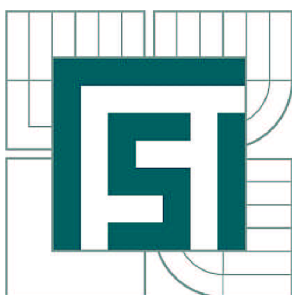


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

## KERAMICKÉ PORÉZNÍ MATERIÁLY - PŘÍPRAVA, STRUKTURA A VLASTNOSTI

CERAMIC POROUS MATERIALS - PREPARATION, STRUCTURE AND PROPERTIES

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. VÍT ŠENK

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. RNDr. JAROSLAV CIHLÁŘ, CSc.

BRNO 2011

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav materiálových věd a inženýrství

Akademický rok: 2010/2011

## **ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE**

student(ka): Bc. Vít Šenk

který/která studuje v **magisterském navazujícím studijním programu**

obor: **Materiálové inženýrství (3911T011)**

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:

### **Keramické porézní materiály - příprava, struktura a vlastnosti**

v anglickém jazyce:

### **Ceramic porous materials - preparation, structure and properties**

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Diplomová práce je zaměřena na studium přípravy, struktury a vlastností porézních keramických materiálů pro konstrukční a energetické aplikace. Experimentální část práce bude zaměřena především na přípravu porézních oxidových a perovskitových keramik templátovými a vypěňovacími metodami, na studium struktury porézních keramik a hodnocení zejména mechanických vlastností porézních keramik.

Cíle diplomové práce:

Cíle bude dosaženo, prostuduje-li student nejvýznamnější odborné publikace na dané téma, vypracuje formou přehledu dosažených výsledků úvodní část práce, experimentálně prostuduje metody přípravy keramických porézních materiálů, jejich strukturu a vlastnosti, vyhodnotí výsledky a sepiše diplomovou práci.

Seznam odborné literatury:

1. R.W.Cahn, P.Haasen, E.J.Kramer (Eds.): Materials Science and Technology, vol.11-Structure and Properties of Ceramics, WCH, Weinheim 1994
2. Výzkumné zprávy a publikace OKAP podle pokynů vedoucího práce
3. Odborné časopisy z databáze "Science Direct" podle pokynů vedoucího práce

Vedoucí diplomové práce: prof. RNDr. Jaroslav Cihlář, CSc.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2010/2011.

V Brně, dne 18.11.2010

L.S.

---

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.  
Ředitel ústavu

---

prof. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc.  
Děkan fakulty

## **ABSTRAKT**

Diplomová práce je zaměřena na přípravu keramických materiálů s pěnovou strukturou vhodnou pro nosičové, katalytické a biologické aplikace. Teoretická část práce popisuje nejznámější metody přípravy keramických pěn, jejich vlastnosti a využití. Experimentální část se zabývá přípravu pěn pomocí replikační metody s využitím polymerního templátu. Vlastnosti keramických suspenzí byly porovnávány podle výtokových časů. Struktura pěn je hodnocena pomocí fotografií a vlastnosti jsou vyhodnoceny zkouškou pevnosti v tlaku.

## **ABSTRACT**

The thesis targets to preparation a foam ceramics suitable for supporting, catalytic and biological applications. Theoretical part deals with methods of preparation, properties and applications of foam ceramics. Experimental part of work is focused on preparation foams by template method using polymer foam. Properties of ceramic slurry were evaluated according to discharge time of Ford cup. Foam structure is assessed using images and mechanical properties are judged by compressive tests.

## **KLÍČOVÁ SLOVA:**

Keramické pěny, otevřená pórovitost, replikační metoda, sol-gel.

## **KEYWORDS:**

Foam ceramic, cellular ceramic, open porosity, template method, sol-gel.

ŠENK, V. *Keramické porézní materiály - příprava, struktura a vlastnosti*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2011. 43 s. Vedoucí diplomové práce prof. RNDr. Jaroslav Cihlář, CSc.

## **PROHLÁŠENÍ**

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty strojního inženýrství VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FSI VUT v Brně.

V Brně 25. května 2011

Vít Šenk

## **PODĚKOVÁNÍ**

Rád bych poděkoval mému vedoucímu prof. RNDr. Jaroslavu Cihlářovi, CSc. za odborný dohled a vedení v průběhu diplomové práce. Dále bych rád poděkoval všem pracovníkům ÚMVI za odbornou asistenci při práci v laboratoři.

<b>1. ÚVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>2. LITERÁRNÍ PŘEHLED PROBLEMATIKY .....</b>	<b>2</b>
<b>2.1 Příprava keramických suspenzí .....</b>	<b>2</b>
2.1.1 Suspenze obsahující hydrolyzované organokovové sloučeniny.....	2
2.1.2 Stabilizace suspenzí.....	4
2.1.3 Reologické chování keramických suspenzí .....	5
<b>2.2 Keramické pěny a jejich příprava .....</b>	<b>6</b>
2.2.1 Replikační metoda.....	7
2.2.2 Metoda pěnění in situ .....	8
2.2.3 Další metody přípravy keramických pěn .....	9
<b>2.3 Struktura pěnových keramik .....</b>	<b>10</b>
<b>2.4 Vlastnosti keramických pěn .....</b>	<b>11</b>
2.4.1 Mechanické vlastnosti.....	11
2.4.2 Propustnost.....	12
2.4.3 Další vlastnosti.....	12
<b>2.5 Aplikace porézních keramických materiálů.....</b>	<b>13</b>
2.5.1 Heterogenní katalýza.....	13
2.5.2 Biologické aplikace (tkáňové inženýrství).....	14
<b>3. CÍLE PRÁCE .....</b>	<b>16</b>
<b>4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....</b>	<b>17</b>
<b>4.1 Experimentální materiál.....</b>	<b>17</b>
4.1.1 Polymerní pěny.....	17
4.1.2 Keramické prášky .....	17
4.1.3 Pojiva.....	18
4.1.4 Další látky využití při experimentech.....	18
<b>4.2 Metodika práce a postupy .....</b>	<b>18</b>
4.2.1 Příprava solu na bázi TEOSu.....	18
4.2.2 Příprava pěn na bázi $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ .....	19
4.2.3 Příprava solu na bázi $\text{AlOOH}$ .....	20
4.2.4 Příprava pěn na bázi $\text{AlOOH}$ .....	20
4.2.5 Povlakování pěn suspenzí na bázi $\text{AlOOH}$ .....	21
4.2.6 Povlakování perovskitem .....	21
<b>4.3 Charakterizace pěn.....</b>	<b>21</b>
<b>5. DISKUZE A VÝSLEDKY .....</b>	<b>23</b>
<b>5.1 Charakterizace keramických materiálů.....</b>	<b>23</b>
<b>5.2 Vyhodnocení času gelace v závislosti na stáří solu .....</b>	<b>25</b>
<b>5.3 Vyhodnocení vlastností suspenzí a keramických pěn .....</b>	<b>26</b>
5.3.1 Keramické pěny na bázi $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (Ř0) .....	26
5.3.2 Keramické pěny na bázi Disperalu a mletého korundu (D).....	32
5.3.3 Keramické pěny se sníženým obsahem $\text{SiO}_2$ (Ř20-Ř66).....	34
5.3.4 Pěna povlakovaná perovskitem .....	35
<b>5.4 Studium mikrostruktury pěn.....</b>	<b>36</b>
<b>5.5 Zkouška pevnosti v tlaku .....</b>	<b>40</b>
<b>6. ZÁVĚR .....</b>	<b>42</b>
<b>SEZNAM LITERATURY .....</b>	<b>43</b>



## 1. Úvod

V posledních letech výrazně vzrostl zájem o porézní keramické materiály. Zájem o porézní materiály je spojován především s jejich jedinečnými vlastnostmi, které nemohou být dosaženy jejich hutnými protějšky. Kovové a plastové pěny již našly uplatnění v každodenním životě (balící folie, zvuk tlumící materiály nebo voštinové profily v letadlech). Snaha využít porézní keramické materiály se objevila později. První studie popisující přípravu a vlastnosti porézních keramických materiálů se objevily v 60. letech 20. století [1].

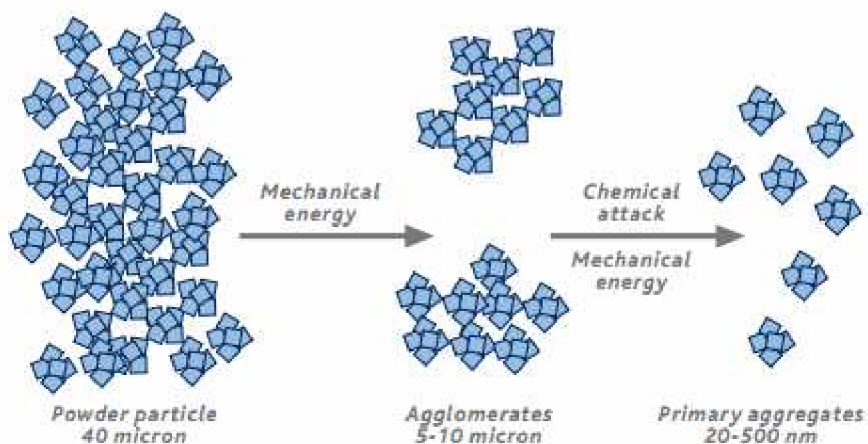
Výhodou užití porézních keramik jsou kromě obvyklých vlastností hutných keramických materiálů (vysoká teplota tání, chemická odolnost, otěruvzdornost), také unikátní vlastnosti porézních materiálů: nízká měrná hmotnost, vysoká relativní pevnost nebo propustnost plynů. Tyto vlastnosti jsou důležité pro technologické aplikace jako tepelné výměníky, filtry, biogenní materiály, atd. Další výhodou je možnost úpravy vlastností změnou morfologie pórů nebo jinou metodou přípravy [2]. Široké rozpětí vlastností a aplikací znamená, že neexistuje jeden způsob výroby. Nejstarší a nejvíce využívanou metodou je replikační metoda. Materiály připravené touto metodou vznikají nanášením vrstev keramické suspenze na polymerní pěnu, která je později extrahována. Problémy u tohoto typu metod vznikají při odstraňování polymeru, kdy může docházet ke vzniku prasklin a tím i degradaci mechanických vlastností. V současnosti mezi komerčně nejpoužívanější pěnové keramiky patří pěny na bázi  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiC}$ , případně hydroxyapatitu (HA) [3].

Předmětem této diplomové práce je příprava pěnových keramik replikační metodou s využitím polymerního templátu a vyhodnocení dosažené struktury.

## 2. Literární přehled problematiky

### 2.1 Příprava keramických suspenzí

Prvním krokem přípravy keramických pěn je vytvoření stabilní suspenze tj. homogenně uspořádané částice prášku v mediu s pomalým stupněm sedimentace. K rozmělnění prášku (Obr. 2.1) je třeba překonat kohezční síly dodáním mechanické, elektrické nebo chemické energie [4].

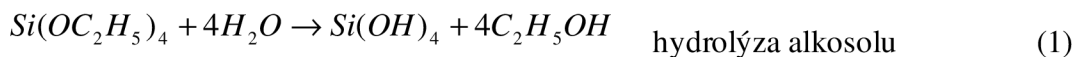


Obr. 2.1 Mechanismus rozrušení částic [5]

Existují 2 typy suspenzí využívaných při přípravě keramických pěn. První možností je využití suspenze stabilizované elektrostaticky nebo povrchově aktivními látkami, druhou je využití suspenze hydrolyzované organokovové sloučeniny.

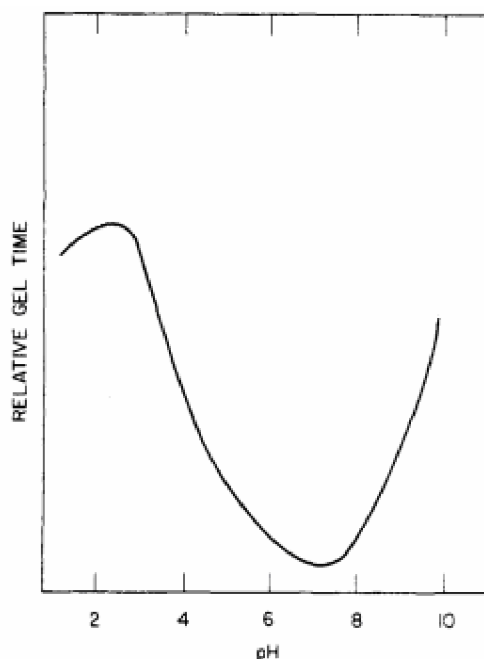
#### 2.1.1 Suspenze obsahující hydrolyzované organokovové sloučeniny

Metoda sol-gel je využívána zejména při přípravě keramických materiálů, vláken, aerogelů nebo skel. Jde v podstatě o transformaci kapalného systému (koloidní sol) na pevnou fázi (gel). Sol je koloidní suspenze tvořená pevnými částicemi o nanometrové velikosti (plnivem) a tekutým prostředím (pojivem). Pojivem jsou v tomto případě organokovové sloučeniny hliníku, kobaltu, zirkonia a některé anorganické sloučeniny. Při sol-gel procesu je organokov podroben sérii hydrolytických a polymeračních reakcí (1-3). Tímto způsobem částice kondenzují a v roztoku vznikají pevné makromolekuly [6].



Tyto rovnice jsou zjednodušené a opomíjejí mnoho faktorů. Prvním je, že voda a tetraethyl orthosilikát (TEOS) jsou navzájem nemísitelné, a je tedy třeba přidat alkohol k vytvoření hydrolyzátu. Použitím ultrazvuku lze reakci (1) urychlit tím, že vzniklý ethanol usnadňuje vytvoření hydrolyzátu [7]. Druhým faktorem je rychlost reakce, která je závislá na obsahu alkoholu, vody a pH. Bylo dokázáno [8, 9], že při pH menším než 7 a molárním

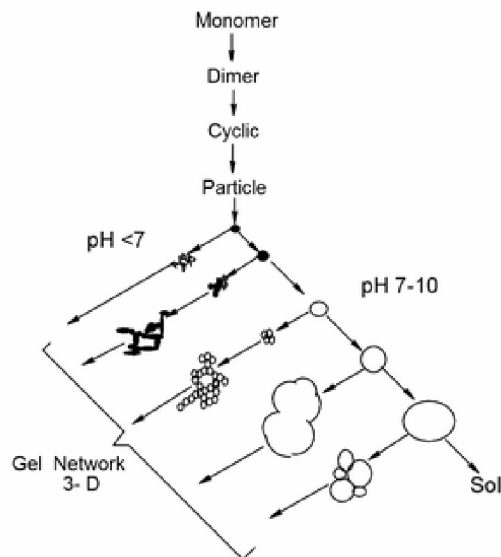
poměru  $\text{H}_2\text{O}:\text{TEOS}$  mezi 2-4, reakce (1) proběhne během několika minut, zatímco reakce (2) probíhá po dobu několik dní. Se stárnutím roztoku dochází k růstu viskozity (dán síťováním Si-O-Si), až se nakonec roztok přemění v gel, který vytvrdne. Tato změna je provázána buď odpařováním ethanolu/vody (záleží na typu polykondenzace) nebo změnou pH. Vliv času gelace (rychlosti kondenzace) na pH byl popsán pomocí vodného roztoku kyseliny křemičité [10]. Z obrázku 2.2 je zřejmé, že alkosoly mají největší stabilitu (polykondenzace probíhá nejpomaleji) kolem pH 2 a nejmenší stabilitu při pH 6. Při pH nad 11 dochází k rozpadu vazeb Si-O-Si [10, 11].



Obr. 2.2 Vliv pH na dobu gelace solu připraveného ze  $\text{SiO}_2$  [10]

Obecně při pH nižším než 7 (Obr. 2.3) je rychlost reakce (2) omezena množstvím dostupných OH vazeb, polymerizace probíhá pomalu, postupně vzniká 3D uspořádaná síť v jejichž dutinách se hromadí roztok alkohol - voda. Při zásaditém pH přebytek OH skupin vede k rychlému ukončení reakce. Metodou popsanou Stoberem [13] lze připravit částice o velikosti až 1 mm [14].

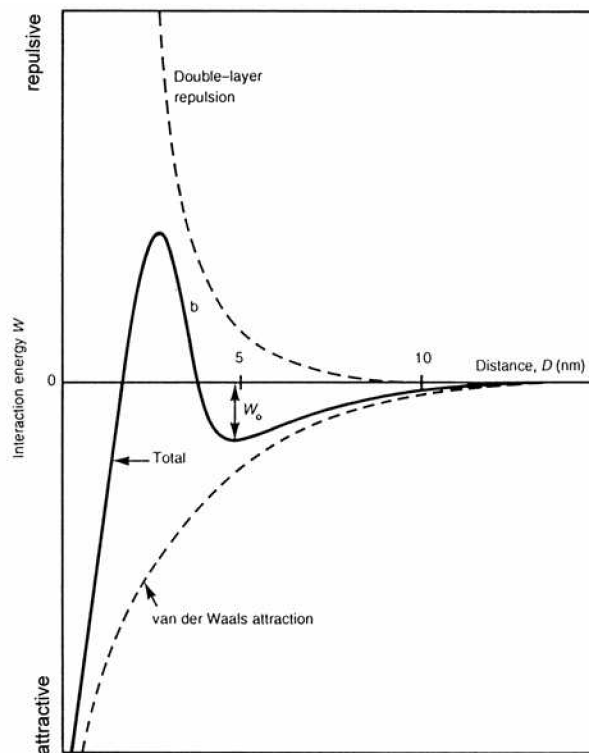
Důležitou roli při hydrolyze TEOSu hraje také teplota. Ovlivňuje jak vlastnosti solu, tak i jeho životnost. Čím je teplota při hydrolyze vyšší, tím se zkracuje doba použitelnosti solu, neboť dochází k hrubnutí disperze koloidních částic  $\text{SiO}_2$  [6, 12]. Při molárním poměru mezi  $\text{H}_2\text{O}$  a TEOS menším než 2, hydrolyza neproběhne dokonce, avšak může vzniknout gel s oblastmi částečně nehydrolyzovanými [6].



Obr. 2.3 Schéma sol-gel procesu [10]

### 2.1.2 Stabilizace suspenzí

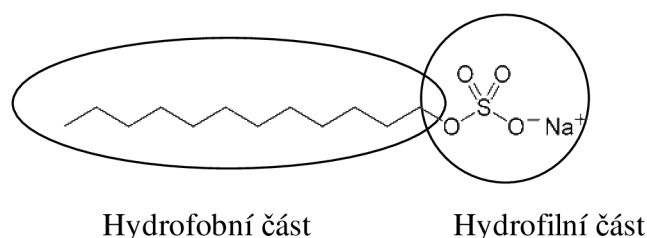
V koloidních systémech dochází k neustálému pohybu částic. Pokud se tyto částice k sobě přiblíží na dostatečně krátkou vzdálenost (řádově nm) dochází ke shlukování částic na větší agregáty. Cílem stabilizace je vytvoření energetické bariéry, která by bránila tomuto samovolnému jevu. Ve stabilních koloidních soustavách je zamezeno sedimentaci (kinetická stabilita) a změnám rozdělení částic - stupně disperzity (agregátní stabilita). Stabilita disperzních soustav se může pohybovat ve velmi širokých mezích od úplné nestability (doba existence představuje sekundy) až po prakticky úplnou stálost (znatelné změny soustavy se projevují až po uplynutí velmi dlouhé doby). Procesy probíhající v suspenzi bez pozorovatelných změn vzhledu se nazývají stárnutí. [15].



Obr. 2.4 Vliv vzdálenosti molekul na jejich interakci [16]

Stabilizovat soustavu lze třemi způsoby - elektrostaticky, stéricky nebo kombinací předchozích typů. Častým způsobem jak zabránit agregaci v systémech ve vodném prostředí je stabilizace elektrostatická. Jestliže se k sobě přibližují dva stejně nabitě povrchy, začnou se navzájem prostupovat difúzní části jejich elektrických dvojrůstev. V prostoru mezi povrchy se ustavuje nové rozložení iontů a tím se mění rozložení potenciálu a místní hustoty náboje mezi částicemi. Při dalším přibližování částic vzrůstá Gibbsova energie systému, což vede k odpuzování částicemi (Obr. 2.4) [4,15].

Druhou možností je stérická stabilizace přidáním povrchově aktivních látek. Povrchově aktivní látky jsou ve vodě rozpustné amfifilní látky, které se koncentrují na fázovém rozhraní, a tím snižují mezifázovou energii. Každá molekula povrchově aktivní látky obsahuje hydrofilní a hydrofobní část. Hustá vrstva adsorbovaných makromolekul na částicích způsobí vzájemné odpuzování částic. Tohoto efektu je využíváno nejen při přípravě keramických suspenzí, ale také u pracích prostředků (Obr. 2.5), inkoustů, inhibitorů koroze nebo barvách [17].



Obr. 2.5 Příklad struktury povrchově aktivní látky - dodecylsírany sodného obsaženého v čistících prostředcích

### 2.1.3 Reologické chování keramických suspenzí

Reologie je věda zabývající se studiem deformovatelnosti a tokovými vlastnostmi kapalných systémů. Reologické chování kapalin je základním předpokladem pro pochopení procesů probíhajících v suspenzích a hraje důležitou roli v řadě technologických operací. V inženýrství má význam zejména reologie kapalin a je žádoucí upravovat reologii suspenzí podle technologie, kterou bude zpracována [18].

Normální (Newtonské) kapaliny vykazují lineární vztah mezi smykovým napětím a rychlostí deformace. V případě ideálně viskózního materiálu platí pro tečné napětí Newtonův zákon [19].

Vedle newtonských kapalin existují i kapaliny reologicky složitější, které se Newtonovým zákonem neřídí. Kromě roztoků a tavenin polymerů se sem řadí i keramické suspenze. Suspenze jsou multisložkové systémy (s průměrným obsahem pojiva v rozmezí 40 - 70%), kde ke studiu reologických vlastností je třeba znát tvar, velikost a koncentraci částic. Platí pro ně rovnice [20, 21]:

$$\tau = \eta \cdot D \quad (4)$$

Kde:  $\tau$  je tečné napětí

$\eta$  je zdánlivá viskozita, která závisí na rychlosti deformace nebo tečném napětí.

