastností. Další možností je využití hybridních anorganicko-organických materiálů připravených metodou sol-gel [6; 36; 37; 38].

### 8.1 Anorganicko-organické hybridní materiály

Všestrannost koloidního stavu umožňuje přípravu hybridních materiálů mícháním anorganických a organických složek v měřítku nanometrů prakticky v jakémkoli poměru. Různé vstupní suroviny vnášejí do materiálu skupiny atomů, které modifikují vlastnosti výsledného anorganicko-organického materiálu. Základními surovinami pro přípravu jsou alkoksidy křemíku a alkylalkoxysilany, které tvoří anorganickou polymerní síť a zajišťují tvrdost, teplotní stabilitu a nízkou teplotní roztažnost výsledného materiálu. Vlastnosti anorganické sítě jsou dále modifikovány atomy titanu, hliníku a zirkonia, které jsou vnášeny ve formě alkoksidů a zvyšují tvrdost a index lomu výsledného materiálu. Dále mohou být ovlivněny elektrické vlastnosti výsledného materiálu například podle Yanga a kolektivu se se zvyšujícím obsahem zirkonia rostla i relativní permitivita výsledného materiálu. Tyto materiály, lze rozdělit do dvou základních skupin podle charakteru vazby mezi anorganickou a organickou částí [6; 37; 39].

### 8.2 Hybridy s nereaktivní organickou částí

V této skupině jsou mezi těmito částmi pouze slabé Van der Waalsovy síly nebo vodíková vazba a organická část je relativně slabě vázána. Izolované organické molekuly nebo polymery jsou v anorganické síti spíše stericky zadržovány a materiál vzniká prostým uzavřením organických částí do anorganické sítě při gelaci a v některých případech lze organickou část rozpouštěním v rozpouštědle odstranit. Výsledný materiál je tvořen dvěma (nebo více) složkami vzájemně promísenými na molekulární úrovni a výsledné vlastnosti materiálu jsou kombinací vlastností těchto částí. Nereaktivní organické skupiny v alkoksysilanech, například methyl, fenyl nebo propylskupina, modifikují výsledné vlastnosti materiálu organickými skupinami a zvyšují elasticitu výsledného materiálu a mají dominantní vliv na povrchové vlastnosti materiálu, jeho smáčivost (hydrofobní nebo hydrofilní charakter povrchu) a adsorbční vlastnosti. Vstup methylových skupin do sítě vede k xerogelům s malým zesíťováním, protože methylové skupiny nejsou hydrolyzovatelné, méně husté, ale kompaktnější. Snížení zesíťování vede k méně tuhým strukturám, kde náplň siloxanových řetězců musí být vyšší. Proto xerogely s vyšším obsahem MTES (methyltriethoxysilan) by

měly mít méně prázdných dutin a sníženou pórovitost. Alkylové nebo arylové skupiny R jsou zajímavé z několika důvodů. Zaprvé umožňují snadnou modifikaci sítě oxidu křemičitého bez zavádění příliš objemných nebo reaktivních látek organických skupin. Zadruhé, poskytují hydrofobicitu výsledného xerogelu a za třetí mohou sloužit jako modely pro studium chemie sol-gel složitějších substituentů R [6; 39].

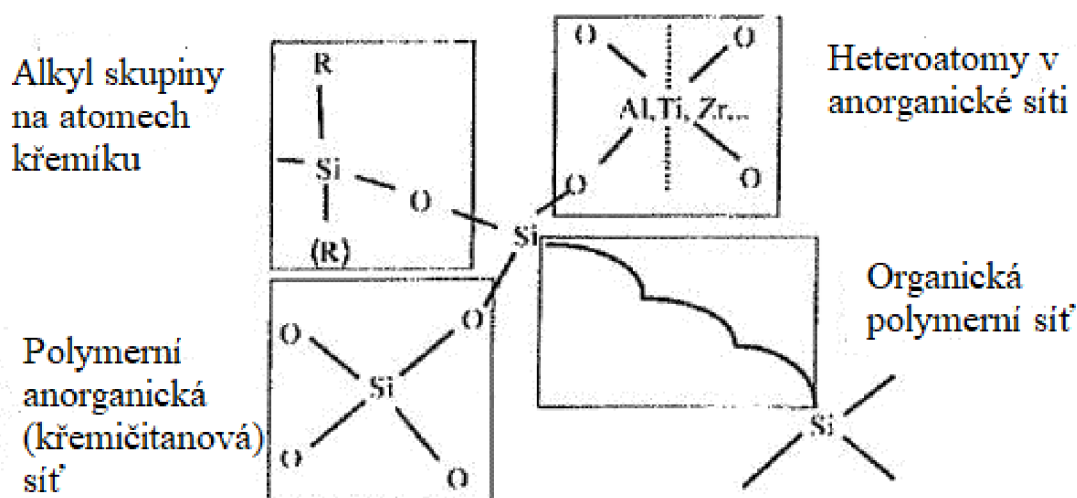
### 8.3 Hybridy s reaktivní organickou částí

Druhá skupina tvoří mezi organickou a anorganickou částí klasické kovalentní vazby (s různou polaritou s přechodem až do iontové vazby) a výsledný materiál může mít velmi rozdílné vlastnosti proti typickým vlastnostem čistě organických nebo anorganických materiálů. Tím je získán nový materiál často s unikátními mechanickými, chemickými nebo fyzikálními vlastnostmi jinak nezískatelnými. Ve většině případů je vazba mezi anorganickou a organickou částí materiálu realizována kovalentní vazbou Si – C a z hlediska fázového se v tomto případě nejedná o kompozity, ale o hybridní anorganicko – organické polymery tvořící jednu velkou makromolekulu. Řada těchto materiálů je patentována a objevují se již v technické praxi například ORMOCER (ORganically MOdified CERamic) nebo ORMOSIL (ORganically MOdified SILica).

Reaktivní organické skupiny v alkylalkoxysilanech, například vynil, methakryl nebo epoxyskupiny, jsou schopny působením katalyzátorů nebo UV záření polymerovat mezi sebou nebo s dalšími přidanými organickými monomery (methylmethakryláty nebo epoxidy) za vzniku organické polymerní sítě, která zajišťuje elasticitu výsledného materiálu a zvyšuje jeho teplotní roztažnost. Reaktivní organické skupiny také mohou dodatečně specifickými chemickými reakcemi vázat na povrch výsledného materiálu další látky. Na **obr. 32** je schematicky znázorněna struktura výsledného anorganicko-organického materiálu [6].

Základní rozdíl proti čistě anorganickým materiálům je ve způsobu zhutnění keramické hmoty. U anorganických materiálů, je to výhradně tepelné zpracování. Bez TZ zůstává materiál porézní. Některé typy anorganicko – organických materiálů se sice mohou také úplně nebo částečně zhutnit TZ, běžně však ke zhutnění dochází vyvoláním polymerace organické části s vhodnými funkčními skupinami pomocí UV záření nebo katalyzátorů.

Anorganicko-organické materiály tohoto typu jsou vlastně přechodným materiálem mezi anorganickými skly a keramikou, silikony a organickými polymery. Změnou poměru jednotlivých vstupních surovin a poměru anorganické a organické části výsledného materiálu lze v širokém rozsahu měnit jeho konečné mechanické, chemické a fyzikální vlastnosti [6].



Obr. 32 Schematické znázornění struktury výsledného anorganicko-organického materiálu [6]

## 8.4 Experiment s využitím přídatku přírodních pryskyřic do keramické směsi

Pro experiment s využitím kalafuny (přírodní pryskyřice rozpustná v etylalkoholu) byly připraveny 2 směsi s obsahem kalafuny 1 a 2 hm. %. Použita byla vazná kapalina podle standartní receptury a žáruvzdorný materiál byl korund s jemným podílem molochitu, jako akcelerátor byl použit octan amonný.

### 8.4.1 Kalafuna

Kalafuna, druh levného obnovitelného zdroje, se získává destilací pryskyřice vylučované z borovic a jehličnanů. Hlavními složkami kalafuny jsou pryskyřičné kyseliny, které se skládají z různých druhů kyselin (jako je kyselina dehydroabietová (DA), kyselina palustrová, kyselina abietová a kyselina neoabietová). Pryskyřičné kyseliny, které jsou přítomné v borové kalafuně, jí dodávají jedinečné vlastnosti: odolnost vůči vodě, vysoké filmotvorné vlastnosti, rozpustnost v mnoha organických rozpouštědlech, dobrá kompatibilita s mnoha polymerními materiály, plasticita a relativní adheze. Kalafuna je snadno rozpustná v diethyletheru, acetonu, methanolu, ethanolu, trichlorethylenu, octové a mastných kyselinách, benzenu, toluenu a benzínu. Díky přítomnosti reaktivních míst karboxylové skupiny anebo konjugovaných dvojných vazeb v hydrofenantrenových strukturách může být kalafuna přeměněna na různé druhy následných derivátů, jako jsou inkousty, lepidla, nátěry, izolační materiály, kosmetika, laky, léky, žvýkačky atd. [40; 41; 42; 43; 44; 45; 46].

### 8.4.2 Šelaková pryskyřice

Šelak je přírodní pryskyřice živočišného původu, používaná po celém světě jako filmotvorný materiál, termoplast, izolant, lepidlo, tmel a v mnoha dalších aplikacích. Je vylučován

koloniemi drobného hmyzu zvaného *Kerria lacc*, který se vyskytuje na indickém subkontinentu. Tomuto hmyzu se daří na jemných výhoncích určitých hostitelských rostlin. Pryskyřice se vylučuje jako obal pro larvy hmyzu a sbírá se ze stromů řezáním větví obsahujících pryskyřičné inkrustace, seškrabováním a dalším zpracováním [47; 48; 49].

Šelaková pryskyřice je hojně využívána při restaurování nábytku nebo ve výrobě hudebních nástrojů jako krycí a ochranná vrstva o vysokém lesku a pevnosti. Šelak je dále používán pro nanášení bioaktivních a biokompatibilních povlaků, kde zajišťuje dostatečnou pevnost a přilnavost povlaků. [50; 51]

Šelaková pryskyřice podléhá s věkem různým chemickým změnám, v důsledku čehož dochází ke zhoršování fyzikálních a chemických vlastností laku. Čerstvý lak má dobrou tekutost, dobu tepelné polymerace (tekutost a životnost za tepla) a zcela se rozpouští ve svých rozpouštědlech (např. alkohol). Jak stárne, šelak pomalu ztrácí svou rozpustnost v alkoholu, stává se méně tekutým a má horší životnost za tepla v důsledku pomalých polymeračních reakcí. Několik výzkumných pracovníků [47; 48; 49] studovalo změny různých fyzikálně-chemických vlastností šelaku při skladování a dospělo k některým důležitým zjištěním:

- šelak podléhá polymeraci během skladování
- šelak se postupně stává nerozpustným (ve svých rozpouštědlech)
- tekutost se postupně snižuje, dokud šelak není polymerizován, což má za následek nulovou tekutost.

V lakovém průmyslu je velmi běžnou praxí míchat kalafunu, aby se zlepšily vlastnosti nižší kvality laku. Kalafuna je považována za nejlepší možnost pro zlepšení barvy, tekutosti a životnosti za tepelných vlastností šelaku, dokonce i odpadní materiál laku se prodává za dobrou cenu smícháním s kalafunou. Přimíchání kalafuny do laku zvyšuje křehkost laku, což omezuje jeho použití jako flexibilní fólie v mnoha aplikacích. [47; 48; 49]

Postup při experimentu:

- Byla připravena vazná kapalina podle SR, která se nechala den odstát.
- Byla připravena směs žáruvzdorného materiálu.
- Byly připraveny 2 roztoky kalafuny rozpuštěné v etylalkoholu a jeden roztok šelakové pryskyřice rozpuštěné v etylalkoholu.
- Celkem byly připraveny 2 směsi s obsahem kalafuny 1 hm. % a 2 hm % a jedna směs s obsahem šelaku 1 hm. %, které byly odlity do jaderníků.
- U každé směsi byla u 3 vzorků měřena pevnost za syrova (po vyjmutí z jaderníku, 15 min od nalití do jaderníku), u 3 pevnost po zapálení a u 3 vzorků pevnost po žihání na 1000 °C.

### 8.4.3 Příprava směsi

Pro přípravu keramické suspenze na 10 zkušebních vzorků bylo zapotřebí 2 kg korundu s molochitem, 320 ml vazné kapaliny a 48 ml akceleratoru.

Do laboratorního mísiče byla nasypána žáruvzdorná směs korundu s molochitem. Poté byla směs mísená tak, aby se zhomogenizovala. Následně byla do směsi přidána kalafuna rozpuštěná v 50 ml etylalkoholu, nebo šelaková pryskyřice rozpuštěná v 50 ml etylalkoholu. Po důkladném promísení byla do směsi přidána vazná kapalina a směs byla zředěna etylalkoholem na požadovanou tekutost. Na závěr byl přidán akcelerátor, který byl rychle promísen (5 – 10 s) a vzniklá směs byla odlita do jaderníku zkušebních těles. Při ředění směsi alkoholem je třeba brát v úvahu následně přidané množství roztoku akcelerátoru, aby se nestalo, že směs bude příliš řídká.

#### 8.4.4 Vyhodnocení mechanických vlastností směsí

##### Manipulační pevnost za syrova

U tří zkušebních těles od každé směsi byla změřena pevnost v tlaku ihned po vyjmutí těles z jaderníku (15 min od nalití směsi do jaderníku) na měřicím zařízení LRU – D. Výsledky měření a základní statistické údaje jsou uvedeny v **tab. 16**. Porovnání průměrných hodnot jednotlivých směsí je zobrazeno ve sloupcovém grafu (**obr. 33**). Nejvyšších hodnot manipulační pevnosti v tlaku dosahuje směs bez přídavku pryskyřic. Při obsahu pryskyřic nad 1 hm. % bylo pozorováno výrazné snížení manipulační pevnosti.

**Tab. 16** Pevnost v tlaku za syrova

směs	pevnost v tlaku [kPa]		
	hodnota	$\bar{x}$	s
Korund + molochit	690	687	45,1
	640		
	730		
1 % kalafuna	470	615	125,6
	730		
	550		
	710		
2 % kalafuna	320	415	107,7
	330		
	520		
	490		
1 % šelak	550	570	20
	570		
	590		

##### Manipulační pevnost po zapálení

U tří zkušebních těles, která byla zapálena, byla po vyhoření těkavých látek a jejich zchladnutí na pokojovou teplotu změřena pevnost v tlaku na měřicím zařízení LRU – D. Výsledky měření a základní statistické údaje jsou uvedeny v **tab. 17**. Manipulační pevnost po zapálení se s přídavkem pryskyřic zvyšuje. U kalafuny byl pozorován nárůst pevnosti po zapálení se zvyšujícím se obsahem pryskyřice ve směsi. Při použití šelakové pryskyřice bylo dosaženo nejvyšší pevnosti, která 2 MPa v tlaku, maximální měřitelnou hodnotu měřicího přístroje.

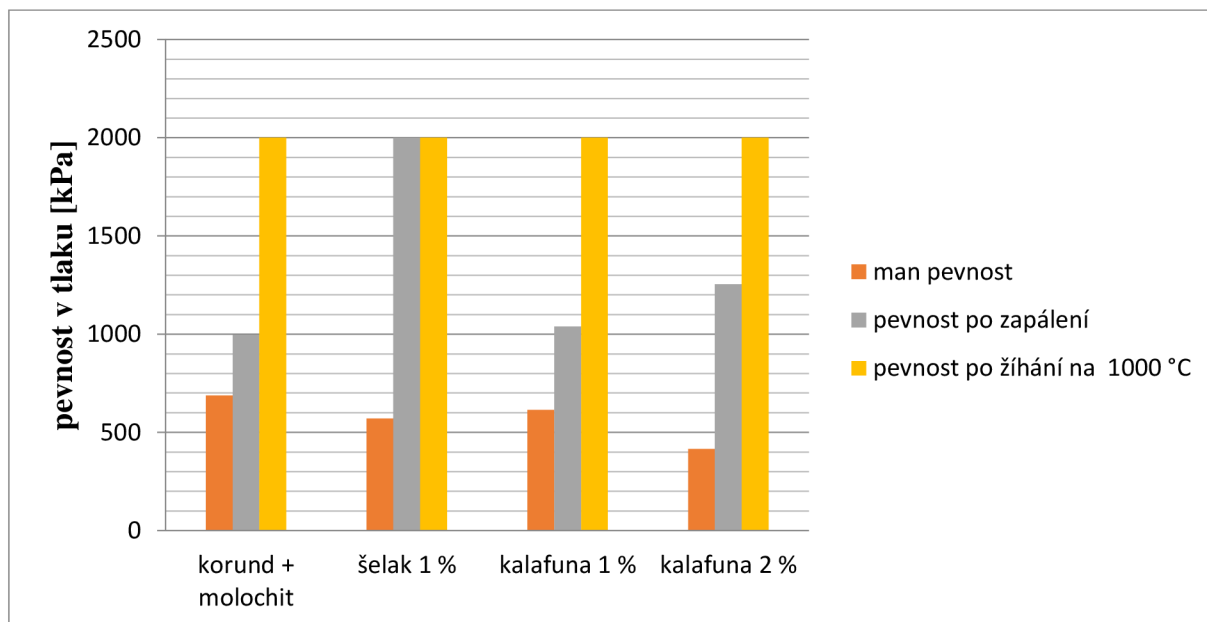
**Tab. 17** Pevnost v tlaku u vzorků po zapálení

směs	pevnost v tlaku po zapálení [kPa]		
	hodnota	$\bar{x}$	s
Korund + moločit	980	997	47,3
	1050		
	960		
1 % kalafuna	1080	1053	55,7
	1060		
	1020		
2 % kalafuna	1090	1200	96,4
	1240		
	1270		
1 % šelak	2000	2000	0
	2000		
	2000		

### Pevnost po žihání na 1000 °C

Tři zkušební tělesa od každé směsi byla po vyhoření těkavých látek žihána na 1000 °C. Doba výdrže na 1000 °C byla 3 hodiny, poté se vzorky nechaly vychladnout v peci na pokojovou teplotu. Následně byla u vzorků změřena pevnost v tlaku na měřicím zařízení LRU – D.

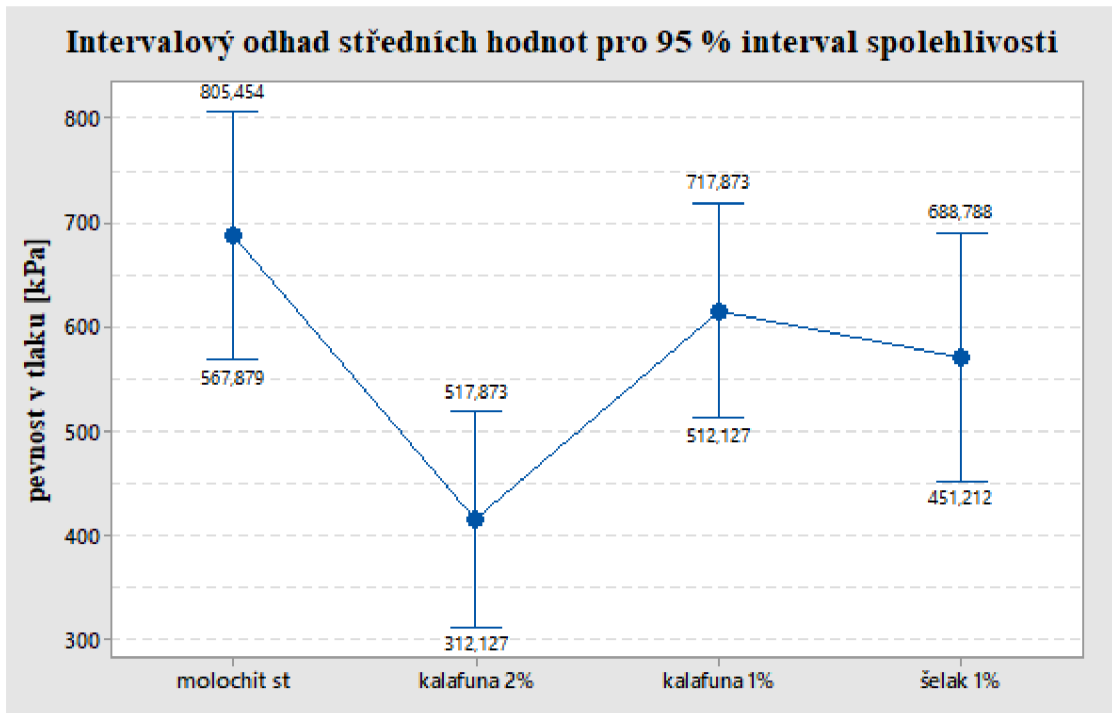
Pevnost v tlaku po žihání na 1000 °C přesáhla u všech vzorků hodnotu 2 MPa. Při přípravě vzorků bylo pozorováno zhoršení tekutosti směsi u směsi s obsahem 2 hm. % kalafuny a směs proto bylo nutné více ředit.

**Obr. 33** Sloupcový graf porovnávající hodnoty pevností jednotlivých směsí

Pro ověření významnosti rozdílů v pevnostech jednotlivých směsí bylo provedeno statistické zpracování dat v programu minitab. Zde byl zvolen jednofaktorový test pro porovnání statistických souborů One Way ANOVA. Test ověřil, že dané statistické soubory mají shodné rozptyly se spolehlivostí 95 %. Na **obr. 34** je intervalový odhad středních hodnot pro interval

spolehlivosti 95 %, který byl získán pomocí testu ANOVA. U intervalů, které se překrývají, není statisticky významný rozdíl v pevnostech směsí.

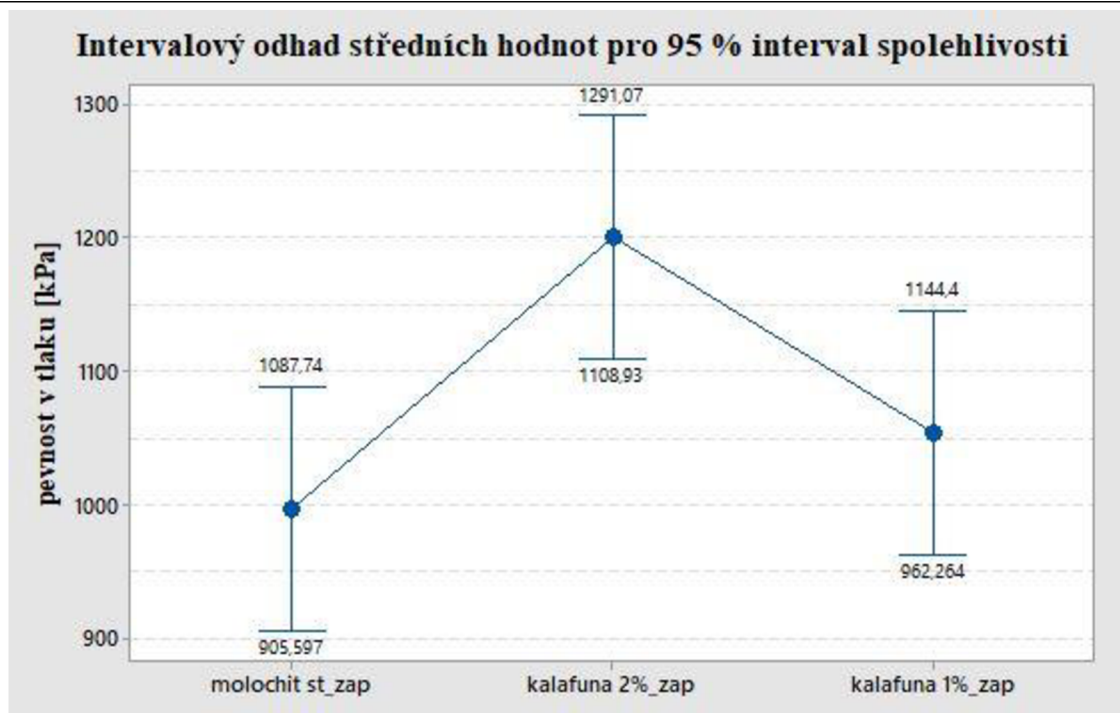
Z **obr. 35** vyplývá, že statisticky významně vyšší manipulační pevnost v tlaku má směs bez přísady pryskyřic oproti směsi s 2 hm. % kalafuny. Vyjma tohoto případu nebyl mezi pevnostmi jednotlivých směsí statisticky významný rozdíl.



