



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

**VYSOCE PORÉZNÍ KERAMICKÉ MATERIÁLY
PŘIPRAVENÉ METODOU SPARK PLASMA SINTERING**

HIGHLY POROUS CERAMIC MATERIALS PREPARED BY SPARK PLASMA SINTERING

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Miriama Barančíková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. David Salamon, Ph.D

BRNO 2021

Zadaní diplomové práce

Ústav:	Ústav materiálových věd a inženýrství
Studentka:	Bc. Miriama Barančíková
Studijní program:	Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor:	Materiálové inženýrství
Vedoucí práce:	doc. Ing. David Salamon, Ph.D.
Akademický rok:	2020/21

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

Vysoce porézní keramické materiály připravené metodou Spark Plasma Sintering

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Porézní keramické materiály mají široké průmyslové uplatnění jako izolační materiály při vysokých teplotách nebo formy ve slevárství. Pokročilé keramické materiály s vysokou porozitou pak slouží díky svému velkému povrchu jako nosiče katalyzátorů, sorpční materiály, nebo membrány. V neposlední řadě je pak vysoká porozita důležitá i pro struktury kostních náhrad. U všech těchto aplikací je nutné nalézt rovnováhu mezi porozitou, aktivním povrchem a mechanickými vlastnostmi. Metoda Spark Plasma Sintering umožnila u některých materiálů unikátní kombinaci vysoké porozity a mechanické stability.

Cílem této práce je vedle provedení aktuální rešerše a připravit vysoce porézní materiály zejména na bázi oxidů. Dalším cílem je pak charakterizovat připravené materiály a popsat způsob použití metody Spark Plasma Sintering.

Cíle diplomové práce:

1. Zpracovat literární rešerši na téma porézní materiály připravené metodou Spark Plasma Sintering (SPS).
2. Experimentálně připravit vysoce porézní keramické materiály metodou SPS.
3. Charakterizovat připravené materiály a vyhodnotit vliv procesních podmínek.

Seznam doporučené literatury:

DUDINA, D., B. BOKHONOV and E. OLEVSKY. Fabrication of Porous Materials by Spark Plasma Sintering: A Review. Materials [online]. 2019, 12(3) [cit. 2020-11-06]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma12030541

GRASSO, S. and Y. SAKKA. Electric field in SPS: geometry and pulsed current effects. Journal of the Ceramic Society of Japan [online]. 2013, 121 (1414), 524-526 [cit. 2020-11-06]. ISSN 1882-0743. Dostupné z: doi:10.2109/jcersj2.121.524

SALAMON, D. and Z. SHEN. Pressure-less spark plasma sintering of alumina. Materials Science and Engineering: A [online]. 2008, 475 (1-2), 105-107 [cit. 2020-11-06]. ISSN 09215093. Dostupné z: doi:10.1016/j.msea.2007.01.162

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2020/21

V Brně, dne

L. S.

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

ABSTRAKT

Porézna keramika je výnimočná variabilitou fyzikálnych vlastností, nízkou hustotou a priepustnosťou. Častým problémom u nej býva vytvorenie stabilného tvaru pri zachovaní vysokej porozity v kombinácii s veľkým špecifickým merným povrchom. V tejto práci boli testované možnosti zachovania vysokého špecifického merného povrchu poréznych SiO₂ nanovlákien čiastočne spekaných metódou Spark Plasma Sintering (SPS). Zároveň bolo cieľom pripraviť mechanicky stabilný monolit. SPS bolo použité na spekanie dvoch foriem poréznych vlákien SiO₂: vlákien a mletých vlákien. Testované boli rôzne teploty a časy spekania. Ako najvhodnejšia teplota spekania sa javila 600 °C s časom výdrže 5 minút pri tlaku 3 MPa a rýchlosti ohrevu 144 °C·min⁻¹. Pre oba materiály bol výsledkom tvarovo stabilný obrábateľný disk so špecifickým merným povrchom do 470 m²g⁻¹ a porozitou 72 % u vlákien; a špecifickým merným povrchom do 422 m²g⁻¹ a porozitou 69 % u mletých vlákien.

KLÚČOVÉ SLOVÁ

porézna keramika, Spark Plasma Sintering, SiO₂, porézne vlákna, veľký špecifický merný povrch

ABSTRACT

Porous ceramic materials are an interesting group of materials due to a wide range of physical properties, low density, and good permeability. Production of a monolith with a shape stability that would also have a high specific surface area and high porosity is a common problem with porous ceramics. The goal of this work was to maintain the high specific surface area and to produce a monolith with a shape stability. Two forms of porous silica nanofibers (as prepared and milled) were used and partially sintered using the Spark Plasma Sintering method (SPS). Different sintering times and temperatures for SPS were tested. The findings revealed that the best SPS conditions were as follows: temperature: 600 °C, sintering time: 5 minutes, pressure: 3 MPa, and the heating rate: 144 °C·min⁻¹. These sintering conditions resulted in a stable silica based machinable monolith made from fibers or milled fibers. The monoliths have the specific surface area of up to 470 m²g⁻¹ and porosity of 72 %, or the specific surface area of up to 422 m²g⁻¹ and porosity of 69 % for as prepared fibers and milled fibers, respectively.

KEYWORDS

porous ceramics, Spark Plasma Sintering, silica, porous fibers, high specific surface area

Bibliografická citácia

BARANČÍKOVÁ, Miriama. *Vysoce porézni keramické materiály připravené metodou Spark Plasma Sintering*. Brno, 2021. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/132914>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství. Vedoucí práce David Salamon.

Prehlásenie

Prehlasujem, že predložená diplomová práca je pôvodná a spracovala som ju samostatne s použitím uvedenej literatúry. Prehlasujem, že citácia použitých prameňov je úplná, a že som vo svojej práci neporušila autorské práva.

V Brne dňa 21.5.2021

.....
Podpis autora

Pod'akovanie

Rada by som pod'akovala najmä vedúcemu práce doc. Ing. Davidovi Salamonovi Ph.D. za cenné rady, vedenie a konzultácie. Taktiež ďakujem Ing. Hua Tan Ph.D. za pomoc s XRD analýzou a za zaškolenie a objasnenie procesov v zariadení SPS; Ing. Jaroslavovi Kaštylovi Ph.D. za zaškolenie na zariadení Autosorb iQ; Ing. Tomášovi Spustovi Ph.D. za pomoc pri meraní porozimetrie a Ing. Jakubovi Rolečkovi Ph.D. za pomoc s meraním mechanických vlastností.

OBSAH

1	Úvod.....	9
2	Ciele práce	10
3	Teoretická časť.....	11
3.1	Porézna keramika	11
3.2	Keramické vlákna.....	19
3.3	Spark Plasma Sintering	22
3.4	Porézna keramika vyrobená metódou SPS	25
4	Experimentálna časť	28
4.1	Materiál	28
4.2	Experimentálne techniky.....	30
5	Výsledky	37
5.1	Vzorky z SiO ₂ -vlákien	37
5.2	Vzorky z SiO ₂ -mletého	40
5.3	Testy na vzorkách s veľkým povrchom	42
6	Diskusia	47
6.1	Vplyv procesných podmienok.....	47
6.2	Porovnanie s literatúrou	51
6.3	Perspektívy ďalšieho výskumu	53
	Záver	55
	Zoznam skratiek.....	57
	Zoznam obrázkov	58
	Zoznam tabuliek	59
	Zoznam použitej literatúry.....	60
	Prílohy.....	65

1 ÚVOD

Ako keramické materiály sú zvyčajne označované anorganické nekovové materiály. Pokročilá keramika, nazývaná aj technická keramika, sa vyrába zo syntetických keramických práškov a radíme sem napríklad karbidy, oxidy či nitrídy. Pokročilá keramika dosahuje rôznych tepelných, optických, chemických, a ďalších vlastností, čo ju predurčuje pre širokú škálu odvetví. [1; 2]

Vysoko porézne keramické materiály sa radia medzi pokročilú keramiku. Zaujímavá je na nich práve porozita, pretože pórom sa v keramike ľudia snažili pôvodne vyhýbať, kvôli ich negatívnemu vplyvu na mechanické vlastnosti. Lenže póry môžu byť pre keramický materiál aj prospešné. Dôvodom pre vývoj a používanie poréznej keramiky bola napríklad nízka hustota, vysoký merný povrch alebo priepustnosť. Vlastnosti, ktoré neponúkajú kovy, polyméry a občas ani klasická pokročilá keramika bez pórov. Využitie nachádza porézna keramika najmä ako žiaruvzdorný materiál (steny pecí, filtre a jadrá pri odlievaní), v energetike (palivové články, batérie), filtrácie vzduchu a vody atď. Široké využitie a škála vlastností v kombinácii s náročnou výrobou zaraďuje vysoko poréznu keramiku medzi perspektívne odvetvia výskumu.

Dôvodov, prečo som si vybrala ako tému diplomovej práce vysoko poréznu keramiku, je viac. Jedným z nich je, že je to perspektívne odvetvie. Ďalším je to, že výroba poréznej keramiky je pomerne časovo náročná a komplikovaná a bolo by vhodné tento proces zjednodušiť a skrátiť, aby bol vhodnejší pre priemysel. A práve metóda, ktorá je vhodná na skrátenie času výroby, je Spark Plasma Sintering (SPS).

Metóda Spark Plasma Sintering (SPS), ktorá bola použitá aj v experimentálnej časti tejto práce, bola primárne určená na spekanie hutných materiálov. Umožňuje rýchly ohrev vplyvom prechodu elektrického prúdu. Ak sa použije vhodná teplota, čas a nízky tlak pri spekaní, je možné pomocou SPS vytvoriť aj poréznu keramiku. Tú už sa výskumníkom podarilo vytvoriť z prášku aj z poréznych častíc, v tejto práci sú ale použité ako základný materiál porézne vlákna zo sorbentu SiO_2 . [3]

Vytvorenie kompaktného kusu z SiO_2 , ktorý bude vysoko porézny, zároveň bude mať veľký špecifický merný povrch, v prípade potreby ho bude možné obrábať a nebude to časovo náročné, by mohlo mať praktické uplatnenie v priemysle, konkrétne napr. pri filtrácii vzduchu a selektívnej adsorpcii.

2 CIELE PRÁCE

Cieľom teoretickej časti tejto práce bolo spracovať aktuálnu literárnu rešerš na tému poréznych materiálov so zameraním na tie, ktoré sú pripravené pomocou metódy Spark Plasma Sintering (SPS) a zároveň túto metódu popísať.

Cieľom experimentálnej časti tejto práce bolo pripraviť vysoko porézne keramické materiály na báze oxidov metódou SPS, charakterizovať pripravené materiály a vyhodnotiť vplyv procesných podmienok. Cieľom bolo tiež popísať spôsob použitia metódy Spark Plasma Sintering pri výrobe týchto materiálov.

3 TEORETICKÁ ČASŤ

3.1 Porézna keramika

Hoci sa pórom v keramike väčšinou vyhýbalo kvôli tomu, že sú to koncentrátoary napätia a spôsobujú trhliny, pri vhodnom tvare a rozložení sa póry do keramiky začali pridávať a vytvárať tak nový druh keramiky – poréznu keramiku.

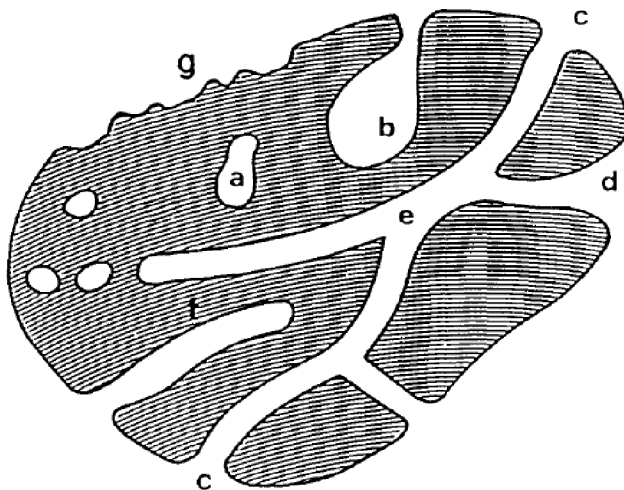
Porézna keramika je druh keramiky s obsahom 20-95 % pórov vyplnených určitým plynom, často vzduchom. Špeciálne sa dá rozlíšiť vysoko porézna keramika, ktorá okrem veľkého podielu pórov môže mať zároveň veľký špecifický merný povrch. Nie je to však pravidlom, závisí to na veľkosti pórov. V prípade, že sú póry malé, ale majú veľký percentuálny podiel z objemu, vzniká vysoko porézna keramika s veľkým špecifickým merným povrchom, ktorou sa zaoberáme v tejto diplomovej práci. Materiál s najväčším špecifickým merným povrchom drží rekord od roku 2018, má názov DUT-60, môže dosiahnuť špecifický merný povrch až $7800 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ a má porozitu 90,3 %. Pre porovnanie grafén má špecifický merný povrch $3000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, aktívne uhlie medzi 950 až $2000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, v tejto práci používané vlákna SiO_2 okolo $600 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ a bežne používané keramické prášky majú rádovo v jednotkách až desiatkach m^2g^{-1} . [2; 4; 5; 6; 7; 8]

Pri poréznej keramike zostávajú zachované priaznivé vlastnosti neporéznej keramiky, medzi ktoré patrí napr. vysoká tepelná odolnosť (aj voči teplotným šokom), chemická stabilita (napr. v rôznych organických rozpúšťadlách), vysoká tvrdosť, pevnosť v tlaku, variabilita magnetických vlastností (môže byť magnetická aj nemagnetická) aj elektrických vlastností (môže byť ne-/polo-/supra-/vodivá). Medzi ďalšie vlastnosti, ktoré patria k dôvodom pre vývoj a používanie poréznej keramiky patria nízka hustota, priepustnosť a veľký merný povrch. Tento merný povrch sa dá využiť pri filtrácii, katalýze a ďalších aplikáciách, ktoré sú bližšie popísané v kapitole 3.1.3. Všetky uvedené vlastnosti úzko súvisia s kryštalovou štruktúrou, typom väzby, veľkosťou a tvarom pórov a prípadnými vnútornými nehomogenitami. [1; 2; 4]

Póry sa dajú rozdeliť na uzavreté a otvorené. Uzavreté nie sú s okolím spojené, prípadne sú to časti pórov, do ktorých sa už nenasiakne skúšobná kvapalina pri meraní hustoty. Uzavreté póry môžu byť medzi sebou čiastočne prepojené a stále budú považované za uzavreté, ak sú splnené predchádzajúce podmienky. Otvorené póry sú spojené s okolím buď priamo, alebo pomocou kanálikov, a pri meraní hustoty nasiaknu zmáčacou skúšobnou kvapalinou. Jednotlivé druhy pórov sú na obrázku 3.1. [9]

S ohľadom na veľkosť pórov rozoznávame mikroporozitu (póry menšie než 2 nm), mezoporozitu (póry s veľkosťou 2-50 nm) a makroporozitu (póry väčšie ako 50 nm). Niektorí autori článkov ale označenie mikro- a makroporozity nepoužívajú podľa vyššie uvedených rozmerov pórov, ale podľa veľkosti pórov, aké sa im objavujú v štruktúre (napr. ak majú 2 veľkosti pórov, menšie označia mikro a väčšie makro), prípadne zavádzajú pojem nanopóry. Nanopóry sa používajú najmä v biomedicíne a označujú póry s veľkosťou v rádoch nanometrov, hoci všetky vyššie definované druhy pórov môžu byť

veľkosti jednotiek až desiatok nanometrov. Bez ohľadu na názvoslovie: druh, veľkosť, tvar a aj rozloženie pórov silne ovplyvňujú vlastnosti, a tým použitie poréznej keramiky. Póry môžu pôsobiť izolačne, filtračne, dokonca spevňujúco a pod. Aby boli naplnené požiadavky na vlastnosti, môžu byť uplatnené rôzne výrobné procesy. [10; 11; 12; 13]



Obrázok 3.1: Zobrazenie rôznych druhov pórov. Uzavretý je pór a). Otvorené póry z 1 konca b) a f) sú s tzv. „mŕtvym“ koncom. Otvorené póry z oboch strán c), d), e) sú tzv. kanáliky. [9]

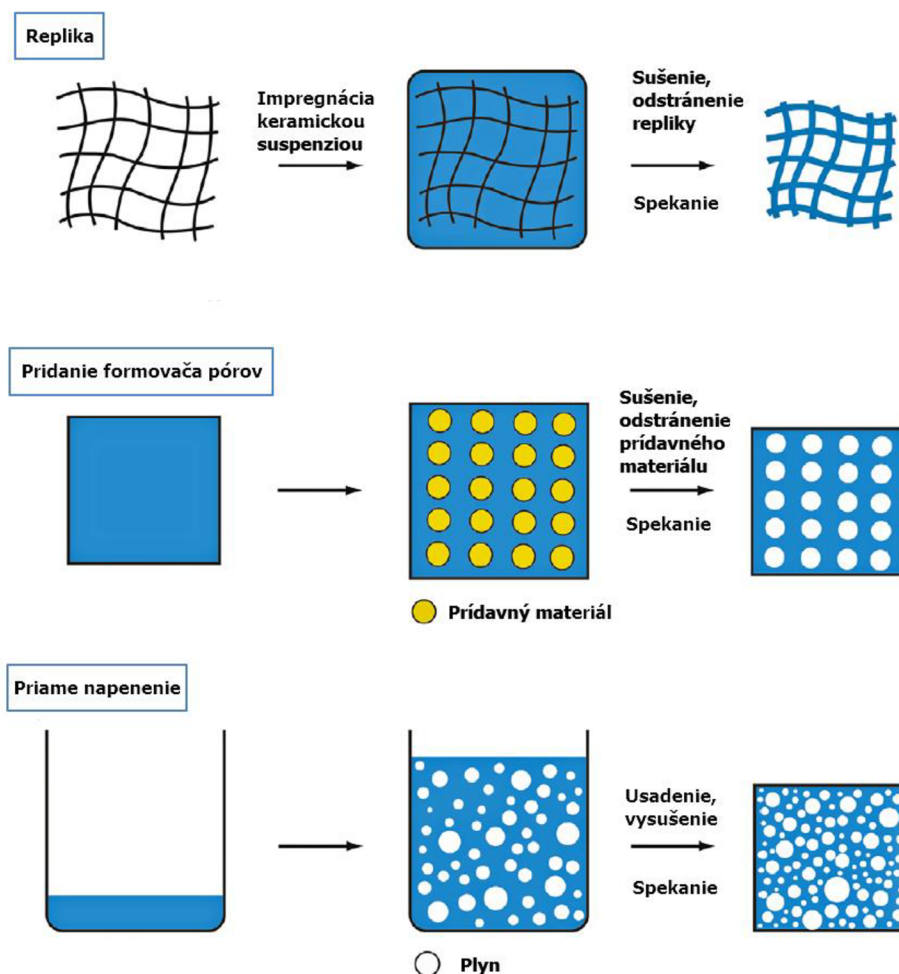
3.1.1 Výroba poréznej keramiky

Póry sa v materiáloch dajú vytvoriť rôznymi spôsobmi. Nasledujúca kapitola sa sústreďí na vytváranie pórov v keramike, aj keď popisované spôsoby sa dajú aplikovať na rôzne materiály. Najskôr budú uvedené metódy, ktoré využívajú keramickú suspenziu. Jeden z nich je použitie repliky, ktorá sa ponorí do suspenzie keramických častíc, suspenzia sa nechá vysušiť a následne sa odstráni replika. Vytvorí sa tým sieť otvorených pórov, ktoré môžu zaberať až 95 % objemu materiálu. Tento proces sa v niektorých literatúrach označuje ako Schwartzwalderova metóda. Pre vytvorenie kanálikov je výhodná, lebo vytvorenie takej štruktúry z prášku iným spôsobom je príliš časovo a tým aj finančne náročné. Nevýhodou je nebezpečenstvo prasknutia produktu pri pyrolýze, pretože pri odstraňovaní repliky môžu vznikať plyny. Tie sa nemusia včas dostať von, spôsobia napätie a následné praskanie. Replika býva najčastejšie vytvorená z polymérov alebo silikátov. [11; 14; 15; 16; 17]

Druhý spôsob je použitie formovača pórov – prídavného materiálu v tvare, v akom chceme mať póry. Niekedy sa tento spôsob nazýva použitie obetovanej repliky. Ako prídavný materiál sa používajú prírodné organické alebo syntetické polyméry. Tento materiál sa disperguje v keramickej suspenzii, ktorá sa nechá vysušiť. Nasleduje pyrolýza alebo vyparenie prídavného materiálu. [11; 14; 17]

Tretí spôsob je priame napenenie keramickej suspenzie plynom, ktorý vytvorí póry. V tomto prípade ale môže dochádzať k spájaniu bublín plynu, a to vedie k nehomogenite týkajúcej sa veľkosti a aj rozloženia pórov. Všetky uvedené metódy majú spoločný

posledný krok, ktorým je spekanie. Obrázok 3.2 predstavuje ilustráciu doteraz opísaných metód. [18]



Obrázok 3.2: Ilustrácia metód výroby poréznej keramiky zo suspenzie. Zhora: použitie repliky, použitie formovača pórov, napeňovanie [14]

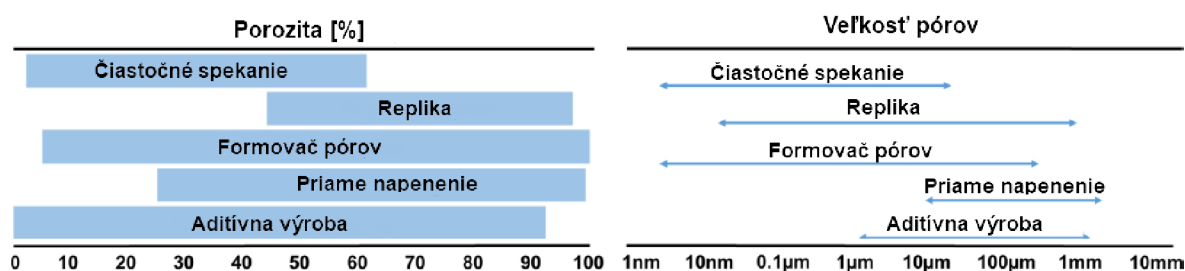
Ak sú keramická suspenzia alebo roztok vytvorené s kvapalinou, ktorá je následne rýchlo ochladená, aby stuhla a keramické častice sú vylučované na okraj tuhúcej látky tak, že kopírujú jej tvar, hovoríme o freeze casting metóde. Použitou kvapalinou býva často voda a z výsledného produktu sa odstraňuje sublimáciou. V závislosti na spôsobe a rýchlosti jej tuhnutia sa dajú vytvoriť izotropné alebo silne anizotropné porézne keramiky. [19]

Aerogély sú vysoko porézne materiály, ktoré sa vyrábajú z kvapalných prekurzorov. Prekurzor obsahuje kation, z ktorého sa v priebehu syntézy vytvorí gél. V minulosti sa ako prekurzor používali roztoky solí, v súčasnosti sú to hlavne alkoxydy. Najdôležitejšou časťou procesu vzniku poréznej keramiky je superkritické sušenie gélu po sol-gel syntéze. Vzorka je pri superkritickom sušení zahriata pri zvýšenom tlaku, aby sa vytvorila superkritická tekutina, ktorá môže byť vysatá von ako plyn. Na rozdiel od klasického sušenia pri zvýšenej teplote tam nevznikajú rozhrania medzi parou

a tekutinou, tým pádom tam nevznikajú také napätia a vďaka tomu sa porézna štruktúra nezborí. [20]

Na výrobu poréznych materiálov sa môže použiť aj aditívna výroba. Pri nej môže byť použitá suspenzia, koloidný roztok alebo iba samotný prášok. Umožňuje výrobu keramiky nie iba z jedného druhu materiálu, ale aj keramiky kombinujúcej rôzne zloženia, štruktúry a vlastnosti. Príkladom je keramika, ktorá je v určitých miestach porézna a v ďalších hustá, v závislosti na požiadavkách aplikácie. Veľkou výhodou je možnosť vytvoriť komplexné geometrie a hladký povrch. Problémom pri tvorbe návrhu však môžu byť periodické alebo stupňovité povrchy. [11; 16]

Iný spôsob je neúplné spekanie keramických práškov, dutých častíc alebo iných poréznych častíc, čiže reakcia v tuhej fáze. Je to nenáročná konvenčná metóda, často používaná na výrobu poréznej keramiky. Prášky musia byť premiešané, ale nie príliš zhutnené. Veľkosť vzniknutých pórov je závislá hlavne na veľkosti častíc, ale tiež aj na aplikovanom tlaku. Určité minimálne zaťaženie pri príprave je potrebné, aby sa vytvorili tzv. mostíky na miestach kontaktu práškových častíc, ale vyššie zaťaženie prispieva k prílišnému zhutňovaniu. Zvyčajne sa výsledná porozita pohybuje pod 50 %. Medzi pokročilé metódy neúplného spekania patrí spekanie bez tlaku, spekanie za tepla (hot-press technika) a Spark Plasma Sintering. Posledná z uvedených metód bola použitá v praktickej časti tejto diplomovej práce a je bližšie popísaná v kapitole 3.3. [3; 11; 21; 22]



Obrázok 3.3: Prehľad vybraných metód výroby a ich limity v oblasti porozity a veľkosti pórov [22]

Zhrnutie zobrazujúce, aké rozmedzia porozity a aké veľkosti pórov sú schopné dosiahnuť jednotlivé spôsoby výroby poréznej keramiky, je na obrázku 3.3. Z neho vyplýva, že metóda formovača pórov je najvariabilnejšia. [22]

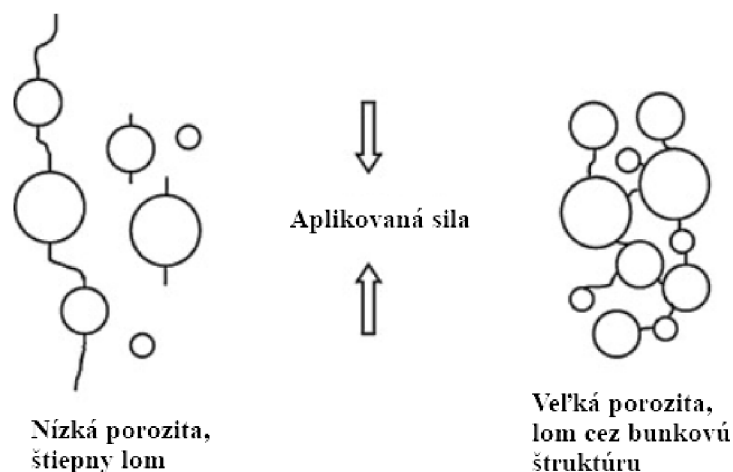
3.1.2 Mechanické vlastnosti poréznej keramiky

Mechanické vlastnosti poréznej keramiky majú určitú podobnosť s mechanickými vlastnosťami neporéznej keramiky, napr. veľmi malú plasticitu kvôli vysokému Peierls-Nabarrovmu napätiu, ktoré prakticky znemožňuje dislokáciám pohybovať sa. Nie všetky mechanické vlastnosti sa ale podobajú vlastnostiam neporéznej keramiky, pretože póry sú vyplnené plynom a vnášajú do materiálu nové povrchy. [23]

Zatiaľ neexistuje všeobecná zhoda, ako presne porozita ovplyvňuje mechanické vlastnosti. Boli zaznamenané rozdiely v mechanických vlastnostiach pri rovnakej porozite a rozdielných veľkostiach a rozložení pórov. Z toho vyplýva, že je dôležité množstvo,

rozloženie a veľkosť pórov. Lenže je nedostatok zistených závislostí veľkosti alebo tvaru pórov na hodnote nejakej materiálovej charakteristiky. Niektorí autori píšú, že z tohto dôvodu mechanické vlastnosti musia závisieť na viacerých vnútorných charakteristikách a faktoroch, ale porozita nemusí byť tou najvýraznejšou. [10; 24]