$D$  je tzv. gradient rychlosti, který charakterizuje tvarové změny v proudící tekutině

Rozlišují se 3 základní typy nenewtonských kapalin. Prvním typem jsou pseudoplastické kapaliny, jejichž zdánlivá viskozita se s rostoucím gradientem rychlosti

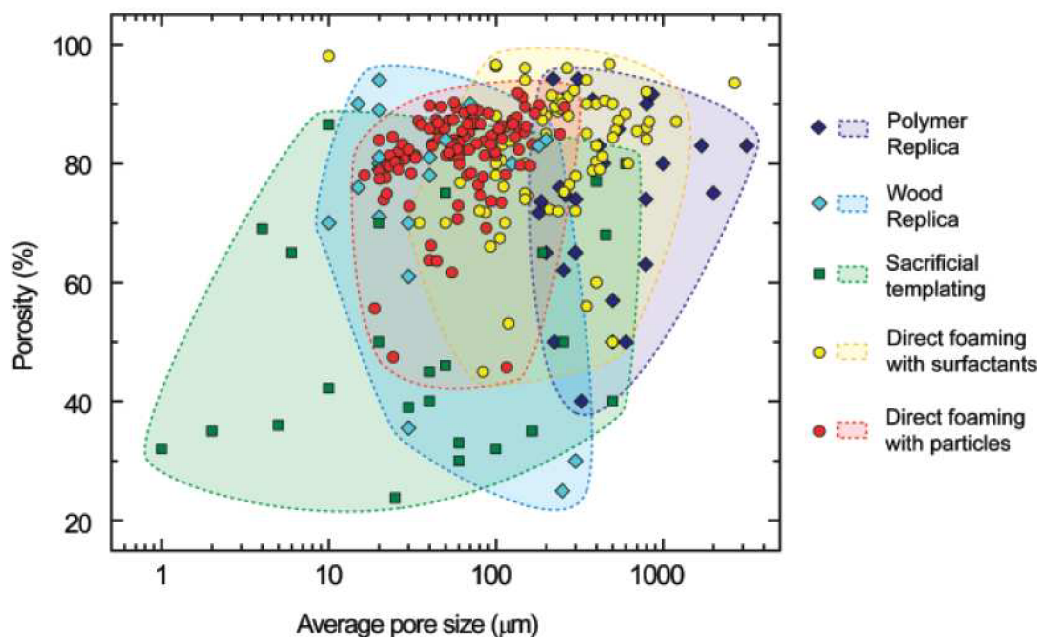
zmenšuje. Z technického pohledu je pseudoplasticita zpravidla vítanou vlastností poněvadž snižuje energetickou náročnost např. při míchání. Dále dilatantní kapaliny, jejichž zdánlivá viskozita roste s rostoucím gradientem rychlosti a binghamské kapaliny, tj. kapaliny s plastickou složkou deformace, u nichž dochází k toku až po překročení určitého prahového smykového napětí, tzv. meze toku [15, 20].

Existují také kapaliny s časově závislou složkou deformace, které mění zdánlivou viskozitu s dobou působení napětí. Jejich tokové křivky jsou hysterezní, průběh při zvyšování napětí se liší od průběhu při jeho snižování. Rozlišují se dva základní typy: a) látky tixotropní, u nichž zdánlivá viskozita klesá s prodlužující se dobou působení napětí, b) látky reopexní, jejichž zdánlivá viskozita během smykového namáhání s časem roste [15, 20].

K měření viskozity se běžně používají průtokové, pádové a rotační viskozimetry, které umožňují charakterizovat tokovou křivku nenewtonských kapalin. V případě této práce je použita metoda měření výtokové doby suspenze z Fordova pohárku podle normy ČSN EN ISO 2431. Problémy při měření viskozity suspenzí přináší nehomogenity měřeného vzorku (sedimentace, ...). Je také nutno počítat s rušivým vlivem tixotropie nebo reopexie poněvadž v takovém případě závisí výsledná toková křivka na době měření. Vždy před měřením reologických parametrů nenewtonské kapaliny je proto nutné se přesvědčit, zda se nejedná o látku s časově závislou složkou deformační rychlosti. V této souvislosti je třeba upozornit také na jev, který se často projevuje u nenewtonských kapalin, a který je možno snadno zaměnit s tixotropií nebo reopexií. Některé roztoky přírodních makromolekulárních látek (např. želatiny) mění reologické parametry s časem samovolně, bez ohledu na působení tečného napětí. Údaj zdánlivé viskozity změřený na jednoduchém viskozimetru bez udání tečného napětí nebo rychlostního gradientu může sloužit pouze pro orientační srovnání konzistence nenewtonských kapalin stejného druhu měřené na stejných přístrojích a za stejných podmínek [15, 20].

## 2.2 Keramické pěny a jejich příprava

Během posledních let došlo k výraznému nárůstu zájmu o výrobu vysoce porézních keramických materiálů. Rozdílné vlastnosti požadované od pěnových keramik vyžadují rozdílné metody přípravy. Existuje proto mnoho metod přípravy pěnových keramických materiálů (Obr. 2.7) [22]. Metody lze je rozdělit do několika větví. Mezi nejrozšířenější metody patří replikační metoda využívající polymerní pěnu jako templát, jenž je následně obalen suspenzí. Další metoda je pění in situ, založená na napěňování suspenze mechanickým mícháním, případně dmýcháním plynu. Méně známou metodou je metoda vypalování polymerních kuliček. Výše zmíněné metody jsou dále popsány podrobněji [2, 23 - 25].

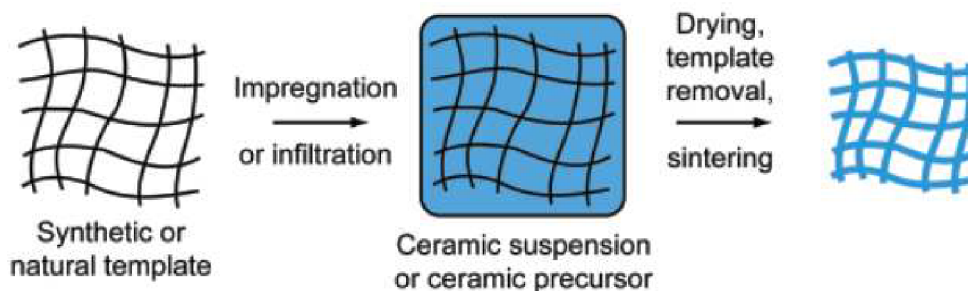


Obr. 2.7 Dosažitelné velikosti pórů a pórovitosti při použití rozdílných metod přípravy pěnových keramik [2]

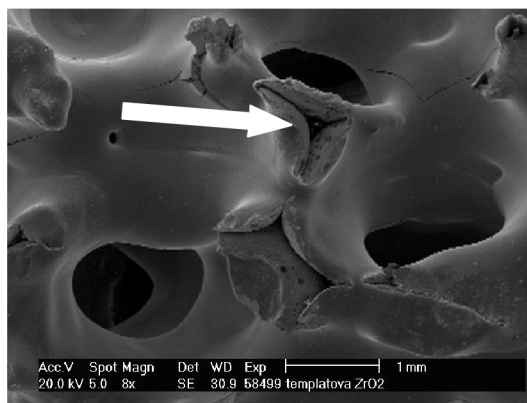
### 2.2.1 Replikační metoda

Replikační metoda (Obr. 2.8) je jednou z průmyslově nejvyužívanějších metod, kterou lze keramické pěny připravit. Porézní polymerní pěna (např. polyuretan) je ponořena do keramické suspenze tak, aby všechny vnitřní póry byly zaplněny. Přebytná suspenze je odstraněna válcováním. Keramická suspenze musí mít vhodné reologické vlastnosti, aby přebytná suspenze mohla být odstraněna a zároveň nedošlo k úplnému odstranění veškeré suspenze - snahou je vznik tenkého filmu na polymerní pěně. Výsledná keramická pěna bude mít stejnou strukturu jako polymerní templát [2, 24]. Sušení a kalcinace probíhá za pomalého zvyšování teploty (méně než 1 °C / min) od 300 °C do 800 °C, aby byl polymer postupně extrahován a nedošlo k popraskání vzniklého keramického filmu. Po odstranění polymeru je keramická pěna slinována při teplotách v rozmezí 1100 – 1700 °C [25].

Výhodou této metody je možnost použít jakýkoliv keramický materiál dispergovaný do suspenze, o obsahu pórů v rozsahu 40 - 95 obj %. Charakteristický je také vysoký stupeň propojenosti pórů o velikosti 200 μm až 3 mm. K nevýhodám metody patří obtížná příprava pěny s póry menšími než 200 μm a hlavně vznik trhlin během vypalování organických látek [2, 23]. Ve snaze předejít poklesu pevnosti spojeného s velkým množstvím trhlin bylo vyzkoušeno mnoho vylepšení. Zlepšení přilnavosti suspenze na polymerní pěnu s pomocí povrchově aktivních látek [25, 26], provedení vícenásobného nanášení suspenze po kalcinaci pro zaplnění trhlin [25, 27], využití vláken SiC ke zvýšení strukturální integrity pěny [2, 26, 28]. Bylo zjištěno Gibsonem a Ashbym [29], že kanálky po kalcinaci (Obr. 2.9) nemusí nutně vést ke snížení pevnosti, ale že rozhodujícím faktorem jsou mikrostrukturní defekty [2].



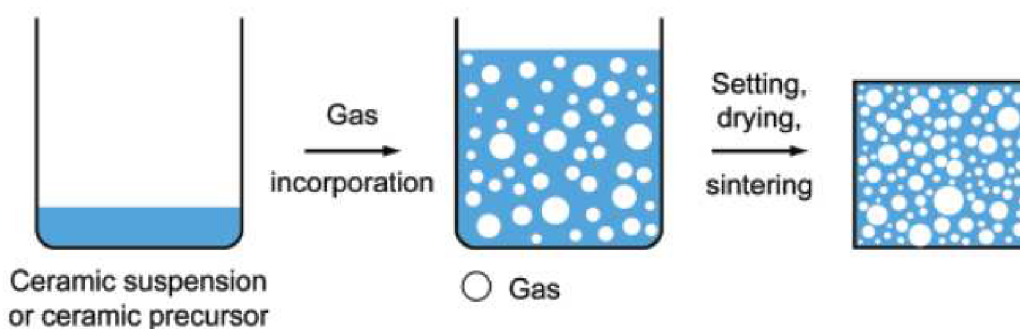
Obr. 2.8 Schéma procesu přípravy keramických pěn replikační metodou [2]



Obr. 2.9 Kanálek (označený šipkou) vzniklý po vypálení polymerní pěny [61]

### 2.2.2 Metoda pění in situ

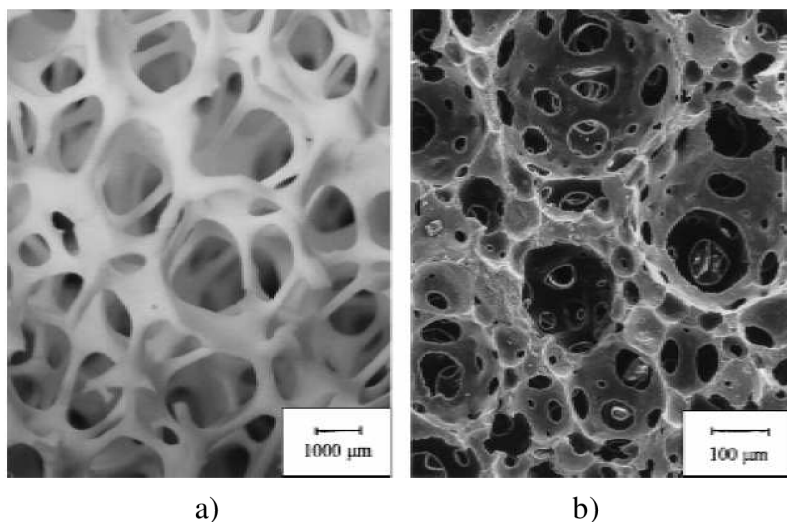
U metody pění in situ (Obr. 2.10) se porézní struktury dosáhne vmícháním vzduchu do suspenze. Suspenze musí být vytvořena tak, aby vzniklá pěna byla stabilní po co nejdelší dobu. Tato pěna je nejdříve sušena ve vakuu a poté slinována za vysokých teplot k získání pevných keramických pěn. Celková pórovitost pěn, připravených touto metodou, je přímo úměrná množství plynu vmíchaného do suspenze během procesu pění. Velikost pórů na druhou stranu ovlivňuje stabilitu pěnové suspenze před vysušením. Pěnové suspenze jsou termodynamicky nestabilní systémy, které podstupují Ostwaldovo zrání – destabilizační proces růstu bublin kvůli snížení volné energie napěněné suspenze. Proces destabilizace výrazně ovlivňuje růst bublin vedoucí k větší velikosti pórů ve struktuře po slinování. Z toho důvodu je nejkritičtější částí výroby příprava suspenze, která je dostatečně stabilní na odlití do formy a vysušení [30].



Obr. 2.10 Schéma průběhu přípravy keramických pěn metodou pění in situ [2].



Ke stabilizaci napěněné suspenze lze použít povrchově aktivní látky s dlouhým řetězcem. Tyto molekuly zpomalují růst a sjednocují velikost bublin adsorbováním na povrchu bubliny a snížením energie na rozhraní kapalina-vzduch [30]. Při kontrolované stabilizaci a kinetice reakce napěněné suspenze může být dosaženo velikosti pórů v rozsahu mezi 35  $\mu\text{m}$  - 1,2 mm. Malé velikosti pórů (< 50  $\mu\text{m}$ ) může být dosaženo pouze použitím optimální povrchově aktivní látky a rychlým vysušením. Obsah pórů keramických pěn připravených touto metodou se pohybuje od 40 – 90 obj%. Na rozdíl od pěnových keramik připravených replikační metodou, se metodou pění in situ dosahuje mnohem lepších mechanických vlastností (Obr. 2.11) [2].

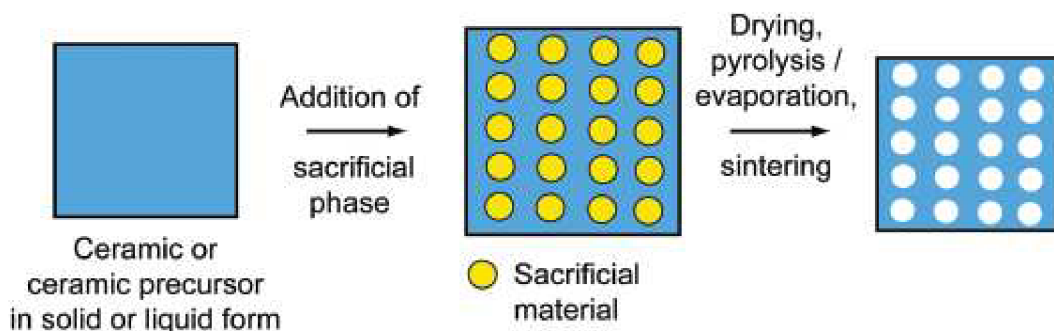


Obr. 2.11 Příklady keramických pěn vytvořených  
a) templátovou metodou, b) pěněním in situ [31]

### 2.2.3 Další metody přípravy keramických pěn

Velmi podobnou metodou replikační metodě je vypalování dutých polymerních kuliček zalitých keramickou suspenzí (Obr. 2.12). Po vysušení kapalné fáze jsou polymerní kuličky a keramická suspenze podrobeny fyzikálně-chemickému ději – pyrolýze. Vzniká tak negativ o velikosti pórů daného tvarem a velikostí vnášeného polymeru [2].

Kromě výše zmíněných metod je využíváno částečné slinování, rapid prototyping, extruze atd.



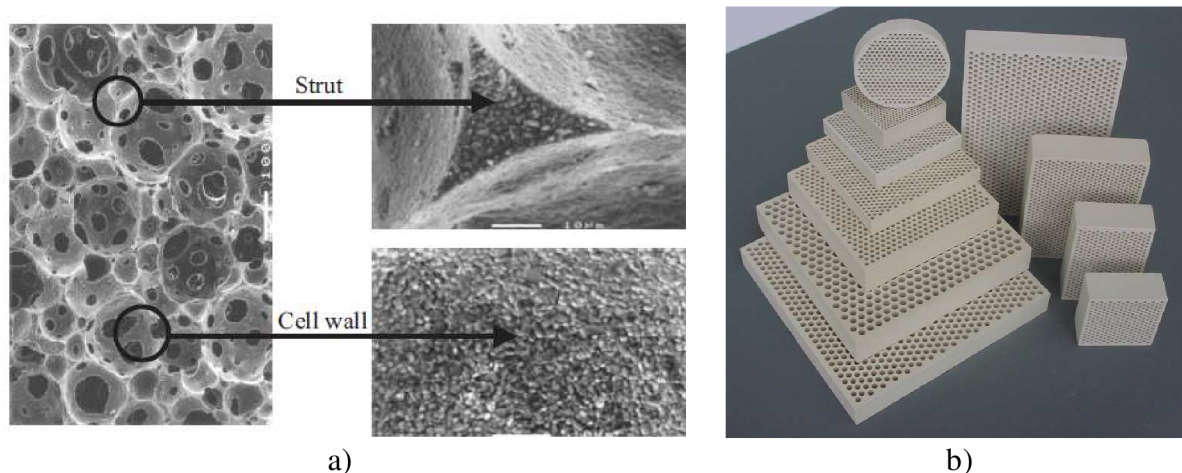
Obr. 2.12 Schéma přípravy pěn vypalováním polymerního templátu z keramické suspenze [2]

## 2.3 Struktura pěnových keramik

Keramické pěny jsou skupinou porézních materiálů skládajících se z prostorově uspořádaných mnohostěnných buněk s rozměrem buňky od 10 nm do několika mm. Podle Gibsona a Ashbyho [30] je užití termínu keramická pěna vhodné v případě, kdy je relativní hustota nižší než 30%. Při vyšších hustotách mluvíme pouze o porézních materiálech.

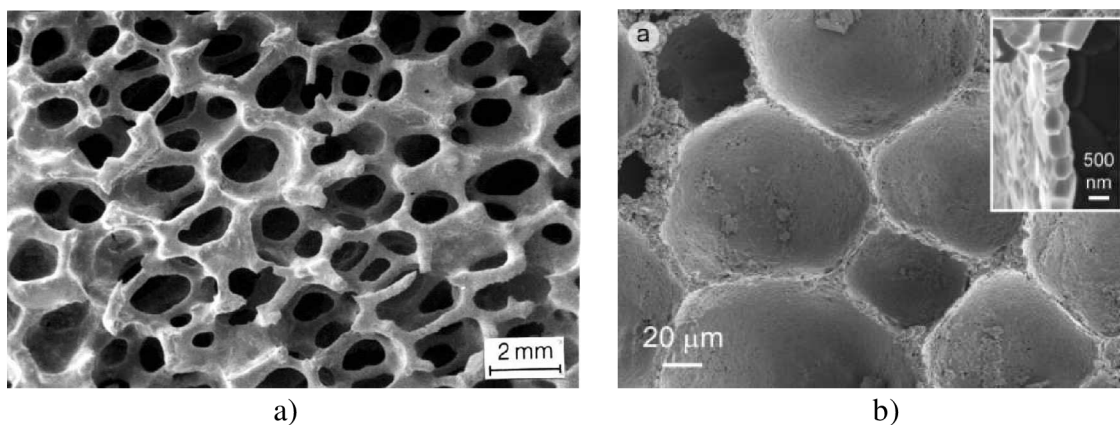
Základní stavební jednotkou keramických pěn je buňka (cell). Buňky (Obr. 2.13a) se skládají z póru (pore) a materiálu, ze kterého je tvořena nosná konstrukce pěny (strut, wall). Keramické pěny jsou tvořeny převážně nepravidelně rozmístěnými buňkami. Jestliže jsou buňky v materiálu upořádány pravidelně jedná se o tzv. honeycomby (Obr. 2.13b) [1, 36].

Podle současné terminologie IUPAC [32] (The international union of pure and applied chemistry) jsou porézní materiály rozděleny podle velikosti pórů na mikroporézní (< 2 nm), mezoporézní (2 – 50 nm) a makroporézní (> 50 nm). Z tohoto pohledu lze ovšem většinu pěn považovat za makroporézní. Lepší dělení, které zohledňuje i morfologii pórů, je rozdělení na mikroporézní (velikost buňky < 30 – 50  $\mu\text{m}$ , > 109 buněk /  $\text{cm}^3$ ) a makroporézní (> 50  $\mu\text{m}$ , < 109 buněk /  $\text{cm}^3$ ) [33, 34]. Makroporézní pěnové materiály jsou obvykle charakterizovány s užitím jednotky ppi (pores per inch) [35].



a) Obr. 2.13 a) Obecná struktura keramických pěn [35],  
b) Keramický filtr s pravidelnou mřížkou [37]

Existují dva základní typy pórovitosti: otevřená pórovitost (Obr. 2.14a) je charakterizována spojitou fází keramického materiálu s vzájemně propojenými póry - materiál se stává průchozí pro plyn či kapalinu. Jsou-li však jednotlivé póry od sebe odděleny, hovoří se o pěně s uzavřenou pórovitostí (Obr. 2.14b). Tu si lze představit jako síť mýdlových bublin [1, 3, 38].



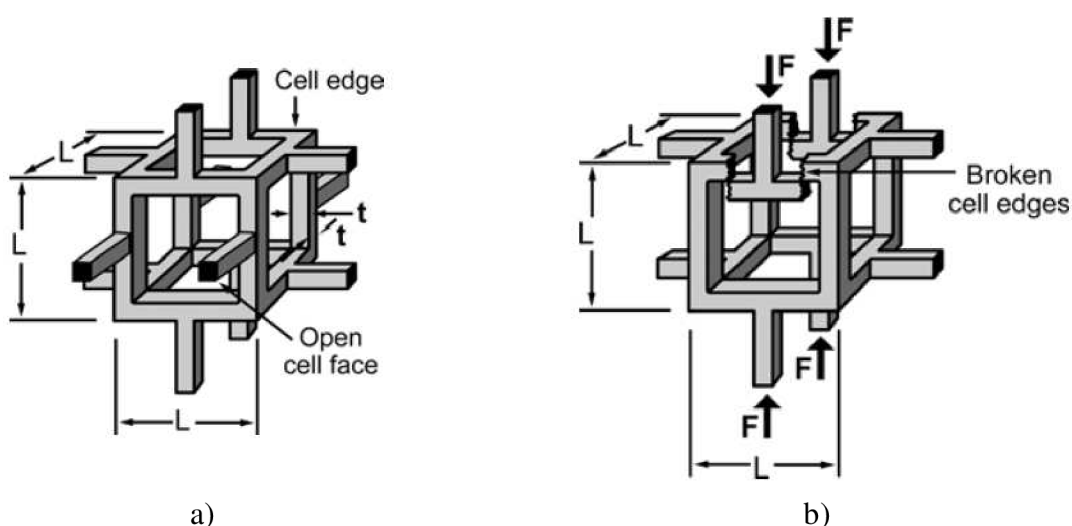
Obr. 2.14 a) Pěna s otevřenou pórovitostí [38], b) Pěna s uzavřenou pórovitostí [39]

## 2.4 Vlastnosti keramických pěn

Na budoucí vlastnosti pěny má podstatný vliv materiál pěny, morfologie pórů, stupeň anisotropie a relativní hustota [3, 29]. Kromě výše jmenovaných faktorů má nezanedbatelný vliv také metoda použitá pro přípravu pěny [35].

### 2.4.1 Mechanické vlastnosti

K pochopení chování porézních keramik při mechanickém zatížení je nutné porozumět teoretickým modelům používaných k modelování vlastností. Popis takového chování je spojován s použitím idealizované jednotkové buňky (Obr. 2.15) [1]. Přestože bylo navrženo několik modelů [35], žádný z nich není universální, tj. nepokrývá celé rozmezí možné pórovitosti. Jako nejvhodnější se jeví modely od Ashbyho [40]. Avšak i tyto modely jsou velmi obecné a je nutné brát ohled na užitý materiál, pórovitost a mikrostrukturu [41].



