

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 MATERIÁLY S PĚNOVOU STRUKTUROU

CERAMIC MATERIALS WITH FOAM STRUCTURE

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

VÍT ŠENK

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Prof. RNDr. JAROSLAV CIHLÁŘ, CSc.

BRNO 2009

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav materiálových věd a inženýrství

Akademický rok: 2008/09

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

student(ka): Šenk Vít

který/která studuje v **bakalářském studijním programu**

obor: **Materiálové inženýrství (3911R011)**

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 bakalářské práce:

Keramické materiály s pěnovou strukturou

v anglickém jazyce:

Ceramic materials with foam structure

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Bakalářská práce se bude týkat přípravy keramických materiálů s pěnovou strukturou, vhodnou pro nosičové, katalytické a biologické aplikace. Bude studována příprava pěnových keramických substrátů na bázi oxidů Al, Zr, Ti a Si, a keramických pěnových materiálů pro katalytické aplikace na bázi perovskitových oxidů. Proces přípravy keramických pěn se bude skládat z přípravy keramických suspenzí a polymerních templátů, depozice suspenzí, sušení, tepelné extrakce, slinování a hodnocení struktury.

Cíle bakalářské práce:

Student by měl splnit tyto cíle:

1. Zpracovat stručný literární přehled problematiky
2. Zvládnout experimentální metody
3. Připravit vybrané keramické pěnové materiály
4. Vyhodnotit výsledky
5. Vypracovat bakalářskou práci

Seznam odborné literatury:

1. R. W. Cahn, P. Haasen and E.J. Kramer (eds.), Materials Science and Technology, Vol. 11 Structure and Properties of Ceramics, WCH, Weinheim 1994
2. Rešerše tématu ze Science Direct


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

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2008/09.


V Brně, dne 4.2.2009

L.S.





prof. RNDr. Jaroslav Cihlář, CSc.
Ředitel ústavu



doc. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Bakalářská práce je zaměřena na přípravu keramických materiálů s pěnovou strukturou vhodnou pro nosičové, katalytické a biologické aplikace. Bude studována příprava pěnových keramických substrátů na bázi oxidů Al, Zr a keramických pěnových materiálů pro katalytické aplikace na bázi perovskitových oxidů. Proces přípravy keramických pěn zahrnuje přípravu keramických suspenzí různými metodami, depozici suspenzí, sušení, tepelnou extrakci, slinování a hodnocení struktury.

ABSTRACT

Bachelor's thesis is concerned to preparation ceramic materials with a foam structure suitable for supporting, catalytic and biological applications. A part of work is focused on preparation ceramic substrates such as alumina, zirconia and foam materials for catalytic applications based on perovskite materials. Process of preparation ceramic foam structures consists of stable ceramic slurry prepared by different methods, drying, thermal extraction and evaluating sintered structure.

KLÍČOVÁ SLOVA:

Keramické pěny, otevřená pórovitost, templátová metoda, metoda přímého pění

KEYWORDS:

Foam ceramic, cellular ceramic, open porosity, replica method, direct foaming method

ŠENK, V. *Keramické materiály s pěnovou strukturou*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2009. 38 s. Vedoucí bakalářské 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 27. května 2009

Vít Šenk

PODĚKOVÁNÍ

Rád bych poděkoval mému vedoucímu prof. RNDr. Jaroslavu Cihlářovi, CSc. za odborný dohled a vedení v průběhu bakalářské práce. Zvláštní poděkování patří Ing. Evě Bartoníčkové za odbornou asistenci při práci v laboratoři.

OBSAH

1. ÚVOD	1
2. LITERÁRNÍ PŘEHLED PROBLEMATIKY	2
2.1 Struktura a aplikace porézních keramických materiálů	2
2.1.1 Struktura a rozdělení porézních materiálů	2
2.1.2 Využití porézních keramických materiálů	4
2.2. Příprava porézních keramických materiálů	4
2.2.1 Templátová metoda	5
2.2.2 Metoda pění in situ	5
2.3. Stabilizace koloidních roztoků	7
2.3.1 Elektrostatická stabilizace	8
2.3.2 Stérická stabilizace	9
2.3.3 Vliv adsorbovaných molekul	9
3. CÍLE PRÁCE	10
4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	11
4.1 Experimentální materiál	11
4.1.1 Polymerní pěny	11
4.1.2 Keramické prášky	11
4.1.3 Povrchově aktivní látky (surfaktanty)	12
4.1.4 Pěnidla	13
4.1.5 Pojiva	13
4.2 Metodika práce a postupy	13
4.2.1 Příprava pěnových keramik templátovou metodou	13
4.2.2 Příprava pěnových keramik metodou pění in situ	17
4.3 Charakterizace zkoumaných materiálů	20
5. VÝSLEDKY A DISKUZE	21
5.1 Charakterizace zkoumaných materiálů	21
5.2 Vliv koncentrace suspenze a surfaktantů na pH	23
5.3 Vyhodnocení templátové metody	26
5.4 Vyhodnocení metody pění in situ	30
6. ZÁVĚR	35
SEZNAM LITERATURY	36