Deformácia a lom poréznej keramiky závisia na stenách medzi pórmi, konkrétne na ich schopnosti ohýbať sa a na ich pevnosti. Existuje hypotéza, že čím sú steny pevnejšie, tým sa trhliny ťažšie hľadá energia na ďalšie šírenie. Vo všeobecnosti sa póry v keramike považujú za koncentrátor napätia, čo platí pri malej porozite, hoci aj tam pri vhodnom tvare už samotná existencia póru môže trhlínu spomaliť alebo zastaviť, pretože sa špička trhliny v póre zväčší. Nad určitou hodnotou porozity však bolo ukázané, že lomová húževnatosť sa zlepšuje. Vhodnejšie je, ak sú póry malé a pórovitosť vysoká, pretože čím viac stien medzi pórmi, tým vyššia odolnosť proti šíreniu trhliny. Čím sú póry bližšie, tým je nižšia koncentrácia napätia. A interakcia pórov prestáva byť zanedbateľná vtedy, ak je ich stredová vzdialenosť menšia ako 2-násobok ich priemeru. Ani v tejto téme nepanuje zhoda a sú dva názorové prúdy: prvým z nich je, že pór je koncentrátor napätia a mechanické vlastnosti závisia iba na relatívnej porozite; druhým z nich je, že interakcie medzi pórmi spôsobia zníženie koncentrácie napätia a mechanické vlastnosti závisia na vzťahu póru a aplikovaného napätia. Podľa druhého uvedeného názoru sa tiež správajú ľudské kosti a bolo zistené, že porézna keramika má kvázi-krehké lomové chovanie podobné kostiam (alebo skalám). Výskum na Al_2O_3 pri rôznej porozite ukázal, že pri nízkej porozite (pod 50 %) sa lom šíri krehko a pri veľkej porozite (nad 50 %) sa šíri medzi bunecnou štruktúrou nepravidelne, čo je žiadúce, pretože to zvyšuje húževnatosť, vid' obrázok 3.4. Všetky výsledky závisia na testovacích podmienkach (faktore intenzity napätia a množstve nehomogenít v štruktúre...), a tak je potrebné ešte mnoho výskumu na to, aby bol jeden alebo druhý názor potvrdený. [10; 25; 26]



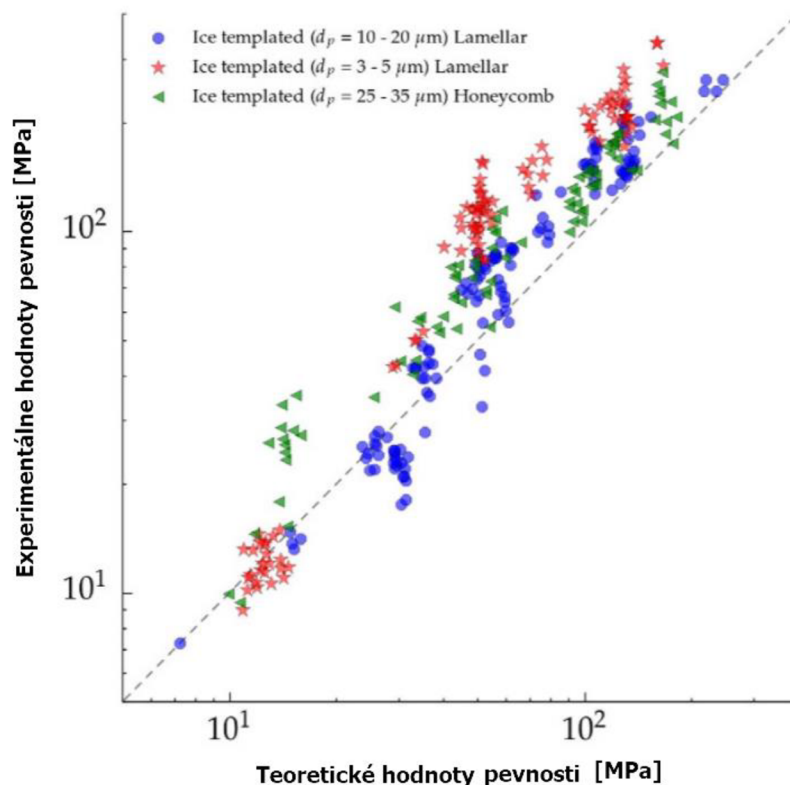
Obrázok 3.4: Dva typy lomu ako výsledok porozity [26]

Pri elasticite je situácia podobná. Je silne závislá na tvare a rozložení pórov, ale neexistuje univerzálny popis tejto závislosti. Namiesto toho je niekoľko teórií pre modul pružnosti a zároveň pre pevnosť, ktoré vychádzajú z rôznych typov poréznej keramiky. Teórie sa volajú podľa ich objaviteľov, napr. Mackenzieho, Spriggs-Brissetteova,

Hasselmanova, Nielsenova, Spriggs-Nielsenova, Gibson-Ashbyho. Posledná menovaná je určená hlavne pre izotropné materiály s otvorenou porozitou nad 50 %. Rovnica 3.1 je vzorec pre výpočet modulu pružnosti podľa Gibson-Ashbyho teórie a obrázok 3.5 ukazuje, že experimentálne zistené dáta sa relatívne dobre zhodujú s teoretickými predpokladmi. Materiál použitý pri uvedenom experimente bol ytriom stabilizovaný oxid zirkoničitý (TZ-3YS) s porozitou od 45 do 80 %. [10; 27; 28]

$$E = CE_0 \left(\frac{\rho}{\rho_s} \right)^n \quad (3.1)$$

- Kde: E ... modul pružnosti poréznej keramiky [MPa]
 E_0 ... modul pružnosti hutnej keramiky [MPa]
 C ... geometrická konštanta ≈ 1
 ρ ... hustota poréznej keramiky [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]
 ρ_s ... hustota hutnej keramiky [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]
 n ... exponent s hodnotami medzi 1 a 2 v závislosti na relatívnej hustote a typoch pórov.



Obrázok 3.5: Porovnanie experimentálne zistených hodnôt pevnosti s Gibson-Ashbyho modelom [27]

Iná zaujímavá a relatívne nová metóda na predpovedanie elasticity poréznej keramiky je IFU model (intermingled fractal units model) založený na fraktáloch. Kopíruje tvar a rozloženie pórov, ktoré potom transformuje na fraktálne vzory. Model má potenciál,

aby podporil vývoj produktov z poréznej keramiky ešte vo fáze návrhu, pretože dáta, ktoré predpovedal sa zhodovali s experimentom. [24]

3.1.3 Aplikácie poréznej keramiky

Široké spektrum vlastností, ktoré môže porézna keramika nadobudnúť a boli spomenuté na začiatku kapitoly 3.1, otvára dvere do rôznych odvetví priemyslu a výskumu. Aktuálne je porézna keramika využívaná v metalurgii, medicíne, energetike, chemickom aj potravinárskom priemysle a sú objavované stále nové možnosti aplikácie. [11]

Filtrácia bola jednou z prvých aplikácií poréznej keramiky. Použitie v tejto oblasti je výhodné vďaka výbornej tepelnej, chemickej a abrazívnej odolnosti. Filtrovať poréznu keramikou sa môžu roztavené kovy za účelom zvýšenia ich čistoty. Pre toto použitie sa používa najčastejšie Al_2O_3 s prísadami a filtrujú sa napr. hliník a jeho zliatiny, meď a bronzy, oceľ, atď. Horúce plyny produkované napr. pri spaľovaní alebo pyrolýze biomasy, spaľovaní uhlia a pod. musia byť filtrované od zložiek nežiadúcich pre životné prostredie. Na toto sa používajú $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ (mullite), Al_2O_3 , SiC a Si_3N_4 . Filtráciou môžeme rovnako zbaviť vodu mikročastíc. V prípade vytvorenia mikro- alebo nanovrstvy striebra na keramickom filtri sa voda môže zbaviť okrem mikročastíc aj baktérii. Separovať sa dajú aj zmesi plynov, ak je veľkosť mikropórov keramiky porovnateľná so strednou voľnou dráhou molekúl plynov. [16; 29]

Chemické inžinierstvo ťaží z poréznej keramiky v oblasti iónovej výmeny, katalýzy, a membrán. Na iónovú výmenu iónov Mg^{2+} a Ca^{2+} za Na^+ vo vode sa používajú zeolity. Katalytické porézne keramické nosiče majú vo svojich póroch uložené častice napr. kovov, ktoré sa potom zúčastňujú reakcie. Veľký význam to má pri rozklade emisií automobilov a rozklade prchavých organických látok. Membrány vďaka svojmu veľkému špecifickému mernému povrchu znižujú pri elektrolýze disociačné napätie, čím zefektívňujú proces. Využívajú sa v chemických, fotochemických a najmä v palivových článkoch. Membrány môžu oddeľovať rôzne materiály: olej a vodu, pevné a kvapalné látky, prachové častice a plyn atď. Existujú aj membránové reaktory, v ktorých membrána funguje zároveň ako separátor, distribútor reaktantov a tiež sa sama zúčastňuje chemickej reakcie. [29; 30]

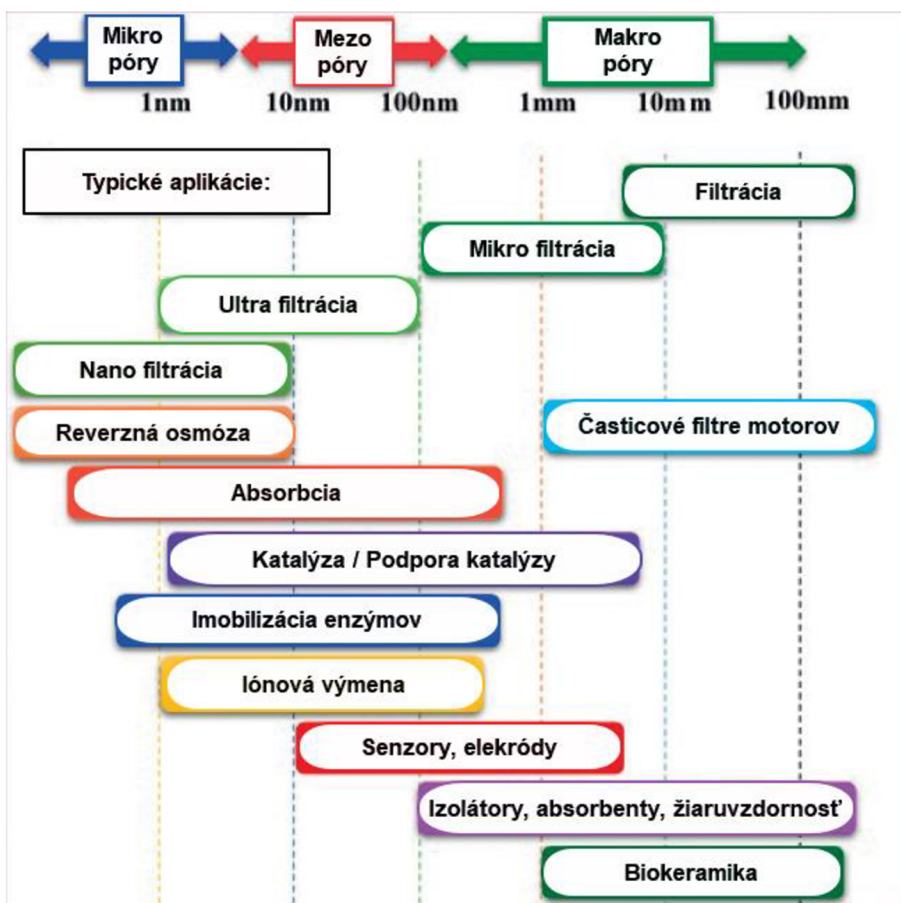
Dobrá tepelná stabilita a nízka tepelná vodivosť robí z keramiky vhodný materiál na tepelnú izoláciu. Porézna keramika prichádza na rad, keď je potrebné pri tejto aplikácii znížiť hmotnosť. Je dôležité zvoliť správny postup výroby, pretože tepelná vodivosť je vnútorná vlastnosť materiálu a závisí aj na rozložení a veľkosti pórov. Najvhodnejšie sú uzavreté póry s riadkovým usporiadaním. Pre tieto aplikácie je vhodný napr. SiO_2 . [16; 31]

Senzory sú ďalšou oblasťou, ktorá využíva vysoký merný povrch poréznej keramiky. Typickým príkladom sensorov sú senzory snímajúce teplotu, vlhkosť, výskyt plynu, atď. Pracujú na princípe zmeny náboja, ktorá je vyvolaná adsorbciou látky zo snímaného prostredia (vody alebo plynu). Pre získanie informácie o prítomnosti snímanej látky je potrebná dostatočne veľká zmena náboja. Na to je potrebné, aby sa adsorbovalo

dosť molekúl látky. Aby bolo zaznamenanie tejto informácie čo najrýchlejšie, musí byť v senzore veľký merný povrch, pretože ten umožňuje adsorbovať viac molekúl, čo znamená vyššiu zmenu náboja. [29]

Biomateriály používané v tkanivovom inžinierstve môžu slúžiť ako konštrukcie, na ktorých časom po umiestnení do organizmu začnú rásť bunky, až nakoniec celú konštrukciu buď zabudujú do svojej štruktúry alebo ju rozložia a nahradia bunkovou štruktúrou. Tento mechanizmus je používaný v kostiach. Pre tento účel je vhodný veľký merný povrch a porozita 40 – 90 %, takže sa používajú rôzne porézne bioaktívne sklá a sklokeramiky, ktoré bývajú väčšinou zložené z čiastočne skryštalizovaného SiO_2 a keramik ako napr. CaO , MgO , Na_2O , a ďalších. [32; 33]

Rôzne aplikácie poréznej keramiky vyžadujú od nej špecifické rozmedzie veľkosti pórov, ktorá je vhodná pre daný účel. Na obrázku 3.6 sa nachádza grafický prehľad typických aplikácií a ich zaradenie k veľkosti pórov, ktoré využívajú. [4]

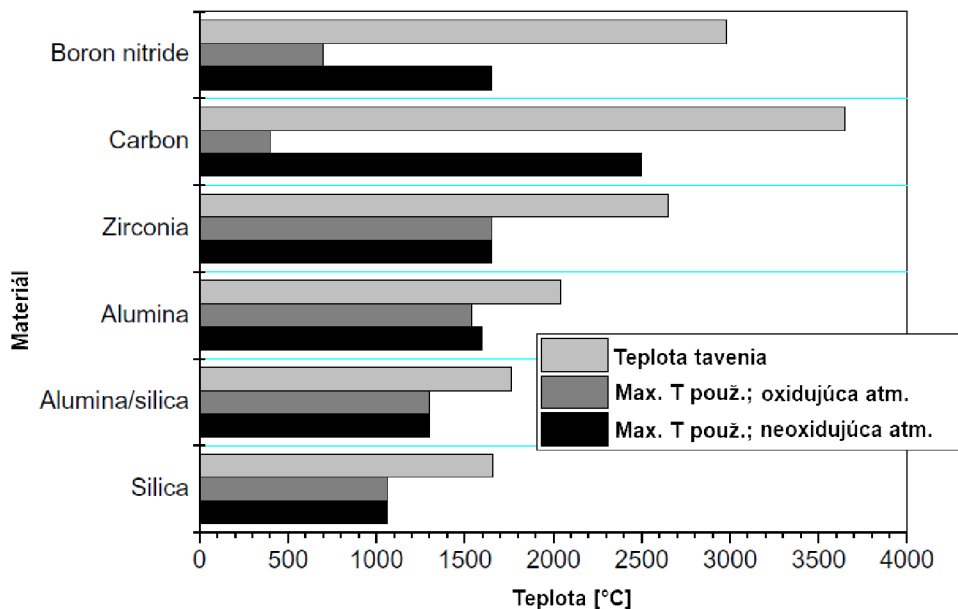


Obrázok 3.6: Aplikácie poréznej keramiky podľa veľkosti jej pórov [4]

Z uvedených aplikácií je vhodné vyzdvihnúť, že porézna keramika zabraňuje unikaniu škodlivých častíc a látok do prostredia pri filtrácii, je súčasťou výroby a skladovania energie solárnych a palivových článkov a má izolačné vlastnosti, čím zabraňuje plytvaniu energie. Tieto všetky vlastnosti a aplikácie ukazujú, že porézna keramika má veľký význam a potenciál aj v oblasti ekológie. [22]

3.2 Keramické vlákna

Keramické vlákna sa spolu so sklenými a minerálnymi zaraďujú medzi nekovové anorganické vlákna. Rovnako ako samotná keramika môžu byť oxidové a neoxidové. V kryštalickej forme sú keramické vlákna skúmané hlavne kvôli svojej stabilite pri vysokých teplotách na vzduchu. Porovnanie teplôt použiteľnosti keramických vlákien v rôznych atmosférach je na obrázku 3.7. Sklené vlákna majú túto stabilitu nižšiu, pretože majú tendenciu pri vyššej teplote kryštalizovať a majú nižšiu teplotu topenia. Rozlíšenie keramických a sklených vlákien je pomerne náročné, pretože amorfnú (akoby „sklenú“) štruktúru môžu mať vďaka novým technikám výroby aj keramické vlákna. V súčasnej dobe sa za sklené vlákna považujú tie, ktoré vznikli z taveniny rýchlym ochladením, a základom je SiO_2 . V prípade, že základom je iný materiál, ale vznikli rovnakým spôsobom ako sklené vlákna, hovorí sa o minerálnych vláknach. Keramické vlákna teda nevznikajú z taveniny a môžu byť polykryštalicke, čiastočne kryštalicke alebo amorfné. Bližšie informácie o ich výrobe sú v kapitole 3.2.1. [34; 35]



Obrázok 3.7: Teploty použiteľnosti keramických vlákien [34]

Keramické vláknové materiály sú skúmané aj v nanoveľkostiach, kedy aspoň 1 z rozmerov je v rádoch nanometrov. Nanovlákná (vrátane tých, ktoré boli neskôr použité v experimentoch tejto práce) sú považované za 1D materiály. Majú veľkú perspektívu v oblasti nanoelektroniky, senzorov aj katalýz. [36; 37]

Podľa chemického zloženia sa dajú základné keramické vlákna rozdeliť na vlákna oxidu kremičitého, hlinitého, zirkoničitého, ytrititého, horečnatého a titaničitého. Vytvárajú sa aj ich kombinácie, vlákna spinelového typu a ďalšie špeciálne druhy.

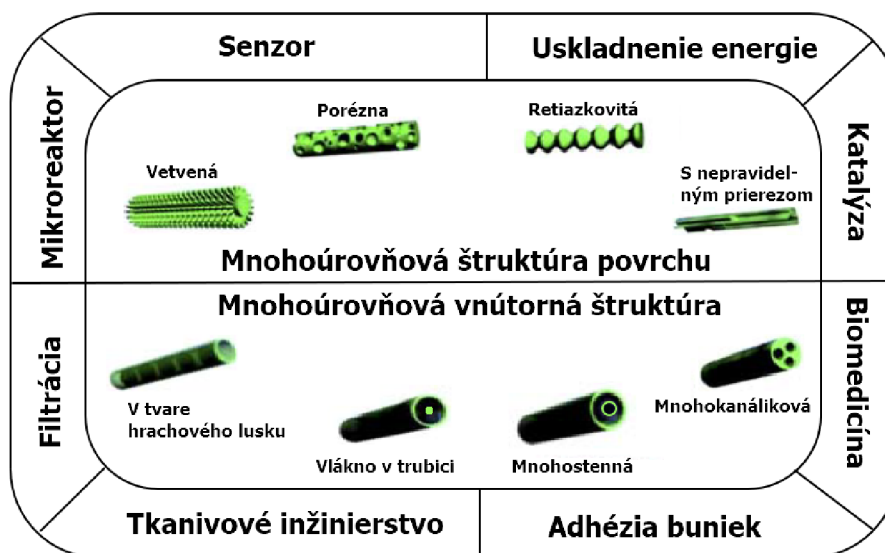
3.2.1 Výroba keramických vlákien

Existuje niekoľko spôsobov pre výrobu vlákien, napr. mechanické vyťahovanie, pyrolýza impregnovaných organických vlákien, vytlačanie, výroba pomocou replík

(rovnakým spôsobom, aký bol popísaný v kapitole 3.1.1 pre výrobu poréznej keramiky), ručným spinovaním, elektrohydrodynamické (EHD) metódy, atď. Občas môže byť výsledkom procesov amorfná štruktúra, ktorá dosiahne kryštalického stavu až ďalším spracovaním. [36; 37]

Mechanické vyťahovanie pomocou mikropipety sa používa najmä pre plasty. Keramické vlákna sa dajú vyrobiť pomocou polymérnych, ktoré sa naimpregnújú kovovou soľou, následne na vzduchu prebehne pyrolýza, ktorá odstráni organické časti a vytvorí oxidovú keramiku. Príkladom môže byť prekursor $AlCl_3$, ktorý pyrolýzou pri $800\text{ }^{\circ}C$ vytvorí Al_2O_3 . [34; 37]

Vytlačanie sa dá použiť už pre širokú škálu materiálov, ale výroba vlákien trvá dlho. Pomerne efektívny spôsob je ale jedna z EHD techník, elektrospinning (elektrostatické zvlákňovanie). Je to pomerne jednoduchá, ale variabilná metóda, pretože umožňuje spracúvať mnoho materiálov vrátane keramiky a dajú sa ňou vytvoriť rôzne tvary a prierezy vlákien vrátane poréznych. Ich príklady spolu s možnými aplikáciami sú na obr. 3.8. [37]



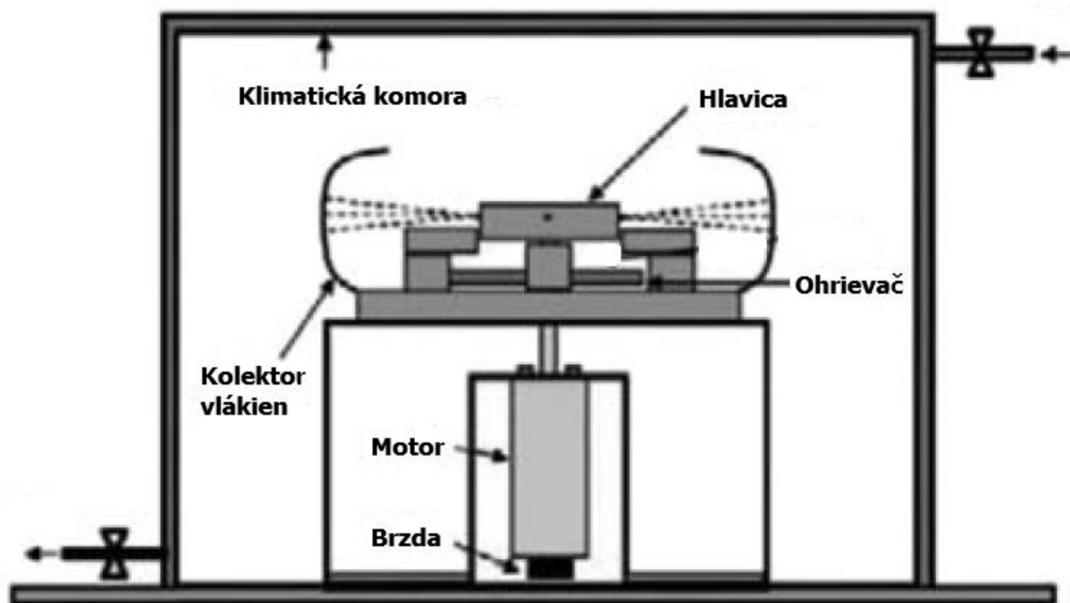
Obrázok 3.8: Príklady tvarov vlákien vyrobených elektrospinningom a ich aplikácie [37]

Podstatou elektrospinningu je vytlačenie materiálu v tekutom stave tenkou dýzou a jeho vyťahovanie a urýchľovanie vysokým napätím na kolektor v tvare rotujúceho bubna. Počas letu na kolektor je buď z vlákna odparené rozpúšťadlo alebo vlákno zatuhne, ak je to tavenina. Čím je napätie vyššie, tým je proces rýchlejší, ale predĺženie vlákna je menšie, preto treba nájsť vhodné parametre procesu pre dané použitie. Dôležitými faktormi sú tiež teplota, vlhkosť a vzdialenosť trysky od kolektoru. Existuje mnoho druhov elektrospinningu, ktoré môžu používať aj viacero dýz naraz, prípadne nepoužívajú dýzu vôbec. [37; 38]

Modifikáciou elektrospinningu tak, že rotuje hlavica produkujúca vlákna namiesto bubna, vzniká tzv. centrifugálny elektrospinning. Vďaka odstredivej sile nepotrebuje tak

vysoké napätie na prelet vlákna na kolektor. Stále je tu však nevýhoda, že výsledné vlákna môžu byť elektrostaticky nabité, čo zhoršuje manipuláciu s nimi. [37]

Ak sa napätie odstráni úplne, získame metódu nazývanú centrifugálny spinning. Predstavuje možnosť tvorby vysoko usporiadaných nenabitých vlákien, ale v praxi sa zatiaľ získali len neusporiadané, pretože nové výsledky sa získavajú najmä zmenou technologických parametrov bez matematických modelov alebo hlbších teoretických štúdií. Hlavica v prípade vysokorýchlostného centrifugálneho spinningu môže rotovať rýchlosťou 7000 ot./min. Vďaka týmto možnostiam táto metóda umožňuje vyššiu produktivitu a je efektívnejšia v porovnaní s pôvodným elektrospinningom, no s vyššou rýchlosťou rastie riziko spojené s bezpečnosťou pracovníkov. Metóda si ponecháva výhodnú vlastnosť elektrospinningu – použiteľnosť na širokú škálu materiálov (napr. keramické, uhlíkové, polymérne vlákna...). Na obrázku 3.9 je schéma prístroja centrifugálneho spinningu. [38; 39]



Obrázok 3.9: Schéma prístroja na centrifugálny spinning [37]

Výroba keramických vlákien spočíva väčšinou v dvoch krokoch. Prvým z nich je príprava prekursoru v podobe kompozitného vlákna zloženého najčastejšie zo soli a polyméru. Na výrobu SiO_2 vlákien sa používa TEOS (tetraetylortosilikát) ako zdroj kremíka, PVP (polyvinylpyrolidón) ako nosný polymér, etanol alebo metanol ako rozpúšťadlo a prípadne kyseliny (napr. HCl) ako stabilizátory. Druhým krokom je kalcinácia. Pri nej môže dôjsť k menšiemu porušeniu vlákien a tiež k zúženiu, ale pri tejto metóde nedochádza k ich pokrúteniu a prehnutiu. [39; 40]

3.2.2 Mechanické vlastnosti keramických vlákien

Keramické vlákna sa vyznačujú vysokým modulom pružnosti, až v rádoch stoviek GPa, a pevnosťou v ťahu, ktorá dosahuje napr. pre vlákna SiO_2 5,9 GPa a pre Al_2O_3 2,1 GPa. Pre porovnanie objemný SiO_2 má pevnosť v ťahu v kryštalickej forme okolo 55 MPa a v amorfnej 110 MPa. Avšak tak, ako je to u keramiky vo všeobecnosti, aj

u vlákien vzniká po vyčerpaní elastickej deformácie, resp. po malej plastickej deformácii, porušenie. [41; 42; 43]

Je známe, že pevnosť krehkých vlákien bude závislá na defektoch, ktoré budú prítomné vo vnútri a na povrchu vlákna. Preto bude pri meraní pevnosti existovať určitý rozptyl, ktorý býva vyjadrený Weibullovým rozdelením. Všeobecne platí, že čím menší a menej ostrý defekt, tým vyššia pevnosť v ťahu bude nameraná. Pevnosť môže zároveň pozitívne ovplyvniť aj povrchová úprava vlákien, lebo môže potlačiť vznik defektov. [42]

Vďaka pevnosti jednotlivých vlákien má prídanie keramických vlákien do kompozitov pozitívny vplyv na ich mechanické vlastnosti. Vlákna a whiskery môžu slúžiť na vystuženie najmä keramickej matrice. V tejto oblasti majú keramické vlákna oproti kovovým alebo polymérnym výhodu v tom, že majú teplotnú stabilitu (oxidačnú aj creepovú) do vysokých teplôt a majú vysoký modul pružnosti. Ich prítomnosť v keramickej matici zlepšuje hlavne lomové vlastnosti. [35; 42; 44]

Z keramických vlákien je možné vytvoriť aj iné štruktúry, napr. v tejto diplomovej práci sa použili ako základný materiál na spekanie monolitu namiesto klasických keramických práškov. Rozdiel mechanických vlastností monolitu, ktorý vznikol spekaním keramických vlákien, v porovnaní s monolitom spekaným z krátkych alebo guľových častíc nebol zatiaľ zaznamenaný.