Obr. 2.15 a) Idealizovaná buňka u pěnové keramiky s otevřenou pórovitostí, b) Mechanismus porušení keramické pěny s idealizovanou buňkou [35]

Nejčastěji prováděnou zkouškou mechanických vlastností u pěnových keramik je zkouška tlakem [42]. Tahové zkoušky a jejich provedení u pěn připravených replikační metodou byly popsány Dlouhým a spol. [42]. V článku bylo popsáno řešení jak zajistit

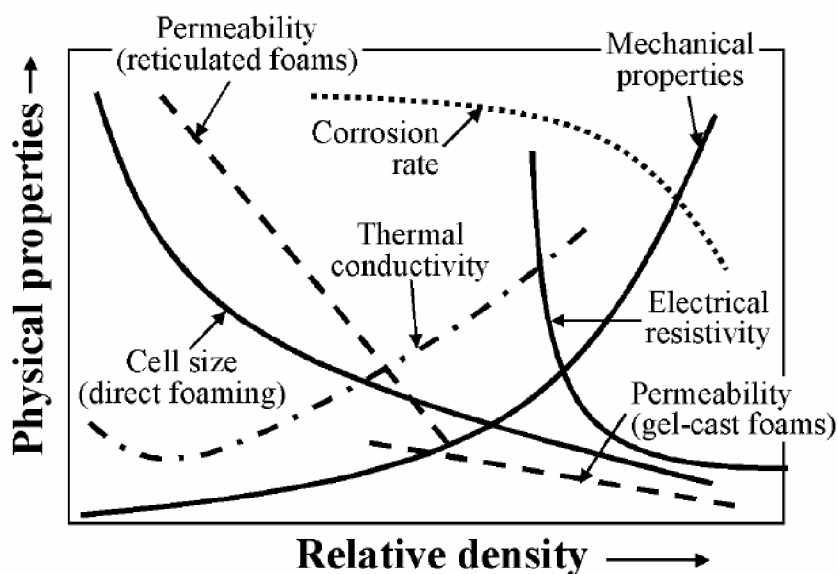
rovnoměrný přenos napětí mezi vzorkem a strojem. Vzhledem k nemožnosti využít tradiční upevňovací přípravky, bylo využito adheze pryskyřice. Část prací [43, 44] je zaměřená na zkoumání pevnosti v ohybu.

## 2.4.2 Propustnost

Propustnost tekutin pěnovými keramikami má důležitou funkci v několika inženýrských aplikacích (filtrace, míchání tekutin, katalýza). Je charakterizovaná snadností jakou může tekutina pronikat pěnou pod gradientem tlaku a závisí na metodě, jakou byla pěna připravena. Propustnost je ovlivněna hlavně počtem a velikostí pórů. V inženýrské praxi jsou využívány jednak oxidové keramiky (filtrace tavenin), čisté materiály (hydroxyapatity aj. pro biomedicínkové aplikace) a také materiály využívané pro katalytické procesy (např. perovskity pro energetický průmysl, filtry na znečištěnou vodu, atd.) [35].

## 2.4.3 Další vlastnosti

Keramické pěny vykazují obecně nižší tepelnou kapacitu než hutné keramické materiály. Hodnota tepelné kapacity je závislá jak na typu pórovitosti (otevřená / uzavřená). Další vlastnosti typické pro pěnové keramické materiály je možné vyčíst z tabulky 2.1 a závislosti vybraných vlastností na pórovitosti je možné pozorovat na obrázku 2.16.



Obr. 2.16 Vliv relativní hustoty pěn na vybrané vlastnosti [22]

Tabulka 2.1 Typické vlastnosti keramických pěn v porovnání s hutnými protějšky [35]

Nízká	Vysoká
Hustota	Specifická pevnost
Tepelná vodivost	Specifická houževnatost
Tepelná kapacita	Propustnost
Elektrická vodivost	Pórovitost
	Odolnost proti teplotním šokům
	Specifický povrch
	Otěruvzdornost
	Chemická odolnost

## 2.5 Aplikace porézních keramických materiálů

Využití pěn se liší v závislosti na morfologii a materiálu. Keramické pěny s uzavřenou pórovitostí jsou obecně používány jako tepelně izolační materiály. Otevřená pórovitost nachází uplatnění v procesech využívajících transport kapalin a plynů [22]. Pravděpodobně nejstarším využitím keramických pěn jsou filtry pro taveniny kovů [45]. Zajímavým uplatněním je využití keramických pěn v solárních věžích. Principem těchto zařízení je odraz světelných paprsků pomocí zrcadel do jednoho bodu – keramické pěny umístěné ve vrcholu věže (Obr. 2.17). Keramická pěna (tmavé barvy) absorbuje teplo (700 °C), které je odváděno k paroturbíně, kde dochází k přeměně tepelné energie na elektrickou. Další aplikací jsou porézní hořáky. Největší uplatnění nachází v průmyslu při sušení a předehřívání nejčastěji v agresivních prostředích. V posledních letech kvůli nízké ceně a vysoké trvanlivosti dochází k rozšíření porézních hořáků i do domácností [35].

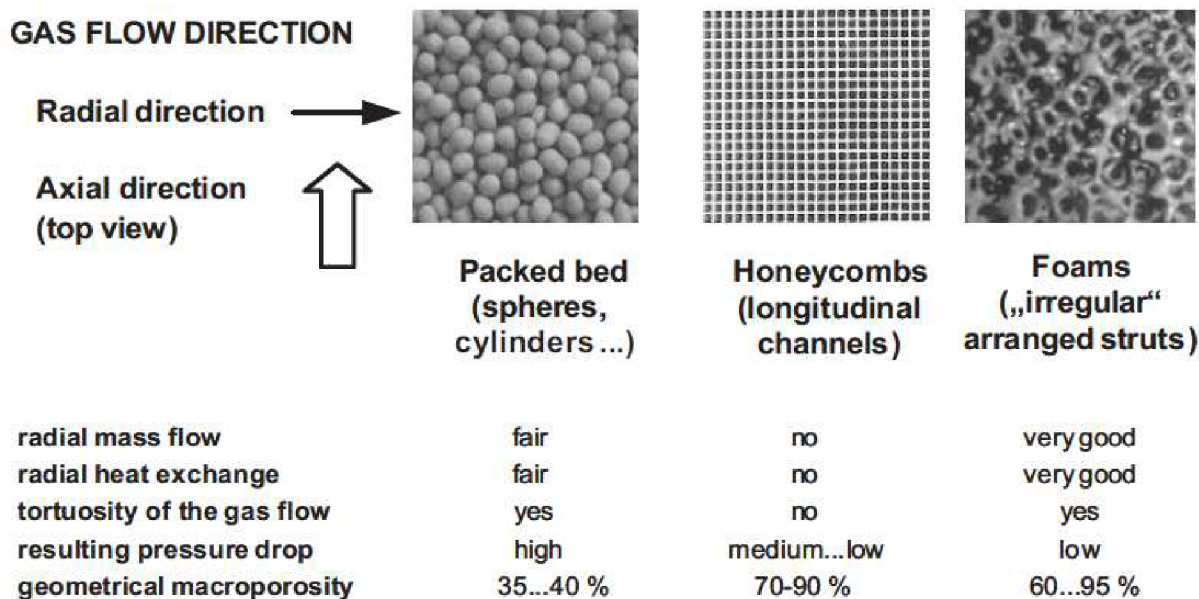


Obr. 2.17 Solární elektrárna využívající tepelnou energii [35]

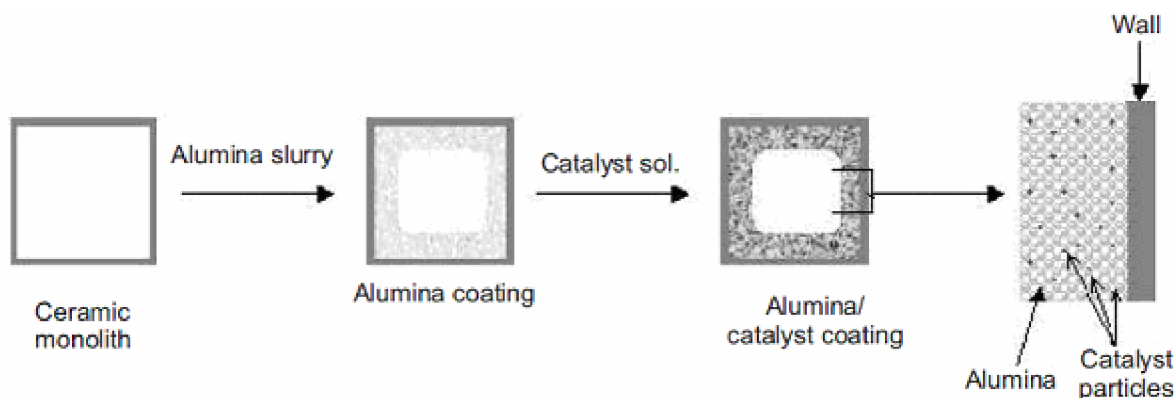
### 2.5.1 Heterogenní katalýza

V současnosti se pro katalytické reakce nejvíce využívají substráty ve formě lisovaných tablet nebo „kanálkové filtry“ – honeycomby (Obr. 2.18). Keramické pěny s otevřenou pórovitostí mají potenciál pro užití jako katalytické substráty při heterogenní katalýze jak v chemickém průmyslu, tak při ochraně přírody. Většina dostupných keramických pěn není katalyticky aktivních. Pro aktivaci je třeba nanést katalyticky aktivní složky (kovy, vícesložkové kovové oxidy, ...) na nosnou strukturu z  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , uhlíku nebo titanu (Obr. 2.19) [46]. Nosná struktura je připravena obvyklými způsoby přípravy. Nanesení katalytické vrstvy může být uskutečněno několika způsoby: namáčením v suspenzi, impregnací, adsorpcí, iontovou výměnou a deposicí/precipitací na nosné pění. Po nanesení aktivní složky proběhne kalcinace pro odstranění rozpouštědel [35].

Takto připravené aktivní pěny lze využít při výrobě vodíku. Tradičním způsobem výroby je reformace párou. Nevýhodou metody je zisk směsi vodíku s obsahem oxidů uhlíku a dalších produktů. Z tohoto důvodu je potřeba několika reaktorů na odfiltrování nežádoucích plynů. Ve snaze minimalizovat náklady a rozměry se využívá membránový reaktor, ve kterém reformace párou a oddělování jednotlivých složek probíhá současně. Jako nejefektivnější se jeví membránové reaktory na bázi paladia (propouští pouze čistý vodík). V článku [47] použili jako nosič  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pěnu s nanesenou vrstvou paladia.



Obr. 2.18 Porovnání parametrů různých forem katalyzátorů [35]



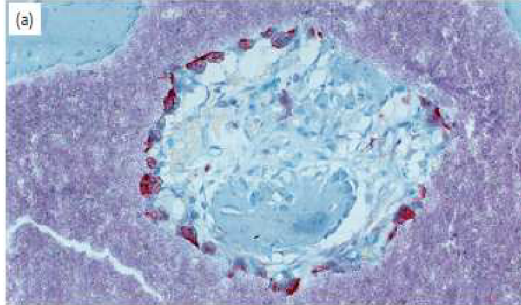
Obr. 2.19 Schéma přípravy katalyticky aktivních pěn [35]

## 2.5.2 Biologické aplikace (tkáňové inženýrství)

Se zvyšující se zdravotnickou péčí se prodlužuje délka života, kterou ne všechny části těla dokáží kompenzovat. Pokles pevnosti, ztráta hustoty kostní tkáně ve stáří je spojena s osteoporózou. Jedinou možností léčby této nemoci v pokročilém stádiu je náhrada kostní tkáně. Standartem je použití autografních (stejný člověk), allografních (dárce) nebo xenografních (jiný živočich) štěpů jako náhrada za poškozenou nebo nefunkční kostní tkáň. Problémem může být možnost odmítnutí tkáně nebo přenos nakažlivých nemocí. Tím vzniká motivace pro vývoj syntetických kostních náhradách [48, 49]. Všechny materiály, které implantujeme do těla, by měly být biokompatibilní (necytotoxické). Existují 3 třídy necytotoxických materiálů: bioinertní, bioaktivní a biovstřebatelné (bioresorpční). Mezi bioinertní materiály (materiál je obalen tkání) patří  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ , korozivzdorná ocel, vysokomolekulární polyetylen (UHMDPE). U resorpčních materiálů (polylaktidy, fosfáty vápenaté) dochází k pomalému rozpouštění tělními tekutinami. Bioaktivní materiály (fosfáty, bioaktivní skla, aj.) stimulují prorůstání tkáně (osteoklasty). Principem vázání je vznik hydroxyapatitové (HA) vrstvy při resorpci [49, 50, 52].

HA a bioaktivní skla se využívají především ve formě plniva (prášku) kosti. Snahou je vytvořit 3D porézní struktury, které mohou být nosiči léků [49]. Studie uvádějí, že se podařilo

připravit HA pěny replikační technikou s 90 % pórovitostí a pevností 0,2 MPa (Obr. 2.20) [51]. Lze využít i sol-gel process [52]. Výhodou je mezoporézní struktura – zvyšuje bioaktivitu a resorpci, nevýhodou je, že nejsou provedeny klinické testy, a tudíž bude uvedení do praxe trvat ještě dlouho [35].



Obr. 2.20 Histologický řez kostní náhradou z TCP (tri kalcium fosfát) 6 měsíců po implantaci: osteoklasty (tmavé buňky) na povrchu póru (otvor uprostřed obrázku) rozpouštějí TCP [49]

### 3. Cíle práce

Cílem diplomové práce byla příprava keramické pěny s co nejvyšší chemickou stabilitou a dostatečnou mechanickou pevností. Tato pěna byla použita jako nosič pro katalytické keramické materiály a filtraci reaktivních látek. V práci jsou studovány 3 možnosti jak docílit požadované struktury.

Jednotlivé úkoly:

- Literární rešerše tématu;
- Zhodnocení faktorů ovlivňující vlastnosti solů na bázi TEOSu;
- Příprava pěny na bázi jádra  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  a povrchu z  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;
- Příprava pěny na bázi jádra o sníženém obsahu  $\text{SiO}_2$  a povrchu z  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;
- Příprava pěny pouze na bázi  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;
- Porovnání a vyhodnocení získaných struktur;
- Vypracování diplomové práce.



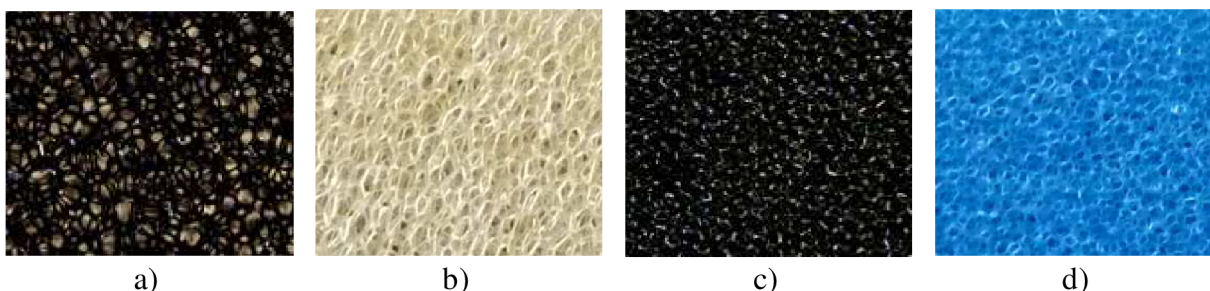
## 4. Experimentální část

### 4.1 Experimentální materiál

Pro experimentální část této diplomové práce byly použity následující materiály:

#### 4.1.1 Polymerní pěny

Pro templátovou metodu byly použity **filtrační technické pěny** (obr. 4.1) (Eurofoam, Česká republika) o rozdílné velikosti pórů. Byly připraveny 4 rozměry pěn: válečky o průměru 12 mm a výšce 33 mm, kvádry 50x50x17 mm a 50x25x17 mm a krychle 30x30x30 mm. V tabulce 4.1 jsou uvedeny parametry použitých pěn.



Obr. 4.1 Vzhled a struktura pěn využitých v diplomové práci a) VČ, b) B, c) MČ, d) M [53]

Tab. 4.1 Parametry polymerních pěn pro templátovou metodu [24]

typ	materiál	Pórovitost (ppi)	průměr póru	Označení v DP
FILTREN TM 30	polyester	25 – 35	1600-2200	M
Bulpren S 28190	polyuretan	30	1650 - 2150	MČ
Bulpren S 32450	polyuretan	10	3800 - 5200	VČ
Bulpren	polyuretan	10	3800 - 5200	B

#### 4.1.2 Keramické prášky

**Mletý korund** ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Koltex, Česká republika) o zrnitosti F600, F1200. Umělý korund se vyrábí tavením čistého  $\text{Al}_2\text{O}_3$  v indukčních pecích. Po vychladnutí se vzniklý bílý korund opracuje a roztřídí podle velikosti zrn [54].

Tab. 4.2 Chemické složení mletého korundu od fy. Koltex [54]

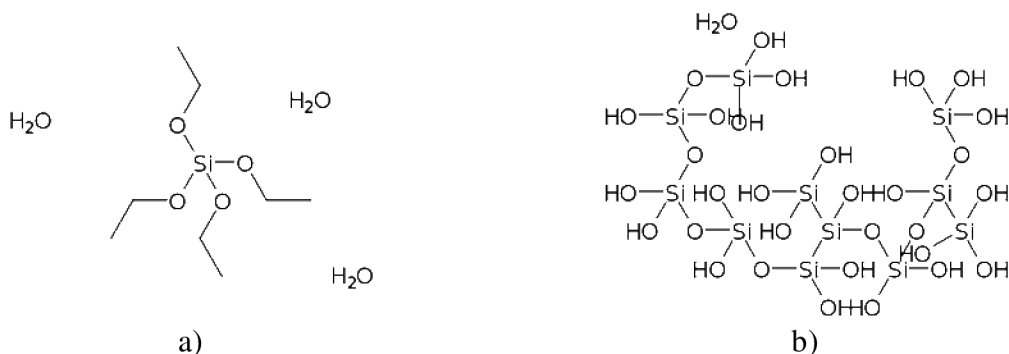
Sloučenina	Koncentrace hm%
$\text{Al}_2\text{O}_3$	99,50 %
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,07 %
$\text{SiO}_2$	0,056 %
CaO	nepatrná
$\text{Na}_2\text{O}$	0,21 %
Ztráty při spalování	0,15 %

**Perovskit  $\text{LaNiO}_{3-\delta}$**  připravený pracovníky Ústavu materiálových věd a inženýrství (FSI, VUT) byl použit pro nanášení na připravenou pěnu.

### 4.1.3 Pojiva

Pro experimenty využívající byla použita tato pojiva:

**Tetraethyl orthosilikát (obr. 4.2) - TEOS** (Ventron, Německo) je hořlavá toxická bezbarvá kapalina s chemickým vzorcem ( $C_8H_{20}O_4Si$ ) o molekulové hmotnosti 208,32 g/mol. Obsahuje 4 etylové skupiny vázané na ortosilikátový anion. Je používán hlavně jako prekurzor pro přípravu oxidu křemičitého. Ve vodném prostředí hydrolyzuje. Způsobuje bobtnání a tvrdnutí některých plastů [55].

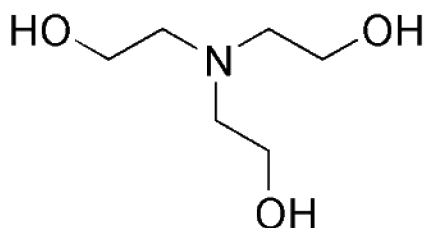


Obr. 4.2 a) TEOS ve vodě, b) polymerizovaný TEOS [56]

**Disperal no.59832** a **Disperal P3 no.10090** (Condea Chemie GmbH, Německo) jsou směsi na bázi minerálu boehmit ( $AlOOH$ ) dosahující vysokého stupně disperzity ve vodě nebo zředěných kyselinách [57]. Přesné chemické složení je předmětem obchodního tajemství.

### 4.1.4 Další látky využité při experimentech

**Triethanolamin** (Obr. 4.3) – TEA (Lachema, Česká republika) je světle žlutá kapalina o chem. složení  $C_6H_{15}NO_3$ . Využívá se jako povrchově aktivní látka nebo k úpravě pH (1 % roztok má pH 10) [58]



Obr. 4.3 Strukturální vzorec TEA [58]

Kromě výše uvedených látek byl využíván ethanol a deionizovaná voda.

## 4.2 Metodika práce a postupy

Jako polymerní templát byly použity výše zmíněné filtrační pěny EUROFOAM. V průběhu celého procesu docházelo k vážení připravovaných pěn: hmotnost polymerní pěny, hmotnost po nanesení 1. vrstvy, po kalcinaci, po nanesení 2. vrstvy i po slinování.

### 4.2.1 Příprava solu na bázi TEOSu

Výchozí složení pro přípravu solu bylo použito upravené složení ze článku [11]. K 250 g TEOSu byl za stálého míchání postupně přikapáván 1,3 % vodný roztok kyseliny

chlorovodíkové. Hydrolyza TEOSu vykazovala exotermický charakter, tudíž bylo nutné chlazení, aby teplota nepřekročila 50 °C [10]. Před přidáním plniva byl sol po 2 hodinách míchání na magnetických míchačkách odstaven na 24 hod.

Měření gelace solu připraveného podle výše zmíněného postupu se opakovalo vždy po 30 min. K 25 ml solu (pH 2) bylo za stálého míchání na magnetických míchačkách přikapáváno 2,5 ml 10 % roztoku TEA (pH 10), aby výsledné pH se pohybovalo v rozmezí mezi 6-7. Doba gelace byla měřena na stopkami. Za začátek měření se bral moment, kdy bylo dosaženo požadovaného pH.

#### 4.2.2 Příprava pěn na bázi Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>

V následujícím kroku přípravy bylo nutné připravit vhodné suspenze. Jako pojivo byl použit sol starý 1 den a jako plnivo mletý korund o různé velikosti zrn (F600 a F1200). Tabulka 4.3 shrnuje použité složení připravovaných suspenzí. Suspenze byly nejdříve nanášeny na všechny typy polymerních pěn (VČ, B, MČ, M) o rozměrech 50x50x17 mm a 50x25x17 mm s cílem zjistit, který typ pěny je pro daný keramický materiál nejvhodnější. Pro další experimenty byla suspenze o různých výtokových časech nanášena také na krychle 30x30x30 mm.

Bylo vyzkoušeno několik metod nanášení keramické suspenze na polymerní templát. Nanášení keramické suspenze nejprve probíhalo pouhým ponořením polymerní pěny do suspenze a stlačením vzduchem byla odstraněna přebytečná suspenze. Kvůli neuspokojivým výsledkům byl později postup namáčení nahrazen využitím malířského válečku. Polymerní pěna byla polita suspenzí a válečkem byla přebytečná suspenze odstraněna. Vzhledem k hromadění suspenze ve spodní části bylo potřeba pěnu položit na porézní podložku, aby zbytková suspenze odtekla. Touto metodou vzniklé keramické pěny (Ř0) byly sušeny nejméně 1 den v exikátoru s vodní atmosférou. Vypálení původní polymerní pěny proběhlo v peci LM 212.11 (VEB Elektro, Německo) při teplotě 800 °C/2 hod (↑1 °C/min) a slinování o teplotě 1500 °C/2 hod (↑5 °C/min) v peci Nabertherm HT (Nabertherm, Německo).

Tab. 4.3 Navážky pro jednotlivé suspenze

Označení vzorku	Pojivo	Plnivo		Plnění (hm %)	Výtokový čas (s)
	Sol (g)	F600 (g)	F1200 (g)		
Ř0/13	176,98	81,00	243,00	0,64	13
Ř0/15	95,93	50,25	156,50	0,68	15
Ř0/18	294,97	162,34	480,53	0,68	18
Ř0/22	176,98	86,00	258,00	0,66	22
Ř0/25	294,97	172,34	500,68	0,69	25

Další metodou přípravy keramické pěny bylo ředění solu vystárlého 24 hodin. Tento sol byl zředěn ethanolem v poměrech uvedených v tabulce 4.3. Zředěný sol byl poté míchán 1 hod, aby došlo k dokonalému promíchání. K solu bylo přidáno plnivo o hmotnosti uvedené v tab. 4.4 tak, aby bylo dosaženo optimálního výtokového času 22-24 s. Za nosnou podkladovou strukturu byly zvoleny polymerní pěny značené VČ s rozměrem 50x25x17 mm. Polymerní pěna byla polita suspenzí a válečkem byla přebytečná suspenze odstraněna. Opět z důvodů hromadění suspenze bylo potřeba pěnu položit na porézní podložku. Keramická pěna se sušila 24 hodin v exikátoru s vodní atmosférou. Vypálení původní polymerní pěny proběhlo podle stejného programu jako pěny Ř0 - kalcinace při teplotě 800 °C/2 hod (↑1 °C/min) a slinování o teplotě 1500 °C/2 hod (↑5 °C/min).