1. Úvod

Porézní keramické materiály tvoří jedinečnou skupinu materiálů s nízkou relativní hmotností, kde celkové množství pórů přesahuje 70 % [1]. V posledních letech výrazně vzrostl zájem o výrobu těchto vysoce porézních keramických materiálů. Tento zájem je hlavně spojován s jejich vlastnostmi - vysoká permeabilita, nízká relativní hmotnost, nízká tepelná roztažnost, velká povrchová plocha, vysoká tepelná izolační schopnost. Tyto vlastnosti jsou důležité pro technologické aplikace jako tepelné výměníky, filtry, biogenní materiály, atd. Vzhledem k rozdílným vlastnostem a širokému využití neexistuje jeden způsob výroby. Nejstarší metodou je templátová polymerní metoda. Materiály připravené touto metodou vznikají nanášením vrstev keramické suspenze na polymerní pěnu, která byla později extrahována a slinována. Problémy u tohoto typu metod vznikají při odstraňování polymeru, kde může docházet ke vzniku prasklin a tím i degradaci mechanických vlastností. Navzdory tomu je tato metoda v průmyslu používána nejčastěji pro výrobu filtrů pro taveniny kovů. Metoda přímého napěnění suspenze pěnidlem sice eliminuje problém s odstraňováním polymeru - a tedy možných defektů, ale je limitována mnohem nižší otevřenou porozitou a menší velikostí pórů [2].

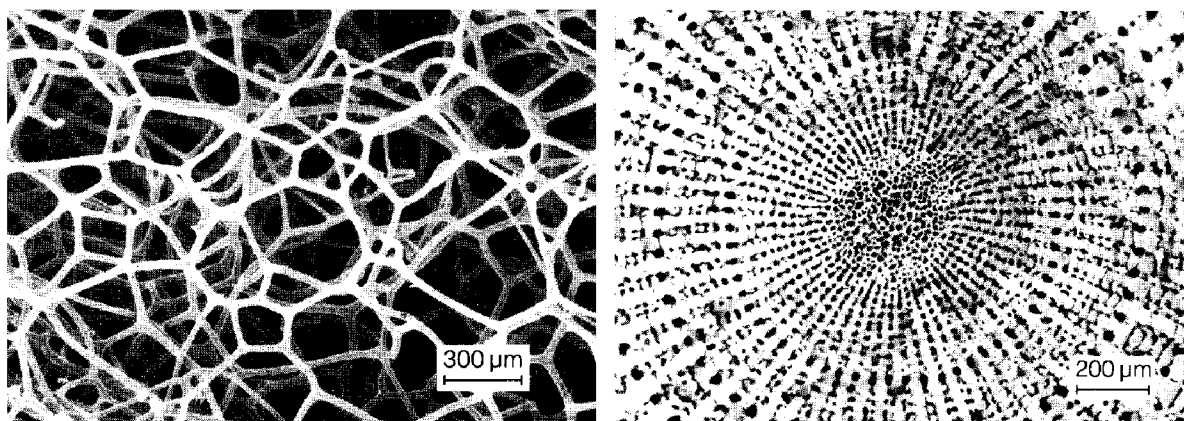
Cílem této bakalářské práce je příprava keramických materiálů s pěnovou strukturou pomocí různých metod a porovnání dosažené struktury.

2. Literární přehled problematiky

2.1 Porézní keramické materiály

2.1.1 Struktura a rozdělení porézních materiálů

Porézní materiály (Obr. 2.1) se už od pradávna vyskytují v přírodě, kde jsou výsledkem pomalu probíhající evoluce. Příkladem může být pemza, kosti nebo korály. Vzhledem k tomu, že se tato porézní struktura vyskytuje na Zemi už dlouho, dá se předpokládat, že ukazuje jistou universální funkčnost, která odolá rozdílným přírodním vlivům (tlak, teplota, povětrnostní podmínky...). V dnešním průmyslu se v dřívější většině z keramických materiálů využívají hutné materiály. Právě na základě pozorování přírodních porézních materiálů, se v posledních 30ti letech tyto hutné materiály nahrazují, alespoň v určitých oblastech strojírenského průmyslu odlehčenými porézními materiály, a to díky výhodnému poměru mezi tvrdostí, pevností a hmotností [1, 3].