3.2.3 Použitie keramických vlákien

Komerčné použitie keramických vlákien je najmä v oblasti žiaruvzdorných materiálov použitých na izolácie v zariadeniach na tepelné spracovanie, ako sú napr. pece. Výhodou použitia vlákien namiesto hutných materiálov je, že sú ľahké a tým pádom sa s nimi aj ľahšie manipuluje. Vlákna síce bývajú po výrobe čiastočne zhutnené, aby sa z nich mohol vyformovať potrebný tvar, ale nie dostatočne na to, aby zanikli póry a dutiny medzi nimi. [41; 45]

Bývajú vyrobené z rôznych druhov keramiky, aby mali vysokú odolnosť voči vysokým teplotám, teplotnému šoku ale aj chemickú stabilitu. Najčastejšie sa používa kombinácia Al_2O_3 a SiO_2 v rôznych pomeroch, niekedy s pridaním ZrO_2 alebo ďalších keramik. Nevýhodou je krehké správanie obzvlášť v prítomnosti defektov, ako bolo spomínané v kapitole 3.2.2. To však pri tejto aplikácii nevádi, pretože po inštalácii zotrvávajú staticky na svojom mieste a nie sú zaťažované (mimo teplotných gradientov, ktorým odolávajú dobre). [41; 45]

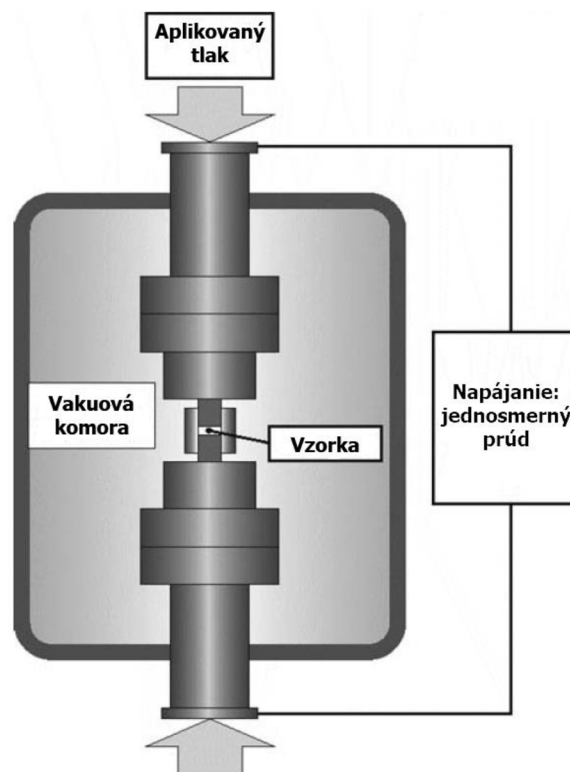
3.3 Spark Plasma Sintering

Metóda nazývaná Spark Plasma Sintering (SPS) bola vyvinutá ako jedna z metód na spekanie práškov pri zachovaní ich jemnozrnej štruktúry pri minimálnom množstve pórov. Občas býva tento postup v publikáciách označovaný ako Pulsed Electric Current Sintering (PECS alebo PCEs), Plasma Activated Sintering (PAS), Electric Current Activated/Assisted Sintering (ECAS), Field Assisted/Activated Sintering (FAST). V niektorých prípadoch je to preto, aby sa vedci vyhli slovu „plazma“, pretože niektorí

nesúhlasia alebo si nie sú istí, či dochádza k vzniku nejakej plazmy v priebehu procesu. Výhodou SPS je možnosť dobre kontrolovať parametre, ktoré sú zásadné pre vývoj vnútornej štruktúry pri spekaní a tiež jej rýchlosť. [3; 46; 47]

Potenciál SPS na výrobu poréznych materiálov sa objavil až neskôr. Dôležitým rozdielom oproti čiastočnému spekaniu poréznych materiálov za tepla a tlaku (hot-press technika) alebo bez tlaku bol pulzný prúd, vďaka ktorému sa skracuje čas spekania. Prúd sa využíva namiesto externého ohrievania, jeho prechodom vzniká ohrev vnútorný. [3; 22]

SPS je založené na aplikovaní pulzného elektrického prúdu buď pri zvýšenom alebo normálnom tlaku. Prášok sa vloží do lisovacej formy, ktorá sa upevní v komore zariadenia SPS. Následne sa komora vyvakuuje a na materiál sa aplikuje tlak, zatiaľ čo elektrický prúd prechádza formou (v prípade, že je materiál vodivý, tak aj materiálom). Schéma zariadenia SPS je uvedená na obrázku č. 3.10. [3; 46]



Obrázok 3.10 Schéma zariadenia SPS [46]

3.3.1 Dôležité charakteristiky

Medzi najdôležitejšie sledované parametre SPS pri spekaní poréznej keramiky patria tlak a elektrický prúd, s ktorým je spojená teplota. Tlak svojím mechanickým pôsobením preskupuje zrná prášku, a tým zvyšuje možnú dosiahnutú hustotu pri rovnakej teplote. Ak častice spekaného prášku majú veľkosť v rádoch nanometrov, je dôležité, že sa tlakom rozbíjajú ich aglomeráty, čo tiež prispieva k vyššej dosiahnuteľnej hustote. Okrem preskupovania častíc tlak prispieva k zvyšovaniu hustoty aj tým, že zvyšuje hnaciu silu spekania, pretože ovplyvňuje chemický potenciál častíc. Pri určitej kritickej veľkosti častíc sa tlak dokonca stane kľúčovým prispievateľom k tejto hnacej sile. To umožňuje znížiť

teplotu spekania práškov a vyhnúť sa hrubnutiu zrna. Metóda SPS bola použitá aj pri spekaní bez tlaku, kde napr. u Al_2O_3 bola dosiahnutá relatívna hustota 97 %. Záviselo to ale na veľkosti častíc prášku. Pri tvorbe poréznej štruktúry je dôležité, aby tlak bol čo najmenší možný. [3; 46; 48]

Elektrický prúd vstupujúci do vzorky je jednosmerný a pulzný. Vďaka rôznym módom umožňuje kontrolovať priebeh spekania lepšie, než konvenčné pece. Elektrický prúd má hlavne termálne účinky, zabezpečuje vysokú rýchlosť ohrevu tvorbou joulovho tepla a prípadnej plazmy. Vďaka tomu sa dá precízne kontrolovať porozita. Ďalší pozitívny vplyv je, že sám o sebe vplyva napríklad na nízkouhlové hranice v iónových kryštáloch, nukleáciu a rast keramických aj intermetalických fáz a má potenciál na vytvorenie jemnozrnnej nano- až mikroštruktúry. [3; 46; 49; 50; 51]

Existujú aj zariadenia, ktoré nepoužívajú jednosmerný, ale používajú striedavý prúd. Hoci je zariadenie takmer identické s SPS, jedná sa o metódu FAPAS (field-activated pressure-assisted synthesis, v preklade poľom aktivovaná syntéza za prítomnosti tlaku). Niektorí ju ale radia medzi SPS. [50; 51]

Vplyv rýchlosti ohrevu na veľkosť zŕn materiálu vo výslednom produkte bol dokázaný pre určitý rozsah rýchlostí: čím vyššia rýchlosť ohrevu, tým menšie výsledné zrná, a to u rôznych typov materiálov. Jeho vplyv na výslednú hustotu však nie je úplne jasný. Určité štúdie uvádzajú, že na rýchlosti ohrevu nebola žiadna závislosť hustoty, iné zase, že závislosť je negatívna alebo pozitívna. Existuje hypotéza, že to môže závisieť na vodivosti materiálu. Pre nevodivé materiály je vysoká rýchlosť ohrevu považovaná za odlišovací znak medzi SPS a štandardným spekaním za prítomnosti tlaku. Ďalej bolo ukázané, že vyššia rýchlosť ohrevu má podporný efekt pre povrchovú difúziu a môže prispieť kvôli teplotným gradientom k zvýšeniu hustoty. [46; 51]

3.3.2 Výhody, možné problémy a nevýhody

Pomocou SPS sa môže spekať veľa druhov materiálov: vodivé aj nevodivé, hutné aj porézne, keramika, kovy aj kompozity. Dobré možnosti kontroly procesu sú spôsobené reguláciou elektrického prúdu, ktorý môže mať rôzny mód pulzov aj ich intenzitu. Počas procesu prebieha komplexný elektro-termo-mechanický dej, ktorý zatiaľ nie je na mikroskopickej úrovni úplne pochopený. [49; 50]

Okrem nedostatočne hlbokých poznatkov je tu problém pri implementácii do priemyslu. Ak sa majú vyrábať pomocou SPS rôzne produkty, musí sa zväčšiť priemer vytváraných produktov nad súčasných pár centimetrov, a zároveň bude potrebné vyrábať komplexnejšie tvary. Pri väčších priemeroch je potrebné veľké množstvo energie, aby sa zachovala rýchlosť ohrevu (typicky pre SPS aspoň nad $100\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$). Na veľké množstvo energie je potrebný stabilný zdroj. Okrem toho sa pri zložitejších tvaroch musia riešiť problémy teplotných gradientov a rôznej hrúbky v rôznych častiach súčasti. Limitáciou tejto metódy tiež je, že predpripravené keramiky (napr. pomocou repliky) si po spekaní nezachovávajú pôvodné tvary a veľkosti pórov. Zistilo sa, že tento jav nezáleží na tom, či bolo použité SPS bez tlaku alebo s tlakom. [22; 49; 52]

3.4 Porézna keramika vyrobená metódou SPS

Pomocou SPS sa dá vyrobiť porézna keramika oxidová aj neoxidová. Veľmi často býva skúmaná keramika na báze hliníku a zirkónia, menej často na báze kremíku. Tabuľka 3.1 prehľadne zhrňa niektoré z posledných výskumov v oblasti poréznej keramiky a jej kompozitov, kde sa pri príprave použilo zariadenie SPS. Jednotlivé techniky a výskumy sú podrobnejšie popísané v ďalšom texte.

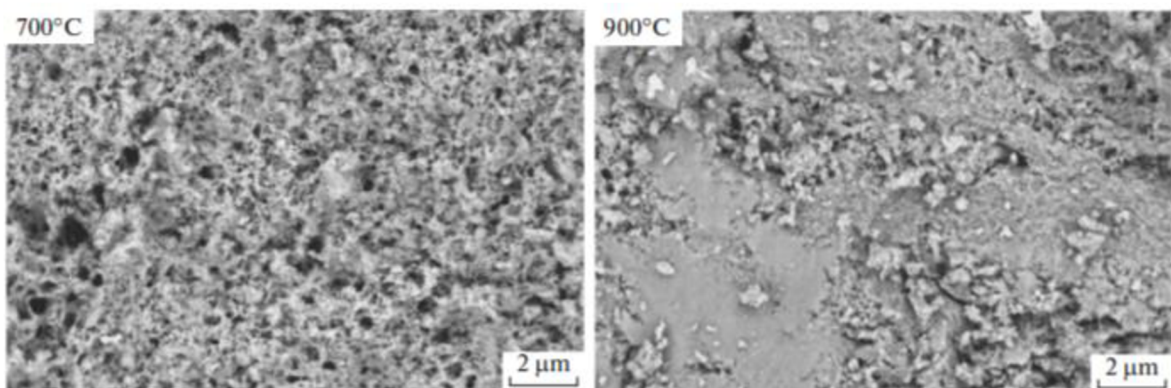
Tabuľka 3.1: Prehľad vybraných poréznych keramik pripravených pomocou SPS

Materiál	Technika	Porozita [%]	Zdroj
Al ₂ O ₃	Tepelný rozklad Al(OH) ₃ v zariadení SPS	20 - 60	[53]
Al ₂ O ₃ , MgO, ZrO ₂ , TiO ₂	Čiastočné spekanie práškov v zariadení SPS	30 - 50	[54]
SiC + aditíva		29 - 42	[55]
ZrB ₂	Reaktívna syntéza ZrO ₂ s B ₄ C v tuhej fáze v SPS	29,9	[56]
Keramický kompozit	Reaktívna syntéza ZrO ₂ , CaO a CaHPO ₄ v tuhej fáze s formovačom pórov v SPS	*	[57]
	Reaktívna syntéza Ca ₆ Si ₆ O ₁₇ · 2OH s CaHPO ₄ v tuhej fáze s formovačom pórov v SPS	*	[58]
SiO ₂	Spekanie poréznych gúľ v SPS	0,4 - 90**	[59]
* konkrétne hodnoty porozity neuvedené			
** nebola uvedená porozita v %, jej hodnota bola prepočítaná z mezoporozity, ktorá sa pohybovala od 0,002 do 0,411 cm ³ ·g ⁻¹			

Výroba poréznej keramiky z oxidu hlinitého prebieha často s cieľom vytvoriť vysokopevný kompak. Tieto keramiky majú potenciál byť využité pre medicínske aplikácie. *Chakravarty et al.* vysokopevný Al₂O₃ vytvorili rozkladom Al(OH)₃ v SPS pri teplote 1000 až 1200 °C a aplikovanom tlaku 10 až 50 MPa. Výsledná získaná porozita bola 20-60 % v závislosti podľa použitých podmienok, ale všeobecne bola vyššia, ak bol výsledkom θ-Al₂O₃. Z mechanických vlastností testovali pevnosť v ohybe. Táto pevnosť rástla so zvyšujúcou sa teplotou spekania a maximálne dosiahla 375 MPa. Je to dôsledok tvorby viacerých a pevnejších krčkov. Špecifický merný povrch bol najvyšší 80 m²·g⁻¹ pri 1000 °C. Vysokopevné Al₂O₃ z prášku α štruktúry Al₂O₃ kombinovaného s MgO, ZrO₂ (AZM), prípadne aj TiO₂ (AZTM) vytvorili *Jayaseelan et al.* Pri nižšom tlaku (5,5 MPa) a teplote 1200 °C dosiahli porozitu medzi 30 a 50 %, čo je pri danej teplote vyššie ako v predchádzajúcom prípade. Pevnosti sa nedajú porovnávať, pretože tu bola meraná pevnosť v ohybe a pohybovala sa medzi 100 a 250 MPa. V porovnaní s HIP (hot isostatic pressing) sú ale tieto hodnoty pri daných porozitách vyššie. [53; 54]

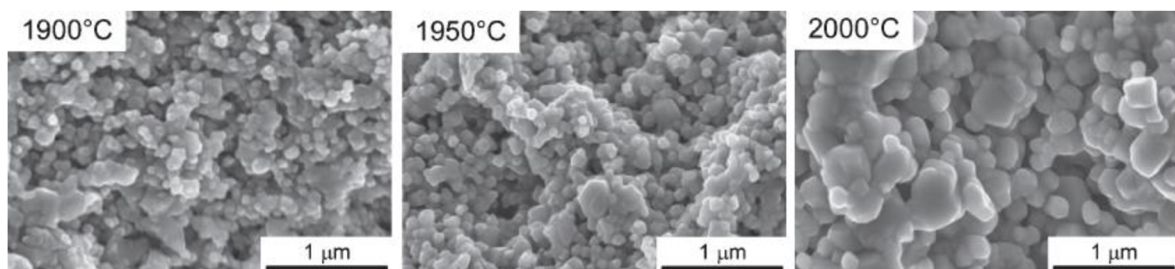
V zariadení SPS môže prebiehať aj reaktívna syntéza v tuhej fáze. Znamená to, že pôsobením tlaku a teploty reagujú 2 alebo viaceré materiály. Pri tejto reakcii môže vzniknúť plyn, ktorý zvyšuje porozitu. *Yuan et al.* vytvorili reaktívnou syntézou ZrO₂ s B₄C pri 1600 °C vysokočistý (v porovnaní s normálnymi práškovými produktmi) ZrB₂ s porozitou 29,9 %. *Papynov et al.* vytvorili v SPS keramiku ZrO₂ s hydroxyapatitom a TCP. Použili na to ZrO₂, CaO a CaHPO₄ spolu s uhlíkovým formovačom pórov, ktorého množstvo menili, za podmienok 900 až 1300 °C a 22,3 MPa. Výsledkom bol porézny keramický

kompozit, ktorý by sa mohol používať na kostné implantáty, ak by obsahoval 15 % hydroxyapatitu. Toto množstvo vzniklo pri obsahu 2 wt% formovača pórov. Výsledný špecifický merný povrch bol malý ($0,7 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), pretože cieľom bola pevná makroporézna štruktúra s minimom mikro- a mezopórov. Neskôr *Papynov et al.* vytvorili taktiež reaktívnou syntézou v SPS biokeramický kompozit na báze CaSiO_3 (wollastonite) s 20 wt% hydroxyapatitu. Základom bol $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17} \cdot 2\text{OH}$ (xonolite), hydroxyapatit a formovač pórov. Použité podmienky pri spekaní boli: tlak 24,5 MPa a teploty od 500 do 900 °C, pričom so zvyšujúcou sa teplotou od 700 °C prudko klesal špecifický merný povrch aj porozita. Situáciu zobrazuje obrázok 3.11. Výsledkom bol materiál so špecifickým merným povrchom max. $21 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, ktorý sa môže použiť v kostných implantátoch. [22; 56; 57; 58]



Obrázok 3.11: Rozdiel medzi porozitou CaSiO_3 s hydroxyapatitom po spekaní na 700 a 900 °C (SEM) [58]

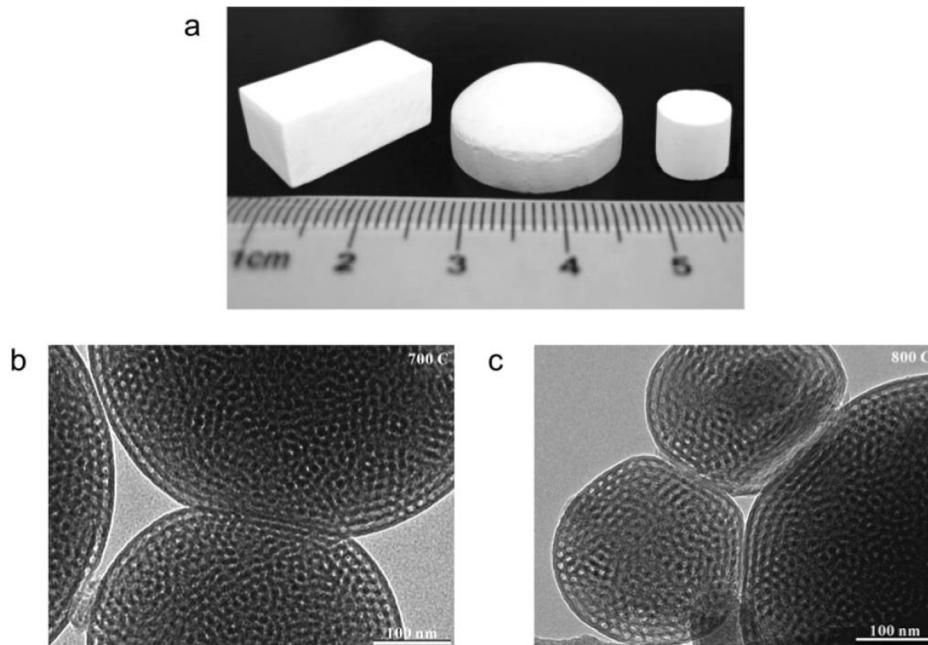
Hotta et al. na vzorkách z nanoprášku SiC s rôznymi aditívami (napr. Al_2O_3) pripravených pri 1900 až 2000 °C a tlaku 15 MPa v atmosfére z argónu demonštroval vplyv rýchlosti ohrevu na výslednú štruktúru a vlastnosti. Výsledkom bolo, že vyššia rýchlosť ohrevu zvyšuje porozitu a znižuje pevnosť, ale medzi rýchlosťou 100 a 200 °C $\cdot\text{min}^{-1}$ sú tieto rozdiely pomerne malé. Zvýšenie teploty SPS z 1900 °C na 2000 °C pri rovnakej rýchlosti ohrevu naopak spôsobilo výrazný pokles porozity (zo 42 na 29 %) a nárast pevnosti, čo je dôsledkom vyššej tvorby krčkov a rastu zŕn pri vyššej teplote. Tento fenomén je zobrazený na obrázku 3.12 snímkami SEM. [55]



Obrázok 3.12: Snímky SEM zobrazujúce vplyv teploty spekania na štruktúru SiC [55]

S potenciálom pre aplikácie v katalýze, na membrány či senzory vytvoril *Vasiliev et al.* mezo- a makroporézny SiO_2 monolit. Využili pri tom spekanie mezoporéznych gúľ SiO_2 pri tlaku 20 MPa, rôznych teplotách a rýchlosti ohrevu

100 °C·min⁻¹. Pri najnižšej použitej teplote (650 °C) bol dosiahnutý najvyšší špecifický merný povrch, konkrétne 261 m²·g⁻¹. Pri 1000 °C bola najvyššia pevnosť v ťahu 23,8 MPa, ale so špecifickým merným povrchom len 2,56 m²·g⁻¹. Na obrázku 3.13a) sú zobrazené tvary, ktoré boli vyrobené daným postupom a na obrázku 3.13b), c) sú snímky z TEM mikroskopu, ktoré zobrazujú styčné plochy spekaných gúľ. [59]



Obrázok 3.13: SiO₂ monolit (a - rôzne dosiahnuté tvary; b, c -Snímky TEM kontaktných plôch spekaných gúľ pri 700 °C resp. 800 °C) [59]

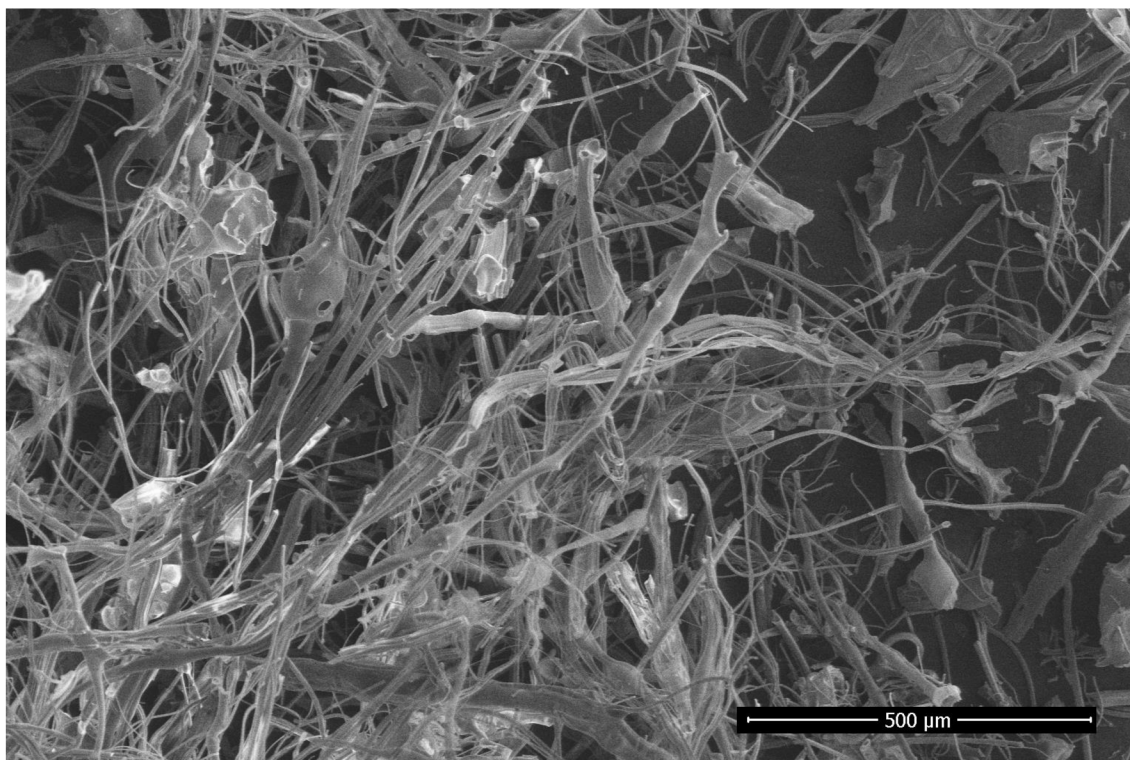
Existuje veľa možností, akými sa dá za použitia SPS vyrobiť porézna keramika. Môžu sa meniť parametre spekania, formovače pórov, dá sa použiť reaktívna syntéza atď. Zároveň sa to dá aplikovať na veľké množstvo keramických materiálov, takže je veľký priestor na ďalší výskum. Doterajšie výskumy ukazujú, že veľký význam a potenciál poréznej keramiky je vo filtrácii, environmentalistike a energetike.

4 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

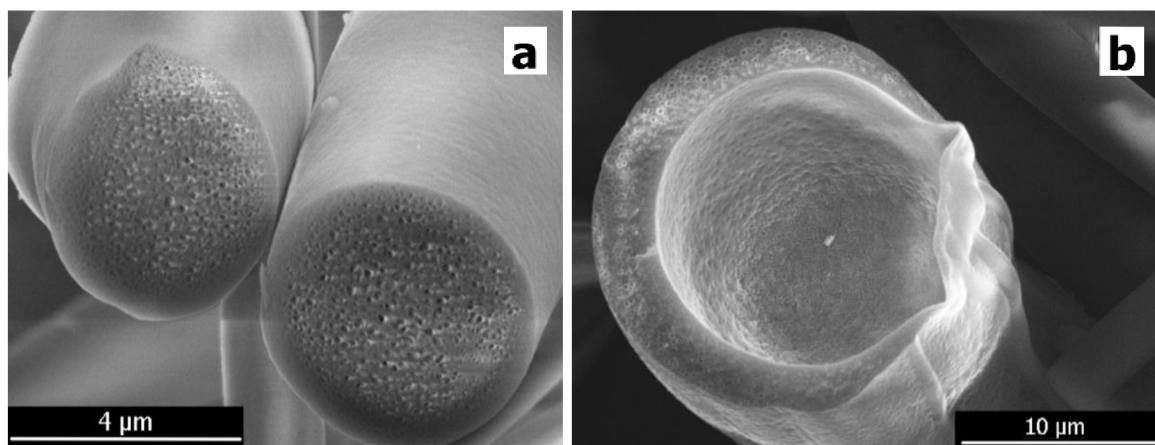
Experimentálna časť tejto práce je zameraná na vytvorenie vysoko poréznej keramiky na báze SiO_2 s čo najväčším špecifickým merným povrchom. Základným materiálom sú porézne vlákna a očakávaným výsledkom je monolit, ktorý bude možné v prípade potreby obrábať. Použitá metóda spekania je Spark Plasma Sintering, ktorej parametre boli optimalizované s cieľom dosiahnutia očakávaného výsledku.

4.1 Materiál

Použitý materiál bol amorfný SiO_2 Sorbent vyrobený spoločnosťou Pardam, s.r.o. Boli to porézne vlákna vyrobené centrifugálnym spinom, popísaným v kapitole 3.2.1, a bol použitý v dvoch formách. Prvým z nich bola vláknitá 3D porézna nanoštruktúra podobná bavlně, mala špecifický merný povrch $575 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, priemer vlákien $800 - 1200 \text{ nm}$ a dĺžku vlákien od 2 do stoviek μm . Vzorok budú ďalej menované ako vzorky z SiO_2 -vlákien a ich označenie začína písmenom „V“. Obrázok 4.1 zachytený SEM mikroskopom pomocou sekundárnych elektrónov zobrazuje vlákna v pôvodnom stave pred začiatkom experimentov. Sú na ňom zobrazené rôzne hrúbky aj dĺžky vlákien. Ďalej detail na obrázku 4.2 ukazuje prítomnosť mezopórov vo vláknach.