Tab. 4.4 Výsledná koncentrace jednotlivých složek v suspenzi použité pro nanášení

Označení vzorku	Pojivo		Plnivo		Výtokový čas (s)
	Sol (hm %)	F600 (g)	F1200 (g)		
Ř0	100,00	48,50	145,5		22
Ř20	82,95	54,75	164,25		22
Ř33	70,86	60,42	181,25		22
Ř43	61,85	62,25	186,75		23
Ř50	54,87	63,25	189,75		24
Ř66	37,81	68,00	204,00		23

#### 4.2.3 Příprava solu na bázi AlOOH

Dále byly připraveny 3 suspenze s prášky Disperal (lot no. 59832) a Disperal SOL P3 (lot no.10090). Do kádiny obsahující deionizovanou vodu byl postupně přidáván Disperal, aby výsledná koncentrace  $Al_2O_3$  byla 20 %, 10 % a 5 % u obou prášků Disperal. Suspenze byly 2 hodiny míchány a poté odstaveny na 24 hod, aby proběhly všechny pochody a došlo ke stabilizaci koloidní suspenze. Složení suspenzí je uvedeno v tabulce 4.5. Suspenze, která vykazovala nejlepší vlastnosti byla použita pro vznik vzorků s označením D, a také pro povlakování vzorků Ř0 a Ř20 - 66 2. vrstvou.

Tab. 4.5 Navážky pro dané soly

Označení	Deionizovaná voda (g)	Disperal (g)	AlOOH (hm %)	$Al_2O_3$ (hm %)
S20	100	29,4	0,23	0,20
S10	100	14,7	0,13	0,10
S5	100	6,8	0,06	0,05

#### 4.2.4 Příprava pěn na bázi AlOOH

Pro přípravu suspenze byl jako pojivo použit sol S5 na bázi AlOOH starý 1 den a jako plnivo mletý korund F1200. V tabulce 4.5 je uvedeno složení navážek. Podobně jako v případě vzorků Ř0 byla zvolena jako nejvhodnější výtoková rychlost 22 s. Suspenze byly nanášeny na polymerní pěny (VČ a MČ) o rozměrech 50x25x17 mm. Pro další experimenty byla suspenze nanášena také na krychle 30x30x30 mm. Polymerní pěna byla polita suspenzí a válečkem byla přebytečná suspenze odstraněna. Vzhledem k hromadění suspenze ve spodní části bylo potřeba pěnu položit na porézní podložku. Keramická pěna se sušila nejméně 1 den v exikátoru se suchou atmosférou. Vypálení původní polymerní pěny proběhlo podle stejného programu jako pěny Ř0 - kalcinace při teplotě 800 °C/2 hod ( $\uparrow 1$  °C/min) a slinování o teplotě 1500 °C/2 hod ( $\uparrow 5$  °C/min).

Tab. 4.5 Navážka pro suspenzi připravené pro pěnu na bázi AlOOH

Označení vzorku	Pojivo		Plniva (hm %)	Výtokový čas (s)
	Suspenze S5 (g)	F1200 (g)		
D/5	100	150	0,60	5
D/8	100	217	0,68	8
D/10	100	225	0,69	10
D/16	100	235	0,70	16
D/22	100	283	0,74	22
D/24	100	285	0,75	24

#### 4.2.5 Povlakování pěn suspenzí na bázi AlOOH

Předem připravené kalcinované pěny (Ř0 – 66, typ pórů VČ) a slinuté pěny D s výtokovým časem 22 s byly povlakovány vrstvou připravenou ze suspenze (S5). Přehled rozdílných výtokových časů pro 2. vrstvu (Tab. 4.5) byl proveden na vzorcích 50x25x17. Kalcinované pěny byly ponořeny do suspenze v kádince v exikátoru a vakuovány po 2 min. Poté byly vzorky vyjmuty z exikátoru a stlačeným vzduchem byla odstraněna přebytečná suspenze. Následně byly povlakované pěny vloženy na 24 hodin do suchého exikátoru k vysušení. Vypálení původní polymerní pěny proběhlo podle stejného programu jako pěny Ř0 - kalcinace při teplotě 800 °C/2 hod (↑1 °C/min) a slinování o teplotě 1500 °C/2 hod (↑5 °C/min). Po zjištění ideálního výtokového času suspenze pro 2. vrstvu byla suspenze stejným způsobem nanášena na vzorky Ř0 krychle 30x30x30 mm

#### 4.2.6 Povlakování perovskitem

Slinutá pěna D/22 byla ponořena do suspenze o složení 10 g ethanolu a 4,5 g perovskitu  $\text{LaNiO}_{3-\delta}$ . Pro lepší krycí schopnosti byla pěna D/22 namáčena v 5 etapách. Pěna byla po usušení kalcinována při teplotě 800 °C/2 hod (↑1 °C/min).

### 4.3 Charakterizace pěn

Celý proces přípravy keramických pěn byl dokumentován fotoaparátem Nikon D 50 s makroobjektivem (Nikon, Japonsko). Focení probíhalo vždy po nanesení 1. vrstvy, po kalcinaci a po slinování a příp. po nanesení 2. vrstvy. Pro měření výtokové doby suspenzí byl použit Fordův pohárek (Dioptra Turnov, Česká republika) o průměru výtokové díry 6 mm (Obr. 4.4). Měření výtokových časů probíhalo podle normy ČSN EN ISO 2431. Rozložení distribuce částic (granulometrie) bylo měřeno na přístroji LA-950 (Horiba, Japonsko). Pro zjištění velikosti částic prášku Disperal byl použit přístroj Zetasizer 3000 HSA (Malvern, UK). Fázové složení keramických pěn bylo zjištěno pomocí RTG difrakční analýzy na přístroji X'pert (Philips, Holandsko) se středovým semifokusačním uspořádáním s použitím Co katody. Vzorky byly zality do epoxidové pryskyřice ve vakuovacím zařízení Epovac (Struers, Dánsko) a leštěny na přístroji Tegra Pol-25 (Struers, Dánsko). Detaily mikrostruktury pěn byly pořízeny na SEM mikroskopu Philips XL30 (FEI Europe, Holandsko) s EDS analyzátozem. Pevnost v tlaku byla měřena na přístroji TIRAtest 2300 (Tira, Německo) se softwarem LABtest 3.0.

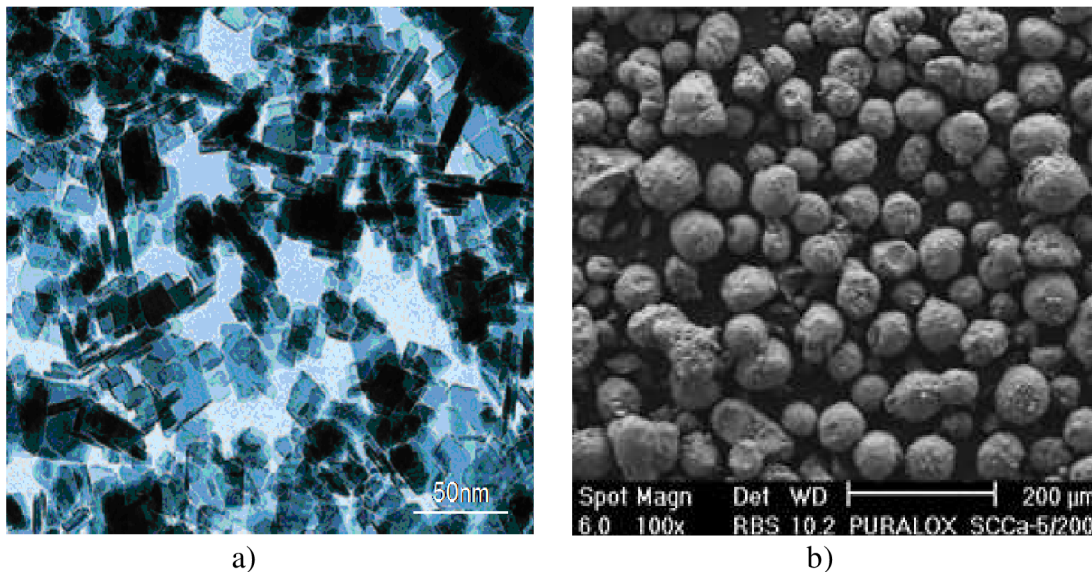


Obr. 4.4 Fordův výtokový pohárek

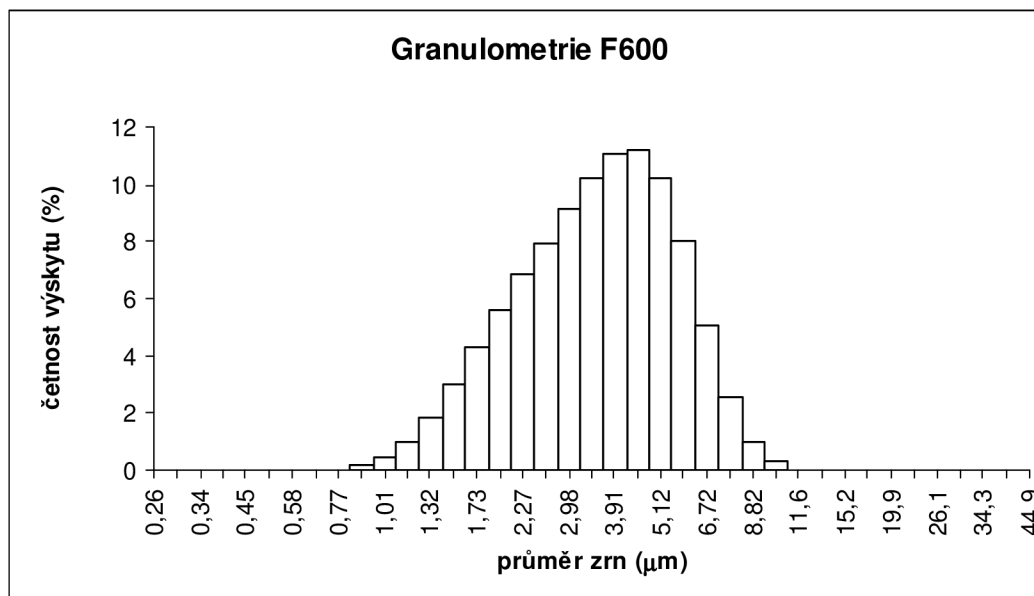
## 5. Diskuze a výsledky

### 5.1 Charakterizace keramických materiálů

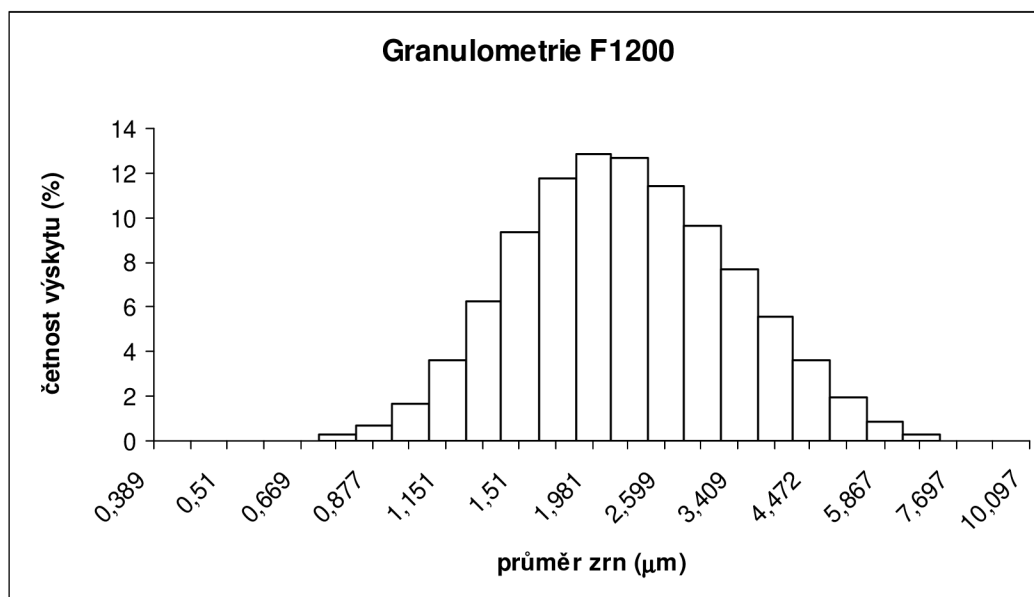
Informace o rozložení velikosti částic práškových materiálů byly získány granulometrií. Mletý korund o zrnitosti F600 dosahuje průměrné velikosti částic 3,58  $\mu\text{m}$ . Při zrnitosti F1200 se velikost částic pohybovala kolem 2,27  $\mu\text{m}$ . Z grafů (Obr. 5.2 a 5.3) je patné, že prášek F1200 má užší interval distribuce velikosti částic než prášek F600. Dosažené hodnoty jsou shrnuty v tabulce 5.1.



Obr. 5.1 Morfologie částic Disperalu znázorněná pomocí a) TEM a b) SEM mikroskopie [5]



Obr. 5.2 Granulometrie mletého korundu F600

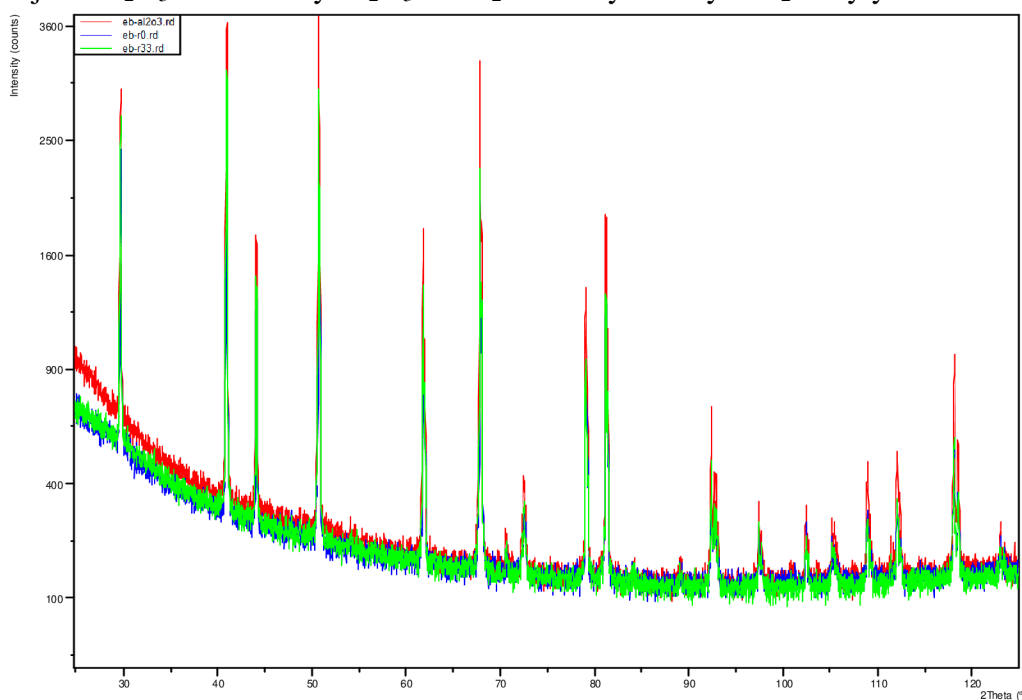


Obr. 5.3 Granulometrie mletého korundu F1200

Tab. 5.1 Velikost částic jednotlivých prášků

Materiál	Velikost částic
Mletý korund F600	3,59 µm
Mletý korund F1200	2,27 µm
Disperal SOL P3	25 nm

Spektra získaná rentgenovou difrakcí (Obr. 5.4) se pro pěny Ř0 (pěna, kde 1. vrstva je na bázi TEOSu a 2. vrstva je z  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Ř33 (pěna, kde 1. vrstva je na bázi ředěného TEOSu a 2. vrstva je z  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) a D (pěna, kde 1. a 2. vrstva je z  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) se překrývají. RTG spektra odpovídají  $\alpha$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Sloučeniny  $\text{Al}_2\text{O}_3$  s  $\text{SiO}_2$  nebo krystalický  $\text{SiO}_2$  nebyly detekovány.



Obr. 5.4 Rentgenová spektra keramických pěn  
(červená - pěna D/22, modrá - pěna Ř0/24, zelená - pěna Ř33/22)

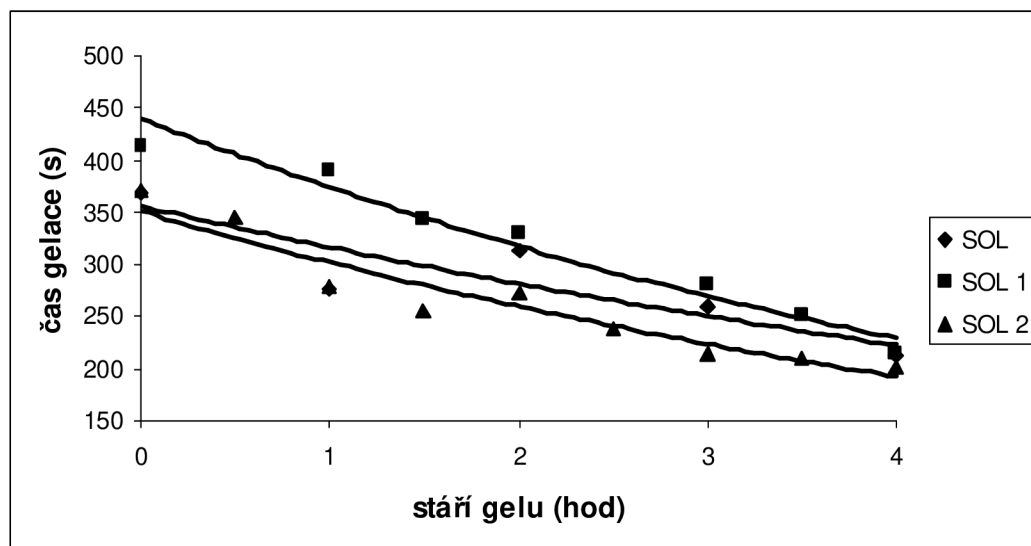


## 5.2 Vyhodnocení času gelace v závislosti na stáří solu

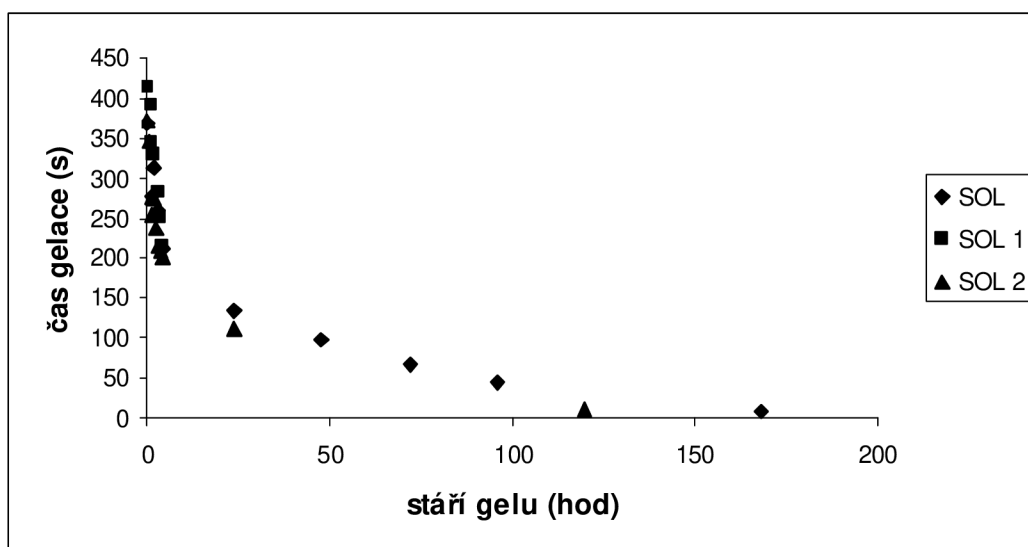
Při přípravě solu připraveného z alkoholu obsahujícího TEOS bylo nezbytné dodržet přesný technologický postup, tj. 1,3 % vodný roztok kyseliny chlorovodíkové byl přikapáván do TEOSu. Při obráceném pořadí nastala okamžitá gelace, tudíž nebylo možno tento sol použít. Jako podstatný faktor při přípravě se ukázal vliv teploty. Při správné přípravě byl sol bezbarvý bez přítomnosti jiných fází. Při špatném chlazení se sol jevil zakalený, což může být následek polykondenzačních reakcí vedoucí ke vzniku aglomerátů  $\text{SiO}_2$ .

Byly připraveny 3 soly (SOL, SOL 1 a SOL 2), na kterých byl sledován vliv stáří solu na dobu gelace. Přestože byly soly připraveny při stejných podmínkách, každý sol vykazoval jiné časy gelace. Největších rozptylů bylo dosaženo při stáří solu do 4 hodin od přípravy (Obr. 5.5). U solů starších 4 hodin nebyl tento jev pozorován ve větší míře. Čas gelace byl měřen až do stáří solu 168 hod od přípravy, při delších časech došlo k okamžitému zgelování po přidání gelačního činidla (TEA). Po uplynutí 8 dnů sol samovolně zgelovatěl a po 14ti dnech gel vytvrdnul (polykondenzační pochody proběhly do konce). Při pohledu na graf (Obr. 5.6) je patrné, že graf je rozdělen na 2 části. Podobného průběhu bylo dosaženo i ve člancích [10, 11]. Během 24 hodin dochází k výrazným změnám vnitřní struktury a tedy i času gelace. V tomto období není sol vhodný pro plnění plnivem. Po 24 hodinách od přípravy je změna času gelace už pozvolná. Z výše zmíněných důvodů byl pro další experimenty využíván sol starý 24 hodin.

Za příznivé je u keramických suspenzí považováno thixotropní chování [59]. Thixotropní chování je popisováno na příkladu, kdy polymerní pěna je namočena do dostatečně tekuté suspenze tak, aby došlo zaplnění pórů suspenzí. Po vytažení polymerní pěny ze suspenze ulpívá na jeho povrchu rovnoměrná vrstva keramického materiálu s viskozitou, která brání stékání této vrstvy vlivem gravitace.