**Obr. 34** Intervalový odhad středních hodnot pevnosti v tlaku za syrova

Při statistickém porovnání pevností směsí v tlaku po zapálení byla vyřazena směs s obsahem 1 hm. % šelaku, která přesáhla maximální měřitelnou hodnotu měřicího zařízení a je jasně vyšší než zbylé porovnávané směsi. Z testu rovnosti rozptylů, bylo zjištěno, že dané statistické soubory mají shodné rozptyly se spolehlivostí 95 %. Z **obr. 35** intervalového odhadu je patrné, že směs s obsahem 2 hm. % kalafuny má statisticky významně vyšší pevnost v tlaku po zapálení než směs bez přísady pryskyřic.





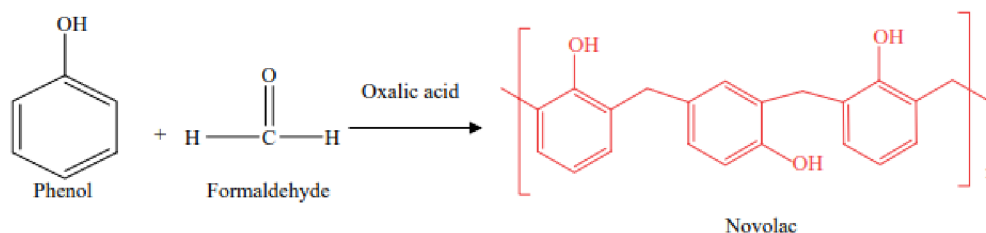
Obr. 35 Intervalový odhad středních hodnot pevnosti v tlaku po zapálení

## 8.5 Experiment s využitím přídatku umělé pryskyřice do keramické směsi

Pro experiment s využitím novolakové pryskyřice byly připraveny 3 směsi s obsahem 0,5, 1 a 2 hm. % novolaku. Použita byla vazná kapalina podle standartní receptury a žáruvzdorný materiál byl korund s jemným podílem molochitu, jako akcelerátor byl použit octan amonný.

### 8.5.1 Novolaková pryskyřice

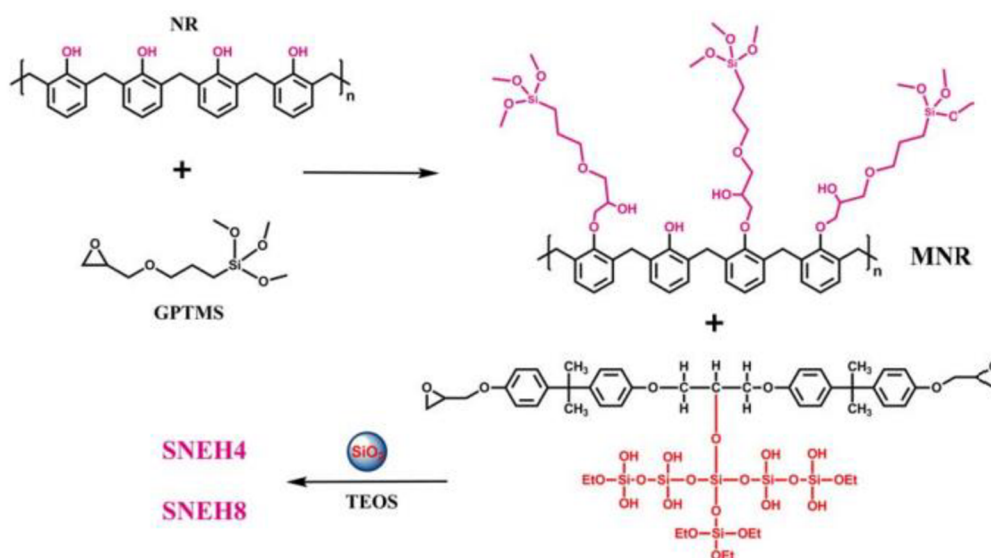
Novolaková pryskyřice je levnější průmyslově vyráběná náhrada za šelakovou pryskyřici. Novolaková (fenolformaldehydová) pryskyřice se připravuje reakcí fenolu s formaldehydem v přítomnosti kyseliny šťavelové. Fenol reaguje s formaldehydem v přebytku fenolu (v molárním poměru 1:0,8) a s 1,5 díly kyseliny šťavelové jako katalyzátorem, což je metoda podobná té, kterou přijali Knop a Schieb (1979) [52]. Reakce probíhá při 100 °C za stálého míchání, aby se dosáhlo rovnoměrného rozptýlu tepla, po dobu 2-3 hodin. Horká tekutá pryskyřice se pak nalije na studený kovový povrch, aby rychle ztuhla. Reakce je uvedena ve schématu obr. 36 [53].



Obr. 36 Schématické znázornění výroby novolakové pryskyřice [53]

Novolac je známý vynikající odolností vůči teplotním šokům, vynikající odolností vůči kyselinám (minerálním i organickým), zásadám, solím, rozpouštědlům, olejům a dalším chemikáliím. Novolac má dobré vlastnosti jako je vysoký lesk, odolný proti oteru a vlhkosti [53].

Novolakové pryskyřice lze modifikovat pomocí vhodných prekursorů např. Si-B-N-C prekursorů nebo přidávkem uhlíkových nanotubic a tím zvýšit jejich odolnost proti degradaci teplem. Dále je lze použít na přípravu kompozitních hybridů pomocí sol – gel metod. Na **obr. 37** je uveden příklad přípravy kompozitních hybridů pomocí silanem modifikované novolakové pryskyřice (MNR). Prvním krokem je příprava MNR reakcí hydroxylových skupin novolakové pryskyřice s (3-glycidyloxypropyl) trimethoxysilanem (GPTMS). V dalším kroku byl smíchán s MER (silanem modifikovaná epoxidová pryskyřice), SiO<sub>2</sub> a TEOS (tetraethylorthosilicate) za vzniku oxidu křemičitého, novolaku a novolak-epoxidových hybridů (SNEH) [54; 55; 56].



**Obr. 37** Schéma vzniku novolak-epoxidových hybridů [54]

Postup při experimentu

- Byla připravena vazná kapalina podle SR, která se nechala den odstát.
- Byla připravena směs žáruvzdorného materiálu.
- Byly připraveny 3 roztoky kalafuny rozpuštěné v etylalkoholu.
- Celkem byly připraveny 3 směsi s obsahem novolaku 0,5, 1 a 2 hm %, které byly odlity do jaderníků.
- U každé směsi byla u alespoň tří vzorků měřena pevnost za syrova (po vytažení z jaderníku, 15 min od nalití do jaderníku), u alespoň tří pevnost po zapálení a u alespoň tří vzorků pevnost po žihání na 1000 °C.
- U směsí, které přesáhly hodnotu 2 MPa v tlaku, byla změřena pevnost ve stříhu.

### 8.5.2 Příprava směsi

Pro přípravu keramické suspenze na 10 zkušebních vzorků bylo zapotřebí 2 kg korundu s molochitem, 320 ml vazné kapaliny a 48 ml akceleratoru.

Do laboratorního mísiče byla nasypána žáruvzdorná směs korundu s molochitem. Poté byla směs mísená, aby se zhomogenizovala, následně byla do směsi přidána novolaková pryskyřice rozpuštěná v 50 ml etylalkoholu. Po důkladném promísání byla do směsi přidána vazná kapalina a směs byla zředěna etylalkoholem na požadovanou tekutost. Na závěr byl přidán akcelerator, který byl rychle promísán (5 – 10 s) a vzniklá směs byla nalita do jaderníku zkušebních těles. Při ředění směsi alkoholem je třeba brát v úvahu následně přidané množství roztoku akceleratoru, aby se nestalo, že směs bude příliš řídká.

#### Manipulační pevnost za syrova

U alespoň tří zkušebních těles od každé směsi byla změřena pevnost v tlaku ihned po vyjmutí těles z jaderníku (15 min od nalití směsi do jaderníku) na měřicím zařízení LRU – D. Výsledky měření a základní statistické údaje jsou uvedeny v **tab. 18**. Porovnání průměrných hodnot jednotlivých směsí je zobrazeno ve sloupcovém grafu (**obr. 38**). Nejvyšších hodnot manipulační pevnosti v tlaku dosahuje směs s obsahem novolaku 1 hm. %, nejnižších hodnot směs s obsahem 1,5 hm. % novolaku.

**Tab. 18** Pevnosti v tlaku za syrova pro směsi s novolakovou pryskyřicí

směs	pevnost v tlaku za syrova [kPa]		
	hodnota	$\bar{x}$	s
Korund + molochit	980	997	47,3
	1050		
	960		
0,5 % novolak	610	637	30,6
	630		
	670		
1 % novolak	710	710	10
	700		
	720		
1,5 % novolak	530	523	5,8
	520		
	520		

#### Manipulační pevnost po zapálení

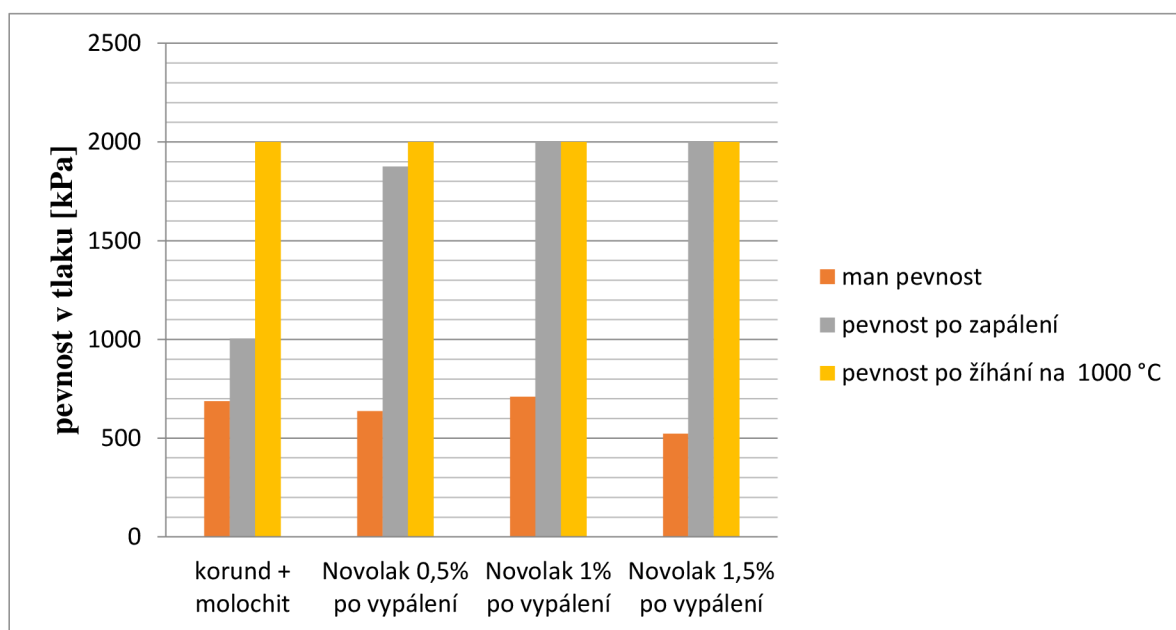
U tří zkušebních těles, která byla zapálena, byla po vyhoření těkavých látek a jejich zchladnutí na pokojovou teplotu změřena pevnost v tlaku na měřicím zařízení LRU – D. Výsledky měření a základní statistické údaje jsou uvedeny v **tab. 19**. V grafu (**obr. 38**) lze pozorovat nárůst pevností po zapálení u směsí s přídatkem novolakové pryskyřice, kde hodnoty u směsí s obsahem 1 a 1,5 hm. % přesáhly maximální měřitelnou hodnotu přístroje 2 Mpa.

**Tab. 19** Pevnosti v tlaku po zapálení pro směsi s novolakovou pryskyřicí

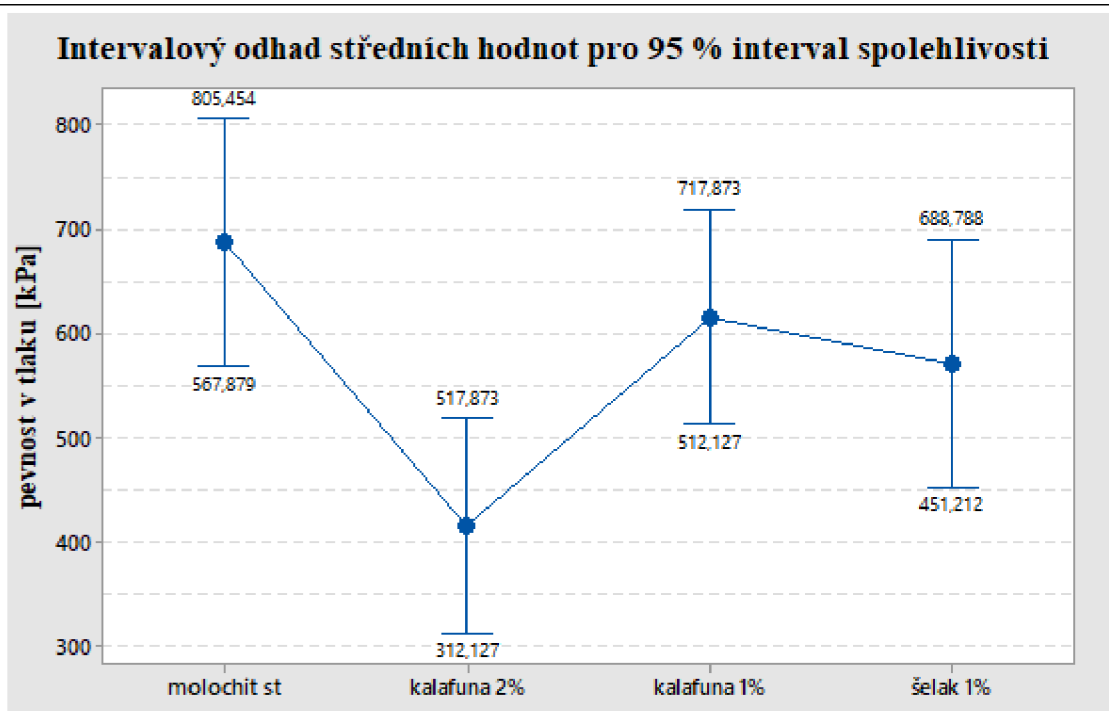
směs	pevnost v tlaku po zapálení [kPa]		
	hodnota	$\bar{x}$	s
Korund + moločit	980	997	47,3
	1050		
	960		
0,5 % novolak	1955	1878	67,1
	1830		
	1850		
1 % novolak	2000	2000	0
	2000		
	2000		
1,5 % novolak	2000	2000	0
	2000		
	2000		

### Pevnost po žihání na 1000 °C

Tři zkušební tělesa od každé směsi byla po vyhoření těkavých látek žihána na 1000 °C. Doba výdrže na 1000 °C byla 3 hodiny, poté se vzorky nechaly vychladnout v peci na pokojovou teplotu. Následně byla u vzorků změřena pevnost v tlaku na měřicím zařízení LRU – D. Pevnost v tlaku po žihání na 1000 °C přesáhla u všech vzorků hodnotu 2 MPa. Při přípravě vzorků bylo pozorováno zhoršení tekutosti směsi u směsi s obsahem 1,5 hm. % novolaku a směs proto bylo nutné více ředit.

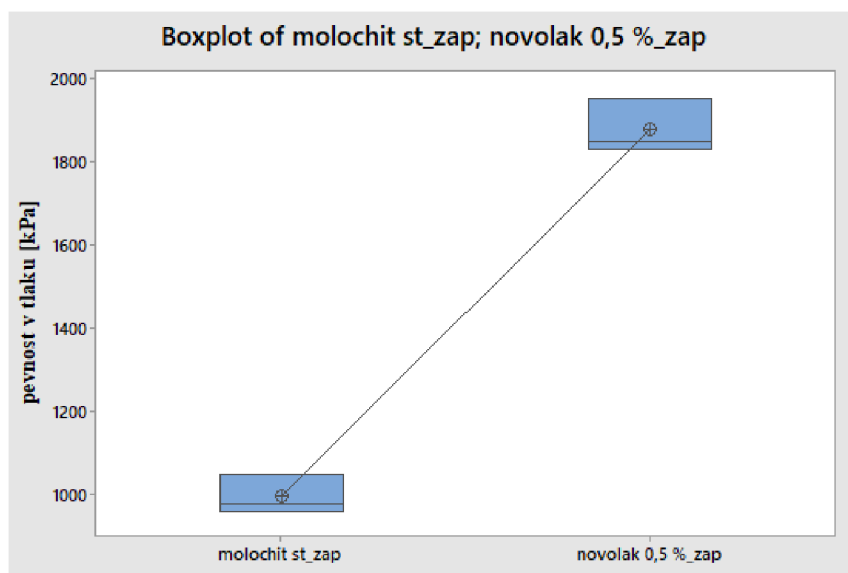
**Obr. 38** Sloupcový graf porovnávající hodnoty pevností jednotlivých směsí

Pro ověření významnosti rozdílů v pevnostech jednotlivých směsí bylo provedeno statistické zpracování dat v programu minitab. Zde byl zvolen jednofaktorový test pro porovnání statistických souborů One Way ANOVA. Z testu rovnosti rozptylů, bylo zjištěno, že dané statistické soubory mají shodné rozptyly se spolehlivostí 95 %. **Z obr. 39** vyplývá, že statisticky významně nižší manipulační pevnost v tlaku má směs s obsahem 1,5 hm. % novolaku. Mezi ostatními směsmi není statisticky významný rozdíl v pevnostech.



**Obr. 39** Intervalový odhad středních hodnot pevnosti v tlaku za syrova

U statistického porovnání pevností v tlaku po zapálení byla porovnána pouze směs bez novolaku se směsí s obsahem 0,5 hm. % novolaku, neboť zbylé směsi přesáhly maximální měřitelnou hodnotu přístroje. Pro porovnání těchto směsí byl zvolen test 2 sample t. Bylo zjištěno, že statistické soubory mají shodné rozptyly. Z **obr. 40** je patrné, že střední hodnoty se od sebe statisticky významně liší a směs s obsahem 0,5 hm. % novolaku má vyšší pevnost v tlaku po zapálení než směs bez přídavku novolaku.



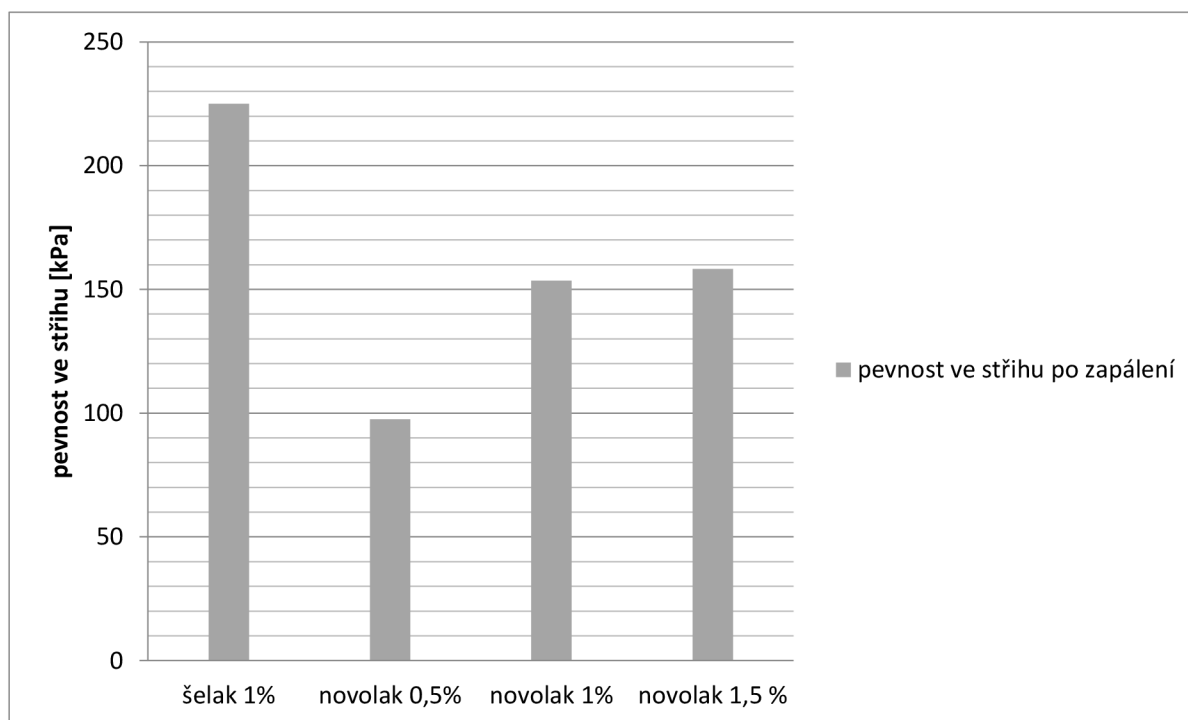
**Obr. 40** Statistické porovnání pevností po zapálení

U směsí, které přesáhly 2 Mpa v tlaku, byla změřena pevnost ve stříhu po zapálení, viz **tab. 20**. Ze sloupcového grafu (**obr. 41**) je patrné, že nejvyšších hodnot bylo dosaženo u směsi obsahující šelakovou pryskyřici. Nejnižší hodnotu pevnosti ve stříhu po zapálení měla směs s obsahem 0,5 % novolakové pryskyřice. Pomocí testu ANOVA (**obr. 42**) bylo zjištěno,

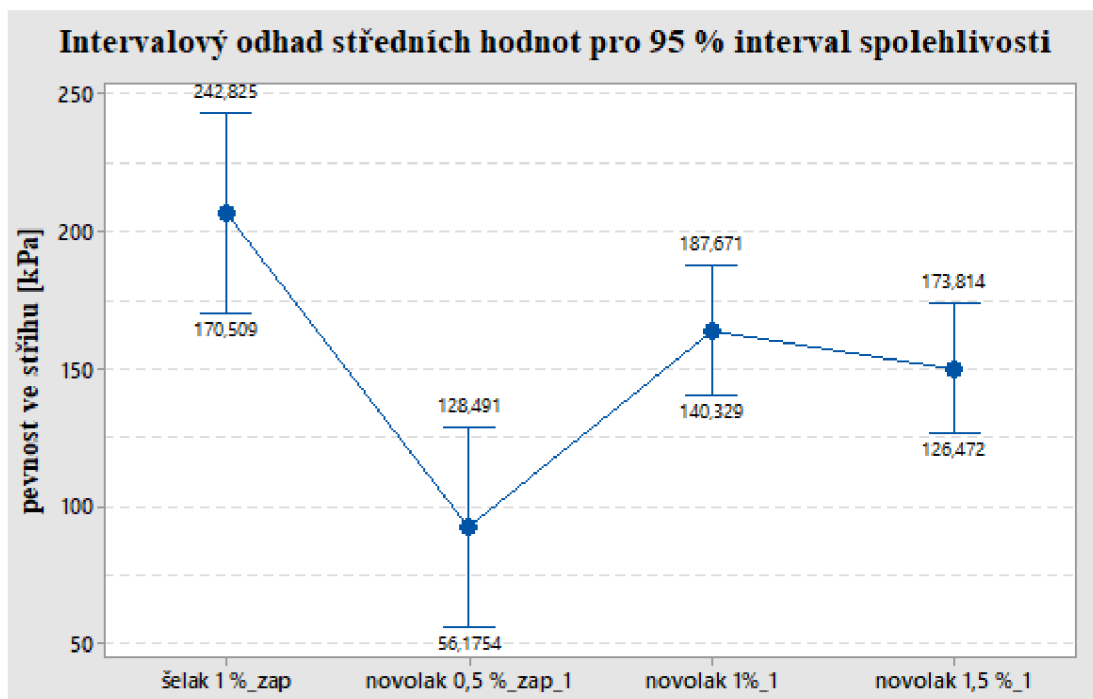
že směs s obsahem 0,5 % novolaku má významně nižší pevnost než směsi s obsahem 1 % šelaku nebo novolaku. Zbylé směsi se od sebe statisticky významně neliší.