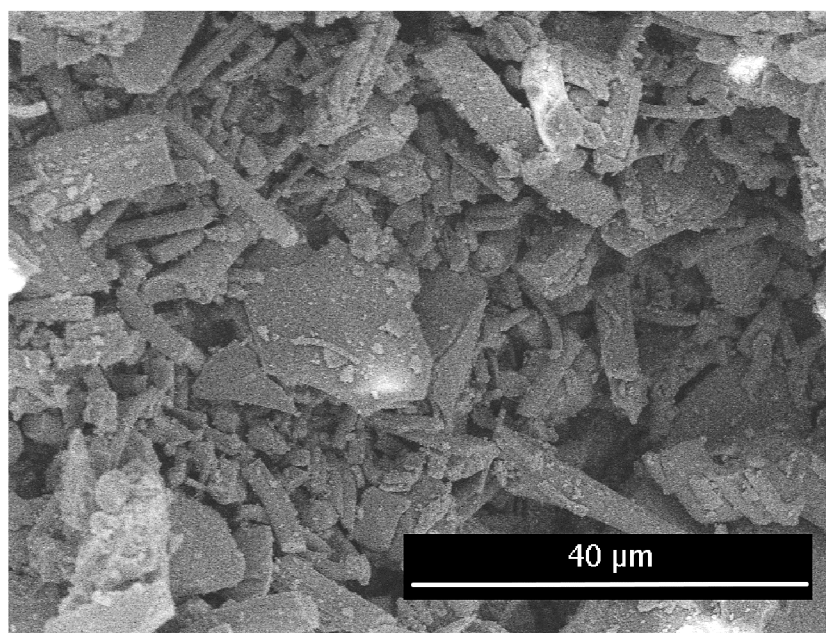


Obrázok 4.1: Pohľad na nespracované vlákna SiO_2 pomocou SEM



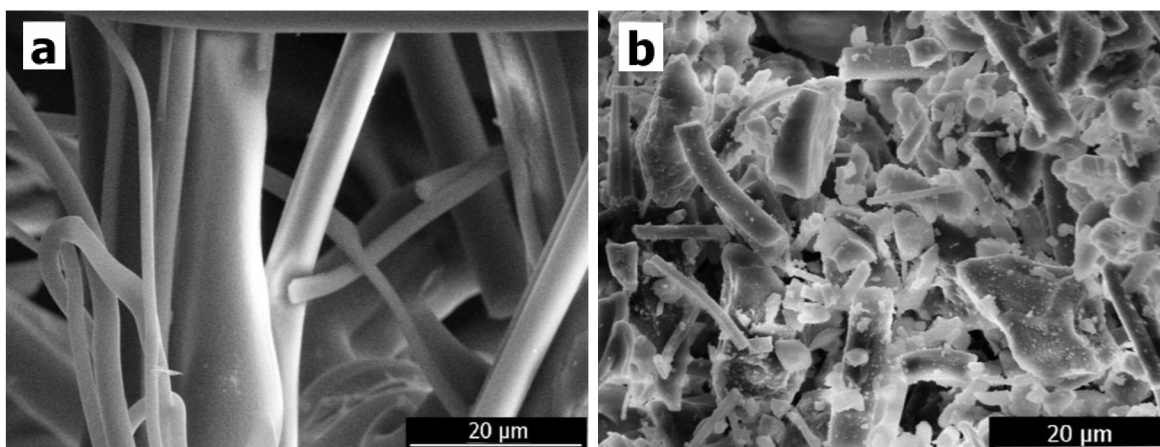
Obrázok 4.2: Detaily na rez vláknami SiO_2 zobrazujúce prítomnosť mezopórov (a – v celom objeme; b – na okrajoch a vnútornom povrchu)

Druhý variant boli rovnaké 3D vlákna, ibaže pomleté, ktoré sa vo výsledku javili ako biely prášok. Mali špecifický merný povrch $600 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, priemer vlákien bol rovnaký ako v predchádzajúcom prípade, líšila sa ich dĺžka. Tá sa pohybovala medzi 3 až 8 μm . Vzorky budú ďalej menované ako vzorky z SiO_2 -mletého a ich označenie začína písmenom „M“. Obrázok 4.3 vytvorený pomocou SEM mikroskopu (sekundárne elektróny) zobrazuje pomleté vlákna v pôvodnom stave pred spracovaním.



Obrázok 4.3: Pohľad na nespracované, ale pomleté vlákna SiO_2 pomocou SEM

Porovnanie vláknaitej štruktúry a pomletej štruktúry na obrázku 4.4 ukazuje značný rozdiel v dĺžke vlákien a častíc. Hrúbka vlákien je približne v rovnakom rozpätí u oboch materiálov. U mletých vlákien sa spolu s krátkymi vláknami nachádzajú navyše aj veľmi drobné častice. Sú to úlomky, ktoré vznikli mletím.



Obrázok 4.4: Porovnanie použitých foriem SiO₂ (a - vlákna; b - mleté vlákna)

4.2 Experimentálne techniky

4.2.1 SPS a jeho parametre

Na vytvorenie vzoriek bol použitý SPS prístroj Dr. Sinter SPS-625 od firmy Fuji Electronic Industrial Co. Ltd., Japan. Pri všetkých vzorkách sa používal tlak 3 MPa, teda minimálny technicky možný (okrem 0 MPa, čo je už beztlakové SPS). Menené boli parametre teplota a čas spekania. Na základe toho sa vytvoril aj systém označovania vzoriek popísaný v tabuľke 4.1.

Tabuľka 4.1: Logika označovania vzoriek

Materiál	Teplota [°C]	Čas spekania [min]
V = vlákna SiO ₂	600	2
M = mleté vlákna SiO ₂	650	5

Príklad:		
V600-5 → Vlákna SiO ₂ spekané pri teplote 600 °C počas 5 min		

Teplota spekania sa pri jednotlivých vzorkách menila po 50 °C v rozmedzí 600 až 800 °C. Bola počas SPS meraná pyrometrom nasmerovaným na slepú dieru vo forme vláknami. Pri zmene teploty sa používal čas výdrže na maximálnej teplote 5 min a takto bolo vytvorených 5 vzoriek z každého materiálu (V600-5 až V800-5 a M600-5 až M800-5). Ďalšie vzorky boli vytvorené pri 700 °C a menil sa čas výdrže na teplote spekania. Použité časy boli 2, 5, 10, 30 a 60 min opäť pre každý materiál (V600-2 až V600-60 a M600-2 až M600-60). Rýchlosť ohrevu z izbovej teploty na 600 °C prebehla za 4 min, čo je približne 144 °C·min⁻¹. Prípadný ďalší ohrev nad 600 °C prebiehal vždy rýchlosťou 50 °C·min⁻¹. Ochladzovanie nebolo riadené pomocou SPS, ale prebiehalo prirodzene na vzduchu.

Maximálne napätia v priebehu procesu činili 6 až 7,5 V, maximálny prúd sa pohyboval okolo hodnoty 1 kA. Sledované parametre SPS počas procesu pri zaznamenaní do grafu ukazujú, že proces je stabilný a opakovateľný, pretože krivky mali v priebehu procesu výroby rovnaký trend a málo sa odchyľujú. Grafy znázorňujúce opakovateľnosť SPS procesu pri nízkom tlaku sú uvedené v Prílohe 1.

4.2.2 Meranie hustoty

Hustota základných vzoriek získaných zmenou parametrov teploty a času spekania (V600-5 až M600-60) bola meraná Archimedovou metódou podľa normy ČSN EN 623-2, kde sa táto metóda označuje ako Sýtiaca metóda. [12]

Postup merania bol nasledovný:

- vysušenie vzorky pri 115 °C 2 hodiny a jej zváženie – hmotnosť m_1
- vloženie vzorky do vývevy a vakuovanie (cca 30 min)
- zaliatie vzorky vodou tak, aby bola vodou nadkrytá aspoň 20 mm nad vzorkou a vakuovanie ďalších 30 min, aby sa voda dostala do otvorených pórov
- ukončenie vakuovania a odpočívanie vzorky pri atmosférickom tlaku aspoň 30 min, aby sa voda natlačila čo najviac do otvorených pórov vplyvom atmosférického tlaku
- vytiahnutie vzorky z vody, zváženie najskôr vo vode – hmotnosť m_2 , potom ľahké okvapkanie na filtračnom papieri a zváženie vzorky „na sucho“ s vodou v póroch – hmotnosť m_3

Hustota sa všeobecne počíta podľa rovnice 4.1.

$$\rho = \frac{m_1}{V} \quad (4.1)$$

Kde: ρ ... [kg·m⁻³] hustota vzorky
 m_1 ... [kg] hmotnosť vzorky po vysušení
 V ... [m⁻³] objem vzorky

Hodnota m_1 z rovnice 4.1 bola zvážená, je nutné zistiť objem V . Ak by sa postupovalo podľa klasického Archimedovho zákona, postupovalo by sa podľa rovnice 4.2.

$$V_b = \frac{m_1 - m_2}{\rho_{vody}} \quad (4.2)$$

Kde: V_b ... [m⁻³] objem vzorky bez pórov
 m_1 ... [kg] hmotnosť vzorky po vysušení
 m_2 ... [kg] hmotnosť vzorky zvážená vo vode po nasiaknutí
 ρ_{vody} ... [kg·m⁻³] hustota vody pri izbovej laboratórnej teplote = 997 kg·m⁻³

V tomto prípade by bol výsledkom objem vzorky bez uvažovania pórov a následne vypočítaná hustota by bola zdanlivá hustota pevnej fázy. Zahnúť póry do výslednej hustoty je ale v prípade poréznej keramiky nutnosť, preto sa použije rovnica 4.3, ktorej výsledkom bude objem vzorky s pórmi. [12]

$$V = \frac{m_3 - m_2}{\rho_{vody}} \quad (4.3)$$

Kde: V ... [m^3] objem vzorky s pórmí
 m_2 ... [kg] hmotnosť vzorky zväžená vo vode po nasiaknutí
 m_3 ... [kg] hmotnosť vzorky zväžená na vzduchu po nasiaknutí
 ρ_{vody} ... [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$] hustota vody pri izbovej laboratórnej teplote = $997 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$

Dosadením rovnice 4.3 do rovnice 4.1 sa získa výsledný vzťah pre výpočet hustoty poréznej keramiky, vid' rovnica 4.4. Po ukončení merania hustoty boli vzorky presunuté do sušiarne, kde sa sušili na vzduchu pri $150 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 1,5 h, aby sa vyparila zostatková voda z pórov.

$$\rho = \frac{m_1 \cdot \rho_{vody}}{m_3 - m_2} \quad (4.4)$$

Na ostatných vzorkách (použitých pre mechanické testy, dilatometriu a porozimetriu) bola hustota zmeraná tiež podľa ČSN EN 623-2, ale metódou 2 – Geometrická objemová hmotnosť. Táto metóda bola zvolená kvôli menšej časovej náročnosti aj napriek menšej presnosti. Tieto vzorky totiž už nemali upravované parametre výroby, slúžili ako vzorky na testovanie vlastností vybratých najlepších parametrov SPS. Preto stačilo overiť, či ich hustota neindikuje chybu pri výrobe výraznejším vybočením hodnôt.

Metóda geometrickej objemovej hmotnosti spočíva v tom, že nie je potrebné nasiaknutie kvapalinou. Po vysušení (rovnakom, ako v Archimedovej metóde) sa objem vzorky zistí premeraním rozmerov a následným výpočtom objemu podľa týchto rozmerov. Hustota sa vypočíta podľa rovnice 4.1. [12]

Porozita P určujúca pomer celkového objemu pórov a celkového objemu vzorky vrátane pórov je dôležitým znakom pri charakterizovaní poréznej keramiky. Môže sa počítať z podielu hustôt vzorky a neporézneho amorfného SiO_2 podľa rovnice 4.5. Celková porozita je súčtom otvorenej a zatvorenej. Otvorená sa vypočíta podielom objemu otvorených pórov a vzorky (rovnica 4.6). Zatvorená sa počíta podľa rovnice 4.7 odčítaním otvorenej porozity od celkovej porozity. [10; 12; 29]

$$P = 1 - \frac{\rho}{\rho_a} \cdot 100 \quad (4.5)$$

Kde: P ... [%] porozita
 ρ ... [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$] hustota poréznej vzorky
 ρ_a ... [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$] hustota neporézneho amorfného SiO_2 , ktorá je $2,2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

$$P_o = \frac{V_o}{V} = \frac{\rho \cdot (m_3 - m_1)}{\rho_{vody} \cdot m_1} \cdot 100 \quad (4.6)$$

Kde: $P_o...$ [%] otvorená porozita
 $V_o...$ [cm^{-3}] objem otvorených pórov vo vzorke
 $V...$ [cm^{-3}] objem vzorky vrátane pórov
 ρ ... [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$] hustota poréznej vzorky
 ρ_{vody} ... [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$] hustota vody pri izbovej laboratórnej teplote
 $m_1...$ [g] hmotnosť vzorky po vysušení
 $m_3...$ [g] hmotnosť vzorky zvážená na vzduchu po nasiaknutí

$$P_z = P - P_o \quad (4.7)$$

Kde: $P_z...$ [%] zatvorená porozita
 $P...$ [%] porozita
 $P_o...$ [%] otvorená porozita

4.2.3 BET metóda

Na zistenie špecifického merného povrchu počiatočného materiálu aj výsledných vzoriek bola použitá Brunauerova-Emmetova-Tellerova metóda (skratkou BET) využívajúca fyzisorbciu. Postupovalo sa v súlade s normou ČSN EN ISO 18757:2003 a bol použitý prístroj Autosorb iQ ASIQMUV 00000-6 od firmy Quantachrome Instruments.

Prvým krokom je príprava vzorky odplynením. Vzorky sa museli rozlomiť na niekoľko menších kúskov, aby sa zmestili do banky určenej na meranie. Odporúčané podmienky pre odplynenie SiO_2 sú uvedené v Prílohe A vyššie uvedenej ČSN normy; konkrétne sú to teplota 160 až 200 °C a čas 3 hodiny. Preto bola použitá teplota 180 °C po dobu 3 hodín vo vákuu. Žiadna z testovaných vzoriek po odplynení nevykazovala veľkú stratu hmotnosti, preto sa pokračovalo samotným testovaním. [9; 60]

Použitý adsorbčný plyn bol dusík a meranie prebehlo pri teplote -196 °C. V priebehu testu sa zaznamenávala adsorbčná izoterma a bol vytvorený multi-bodový graf, ktorý obsahoval 5 bodov. Tieto grafy boli vždy súčasťou výstupu merania a ich príklad je uvedený v Prílohe 2. S využitím rovnice 4.8, ktorá dáva do súvislosti tlak a množstvo adsorbovaného plynu, a rovnice 4.9 na výpočet špecifického merného povrchu software dopočítal merný povrch. [9; 60; 61]

$$\frac{p/p_0}{n_a[1 - (p/p_0)]} = \frac{1}{n_{m,mp}C} + \frac{C - 1}{n_{m,mp}C} \cdot p/p_0 \quad (4.8)$$

Kde: p ... [Pa] aktuálny tlak plynu (dusíku)
 p_0 ... [Pa] tlak nasýtených pár plynu (dusíku) pri danej teplote
 n_a ... [$\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$] špecifické množstvo adsorbovaného plynu (dusíku)
 $n_{m,mp}...$ [$\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$] špecifická monovrstvová kapacita odvodená od multi-bodového grafu
 C ... [mol^{-1}] BET parameter, konštanta závislá na tvare izotermy

$$A = n_m a_m L \quad (4.9)$$

Kde: A ... [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$] špecifický merný povrch
 n_m ... [$\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$] špecifická monovrstvová kapacita adsorbátu
 a_m ... [m^2] plocha, ktorú zaberá jedna molekula monovrstvy
 L ... [mol^{-1}] Avogadrova konštanta

Najdôležitejšie sledované parametre okrem špecifického merného povrchu sú priesečník s osou y , ktorý musí byť kladný a korelačný koeficient, ktorý by mal byť minimálne 0,999. Ak tieto 2 parametre nespĺňajú podmienky, musí sa meranie opakovať. V prípade tejto diplomovej práce sa to však stalo iba jedenkrát.

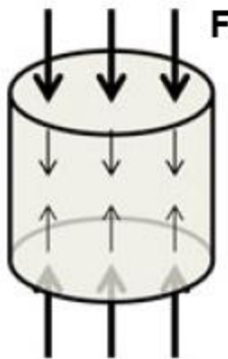
4.2.4 XRD analýza a SEM pozorovanie

Na zaznamenanie spektra röntgenovej difrakcie (XRD spektrum) bol použitý difraktometer s vysokým rozlíšením, konkrétne prístroj Rigaku SmartLab 3 kW s medenou anódou. Bol používaný pri napätí 40 kV, prúde 30 mA a Bragg-Brenatovom móde. XRD bolo merané na vzorkách V600-5 až V800-5, aby sa zistilo, či sa pri jednotlivých teplotách spekania pôvodne amorfné vlákna nestali aspoň z časti kryštalickými.

Skenovací elektrónový mikroskop (SEM) s vysokým rozlíšením modelu FEI Verios 460L bol použitý na pozorovanie pôvodného materiálu aj vzoriek po spekaní. Vzorky po spekaní boli pred pozorovaním rozlomené, aby sa zistil stav vlákien vo vnútri. Snímky použité v tejto práci boli vytvorené pomocou sekundárnych elektrónov.

4.2.5 Mechanické vlastnosti

Mechanické vlastnosti, konkrétne pevnosť v tlaku, boli zistené jednoosým testom v tlaku na univerzálnom testovacom systéme AG-IS 10KN (Shimadzu, Japonsko). Rýchlosť zaťažovania bola $0,6 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. Test v tlaku, nazývaný aj kompresný test, spočíva v pôsobení tlakovej sily rovnomerne na 2 protiľahlé steny hranola, a tým vo vnútri materiálu vzniká tlakové napätie. Situáciu zobrazuje obrázok 4.5 a napätie sa počíta podľa rovnice 4.10, pričom pevnosť v tlaku u každej vzorky bola určená z maximálnej aplikovanej sily pri teste.



Obrázok 4.5: Znáznornenie silového pôsobenia počas kompresného testu [62]

$$\sigma = \frac{F}{a \cdot b} \quad (4.10)$$

Kde: σ ... [MPa] tlakové napätie
 F ... [N] aplikovaná sila
 a ... [mm] šírka plochy, na ktorú pôsobí sila
 b ... [mm] dĺžka plochy, na ktorú pôsobí sila

Z výsledkov kompresného testu bol určený Weibullov modul grafickým znázornením. Najskôr sa zoradili výsledky mechanických testov od najmenšieho po najväčší. Následne sa stanovila pravdepodobnosť jednotlivých bodov podľa zoradovacieho odhadu uvedeného v rovnici 4.11. [63]

$$P_{fi} = \frac{i - 0,5}{N} \quad (4.11)$$

Kde: P_{fi} ... [-] pravdepodobnosť i -tého dátového bodu pevnosti
 i ... [-] poradové číslo dátového bodu pevnosti
 N ... [-] počet skúšobných telies

Získané pravdepodobnosti sa využili pri vynesení hodnôt do grafu, kde na zvislej osi boli vynášané hodnoty podľa rovnice 4.12 a na vodorovnej osi boli hodnoty podľa rovnice 4.13. Bodmi bola preložená priamka metódou najmenších štvorcov. Smernica tejto priamky určuje odhad Weibullovoho modulu.

$$y_i = \ln \left[\ln \left(\frac{1}{1 - P_{fi}} \right) \right] \quad (4.12)$$

Kde: y_i ... [-] hodnota vynesená na zvislú os
 P_{fi} ... [-] pravdepodobnosť i -tého dátového bodu pevnosti

$$x_i = \ln \sigma_{fi} \quad (4.13)$$

Kde: x_i ... [-] hodnota vynesená na vodorovnú os
 σ_{fi} ... [-] lomová pevnosť i -tého skúšobného telesa.

4.2.6 Dilatometrické meranie

Vysokoteplotný dilatometer L75 Platinum Series (Linseis) bol použitý na meranie zmien jedného rozmeru vzoriek vytvorených spekaním v SPS. Zmeny boli zaznamenávané pri zanedbateľnom zaťažení, v smere tohto zaťaženia a pri zvyšujúcej sa teplote. Cieľom bolo určiť zmeny hustoty a porozitiy, teplotnú stabilitu a prípadné fázové zmeny. Zaznamenávané parametre boli teplota, čas a predĺženie vzorky v smere zaťaženia. Bol použitý teplotný cyklus s ohrevom $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ a s maximálnou teplotou $1000 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.2.7 Ortuťová porozimetria

Dôvodom pre meranie veľkosti a množstva pórov ortuťovou porozimetriou bolo, že vo vzorkách sa nachádzalo veľké množstvo rôzne veľkých pórov (mezo- aj makropórov)

a táto metóda umožňuje zistiť póry s polomerom od 3 nm do 400 μm . Pred samotným začiatkom testu prebehlo vysušenie vzoriek, podobne ako pred BET pri 180 °C po dobu 3 hodín. Dôvodom bolo zbavenie vzoriek vlhkosti. Následne prebehlo meranie veľkosti a rozloženia pórov ortuťovou porozimetriou na prístroji Pascal 440 (Poro) od firmy Thermo Fisher Scientific.

$$d_p = - \left(\frac{4\gamma}{p} \right) \cdot \cos \theta \quad (4.14)$$

Kde: d_p ... [m] priemer póru

p ... [Pa] aplikovaný tlak

γ ... [$\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$] povrchové napätie ortuti: pri 25 °C je to 484 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$

θ ... [°] kontaktný uhol medzi pevnou vzorkou a ortuťou, štandardne sa používa 140°

Ortuť je nezmáčavá kvapalina, čo znamená, že má s inými materiálmi kontaktný uhol $>90^\circ$. Preto potrebuje zvýšený tlak na to, aby sa do pórov dostala. Pri teste sa tlak postupne zvyšoval, aby ortuť mohla zapĺňať postupne menšie a menšie póry. Matematicky je vzťah medzi tlakom a veľkosťou póru popísaný Washburnovou rovnicou, vid' rovnica 4.14. Merania začínali pri 0,1 MPa a maximálny použitý tlak ortuti pri testoch bol 485 MPa. [64]

5 VÝSLEDKY

Kapitola obsahujúca výsledky tejto diplomovej práce je rozdelená na 3 základné oddiely. Prvý z nich je venovaný prehľadovým vzorkám vytvorených z SiO₂-vlákien, druhý vzorkám SiO₂-mletých vlákien a tretí oddiel sa venuje bližšej analýze vzoriek oboch materiálov pripravených vybranými najlepšimi parametrami SPS.

5.1 Vzorky z SiO₂-vlákien

Prvým spracovávaným materiálom boli vlákna z SiO₂ a ako dva možné kritické parametre sa postupne testovali teplota spekania a čas výdrže na teplote spekania. Ostatné parametre SPS zostávali zachované, aby sa mohol vylúčiť ich prípadný vplyv na výsledok.

Najskôr bol testovaný vplyv zmeny teploty spekania v zariadení SPS. Konštantnými parametrami SPS boli: tlak 3 MPa, výdrž na teplote spekania 5 min a rýchlosti ohrevu. Ohrev z izbovej teploty na 600 °C prebehol za 4 min a potom nasledovala rýchlosť ohrevu 50 °C·min⁻¹ až na požadovanú teplotu. Teplota spekania bola zmenená o 50 °C s každou ďalšou vzorkou. Prvá vzorka bola vytvorená pri 600 °C, posledná pri 800 °C a spolu sa vytvorilo 5 vzoriek.

Všetky vzorky boli podrobené najskôr meraniu hustoty Archimedovou metódou popísanou v kapitole 4.2.2. Vďaka tomuto meraniu bolo možné vypočítať celkovú, otvorenú aj zatvorenú porozitu. Nasledovalo meranie špecifického merného povrchu metódou BET popísané v kap. 4.2.3. Na základe dát o hustote a špecifickom mernom povrchu sa zistil povrch, ktorý sa nachádza v objeme 1 cm³, a to podielom špecifického merného povrchu a hustoty. Jednotlivé hodnoty sú zaznamenané v tabuľke 5.1. Je viditeľný trend, keď pri narastajúcej teplote dochádza k nárastu hustoty, poklesu celkovej porozity a výraznému poklesu špecifického merného povrchu. Zvýraznený riadok zdôrazňuje vzorku, ktorá dosiahla najvyšší špecifický merný povrch spomedzi všetkých vzoriek z SiO₂-vlákien.

Tabuľka 5.1: Výsledné vlastnosti vzoriek SiO₂-vlákien získaných zmenou teploty spekania

Vzorka	Číslo SPS	Teplota [°C]	Hustota [g·cm ⁻³]	Porozita [%]			BET [m ² ·g ⁻¹]	Povrch/objem [m ² ·cm ⁻³]
				celková	otvorená	zatvorená		
V600-5	987	600	0,62	72	69	3	470	291
V650-5	988	650	0,64	71	67	3	390	251
V700-5	989	700	0,66	70	68	2	361	238
V750-5	990	750	0,64	71	68	3	287	185
V800-5	991	800	0,72	67	64	3	140	101

Ako druhý možný kritický parameter bol zvolený čas výdrže na teplote. Teplota bola zvolená ako stredná z predchádzajúcich experimentov, čiže 700 °C. Časy výdrže boli nasledovné: 2, 5, 10, 30 a 60 minút. Ostatné parametre SPS (t.j. tlak a rýchlosť ohrevu) boli rovnaké ako pri predchádzajúcich experimentoch. Tiež sa rovnako zisťovala hustota, porozita a špecifický merný povrch. Výsledné sledované vlastnosti sú zaznamenané

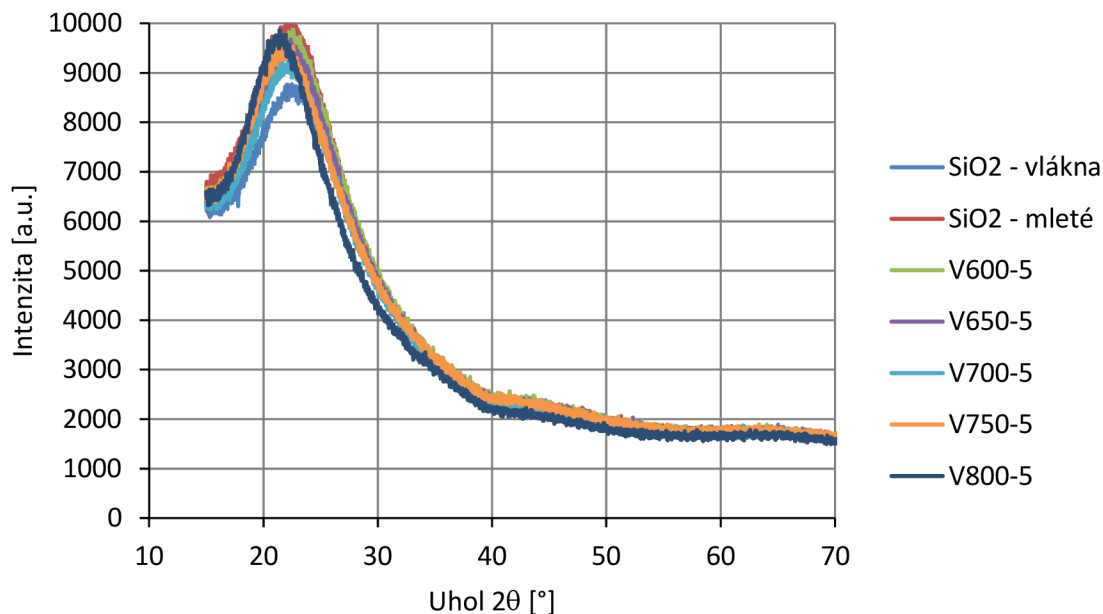
v tabuľke 5.2. Celková porozita sa so zmenou času významne nemenila, hoci so zvyšujúcim sa časom postupne vzrastala až do času 30 min. U vzorky V600-2 s časom výdrže 2 min bol výrazne vyšší podiel zatvorenej porozity v porovnaní s ostatnými vzorkami. To mohlo spôsobiť najnižšiu nameranú hodnotu špecifického merného povrchu. Vo všeobecnosti najvyššiu, a tým najlepšiu, hodnotu špecifického merného povrchu mala vzorka V700-5 s výdržou na teplote spekania 5 min.

Tabuľka 5.2: Výsledné vlastnosti vzoriek SiO₂-vlákien získaných zmenou času výdrže na teplote spekania

Vzorka	Číslo SPS	Čas [min]	Hustota [g·cm ⁻³]	Porozita [%]			BET [m ² ·g ⁻¹]	Povrch/objem [m ² ·cm ⁻³]
				celková	otvorená	zatvorená		
V700-2	1005	2	0,67	69	63	6	224	151
V700-5	989	5	0,66	70	68	2	361	238
V700-10	1006	10	0,64	71	68	3	251	161
V700-30	1017	30	0,64	71	67	4	320	203
V700-60	1016	60	0,66	70	68	3	250	164

5.1.1 XRD analýza

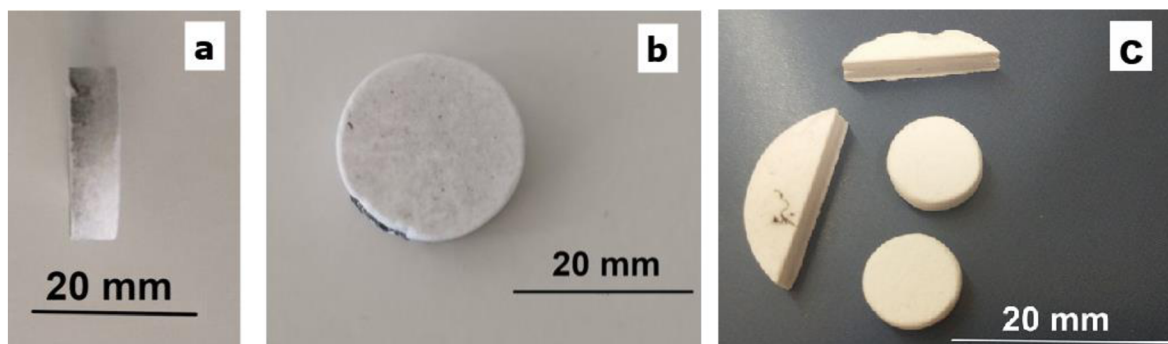
Na vzorkách V600-5 až V800-5 bola urobená XRD analýza, aby sa zistilo, či nedošlo k zmene v kryštalinite pri spekaní. Na obrázku 5.1 je grafický záznam, ktorý zachytáva XRD pre pôvodný materiál a vzorky spracované pomocou SPS pri teplotách 600 až 800 °C. Nenachádza sa tu žiaden ostrý vrchol, preto je možné usúdiť, že štruktúry zostali amorfné aj po spekaní a použité teploty nemajú na kryštalinitu žiaden vplyv. Na základe záveru, že nebol zaznamenaný žiaden vplyv, nebola táto analýza na ďalších vzorkách vykonávaná.