Obr. 5.5 Vliv stáří gelu na dobu gelace (detail)



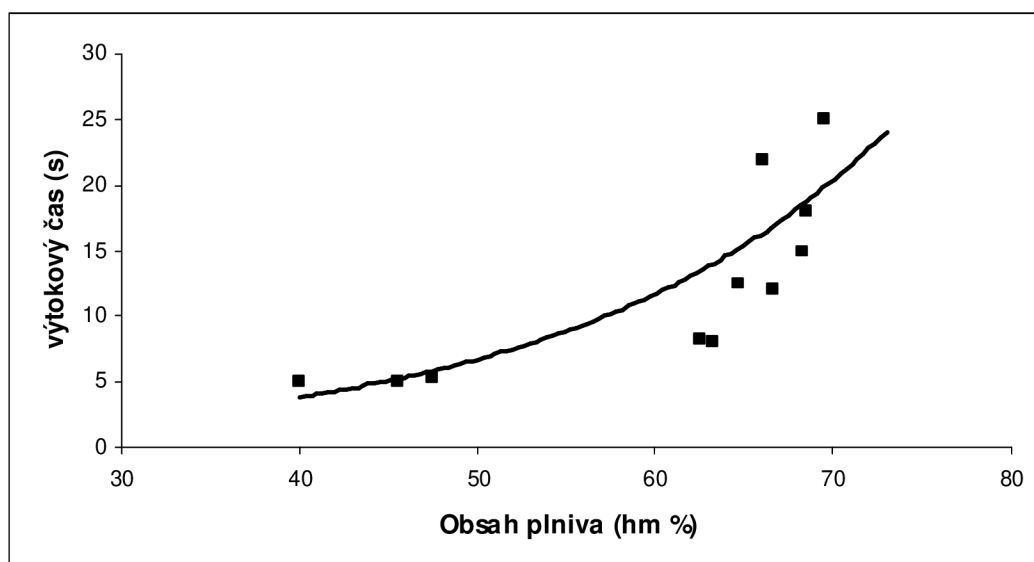
Obr. 5.6 Vliv stáří gelu na dobu gelace

### 5.3 Vyhodnocení vlastností suspenzí a keramických pěn

Cílem této diplomové práce byla příprava keramické pěny, která bude chemicky inertní, aby mohla sloužit jako filtr pro reaktivní látky, a také bude vykazovat uspokojivé mechanické vlastnosti. V této práci byly studovány 3 možnosti jak docílit požadované struktury. První možností bylo využít sol na bázi TEOSu. Vlastnosti solů, popř. keramických pěn na této bázi byly studovány na ústavu materiálových věd, FSI VUT Brně [11, 12, 59]. Na nosnou konstrukci pěny na bázi TEOSu je nanášena inertní vrstva  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Variantou této možnosti je využít zředěný sol, ve kterém byl snížen obsah  $\text{SiO}_2$ . Na tuto kostru byla opět nanášena inertní vrstva na bázi  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Třetí možností bylo připravit pěnu ze solů vytvořeného práškem Disperal, jež se vlivem polykondenzace a vysokých teplot přeměnil na  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Zkušenosti z předešlých prací předpovídají nízkou manipulační pevnost u tohoto typu pěny [61].

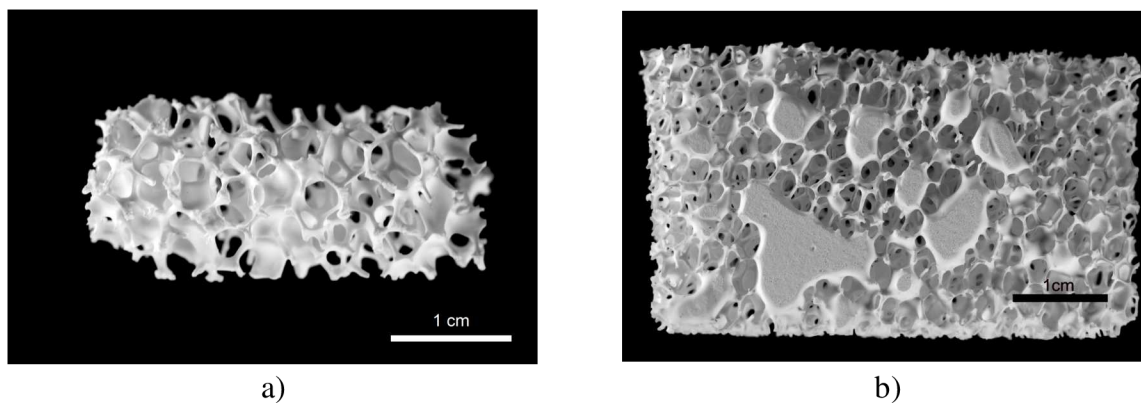
#### 5.3.1 Keramické pěny na bázi $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (Ř0)

Nejprve byla testována suspenze připravená zalkosolu obsahující TEOS. Sol starý 24 hodin byl plněn mletým korundem o zrnitosti F600 a F1200 v poměru 1:3 (25:75). Pro dosažení výtokového času mezi 12 s - 25 s bylo třeba 65-70 % plnění. Při překročení 40 % plnění došlo k výraznému nárůstu viskozity suspenze. Závislost výtokové doby na plnění nemá lineární, ale exponenciální charakter – jak dokazuje graf na obrázku 5.7. Podobné závislosti bylo dosaženo v práci Chou a kol. [62], kdy místo mletého korundu byl použit uhličitán sodný.



Obr. 5.7 Závislost výtokového času na obsahu plniva

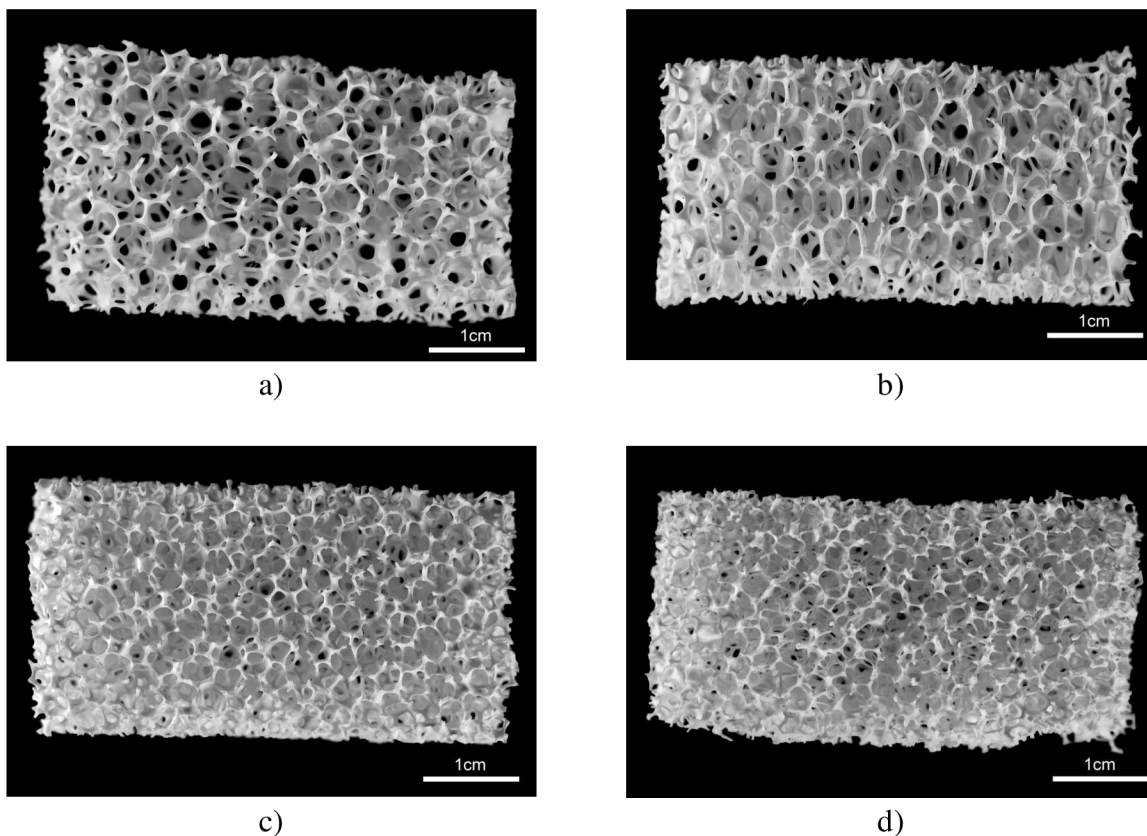
Od využití pěn ve tvaru válečků (Obr. 5.8a) bylo ustoupeno hned po prvních pokusech s namáčením. Suspenze na polymerní pění ulpívala nerovnoměrně, docházelo k deformaci jak pěny, tak i pórů. Pro další experimenty již nebyla použita. Bylo také potřeba vylepšit mechanismus odstraňování přebytečné suspenze. Samostatné profukování stlačeným vzduchem se ukázalo jako nedostatečné. Suspenze vlivem gravitace stékala u ucpávala póry (Obr. 5.8b), bylo třeba profouknout pěnu ještě jednou po 5 min od nanesení.



Obr. 5.8 Nevhodná struktura a) deformovaná pěna, b) zalepení pórů při nevhodné podložce

Dále byly hodnocena nevhodnější pěny. Vyhodnocení proběhlo na slinutých pěnách při výtokovém čase 13 s a 24 s na vzorcích Ř0/13 (Obr. 5.9) a Ř0/24 (Obr. 5.10). Snímky ukazují, že pěny byly tvořeny systémem prostorově propojené keramické sítě s póry o velikosti odpovídající původní polymerní pění použité jako templát. Některé póry byly ovšem zaslepeny tenkou keramickou membránou. Tento efekt je patrný zejména při vyšších výtokových časech (> 24 s), kdy viskozita suspenze brání požadovanému odstranění suspenze. Pěny Ř0 jsou samonosné, a udržují si stejnou strukturu i v další fázi kalcinace (při vyšších teplotách), kdy polymerní pěna již netvoří nosnou konstrukci [63]. Slinovací cyklus byl vybrán v souladu s články [59, 64]. Po vlastním vytvoření a usušení keramické pěny bylo potřeba odstranit polymerní pěnu. V článku [64] je doporučen postup zahřátí na 500 °C při

pomalém nárůstu 1 °C/min. Přitom probíhá postupný termický rozklad polymerní pěny na plynné produkty ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_x\text{H}_x$ ) a zhutňování keramického povlaku. Poté zvýšení teploty na 1400-1500°C s prodlevou 5 - 8 hod. V našem případě byl postup modifikován kalcinací na 800°C. Důvodem bylo zvýšení manipulační pevnosti. Slinování již probíhalo podle doporučeného schématu z literatury, přičemž prodleva byla zkrácena s ohledem na časovou náročnost a množství vzorků.



Obr. 5.9 Pěna Ř0/13 nanesená na polymerní pěny

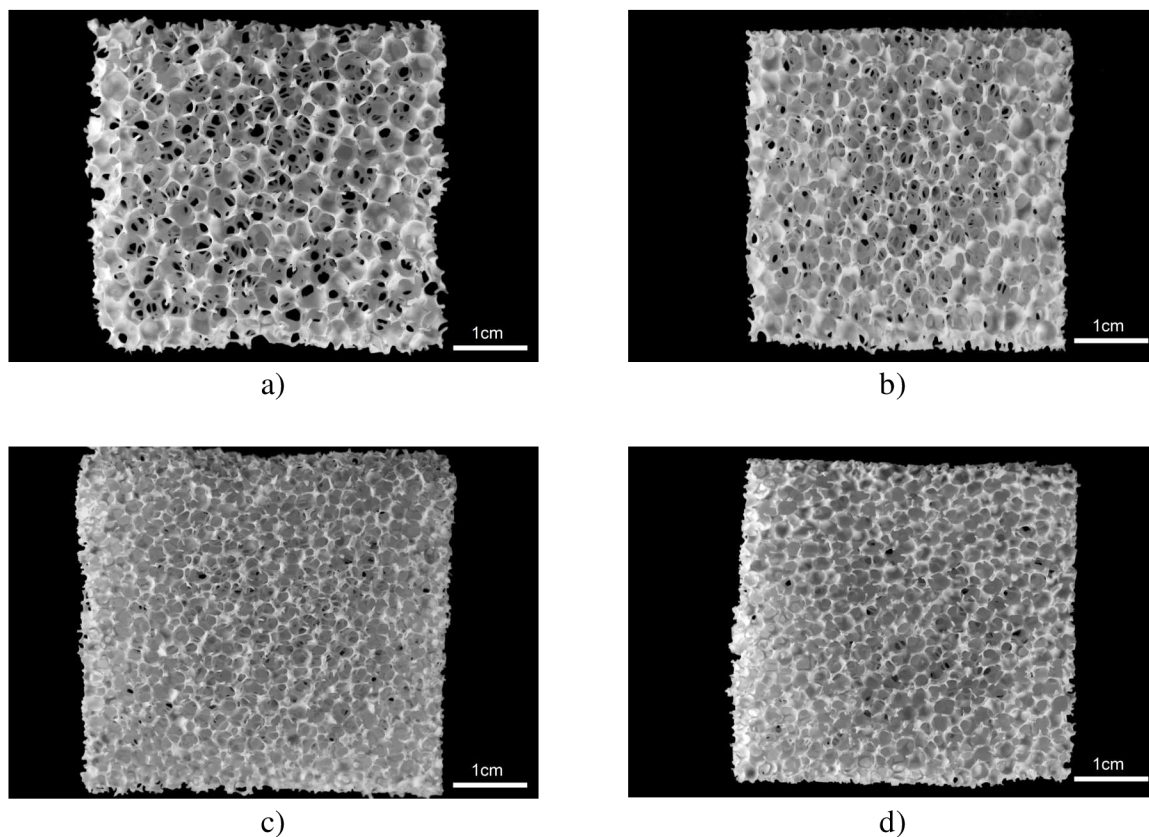
a) Bulpren S 32450 (VČ), b) Bulpren (B), c) Bulpren S 28190 (MČ), d) Filtren TM 30 (M)

Při makroskopickém pozorování obrázku 5.9 nejsou patné žádné defekty, které by mohly mít vliv na mechanické vlastnosti. Z obrázků 5.9 je dále patrné, že při výtokové rychlosti 13 s nedochází k tvorbě membrány v pórech ani u jednoho typu pěn.

Polymerní pěna M se ukázala jako všeobecně nevhodná, neboť z důvodu malé velikosti pórů dochází k jejich zaslepení a je velmi obtížné přebytečnou suspenzi odstranit aniž by se zabránilo odstranění suspenze na povrchu. Polymerní pěna naplněná keramickou suspenzí se pod svou váhou deformuje, což znesnadňuje manipulaci se vzorkem před usušením. U pěny MČ bylo dosaženo ideálního poměru mezi zaslepeností pórů a pevností. Další zvyšování výtokového času u této suspenze by vedlo k nežádoucímu zalepování pórů. Pěny Ř0/13 VČ a B měly podobnou strukturu, póry nebyly zaslepené, avšak byl zde prostor ke zvyšování šířky síťové struktury - a tím i pevnosti.

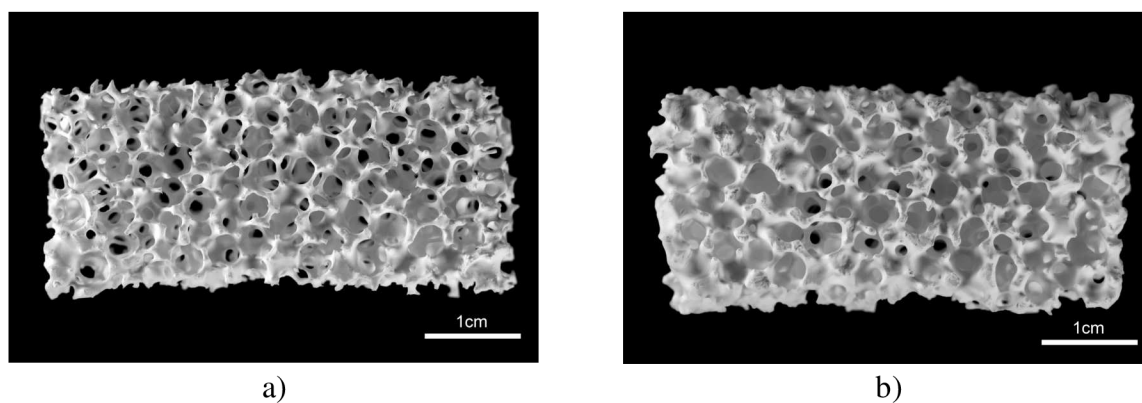
U pěn s výtokovým časem 24 s (Obr. 5.10) už docházelo k mírnému zaslepení pórů u pěn VČ a B. Manipulační pevnost těchto pěn byla na takové úrovni, že pěna mohla být přemísťována ihned po depozici. bez problémů přemísťovat. Nevýhodou pěn B byly protáhlé póry polymerní pěny, které přenášely tuto strukturu na keramickou pěnu a mohly by vést

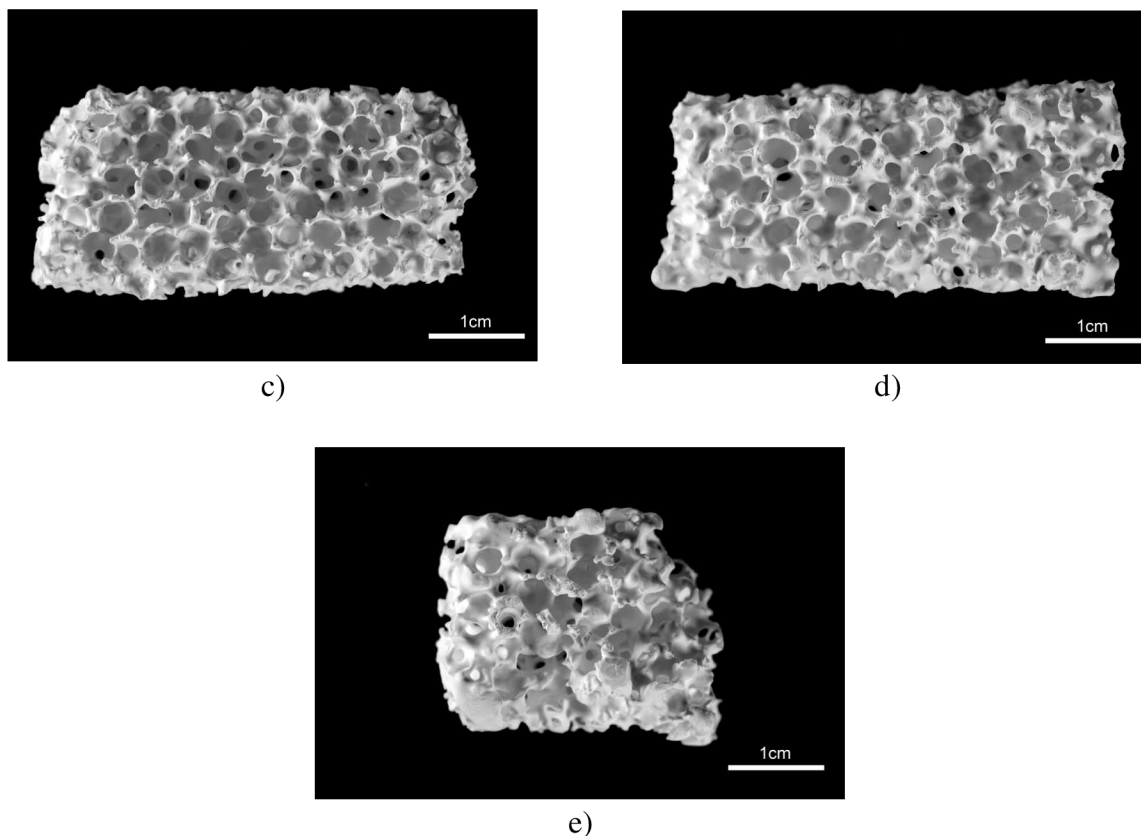
k anizotropii. Mezi póry u pěny MČ a M byly keramické blány. Z výše uvedených důvodů byla jako nosná pěna pro 2. vrstvu vybrána pěna s označením VČ s výtokovým časem 22 s.



Obr. 5.10 Pěna Ř0/24  
a) VČ, b) B, c) MČ, d) M

Z důvodu chemické inertnosti byla na pěnu nanesena 2. vrstva suspenze označované jako S5 (6 %  $\text{AlOOH}$ ). Změnu ve velikosti pórů je možné pozorovat na obrázcích 5.11. Bylo testováno několik výtokových časů pro 2. vrstvu: 5 s (Obr. 5.11a), 8 s (Obr. 5.11b), 10 s (Obr. 5.11c), 16 s (Obr. 5.11d) a 24 s (Obr. 5.11e). Z obrázků je patrné, že při výtokovém čase 5 s a 8 s nedochází k výraznému nárůstu vrstvy. Zatímco při časech 16 s a 24 s bylo zaslepení pórů již tak výrazné, že pěna jako filtr ztrácela využitelnost. Jako nejvhodnější výtoková doba se pro 2. vrstvu ukázal čas 10 s.

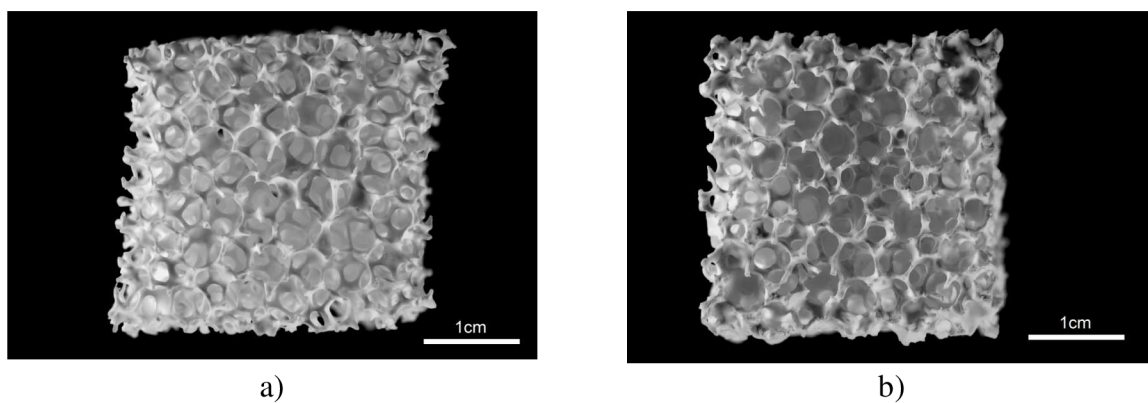


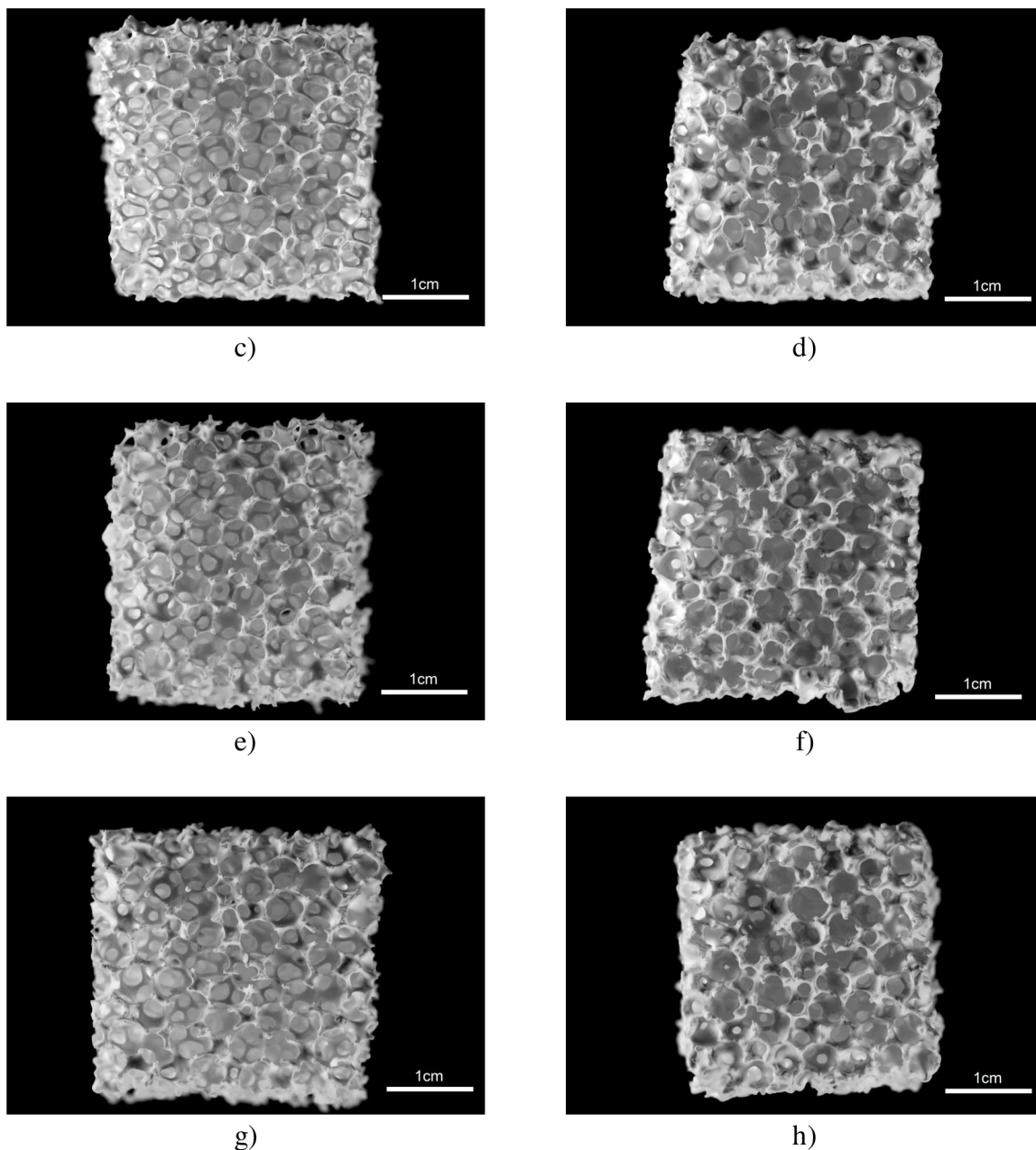


Obr. 5.11 Pěny Ř0/22, na které byla naneseena 2. vrstva o rozdílném výtokovém času a) 5 s, b) 8 s, c) 10 s, d) 16 s, e) 24 s dále značené jako Ř0/22/5 - 24

Změna ve struktuře po naneseení 2. vrstvy o výtokovém času 10 s je patrná z obrázku 5.12. Po naneseení 2. vrstvy došlo ke zmenšení velikosti pórů. U vzorků Ř0/21/10 a Ř0/24/10 bylo patrné zaslepování malých pórů. Vliv na zaslepování pórů měla také struktura vytvořená po namáčení 1. vrstvy. Pro povlakování 2. vrstvou bylo nutné použít pouze vzorky se strukturou bez vad.