**Tab. 20** Pevnosti ve stříhu po zapálení

směs	pevnost ve stříhu po zapálení [kPa]		
	hodnota	$\bar{x}$	s
1 % šelak	170	225	33,5
	200		
	250		
0,5 % novolak	82	98	41,1
	93		
	102		
1 % novolak	233	154	29,6
	131		
	170		
	147		
	160		
	173		
1,5 % novolak	134	158	22,2
	118		
	169		
	131		
	137		
	187		
	154		
	155		



**Obr. 41** Porovnání pevnosti ve stříhu jednotlivých směsí po zapálení



**Obr. 42** Intervalový odhad středních hodnot pevnosti ve střihu po zapálení

## 9 ETAPA 5 – VYUŽITÍ FOSFOREČNANŮ

Fosfátová pojiva umožňují oproti pojivům s keramickou vazbou materiál vytvrzovat a spojovat již při nízkých teplotách. Původní motivací pro výrobu fosfátových pojiv byla snaha o výrobu dobrého dentálního cementu [15].

Tyto materiály nacházejí použití i v jiných odvětvích než je biokeramika a uplatňují se při výrobě konstrukční keramiky nebo při výrobě keramických povlaků, které chrání např. ocelové výrobky před účinky koroze nebo následky opotřebení třením [57; 58; 59; 60; 61].

Významné je chování fosforečnanových produktů tuhnutí při ohřevu na vysoké teploty. Kdy u většiny anorganických pojiv nastává rozklad pojiva a s tím spojené oslabení pojivového účinku za zvýšených teplot, zatímco u fosfátových pojiv zůstává dosažená pevnost zachována. Příčinou je postupná dehydratace a krystalizace dehydratovaných produktů. Tyto vysokoteplotní produkty pak plynule přejímají funkci pojiva. Fosfátová pojiva mají proto zvláštní význam při výrobě žáruvzdorných hmot [57].

Významnou skupinou jsou fosfátová pojiva tvořená žáruvzdornými oxidy a  $H_3PO_4$ . Oxidy  $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $MgO$  a  $ZrO_2$  reagují s  $H_3PO_4$  kolem  $200\text{ }^\circ C$  a tím nastává zpevnění keramické hmoty. Produkty těchto reakcí jsou stále i za vysokých teplot. Nejvíce prozkoumaná jsou pojiva na bázi  $Al_2O_3$ , která se běžně používají pro chemicky vázanou fosfátovou keramiku (CBPC). Ve směsi  $Al_2O_3$  a  $H_3PO_4$  se utvoří okolo částic  $Al_2O_3$  tenká vrstva fosforečnanu hlinitého, která má funkci pojiva. Takto připravená směs zůstává dlouho plastická a tuhne při zahřátí. Roztoky monohydrogenfosforečnanu a dihydrogenfosforečnanu hlinitého, připravené z  $Al_2O_3$  a  $H_3PO_4$ , jsou vhodným pojivem pro hmoty tuhnoucí za studena [3; 15].

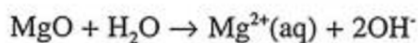
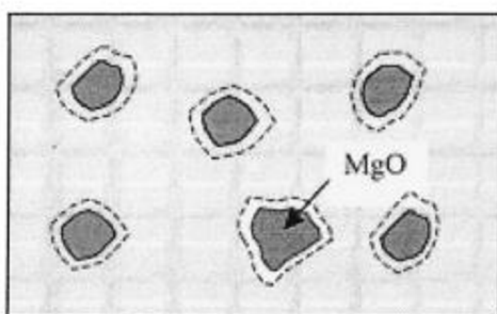
### 9.1 Chemicky vázaná fosfátová keramika (CBPC)

CBPC se tvoří pomalým mícháním oxidů kovů do kyselého fosfátového roztoku, jako je  $H_3PO_4$ ,  $(NH_4)_2HPO_4$ ,  $Al(H_2PO_4)_3$  nebo  $KH_2PO_4$ . Rozpouštění kyseliny vede k tvorbě iontů fosforečnanů a protonů v roztoku a činí roztok kyselým. Když jsou oxidy kovů vmíchány do takového roztoku bohatého na ionty, procházejí řadou transformací. Kinetika vzniku CBPC (viz **obr. 43** pro reakci  $MgO$ ) je velmi podobná konvenčním sol-gel procesům výroby nesilikátové keramiky s hlavním rozdílem ve faktu, že reakce kyseliny a zásady probíhající při vzniku CBPC probíhá ve směsi až do přesycení roztoku a krystalizace. Po vmíchání oxidu do kyselého prostředí vzniká aquasol vlivem jejich rozpouštění a uvolňování kationtů a kyslíkatých aniontů. Kationty reagují s vodou a tvoří kladně nabitě částice hydrosolu. Následuje reakce kyselina – zásada a vznik gelu kondenzací. Soly postupně reagují s fosfátovými anionty v roztoku za tvorby hydrogenfosfátových solí. Protony a kyslík reagují za vzniku vody. Vmícháváním oxidového prášku do vody vznikají další soly a dochází k jejich spojování (**obr. 43c**), což vede ke vzniku gelu volně spojených molekul solí. S postupující reakcí přechází do gelové struktury další a další reakční produkty a gel zvyšuje svoji viskozitu. Směs se stává obtížně míchatelnou. Gel krystalizuje okolo nezreagovaných jader původních zrn prášku kovového oxidu do dobře propojené krystalové struktury, která následně srůstá do monolitické keramiky. Rozpouštění je řídicím krokem ve vzniku keramiky. Pro vznik dobře vykrystalizované CBPC je tedy nutné splnit tyto dva požadavky:

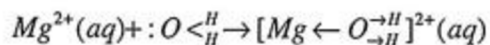
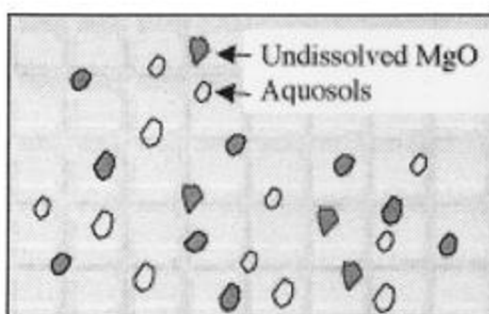


- Rozpustnost oxidů v roztoku musí být dostatečně vysoká pro vznik nasyceného gelu, ale zároveň dostatečně nízká pro umožnění pomalé krystalizace gelu.
- Rychlost vývoje tepla exotermickou reakcí a tedy i rychlost rozpouštění oxidů musí být dostatečně nízká, aby bylo umožněno fosfátovému gelu krystalizovat pomalu do dobře orientovaných krystalových mřížek a struktur bez přerušení až do monolitické keramiky. Tyto dva požadavky určují horní a dolní limity pro rozpustnost kovových oxidů. Kvantitativně jsou formulovatelné jako termodynamické vlastnosti oxidů a fosfátových roztoků [15].

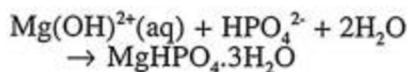
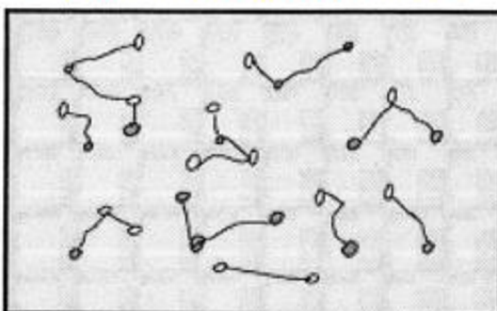
## a. Rozpouštění oxidů



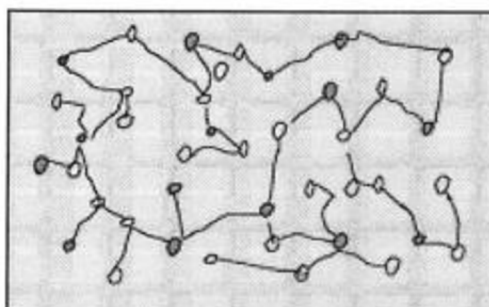
## b. tvorba aquasolu



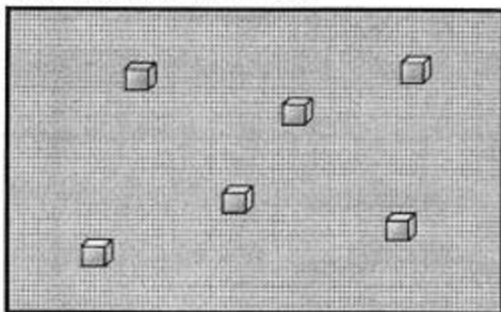
## c. Acidobazická reakce a kondenzace



## d. Perkolace a tvorba gelu



## e. Nasycení a krystalizace



Obr. 43 Tvorba chemicky vázané fosfátové keramiky [15]

## 9.2 Experiment s využitím penetrace jader v roztocích fosfátů

Pro experiment s využitím fosforečnanů bylo zvoleno fosforečné pojivo FFB 705 a kyselina trihydrogen fosforečná. Použita byla vazná kapalina podle standartní receptury a žáruvzdorný materiál byl korund s jemným podílem molochitu, jako akcelerátor byl použit octan amonný.

### 9.2.1 FFB 705

Je příkladem monoaluminium fosfátového roztoku (50 %) obsahujícího inhibitor. Ve výrobním procesu se přidává a integruje inhibitor do chemické struktury. Inhibitor se přidává k zabránění nebo snížení nežádoucích reakcí s kovovým železem, které jsou často obsaženy v minerálech a surovinách, způsobených zpracováním nebo ložiskem. Reakce kovového železa a kyselého pojiva způsobuje nežádoucí vývoj plynu [62].

Postup při experimentu

- Byla připravena vazná kapalina podle SR, která se nechala den odstát.
- Byla připravena směs žáruvzdorného materiálu (korund + molochit).
- Byl připraven roztok fosforečného pojiva FFB 705 ředěný destilovanou vodou v poměru 1:2 (pojivo:voda).
- Byla připravena sada 18 vzorků podle SR, na které byl zkoumán vliv doby máčení vzorku v roztoku fosforečného pojiva na pevnost vzorku po žihání na 400 °C.
- Statistické vyhodnocení naměřených hodnot.

### 9.2.2 Příprava směsi

Pro přípravu keramické suspenze na 10 zkušebních vzorků bylo zapotřebí 2 kg korundu s molochitem, 320 ml vazné kapaliny a 48 ml akcelerátoru.

Směs byla připravena stejným postupem jako v případě etapy 2.

### 9.2.3 Vyhodnocení mechanických vlastností směsí

#### Manipulační pevnost za syrova

U tří zkušebních těles od každé směsi byla změřena pevnost v tlaku ihned po vyjmutí těles z jaderníku (15 min od nalití směsi do jaderníku) na měřicím zařízení LRU – D. Výsledky měření a základní statistické údaje jsou uvedeny v **tab. 21**.

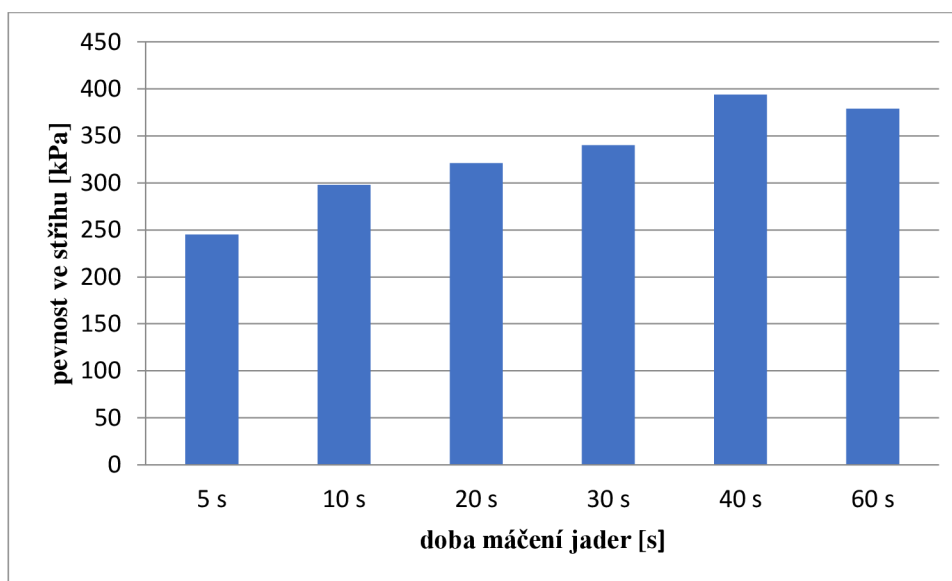
#### Vliv doby máčení na pevnost vzorků po žihání na 400 °C

Podle výrobce by se pevnost fosforečné vazby pojiva FFB 705 měla projevit už od 200 °C, pro účely prvotního experimentu byla zvolena teplota vyšší a to 400 °C, kde by se i podle literatury [2] měla fosforečná vazba bezpečně projevit. Cílem tohoto experimentu je stanovit optimální dobu máčení vzorků tak, aby byla výsledná pevnost co nejvyšší a zároveň čas

máčení vzorků co nejkratší, což by pak při případné průmyslové výrobě jader zvýšilo výrobnost a rentabilitu technologie.

Doby máčení byly stanoveny na 5, 10, 20, 30, 40 a 60 s. Pro každý interval namáčení byly použity tři vzorky připraveny podle receptury, viz etapa 2, ve stavu po zapálení. Postup namáčení vzorků byl následující: nejprve byla zvážena nádoba s roztokem, poté byl vzorek máčen požadovanou dobu a následně se nechal okapat a nádoba se opět zvážíla. Rozdíl v hmotnostech je hmotnost roztoku absorbovaného vzorkem. Tento postup se opakoval u každého vzorku ve zvoleném intervalu máčení. Výsledky měření jsou uvedeny v **tab. 21**. Poté byly vzorky vloženy do pece, kde byly nejprve sušeny při teplotě 150 °C po dobu 30 minut a následně byly žihány na 400 °C po dobu 2 hodin. Po vychladnutí vzorků byla u vzorků změřena pevnost ve stříhu na měřicím přístroji LRU – D. Výsledky měření jsou uvedeny v **tab. 21**. Porovnání středních hodnot je zobrazeno ve sloupcovém grafu viz **obr. 44**.

Nejvyšších hodnot manipulační pevnosti ve stříhu po žihání na 400 °C dosahuje směs namáčená po dobu 40s v roztoku fosforečného pojiva FFB 705 ředěného 1:2 s vodou. Nejnižší pevnosti pak dosahovala směs namáčená nejkratší dobu, tj. po dobu 5s.

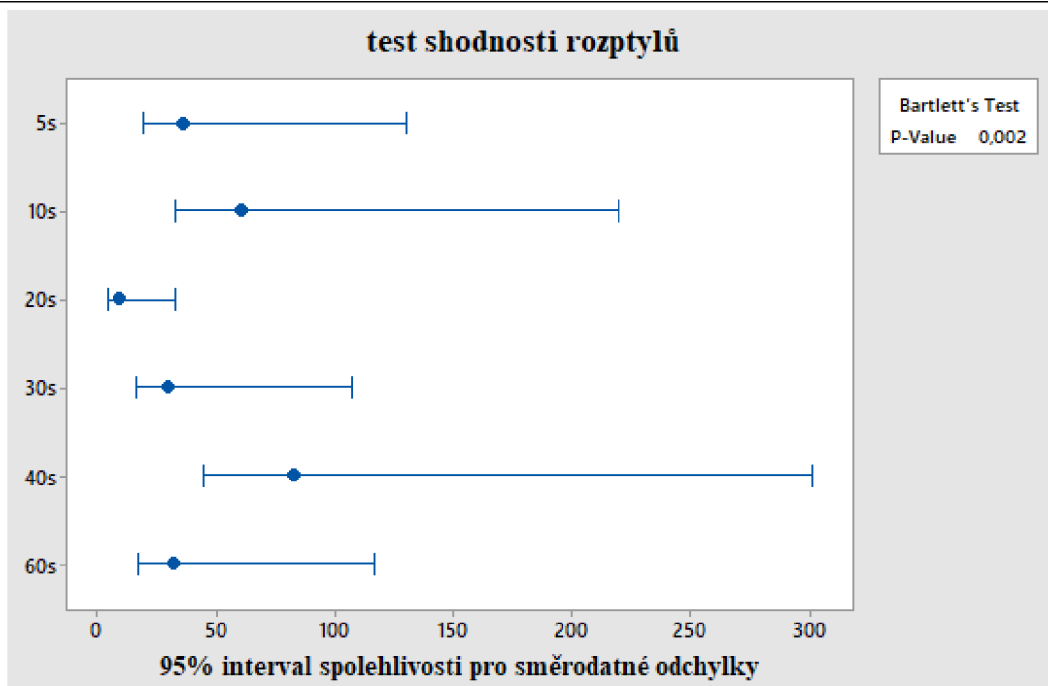


**Obr. 44** Porovnání pevnosti ve stříhu pro různou dobu máčení vzorků

Aby se ověřilo, zda jsou rozdíly pro různou dobu máčení jader statisticky významné, bylo provedeno zpracování dat ve statistickém programu Minitab. Pro porovnání statistických souborů byl zvolen test One Way ANOVA. Předpokladem pro použití testu je normalita dat a shodné rozptyly všech skupin, proto je nejprve potřeba provést Normality Test (ověří, zda má daný statistický soubor normální rozdělení) a TEST FOR EQUAL VARIANCES (test rovnosti rozptylů, resp. směrodatných odchylek). U testu rovnosti rozptylů pro manipulační pevnost (**obr. 45**) vyšla hodnota  $p$  menší než 0,05, to znamená, že dané statistické soubory nemají shodné rozptyly se spolehlivostí 95 %. Nebylo by tedy korektní použít test ANOVA. Z grafu (**obr. 45**) je patrné, že největší rozdíl v rozptylu směrodatných odchylek má soubor namáčení po dobu 20s, proto byl z porovnání vyřazen a následně byl opět proveden test rovnosti rozptylů, který prokázal shodnost rozptylů se spolehlivostí 95 %.

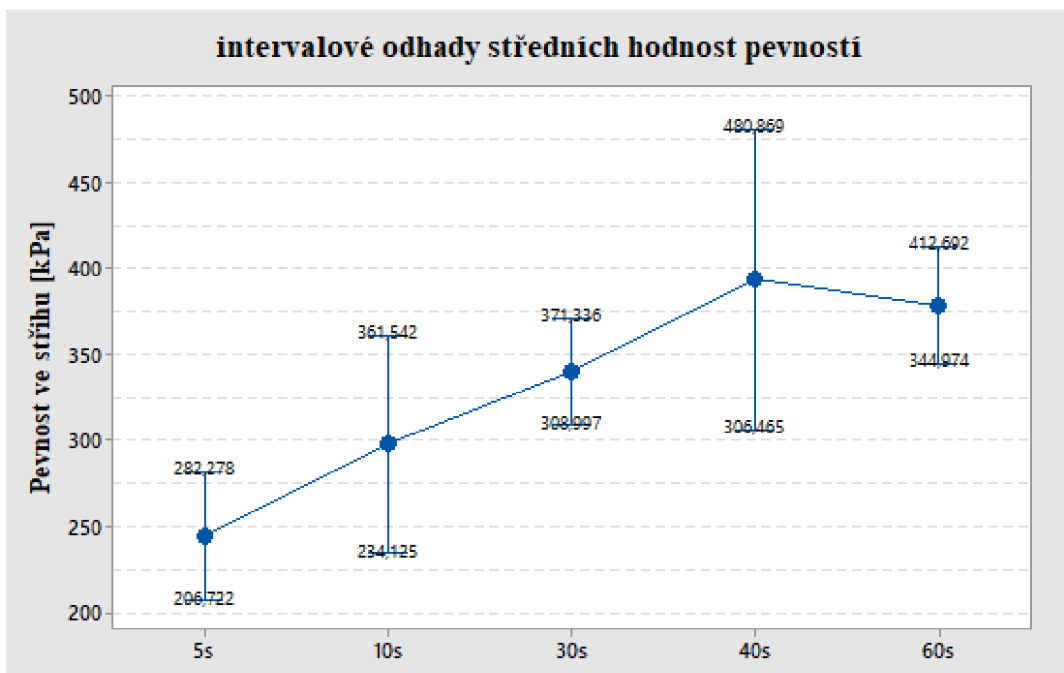
**Tab. 21** Tabulka pevností a obsahu pojiva pro různou dobu máčení vzorků

doba máčení [s]	hmotnost pojiva před máčením [g]	hmotnost pojiva po máčení [g]	nasáté pojivo [g]	pevnost [kPa]
5s	336	315	21	249
	315	298	17	282
	298	281	17	259
	521	506	15	193
	506	491	15	209
	491	477	14	275
$\bar{x}$			16,5	245
10s	449	429	20	398
	429	406	23	325
	406	390	16	277
	477	459	18	296
	459	444	15	216
	444	425	19	275
$\bar{x}$			18,5	298
20s	390	365	25	319
	365	342	23	310
	342	319	23	332
	425	402	23	332
	402	380	22	318
	380	357	23	315
$\bar{x}$			23,2	321
30s	437	410	27	310
	410	383	27	339
	383	354	29	396
	535	511	24	341
	511	486	25	322
	486	458	28	333
$\bar{x}$			26,7	340
40s	454	427	27	428
	427	397	30	527
	397	367	30	321
	458	431	27	295
	431	403	28	412
	403	375	28	379
$\bar{x}$			28,3	394
60s	367	334	33	361
	334	301	33	373
	301	269	32	415
	375	344	31	405
	344	313	31	327
	313	282	31	392
$\bar{x}$			31,8	379



**Obr. 45** Test shodnosti rozptylů porovnávaných statistických souborů

Proto mohl být proveden intervalový odhad pomocí testu ANOVA pro všechny soubory vyjma 20s. Na **obr. 46** je intervalový odhad středních hodnot pro interval spolehlivosti 95 % pomocí testu ANOVA. U intervalů, které se překrývají, není statisticky významný rozdíl v pevnostech směsí. Zkušební vzorky máčené po dobu 30s a více mají statisticky významně vyšší pevnost než vzorky máčené po dobu 5s. Mezi vzorky máčenými po dobu 5s a po dobu 10s není statisticky významný rozdíl v pevnosti ve stříhu a zároveň u vzorků máčených po dobu 10s není statisticky významný rozdíl v porovnání s ostatními vzorky.

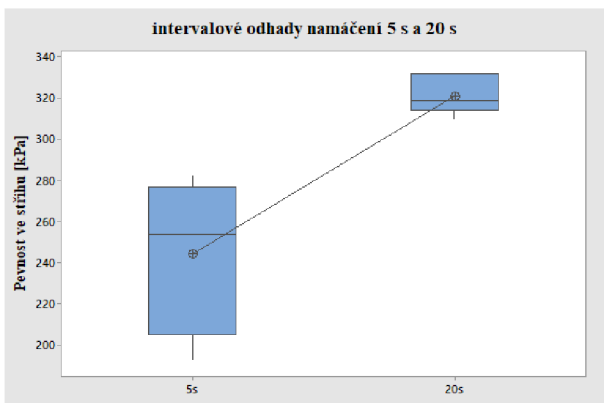


**Obr. 46** Intervalové odhady středních hodnot porovnávaných statistických souborů

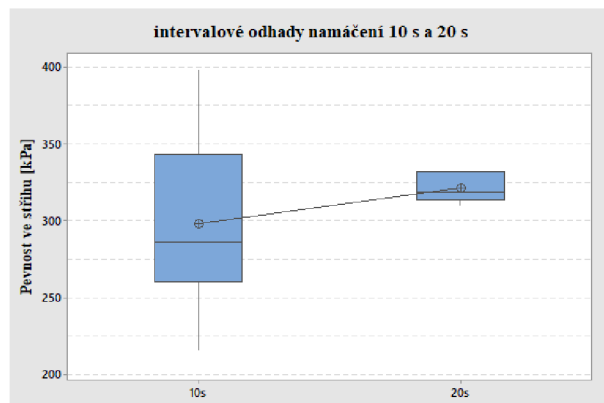
Vzhledem k tomu, že statistický soubor vzorků máčených po dobu 20s nemá shodné rozptyly v porovnání s ostatními vzorky, bylo nutné porovnat statistické soubory mezi sebou jednotlivě, pomocí testu 2 sample t. **Obr. 47** ukazuje, zda je mezi jednotlivými dobami

máčení statisticky významný rozdíl. Vzorky máčené po dobu 20s mají významně nižší pevnost než vzorky máčené po dobu 60s a zároveň statisticky významně vyšší pevnost než vzorky máčené po dobu 5s. Při vzájemném porovnání vzorků máčených 10, 20, 30 a 40 s není mezi porovnávanými vzorky statistický významný rozdíl v pevnosti ve stříhu.