Obrázok 5.1: Grafický záznam XRD analýzy, závislosť intenzity na difrakčnom uhle

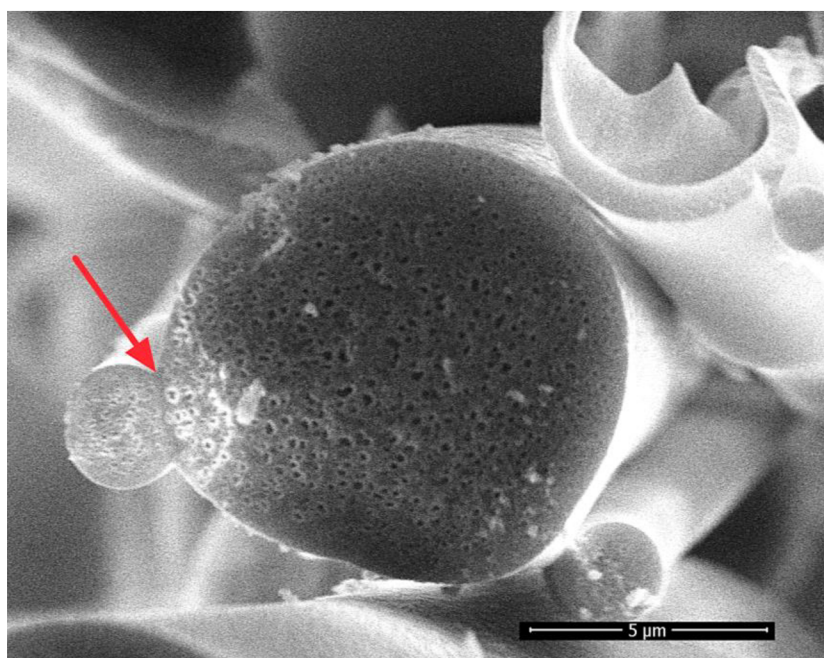
5.1.2 Mikroštruktúra

Výsledné vzorky po vytiahnutí z SPS a vychladnutí vyzerali ako na obrázku 5.2a), b). Mali priemer 20 mm a výšku približne 9 mm. Jemné zašednutie na okrajoch bolo spôsobené grafitovým papierom, ktorý sa vkladal medzi formu a materiál a slúžil na ochranu formy. Nie je to však problematické, pretože grafit by sa dal v prípade potreby z povrchu odstrániť tepelnou úpravou. Vzorky na obrázku 5.2 (ani ostatné v tejto diplomovej práci) neboli po spekaní nijako tepelne upravované. Obrázok 5.2c) znázorňuje vzorky po obrobení pre účely testovania.



Obrázok 5.2: Príklad makroskopického vzhľadu vzoriek (a - bočný pohľad, b - pohľad zvrchu, c – vzorky po obrobení pred testovaním)

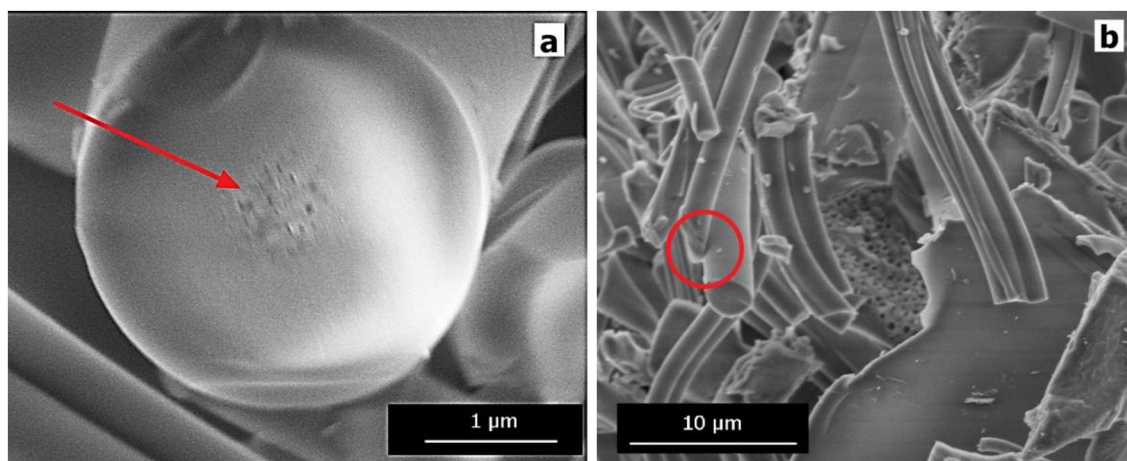
Následné pozorovanie na skenovacom elektrónovom mikroskope (SEM) ukázalo, že vnútorná porozita materiálu zostala zachovaná. Ako príklad je uvedená snímka vzorky V600-5, viď obrázok 5.3. Táto vzorka mala najvyšší špecifický merný povrch, čo súhlasí so zachovaním porozity v celom priereze vlákna. Na rovnakej vzorke bolo pozorované aj spojenie vlákien. Dá sa predpokladať, že takéto pozdĺžne spojenia nie sú výsledkom procesu SPS, ale vznikli ešte pri výrobe, aj keď sa nedá vylúčiť ani prvá možnosť.



Obrázok 5.3: Obrázok zo SEM vzorky V600-5 (zachovanie porozity materiálu a spojené vlákna)

Snímka vzorky V700-60 pripravenej pri 700 °C a dlhšom čase (60 min) ukazuje, že porozita pri vyššej teplote a dlhom čase spekania ustupuje od okrajov vlákien, vid' obrázok 5.4a). Póry zanikajú alebo sa uzatvárajú postupne od okrajov smerom do stredu. Pravdepodobne a tohto dôvodu bol na rovnakej vzorke zaznamenaný pomerne malý špecifický merný povrch s hodnotou 250 m²g⁻¹, vid' tabuľka 5.2.

Snímka vzorky V700-2 na obrázku 5.4b) ukazuje reprezentatívny vzhľad prakticky všetkých vzoriek SiO₂-vlákien. Sú tam viditeľné niektoré zlomené vlákna, ku ktorým došlo pri manipulácii, aj spojenia vlákien. Zvýraznené spojenie vzniklo pravdepodobne pri spekaní v SPS, pretože spojené vlákna nie sú rovnobežné. Zmena teploty a času spekania nespôsobovala s výnimkou ústupu porozity žiadne viditeľné štruktúrne zmeny.



Obrázok 5.4: Obrázky zo SEM vzorky V700-60 (a - detail ústupu porozity, b - spojenie vlákien)

5.2 Vzorky z SiO₂-mletého

Vzorky z vlákien SiO₂, ktoré boli pomleté, zachovávajú parametre prípravy vzoriek z kapitoly 5.1. Najskôr sa menila teplota od 600 do 800 °C po 50 °C, a tým bolo pripravených 5 vzoriek. Výsledné sledované vlastnosti jednotlivých vzoriek sú zaznamenané v tabuľke 5.3. Rovnako ako v kapitole 5.1 boli sledované vlastnosti hustota, porozita, špecifický merný povrch meraný pomocou BET a povrch v danom objeme. Hustota so zvyšujúcou sa teplotou stúpa, tým pádom celková porozita klesá a klesá tiež špecifický merný povrch. V posledných 2 vzorkách (M750-5 a M800-5) bol zaznamenaný mierne vyšší podiel uzavretej porozity. Zvýraznený riadok je vzorka, ktorá mala spomedzi všetkých vzoriek SiO₂-mletého najvyšší špecifický merný povrch.

Materiál SiO₂-mletý bol taktiež podrobený skúmaniu vplyvu rôzneho času výdrže na teplote 700 °C. Čas výdrže ako aj výsledné vlastnosti vzoriek zaznamenáva tabuľka 5.4. Neboli zaznamenané žiadne výrazné zmeny vlastností. Hustota sa pohybovala okolo 0,7 g·cm⁻³ a celková porozita v rozmedzí 67 – 69 %. Výnimkou bola s najvyššou hustotou a najmenšou celkovou porozitou vzorka M700-2 (výdrž 2 min na 700 °C). Čo sa týka BET, pri krátkych časoch spekania (do 10 min) boli hodnoty kolísavé. Pri dlhších časoch (30 a 60 min) nastal u špecifického merného povrchu výraznejší pokles, nebol ale vôbec taký prudký ako pri zmenách teplôt v tabuľke 5.3 a stále sa udržal nad 300 m²g⁻¹.

Tabuľka 5.3: Výsledné vlastnosti vzoriek SiO₂-mletého získaných zmenou teploty spekania

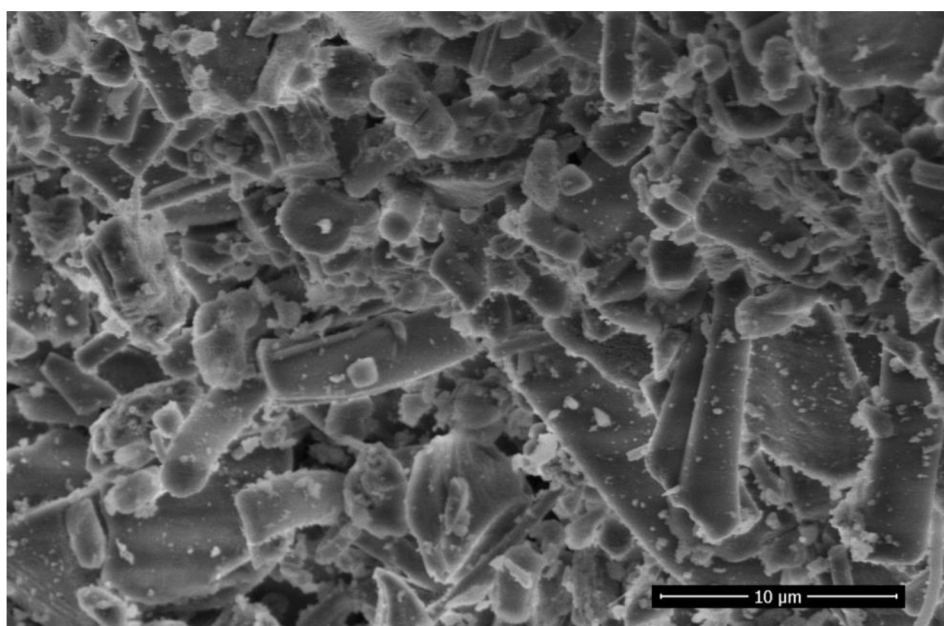
Vzorka	Číslo SPS	Teplota [°C]	Hustota [g·cm ⁻³]	Porozita [%]			BET [m ² g ⁻¹]	Povrch/objem [m ² ·cm ⁻³]
				celková	otvorená	zatvorená		
M600-5	1018	600	0,68	69	65	4	422	288
M650-5	1019	650	0,68	69	66	4	420	284
M700-5	1020	700	0,70	68	64	4	374	263
M750-5	1021	750	0,73	67	62	5	274	200
M800-5	1022	800	0,75	66	61	5	267	201

Tabuľka 5.4: Výsledné vlastnosti vzoriek SiO₂-mletého získaných zmenou času výdrže na teplote spekania

Vzorka	Číslo SPS	Čas [min]	Hustota [g·cm ⁻³]	Porozita [%]			BET [m ² g ⁻¹]	Povrch/objem [m ² ·cm ⁻³]
				celková	otvorená	zatvorená		
M700-2	1027	2	0,72	67	63	4	382	276
M700-5	1020	5	0,70	68	64	4	374	263
M700-10	1028	10	0,69	69	65	4	381	263
M700-30	1029	30	0,70	68	63	5	362	255
M700-60	1030	60	0,70	68	65	4	349	245

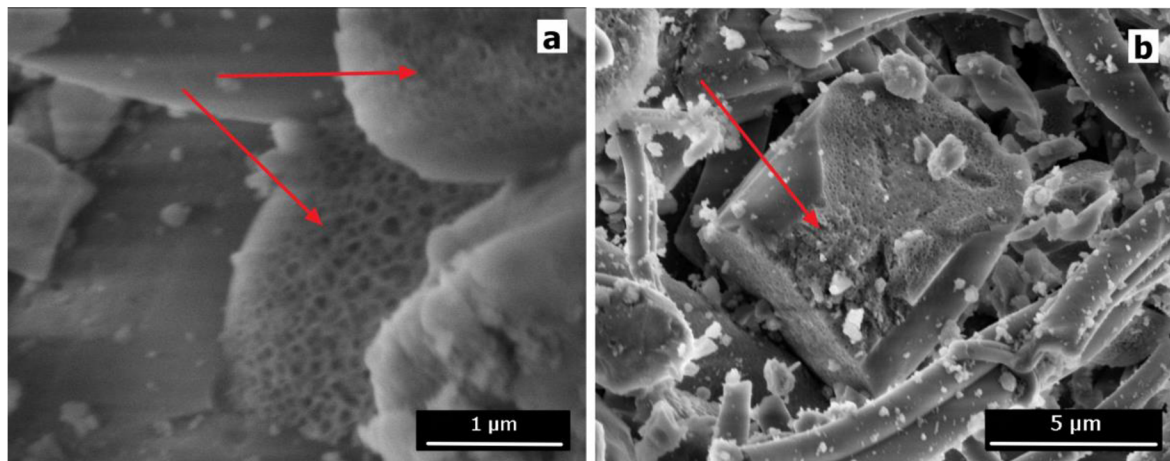
5.2.1 Mikroštruktúra

Reprezentatívna snímka štruktúry vzoriek (a to bez ohľadu na teploty a časy výdrže na teplote) zo SEM je na obrázku 5.5. Konkrétne sa jedná o M600-5. Na snímke sa nachádza značné množstvo malých častíc, ktoré by mohli byť považované za nečistoty, ale v skutočnosti vznikli mletím a sú to malé častice vlákien.



Obrázok 5.5: Reprezentatívna štruktúra vzoriek z SiO₂-mletého, konkrétne M600-5

Obrázok 5.6 ukazuje zachovanie porozity aj pri najvyššej teplote spekania 800 °C (5.6a) aj pri najdlhšom čase spekania 60 min (5.6b). Porozita rovnako ako v prípade vlákien ustupovala od okrajov a uzatvárala sa. V druhom prípade u vzorky M700-60 na obrázku 5.6b) sa podarilo zachytiť časť vlákna, ktoré bolo pravdepodobne poškodené pri príprave vzorky na SEM. Vďaka tomu je na snímke vidieť zachovanie porozity vo vnútri vlákna, ale nie na povrchu. Z uvedeného vyplýva, že najvyššia použitá teplota ani najdlhší čas spekania nezničili vnútorné póry vlákien v pomletom stave.



Obrázok 5.6: Zachovanie porozity (a - M800-5, b - M700-60)

5.3 Testy na vzorkách s veľkým povrchom

Z oboch materiálov boli po základnej analýze uvedenej v kapitolách 5.1 a 5.2 vybrané najlepšie, na ktorých prebehli ďalšie testy a merania. Keďže všetky vzorky vyšli kompaktné a nerozpádali sa, najlepšie z nich boli vybrané z každého materiálu na základe najvyššieho špecifického merného povrchu. Boli to vzorky s nasledovnými parametrami: teplota spekania 600 °C a čas výdrže na teplote spekania 5 min. Z vlákien to bola teda vzorka V600-5 a z mletých vlákien M600-5, zistené špecifické merné povrchy boli 470 m²g⁻¹, respektíve 422 m²g⁻¹.

5.3.1 Kompresný test

Pre účely kompresného testu sa vyrobilo z každého materiálu v SPS zariadení 5 diskov, pričom z každého sa obrábaním vytvorili 2 vzorky tvaru kvádra, ktoré sa testovali. Pre SiO₂-vlákna sú výsledky pevnosti v tlaku (σ , [MPa]) uvedené v tabuľke 5.5. Pevnosť sa prepočítala z aplikovanej sily podľa postupu uvedeného v kapitole 4.2.5.

Vzorka V600-5-T9 označená v tabuľke 5.5 červenou, nebola započítaná do výpočtu priemernej pevnosti v tlaku, pretože počas prípravy došlo k jej poškodeniu, čo ovplyvnilo výsledok mechanického testu. Priemerná pevnosť v tlaku vyšla pre SiO₂-vlákna (2,47 ± 0,53) MPa. Porozita uvedená v tabuľke 5.5 sa dopočítala z hustoty zisťovanej pomocou metódy geometrickej objemovej hmotnosti. Následným spriemerovaním vyšla hodnota (72,4 ± 1,2) %. Táto hodnota zodpovedá celkovej porozite určenej pre vzorku V600-5, vid' tabuľka 5.1.

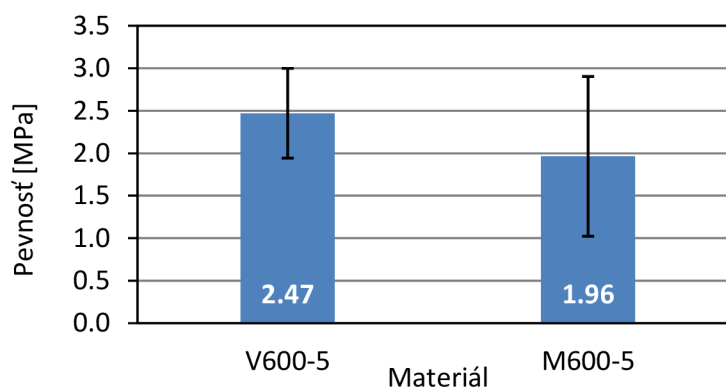
Tabuľka 5.5: Výsledky kompresných testov SiO₂-vlákien

Vzorka	Číslo SPS	σ [MPa]	Porozita [%]
V600-5-T1	1073	2,774	70,4
V600-5-T2		3,530	70,6
V600-5-T3	1074	2,528	72,3
V600-5-T4		2,862	71,7
V600-5-T5	1075	2,103	73,2
V600-5-T6		1,884	72,7
V600-5-T7	1076	2,419	72,8
V600-5-T8		2,221	73,7
V600-5-T9	1077	0,728	74,2
V600-5-T10		1,910	72,7

Tabuľka 5.6 predstavuje výsledky kompresných testov pre SiO₂-mletý. Pevnosť v tlaku aj porozita sa vypočítali rovnakým spôsobom ako v predchádzajúcom prípade. V týchto testoch sú všetky výsledky platné a výsledná priemerná pevnosť je $(1,96 \pm 0,94)$ MPa. V porovnaní s vláknami teda vyšla nižšia hodnota s vyššou odchýlkou. Priemerná porozita vyšla $(70,22 \pm 0,62)$ %, čo je o 0,58 % viac, než vyšla porozita u vzorky M600-5 z tabuľky 5.3, ale je to pomerne malá odchýlka. Grafické porovnanie pevností oboch materiálov sa nachádza na obrázku 5.7.

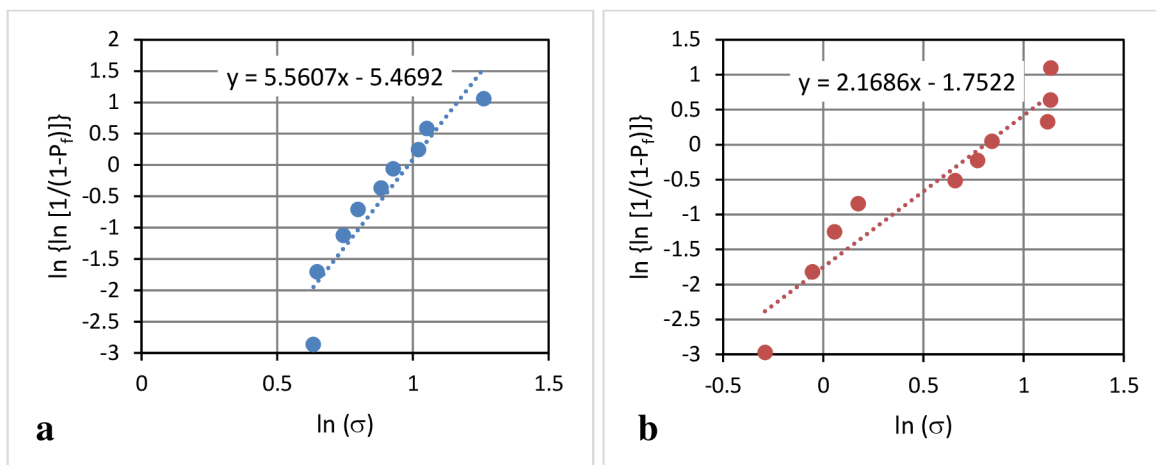
Tabuľka 5.6: Výsledky kompresných testov SiO₂-mletého

Vzorka	Číslo SPS	σ [MPa]	Porozita [%]
M600-5-T1	1085	3,108	69,3
M600-5-T2		3,116	69,7
M600-5-T3	1086	1,190	69,8
M600-5-T4		0,747	71,0
M600-5-T5	1087	2,319	69,8
M600-5-T6		3,063	69,9
M600-5-T7	1088	2,161	70,3
M600-5-T8		1,930	70,6
M600-5-T9	1089	1,058	71,1
M600-5-T10		0,947	70,9



Obrázok 5.7: Grafické porovnanie priemerných pevností

Z jednotlivých hodnôt pevností v tlaku bol vypočítaný Weibullov modul podľa postupu z kapitoly 4.2.5. Na obrázku 5.8 sú grafy závislosti napätia na funkcii obsahujúcej pravdepodobnosť lomu P_f v logaritmických súradniciach. Hodnotami je preložená priamka, ktorej smernica určuje Weibullov modul m .



Obrázok 5.8: Grafy určujúce Weibullov modul (a – SiO_2 -vlákna, b – SiO_2 -mleté)

Pre SiO_2 -vlákna je hodnota Weibullovoho modulu $m = 5,6$ a pre SiO_2 -mleté $m = 2,2$. Oba moduly sú nízke (pod 10), čo značí, že ani jeden z materiálov nie je lomovo veľmi spoľahlivý, hodnoty sú však v prospech SiO_2 -vlákien, ktorého Weibullov modul je viac než dvakrát vyšší.

5.3.2 Dilatometria

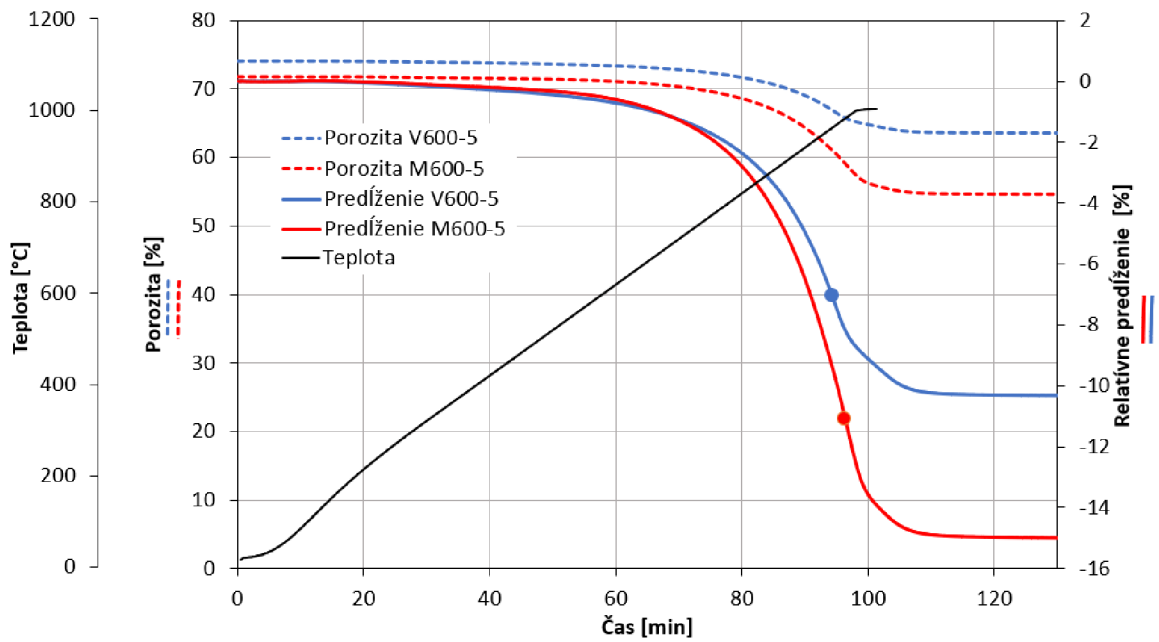
Na obrázku 5.9 je graf s priebehom dilatometrie: závislosť relatívneho predĺženia, porozity a teploty na čase pre vzorky V600-5 a M600-5. Počas tohto procesu došlo k skráteniu vzorky vlákien o 10,3 % a vzorky mletých vlákien o 15 %. Skracovanie bolo najskôr do 600 °C pozvoľné, potom rapídne až do inflexného bodu. Inflexné body sú znázornené krúžkom pre krivky predĺženia na obrázku 5.9. V závere sa začalo skracovanie ustáľovať.

V priebehu dilatometrie teda došlo k ďalšiemu spekaniu, pretože vplyvom vyššej teploty v porovnaní s SPS sa aktivovalo viac kontaktných bodov (rýchle skracovanie nad teplotou 600 °C). Nemohlo dôjsť ku kryštalizácii, pretože teplota skleneného prechodu je až 1150 °C a na túto teplotu sa vzorky neohrievali.

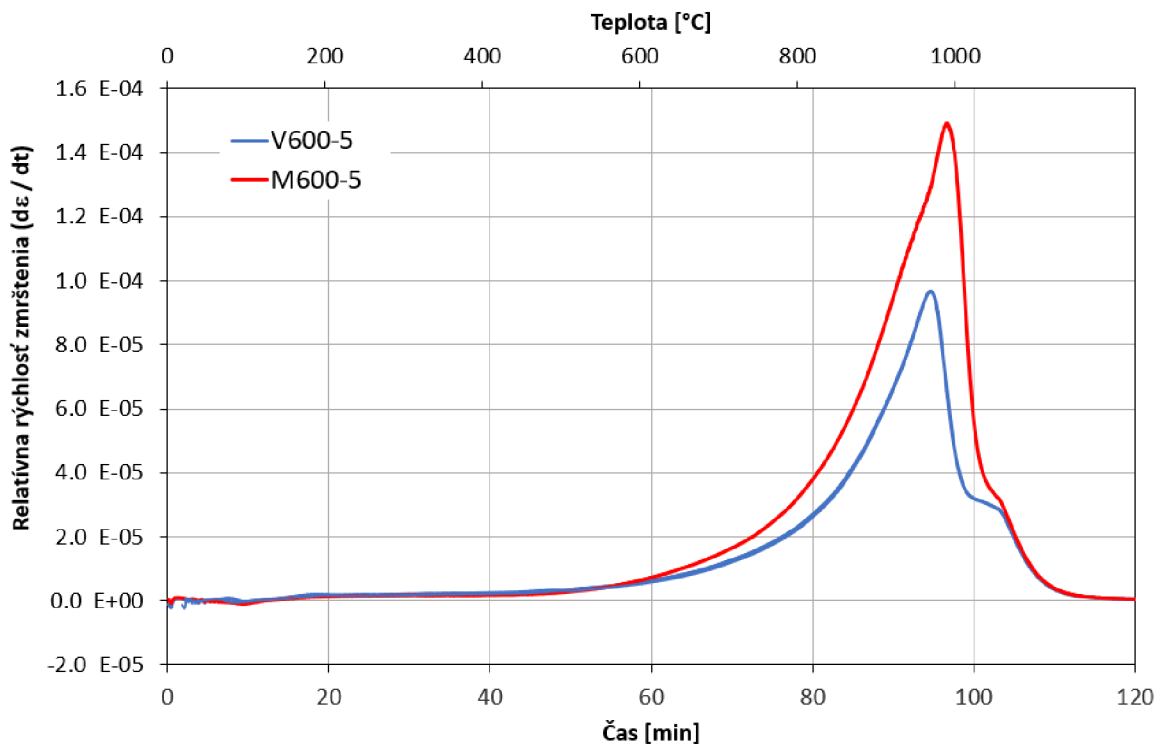
Pred aj po dilatometrii bola zmeraná hustota vzoriek Archimedovou metódou. Z hustoty bola následne prepočítaná porozita a jej prerozdelenie v priebehu dilatometrie je zobrazené na obrázku 5.9. Ukazuje sa, že počas dilatometrie došlo k poklesu porozity u oboch vzoriek. Pri vláknach bol pokles o 10,3 % a pri mletých vláknach o 17,3 %.