Podle Zhu a kol. [65] by hmotnost pěny v jednotkovém objemu měla růst s obsahem plniva (tedy i výtokovým časem). Toho se podařilo docílit, jak ukazuje tabulka 5.2., kde hmotnost pěny plynule roste s objemem plniva až na pokles hmotnosti pěny Ř0/24/10, což mohlo být způsobeno nedodržením identického technologického postupu – při vyfukování bylo odstraněno více suspenze než u předchozích.





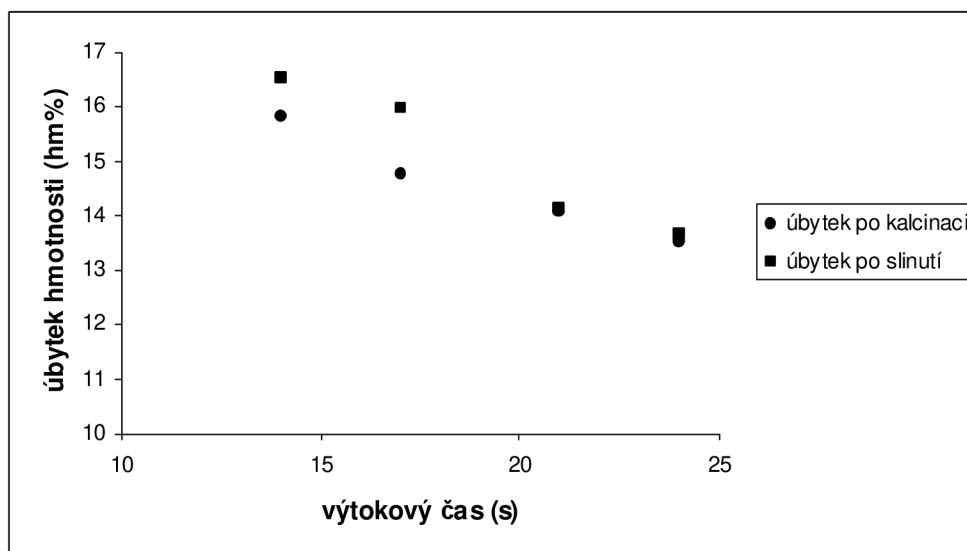
Obr. 5.12 Porovnání struktury pěny po nanesení

a) 1. vrstvy Ř0/14, b) 2. vrstvy Ř0/14/10, c) 1. vrstvy Ř0/17, d) 2. vrstvy Ř0/17/10,  
 e) 1. vrstvy Ř0/21, f) 2. vrstvy Ř0/21/10, g) 1. vrstvy Ř0/24, h) 2. vrstvy Ř0/24/10

Hmotnostní úbytek po kalcinaci pěn Ř0 byl závislý na výtokovém čase (Obr. 5.13). S rostoucím výtokovým časem klesal hmotnostní úbytek. Tento jev mohl být spojen s tím, že s rostoucím výtokovým časem klesal podíl organických látek, které jsou odstraněny během kalcinace. Měření smrštění u pěn bylo problémové vzhledem k nepravidelnosti pěny. Orientační hodnota smrštění po slinutí je přibližně 4 % ve směru x, y i z. Smrštění má tedy izotropní charakter, což odpovídá publikaci [63].

Tab. 5.2 Změna hmotností po sušení, kalcinaci a slinování

Označení vzorku	Hmotnost pěny (g)					
	Polymerní pěny	Vysušená	Kalcinovaná	Po nanesení 2. vrstvy	2.vrstva po kalcinaci	2.vrstva po slinutí
Ř0/14/10	0,55	6,98	5,79	21,12	18,34	18,26
Ř0/17/10	0,49	8,18	7,00	24,47	21,37	21,28
Ř0/21/10	0,53	9,41	8,19	27,78	23,97	23,86
Ř0/24/10	0,50	8,56	7,28	23,88	20,44	20,35

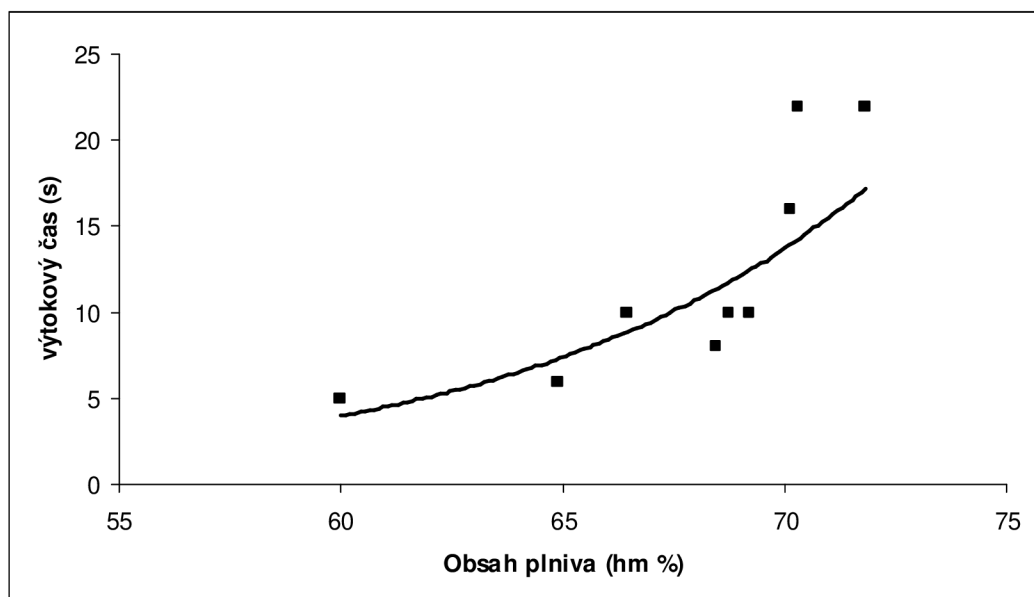


Obr. 5.13 Úbytek hmotnosti u pěn Ř0 po kalcinaci a slinutí

### 5.3.2 Keramické pěny na bázi Disperalu a mletého korundu (D)

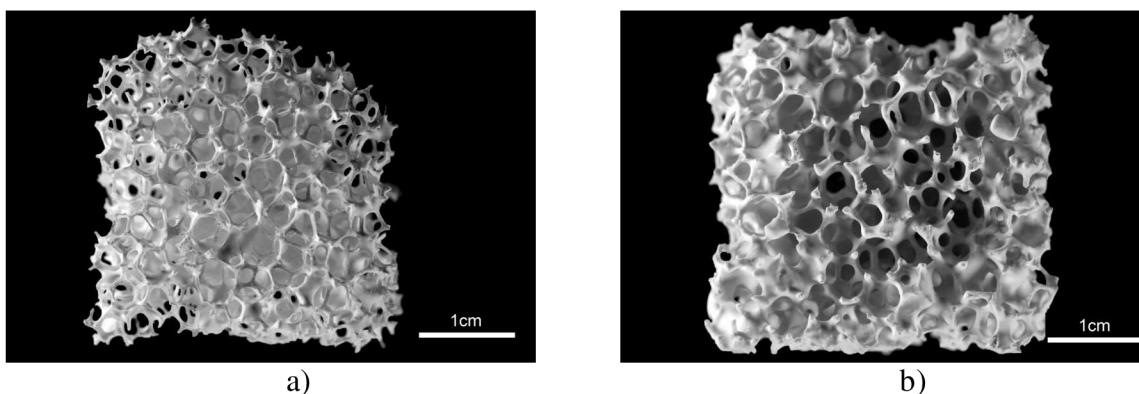
Suspenze na bázi AlOOH byla připravena ve dvou provedeních, z prášku Disperal no. 59832 a Disperal P3 no.10090. První jmenovaný Disperal po 24 hodinách v suspenzi nevytvořil v delším časovém horizontu stabilní suspenzi, u Disperalu SOL P3 po 24 hodinách vznikl zgelovatělý sol. Vzhledem k tomu, že Disperal no. 59832 není stálý, bylo od jeho dalšího použití upuštěno. Vodné suspenze s obsahem Disperalu 22,7 % (po kalcinaci 20 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a 12,8 % (po kalcinaci 10 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) po 24 hodinách od připravení se samovolně přeměnily na gel, který bylo obtížné rozmíchat. Suspenze s obsahem Disperalu 6,4 % (po kalcinaci 5,4 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) vytvořila neztuhlý sol. Vzhledem k tomu, že u tohoto solu nedošlo k sedimentaci ani po 5 dnech, byl vybrán jako výchozí sol (S5) pro další experimenty.



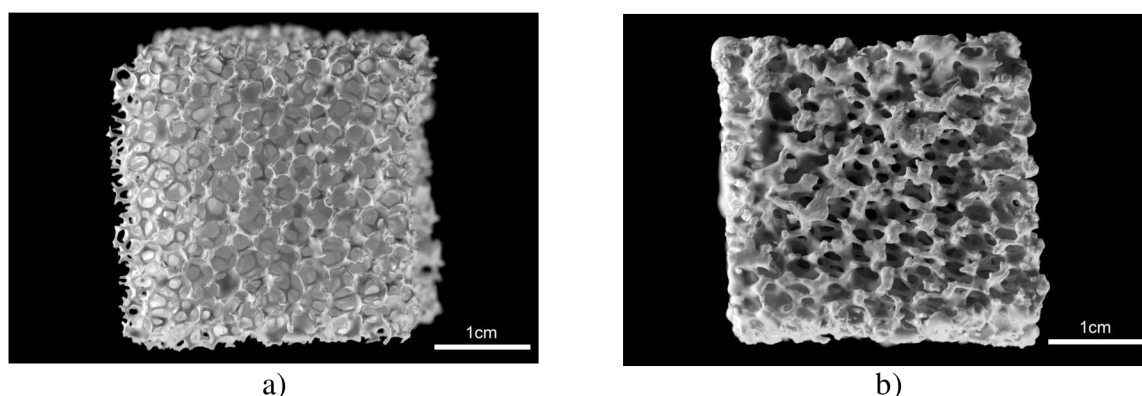


Obr. 5.14 Závislost výtokového času na obsahu plniva v suspenzi

Sol (D5) na bázi Disperalu starý 24 hodin byl plněn mletým korundem o zrnitosti F1200. Pro dosažení výtokového času mezi 12 s – 25 s bylo třeba 65 – 70 % plnění. Závislost výtokové doby má podobný charakter jako sol na bázi TEOSu – tedy exponenciální charakter (Obr. 5.14) – obdobně jako [62]. Vzniklá suspenze ovšem neměla dobrou adhezi k polymerní pěně. Pokud nebyl výtokový čas mezi 22 - 25 s, byla na polymerní pěnu nanášena pouze tenká vrstva, která neměla dostatečnou pevnost a vykazovala četné porušení struktury. Pěny s výtokovým časem menším než 22 s se úplně rozpadly. Problémem bylo také zalepování pórů ve středu pěny. I přes odpovídající péči (odstraňování přebytečné suspenze válcováním, profukováním, odkládáním na pórovitou podložku) se nepodařilo zabránit zaslepování pórů. Pěna D/22 byla po kalcinaci velmi křehká – z 5 vzorků se 2 rozpadly při kalcinaci a se zbytkem nebylo možné manipulovat dokud nebyly slinuty. Bylo také vyzkoušeno využití pěny s malými póry MČ. I přes nízkou manipulační pevnost nedošlo k rozpadu pěny při kalcinaci příp. slinutí. Všeobecně, pěny D byly sice chemicky inertní, ale manipulační pevnost byla velmi špatná. Potřeba nanášení 2. vrstvy zde měla jiný účel než v případě pěn připravených z alkoholu obsahující  $\text{SiO}_2$ , a to zvýšení pevnosti. Po slinutí byla tedy na pěnu D (stejně jako v případě pěn Ř0) nanášena 2. vrstva ze suspenze S5 plněné mletým korundem F1200, aby výtokový čas byl 10 s. Optické porovnání pěn s 1 a 2 nanesenými vrstvami je na obr. 5.15. U pěny D/22 MČ se ukázalo nanášení 2. vrstvy jako nežádoucí. Po nanášení 2. vrstvy bylo obtížné pěnu profouknout – došlo k zalepení pórů (Obr. 5.16b), a tudíž byla pěna neprůchozí pro tekutiny. Pro přípravu pěny s malými póry (MČ) bylo nejvhodnější využít výtokový čas 22 s bez nanášení 2. vrstvy. Tato pěna si po kalcinaci udržela tvar a po slinutí měla manipulační pevnost (Obr. 5.16). V případě velkých pórů (VČ) je nanášení 2. vrstvy nezbytné. Hmotnostní úbytek u pěn D/22 po slinutí činil 23,98 %.



Obr. 5.15 Pěna s velkými póry (D/22 VČ) připravená ze solu na bázi AlOOH  
a) před, b) po nanesení 2. vrstvy



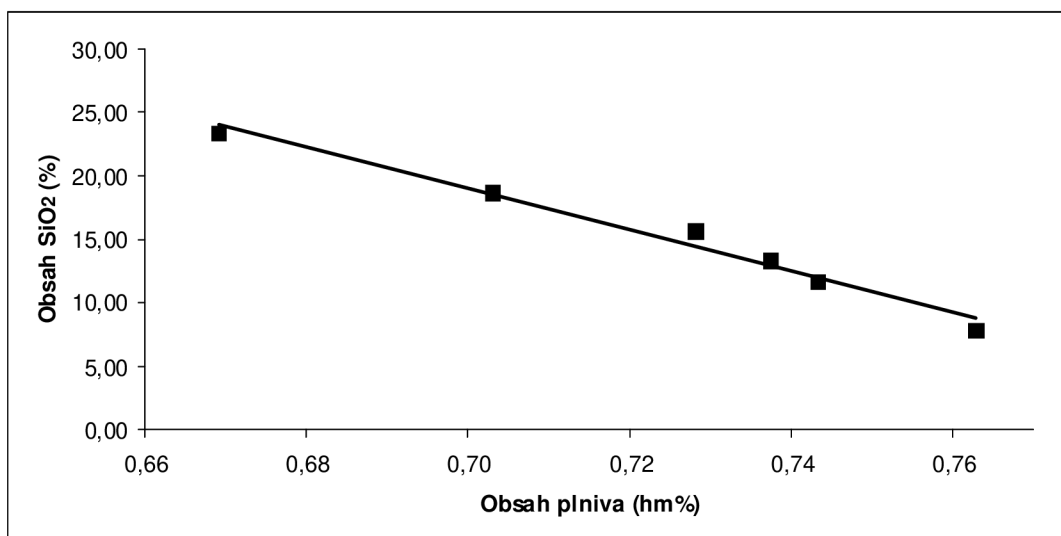
Obr. 5.16 Pěna s malými póry (D/22 MČ) připravená ze solu na bázi AlOOH  
a) před, b) po nanesení 2. vrstvy (zalepené póry)

### 5.3.3 Keramické pěny se sníženým obsahem SiO<sub>2</sub> (Ř20-Ř66)

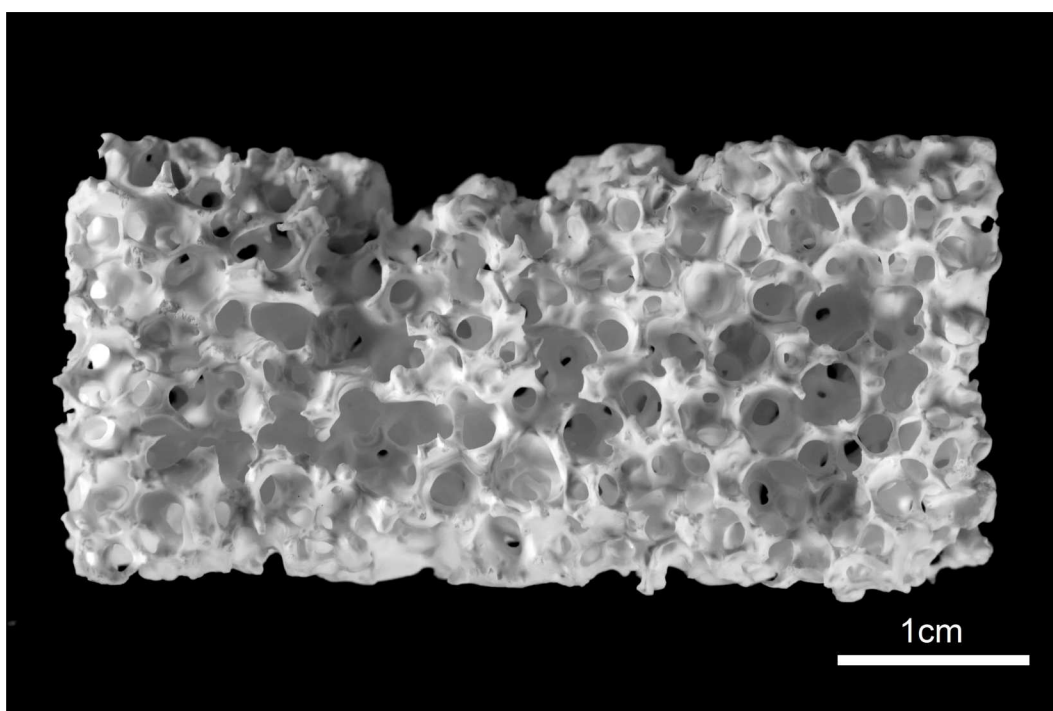
Všechny suspenze uvedené v této kapitole byly ředěny podle tabulky 5.3 a plněny tak, aby dosáhly optimálního výtokového času 22-24 s. Pokles obsahu SiO<sub>2</sub> s rostoucím obsahem etanolu je dán obrázkem 5.17. Adheze suspenzí zůstala zachována i při nejvyšším zředění TEOS : etanol 1:2 (Ř66). Vzorky Ř50 a Ř66 se částečně rozpadly už při kalcinaci v peci. Vzorek Ř43 se rozpadl při pokusu o nanesení 2.vrstvy. U vzorků Ř33 a Ř20 bylo po nanesení 2. vrstvy (suspenze S5 plněná mletým korundem F1200) a ofukování patrný rozpad pěnové struktury v důsledku nízké pevnosti (Obr. 5.18). Tento postup se tedy ukázal jako nepřilíš vhodný.

Tab. 5.3 Změna obsahu SiO<sub>2</sub> se změnou plnění

Označení vzorku	Sol (hm %)	TEOS (g)	SiO <sub>2</sub> (hm %)	F600 (g)	F1200 (g)	Plnění (hm %)	Výtokový čas (s)
Ř0	100,00	81,31	23,45	48,50	145,5	0,67	22
Ř20	82,95	65,05	18,76	54,75	164,25	0,70	22
Ř33	70,86	54,20	15,63	60,42	181,25	0,73	24
Ř43	61,85	46,46	13,40	62,25	186,75	0,74	23
Ř50	54,87	40,65	11,72	63,25	189,75	0,74	24
Ř66	37,81	27,10	7,82	68,00	204,00	0,76	23



Obr. 5.17 Pokles obsahu SiO<sub>2</sub> s rostoucím obsahem plniva v suspenzi



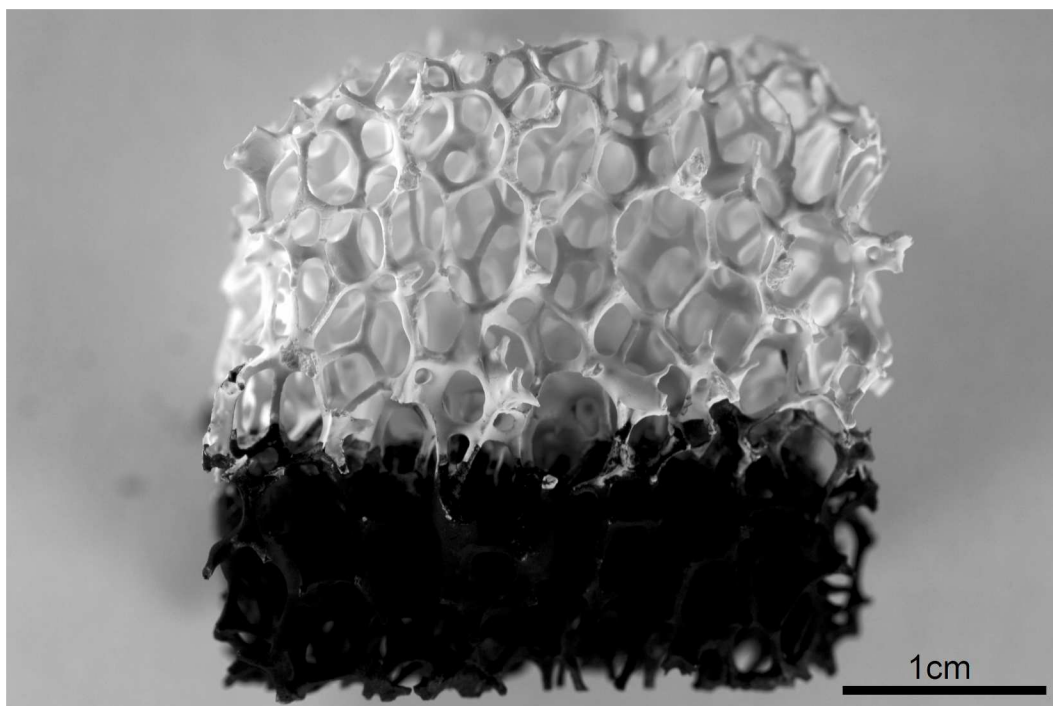
Obr. 5.18 Pěna Ř33/22 po nanesení 2. vrstvy

Měření hmotností u vzorků Ř20-66 po nanesení vrstvy nebylo možné. Vzorky se rozpadaly a měření hmotnosti by bylo neobjektivní. Hmotnosti úbytek po kalcinaci byl závislý na obsahu TEOSu (pojiva) s klesajícím obsahem klesal hmotnostní úbytek. Průměrný úbytek hmotnosti po kalcinaci činil 20,72 % a po slinutí 23,77 %.