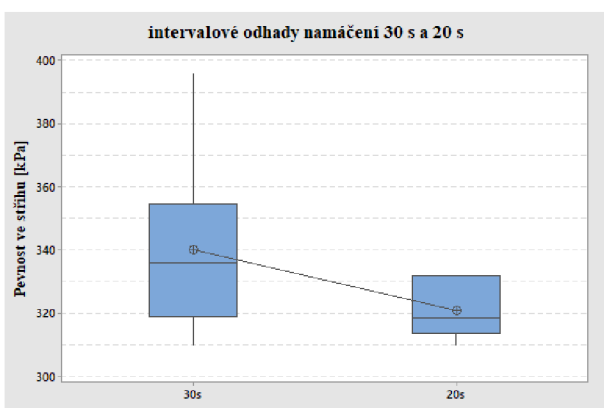
Vzhledem k naměřeným výsledkům, se jako optimální doba máčení jeví doba máčení 30 s, která dosahuje srovnatelných pevností jako v případě vzorků máčených v delším časovém intervalu. Proto byla doba máčení 30 s zvolena pro další fázi experimentu.



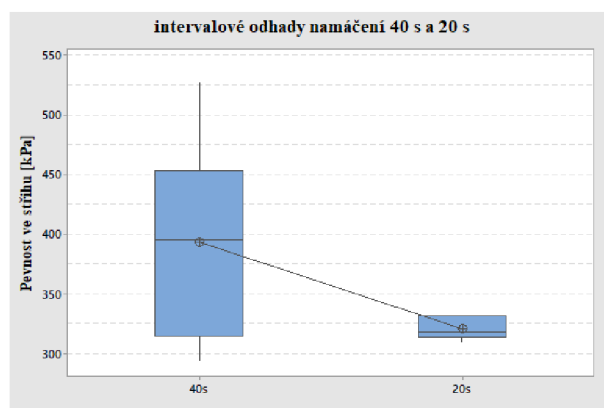
a) intervalový odhad pro 5s a 20s



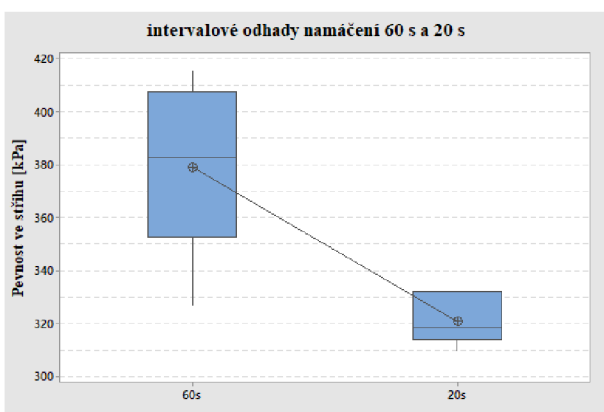
b) intervalový odhad pro 10s a 20s



c) intervalový odhad pro 30s a 20s



d) intervalový odhad pro 40s a 20s



e) intervalový odhad pro 60s a 20s

**Obr. 47** Porovnání intervalových odhadů pomocí testu 2 Sample t

### 9.3 Ověření vlivu teploty žíhání na pevnost napenetrovaných vzorků

Tato fáze experimentu má za cíl ověřit vliv teploty žíhání namáčených vzorků do různě koncentrovaných roztoků fosforečného pojiva FFB 705 a kyseliny trihydrogen fosforečné. Pro experiment byly zvoleny tyto roztoky:

- roztok kyseliny fosforečné (85 %) zředěný vodou v poměru 1:5
- roztok fosforečného pojiva FFB 705 zředěného vodou v poměru 1:1
- roztok fosforečného pojiva FFB 705 zředěného vodou v poměru 1:2
- roztok fosforečného pojiva FFB 705 zředěného vodou v poměru 1:4.

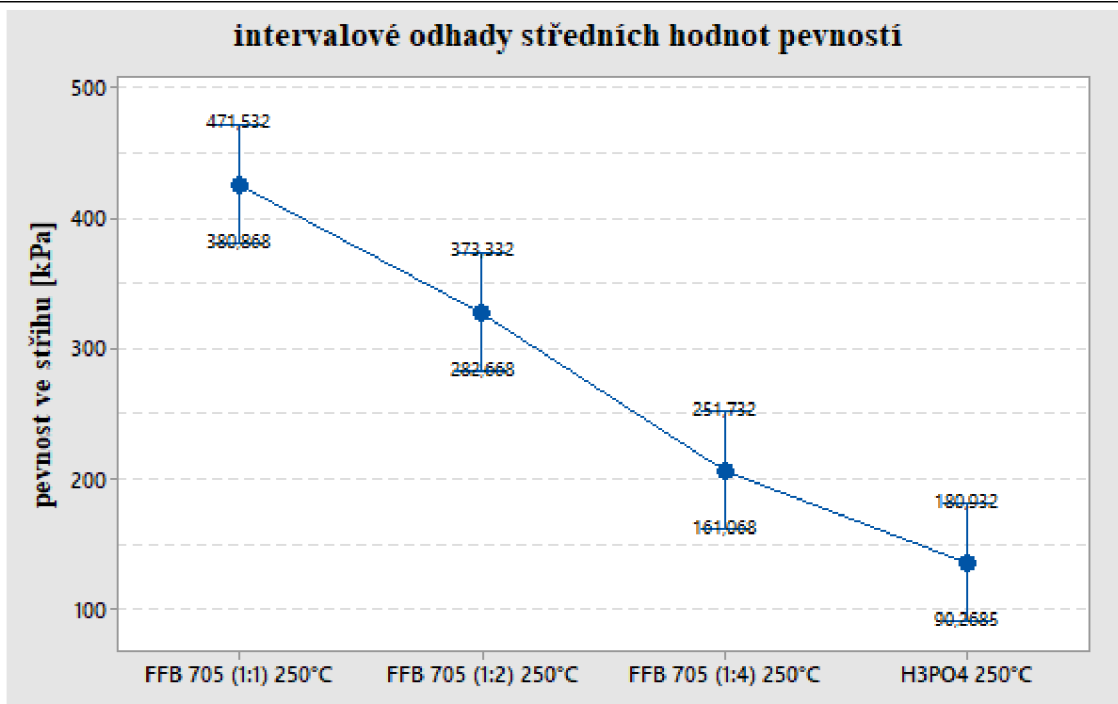
Postup přípravy experimentu

- Bylo připraveno 80 zkušebních těles o průměru a výšce 50 mm podle SR viz kapitola 2 ve stavu po zapálení.
- Byl připraven roztok kyseliny fosforečné (85 %) zředěný vodou v poměru 1:5 a roztoky fosforečného pojiva FFB 705 zředěného vodou v poměru 1:1, 1:2 a 1:4.
- V každém roztoku bylo máčeno 20 zkušebních těles po dobu 30 s.
- Od každého roztoku bylo 5 zkušebních těles žíháno na 250 °C, dalších 5 zkušebních těles na 400 °C, dalších 5 zkušebních těles na 600 °C a zbylých 5 zkušebních těles od každého roztoku bylo žíháno na 800 °C.
- Měření pevnosti ve střihu vychladlých vzorků na měřicím přístroji LRU – D.

#### 9.3.1 Vyhodnocení mechanických vlastností připravených směsí

##### Žíhání na 250 °C

Zkušební tělesa byla po namočení a okapání vložena do žíhací pece. Režim žíhání byl následující: nejprve byl nastaven ohřev na 150 °C s výdrží na teplotě 30 minut pro zbavení vzorků vlhkosti, poté byl nastaven ohřev na 250 °C s výdrží na teplotě po dobu 3 hodin. Následně byla pec vypnuta a vzorky chladly v peci. Po vychladnutí byla u zkušebních těles změřena pevnost ve střihu na měřicím přístroji LRU – D. Výsledky měření jsou uvedeny v **tab. 22**. Nejvyšší pevnosti bylo dosaženo u zkušebních těles máčených v roztoku fosforečného pojiva FFB 705 ředěného vodou v poměru 1:1. Aby se ověřilo, zda jsou rozdíly pro různou dobu máčení jader statisticky významné, bylo provedeno zpracování dat ve statistickém programu Minitab. Pro porovnání statistických souborů byl zvolen test One Way ANOVA. U testu rovnosti rozptylů pro manipulační pevnost vyšla hodnota  $p$  větší než 0,05, to znamená, že dané statistické soubory mají shodné rozptyly se spolehlivostí 95 %. Na **obr. 48** je intervalový odhad středních hodnot pevností. Z obrázku je patrné, že mezi jednotlivými sadami vzorků je statisticky významný rozdíl v pevnostech vyjma vzorků máčených v roztoku kyseliny fosforečné a vzorků máčených v roztoku pojiva FFB 705 ředěného 1:4 vodou, u kterých není statisticky významný rozdíl v pevnostech. Test ANOVA potvrdil, že nejvyšších pevností bylo dosaženo u vzorků máčených v roztoku pojiva FFB 705 ředěného 1:1 vodou.

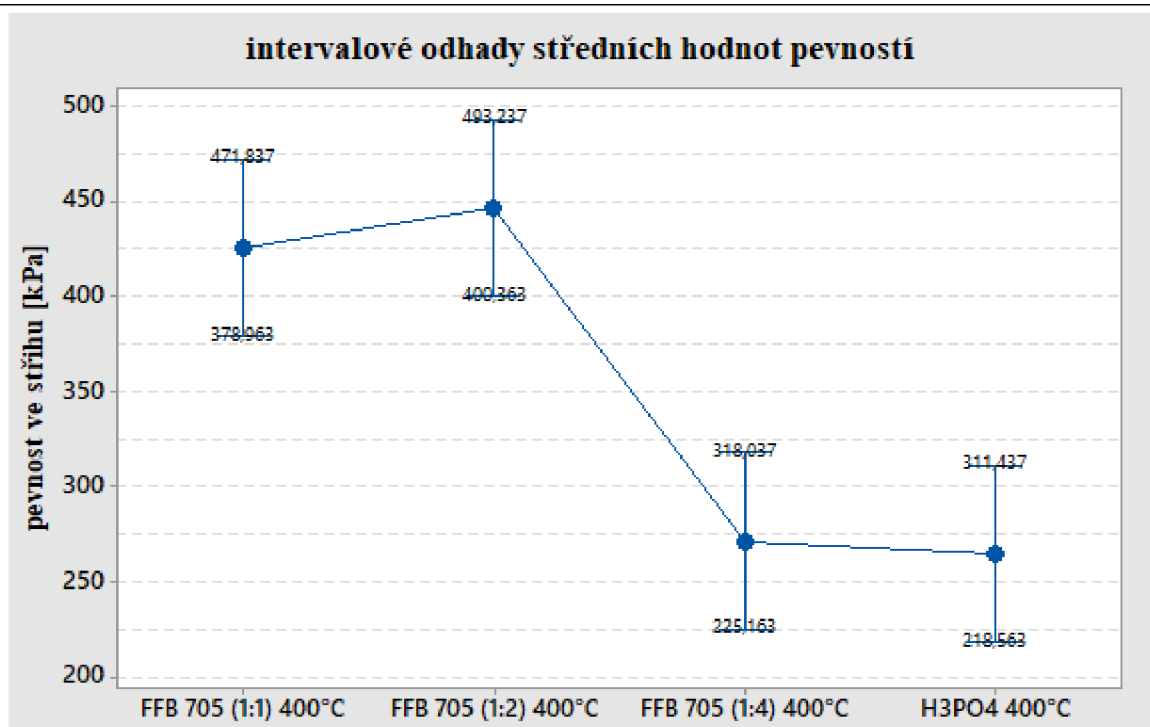


**Obr. 48** Porovnání intervalových odhadů pevností ve stříhu u vzorků žíhaných na 250 °C

### Žihání na 400 °C

Zkušební tělesa byla po namočení a okapaní vložena do žíhací pece. Režim žihání byl následující: nejprve byl nastaven ohřev na 150 °C s výdrží na teplotě 30 minut pro zbavení vzorků vlhkosti, poté byl nastaven ohřev na 400 °C s výdrží na teplotě po dobu 3 hodin. Následně byla pec vypnuta a vzorky chladly v peci. Po vychladnutí byla u zkušebních těles změřena pevnost ve stříhu na měřicím přístroji LRU – D. Výsledky měření jsou uvedeny v **tab. 22**. Nejvyšší pevnosti bylo dosaženo u zkušebních těles máčených v roztoku fosforečného pojiva FFB 705 ředěného vodou v poměru 1:2. Pro porovnání statistických souborů byl zvolen test One Way ANOVA. U testu rovnosti rozptylů pro manipulační pevnost vyšla hodnota  $p$  větší než 0,05, to znamená, že dané statistické soubory mají shodné rozptyly se spolehlivostí 95 %. Na **obr. 49** je intervalový odhad středních hodnot pevností. Z obrázku je patrné, že mezi vzorky máčenými v roztoku pojiva FFB 705 ředěného 1:1 a 1:2 není statisticky významný rozdíl pevností ve stříhu. To samé platí pro vzorky máčené v roztoku kyseliny fosforečné a vzorky máčené v roztoku pojiva FFB 705 ředěného 1:4 vodou. Nejvyšších pevností po žihání na 400 °C tedy dosahují vzorky penetrované v roztoku pojiva FFB 705 ředěného 1:1 a 1:2 vodou.

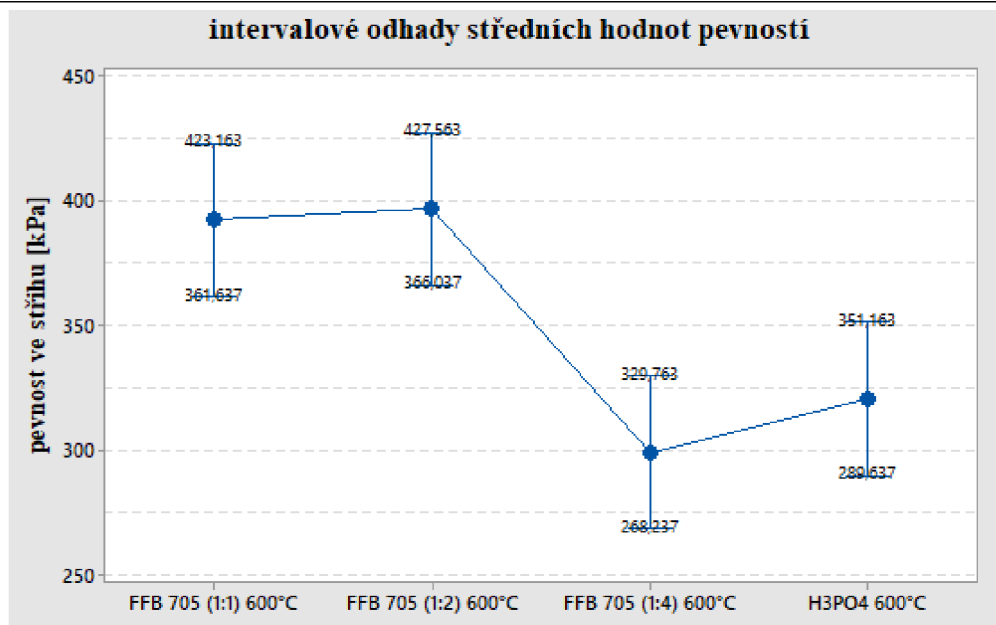




**Obr. 49** Porovnání intervalových odhadů pevností ve stříhu u vzorků žíhaných na 400 °C

### Žihání na 600 °C

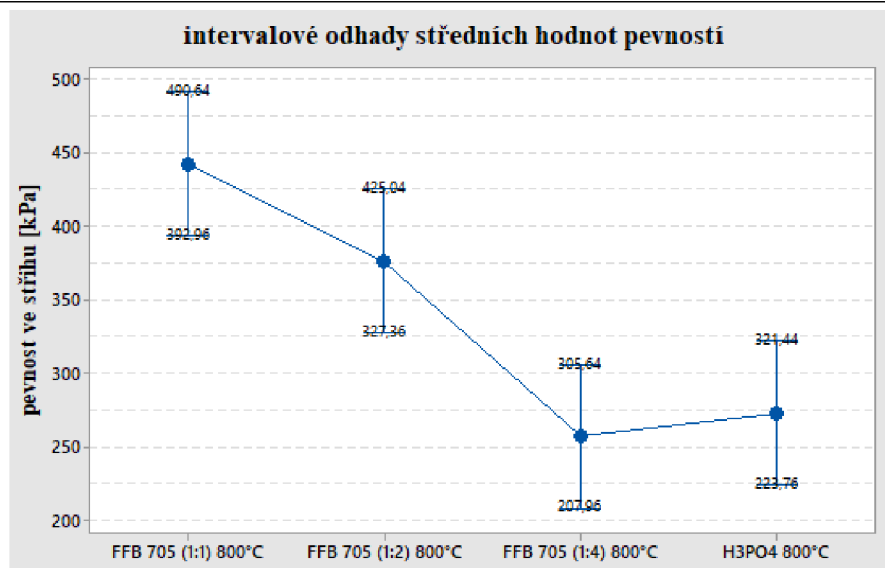
Zkušební tělesa byla po namočení a okapání vložena do žíhací pece. Režim žihání byl následující: nejprve byl nastaven ohřev na 150 °C s výdrží na teplotě 30 minut pro zbavení vzorků vlhkosti, poté byl nastaven ohřev na 400 °C s výdrží na teplotě po dobu 3 hodin. Následně byla pec vypnuta a vzorky chladly v peci. Po vychladnutí byla u zkušebních těles změřena pevnost ve stříhu na měřicím přístroji LRU – D. Výsledky měření jsou uvedeny v **tab. 22**. Nejvyšší pevnosti bylo dosaženo u zkušebních těles máčených v roztoku fosforečného pojiva FFB 705 ředěného vodou v poměru 1:2. Pro porovnání statistických souborů byl zvolen test One Way ANOVA. U testu rovnosti rozptylů pro manipulační pevnost vyšla hodnota  $p$  větší než 0,05, to znamená, že dané statistické soubory mají shodné rozptyly se spolehlivostí 95 %. Na **obr. 50** je intervalový odhad středních hodnot pevností. Z obrázku je patrné, že mezi vzorky máčenými v roztoku pojiva FFB 705 ředěného 1:1 a 1:2 není statisticky významný rozdíl pevnosti ve stříhu. To samé platí pro vzorky máčené v roztoku kyseliny fosforečné a vzorky máčené v roztoku pojiva FFB 705 ředěného 1:4 vodou.



**Obr. 50** Porovnání intervalových odhadů pevností ve střihu u vzorků žihamých na 600 °C

### Žihání na 800 °C

Zkušební tělesa byla po namočení a okapání vložena do žihací pece. Režim žihání byl následující: nejprve byl nastaven ohřev na 150 °C s výdrží na teplotě 30 minut pro zbavení vzorků vlhkosti, poté byl nastaven ohřev na 400 °C s výdrží na teplotě po dobu 3 hodin. Následně byla pec vypnuta a vzorky chladly v peci. Po vychladnutí byla u zkušebních těles změřena pevnost ve střihu na měřicím přístroji LRU – D. Výsledky měření jsou uvedeny v **tab. 22**. Nejvyšší pevnosti bylo dosaženo u zkušebních těles máčených v roztoku fosforečného pojiva FFB 705 ředěného vodou v poměru 1:1. Pro porovnání statistických souborů byl zvolen test One Way ANOVA. U testu rovnosti rozptylů pro manipulační pevnost vyšla hodnota  $p$  větší než 0,05, to znamená, že dané statistické soubory mají shodné rozptyly se spolehlivostí 95 %. Na **obr. 51** je intervalový odhad středních hodnot pevností. Z obrázku je patrné, že mezi vzorky máčenými v roztoku pojiva FFB 705 ředěného 1:1 a 1:2 není statisticky významný rozdíl pevností ve střihu. To samé platí pro vzorky máčené v roztoku kyseliny fosforečné a vzorky máčené v roztoku pojiva FFB 705 ředěného 1:4 vodou.



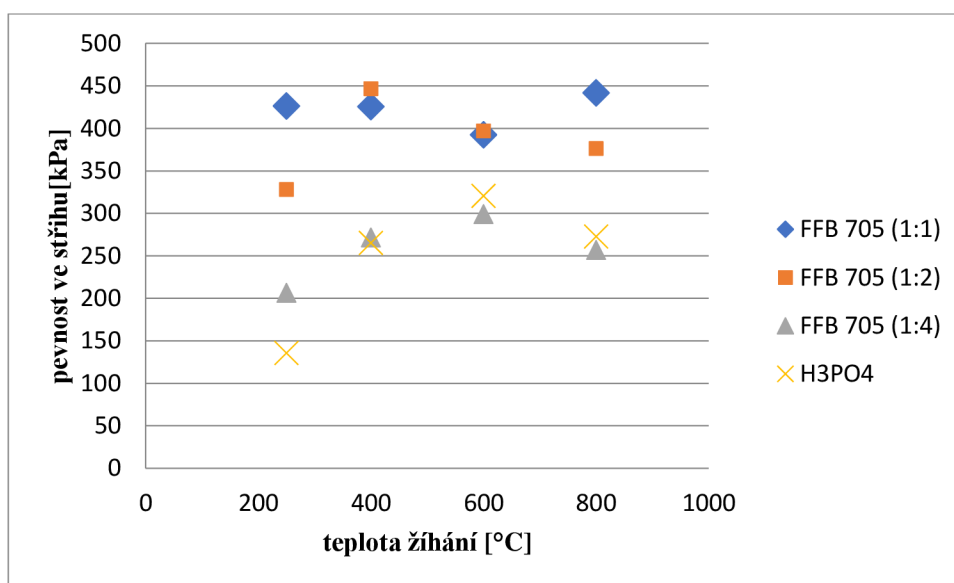
**Obr. 51** Porovnání intervalových odhadů pevností ve střihu u vzorků žíhaných na 800 °C

**Tab. 22** Pevnosti ve střihu pro různé teploty žíhání a různé roztoky

střih kPa	250°C	400°C	600°C	800°C
FFB 705 (1:1)	378	432	408	482
	490	479	397	451
	367	421	370	527
	415	409	385	414
	481	386	402	335
$\bar{x}$	426	425	392	442
s	51,0	30,8	13,5	65,0
FFB 705 (1:2)	358	407	484	392
	362	518	375	333
	294	527	335	382
	302	452	401	406
	324	330	389	368
$\bar{x}$	328	447	397	376
s	27,9	73,2	48,9	24,9
FFB 705 (1:4)	252	224	289	209
	157	294	280	187
	206	267	283	254
	186	293	306	329
	231	280	337	305
$\bar{x}$	206	272	299	257
s	33,3	25,8	21,0	54,2
H3PO4	102	240	312	236
	86	285	332	248
	91	307	312	296
	213	240	296	304
	186	253	350	279
$\bar{x}$	136	265	320	273
s	53,1	26,7	18,7	26,5

### 9.3.2 Závislost pevnosti na teplotě žíhání

Z naměřených hodnot byl vytvořen graf závislosti pevnosti ve stříhu na teplotu žíhání zkušebních vzorků, viz **obr. 52**. Na grafu můžeme pozorovat významný nárůst pevnosti, vzorků máčených ve fosforečném pojivu FFB 705, již od 250 °C, což odpovídá tvrzením výrobce tohoto pojiva. V případě máčení vzorků do roztoku kyseliny fosforečné dochází k významnému nárůstu pevnosti až při teplotách vyšších než 250 °C. Jádra máčená v roztoku pojiva FFB 705 ředěného 1:4 nižších počátečních i maximálních pevností oproti koncentrovanějším roztokům. Vzhledem k dosaženým pevnostem a rentabilitě procesu se jako nejlepší penetrant jeví roztok FFB 705 ředěný 1:2 vodou.