Inflexnému bodu kriviek relatívneho predĺženia z obrázku 5.9 zodpovedá minimum na obrázku 5.10, kde sa nachádza diferencovaný graf dilatometrického merania. Znázorňuje rýchlosť skracovania vzoriek v čase pri aktuálnej teplote. Táto relatívna rýchlosť bola zistená podielom zmeny relatívneho predĺženia $d\varepsilon$ zmenou času dt .

Minimum znázorňuje najvyššiu rýchlosť zmrštenia. Pre SiO₂-vlákna V600-5 nastal tento moment v čase 94,7 min, čo zodpovedá teplote 968,7 °C; pre SiO₂-mletý M600-5 to bolo v čase 96,6 min, čo zodpovedá 988,5 °C.



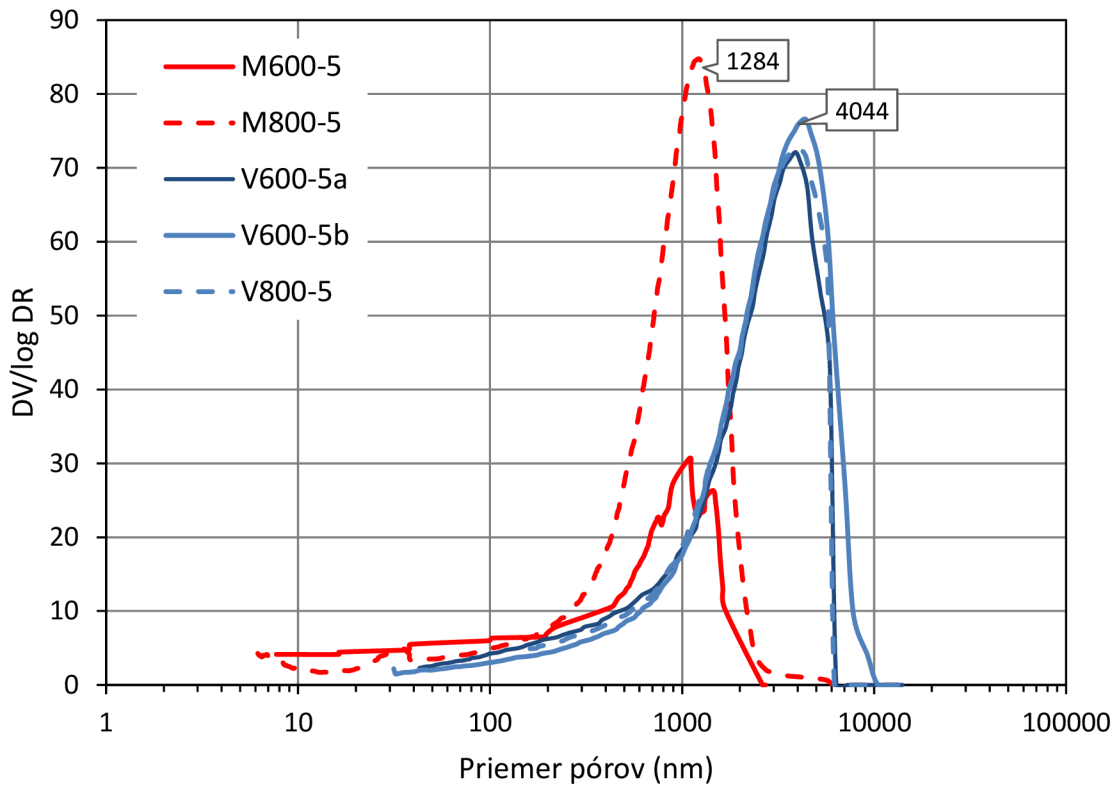
Obrázok 5.9: Dilatometrické krivky a závislosť relatívnej porozity na teplote a čase dilatometrie



Obrázok 5.10: Zmršťovanie vzoriek počas dilatometrie

5.3.3 Porozimetria

Pri porozimetrii sa postupovalo podľa kapitoly 4.2.7. Graf na obrázku 5.11 znázorňuje distribúciu veľkosti pórov. Vzorky vytvorené z vlákien mali približne rovnakú distribúciu pórov bez ohľadu na to, či boli vytvorené pri 600 °C (V600-5a, b) alebo pri 800 °C (V800-5). Najviac pórov mali s priemerom okolo hodnoty 4,04 μm.



Obrázok 5.11. Graf závislosti množstva pórov na ich veľkosti

Vzorky z SiO₂-mletého pripravené pri 600 °C (M600-5) sa podarilo zmerať na druhý pokus, ale výsledok nebol tak jasný ako u ostatných vzoriek. SiO₂-mletý pri 800 °C mal najviac pórov s priemerom v okolí hodnoty 1,28 μm (M800-5). Rovnaký graf z obrázku 5.11 tiež ukazuje, že sa vo vzorkách z vlákien vôbec nepodarilo zaznamenať mezopóry, ktoré ale boli vo vzorkách nájdené pri pozorovaní na elektrónovom mikroskope.

6 DISKUSIA

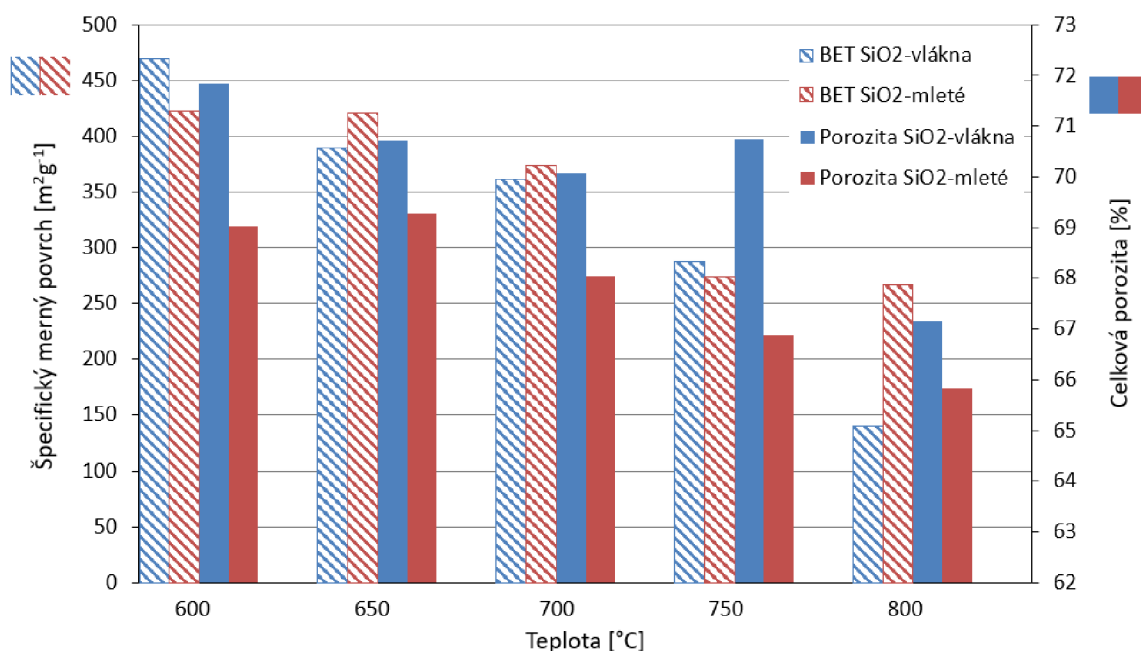
Metódou SPS bol vytvorený kompaktný monolit SiO_2 . V zariadení prebehlo čiastočné spekanie častíc, pričom ako najvhodnejšie z použitých podmienok sa ukázali: teplota spekania $600\text{ }^\circ\text{C}$, čas spekania 5 min, tlak 3 MPa a rýchlosť ohrevu $144\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Základným použitým materiálom boli porézne vlákna SiO_2 v dvoch formách: priamo získané metódou centrifugal spinning a mechanicky mleté. Získané monolity vynikajú porozitou 69 – 73 % a veľkým špecifickým merným povrchom dosahujúcim až $470\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, čo v prepočte na objem zodpovedá $291\text{ m}^2\cdot\text{cm}^{-3}$.

6.1 Vplyv procesných podmienok

Použitie poréznych vlákien ako základného materiálu pre výrobu porézneho SiO_2 je nový prístup. Vlákna boli použité v pôvodnom a v mletom stave. Rozdielny počiatočný stav materiálu má vplyv na výsledné vlastnosti, preto sú v tejto kapitole porovnané výsledné vlastnosti v závislosti na druhu použitého materiálu. Zároveň je tu diskutovaný vplyv teploty a času spekania, čo boli meniace sa procesné parametre.

6.1.1 Vplyv teploty

Rozdielny vplyv dĺžky vlákien na porozitu výsledného produktu je viditeľný na grafe z obrázku 6.1. SiO_2 -vlákna majú vždy vyššiu celkovú porozitu než SiO_2 -mletý, a to bez ohľadu na zmenu teploty. Trendy poklesu porozity so zvyšujúcou sa teplotou spekania sú si podobné. Pokles porozity u vlákien bol o 6,5 %, u mletých o 4,6 %.



Obrázok 6.1: Vplyv zmeny teploty spekania na celkovú porozitu a špecifický merný povrch; porovnanie materiálov

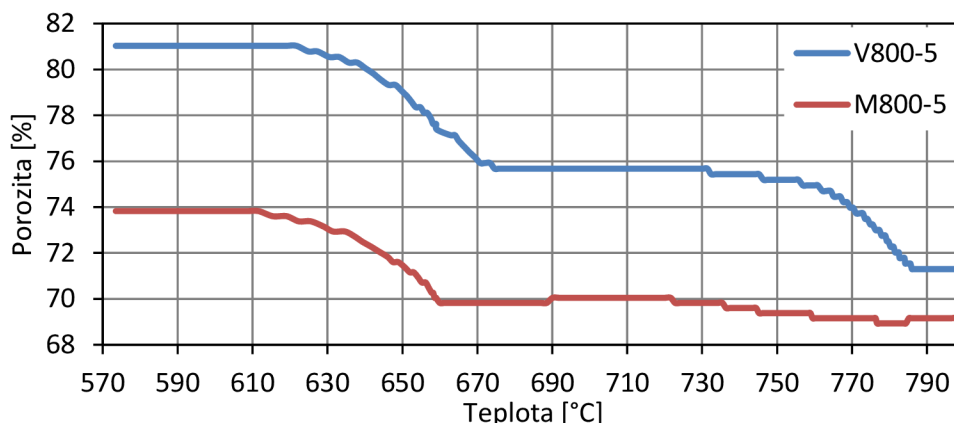
Veľkosť makropórov bola meraná ortuťovou porozimetriou pre vzorky spekané pri $600\text{ }^\circ\text{C}$ a $800\text{ }^\circ\text{C}$. Medzi rozdelením veľkosti pórov pre teplotu $600\text{ }^\circ\text{C}$ a $800\text{ }^\circ\text{C}$

u rovnakých materiálov nebol významný rozdiel, pretože póry, ktoré sa podľa pozorovania na SEM uzatvárali, mali veľkosť pod 200 nm a tieto póry ani mezopóry sa už nepodarilo zaznamenať, viď obrázok 5.11.

Najpočetnejšia veľkosť makropórov zaznamenaná ortuťovou porozimetriou bola pre vlákna 4,04 μm a pre mleté vlákna 1,28 μm , viď obrázok 5.11. Posunutie vrcholu k nižším hodnotám v porovnaní s vláknami mohlo byť spôsobené tým, že pomleté vlákna sa pri vkladaní do SPS usporadúvajú hustejšie, menej si prekážajú a tým pádom je možnosť vytvoriť menšie póry.

Špecifický merný povrch mohol byť získaný buď pómi z valcového povrchu vlákien alebo z pórov vyskytujúcich sa v reze. Snímok zo SEM na obrázku 5.6b) ukazuje, že póry na valcovom povrchu sa uzatvoria skôr, než póry v reze / lomovej ploche. Keďže mleté vlákna mali týchto zlomov viac, zostalo u nich viac otvorených pórov v porovnaní s nemletými vláknami. Potvrďuje to špecifický merný povrch, ktorý pri zmene teploty z 600 °C na 800 °C klesal prudšie pri SiO_2 -vláknach, konkrétne o 70,2 %, pri mletých to bolo len 36,7 %. viď obrázok 6.1.

Takýto rozdiel v poklese povrchu nebol očakávaný a pravdepodobne k nemu prispelo správanie sa vlákien počas spekania. Pri vyššej teplote pod tlakom dochádzalo k poklesu pevnosti, a tým pádom k väčším deformáciám. Keďže SiO_2 -mletý bol nalámaný už pred spekaním, mohol sa už na začiatku usadiť lepšie. Kdežto dlhé nemleté vlákna sa na začiatku neusadili tak dobre, čo potvrdzuje začiatok spekania z vyššej porozity na obrázku 6.2, aj spekanie v dilatometre na obrázku 5.9, ktoré začalo od 600 °C tiež z vyššej porozity. Očakávalo sa, že táto neusadenosť v kombinácii s tlakom a teplotou spôsobí lámanie nemletých vlákien. Spôsobila však podobné deformácie u vlákien a u mletých vlákien, pretože poklesy v porozite zostali podobné, viď obrázok 6.1, ale nedošlo k prílišnému lámaniu vlákien. Ak by k lámaniu došlo, prejavilo by sa to práve naopak: vznikom nových poréznych povrchov najmä u nemletých vlákien a menšiemu poklesu ich špecifického merného povrchu s teplotou, prípadne jeho nárastom. Keďže sa teda skôr uzatvárali póry na valcovom povrchu a nevznikali nové lomové plochy, SiO_2 -mletý sa javí ako tepelne stabilnejší materiál. Tento neočakávaný jav je zrejme artefaktom výroby, kde valcový povrch získal iné vlastnosti, než lomové plochy.



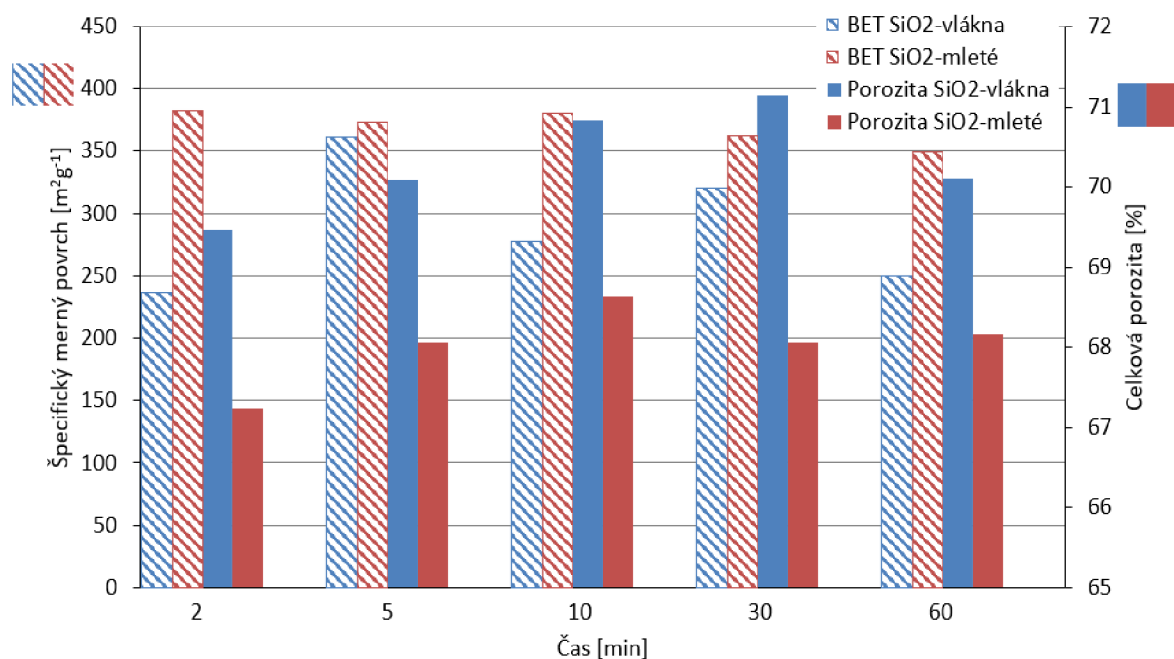
Obrázok 6.2: Pokles porozity v priebehu spekania v SPS; porovnanie materiálov

Z dát obrázkov 5.9 a 6.2 tiež vyplýva, že vplyv teploty spekania na porozitu je významný na začiatku spekania medzi 620 a 660 °C, a potom u SiO₂-vlákien dochádza k výraznému zhutneniu od 750 °C, zatiaľ čo u SiO₂-mletého až od 800 až 850 °C. Na základe týchto dát je teplota 600 °C, ktorá bola v tejto práci vybraná ako najlepšia, skutočne vhodná pre zachovanie porozity a špecifického merného povrchu.

Aj keď bol pokles u SiO₂-vlákien prudší, dôležité je, že tento pokles začína z vyšších hodnôt, pretože v tejto diplomovej práci sa hľadá maximum špecifického merného povrchu, ktoré je možné použitými metódami dosiahnuť. A to sa podarilo práve u SiO₂-vlákien pri 600 °C.

6.1.2 Vplyv času spekania

Pri zmene času spekania je medzi materiálmi viditeľná podobnosť ustálenia hodnôt celkovej porozity pri čase 10 min, kde pri ďalšom zvyšovaní času nedochádza k jej prudkému poklesu ani nárastu, viď obrázok 6.3. Je zaujímavé, že od 2 do 10 min dochádza k nárastu porozity u oboch materiálov o približne 1,4 %. Nárast porozity na začiatku spekania môže byť spôsobený vyparovaním SiO₂. To sa za normálnych podmienok v atmosfére nevyparuje, pretože je prítomný kyslík, ktorý stabilizuje rovnováhu. Lenže proces spekania prebiehal vo vákuu. Vákuum mohlo spôsobiť odparenie časti materiálu a tým sa otvorili niektoré póry, ktoré mohli byť pred tým uzavreté.



Obrázok 6.3: Vplyv zmeny času spekania na celkovú porozitu a špecifický merný povrch; porovnanie materiálov

Na rozdiel od zmeny teploty, pri zvyšujúcom sa čase spekania nenastal tak prudký pokles špecifického merného povrchu. Aj napriek tomu boli zmeny špecifického merného povrchu výrazne vyššie, než zmeny porozity. Zatiaľ, čo porozita pri 60 min klesla v porovnaní s 10 min o 0,7 % u mletých vlákien a o 1,0 %, povrch poklesol o 8,4 % u mletých a až o 9,7 % u vlákien. Graf na obrázku 6.3 ukazuje, že SiO₂-mletý je pri

zvyšujúcom sa čase spekania stabilnejší, zmena povrchu je len malá a dokonca dosahuje vyšších hodnôt než SiO₂-vlákna. Prvé 3 hodnoty špecifického merného povrchu SiO₂-vlákien pri časoch 2 – 10 min sú veľmi kolísavé. Preto bolo vykonané opakované meranie BET metódou, ktoré potvrdilo pôvodne namerané hodnoty. Pravdepodobne za to môže porozita, pretože v čase 2 min bola zaznamenaná vôbec najvyššia uzavretá porozita spomedzi pripravených vzoriek, až 6 %. Naopak pri spekaní 5 min dosiahla uzavretá porozita iba 2 %, čo je najmenej spomedzi vzoriek. Porovnanie uzavretej a otvorenej porozity je na obrázku 3.1. Keďže do uzavretých pórov sa nemôže dostať dusík pri meraní špecifického merného povrchu, tak pri veľkom podiele uzavretej porozity bola hodnota špecifického merného povrchu značne nižšia.

6.1.3 Limity merania BET metódou a merania porozity

Nedá sa s určitosťou povedať, či všetky uzavreté póry boli skutočne pre dusík uzavreté, pretože porozita bola určená z merania hustoty, na ktorú sa používala voda. Voda má väčšie molekuly, než dusík, a tiež podmienky vákua pri meraní hustoty nie sú ideálne. Preto mohlo nastať, že určitý pór bol určený ako uzavretý, lebo sa do neho už nenatlačila voda, ale pri meraní špecifického merného povrchu sa do neho dusík ešte dostal a povrch bol nameraný. Merania mohol ovplyvniť aj grafit z formy, ktorý v malom množstve zostal na povrchu vzoriek, vid' obrázok 5.2a).

V oboch prípadoch (pri zmene teploty aj pri zmene času) boli zaznamenané výrazne vyššie poklesy v špecifickom mernom povrchu, než v celkovej porozite. Je to spôsobené tým, že na celkovú porozitu majú vyšší vplyv makropóry, ktoré boli zmerané ortuťovou porozimetriou, a ktoré sa príliš nemenili. Na špecifický merný povrch ale viac vplývajú mezopóry, ktoré sa v priebehu procesov otvárali alebo uzatvárali a tým pádom boli kolísania špecifického merného povrchu vyššie.

Odchýlky alebo nepresnosti môžu byť spôsobované pri BET metóde aj možnosťami prístroja, kde kvôli veľkosti nebolo možné zmerať celú vzorku, ale iba jej časť, takže vzorka musela byť zlomená. Preto existuje možnosť, že sa v mieste zlomu nachádzali aj uzavreté póry, ktoré boli namerané. Táto skutočnosť sa ale považuje za náhodnú, keďže nie je známe rozloženie otvorených a zatvorených pórov u jednotlivých vzoriek.

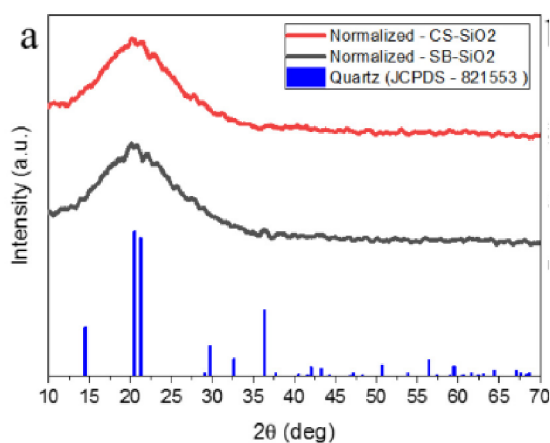
Ortuťovou porozimetriou sa nepodarilo zaznamenať mezopóry, vid' obrázok 5.11. Vo vzorkách z mletých vlákien určité malé množstvo zaznamenané je, ale ich množstvo predpokladané na základe pozorovania na SEM bolo vyššie. Vzhľadom na výsledok z vlákien je možné, že prístroj má so zaznamenaním týchto pórov pre tento materiál problém. Môže to byť z dôvodu kombinácie dĺžky a tvaru póru, kedy ortuť mohla mať problém dostať sa dnu. Rozdiel medzi veľkosťou pórov vnútri častíc a medzi časticami ukazuje aj pozorovanie na SEM (napr. na obrázkoch 5.3, 5.4 a 5.6). Mezoporozita nebola meraná ani s pomocou BET, pretože je známe, že pri malých póroch už neplatí Kelvinova rovnica pre určenie porozity. Boli vytvorené modifikácie tejto rovnice, tie však platia iba v určitých rozmedziach veľkostí pórov a len pre póry guľového tvaru, čo nie je prípad tejto diplomovej práce. [65]

6.2 Porovnanie s literatúrou

Prístup vytvorenia vysoko porézneho celku z materiálu SiO_2 vo forme poréznych vlákien pomocou SPS je nový a zatiaľ nezdokumentovaný. Preto v tejto kapitole bude porovnávaný výskum tejto diplomovej práce s inými metódami výroby vysoko porézneho SiO_2 alebo inou formou základného materiálu SiO_2 .

6.2.1 Fázová stabilita počas ohrevu

Calisir a Kilic porovnávali vo svojej práci SiO_2 vyrobené rôznymi spôsobmi vrátane centrifugálneho spinningu. Ich meranie XRD zobrazené na obrázku 6.4 centrifugálne spinovaných vlákien (označený CS, červenou) sa zhoduje s XRD meraním v tejto práci na obrázku 5.1. Obe merania majú vrchol intenzity v okolí 21° a potvrdzuje to amorfnú podstatu materiálu, pretože kryštalický SiO_2 (na obrázku 6.4 označený Quartz, modrou) mal na difrakčnom grafe samostatné vrcholy. [39]



Obrázok 6.4: Záznam röntgenovej difrakcie vlákien SiO_2 [39]

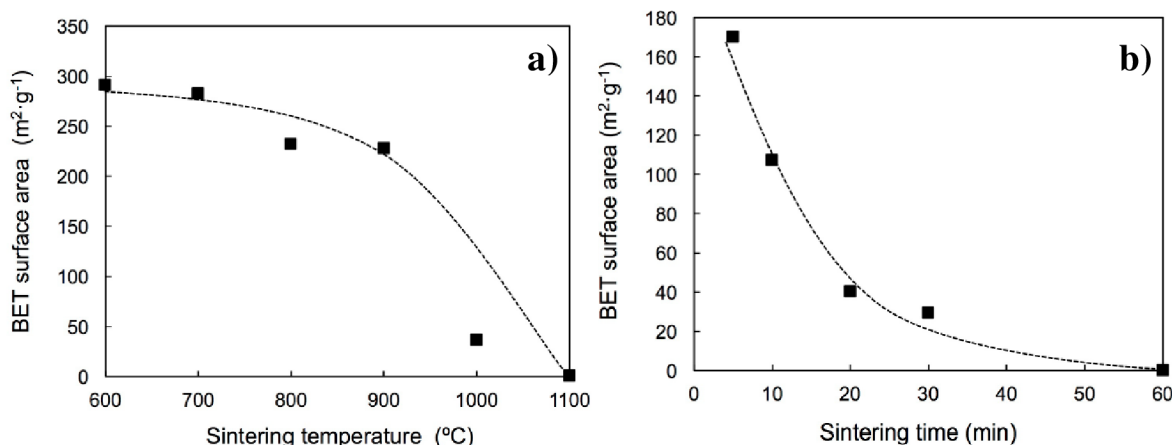
6.2.2 Príprava monolitov alternatívnymi metódami

Pripraviť porézny monolit z SiO_2 sol-gel syntézou je náročné, pretože pri sušení gélu často praská. *Ikedovi a Fujimo* sa to však podarilo a spekaním nanokompozitu SiO_2 -PVA na vzduchu získali monolit s vysokým špecifickým merným povrchom. Polyvinylacetát (PVA) sa pri teplotách spekania spálil. [66]

Závislosť teploty spekania na špecifickom mernom povrchu je na obrázku 6.7a), kde najvyšší povrch mal materiál pri 600°C , konkrétne $291\text{ m}^2\text{g}^{-1}$. V tejto diplomovej práci sa pri rovnakej teplote podarilo získať povrch až $470\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ a špecifický merný povrch bol pre SiO_2 -vlákna aj SiO_2 -mletý ešte aj pri teplotách spekania 700°C vždy $360\text{ m}^2\text{g}^{-1}$, čo je viac, než najlepší dosiahnutý špecifický merný povrch metódou sol-gel v uvedenom článku japonských vedcov. [66]

Zároveň uvádzajú výraznú stratu porozity, a tým aj špecifického merného povrchu pri teplotách nad 900°C , čo sa zhoduje s výsledkami dilatometrie z tejto práce uvedenými v kapitole 5.3.2. Autori tiež skúmali vplyv času spekania na špecifický merný povrch, vid' obrázok 6.4b), kde im vyšla silná závislosť na rozdiel od tejto práce, vid' obrázok 6.3.