#### 5.3.4 Pěna povlakovaná perovskitem

I přesto, že suspenze perovskitu a ethanolu byla málo viskózní (výtokový čas byl menší než 5 s) suspenze měla vynikající krycí vlastnosti. Po nanesení 5 vrstev vznikla rovnoměrná vrstva v celém objemu pěny (Obr. 5.19). Vzhledem k nízké tloušťce vrstvy

nedošlo k výraznému zmenšení pórů. I přes nízkou manipulační pevnost pěny a také „špinění“ perovskitu je tato pěna vhodná pro využití při heterogenní katalýze jako katalyzátor.

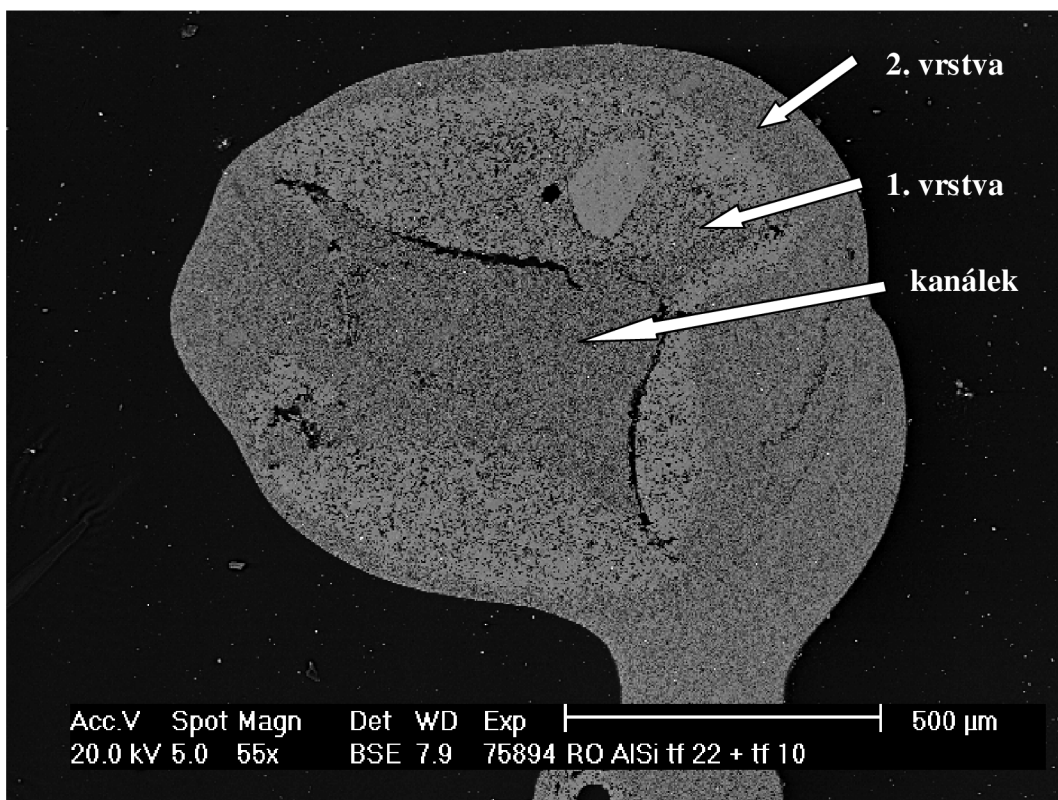


Obr. 5.19 Pěna D/22 po nanesení vrstvy perovskitu

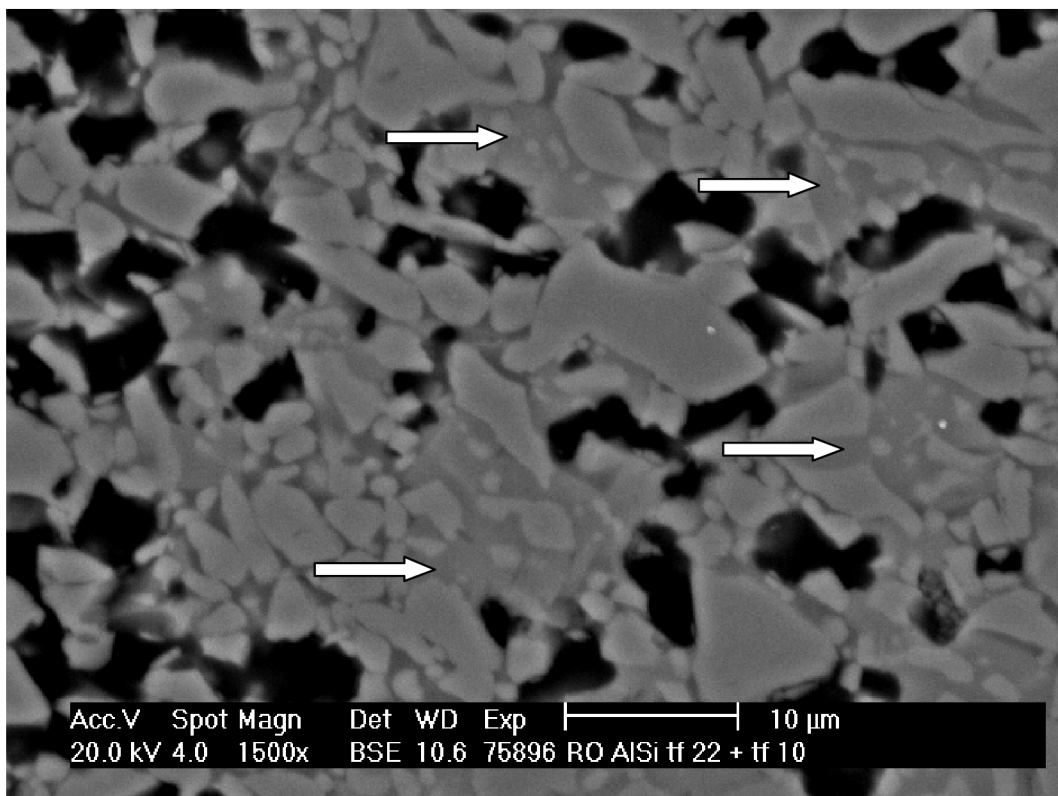
#### 5.4 Studium mikrostruktury pěn

U pěn Ř0, Ř33 a D byly pořízeny 2 fotografie. Nejprve byl udělán snímek se zvětšením 55x a poté detail slinutých částic při 1500 násobném zvětšení. Bylo dosaženo struktury typické pro keramické pěny připravené replikační metodou s využitím polymerního templátu [2, 24]. Kanálek vytvořený odstraněnou polymerní pěnou, 1. a 2. vrstvu lze rozeznat u všech typů pěn. U pěn Ř0/22/10 (Obr. 5.20) je kanálek zaplněný keramickou suspenzí. Ve struktuře jsou také přítomny artefakty (aglomeráty mletého korundu), to je známkou toho, že suspenze nebyla ideálně rozmíchána. Šipkami na obrázku 5.21 jsou označeny oblasti výskytu vyššího obsahu Si, který může patřit křemennému sklu nebo amorfním sloučeninám  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{SiO}_2$ . To bylo identifikováno EDS analýzou. Černé oblasti (Obr. 5.21, 5.23, 5.25) byly identifikovány jako póry, které jsou následkem nedokonalého slinutí  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zrn. I přesto, že byla dodržena teplota uvedená v článku [64], v případě mnou připravených pěn se teplota  $1500^\circ\text{C}$  jeví jako nedostatečná.

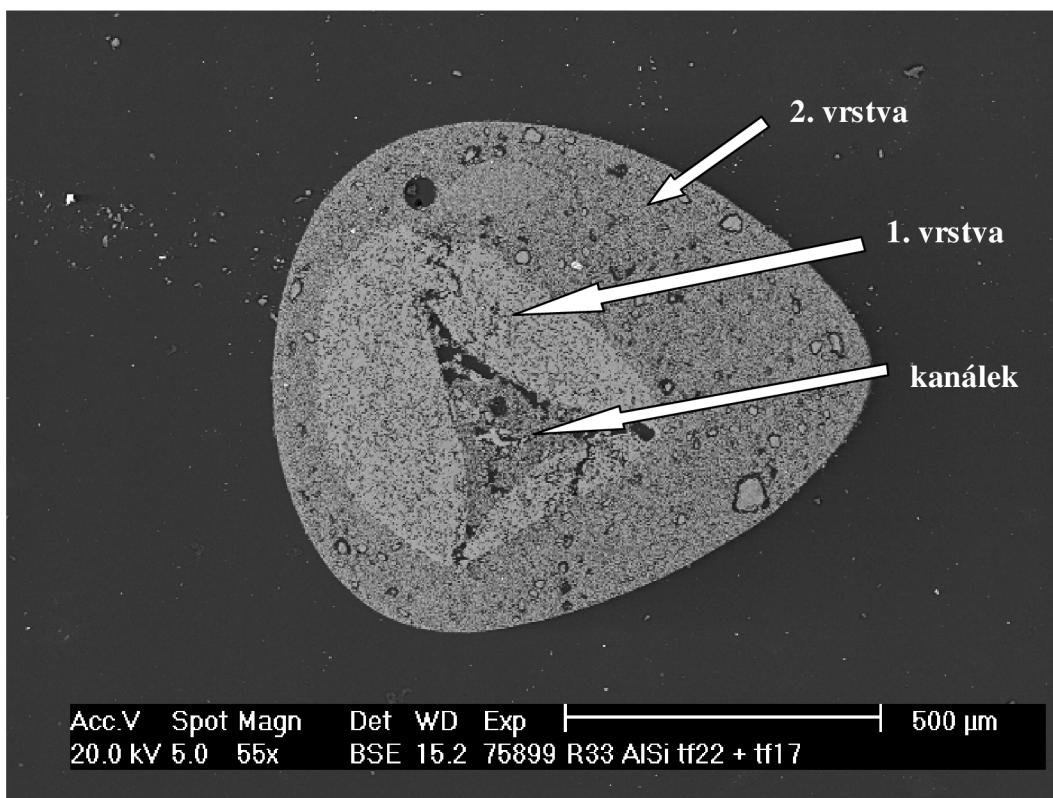
U pěny Ř33/22 po nanesení 2. vrstvy (Obr. 5.22) je mezifázové rozhraní více patrné. Ve slinuté pěně se opět vyskytují artefakty. Kanálek je zaplněný suspenzí jen částečně. Obrázek 5.23 znázorňuje detail rozhraní mezi suspenzí na bázi TEOSu ředěnou etanolem a suspenzí na bázi  $\text{AlOOH}$ . V horní části obrázku lze pozorovat strukturu tvořenou pouze  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , zatímco ve spodní části je struktura  $\text{Al}_2\text{O}_3$  s amorfním  $\text{SiO}_2$ . Obrázek 5.24 znázorňuje strukturu pěny vytvořené pouze z  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



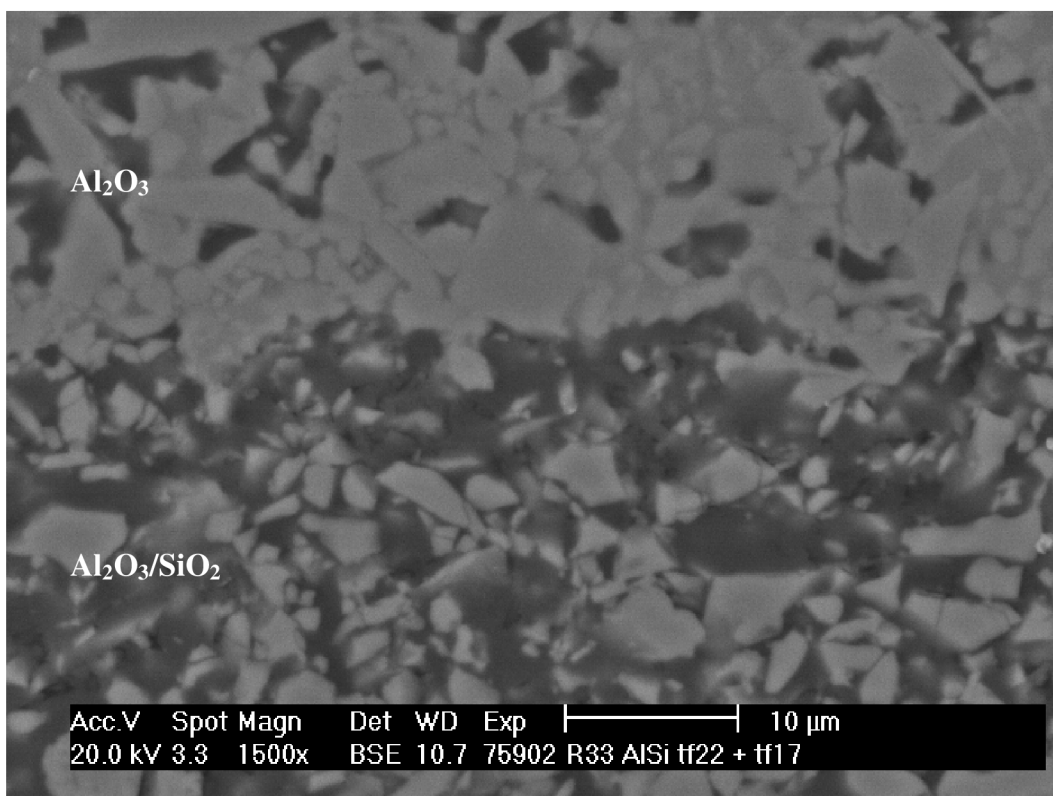
Obr. 5.20 Příčný řez pěnou Ř0/22 po nanesení 2. vrstvy



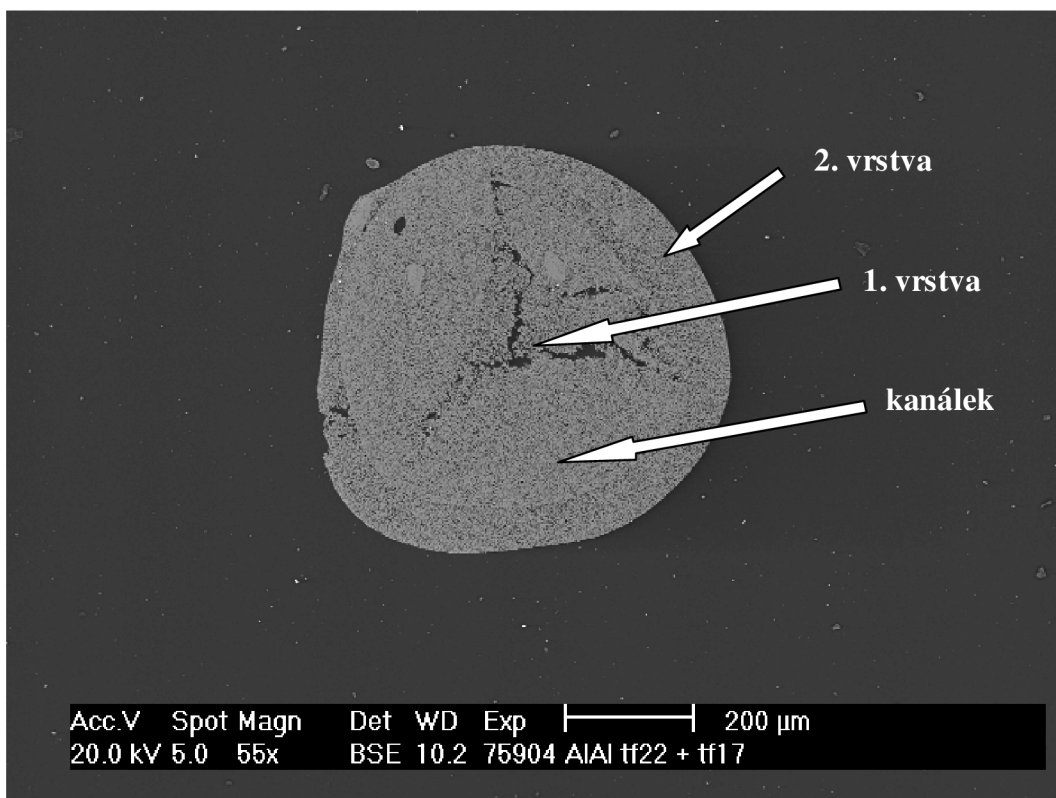
Obr. 5.21 Struktura pěny Ř0/22 (detail), šipkami jsou označeny oblasti zvýšeného obsahu Si



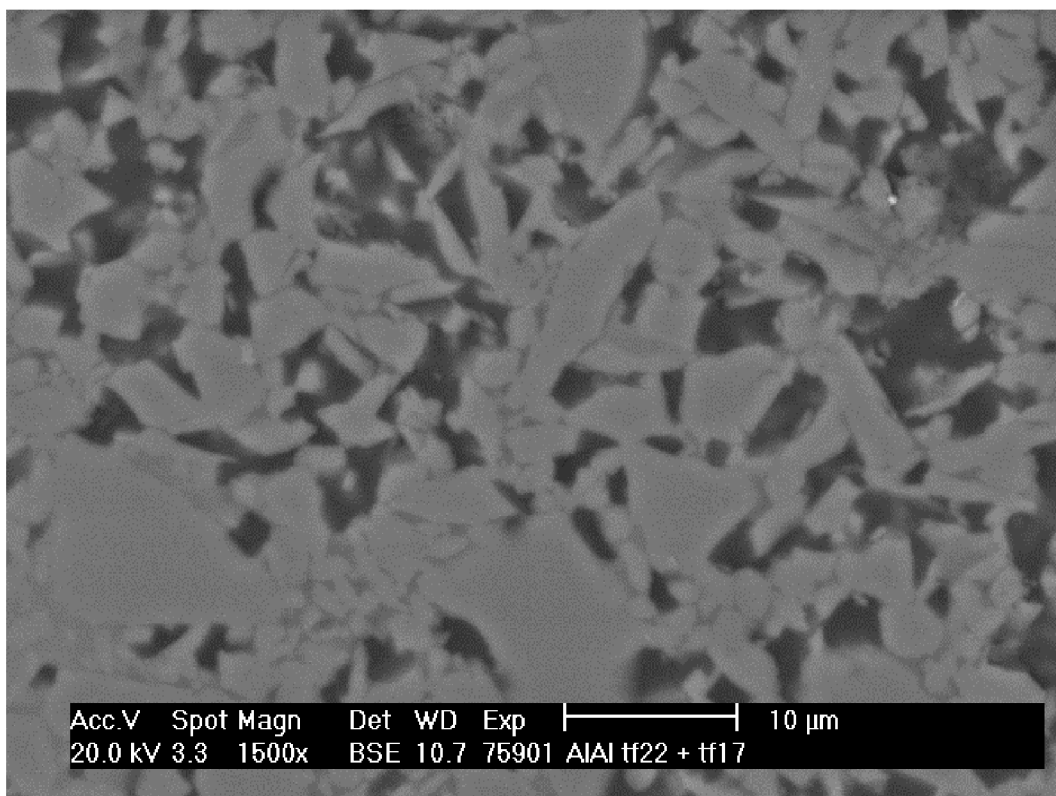
Obr. 5.22 Příčný řez pěnou Ř33/22 po nanesení 2. vrstvy



Obr. 5.23 Struktura pěny Ř33/22 (detail rozhraní)



Obr. 5.24 Příčný řez pěnou D/22 po nanesení 2. vrstvy



Obr. 5.25 Struktura pěny D/22 (detail)

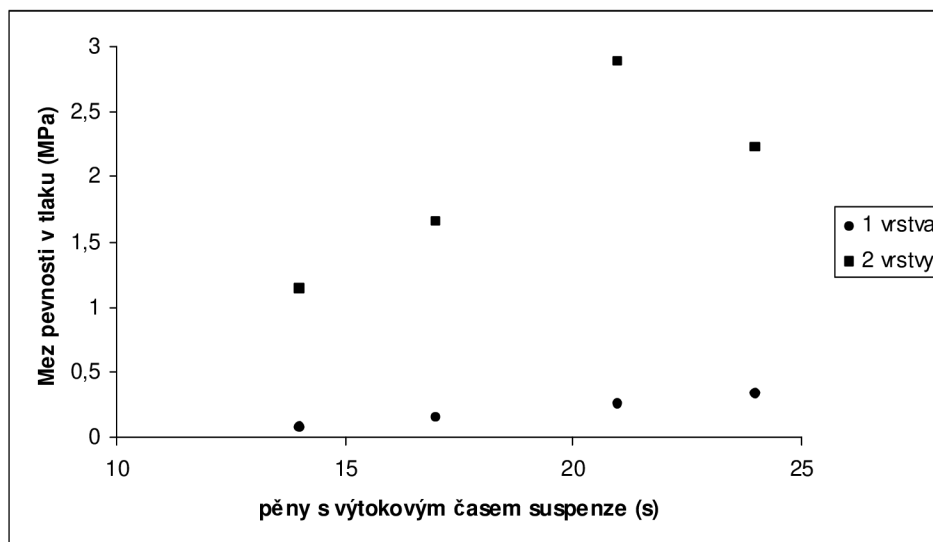
## 5.5 Zkouška pevnosti v tlaku

Pevností v tlaku dosažených na přístroji TIRAtest jsou uvedeny v tabulce 5.4 a na obrázku 5.26. Vzhledem k charakteru keramických materiálů obecně, je potřeba mechanické vlastnosti zpracovávat jako statický soubor. Z důvodu náročnosti přípravy pěnových vzorků nebylo možné vytvořit dostatečně velký soubor, a proto je nutné brát tyto údaje jako informativní. Za hodnotu meze pevnosti v tlaku byla brána nejvyšší dosažená hodnota. Vyšší pevnost v tlaku u pěny Ř0/21/10 než u pěny Ř0/24/10 byla pravděpodobně způsobena špatným technologickým postupem – při odstraňování přebytečné suspenze po nanesení 2. vrstvy došlo k nadprůměrnému úbytku, což lze dokázat nižší hmotností pěny. Po dopočítání relativní hustoty dostaneme graf na obrázku 5.27. S rostoucí relativní hustotou se hodnota meze pevnosti v tlaku zvyšuje. Pokud by dosáhla hodnoty 1, tak by hodnota meze pevnosti odpovídala hutné keramice. Tato závislost odpovídá grafu (Obr. 2.16) a také článku [22, 41].