**Obr. 52** Porovnání závislosti pevnosti ve stříhu na teplotu žíhání pro různé roztoky

## 10 NOVÁ TECHNOLOGIE LITÝCH KERAMICKÝCH JADER

V této etapě se ověřuje nová technologie litých keramických jader, která byla navržena na základě poznatků získaných v předešlých etapách. Byly ověřeny mechanické vlastnosti jader zhotovených z této směsi, dále pak reologické vlastnosti směsi a byla porovnána vnitřní struktura jader z této směsi se strukturou jader směsí, které dosáhly nejlepších parametrů v jednotlivých etapách.

### 10.1 Experiment s využitím nové technologie

#### Složení směsi

Směs se skládá z následujících komponent:

- žáruvzdorný materiál (žáruvzdorné plnivo vhodné zrnitosti)
- složka A – vazná kapalina
- složka B – plastifikátor
- složka C – penetrant
- gelační činidlo.

#### Postup přípravy zkušebních těles:

- Byla připravena vazná kapalina, která se nechala den odstát.
- Byla připravena směs žáruvzdorného materiálu (plniva).
- Byla připravena složka B.
- Byla připravena zkušební tělesa odlitím směsi do jaderníku.
- U každé směsi byla alespoň u 30 vzorků měřena pevnost za syrova (po vytažení z jaderníku, 15 min od nalití do jaderníku), u alespoň 30 pevnost po zapálení.
- Alespoň 30 zkušebních těles bylo máčeno v roztoku C.
- Žihání máčených těles po dobu 3 hodin při teplotě 400 °C.
- Měření pevnosti vyžíhaných vzorků.

#### 10.1.1 Příprava směsi

Do laboratorního lopatkového mísiče byla nasypána žáruvzdorná hmota. Poté byla směs mísená, aby se zhomogenizovala, následně byla do směsi přidána složka B. Po důkladném promísení byla do směsi přidána složka A, a směs byla zředěna etylalkoholem na požadovanou konzistenci. Na závěr byl přidán akcelerátor, který byl rychle promísen (5 - 10 s) a vzniklá směs byla odlita do jaderníku zkušebních těles. Při ředění směsi alkoholem je třeba brát v úvahu následně přidané množství roztoku akcelerátoru, aby se nestalo, že směs bude příliš řídká.

## 10.1.2 Vyhodnocení mechanických vlastností směsi

### Manipulační pevnost jader za syrova

U více než 30 zkušebních těles byla změřena pevnost v tlaku ihned po vyjmutí těles z jaderníku (15 min od nalití směsi do jaderníku) na měřicím zařízení LRU – D. Výsledky měření a základní statistické údaje jsou uvedeny v **tab. 23**.

### Manipulační pevnost jader po zapálení

U více než 30 zkušebních těles, která byla zapálena, byla po vyhoření těkavých látek a jejich zchladnutí na pokojovou teplotu změřena pevnost ve stříhu na měřicím zařízení LRU – D. Výsledky měření a základní statistické údaje jsou uvedeny v **tab. 23**.

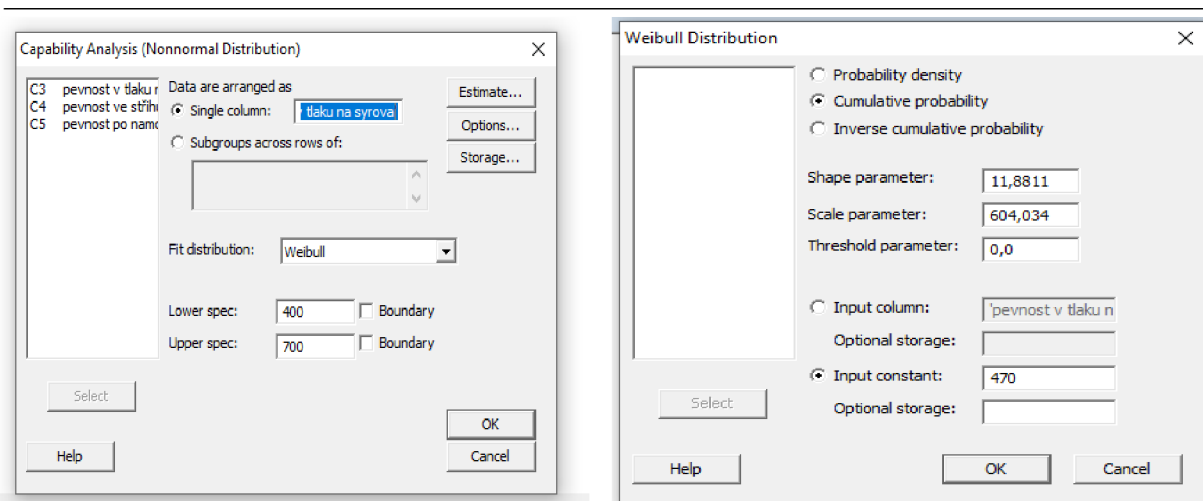
### Pevnost jader po žihání na 400 °C

Třicet zkušebních těles bylo po vyhoření těkavých látek máčeno v penetračním roztoku C a žiháno na 400 °C. Doba výdrže na 400 °C byla 3 hodiny, poté se vzorky nechali vychladnout v peci na pokojovou teplotu. Následně byla u vzorků změřena pevnost ve stříhu na měřicím zařízení LRU – D. Výsledky měření a základní statistické údaje jsou uvedeny v **tab. 23**.

K lomu keramické součásti dochází z důvodu nestabilního šíření trhliny, která je v materiálu obvykle již od výroby. Popisem součásti s trhlinou se zabývá lomová mechanika. Keramické materiály nemají téměř žádnou schopnost plastické deformace, a proto u nich dochází ke křehkému chování. Vzhledem k počtu trhlin není možné určit velikost, tvar a orientaci trhliny, která lom způsobí, a proto není pro určení napětí, při kterém dojde k lomu, možné použít lomovou mechaniku. Toto napětí je tedy stochastické, a pro výpočet pravděpodobnosti porušení keramické součásti se využívá popis pomocí pravděpodobnosti podle Weibullové teorie nejslabšího článku. Proto bylo na výsledky měření aplikováno Weibullovo rozdělení ve statistickém programu minitab [63].

Nejprve je nutné určit parametry, které popisují Weibullovo rozdělení pomocí funkce Capability analysis → Nonnormal, kde vybereme weibullovo rozdělení a zadáme rozsah intervalu, v kterém se pohybují naměřené hodnoty (**obr. 53a**). Funkce nám poté vykreslí distribuční křivku a vypočte parametry shape a scale pro weibullovo rozdělení. Pomocí vypočtených parametrů a funkce Calc → probability distributions → weibull lze stanovit, jaká bude pevnost jader se spolehlivostí 95 %.

Pro určení parametrů weibullova rozdělení pro pevnost v tlaku za syrova byl v dizertační práci zvolen rozsah od 400 do 700 (tak aby v intervalu byly obsaženy všechny naměřené hodnoty) a program vykreslil distribuční křivku a vypočetl parametry shape = 11.8811 a scale = 604,034. Pomocí těchto parametrů (**obr. 53b**), bylo vypočteno, že pevnost jader v tlaku za syrova bude alespoň 470 kPa s více než 95 % spolehlivostí.



a) funkce pro zjištění parametrů Weibullova rozdělení

b) funkce ke zjištění pevnosti se spolehlivostí 95 %

**Obr. 53** Funkce pro určení pevnosti se spolehlivostí 95 % pro Weibullovo rozdělení

Pro určení parametrů Weibullova rozdělení pro pevnost ve stříhu po zapálení byl zvolen rozsah od 100 do 350 a program vykreslil distribuční křivku a vypočetl parametry  $\text{shape} = 4,61569$  a  $\text{scale} = 203,952$ , viz obr. Pomocí těchto parametrů, bylo vypočteno, že pevnost jader ve stříhu po zapálení bude alespoň 107 kPa s více než 95% spolehlivostí.

Pro určení parametrů weibullova rozdělení pro pevnost ve stříhu po žihání na 400 °C byl zvolen rozsah od 100 do 350 a program vykreslil distribuční křivku a vypočetl parametry  $\text{shape} = 6,59333$  a  $\text{scale} = 413,97$ . Pomocí těchto parametrů, bylo vypočteno, že pevnost jader ve stříhu po žihání na 400 °C bude alespoň 260 kPa s více než 95% spolehlivostí.

**Tab. 23** Naměřené hodnoty pevností nové technologie

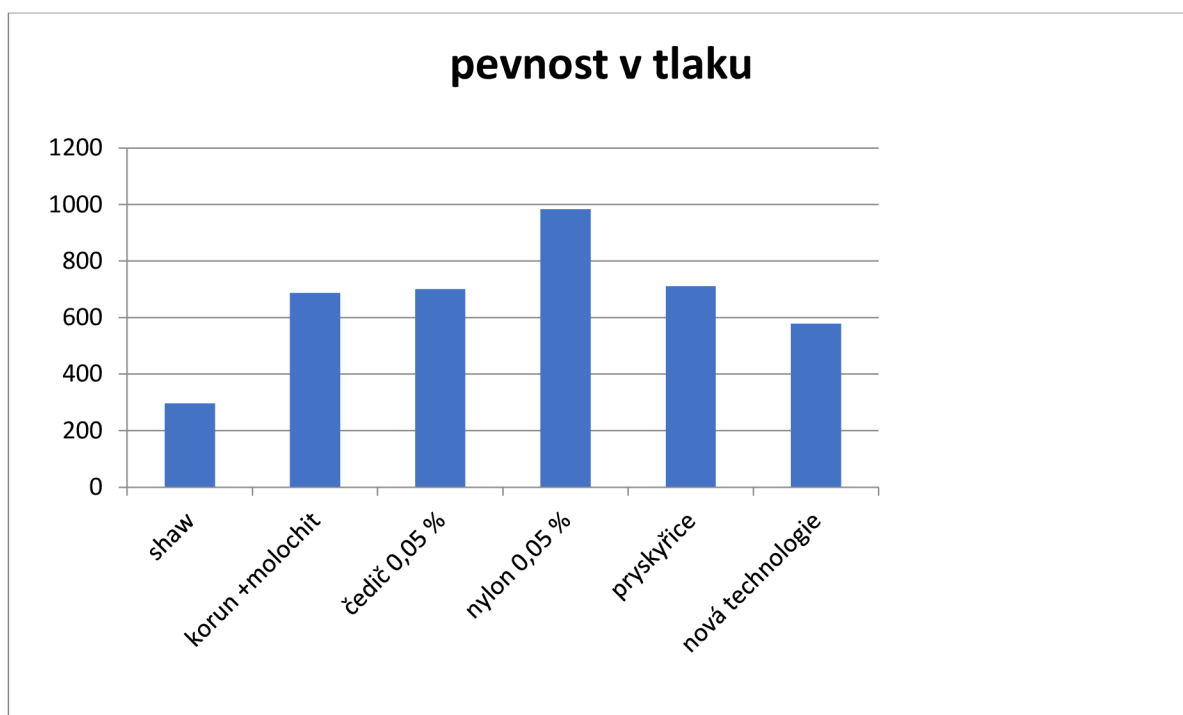
	pevnost v tlaku na syrova [kPa]	pevnost ve střihu po zapálení [kPa]	pevnost po namočení do penetračního roztoku a žihání na 400 °C [kPa]
	480	200	496
	470	189	354
	500	140	440
	640	186	418
	660	210	472
	510	245	291
	660	194	404
	620	222	497
	580	200	387
	610	236	379
	590	165	309
	560	187	429
	600	145	434
	640	211	506
	630	136	468
	650	222	416
	480	195	383
	450	177	342
	560	146	345
	580	173	351
	620	174	370
	610	148	379
	620	171	323
	640	138	298
	650	147	336
	630	179	334
	530	211	322
	550	164	306
	500	182	346
	550	175	464
	550	164	
	560	250	
		322	
$\bar{x}$	578	188	387
s	60,8	38,5	62,8



## 10.2 Porovnání mechanických vlastností směsí

### 10.2.1 Manipulační pevnosti v tlaku za syrova

Na sloupcovém grafu (**obr. 54**) jsou porovnány střední hodnoty pevností v tlaku pro vybrané směsi z jednotlivých etap. Nejvyšší manipulační pevnosti v tlaku dosahovala receptura s přídavkem nylonových vláken, nejnižší pak původní technologie Shaw. Pomocí statistického programu minitab bylo ověřeno, že všechny směsi mají statisticky významně vyšší pevnost než původní směs Shaw. Dále bylo zjištěno, že mezi směsmi korund + molochit, čedič a nová technologie není statisticky významný rozdíl v pevnosti.

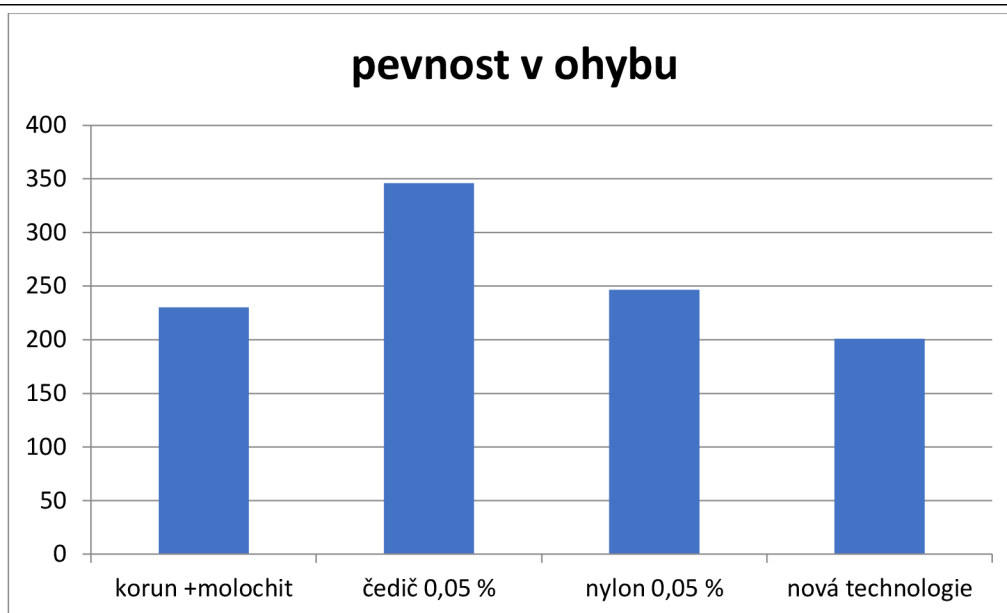


**Obr. 54** Porovnání manipulačních pevností v tlaku v jednotlivých etapách

### 10.2.2 Pevnost v ohybu

#### Manipulační pevnosti v ohybu za syrova

Na sloupcovém grafu (**obr. 55**) jsou porovnány manipulační pevnosti v ohybu pro vybrané směsi. Nejvyšší manipulační pevnosti v ohybu dosahovala receptura s přídavkem čedičových vláken, nejnižší pak nová technologie. Pomocí statistického programu minitab bylo ověřeno, že pouze směs s čedičovými vlákny má statisticky významně vyšší pevnost než ostatní směsi vyjma směsi s obsahem nylonových vláken. Mezi ostatními směsmi tedy není statisticky významný rozdíl v pevnosti v ohybu.



**Obr. 55** Porovnání manipulační pevnosti v ohybu za syrova

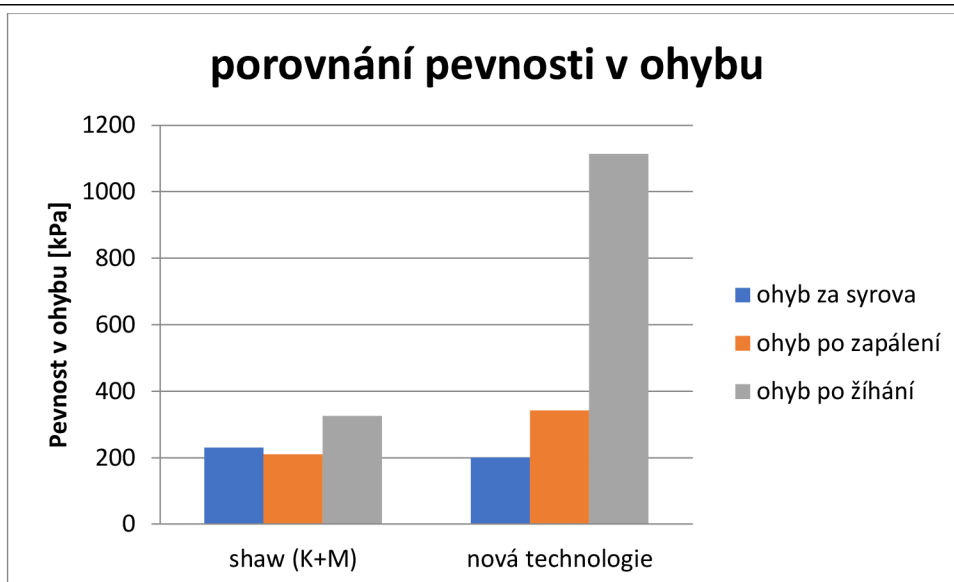
### 10.2.3 Porovnání pevnosti v ohybu nové Shaw hmoty a směsi korund + molochit pojený standartní vaznou kapalinou

V **tab. 24** jsou uvedeny naměřené hodnoty pevností v ohybu, včetně základních statistických údajů. Na sloupcovém grafu (**obr. 56**) můžeme porovnat střední hodnoty pevností směsi podle nově vyvinuté receptury a směsi K+M (korund + molochit) připravené podle původního postupu Shaw. Směs připravená podle původního postupu má vyšší manipulační pevnost v ohybu za syrova. V případě pevnosti po zapálení a po žihání dosahuje vyšších pevností směs připravená podle nově vyvinutého postupu.

**Tab. 24** Porovnání pevností nové technologie a původní technologie Shaw

	Shaw (K+M)	Shaw (K+M) po zapálení	Shaw (K+M) žiháný na 1000 °C	Nová technologie	Nová technologie po zapálení	Nová technologie máčeno a žiháno na 400 °C
$\bar{x}$	230	210	325	201	342	1114
s	15,8	32,8	47,7	21,4	52	224,2

Naměřená data pro jednotlivé postupy byla porovnána ve statistickém programu minitab pomocí funkce 2 Sample t. Bylo zjištěno, že v případě pevnosti za syrova není mezi testovanými soubory statisticky významný rozdíl v pevnosti. V případě pevnosti po zapálení a pevnosti po žihání byl mezi testovanými soubory statisticky významný rozdíl v pevnosti směsi. Lze tedy konstatovat, že nově vyvinutý postup je, co se týče pevnosti za syrova srovnatelný s původním postupem s upraveným granulometrickým složením žáruvzdorné směsi, ale zároveň dosahuje významně vyšších pevností v následujícím procesu výroby jader.



Obr. 56 Porovnání pevností v ohybu směsí připravených původním a novým technologickým postupem

### 10.3 Technologické vlastnosti směsi

Vzhledem k tomu, že na zkoušce prodyšnosti používané pro běžné formovací směsi nemáme žádné relevantní hodnoty, bylo přistoupeno k hodnocení prodyšnosti zkušebních těles stanovením nasákavosti (NV), objemové hmotnosti (OH) a zdánlivé pórovitosti (PZ). Byly testovány celkem 4 sady vzorků, 6 vzorků v každé sadě:

- sada A – nová receptura po zapálení
- sada B – nová receptura po namočení do penetrantu a následném žíhání na 400 °C
- sada C – nová receptura po vysušení na vzduchu
- sada S – standardní složení pojiva + žáruvzdorná směs korundu s molochitovou moučkou.

Naměřené hodnoty jsou uvedeny v **tab. 25**, žlutě označené hodnoty byly vyřazeny z důvodu úlomku části vzorků během manipulace s nimi.

#### 10.3.1 Stanovení nasákavosti

Nasákavost je schopnost vypáleného keramického materiálu přijímat kapalinu. Stanovuje se v %, jako poměr hmotnosti vody pohlcené zkušebním vzorkem ke hmotnosti vysušeného vzorku (absolutní hmotnostní nasákavost).

Výsledná nasákavost NV v [%] se dle [64] vyjádří ze vztahu:

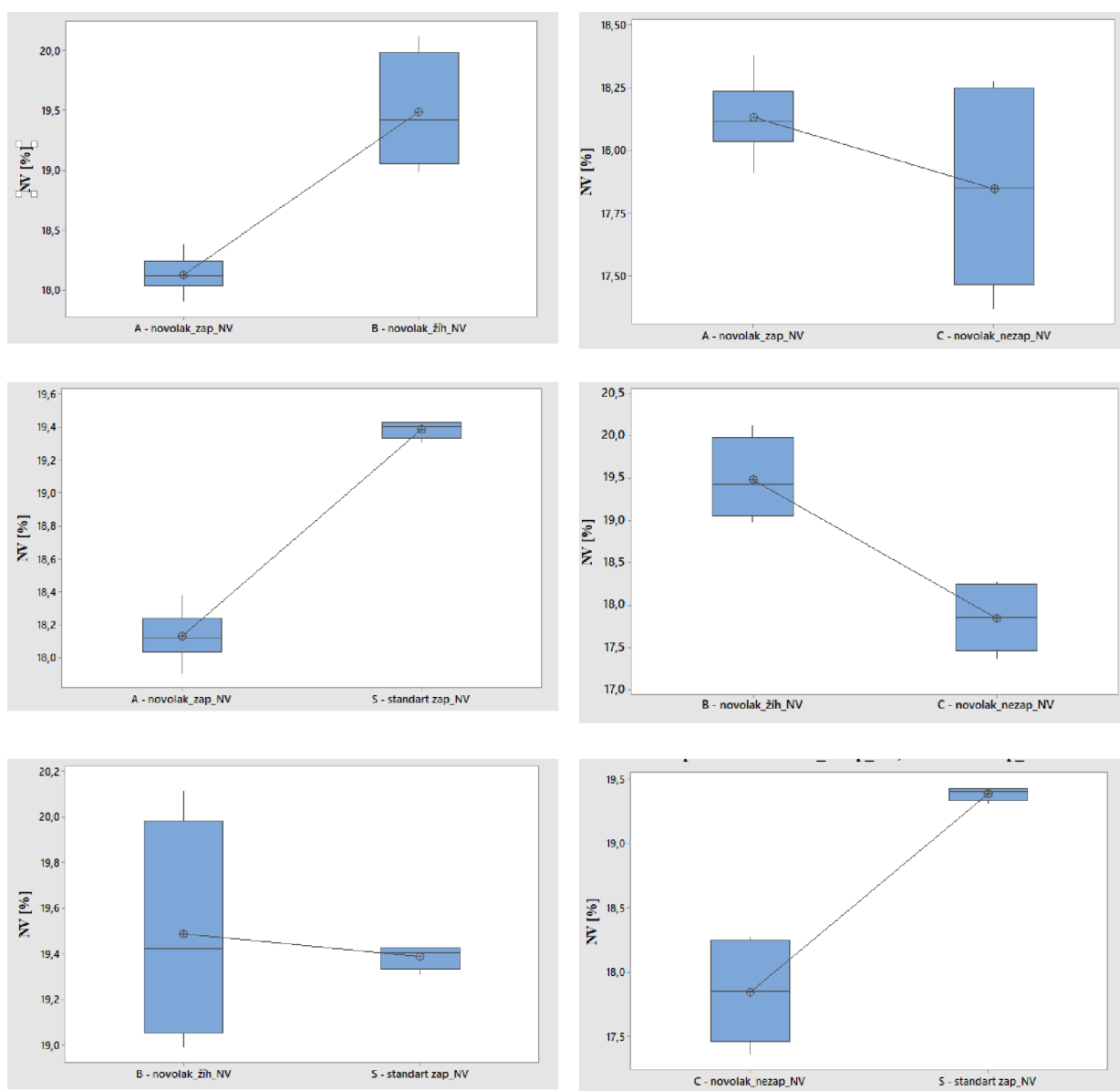
$$NV = (m_n - m_s) / m_s \text{ [%]}$$

*NV* - nasákavost v [%],

*m<sub>n</sub>* - hmotnost vzorku po zkoušce nasákavosti [kg],

*m<sub>s</sub>* - hmotnost vysušeného vzorku [kg].