Pravdepodobne je to spôsobené tým, že japonskí vedci skúmali túto skutočnosť pri teplote spekania 1100 °C a v tejto práci bolo použitých len 700 °C. [66]



Obrázok 6.5: Vplyv teploty (a) a času spekania (b) na špecifický merný povrch; SiO₂ pripravený sol-gel syntézou [66]

Experiment, kde sa s využitím pulzného prúdu (Pulsed Current Processing; PCP) spekali mezoporézne častice SiO₂ Vasiliev *et al.* Spekanie prebehlo vo vákuu na rovnakom modeli prístroja, aký bol použitý v tejto diplomovej práci (Dr. Sinter). Taktiež testovali vplyv teploty na špecifický merný povrch. Používali vyšší tlak (20 MPa v porovnaní s 3 MPa použitými v tejto práci) a rozdielnu rýchlosť ohrevu (100 °C·min⁻¹ v porovnaní so 144 °C·min⁻¹ a následne 50 °C·min⁻¹). [59]

Tabuľka 6.1: Porovnanie špecifického merného povrchu rôznych základných materiálov pri rôznych teplotách. Hodnoty sú uvedené v m²g⁻¹

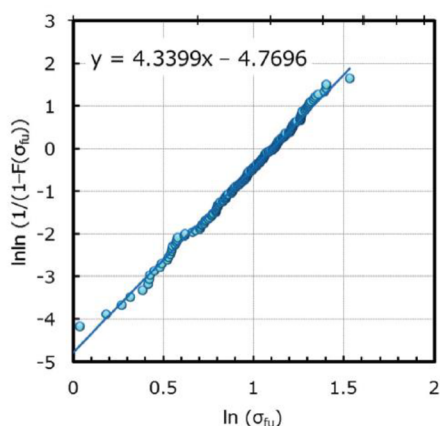
	SiO ₂ -vlákna	SiO ₂ -mletý	SiO ₂ -gule *
650 °C	390	420	261
700 °C	361	374	239
750 °C	287	274	202
800 °C	140	267	191
* hodnoty z literatúry [59]			

Môže sa skonštatovať, že vlákna a mleté vlákna SiO₂ v porovnaní s poréznymi guľami vytvorili monolit s vyšším povrchom, porovnanie výsledkov je v tabuľke 6.1. Tvar a porozita základného materiálu je pravdepodobne hlavným rozdielom medzi výsledkami špecifického merného povrchu. Pomerne veľký rozdiel bol aj v aplikovanom tlaku, ale Vasiliev *et al.* aj pri tlaku 20 MPa dokázali vytvoriť porozitu až 90 %, čo je vyššia hodnota v porovnaní s touto prácou. [59]

6.2.3 Mechanické vlastnosti

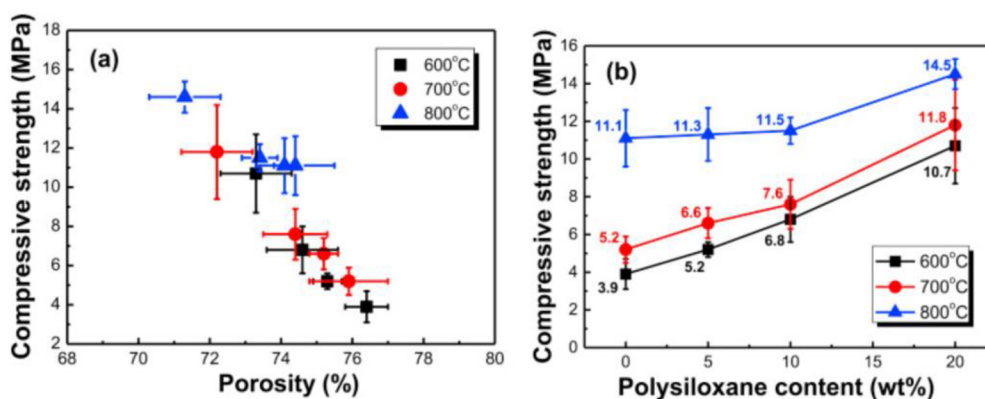
Zistiť hodnoty Weibullovoho modulu pre podobný monolit z vlákien sa nepodarilo, avšak keď sa pozrieme na dáta jednotlivých vlákien, Weibullov modul pre pevnosť monolitu z vlákien je podobný ako modul pre samotné vlákna z SiC s komerčným názvom Tyranno SA. Obrázok 5.8a) zobrazuje krivku pre Weibullov modul monolitu SiO₂ a modul má hodnotu 5,6. Vlákna SiC majú krivku na obrázku 6.6 a modul má hodnotu 4,3. Pre

vzorky z tejto diplomovej práce by bolo vhodné namerať viacero kompresných testov, aby sa mohol výpočet modulu spresniť. [42]



Obrázok 6.6: Weibullov modul pre vlákna SiC (Tyranno SA) [42]

Mechanická pevnosť v tlaku vzoriek V600-5 je veľmi podobná porézному materiálu SiO₂, ktorý vytvorili Rajpoot *et al.* tepelným spracovaním pri teplotách 600 až 800 °C počas 1 hodiny na vzduchu. Základným materiálom bol Aerosil 300, tzv. pyrogénny SiO₂ (angl.: fumed silica). Pri teplote 600 °C bola pre čistý SiO₂ výsledná porozita 76,4 % a pevnosť v tlaku 3,9 MPa, viď obrázok 6.7. To sú vyššie hodnoty v porovnaní so vzorkami vlákien z tejto práce, ktoré dosiahli pre SiO₂-vlákna porozitu 72 % a pevnosť 2,47 MPa, viď kapitola 5.3.1). Avšak vzhľadom na prípravu Aerosilu z taveniny sa dá predpokladať, že hodnoty špecifického merného povrchu budú výrazne nižšie, než hodnoty namerané pre materiály v tejto diplomovej práci. Špecifický merný povrch Rajpoot *et al.* nemerali. [67]



Obrázok 6.7: Pevnosť v tlaku SiO₂ v závislosti na porozite a obsahu polysiloxánu [67]

6.3 Perspektívy ďalšieho výskumu

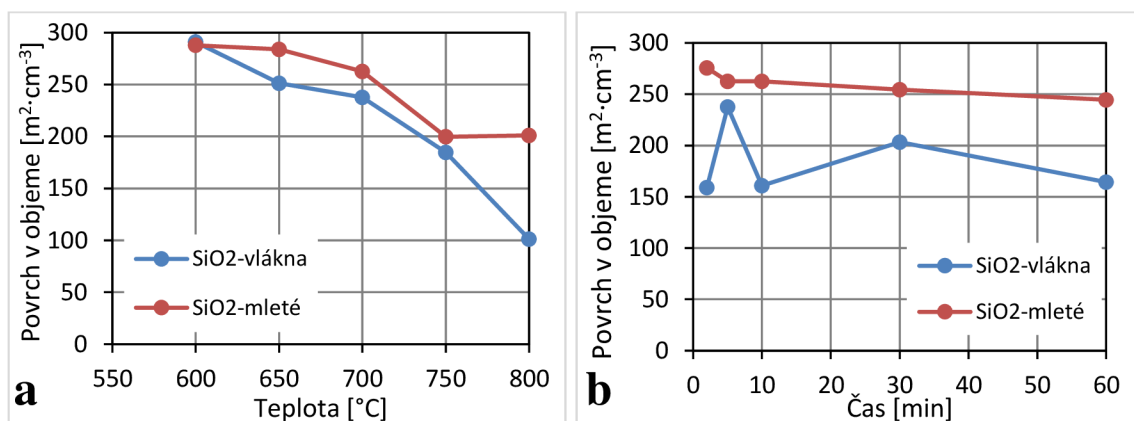
Pokračovanie tohto druhu výskumu by mohlo viesť napr. cestou ďalšieho zníženia tlaku za predpokladu udržania mechanických vlastností, čo v tomto prípade nebolo možné kvôli obmedzeniam prístroja. Zníženie tlaku by mohlo mať za následok zvýšenie porozity. V prípade merania porozity by bolo vhodné nájsť alternatívnu možnosť jej merania, pretože ortuťová porozimetria ani BET nie sú dostatočné na zachytenie mezopórov. Možnosťou by bolo napr. zobrazovanie pomocou magnetickej rezonancie, počítačovou

röntgenovou tomografiou alebo modelovanie. Vďaka presnejšiemu meraniu veľkosti a rozloženia pórov by sa mohlo podariť vysvetliť určité otázky ohľadom správania sa porozity a špecifického merného povrchu počas spekania pri zmene teploty a času.

V oblasti materiálu by bolo vhodné vyskúšať vlákna, ktoré budú mať menší rozptyl hrúbky. Homogénnejší počiatkový materiál by mohol znamenať zlepšenie mechanických vlastností. Rozdiel vo vlastnostiach má aj laboratórna alebo priemyselná výroba. Vlákna pripravené v laboratórnych podmienkach dosahovali vyšší špecifický merný povrch (až $824 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), zatiaľ čo vlákna použité v tejto práci boli vyrobené priemyselne a mali povrch $575 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Preto je priestor aj pri zlepšovaní priemyselnej výroby. Ďalej by sa mohla táto metóda prípravy monolitu rozšíriť prípadne aj na iné spinované keramiky. [40]

Rozdiel medzi mletou a nemletou formou vlákien bol pri najnižšej teplote $600 \text{ }^\circ\text{C}$ v prospech nemletých vlákien, pretože mali vyššiu porozitu, vyšší špecifický merný povrch aj vyššiu pevnosť v tlaku. Preto na dosiahnutie čo najvyššieho špecifického merného povrchu je vhodné zachovávať nízke teploty a použiť nemletú formu vlákien.

Zaujímavým prepočtom pre aplikácie je zistenie povrchu v jednotke objemu, a nie len v jednotke hmotnosti, ako tomu bolo v prípade výsledkov metódy BET. Môže sa vyskytnúť použitie (napr. pre filter), kde bude určené umiestnenie s danými rozmermi. Vtedy bude dôležitejším parametrom merný povrch, ktorý sa dá do tohto objemu dostať. Porovnanie povrchov materiálov SiO_2 -vlákien a SiO_2 -mletého sa nachádza na obrázku 6.8. Ukázalo sa, že pre pri $600 \text{ }^\circ\text{C}$ majú oba materiály takmer rovnaký povrch v objeme 1 cm^3 . Pri zvyšovaní teploty sa krivky oddeľujú a vyšší povrch majú SiO_2 -mleté, vid' obrázok 6.8a). Graf povrchu v objeme 1 cm^3 pri zmene času na obrázku 6.8b) neukazuje výraznejší rozdiel v porovnaní s grafom špecifického merného špecifického povrchu z obrázku 6.3. Keďže je to prepočet merného špecifického povrchu pomocou hustoty, vyskytuje sa tu aj rovnaké kolísanie z rovnakých dôvodov ako na obrázku 6.3.



Obrázok 6.8: Povrch v jednotke objemu v závislosti na teplote (a) a čase spekania (b); porovnanie materiálov

Obrobiteľný monolit, ktorý bol vytvorený v tejto diplomovej práci, by mohol slúžiť na filtráciu plynov a kvapalín (napr. vzduchu alebo vody) od rôznych nežiadúcich častíc. V ďalšom výskume by sa mohli zistiť tieto filtračné schopnosti sorbčnými testami.

ZÁVER

Literárna rešerš tejto diplomovej práce pojednáva o výrobe, vlastnostiach a aplikáciách poréznej keramiky. Taktiež zhrňa poznatky o metóde Spark Plasma Sintering a jej potenciáli pre využitie na výrobu poréznej keramiky. Z rešerše vyplýva, že použitie metódy Spark Plasma Sintering na výrobu poréznej keramiky je pomerne nová záležitosť, ale už sa podarilo úspešne vytvoriť porézne monolity z rôznych druhov keramik. Takto vyrobené porézne keramiky majú veľký potenciál na uplatnenie pri katalýze, filtrácii, v biomedicíne atď. Zároveň je tento proces rýchly v porovnaní s klasickým čiastočným spekaním práškov v peci. Ukázalo sa, že vláknité materiály s vysokým špecifickým merným povrchom zatiaľ neboli metódou SPS pripravené. Iné monolitické SiO₂ materiály pripravené metódou SPS dosahovali porozitu max. 90 % a špecifický merný povrch max. 261 m²g⁻¹. [59]

V praktickej časti bola práve metódou Spark Plasma Sintering pripravená vysoko porézna keramika na báze oxidu kremičitého (SiO₂). Materiál SiO₂ bol použitý v dvoch formách: jednou z nich boli centrifugálne spinované vlákna a druhou boli tieto vlákna v mletom stave. Oba materiály mali v nespracovanom stave porovnateľnú hodnotu špecifického merného povrchu, 575-600 m²g⁻¹.

Procesné podmienky, ktoré boli hodnotené, boli teplota a doba výdrže, pričom teplota sa ukázala ako kritický parameter. Použitý tlak 3 MPa sa ukázal ako vhodný, pretože zostala zachovaná porozita. Tento tlak bol zároveň minimálny technicky dosiahnuteľný. Vzorky boli hodnotené z hľadiska mikroštruktúry, mechanických vlastností, porozity a špecifického merného povrchu.

Metóda Spark Plasma Sintering sa ukázala ako vhodná, pretože sa podarilo vytvoriť monolit s vysokou porozitou (až do 74 % pre spinované vlákna a 69 % pre mleté vlákna), aj s vysokým špecifickým merným povrchom (až do 470 m²g⁻¹ pre spinované vlákna a 422 m²g⁻¹ pre mleté vlákna). Najvyššie dosiahnuté hodnoty špecifického merného povrchu pre oba materiály sú vyššie, než hodnoty špecifického merného povrchu zaznamenané v literatúre pre porézny SiO₂, a boli získané pri teplote spekania 600 °C počas 5 min.

So zvyšujúcou sa teplotou spekania od 600 do 800 °C sa špecifický merný povrch znižoval od 470 do 140 m²g⁻¹ u vlákien a od 422 do 267 m²g⁻¹ u mletých vlákien. Pri rovnakej zmene teploty sa znižovala aj porozita, konkrétne zo 74 % na 67 % u vlákien a zo 69 % na 66 % u mletých vlákien. Zmena času spekania bola testovaná pri 700 °C a nemala na výsledné hodnoty špecifického merného povrchu a porozity významný vplyv. Mleté vlákna sa pri meniacich sa parametroch javili ako stabilnejšie, hoci nedosiahli najvyššieho špecifického merného povrchu. Dôvodom bolo správanie vlákien počas spekania, kde pravdepodobne dochádzalo viac k deformácii, než k lomu. Vytvorené vzorky boli obrábateľné do pravidelných tvarov nutných pre mechanické testy. Mechanická pevnosť v tlaku vzoriek s najvyšším povrchom dosiahla u vlákien (2,74 ± 0,53) MPa a u mletých

vlákien ($1,96 \pm 0,94$) MPa. Weibullov modul mal hodnotu 5,6 pre vlákna a 2,2 pre mleté vlákna.

Medzi prínosy tejto diplomovej práce patrí vytvorenie kompaktného monolitu z SiO_2 v tvare disku s priemerom až 2 cm s najvyšším špecifickým merným povrchom, ktorý bol doteraz z tohto materiálu vytvorený. Výhodou použitia metódy Spark Plasma Sintering je rýchlosť procesu. Vzorku s najlepšimi parametrami je možné vytvoriť už za 15 min, čo je unikátnou vlastnosťou metódy Spark Plasma Sintering. Možné uplatnenie by táto keramika mohla nájsť vo filtroch, konkrétne napr. na filtráciu vzduchu

Táto oblasť výskumu má veľký potenciál. Ďalší výskum, ktorý je možné vykonať, je napr. spekanie spinovaných poréznych vlákien z iných materiálov a popísanie parametrov, prípadne vytvorenie vzorky ešte väčších rozmerov. Taktiež je možné skúmať správanie materiálu z tejto diplomovej práce pri filtrácii rôznych látok v rôznych skupenstvách alebo testovať selektívnu adsorbciu látok na vytvorenom monolite.

ZOZNAM SKRATIEK

BET – Brunauer–Emmett–Tellerov koncept adsorpcie, experimentálna metóda

ECAS – Electric Current Activated/Assisted Sintering

FAPAS – Field-Activated Pressure-Assisted Synthesis

FAST – Field Assisted Sintering Technology

HIP – Hot Isostatic Pressing

IFU – Intermingled fractal units

PAS – Plasma Activated Sintering

PCES – Pulsed Current Electric Sintering

PECS – Pulsed Electric Current Sintering

PVA – Polyvinylacetát

PVP – Polyvinylpyrolidón

SEM – Skenovací elektrónový mikroskop

SPS – Spark Plasma Sintering

TCP – Tricalcium Phosphate

TEOS – Tetraetylortosilikát

TZ-3YS – Ytriom stabilizovaný oxid zirkoničitý

wt% – Hmotnostné percentá

ZOZNAM OBRÁZKOV

Obrázok 3.1: Zobrazenie rôznych druhov pórov. Uzavretý je pór a). Otvorené póry z 1 konca b) a f) sú s tzv. „mŕtvym“ koncom. Otvorené póry z oboch strán c), d), e) sú tzv. kanáliky. [9]	12
Obrázok 3.2: Ilustrácia metód výroby poréznej keramiky zo suspenzie. Zhora: použitie repliky, použitie formovača pórov, napeňovanie [14]	13
Obrázok 3.3: Prehľad vybraných metód výroby a ich limity v oblasti porozity a veľkosti pórov [22]	14
Obrázok 3.4: Dva typy lomu ako výsledok porozity [26]	15
Obrázok 3.5: Porovnanie experimentálne zistených hodnôt pevnosti s Gibson-Ashbyho modelom [27]	16
Obrázok 3.6: Aplikácie poréznej keramiky podľa veľkosti jej pórov [4]	18
Obrázok 3.7: Teploty použiteľnosti keramických vlákien [34].....	19
Obrázok 3.8: Príklady tvarov vlákien vyrobených elektrospinningom a ich aplikácie [37]	20
Obrázok 3.9: Schéma prístroja na centrifugálny spinning [37].....	21
Obrázok 3.10 Schéma zariadenia SPS [46]	23
Obrázok 3.11: Rozdiel medzi porozitou CaSiO_3 s hydroxyapatitom po spekaní na 700 a 900 °C (SEM) [58]	26
Obrázok 3.12: Snímky SEM zobrazujúce vplyv teploty spekania na štruktúru SiC [55] ...	26
Obrázok 3.13: SiO_2 monolit (a - rôzne dosiahnuté tvary; b, c -Snímky TEM kontaktných plôch spekaných gúľ pri 700 °C resp. 800 °C) [59].....	27
Obrázok 4.1: Pohľad na nespracované vlákna SiO_2 pomocou SEM.....	28
Obrázok 4.2: Detaily na rez vláknami SiO_2 zobrazujúce prítomnosť mezopórov (a – v celom objeme; b – na okrajoch a vnútornom povrchu).....	29
Obrázok 4.3: Pohľad na nespracované, ale pomleté vlákna SiO_2 pomocou SEM	29
Obrázok 4.4: Porovnanie použitých foriem SiO_2 (a - vlákna; b - mleté vlákna).....	30
Obrázok 4.5: Znázornenie silového pôsobenia počas kompresného testu [62].....	34
Obrázok 5.1: Grafický záznam XRD analýzy, závislosť intenzity na difrakčnom uhle	38
Obrázok 5.2: Príklad makroskopického vzhľadu vzoriek (a - bočný pohľad, b - pohľad zvrchu, c – vzorky po obrobení pred testovaním)	39
Obrázok 5.3: Obrázok zo SEM vzorky V600-5 (zachovanie porozity materiálu a spojené vlákna)	39
Obrázok 5.4: Obrázky zo SEM vzorky V700-60 (a - detail ústupu porozity, b - spojenie vlákien).....	40
Obrázok 5.5: Reprezentatívna štruktúra vzoriek z SiO_2 -mletého, konkrétne M600-5.....	41
Obrázok 5.6: Zachovanie porozity (a - M800-5, b - M700-60)	42
Obrázok 5.7: Grafické porovnanie priemerných pevností	43
Obrázok 5.8: Grafy určujúce Weibullov modul (a – SiO_2 -vlákna, b – SiO_2 -mleté)	44
Obrázok 5.9: Dilatometrické krivky a závislosť relatívnej porozity na teplote a čase dilatometrie.....	45
Obrázok 5.10: Zmršťovanie vzoriek počas dilatometrie	45
Obrázok 5.11. Graf závislosti množstva pórov na ich veľkosti	46

Obrázok 6.1: Vplyv zmeny teploty spekania na celkovú porozitu a špecifický merný povrch; porovnanie materiálov	47
Obrázok 6.2: Pokles porozity v priebehu spekania v SPS; porovnanie materiálov	48
Obrázok 6.3: Vplyv zmeny času spekania na celkovú porozitu a špecifický merný povrch; porovnanie materiálov	49
Obrázok 6.4: Záznam röntgenovej difrakcie vlákien SiO ₂ [39]	51
Obrázok 6.5: Vplyv teploty (a) a času spekania (b) na špecifický merný povrch; SiO ₂ pripravený sol-gel syntézou [66]	52
Obrázok 6.6: Weibullov modul pre vlákna SiC (Tyranno SA) [42]	53
Obrázok 6.7: Pevnosť v tlaku SiO ₂ v závislosti na porozite a obsahu polysiloxánu [67]... 53	
Obrázok 6.8: Povrch v jednotke objemu v závislosti na teplote (a) a čase spekania (b); porovnanie materiálov	54

ZOZNAM TABULIEK

Tabuľka 3.1: Prehľad vybraných poréznych keramik pripravených pomocou SPS	25
Tabuľka 4.1: Logika označovania vzoriek	30
Tabuľka 5.1: Výsledné vlastnosti vzoriek SiO ₂ -vlákien získaných zmenou teploty spekania	37
Tabuľka 5.2: Výsledné vlastnosti vzoriek SiO ₂ -vlákien získaných zmenou času výdrže na teplote spekania	38
Tabuľka 5.3: Výsledné vlastnosti vzoriek SiO ₂ -mletého získaných zmenou teploty spekania	41
Tabuľka 5.4: Výsledné vlastnosti vzoriek SiO ₂ -mletého získaných zmenou času výdrže na teplote spekania	41
Tabuľka 5.5: Výsledky kompresných testov SiO ₂ -vlákien	43
Tabuľka 5.6: Výsledky kompresných testov SiO ₂ -mletého	43
Tabuľka 6.1: Porovnanie špecifického merného povrchu rôznych základných materiálov pri rôznych teplotách. Hodnoty sú uvedené v m ² g ⁻¹	52

ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY

- [1] BOCCACCINI, ALDO R. 3 - Ceramics. Woodhead Publishing Series in Biomaterials. Woodhead Publishing, 2005, s. 26-36. ISBN 978-1-85573-737-2. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1533/9781845690861.1.26>
- [2] AYODE OTITOJU, Tunmise. Advanced Ceramic Components: Materials, Fabrication, And Applications: Materials, Fabrication, And Applications. Journal of Industrial and Engineering Chemistry [online]. 2020 [cit. 2021-05-21]. ISSN 1226-086X. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.02.002>
- [3] DUDINA, Dina, Boris BOKHONOV a Eugene OLEVSKY. Fabrication of Porous Materials by Spark Plasma Sintering: A Review. Materials [online]. 2019, 12(541) [cit. 2019-09-23]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.3390/ma12030541>
- [4] AL-NAIB, Uday M. Basheer. Introductory Chapter: A Brief Introduction to Porous Ceramic. Recent Advances in Porous Ceramics [online]. Rijeka: IntechOpen, 2018, Ch. 1 [cit. 2020-09-19]. ISBN 978-1-78923-653-8. Dostupné z: doi:[10.5772/intechopen.74747](https://doi.org/10.5772/intechopen.74747)
- [5] DRESDEN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY. Chemists develop record-breaking porous crystalline material with world's highest surface area. In: Phys.org [online]. Science X Network, 2020 [cit. 2020-10-28]. Dostupné z: <https://phys.org/news/2018-10-chemists-record-breaking-porous-crystalline-material.html>
- [6] LU, Jian-Da a Jun XUE. Chapter 101 - Poisoning: Kinetics to Therapeutics: Kinetics to Therapeutics. Critical Care Nephrology. 3rd ed. Philadelphia: Content Repository Only!, 2019, s. 600-629. ISBN 978-0-323-44942-7. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-323-44942-7.00101-1>
- [7] LI, Wenbin et al. Properties of partially stabilized zirconia components fabricated by the ceramic on-demand extrusion process [online]. 2016 [cit. 2021-05-21]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/313158956_Properties_of_partially_stabilized_zirconia_components_fabricated_by_the_ceramic_on-demand_extrusion_process
- [8] TSETSEKOU, Athena et al. Optimization of the Rheological Properties of Alumina Slurries for Ceramic Processing Applications Part I: Slip-Casting. Journal of the European Ceramic Society [online]. 2001, 21, 363-373 [cit. 2021-05-21]. Dostupné z: doi:[10.1016/S0955-2219\(00\)00185-0](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00185-0)
- [9] ROUQUEROL, J., D. AVNIR, C. FAIRBRIDGE et al. Recommendations for the characterization of porous solids: (Technical report). Pure and Applied Chemistry [online]. 1994, 66(8), 1739-1758 [cit. 2021-03-01]. Dostupné z: doi:[dx.doi.org/10.1351/pac199466081739](https://doi.org/10.1351/pac199466081739)
- [10] SALVINI, Vânia Regina. Mechanical Properties of Porous Ceramics. Recent Advances in Porous Ceramics [online]. Rijeka: IntechOpen, 2018, Ch. 10 [cit. 2021-05-21]. ISBN 978-1-78923-653-8. Dostupné z: doi:[10.5772/intechopen.71612](https://doi.org/10.5772/intechopen.71612)
- [11] SCHEITHAUER, Uwe et al. Alternative Process Routes to Manufacture Porous Ceramics: Opportunities and Challenges. Materials [online]. 2019, 12(4) [cit. 2021-03-01]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:[10.3390/ma12040663](https://doi.org/10.3390/ma12040663)
- [12] ČSN EN 623-2. SPECIÁLNÍ TECHNICKÁ KERAMIKA: Všeobecné a strukturální vlastnosti Část 2: Stanovení hustoty a pórovitosti. Praha: Český normalizační institut, 1995.
- [13] CIUCĂ, Adrian et al. Chapter 30 - Nanostructures for drug delivery: pharmacokinetic and toxicological aspects. Nanostructures for Drug Delivery. Elsevier, 2017, s. 941-957. Micro and Nano Technologies. ISBN 978-0-323-46143-6. Dostupné z: doi:[10.1016/B978-0-323-46143-6.00030-0](https://doi.org/10.1016/B978-0-323-46143-6.00030-0)
- [14] STUDART, Andre, Urs GONZENBACH, Elena TERVOORT a Ludwig GAUCKLER. Processing Routes to Macroporous Ceramics: A Review. Journal of the American Ceramic Society [online]. 2006,

- 89(6), 1771-1789 [cit. 2021-02-14]. ISSN 0002-7820. Dostupné z: doi:10.1111/j.1551-2916.2006.01044.x
- [15] SALAMON, David, Zdenek CHLUP, Leon LEFFERTS a Matthias WESSLING. Tailoring of free standing microchannels structures via microtemplating. *Materials Research Bulletin* [online]. 2011, 46(4), 505-511 [cit. 2021-03-01]. ISSN 00255408. Dostupné z: doi:10.1016/j.materresbull.2011.01.005
- [16] HAMMEL, E.C., O.L.-R. IGHODARO a O.I. OKOLI. Processing and properties of advanced porous ceramics: An application based review. *Ceramics International* [online]. 2014, 40(10), 15351-15370 [cit. 2021-03-02]. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2014.06.095
- [17] SARKAR, Naboneeta. Porous Ceramics. *Advanced Ceramic Processing* [online]. Rijeka: IntechOpen, 2015, Ch. 3 [cit. 2021-05-21]. ISBN 978-953-51-6397-8. Dostupné z: doi:10.5772/61047
- [18] POKHREL, Ashish, Dong SEO, Seung LEE a I.J. KIM. Processing of Porous Ceramics by Direct Foaming: A Review. *Journal of the Korean Ceramic Society* [online]. 2013, (50) [cit. 2021-05-21]. Dostupné z: doi:10.4191/kcers.2013.50.2.093
- [19] SCOTTI, Kristen a David DUNAND. Freeze casting: A review of processing, microstructure and properties via the open data repository, FreezeCasting.net. *Progress in Materials Science* [online]. 2018, 94, 243-305 [cit. 2021-03-02]. ISSN 00796425. Dostupné z: doi:10.1016/j.pmatsci.2018.01.001
- [20] AEGERTER, Michel, Matthias KOEBEL a Nicholas LEVENTIS. *Aerogels Handbook* [online]. New York, NY, USA: Springer Science+Business Media, 2011 [cit. 2021-03-02]. ISBN 978-1-4419-7589-8. Dostupné z: doi:10.1007/978-1-4419-7589-8
- [21] JEAN, Guillaume et al. Macroporous ceramics: Novel route using partial sintering of alumina-powder agglomerates obtained by spray-drying. *Ceramics International* [online]. 2014, 40(7), 10197-10203 [cit. 2021-02-14]. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2014.02.089
- [22] CHEN, Yu et al. Porous ceramics: Light in weight but heavy in energy and environment technologies. *Materials Science and Engineering: R: Reports* [online]. 2021, 143 [cit. 2021-03-07]. ISSN 0927796X. Dostupné z: doi:10.1016/j.msere.2020.100589
- [23] GIBSON, Lorna a Michael ASHBY. *Cellular Solids: Structure and Properties* [online]. 2nd ed. Cambridge University Press, 1997 [cit. 2021-03-03]. ISBN 9781139878326. Dostupné z: doi:10.1017/CBO9781139878326
- [24] PIA, Giorgio, Ludovica CASNEDI, Matteo IONTA a Ulrico SANNA. On the elastic deformation properties of porous ceramic materials obtained by pore-forming agent method. *Ceramics International* [online]. 2015, 41(9), 11097-11105 [cit. 2021-03-05]. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2015.05.057
- [25] LU, G., G.Q. (MAX) LU a Z.M. XIAO. Mechanical Properties of Porous Materials. *Journal of Porous Materials* [online]. 1999, 6(4), 359-368 [cit. 2021-03-03]. ISSN 13802224. Dostupné z: doi:10.1023/A:1009669730778
- [26] MEILLE, S., M. LOMBARDI, J. CHEVALIER a L. MONTANARO. Mechanical properties of porous ceramics in compression: On the transition between elastic, brittle, and cellular behavior. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2012, 32(15), 3959-3967 [cit. 2021-03-05]. ISSN 09552219. Dostupné z: doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2012.05.006
- [27] SEUBA, Jordi, Sylvain DEVILLE, Christian GUIZARD a Adam STEVENSON. Mechanical properties and failure behavior of unidirectional porous ceramics. *Scientific Reports* [online]. 2016, 6(1) [cit. 2021-03-04]. ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:10.1038/srep24326
- [28] WACHTMAN, J., W. CANNON a M. MATTHEWSON. *Mechanical properties of ceramics*. 2nd ed.