Tab. 5.4 Pevnosti v tlaku pro vzorky Ř0

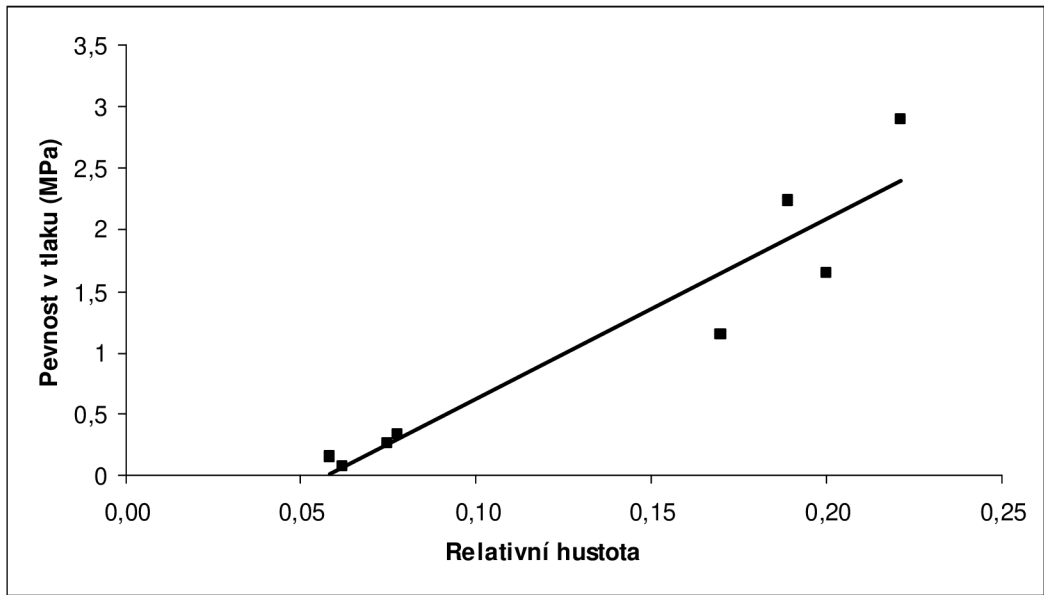
Označení vzorku	Relativní hustota (%)	Pevnost v tlaku (MPa)
Ř0/14	6,21	0,08
Ř0/17	5,81	0,15
Ř0/21	7,45	0,26
Ř0/24	7,77	0,33
Ř0/14/10	17,00	1,14
Ř0/17/10	20,00	1,65
Ř0/21/10	22,15	2,89
Ř0/24/10	18,89	2,23

Mez pevnosti v tlaku byla měřena i u vzorků Ř20-66 a D. Naměřené hodnoty po slinování jsou ovšem na hranici citlivosti přístroje. Zároveň se nepodařilo připravit vzorky, které by mohly být povlakovány 2. vrstvou a být použity v tomto experimentu. I přes informativní charakter obrázk 5.28 vykazuje dobrou shodu s literaturou [59]. Nejprve je pozorováno lineární chování při zkoušce pevnosti v tlaku. Poté pevnost v tlaku dosáhne maxima. Vždy, když pěnová struktura nevydrží aplikované napětí, objeví se pokles pevnosti [59], který dává grafu tzv. „zubatý tvar“ (Obr. 5.28).

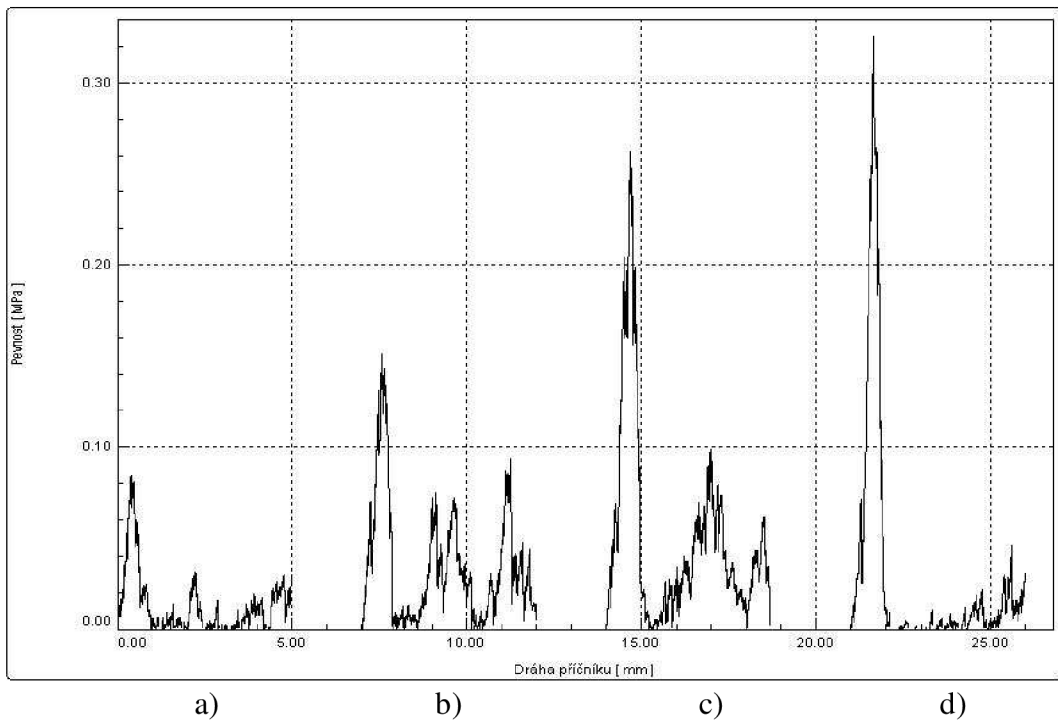


Obr. 5.26 Závislost výtokového času suspenze na pevnost v tlaku pěn Ř0





Obr. 5.27 Vliv relativní hustoty na pevnost v tlaku



Obr. 5.28 Závislost pevnosti v tlaku na relativní hustotě pěn  
 a) pěna Ř0/14, b) pěna Ř0/17, c) pěna Ř0/21, d) pěna Ř0/24

## 6. Závěr

Cíle diplomové práce byly splněny. Byly připraveny keramické pěny, které jsou chemicky inertní pro reaktivní látky a také vykázaly uspokojivé mechanické vlastnosti. Využití polymerních vzorků o rozměrech 33x12 mm, které by se daly vložit do reaktoru na heterogenní katalýzu se ukázalo nevhodné. Templát daných rozměrů se po nanesení suspenze deformoval. Vhodnějším přístupem se ukázalo využití polymerní pěny o rozměrech 50x25x17 mm, která by se po nanesení, kalcinaci a slinování mohla keramografickými metodami vytvarovat v těleso vhodné pro vložení do reaktoru.

Příprava keramických pěn s jádrem na bázi  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  a povrchem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Ř0) se ukázala jako správný směr. Tyto pěny vykazovaly uspokojivou mechanickou pevnost a vzhledem k nanesené vrstvě z  $\text{Al}_2\text{O}_3$  také chemickou inertnost. Jako nejlepší výtokový čas pro nosnou konstrukci se jevila hodnota okolo 22 s při obsahu plniva 66%. Druhá vrstva na bázi  $\text{AlOOH}$  měla výtokový čas 10 s a plnění 69 %. Nižší výtokový čas měl vliv na mechanickou pevnost. Pro dosažení ideální pěny bylo vhodné využít polymerní pěny Bulpren 32450 (VČ). Relativní hustota po nanesení 1. vrstvy byla 7,45 %, po nanesení 2. vrstvy vzrostla na 22,15 %.

Snižování koncentrace  $\text{SiO}_2$  v alkosolu pod koncentraci 20 % se ukázalo nevhodné, neboť slinuté pěny (Ř20-66) měli nízkou manipulační pevnost, což vedlo k rozpadu pěny při povlakování vrstvou  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Třetí koncepce spočívala ve využití solu na bázi  $\text{AlOOH}$ . Suspenze s pojivem Disperal ( $\text{AlOOH}$ ) vykazovaly obecně horší vlastnosti pro nanášení, zejména nižší přilnavost suspenze. To se projevilo i ve zvýšeném množství zaslepených pórů. První nanesená vrstva měla výtokový čas 22 s při plnění 74 %. a druhá vrstva 10 s. Tyto pěny (D) měly nejnižší manipulační pevnost. Zajímavou alternativou je využití pěny s malými póry Bulpren 28190 (MČ), u této pěny stačilo nanést pouze 1 vrstvu s výtokovým časem 22 s, relativní hustota byla pěny byla 7,61 %.

Z důvodu náročnosti prováděných experimentů nebylo možné provést plnohodnotnou zkoušku pevnosti v tlaku. Dosažené výsledky ovšem odpovídají literatuře. Po nanesení 2. vrstvy sice došlo k nárůstu relativní hustoty o 15 %, avšak pevnost vzrostla o jeden řád. Vyhodnocení vhodné metody a ideální pěny tedy záleží na požadovaných vlastnostech.

## Seznam literatury

- [1] BREZNY, Rasto, GREEN, J. David. Fracture Behavior of Open-Cell Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 1989. roč. 72, č. 7, s. 1145-1152.
- [2] STUDART, R. André, GAUCKLER, J. Ludwig, TERVOORT, Elena. Processing Route to macroporous ceramics: A review. *Journal of the American Ceramic Society*. 2006. roč. 89, č. 6, s. 1771-1789.
- [3] BIASETTO, Lisa. *Functional ceramic foams from preceramic polymers* [online].. Bologna: Universita Bologna, 2005, 153 s. Vedoucí dizertační práce práce Paolo Colombo. [cit. 2011-05-11]. <[www.amsdottorato.cib.unibo.it/383/1/Biasetto\\_Tesi.pdf](http://www.amsdottorato.cib.unibo.it/383/1/Biasetto_Tesi.pdf)>.
- [4] NOVAK, Josef et al. *Fyzikální chemie - bakalářský a magisterský kurz* [online]. Verze 1.0. Praha : VŠCHT Praha, 2008, 386 s. [cit. 2011-05-11]. <[http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid\\_isbn-978-80-7080-675-3/pages-img/386.html](http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-978-80-7080-675-3/pages-img/386.html)>.
- [5] *Disperal/Dispall* [online]. Hamburg: Sasol Germany GmbH. 2003. 10 s. [cit. 2011-05-21]. <[http://www.sasoltechdata.com/tds/DISPERAL\\_DISPAL.pdf](http://www.sasoltechdata.com/tds/DISPERAL_DISPAL.pdf)>.
- [6] BRINKER, Jeffrey, SCHERER, George. *Sol-Gel Science – The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, San Diego. 1990. ISBN 978-0-12-134970-7.
- [7] AT&T. *Fabrication of high-silica glass*. RABINOVICH, Eliezer. USA pat. No. 4 840 653, 1989-06-20.
- [8] MANIAR, P., NAVROTSKY A. RABINOVICH, D.L. Energetics, Composition and Structure of Alkoxide-Derived Silica Gels, *Materials Research Society symposium*. 1988, roč. 121, s. 323-329.
- [9] WOOD, D.L., RABINOVICH, E.M. Heat evolution, light scattering, and infrared spectroscopy in the formation of silica gels from alkoxides. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1989, roč. 107, č. 2-3, s. 199-211.
- [10] ILER, Ralph K. *Chemistry of Silica - Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry*. John Wiley, 1979. 1026 s. ISBN 978-1-60119-117-5.
- [11] CIHLÁŘ, J. Hydrolysis and polycondensation of ethyl silicates. 1. Effect of pH and catalyst on the hydrolysis and polycondensation of tetraethoxysilane (TEOS). *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*. 1993. roč.70, s. 239-251.
- [12] ZIEHE Michael. *Studium technologických vlastností skořepinových keramických forem*. VUT Brno, 138 s, vedoucí diplomové práce Jaroslav Cihlář.
- [13] STOBER, W., FINK, A. BOHN, E. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1968, roč. 26: s. 62-69.
- [14] KLEIN, Lisa. *Sol-gel optics: processing and applications*. 1. vydání, Springer 1994, 604 s., ISBN-13: 978-0792394242.

- [15] B ARTOVSKÁ, Lidmila, ŠIŠKOVÁ, Marie. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. 5. vydání. Praha: VŠCHT Praha, 2005. ISBN 80-7080-579-X.
- [16] RAHAMAN, N. Mohamed. *Ceramic Processing and Sintering*. 2. vydání. New York: Marcel Dekker Inc., 2003. 875 s. ISBN: 978-0-8247-0988-4.
- [17] PROCTER&GAMBLE. *Science in the box* [Online]. 2005 [cit. 2011-05-25], <[http://www.scienceinthebox.com/en\\_UK/glossary/surfactants\\_en.html](http://www.scienceinthebox.com/en_UK/glossary/surfactants_en.html)>.
- [18] ANDERTOVÁ, Jana, MORAVEC, Jiří, RIEGER, František, SVARCOVA, Kateřina. Rheometry of Concentrated ceramic suspensions – steps from measured to relevant data part 2. Rotational viscometer with coaxial cylinders – bingham model. *Ceramics-Silikáty*. 2007, roč. 51, č. 2, s. 98-101.
- [19] BOCH, Philippe, NIEPCE Jean-Claude. *Ceramic Materials: Processes, Properties, and Applications*. London Wiley, 2007, 573 s., ISBN-13: 978-1905209231.
- [20] PIRKL Slavomír. *Reologie a reometrie kapalin, ústav aplikované fyziky, universita Pardubice*[Online], Poslední aktualizace 29.3.2011, [cit. 2011-05-25] <[kf.upce.cz/Reologie%20a%20reometrie%20kapalin.doc](http://kf.upce.cz/Reologie%20a%20reometrie%20kapalin.doc)>.
- [21] MOORE F. *Rheology of ceramic systems*. Maclaren and sons, Londýn, 1965, 78 s. ISBN-13: 978-0853340737.
- [22] SEPULVEDA, Pilar. Gelcasting Foams for Porous Ceramics. *American Ceramic Society Bulletin*. 1997, roč. 76, č. 10, s. 61-65.
- [23] SCHEFFLER, Michael, COLOMBO, Paolo. *Cellular ceramics: structure, manufacturing, properties and applications*. Wiley-VCH, 2005. s. 42-54. ISBN 3527313206.
- [24] RONCARI, Edoardo, GALASSI, Carmen, BASSARELLO, Carla. Mulite Suspensions for Reticulate Ceramic Preparation. *Journal of the American Ceramic Society*. 2000. vol. 83, no. 12, s. 2993-2998.
- [25] SAGGIO-WOYANSKY, Jeannine, SCOTT, E. Curtis, MINNEAR, W. P. Processing of Porous Ceramics. *American Ceramic Society Bulletin*. 1992. vol.71, no.11, s. 1674–1682.
- [26] LUYTEN, J., THIJS I., VANDERMEULEN W. Strong ceramic foams from polyurethane templates. *Advances in Applied Ceramics*, 2005, roč. 104, č. 1, s. 4-8.
- [27] PU, X., LIU, X., QIU, F. a HUANG, L. Novel Method To Optimize the Structure of Reticulated Porous Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2004 roč. 87, č.3, s. 1392–1394.
- [28] PAIVA A. E. M., SEPULVEDA P. a PANDOLFELLI V. C. Processing and thermomechanical evaluation of fibre-reinforced alumina filters. *Journal of Materials Science*. 1999, roč 34, č.11, s. 2641-2649.

- [29] GIBSON, L J., ASHBY, M. *Cellular solids: structure and properties*. 1. vydání, Oxford, Pergamon Press, 1988, 367 s. ISBN-13: 978-0080359106.
- [30] INNOCENTINI, M. D. Murilo, SEPULVEDA, Pilar. Permeability and structure of cellular ceramics: A Comparison between two preparation techniques. *Journal of the American Ceramic Society*. 1998. roč.81, č. 12, s. 3349-3352.
- [31] SCHWARTZWALDER, Karl, SOMERS, Arthur V. *Method of making porous ceramic articles*. 1964. USA pat. No. 3 090 094. 1964-05-21.
- [32] SING, K. S. W., EVERETT, D. H., HAUL, R. A. W., MOSCOU, L., PIEROTTI, R. A., ROUQUÉROL, J., SIEMIENIEWSKA, T. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity[online]. *Pure and Applied Chemistry*. 1985, roč. 57, č. 4, s. 603-619, [cit. 2011-05-15] <[www.iupac.org/publications/pac/57/4/0603/pdf/](http://www.iupac.org/publications/pac/57/4/0603/pdf/)>.
- [33] GENERAL ELECTRIC COMPANY. *Cellular silicon-oxy-carbide glass from foamed silicone resinos*. RENLUND M. Garry, MINNEAR P. William, BRACCO A. Angelo. USA patent 4 981 820. 1991-01-01
- [34] GENERAL ELECTRIC COMPANY. *Silicon-oxy-carbide glass Metod of preparation and articles*. RENLUND M. Garry, LEWIS N. Larry, STEIN Judith, BRACCO A. Angelo. USA patent 5 180 694. 1993-01-19
- [35] SCHEFFLER, Michael, COLOMBO, Paolo. *Cellular ceramics: structure, manufacturing, properties and applications*, Wiley-VCH, 2005. s. 669. ISBN 3527313206.
- [36] HABER, J. Manual on catalyst characterization. *Pure and Applied Chemistry*. 1991, roč. 63, č. 9, s.1227-1246.
- [37] Lanik - foam ceramics. *Keramické filtry* [online]. Boskovice, Česká republika, 2010 [cit. 2011-05-02]. <<http://www.lanik.cz/index.php/Vrobky/Keramick-filtry/>>
- [38] BREZNY, Rasto, GREEN, J. David. Mechanical behavior of cellular ceramics. In *Materials science and technology*. *Journal of the American Ceramic Society*. 1990. roč. 73, č. 11, s. 463-516.
- [39] GONZENBACH, T. URS, Studart, R. André, TERVOORT, Elena et al. Macroporous ceramics from particle - Stabilized Wet Foams, *Journal of American Ceramic Society*. 2007, roč. 90, č. 1, s. 16-22.
- [40] ASHBY M. F., MEDALIST R. F. Mehl . The mechanical properties of cellular solids, *Metallurgical and Materials Transactions A*. 1983, roč. 14, č. 9 s. 1755-1769.
- [41] MAGDESKI J. S., The porosity dependence of mechanical properties of sintered alumina, *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*. 2010, roč. 45, č.5, s 143-148.

- [42] DLOUHÝ, Ivo, ŘEHOŘEK, Lukáš a CHLUP, Zdeněk. Tensile Properties of Open Cell Ceramic Foams. *Key Engineering Materials*. 2009, roč. 409, s. 168-175.
- [43] TRIANTAFILLOU, T.C., GIBSON, L.J. Multiaxial Failure Criteria for Brittle Foams. *International Journal of Mechanical Sciences*, 1990, roč. 32, s. 479-496.
- [44] MIAO, Xigeng, TAN, Dawn Meifang, LI, Jian, XIAO, Yin a CRAWFORD, Ross W. Mechanical and biological properties of hydroxyapatite/tricalcium phosphate scaffolds coated with poly(lactic-co-glycolic acid). *Acta Biomaterialia*. 2007, roč. 4, č. 3 s. 638-645.
- [45] SWISS ALUMINIUM LTD. *Ceramic foam filter*. YARWOOD, C. John, DORE, E. James, PREUSS, K. Robert. USA, patent 3 962 081, 1976-06-08
- [46] KNÖZINGER, Helmut, KOCHLOEFL, Karl. Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts, *In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH, 2010, 700 s, ISBN-13: 978-3527326747.
- [47] BASILE, Angelo. Hydrogen Production Using Pd-based Membrane Reactors for Fuel Cells. *Topics in catalysis*. 2008, roč. 51, č. 1-4, s. 107-122.
- [48] LANZA, R Paul, VACANTI, Joseph. *Principles of Tissue Engineering*. Academic Press 2000, San Diego, 1344 s., ISBN-13: 978-0123706157
- [49] BOHNER, Marc. Resorbable biomaterials as bone graft substitutes. *Materials today*. 2010. vol. 13, no. 1-2, s. 24-30.
- [50] HENCH, LL, Bioceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. 1998, roč. 81, č. 7, s. 1705 – 1728.
- [51] EBARETONBOFA, E., EVANS, J.R.G. High Porosity Foam Scaffolds for Bone Substitute. *Journal of Porous Materials*, 2002, roč. 9, č. 10, s. 257-263.
- [52] HENCH, L.L. Sol-gel materials for bioceramic applications. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 1997, roč. 2, č. 9, s. 604-610.
- [53] EUROFOAM TP. *Eurofoam – technické pěny* [online]. aktualizace 6.3.2011, [cit. 2011-05-25]. <<http://www.eurofoam-tp.cz/>>
- [54] KOLTEX COLOR, s.r.o. *White Fused Aluminium Oxide Al2O3* [online], 2011, [cit. 2011-05-25]. <<http://www.koltex.cz/al2o3.htm#white>>
- [55] J.T. BAKER. *Material Safety Data Sheet: Tetraethyl Orthosilicate* [online]. 21.11.2008, Phillipsburg, [cit. 2011-05-25], <<http://www.jtbaker.com/msds/englishhtml/t1131.htm>>
- [56] SQUIDONIUS. *Sol-gel* [online]. Aktualizace 9.11.2009, [cit. 2011-05-25]. <<http://en.wikipedia.org/wiki/Sol-gel>>
- [57] TORNO, Olaf. *Sasol Inorganic Specialty Chemicals* [online]. Hamburg: Sasol Germany GmbH. 2008. [cit. 2009-05-18]. 15 s.

<[http://www.dlr.de/fa/Portaldata/17/Resources/dokumente/institut/wissenschaftstag\\_2008/Torno.pdf](http://www.dlr.de/fa/Portaldata/17/Resources/dokumente/institut/wissenschaftstag_2008/Torno.pdf)[http://www.sasoltechdata.com/tds/DISPERAL\\_DISPAL.pdf](http://www.sasoltechdata.com/tds/DISPERAL_DISPAL.pdf)>.

- [58] CHEMEXPER.COM. Triethanolamine [online]. Belgie, Aktualizace 25.5.2011, [cit. 2009-05-18], <<http://www.chemexper.com/search/cas/102716.html>>
- [59] MONTANARO, L. , JORAND, Y. , FANTOZZI, G. Ceramic foams by powder processing. *Journal of the European Ceramic Society*. 1998, roč. 18, č. 9, s. 1339-1350.
- [60] RUSÍN, Karel, CIHLÁŘ, Jaroslav, HORÁČEK, Milan et al. *Výzkum resistance kontaktní plochy při studiu řízené krystalizace*. VUT Brno, 1985, 63 s.
- [61] ŠENK, V. *Keramické materiály s pěnovou strukturou*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2009. 38 s. Vedoucí bakalářské práce Jaroslav Cihlář.
- [62] CHOU, K., LIU H., C., CHANG, K. L. Microstructure evolution during fabrication of a porous ceramic filter. In Porous Materials. *Journal of American Ceramic Society*. 1993, roč. 31, s.101-110.
- [63] BAO, X., NANGREJO M. R., EDIRISINGHE M. J. Preparation of silicon carbide foams using polymeric precursor solutions. *Journal of Material Science*. 2000, roč. 35, č.17, s. 4365-4372.
- [64] TANTRA, P. K., MISRA, S. N., SHASHI MOHAN, A. L. Developmental studies on porous alumina ceramics. In Porous Materials. *Journal of American Ceramic Society*. 1993, roč. 31, s. 89-99.
- [65] ZHU, Xinwen, JIANG, Dongliang, TAN, Shouhong. The control of slurry rheology in the processing of reticulated porous ceramics. *Materials Research Bulletin*. 2002, roč. 37, č. 3, s. 541-553.