Porovnání vypočtených hodnot proběhlo pomocí statistického programu minitab. U všech sad byl proveden Normality Test (ověřuje, zda má daný statistický soubor normální rozdělení) a bylo zjištěno, že všechny testované statistické soubory mají normální rozdělení. Poté byl proveden Grubssův test odlehlých hodnot (Outlier Test), nebyly zjištěny žádné odlehlé hodnoty. Porovnání sad pomocí testu ANOVA nebylo možné, neboť dané statistické soubory nemají shodné rozptyly. Proto byly soubory porovnány mezi sebou jednotlivě pomocí testu 2 – Sample t (**obr. 57**). Nejvyšší hodnoty nasákavosti mají vzorky ze sady B nejnižší pak vzorky ze sady C. Rozdíl hodnot mezi vzorky A a S, C a S, A a B, B a C je statisticky významný a dané sady tedy mají rozdílnou nasákavost. Rozdíl hodnot mezi vzorky A a C, B a S není statisticky významný a dané sady tedy nemají rozdílnou nasákavost. Z naměřených hodnot lze usuzovat, že složka B (plastifikátor) obsažená ve směsi snižuje nasákavost jader v syrovém stavu a stavu po zapálení, nicméně po žihání jader dochází k vyhořívání organický látek a rozdíl v nasákavosti v porovnání se sadou S již není statisticky významný.



**Obr. 57** Statistické porovnání nasákavosti

### 10.3.2 Stanovení objemové hmotnosti (ČSN 72 2603 [64])

Objemová hmotnost udává hmotnost objemové jednotky vysušeného vzorku včetně uzavřených a otevřených pórů (kg/m<sup>3</sup>), je vždy menší než měrná hmotnost vzorku. U keramických střepů nepravidelného tvaru se vždy stanovuje **hydrostatickým vážením** dle normy [64].

Objemovou hmotnost střepu  $\rho_{vs}$  v [kg/m<sup>3</sup>] vypočítáme ze vzorce:

$$OH = \frac{m_s}{(m_n - m_{nw})} \cdot \rho_v$$

Kde:

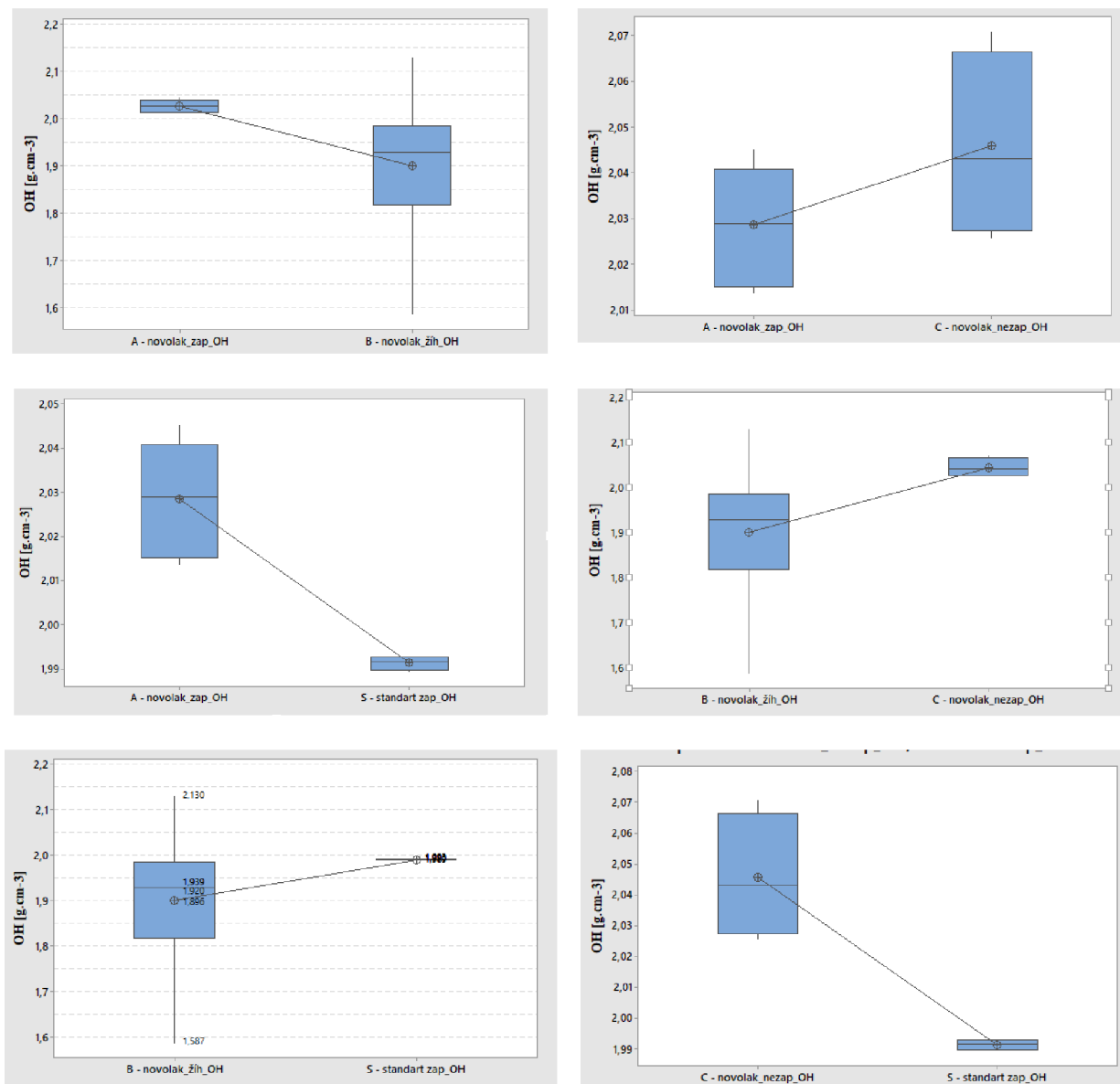
$m_s$  - je hmotnost vysušeného vzorku v [g];

$m_n$  - hmotnost nasyceného vzorku v [g];

$m_{nw}$  - hmotnost nasyceného vzorku váženého ve vodě v [g].

$\rho_v$  - hustota kapaliny, v níž je prováděno hydrostatické vážení, v [kg/m<sup>3</sup>].

Porovnání vypočtených hodnot proběhlo pomocí statistického programu minitab. U všech sad byl proveden Normality Test (ověřuje, zda má daný statistický soubor normální rozdělení) a bylo zjištěno, že všechny testované statistické soubory mají normální rozdělení. Poté byl proveden Grubssův test odlehlých hodnot (Outlier Test), nebyly zjištěny žádné odlehlé hodnoty. Porovnání sad pomocí testu ANOVA nebylo možné, neboť dané statistické soubory nemají shodné rozptyly. Proto byly soubory porovnány mezi sebou jednotlivě pomocí testu 2 – Sample t (**obr. 58**). Nejvyšší hodnoty objemové hmotnosti mají vzorky ze sady C nejnižší pak vzorky ze sady B. Rozdíl hodnot mezi vzorky A a S, C a S je statisticky významný a dané sady tedy mají rozdílnou objemovou hmotnost. Rozdíl hodnot mezi vzorky A a C, A a B, B a C, B a S není statisticky významný a dané sady tedy nemají objemovou hmotnost. Z naměřených hodnot lze usuzovat, že složka B (plastifikátor) obsažená ve směsi zvyšuje objemovou hmotnost jader v syrovém stavu a stavu po zapálení. Po žihání jader dochází k vyhořívání přísady B a rozdíl v objemové hmotnosti v porovnání se sadou S již není statisticky významný.



Obr. 58 Statistické porovnání objemové hmotnosti

### 10.3.3 Stanovení zdánlivé pórovitosti (PZ)

Stanovuje se podle normy [64] a udává poměr objemu otevřených pórů vzorku k jeho celkovému objemu včetně pórů. Zdánlivá pórovitost PZ v [%] se vypočte ze vztahu:

$$PZ = \frac{m_n - m_s}{(m_n - m_{nw})} \cdot 100 = \frac{NV \cdot OH}{1000}$$

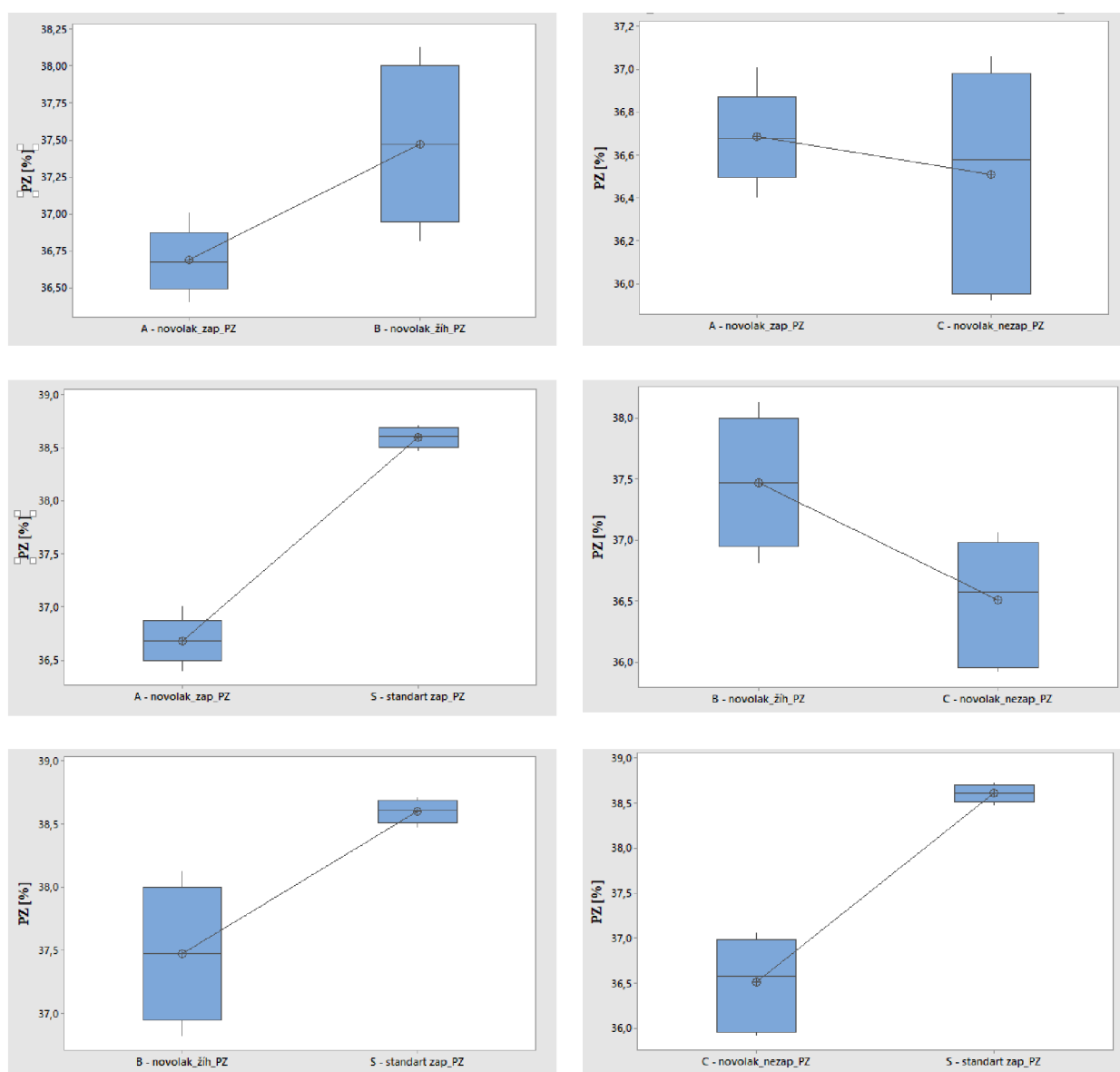
Kde:

$m_s$  - hmotnost vysušeného vzorku v [g];

$m_n$  - hmotnost nasyceného vzorku v [g];

$m_{nw}$  - hmotnost nasyceného vzorku váženého ve vodě v [g].

Porovnání vypočtených hodnot proběhlo pomocí statistického programu minitab. U všech sad byl proveden Normality Test (ověřuje, zda má daný statistický soubor normální rozdělení) a bylo zjištěno, že všechny testované statistické soubory mají normální rozdělení. Poté byl proveden Grubssův test odlehlých hodnot (Outlier Test), nebyly zjištěny žádné odlehlé hodnoty. Porovnání sad pomocí testu ANOVA nebylo možné, neboť dané statistické soubory nemají shodné rozptyly. Proto byly soubory porovnány mezi sebou jednotlivě pomocí testu 2 – Sample t (**obr. 59**). Nejvyšší střední hodnotu zdánlivé porozity mají vzorky ze sady S, nejnižší pak vzorky ze sady C. Rozdíl hodnot mezi vzorky A a S, B a S, C a S je statisticky významný a dané sady tedy mají rozdílnou zdánlivou porozitu. Rozdíl hodnot mezi vzorky A a B, A a C, B a C není statisticky významný a dané sady tedy nemají rozdílnou zdánlivou porozitu. Z naměřených hodnot lze usuzovat, že složka B (plastifikátor) obsažený ve směsi snižuje zdánlivou porozitu jader.



Obr. 59 Statistické porovnání zdánlivé porozity

**Tab. 25** Stanovené hodnoty nasákavosti, objemové hmotnosti a zdánlivé porozity pro novou technologii

ozn. Vzorku	$m_s$ [g]	$m_{nw}$ [g]	$m_n$ [g]	$\rho_v$ [g*cm <sup>-3</sup> ]	NV [%]	OH [g.cm <sup>-3</sup> ]	PZ [%]
A1	35,139	24,239	41,474	0,9973	18,1	2,033	36,76
A2	39,202	26,972	46,387	0,9973	18,4	2,014	37,01
A3	46,150	31,673	54,507	0,9973	18,2	2,016	36,60
A4	39,354	27,106	46,494	0,9973	18,2	2,024	36,83
A5	53,426	36,842	62,969	0,9973	17,9	2,039	36,53
A6	49,686	34,277	58,507	0,9973	17,8	2,045	36,41
B1	43,141	29,161	51,574	0,9973	19,6	1,920	37,63
B2	46,020	31,184	54,852	0,9973	19,2	1,939	37,32
B3	31,618	21,344	37,606	0,9973	19,0	1,939	36,82
B4	53,103	33,008	57,868	0,9973	9,0	2,130	19,17
B5	18,193	15,008	26,438	0,9973	45,4	1,587	72,13
B6	25,348	17,097	30,432	0,9973	20,1	1,896	38,13
C1	52,602	36,420	61,825	0,9973	17,6	2,065	36,30
C2	41,706	28,843	48,930	0,9973	17,4	2,071	35,96
C3	53,834	37,158	63,565	0,9973	18,1	2,033	36,85
C4	48,808	33,700	57,704	0,9973	18,3	2,028	37,06
C5	48,429	33,400	57,240	0,9973	18,2	2,026	36,96
C6	30,140	20,759	35,400	0,9973	17,5	2,053	35,93
S1	41,663	28,865	50,004	0,9973	20,1	1,966	39,46
S2	36,886	25,538	44,020	0,9973	19,4	1,990	38,60
S3	45,936	31,801	54,829	0,9973	19,4	1,989	38,62
S4	45,778	31,738	54,648	0,9973	19,4	1,993	38,72
S5	29,434	20,372	35,102	0,9973	19,3	1,993	38,48
S6	42,480	29,442	57,373	0,9973	35,2	1,517	53,32

### 10.3.1 Smrštění jader

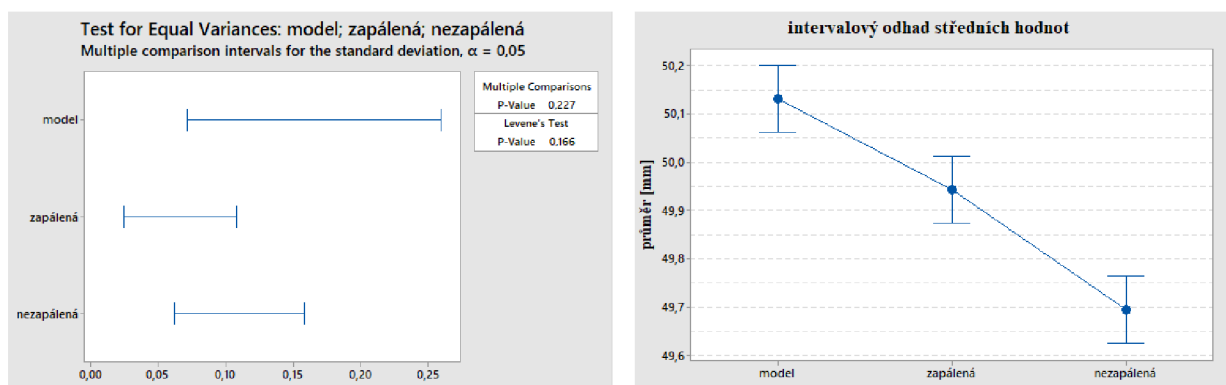
Smrštění je důležitý parametr, kvůli rozměrové přesnosti jader. Se smrštěním jader je nutné počítat již při návrhu jaderníku a proto je smrštění důležitý parametr, který je nutný znát, aby bylo možné odlitky vyrábět v požadované přesnosti. V **tab. 26** jsou naměřené hodnoty pro průměr jaderníku a pro průměr zkušebních vzorků vyrobených z finální směsi. Byl testován i rozdíl ve smrštění u vzorků, které byly po vyjmutí zapáleny a u vzorků, které se nechali přirozeně vysušit za pokojových podmínek.



**Tab. 26** Rozměry jaderníků a zkušebních těles

	model [mm]	zapálená [mm]	nezapálená [mm]
	50,08	49,94	49,82
	50,12	49,95	49,6
	50,26	49,88	49,72
	50,04	49,98	49,64
	50,02	49,99	49,72
	50,26	49,92	49,66
$\bar{x}$	50,13	49,94	49,69
s	0,106	0,04	0,078

Porovnání naměřených hodnot bylo provedeno pomocí statistického programu minitab. U všech sad byl proveden Normality Test (ověřuje, zda má daný statistický soubor normální rozdělení) a bylo zjištěno, že všechny testované statistické soubory mají normální rozdělení. Poté byl proveden Grubssův test odlehlých hodnot (Outlier Test), nebyly zjištěny žádné odlehlé hodnoty. Porovnání sad bylo provedeno pomocí testu ANOVA, neboť dané statistické soubory mají shodné rozptyly. Intervalový odhad pomocí ANOVA (**obr. 60**) ukazuje, že rozdíl rozdíl v rozměrech modelu a zapálených a nezapálených zkušebních vzorcích je statisticky významný. Můžeme tedy říct, že smrštění zapálených jader (0,38 %) je menší než v případě nezapálených jader (0,88 %). Zapálením jader dochází k vyhoření těkavých látek a v případě výroby jader i vyhoření voskových lopatek a zároveň se zabraňuje většímu smrštění jader.

**Obr. 60** Intervalový odhad středních hodnot průměru jaderníku/zkušebních těles

### 10.3.2 Reologické vlastnosti směsi

Pro měření reologických vlastností byly zvoleny 2 směsi:

- směs S – připravená podle původního postupu Shaw
- směs N – připravená novou technologií.

Každá směs byla změřena pro různé teplotní podmínky:

- S<sub>15</sub> – směs S při 15 °C
- S<sub>22</sub> – směs S při 22 °C
- S<sub>30</sub> – směs S při 30 °C
- N<sub>15</sub> – směs N při 15 °C
- N<sub>22</sub> – směs N při 22 °C
- N<sub>30</sub> – směs N při 30 °C.

Měření bylo provedeno na modulárním kompaktním reometru Anton Paar MCR 702e MultiDrive. Všechna měření byla provedena s použitím jednorázové geometrie PP25 (Peltierova deska o průměru 25 mm) v oscilačním režimu při frekvenci 10 rad/s s 0,1% smykovou deformací při 15 °C, 22 °C a 30 °C.

V průběhu experimentu byla pozorována komplexní viskozita  $G^*$  spolu s  $G''$ .

Akumulační modul  $G'$  (v Pa) představuje elastickou část viskoelastického chování, které popisuje chování vzorku v pevné fázi. Ztrátový modul  $G''$  (v Pa) charakterizuje viskózní část viskoelastického chování, které lze považovat za chování vzorku v kapalném stavu [65].

Viskózní chování vzniká vnitřním třením mezi složkami v proudící tekutině, tedy mezi molekulami a částicemi. Toto tření vždy souvisí s vývojem třecího tepla ve vzorku a následně s přeměnou deformační energie na tepelnou energii. Tato část energie je absorbována vzorkem; je spotřebován procesy vnitřního tření a již není k dispozici pro další chování materiálu vzorku. Tato ztráta energie se také nazývá disipace energie [65].

Akumulační modul  $G'$  představuje uloženou deformační energii a ztrátový modul  $G''$  charakterizuje ztrátu (disipaci) deformační energie vnitřním třením při proudění. Viscoelastické pevné látky s  $G' > G''$  mají vyšší akumulaciční modul než ztrátový modul. To je způsobeno vazbami uvnitř materiálu, například chemickými vazbami nebo fyzikálně-chemickými interakcemi [65].

Viskoelastické kapaliny s  $G'' > G'$  mají vyšší ztrátový modul než akumulaciční modul. Důvodem je to, že ve většině těchto materiálů nejsou mezi jednotlivými molekulami tak silné vazby [65].

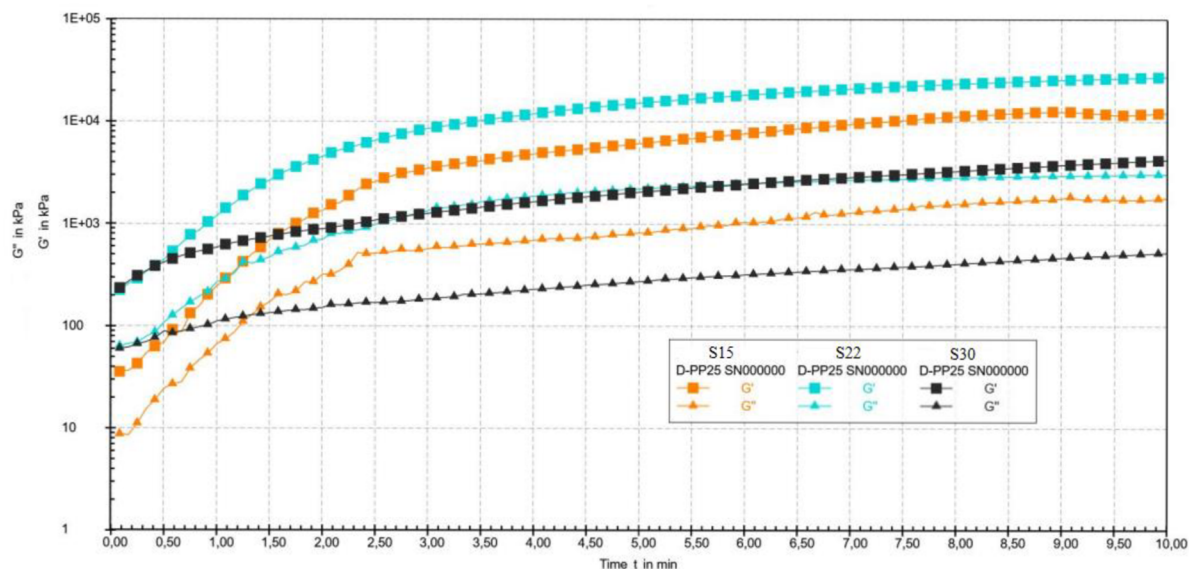
Ztrátový faktor nebo faktor tlumení:  $\tan \delta = G''/ G'$  (tangens delta), jednotka: bezrozměrná nebo 1. Tento faktor popisuje poměr dvou částí viskoelastického chování.