Hoboken: Wiley, 2009. ISBN 978-0-471-73581-6.

- [29] LIU, P. a G. CHEN. Porous Materials: Processing and Applications. Elsevier. USA, 2014. ISBN 978-0-12-407788-1.
- [30] JULBE, Anne, David FARRUSSENG a Christian GUIZARD. Porous ceramic membranes for catalytic reactors — overview and new ideas. *Journal of Membrane Science* [online]. 2001, 181(1), 3-20 [cit. 2021-03-06]. ISSN 03767388. Dostupné z: doi:10.1016/S0376-7388(00)00375-6
- [31] REDDY, Boreddy S. R. *Advances in Nanocomposites: Synthesis, Characterization and Industrial Applications*. Rijeka, Croatia: InTech, 2011. ISBN 978-953-307-165-7.
- [32] SABREE, I., J.E. GOUGH a B. DERBY. Mechanical properties of porous ceramic scaffolds: Influence of internal dimensions. *Ceramics International* [online]. 2015, 41(7), 8425-8432 [cit. 2021-03-07]. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2015.03.044
- [33] GERHARDT, Lutz-Christian a Aldo BOCCACCINI. Bioactive Glass and Glass-Ceramic Scaffolds for Bone Tissue Engineering. *Materials* [online]. 2010, 3(7), 3867-3910 [cit. 2021-05-10]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma3073867
- [34] MAHLTIG, Boris a Yordan KYOSEV. *Inorganic and Composite Fibers: Production, Properties, and Applications* [online]. United Kingdom: Elsevier Ltd., 2018 [cit. 2021-05-13]. ISBN 978-0-08-102229-0. Dostupné z: <https://www.elsevier.com/books/inorganic-and-composite-fibers/mahlstig/978-0-08-102228-3>
- [35] SCHAWALLER, Dirk, Bernd CLAUß a Michael BUCHMEISER. Ceramic Filament Fibers - A Review. *Macromolecular Materials and Engineering* [online]. 2012, 297(6), 502-522 [cit. 2021-05-15]. ISSN 14387492. Dostupné z: doi:10.1002/mame.201100364
- [36] ELISHAV, Oren et al. Lamellar-like Electrospun Mesoporous Ti-Al-O Nanofibers. *Materials* [online]. 2019, 12(2) [cit. 2021-03-01]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma12020252
- [37] DING, Bin, Xianfeng WANG a Jianyong YU. *Electrospinning: Nanofabrication and Applications*. Elsevier Inc., 2019. ISBN 978-0-323-51270-1.
- [38] ZHANG, Zhi-Ming, Yao-Shuai DUAN, Qiao XU a Biao ZHANG. A review on nanofiber fabrication with the effect of high-speed centrifugal force field. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics* [online]. 2019, 14 [cit. 2021-03-01]. ISSN 1558-9250. Dostupné z: doi:10.1177/1558925019867517
- [39] CALISIR, Mehmet a Ali KILIC. A comparative study on SiO₂ nanofiber production via two novel non-electrospinning methods: Centrifugal spinning vs solution blowing. *Materials Letters* [online]. 2020, 258 [cit. 2021-03-01]. ISSN 0167577X. Dostupné z: doi:10.1016/j.matlet.2019.126751
- [40] HROMÁDKO, Luděk, Eva KOUDELKOVÁ, Roman BULÁNEK a Jan MACAK. SiO₂ Fibers by Centrifugal Spinning with Excellent Textural Properties and Water Adsorption Performance. *ACS Omega* [online]. 2017, 2(8), 5052-5059 [cit. 2021-03-01]. ISSN 2470-1343. Dostupné z: doi:10.1021/acsomega.7b00770
- [41] WAUGH, R. A. *Refractory Fibers*. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology [online]. John Wiley&Sons, Inc. [cit. 2021-05-18]. ISBN 9780471238966. Dostupné z: doi:10.1002/0471238961.1805061823012107.a01
- [42] ISHIKAWA, Toshihiro. *Ceramic Fibers and Their Applications* [online]. Singapore: Jenny Stanford Publishing Pte. Ltd., 2020 [cit. 2021-05-13]. ISBN 978-0-429-34188-5. Dostupné z: <https://www.jennystanford.com/9789814800785/ceramic-fibers-and-their-applications/>
- [43] Silica - Silicon Dioxide (SiO₂). *AZO Materials* [online]. AZoNetwork, 2021 [cit. 2021-05-20].

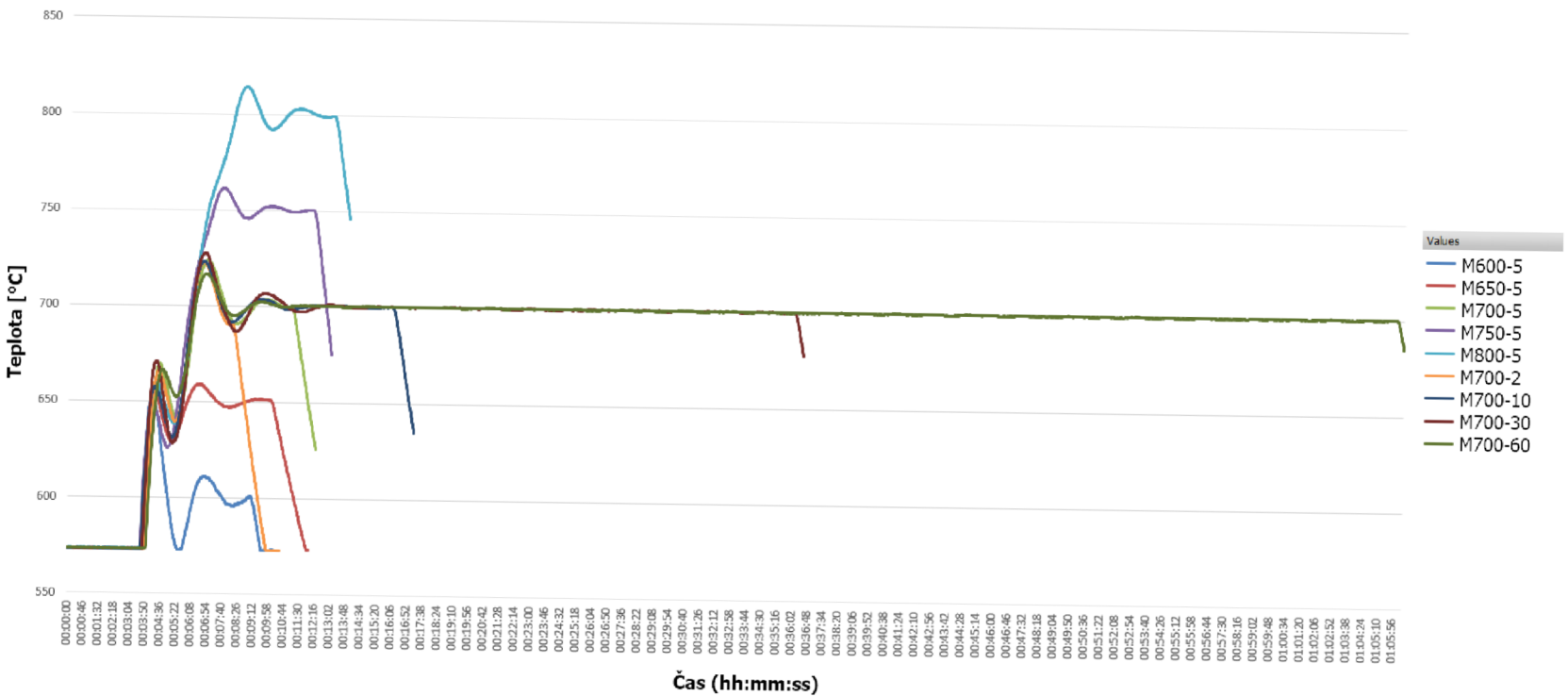
Dostupné z: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=1114>

- [44] BELITSKUS, David. Fiber and Whisker Reinforced Ceramics for Structural Applications [online]. Boca Raton: CRC Press, 1993 [cit. 2021-05-15]. ISBN 9780429080715. Dostupné z: doi:10.1201/9781482293470
- [45] WEINSTEIN, Jerry. An overview of refractory ceramic fibers. Thermal Processing [online]. Media Solutions inc., 2018 [cit. 2021-05-18]. Dostupné z: <https://thermalprocessing.com/an-overview-of-refractory-ceramic-fibers/>
- [46] MUNIR, ZA, Umberto ANSELMINI-TAMBURINI a M. OHYANAGI. The Effect of Electric Field and Pressure on the Synthesis and Consolidation of Materials: A Review of the Spark Plasma Sintering Method: A Review of the Spark Plasma Sintering Method. Journal of Materials Science [online]. 2006, 41, 763-777 [cit. 2021-05-21]. Dostupné z: doi:10.1007/s10853-006-6555-2
- [47] WANG, Haoren, Rui KOU, Tyler HARRINGTON a Kenneth VECCHIO. Electromigration effect in Fe-Al diffusion couples with field-assisted sintering. Acta Materialia [online]. 2020, 186, 631-643 [cit. 2021-03-07]. ISSN 13596454. Dostupné z: doi:10.1016/j.actamat.2020.01.008
- [48] SALAMON, David a Zhijian SHEN. Pressure-less spark plasma sintering of alumina. Materials Science and Engineering: A [online]. 2008, 475(1), 105-107 [cit. 2021-05-21]. ISSN 0921-5093. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.01.162>
- [49] CAVALIERE, Pasquale. Spark plasma sintering of materials: Advances in processing and applications [online]. Cham: Springer, 2019 [cit. 2021-03-07]. ISBN 978-3-030-05327-7. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-030-05327-7
- [50] HU, Zheng-Yang et al. A review of multi-physical fields induced phenomena and effects in spark plasma sintering: Fundamentals and applications [online]. 2020, 191 [cit. 2021-03-07]. ISSN 02641275. Dostupné z: doi:10.1016/j.matdes.2020.108662
- [51] OLEVSKY, Eugene a Dina DUDINA. Field-Assisted Sintering: Science and Application [online]. Switzerland AG: Springer, 2018 [cit. 2021-03-09]. ISBN 978-3-319-76032-2. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-319-76032-2
- [52] NISAR, Ambreen, Cheng ZHANG, Benjamin BOESL a Arvind AGARWAL. Unconventional Materials Processing Using Spark Plasma Sintering. Ceramics [online]. 2021, 4(1), 20-39 [cit. 2021-04-05]. ISSN 2571-6131. Dostupné z: doi:10.3390/ceramics4010003
- [53] CHAKRAVARTY, Dibyendu, Hayagreev RAMESH a Tata RAO. High strength porous alumina by spark plasma sintering. Journal of the European Ceramic Society [online]. 2009, 29(8), 1361-1369 [cit. 2021-03-13]. ISSN 09552219. Dostupné z: doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2008.08.021
- [54] JAYASEELAN, D., N. KONDO, M. BRITO a T. OHJI. High-Strength Porous Alumina Ceramics by the Pulse Electric Current Sintering Technique. Journal of the American Ceramic Society [online]. 2002, 85(1), 267-269 [cit. 2021-03-14]. ISSN 00027820. Dostupné z: doi:10.1111/j.1151-2916.2002.tb00079.x
- [55] HOTTA, Mikinori et al. Pore-size control in porous SiC ceramics prepared by spark plasma sintering. Journal of the Ceramic Society of Japan [online]. 2012, 120(1402), 243-247 [cit. 2021-03-13]. ISSN 1882-0743. Dostupné z: doi:10.2109/jcersj2.120.243
- [56] YUAN, Huiping, Junguo LI, Qiang SHEN a Lianmeng ZHANG. In situ synthesis and sintering of ZrB₂ porous ceramics by the spark plasma sintering–reactive synthesis (SPS–RS) method. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials [online]. 2012, 34, 3-7 [cit. 2021-03-13]. ISSN 02634368. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijrmhm.2012.01.007

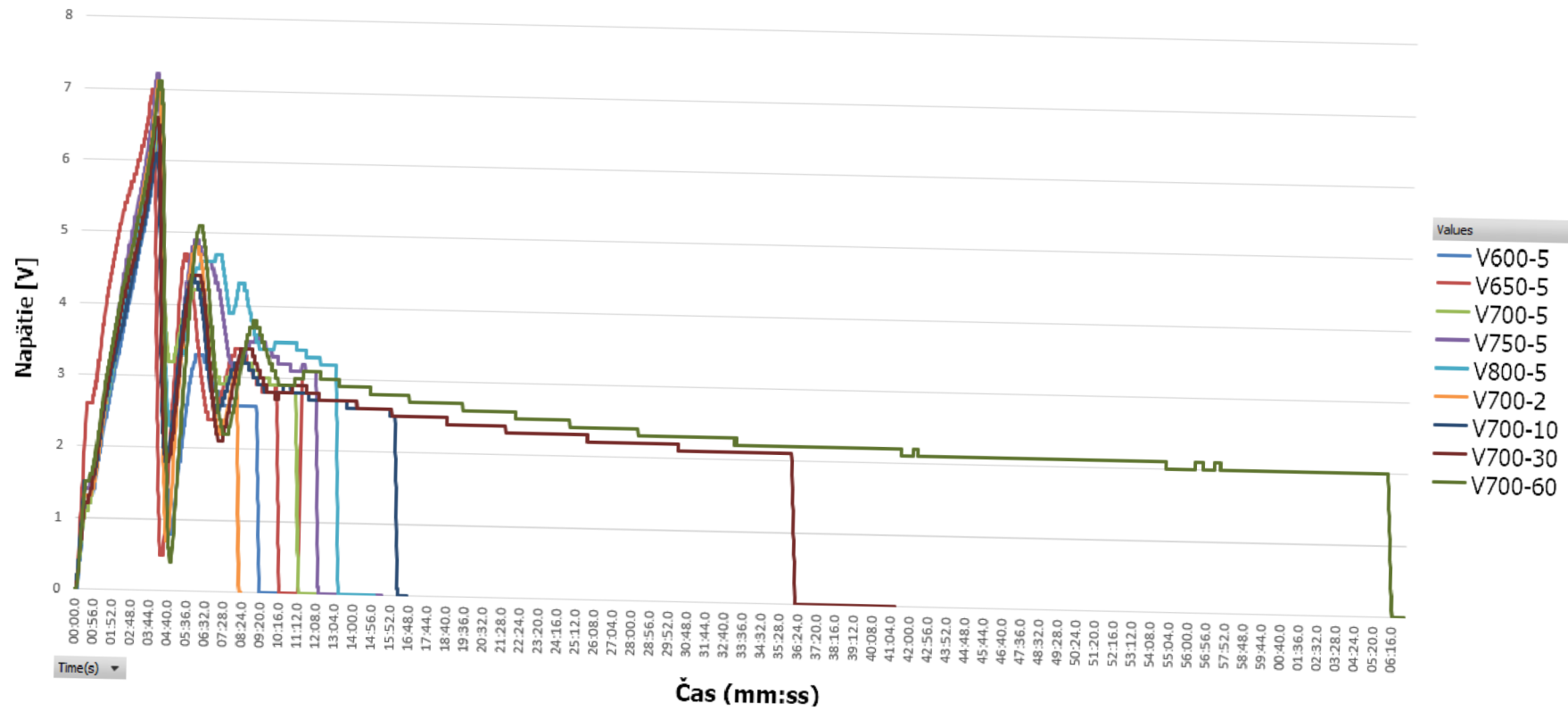
- [57] PAPYNOV, E.K., O.O. SHICHALIN, Yu.E. SKURIKHINA et al. ZrO₂-phosphates porous ceramic obtained via SPS-RS “in situ” technique: Bacteria test assessment. *Ceramics International* [online]. 2019, 45(11), 13838-13846 [cit. 2021-03-13]. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2019.04.081
- [58] PAPYNOV, E. et al. Reactive Spark Plasma Synthesis of Porous Bioceramic Wollastonite. *Russian Journal of Inorganic Chemistry* [online]. 2020, 65(2), 263-270 [cit. 2021-04-04]. ISSN 0036-0236. Dostupné z: doi:10.1134/S0036023620020138
- [59] VASILIEV, Petr et al. Meso/Macroporous, Mechanically Stable Silica Monoliths of Complex Shape by Controlled Fusion of Mesoporous Spherical Particles. *Chemistry of Materials* [online]. 2006, 18(20), 4933-4938 [cit. 2021-03-14]. ISSN 0897-4756. Dostupné z: doi:10.1021/cm061205v
- [60] ČSN EN ISO 18757. Jemná keramika (speciální keramika, speciální technická keramika): Stanovení měrného povrchu keramických prášků adsorpcí plynu metodou BET. Praha: Český normalizační institut, 2006.
- [61] GREGG, S.J a K. SING. Adsorption, surface area and porosity. 2nd ed. London: Academic Press, 1982. ISBN 01-230-0956-1.
- [62] SEEBER, Benedikt, Urs GONZENBACH a Ludwig GAUCKLER. Mechanical properties of highly porous alumina foams. *Journal of Materials Research* [online]. 2013, 28(17), 2281-2287 [cit. 2021-03-17]. ISSN 0884-2914. Dostupné z: doi:10.1557/jmr.2013.102
- [63] ČSN EN 843-5. Speciální technická keramika - Mechanické vlastnosti monolitické keramiky při pokojové teplotě: Část 5: Statistická analýza. Praha: Český normalizační institut, 2007.
- [64] ROUQUEROL et al. Liquid intrusion and alternative methods for the characterization of macroporous materials (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* [online]. 2011, 84(1), 107-136 [cit. 2021-03-01]. ISSN 1365-3075. Dostupné z: doi:10.1351/PAC-REP-10-11-19
- [65] BRUCE, Duncan, Dermot O'HARE a Richard WALTON. Porous Materials. Padstow, Cornwall: John Wiley & Sons, 2011. ISBN 978-0-470-99749-9.
- [66] IKEDA, Hiroshi a Shigeru FUJINO. Fabrication and Characterization of Porous Silica Monolith by Sintering Silica Nanoparticles. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering* [online]. 2017, 05(03), 107-117 [cit. 2021-03-02]. ISSN 2327-4077. Dostupné z: doi:10.4236/jmmce.2017.53009
- [67] RAJPOOT, Shalini, Rohit MALIK a Young-Wook KIM. Effects of polysiloxane on thermal conductivity and compressive strength of porous silica ceramics. *Ceramics International* [online]. 2019, 45(17), 21270-21277 [cit. 2021-05-16]. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2019.07.109

PRÍLOHY

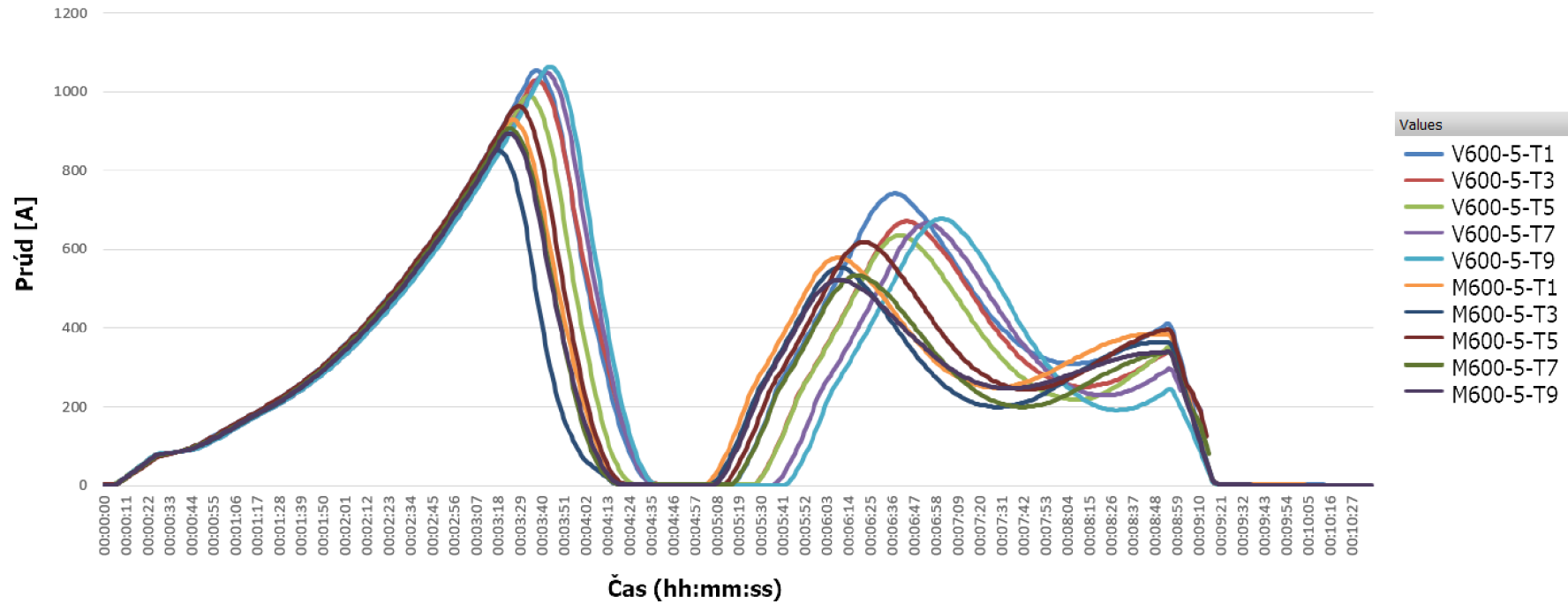
Príloha 1: Opakovateľnosť procesu SPS pri nízkom tlaku



Obrázok P1.1: Priebeh teplôt spekania v zariadení SPS u rôznych vzoriek SiO₂-mletého

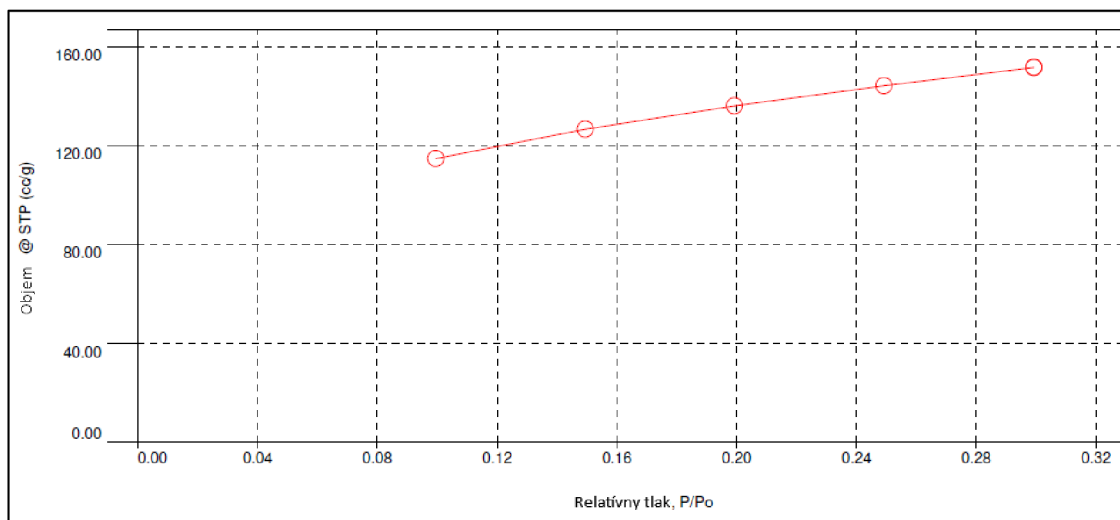


Obrázok P1.2: Priebeh napätia pri spekaniach v zariadení SPS u rôznych vzoriek SiO₂-vlákien

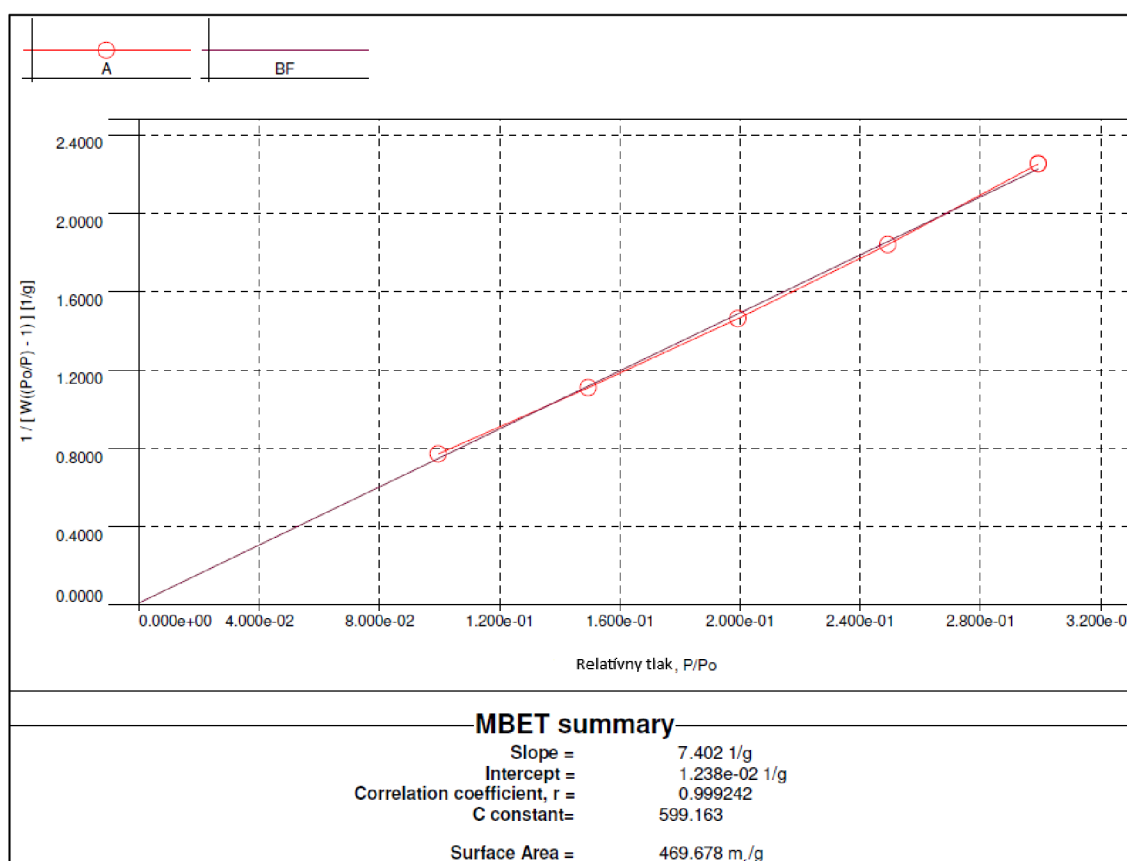


Obrázok P1.3: Priebeh elektrického prúdu pri spekaniach v zariadení SPS, porovnanie vzoriek SiO_2 -vlákien a SiO_2 -mletého (hodnoty vzoriek použitých na mechanické testovanie)

Príloha 2: Časť reportu prístroja BET



Obrázok P2.1: Adsorbčná izoterma vzorky V600-5



Obrázok P2.2: Multi-bodový graf BET vzorky V500-5 spolu s výsledkom merania