Pro ideálně elastické chování  $\delta = 0^\circ$ . Neexistuje žádná viskózní část. Proto  $G'' = 0$  a s tímto  $\tan \delta = G''/ G' = 0$ .

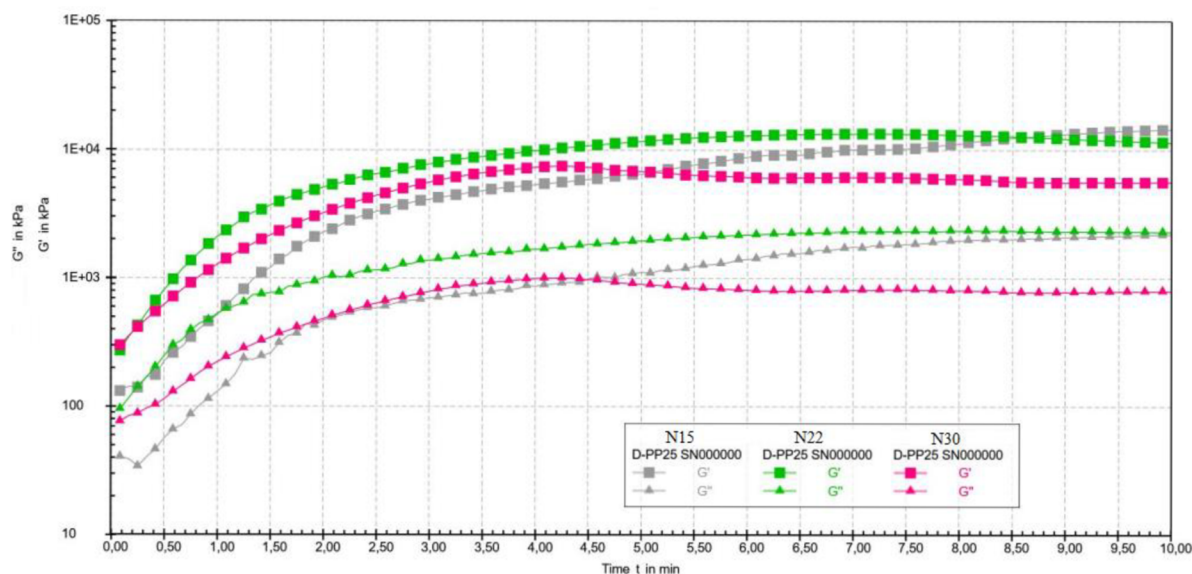
Pro ideálně viskózní chování  $\delta = 90^\circ$ . Neexistuje žádná elastická část. Proto se  $G' = 0$  a tedy hodnota  $\tan \delta = G''/ G'$  blíží nekonečnu kvůli pokusu o dělení nulou [65].

Výsledky měření pro směs S jsou zobrazeny v grafu (**obr. 61**) a pro směs N v grafu (**obr. 62**). Při porovnání křivek v grafech je průběh viskoelastického chování všech směsí velmi podobný. Při změně teploty nebyly pozorovány významné rozdíly v reologickém chování směsí. Při porovnání směsi S a směsi N nebyly pozorovány významné rozdíly v reologickém

chování. Lze tedy konstatovat, že směs připravená pomocí nové technologie se z hlediska reologie chová podobně jako směs připravená původní technologií Shaw.



Obr. 61 Průběh viskozity směsi S v čase pro různé teploty



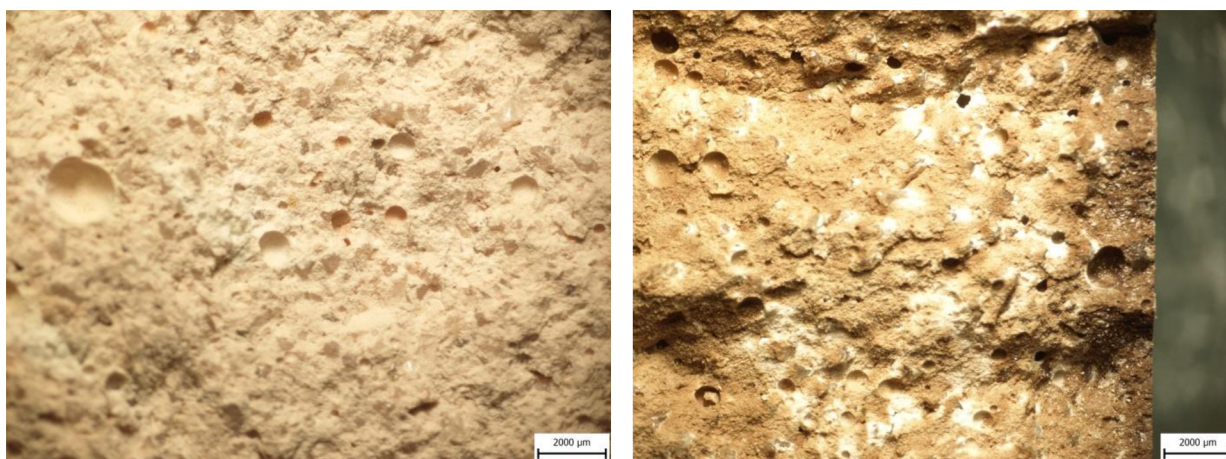
Obr. 62 Průběh viskozity směsi N v čase pro různé teploty

## 10.4 Hodnocení povrchu a vnitřní struktury

U zkušebního tělesa byla hodnocena vnitřní struktura po rozlomení zkušebního tělesa. Pro pozorování a hodnocení vzorků byla nejprve použita stereoskopický mikroskop a pro detailnější pozorování bylo použito pozorování a analýza pomocí elektronové mikroskopie.

#### 10.4.1 Pozorování pomocí stereoskopického mikroskopu

Při pozorování na stereoskopickém mikroskopu můžeme pozorovat strukturu lomové plochy vzorku v nezapáleném (syrovém) stavu **obr. 63a** a vzorku po máčení v roztoku C a žíhaném na 400 °C **obr. 63b** při dvacetinásobném zvětšení. Na obou snímcích lze pozorovat póry způsobené vzduchovými bublinami o průměru velikosti cca od 0,2 do 2 mm. Dále je možné pozorovat hrubé frakce korundu a jemné podíly molochitové moučky. Na žíhaném vzorku lze pozorovat ztmavnutí struktury vlivem žíhání pryskyřice obsažené ve směsi. Okrajová část vzorku má nádech do šeda vlivem hlinitých fosforečnanů vznikajících během žíhání vzorků máčených ve fosforečném pojivu.



a) – nezapálený vzorek, původní zvětšení 20 x

b) – žíhaný vzorek, původní zvětšení 20 x

**Obr. 63** Vnitřní struktura vzorku připraveného novou recepturou

#### 10.4.2 Hodnocení povrchu v syrovém stavu a ve stavu po zapálení

Jak již bylo uvedeno výše, zapálením jader po vyjmutí z jaderníku docílíme nižšího smrštění jader. Zapálení jader, však může mít i negativní důsledky. Na zkušebních tělesech po zapálení byla pozorována tvorba povrchových trhlin, především na čelech zkušebních těles. Na **obr. 64** můžeme pozorovat výrazný rozdíl v tvorbě trhlin u zkušebních těles přirozeně vysušených na vzduchu a zkušebních těles po zapálení a vyhoření těkavých látek. Na nezapálených vzorcích bylo pozorováno pouze několik mikrotrhlin na čelní straně zkušebního tělesa, na obvodové straně nebyly trhliny pozorovány. Oproti tomu u vzorků po zapálení bylo pozorováno značné množství mikrotrhlin na obvodové straně zkušebního tělesa a na čelní straně byly pozorovány velké trhliny o šířce až 0,5 mm. Proces tvorby mikrotrhlin tzv. micro – crazing je původní vlastnost technologie Shaw, jež má umožnit, aby si jádro zachovalo svůj původní objem a rozměrovou přesnost [66].



a) – obvodová strana nezapáleného vzorku, původní zvětšení 40 x



b) – čelo nezapáleného vzorku, původní zvětšení 40 x



c) – obvodová strana nezapáleného vzorku, původní zvětšení 20 x

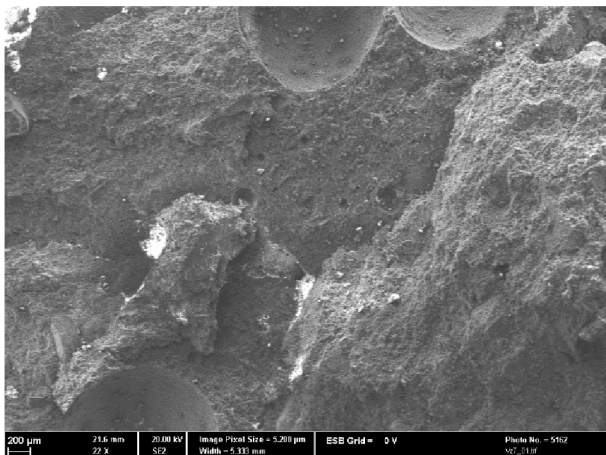


d) – čelo nezapáleného vzorku, původní zvětšení 20 x

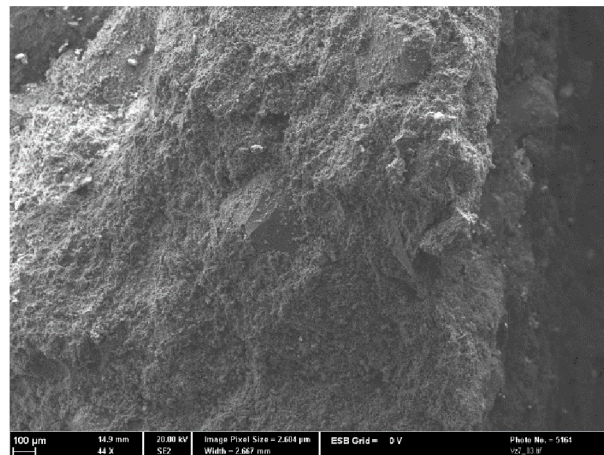
**Obr. 64** Výskyt trhlin na zapáleném a nezapáleném zkušebním tělese

### 10.4.3 Pozorování pomocí elektronové mikroskopie

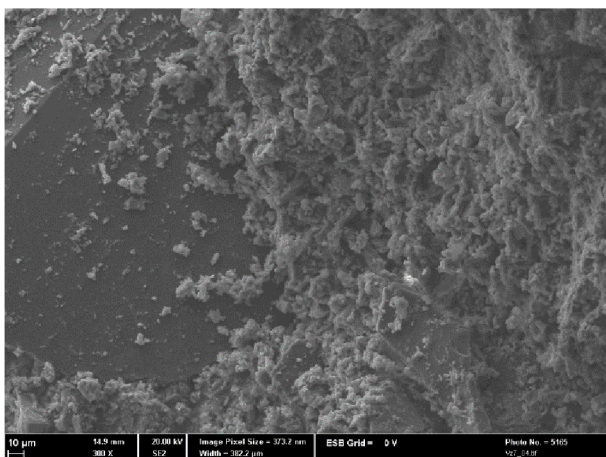
Na elektronovém mikroskopu byl pozorován vzorek po máčení v roztoku fosforečného pojiva a žihání na 400 °C (**obr. 65**). Při malém zvětšení lze pozorovat vzduchové dutiny a velké frakce korundu, které jsou obklopeny jemnými frakcemi molochitové moučky.



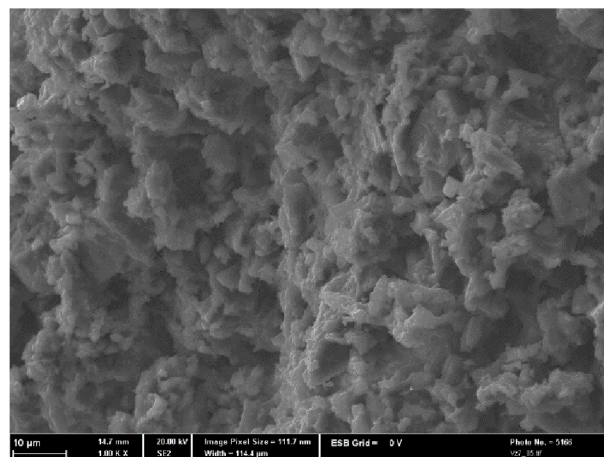
a) - původní zvětšení 22 x



b) - Původní zvětšení 44 x



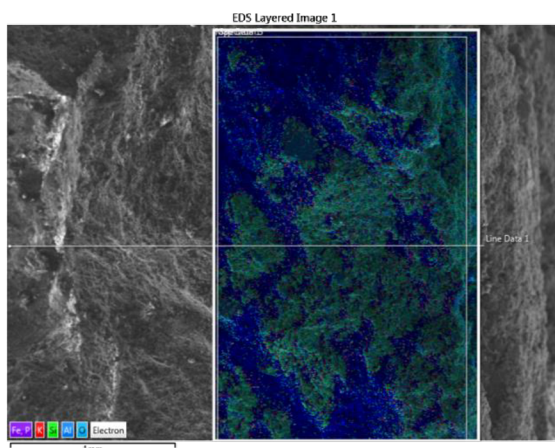
c) - původní zvětšení 300 x



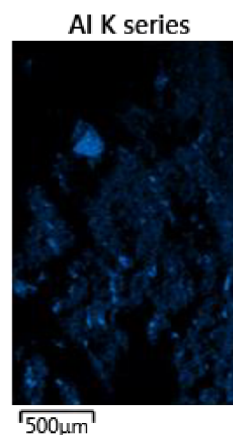
d) - původní zvětšení 1000 x

**Obr. 65** Vnitřní struktura vzorku připraveného novou recepturou pozorována na elektronovém mikroskopu

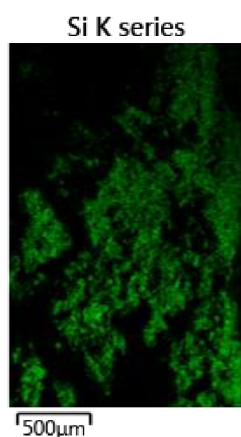
Pro detailnější analýzu rozložení fosforečnanů a oxidů Si a Al byl proveden mapping a plošná analýza povrchové a středové části zkoumaného vzorku. Na **obr. 66** můžeme vidět rozložení a výskyt prvků podle jejich barvy. Výsledky chemického složení mappingu, krajové a středové oblasti jsou uvedeny v **tab. 27**.



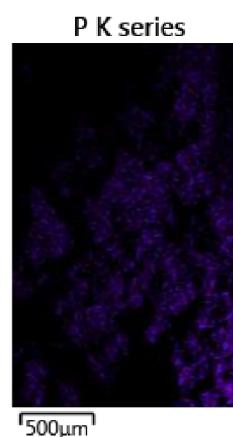
a) mapping krajové oblasti



b) mapping pro hliník



c) mapping pro křemík



d) mapping pro fosfor

**Obr. 66** Mapování krajové oblasti vzorku pro vybrané prvky

Z naměřených výsledků analýz prvků (**tab. 27**) je vidět, že obsah fosforu je větší v blízkosti povrchu vzorku a směrem ke středu klesá, z toho se dá předpokládat vyšší pevnost na povrchu jader vlivem fosforečné vazby.

**Tab. 27** EDS analýza prvků

		O	Al	Si	P
mapping kraj	hm. %	45,02	22,86	23,21	5,77
	at. %	59,25	17,84	17,4	3,92
kraj	hm. %	44,84	24,66	21,35	6,46
	at. %	59,06	19,26	16,02	4,4
střed	hm. %	45,62	24,66	25,53	1,57
	at. %	59,61	19,11	19	1,06

## 10.5 Ověření technologie na výrově reálného jádra

Pro otestování vylepšené technologie Shaw bylo odlito jádro oběžného kola č. m. 16 413, na které bylo spotřebováno 16 kg žáruvzdorné směsi. Nejprve je potřeba připravit jaderník pro odlití jádra. To znamená: natřít jaderník separačním prostředkem, založit voskové lopatky do spodní části jaderníku a jaderník složit a zajistit jaderníkovými uzávěry (zámky), viz **obr. 67**.



a) zakládání lopatek do spodní části jaderníku



b) složení jaderníku

**Obr. 67** Příprava jaderníku

Jaderník byl poté umístěn na odstředivku. Následně byla připravena směs podle vyvinuté receptury. Ihned po vmísení gelačního činidla bylo jádro odlito pomocí odstředivky, na které byl umístěn jaderník (**obr. 68**). Otáčivý pohyb napomáhá správnému vyplnění dutiny jaderníku. Po 15 minutách byla sejmuta vrchní část jaderníku a místo ní byla k jaderníku připojena kovová vypalovací podložka, která jádro podpírá a umožňuje jeho bezpečné otočení a sejmutí spodní části jaderníku. Jádro je na podložce umístěno pod odsávání, kde je zapáleno.





a) nalití směsi do jaderníku



b) srovnání plochy jádra



c) jádro po vyhoření těkavých látek



d) jádro po vyžhání

**Obr. 68** Postup výroby jádra

Následně bylo jádro i s podložkou vloženo do žhací pece, kde bylo žháno na 1150 °C po dobu 5 hodin. Po výdrži se jádro chladí pomalu v zavřené peci. Po vychladnutí se vyžhané jádro vcelku vytáhlo z pece. V původní technologii Shaw se používali ocelové výztuhy, které držely jádro vcelku. I tak docházelo, zvláště za vyšších žhacích teplot okolo 1100 °C, k značnému popraskání jader vlivem rozdílné tepelné roztažnosti ocelových výztuží a keramické hmoty.

## 11 ZÁVĚR

Cílem práce byl vývoj nové technologie litých keramických jader založené na pojivovém systému etylsilikátu pro náročné odlitky v energetice. Tohoto cíle bylo dosaženo postupnými kroky po nastudování problematiky výroby litých keramických jader a principu pojení daného pojivového systému.

Experimentální část byla rozdělena do 5 etap.

V rámci etapy 1 byly získány základní poznatky o původní technologii litých keramických jader Shaw. Bylo zjištěno, že:

- Bylo prokázáno, že změna podílu kyseliny ve vazné kapalině nevedla k významnému nárůstu manipulační pevnosti.
- Z naměřených hodnot manipulační pevnosti a pevnosti po žihání vyplynulo, že zvyšování podílu kyseliny ve vazné kapalině nad hodnotu standartního předpisu 3,1 dílu snižuje mechanické vlastnosti keramických jader.
- Z naměřených hodnot vyplynulo, že pro další experimenty nemá význam měnit podíl kyseliny ve složení vazné kapaliny.
- Náhrada gelačního činidla octanu amonného fosforečnanem trisodným neměla z hlediska zvýšení manipulační pevnosti význam.

V rámci etapy 2 byly provedeny změny v granulometrickém a mineralogickém složení žárovzdorné hmoty (plniva), které vedly k následujícím zjištěním:

- Nejvyšších manipulačních pevností a pevností po zapálení dosáhla směs K+M (směs korundu a jemného podílu molochitové moučky), která dosáhla více než dvojnásobné pevnosti oproti původní směsi Shaw (grundmix – vysocehlinitanový šamotový lupek) a než směs K (korund).
- Rozdíl v pevnostech směsi K a K+M byl pravděpodobně způsoben rozdílnou distribuční křivkou jemných podílů. Molochitová moučka má širší distribuční křivku rozložení částic, které lépe vyplňuje volné prostory, což se pozitivně projevilo jak na kompaktnosti připravené směsi, tak na mechanických vlastnostech jader.

Pro další etapy byla proto jako plnivo směsí zvolena směs K+M.

V etapě 3 byl zkoumán vliv spalitelných a nespalitelných vláken na technologické chování směsí a na pevnosti jader připravených z těchto směsí. Přídavek vláken vedl k následujícím poznatkům:

- S rostoucím obsahem vláken klesá tekutost keramické směsi a směs je nutné pro zvýšení její tekutosti více ředit.
- U směsí s obsahem spalitelných nylonových vláken bylo nejlepších výsledků dosaženo přidáním 0,05 hm. % vláken do směsi. Při obsahu vláken vyšším než 0,5 % dochází ke snížení pevnosti jader oproti směsi bez obsahu vláken.

- Směsi s obsahem čedičových vláken nezvyšují manipulační pevnost ani pevnost po zapálení jader oproti směsi bez obsahu vláken. Vyšší pevnosti dosáhli pouze po žíhání a při vysokém obsahu vláken, kdy pravděpodobně tvoří kompozit spolu s žíhaným plnivem.

V etapě 4 byl zkoumán vliv přidání organických látek na manipulační pevnost za syrova a po zapálení. Při keramizačním žíhání se předpokládá vyhoření těchto látek, které se tak na výsledné pevnosti nepodílí. Podmínkou pro použití těchto látek je jejich rozpustnost v alkoholu. Proto byly vybrány organické pryskyřice, které jsou rozpustné v alkoholu a mají dobrou tepelnou odolnost, takže vydrží vyhoření alkoholu a zároveň tím způsobí zpevnění směsi. Byl zkoumán vliv přidání kalafuny, šelaku a novolaku, který vedl k následujícím poznatkům:

- Zvýšení obsahu pryskyřice nad 1 % vedlo u všech zkoumaných pryskyřic ke snížení tekutosti směsi a ke snížení manipulačních pevností.
- Nejvyšších manipulačních pevností za syrova a pevností po zapálení dosahovaly směsi s obsahem 1 % šelakové a novolakové pryskyřice. U manipulační pevnosti za syrova byly pevnosti srovnatelné se směsí bez obsahu pryskyřic. U pevností po zapálení byly hodnoty pevnosti více než dvakrát vyšší než v případě směsi neobsahující pryskyřice a dokonce více než pětkrát vyšší než v případě původní technologie Shaw.
- Směsi s novolakovou a šelakovou pryskyřicí dosahovaly srovnatelných výsledků. Pro použití ve výrobě by byla vhodnější novolaková pryskyřice, která je levnější a má definované chemické složení.

V etapě 5 byl zkoumán vliv penetrace jader v roztocích kyseliny fosforečné a fosforečného pojiva FFB 705. Předpokládalo se zpevnění jader již při nízkých teplotách žíhání díky fosforečné vazbě. Některé fosforečnany začínají zpevňovat již od 200 °C a pevnost si zachovávají až do vysokých teplot, kde pevnost jader přebírá keramizační žíhání. Tyto předpoklady byly ověřeny experimentem, který vedl k těmto poznatkům:

- Bylo ověřeno zvýšení pevnosti keramických jader již od teploty žíhání 250 °C.
- Keramická jádra vykazují vyšší pevnosti i při vyšších teplotách nad 250°C.
- Nejvyšších pevností dosahovaly vzorky penetrované ve vodném roztoku pojiva FFB 705 ředěného s vodou v poměru 1:1 a 1:2.
- Jako nejvhodnější penetrační roztok se jeví roztok pojiva FFB 705 ředěného 1:2 vodou.

Na základě poznatků získaných během vyhodnocení jednotlivých etap, byla navržena nová technologie výroby litých keramických jader, která zahrnovala návrh mineralogie a granulometrie ostřiva (plniva), zahrnovala návrh přípravy vazné kapaliny, definuje podmínky pro přípravu plastifikátoru, penetračního roztoku a návrh průběhu žihání. Technologie byla testována v laboratorních podmínkách (vzorky) a porovnána s původní technologií Shaw. Na základě výsledků můžeme konstatovat, že nová technologie umožňuje:

- Srovnatelné reologické chování keramické směsi jako technologie Shaw, což umožňuje odlévat keramickou směs do stejných modelových zařízení, jako využívala technologie Shaw. To ušetří případným zákazníkům, kteří vlastní modelová zařízení pro metodu Shaw značné náklady při jejich výrobě a následné výrobě keramických jader.
- Srovnatelnou prodyšnost keramických jader jako technologie Shaw, která je relativně nízká, takže je nutné tuto vlastnost zohlednit při návrhu slévárenské technologie.
- Více než dvojnásobnou manipulační pevnost za syrova oproti metodě Shaw, což dává předpoklady k tomu, aby nedocházelo k deformaci při vyjímání jader z jaderníku a následném otáčení a přesouvání na podložce.
- Více než pětinasobnou pevnost po zapálení jader oproti metodě Shaw, což umožňuje manipulaci s jádrem při jejich případných opravách před žiháním a při ukládání jader na žihací podložku (lože).
- V závislosti na teplotě žihání pevnost v ohybu srovnatelnou s běžně používanými pojivovými systémy pro výrobu pískových forem a jader (cca. 1,5 MPa při 1150 °C).

Nová technologie byla následně otestována při výrobě reálného jádra odlitku impelleru – oběžného kola. Jádro o hmotnosti 16 kg bylo odlito bez výtuh a připraveno pomocí nové technologie (**obr. 68**). Jádro se podařilo vyrobit vcelku, nedocházelo k jeho popraskání během žihání jako v případě původní metody Shaw. Tyto výsledky naznačují, že daná technologie má potenciál stát se rentabilní pro výrobu keramických jader pro náročné středně těžké odlitky v energetice.

Díky použití termodynamicky stabilních oxidů by nemělo docházet k významné interakci na rozhraní kov-forma. Pro ověření těchto předpokladů by tato technologie měla být ověřena na reálných odlitcích, před zavedením do průmyslové výroby.

---

**SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ**

1. CHRÁST, Jaroslav. *Slévárenská zařízení*. 1. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2006. ISBN 80-7204-456-7.
2. Ceramic Injection Moulded (CIM) Components. *Morgan Advanced Materials* [online]. [cit. 2021-06-08]. Dostupné z: <https://www.morgantechnicalceramics.com/en-gb/products/ceramic-injection-moulded-components/>
3. HLAVÁČ, J. *Základy technologie silikátů*. 2. Praha: SNTL, 1988, 516 s.
4. DOŠKÁŘ, Josef, Otakar KAŠTÁNEK, Jan GABRIEL a VALIHRACH VALIHRACH. *Přesné lití do keramických forem: určeno pro stř. a vyš. techn. kádry slévárenské, prac. vývoje a výzkumu ve strojírenství*. 1. Praha: SNTL, 1961, 351 s.
5. DOŠKÁŘ, Josef. *Výroba přesných odlitků*. 1. Praha: SNTL, 1976.
6. EXNAR, P. *Metoda sol-gel*. 1. Liberec: TUL, 2006, 61 s. ISBN 80-7372-063-9.
7. JESENÁK, K. *Sól-gélové metody*. Bratislava: UK Bratislava, 2005, 92 s. ISBN 80-223-2071-4.
8. LEWIS, J. A. Colloidal Processing of Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 2000, **83**(10), 2341-59.
9. BIGGS, Simon a Thomas W. HEALY. Electrosteric stabilisation of colloidal zirconia with low-molecular-weight polyacrylic acid. An atomic force microscopy study. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* [online]. 1994, **90**(22) [cit. 2021-06-08]. ISSN 0956-5000. Dostupné z: doi:10.1039/ft9949003415
10. NOVÁK, Josef a kol. *Fyzikální chemie bakalářský a magisterský kurz*. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2008. ISBN 978-80-7080-675-3.
11. PLŠKO, A a P EXNAR. *Použití metody sól-gél pre prípravu špeciálnych materialov, najmä skiel. Silikáty*. 1989, 33 s.
12. CIHLÁŘ, Jaroslav. *Hydrolysis and polycondensation of ethyl silicates. 2, Hydrolysis and polycondensation of ETS40 (ethyl silicate 40)*. 1992.
13. DANKS, A. E., S. R. HALL a Z. SCHNEPP. The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis. *Materials Horizons* [online]. 2016, **3**(2), 91-112 [cit. 2019-03-27]. ISSN 2051-6347. Dostupné z: doi:10.1039/C5MH00260E
14. ŠTASTNÝ, Přemysl. *Moderní metody přípravy porézní biokeramiky*. Brno, 2014. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství. Vedoucí práce Prof. Ing. Martin Trunec, Dr.

15. BOŘIL, P. *Výroba a vlastnosti litých keramických jader na bázi etylsilikátu*. Brno: , 2017. 52 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Antonín Záděra, Ph.D. Brno, 2017, 52 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství. Vedoucí práce Doc. Ing. Antonín Záděra, Ph.D.
16. WAGH, Arun S. a Seung Y. JEONG. Chemically Bonded Phosphate Ceramics: I, A Dissolution Model of Formation. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 2003, **86**(11), 1838-1844 [cit. 2021-06-08]. ISSN 00027820. Dostupné z: doi:10.1111/j.1151-2916.2003.tb03569.x
17. JIA, Zhi Hong, Shun Cheng WANG, Ming Zhe MA, Liang XU, Yu Tao ZHAO, De Xin MA a Xiang ZHU. The Study on Properties of Soluble Alumina Based Ceramic Cores. *Applied Mechanics and Materials* [online]. 2013, **477-478**, 1321-1328 [cit. 2021-06-08]. ISSN 1662-7482. Dostupné z: doi:10.4028/www.scientific.net/AMM.477-478.1321
18. POMMER, Vojtěch, Eva VEJMEJKOVÁ, Robert ČERNÝ a Martin KEPPERT. Alkali-activated waste ceramics: Importance of precursor particle size distribution. *Ceramics International* [online]. 2021, **47**(22), 31574-31582 [cit. 2022-01-26]. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2021.08.037
19. LIM, Hyung Bong, Won-Seung CHO a Cheol Y. KIM. Effect of particle size distribution of alumina on strength of glass-infiltrated alumina. *Ceramics International* [online]. 2012, **38**(4), 3069-3074 [cit. 2020-01-26]. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2011.12.005
20. LÜ, Kai, Xiang-dong LIU, Zhao-xin DU a Yan-fen LI. Bending strength and fracture surface topography of natural fiber-reinforced shell for investment casting process. *China Foundry* [online]. 2016, **13**(3), 211-216 [cit. 2021-06-08]. ISSN 1672-6421. Dostupné z: doi:10.1007/s41230-016-5100-4
21. YUAN, C a S JONES. Investigation of fibre modified ceramic moulds for investment casting. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2003, **23**(3), 399-407 [cit. 2019-02-03]. ISSN 09552219. Dostupné z: doi:10.1016/S0955-2219(02)00153-X
22. KRUTIŠ, Vladimír a Antonín ZÁDĚRA. *NÁVRH A PROVEDENÍ TECHNOLOGICKÝCH ZKOUŠEK KERAMICKÝCH SUSPENZÍ: Interní výzkumná zpráva*. Brno, 2021.
23. LÜ, Kai, Xiangdong LIU a Zehai DUAN. Effect of Firing Temperature and Time on Hybrid Fiber-Reinforced Shell for Investment Casting. *International Journal of Metalcasting* [online]. 2019, **13**(3), 666-673 [cit. 2021-06-08]. ISSN 1939-5981. Dostupné z: doi:10.1007/s40962-018-0280-x
24. Should You be Using Fiber in Your Slurries?. In: *INCAST* [online]. 2011, s. 14 - 15 [cit. 2021-06-08]. Dostupné z: <https://www.buntrockindustries.com/Resources/Buntrock%20article%20on%20Fibercote.pdf>
25. LI, Yi, Chong DING, Na ZHANG, Qi WANG, Youpeng ZHANG, Xiangyun DI a Yihe ZHANG. High-value utilisation of ceramic waste powder in PVC-based composite and basalt fibre reinforcement effect on its performance. *Ceramics International* [online]. 2022, **48**(13), 18083-18093 [cit. 2023-08-03]. ISSN

02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2022.02.282
26. FIORE, V., T. SCALICI, G. DI BELLA a A. VALENZA. A review on basalt fibre and its composites. *Composites Part B: Engineering* [online]. 2015, **74**, 74-94 [cit. 2020-05-03]. ISSN 13598368. Dostupné z: doi:10.1016/j.compositesb.2014.12.034
27. JAMSHAIID, Hafsa a Rajesh MISHRA. A green material from rock: basalt fiber – a review. *The Journal of The Textile Institute* [online]. 2015, **107**(7), 923-937 [cit. 2020-01-11]. ISSN 0040-5000. Dostupné z: doi:10.1080/00405000.2015.1071940
28. LIU, Sai, Xuan WANG, Prashant RAWAT, Zheng CHEN, Caijun SHI a Deju ZHU. Experimental study and analytical modeling on tensile performance of basalt textile reinforced concrete. *Construction and Building Materials* [online]. 2021, **267** [cit. 2022-08-03]. ISSN 09500618. Dostupné z: doi:10.1016/j.conbuildmat.2020.120972
29. WU, Jian Qing a Zhi Li ZHONG. The Applications of Basalt Fiber in the Automotive Industry in the Future. *Advanced Materials Research* [online]. 2011, **332-334**, 723-726 [cit. 2019-01-11]. ISSN 1662-8985. Dostupné z: doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.332-334.723
30. ZIMIN, D. E. a N. N. KHODAKOVA. Chemical Composition of Rocks Suitable for the Production of Basalt Fibers Resistant to Corrosive Media. *Glass and Ceramics* [online]. 2016, **73**(3-4), 82-87 [cit. 2019-01-11]. ISSN 0361-7610. Dostupné z: doi:10.1007/s10717-016-9830-y
31. GOGOLEVA, O. V., P. N. PETROVA, S. N. POPOV a A. A. OKHLOPKOVA. Wear-resistant composite materials based on ultrahigh molecular weight polyethylene and basalt fibers. *Journal of Friction and Wear* [online]. 2015, **36**(4), 301-305 [cit. 2020-02-03]. ISSN 1068-3666. Dostupné z: doi:10.3103/S1068366615040054
32. WANG, Shaoluo, Jiabao ZHONG, Yongqiang GU, Guangyao LI a Junjia CUI. Mechanical properties, flame retardancy, and thermal stability of basalt fiber reinforced polypropylene composites. *Polymer Composites* [online]. 2020, **41**(10), 4181-4191 [cit. 2020-02-03]. ISSN 0272-8397. Dostupné z: doi:10.1002/pc.25702
33. DHAND, Vivek, Garima MITTAL, Kyong Yop RHEE, Soo-Jin PARK a David HUI. A short review on basalt fiber reinforced polymer composites. *Composites Part B: Engineering* [online]. 2015, **73**, 166-180 [cit. 2020-02-03]. ISSN 13598368. Dostupné z: doi:10.1016/j.compositesb.2014.12.011
34. LEE, Seong-Ock, Seung-Ho CHOI, Soo Han KWON, Kyong-Yop RHEE a Soo-Jin PARK. Modification of surface functionality of multi-walled carbon nanotubes on fracture toughness of basalt fiber-reinforced composites. *Composites Part B: Engineering* [online]. 2015, **79**, 47-52 [cit. 2020-02-03]. ISSN 13598368. Dostupné z: doi:10.1016/j.compositesb.2015.03.077
35. WANG, Jie, Qiang REN, Yang-Yang ZHANG, Rui GUO, Bin LIN, Xiao-Xiao HUANG a Shao-Jiang SONG. Assignment of the stereostructures of

- sesquiterpenoids from the roots of *Daphne genkwa* via quantum chemical calculations. *Fitoterapia* [online]. 2019, **138** [cit. 2020-08-03]. ISSN 0367326X. Dostupné z: doi:10.1016/j.fitote.2019.104352
36. MORENO, R. Colloidal processing of ceramics and composites. *Advances in Applied Ceramics* [online]. 2013, **111**(5-6), 246-253 [cit. 2021-06-08]. ISSN 1743-6753. Dostupné z: doi:10.1179/1743676111Y.0000000075
37. BAE, Jun-Young, SeungCheol YANG, Jung Ho JIN, KyungHo JUNG, Joon-Soo KIM a Byeong-Soo BAE. Fabrication of transparent methacrylate zirconium siloxane hybrid materials using sol-gel synthesized oligosiloxane resin. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* [online]. 2011, **58**(1), 114-120 [cit. 2021-06-08]. ISSN 0928-0707. Dostupné z: doi:10.1007/s10971-010-2363-x
38. INNOCENZI, P. a H. KOZUKA. Methyltriethoxysilane-derived sol-gel coatings doped with silver metal particles. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* [online]. 1994, **3**(3), 229-233 [cit. 2021-06-08]. ISSN 0928-0707. Dostupné z: doi:10.1007/BF00486561
39. RIOS, Xabier, Paula MORIONES, Jesús C. ECHEVERRÍA, Asunción LUQUÍN, Mariano LAGUNA a Julián J. GARRIDO. Characterisation of hybrid xerogels synthesised in acid media using methyltriethoxysilane (MTEOS) and tetraethoxysilane (TEOS) as precursors. *Adsorption* [online]. 2011, **17**(3), 583-593 [cit. 2021-06-08]. ISSN 0929-5607. Dostupné z: doi:10.1007/s10450-011-9331-9
40. ATTA, Ayman M., Shymaa M. EL-SAEED a Reem K. FARAG. New vinyl ester resins based on rosin for coating applications. *Reactive and Functional Polymers* [online]. 2006, **66**(12), 1596-1608 [cit. 2019-03-25]. ISSN 13815148. Dostupné z: doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2006.06.002
41. MAITI, Sukumar, Sabyasachi Sinha RAY a Achintya K. KUNDU. Rosin: a renewable resource for polymers and polymer chemicals. *Progress in Polymer Science* [online]. 1989, **14**(3), 297-338 [cit. 2019-02-25]. ISSN 00796700. Dostupné z: doi:10.1016/0079-6700(89)90005-1
42. FRANCES, M., Y. GARDERE, M. RUBINI, E. DURET, L. LEROYER, T. CABARET, A. BIKORO BI ATHOMO a B. CHARRIER. Effect of heat treatment on *Pinus pinaster* rosin: A study of physico chemical changes and influence on the quality of rosin linseed oil varnish. *Industrial Crops and Products* [online]. 2020, **155** [cit. 2021-01-25]. ISSN 09266690. Dostupné z: doi:10.1016/j.indcrop.2020.112789
43. MILLER, Stephen A. Sustainable polymers: replacing polymers derived from fossil fuels. *Polymer Chemistry* [online]. 2014, **5**(9) [cit. 2019-03-25]. ISSN 1759-9954. Dostupné z: doi:10.1039/c4py90017k
44. LIU, Xiaoqing, Wenbo XIN a Jinwen ZHANG. Rosin-based acid anhydrides as alternatives to petrochemical curing agents. *Green Chemistry* [online]. 2009, **11**(7) [cit. 2019-03-25]. ISSN 1463-9262. Dostupné z: doi:10.1039/b903955d
45. WANG, Jifu, Chuanwei LU, Yupeng LIU, Chunpeng WANG a Fuxiang CHU. Preparation and characterization of natural rosin stabilized nanoparticles via miniemulsion polymerization and their pressure-sensitive adhesive applications. *Industrial Crops and Products* [online]. 2018, **124**, 244-253 [cit. 2020-01-25]. ISSN 09266690. Dostupné z: doi:10.1016/j.indcrop.2018.07.079



46. ASLAMAZOVA, T. R., V. A. LOMOVSKOY, A. S. SHORSHINA, V. I. ZOLOTAREVSKII, V. A. KOTENEV a N. Yu. LOMOVSKAYA. Temperature–Frequency Domains of Inelasticity in the Rosin–Copper and Rosin–Cellulose Composites. *Russian Journal of Physical Chemistry A* [online]. 2022, **96**(1), 222-229 [cit. 2022-08-25]. ISSN 0036-0244. Dostupné z: doi:10.1134/S0036024422010034
47. FAHIM ANSARI, Mohammad, Gautam SARKHEL, Dipendra NATH GOSWAMI a Bangali BABOO. Changes in the properties of shellac on blending with rosin, effect on storage. *Pigment & Resin Technology* [online]. 2013, **42**(4), 256-263 [cit. 2020-01-25]. ISSN 0369-9420. Dostupné z: doi:10.1108/PRT-01-2012-0006
48. FAHIM ANSARI, Mohammad, Gautam SARKHEL, Dipendra NATH GOSWAMI a Bangali BABOO. Changes in the properties of shellac on blending with rosin, effect on storage. *Pigment & Resin Technology* [online]. 2013, **42**(4), 256-263 [cit. 2020-11-25]. ISSN 0369-9420. Dostupné z: doi:10.1108/PRT-01-2012-0006
49. NATH GOSWAMI, Dipendra, Niranjana PRASAD, Bangali BABOO, Kaushal KISHORE KUMAR a Mohammad FAHIM ANSARI. Degradation of lac with storage and a simple method to check the same. *Pigment & Resin Technology* [online]. 2009, **38**(4), 211-217 [cit. 2020-11-25]. ISSN 0369-9420. Dostupné z: doi:10.1108/03699420910973297
50. ŠIMŮNKOVÁ, Kristýna, Miloš PÁNEK a Aleš ZEIDLER. Comparison of Selected Properties of Shellac Varnish for Restoration and Polyurethane Varnish for Reconstruction of Historical Artefacts. *Coatings* [online]. 2018, **8**(4) [cit. 2020-11-25]. ISSN 2079-6412. Dostupné z: doi:10.3390/coatings8040119
51. ARAVINDAKSHAN, Ritwik, Kaiprappady Kunchu SAJU a Reghuraj ARUVATHOTTIL RAJAN. Investigation into Effect of Natural Shellac on the Bonding Strength of Magnesium Substituted Hydroxyapatite Coatings Developed on Ti6Al4V Substrates. *Coatings* [online]. 2021, **11**(8) [cit. 2021-08-25]. ISSN 2079-6412. Dostupné z: doi:10.3390/coatings11080933
52. GARDZIELLA, A., L. A. PILATO a A. KNOP. *Phenolic Resins Chemistry, Applications, Standardization, Safety and Ecology*. 2. Berlín: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2000. ISBN 978-3-642-08484-3.
53. FAHIM ANSARI, Mohammad, Gautam SARKHEL, Dipendra NATH GOSWAMI a Bangali BABOO. Effect of temperature on coating properties of shellac-novolac blends. *Pigment & Resin Technology* [online]. 2013, **42**(5), 326-334 [cit. 2020-11-25]. ISSN 0369-9420. Dostupné z: doi:10.1108/PRT-07-2012-0046
54. WANG, Yi, Lixin CHEN, Tingting XU, Yi YAN, Junwei GU, Jin YUN a Junjun FENG. High char yield novolac modified by Si-B-N-C precursor: Thermal stability and structural evolution. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2017, **137**, 184-196 [cit. 2019-03-25]. ISSN 01413910. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymdegradstab.2017.01.013
55. EBRAHIMI, Hamidreza, Hossein ROGHANI-MAMAQANI a Mehdi SALAMI-KALAJAHI. Preparation of carbon nanotube-containing hybrid composites from epoxy, novolac, and epoxidized novolac resins using sol–gel method. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2018, **132**(1), 513-524 [cit. 2019-03-25]. ISSN 1388-6150. Dostupné z: doi:10.1007/s10973-018-6992-6
56. ABDOLLAHI, Amin, Hossein ROGHANI-MAMAQANI, Mehdi SALAMI-KALAJAHI, Bahareh RAZAVI, Alireza MOUSAVI a Sina SHAHI. Preparation of hybrid composites based on epoxy, novolac, and epoxidized novolac resins

- and silica nanoparticles with high char residue by sol-gel method. *Polymer Composites* [online]. 2018, **39**(S4), E2316-E2323 [cit. 2019-03-25]. ISSN 02728397. Dostupné z: doi:10.1002/pc.24631
57. KIM, Dong-Pyo, Hee-Gweon WOO, Hunseung HA, Feng CAO, Heung-Shik MYUNG, Jae-Seong RHO a Kyoo-Seung HAN. Fabrication and properties of thermal insulating glass fiber reinforced composites from low temperature curable polyphosphate inorganic polymers. *Composites Science and Technology* [online]. 2003, **63**(3-4), 493-499 [cit. 2019-03-26]. ISSN 02663538. Dostupné z: doi:10.1016/S0266-3538(02)00229-4
58. WANG, Jianyu, Da BIAN, Yaxuan LIU, Yongwu ZHAO a Hao TANG. Influence of aluminum phosphate on the tribocorrosion performance of chemically bonded phosphate ceramic coatings. *Materials and Corrosion* [online]. 2021, **72**(10), 1677-1686 [cit. 2021-08-26]. ISSN 0947-5117. Dostupné z: doi:10.1002/maco.202112426
59. TANG, Hao, Yaxuan LIU, Da BIAN, Yongxin GUO a Yongwu ZHAO. Fabrication of ZnO-GO hybrid for enhancement of chemically bonded phosphate ceramic coatings corrosion protection performance on AISI304L stainless steel. *International Journal of Applied Ceramic Technology* [online]. 2020, **17**(6), 2612-2621 [cit. 2021-03-26]. ISSN 1546-542X. Dostupné z: doi:10.1111/ijac.13584
60. LIU, Yaxuan, Da BIAN a Yongwu ZHAO. The long-term effectiveness and failure mechanism of the chemically bonded phosphate ceramic coatings with different thickness. *International Journal of Applied Ceramic Technology* [online]. 2019, **16**(4), 1684-1695 [cit. 2020-03-26]. ISSN 1546-542X. Dostupné z: doi:10.1111/ijac.13239
61. XU, Rongli, Da BIAN, Yongwu ZHAO, Xiaoyan XU, Yaxuan LIU a Wenlei ZHOU. Tribological behavior studies of chemically bonded phosphate ceramic coatings reinforced with modified multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs). *International Journal of Applied Ceramic Technology* [online]. 2020, **17**(3), 1010-1016 [cit. 2021-03-26]. ISSN 1546-542X. Dostupné z: doi:10.1111/ijac.13386
62. GISKOW, Ralf, Jörg LIND a Erwin SCHMIDT. The Variety of Phosphates for Refractory and Technical Applications by the Example of Aluminium Phosphates. *CFI Ceramic Forum International* [online]. 2004, (81), 27-32 [cit. 2019-03-27]. Dostupné z: [http://www.wahbrass.com/tender/Monoaluminium\\_phosphate\\_ffb\\_705-glass\\_water-refractory\\_binder.pdf](http://www.wahbrass.com/tender/Monoaluminium_phosphate_ffb_705-glass_water-refractory_binder.pdf)
63. Keramika. In: Ústav materiálových věd a inženýrství [online]. Brno, 2012 [cit. 2020-02-24]. Dostupné z: [http://ime.fme.vutbr.cz/images/umvi/vyuka/mezni\\_stavy/prednasky/11\\_6MS\\_lomove\\_chovani\\_a\\_zkouseni\\_keramik.pdf](http://ime.fme.vutbr.cz/images/umvi/vyuka/mezni_stavy/prednasky/11_6MS_lomove_chovani_a_zkouseni_keramik.pdf)
64. ČSN 72 2603 Skúšanie tehliarskych výrobkov, Stanovenie hmotnosti, objemovej hmotnosti: Úrad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 1979.
65. MEZGER, Thomas. *Applied rheology: with Joe Flow on rheology road*. 5th edition. Graz: Anton Paar, 2015. ISBN 978-3-9504016-0-8.
66. The Shaw Process. *Precision Products (Cumberland) Ltd.* [online]. [cit. 2019-02-03]. Dostupné z: <http://www.shawprocess.co.uk/shaw.HTM>