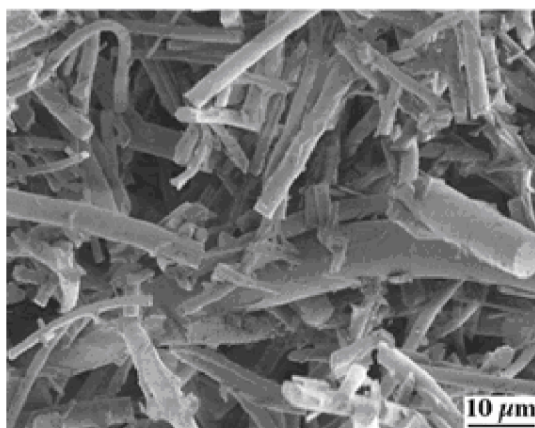


a)

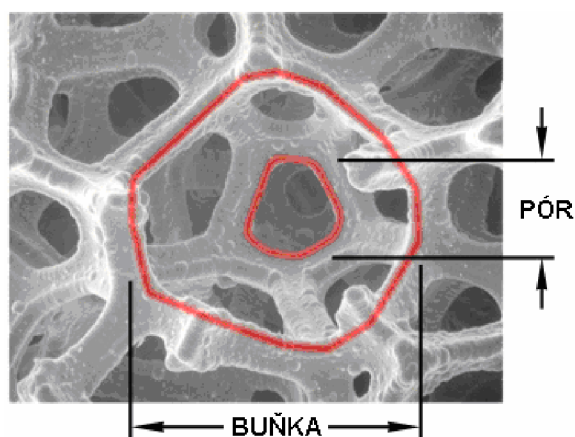
b)

Obr. 2.1 a) Mořská houba, b) Páteř ježovky [3]

Uměle vytvořené porézní materiály se skládají z buňky, póru a materiálu, z něhož je tvořena nosná část. Tyto materiály se dělí podle několika kritérií. Komerčně nejužívanější dělení je na vláknové a pěnové materiály [3]. Příkladem první skupiny jsou izolační desky na raketoplánech (Obr. 2.2) poskytující tepelnou izolaci při zahřívání, které vzniká třením při vstupu do atmosféry. Materiál je v tomto případě tvořen navzájem spojenými vlákny z SiO_2 tvořící síť [4, 5].

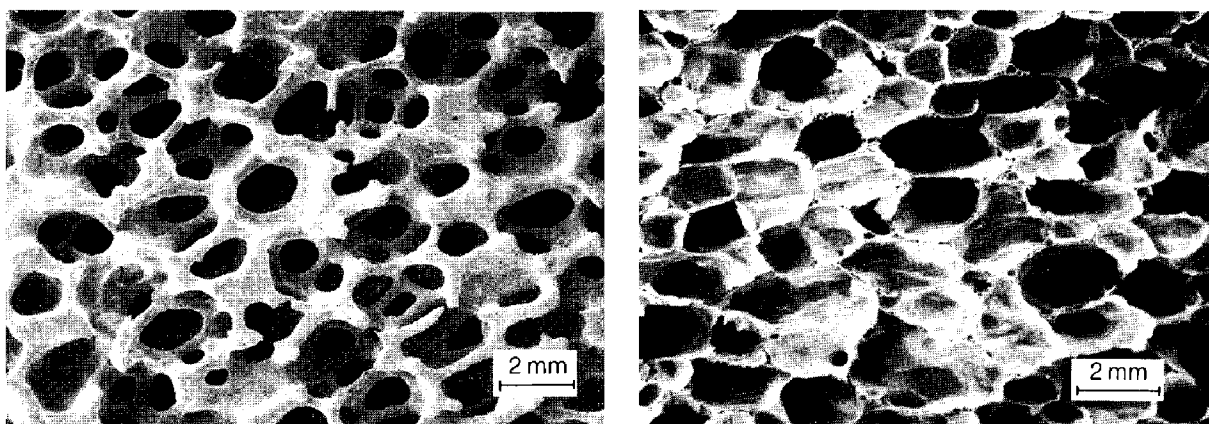


Obr. 2.2 Mikrostruktura izolační keramické desky na raketoplánu [6]



Obr. 2.3 Detail buňky a póru v keramické pěně [7]

Druhou skupinu tvoří keramické pěny (struktura pěny je znázorněna na obr. 2.3). Pokud se keramický materiál, ze které je pěna tvořena, vyskytuje pouze v okrajích buněk, jedná se o pěnu s otevřenou pórovitostí. Keramické materiály s otevřenou pórovitostí (Obr. 2.4a) neobsahují blány mezi póry - struktura s vzájemně propojenými póry - materiál se stává průchozí pro plyn či kapalinu. Jsou-li však jednotlivé buňky od sebe odděleny, hovoří se o pěně s uzavřenou pórovitostí (Obr. 2.4b), kterou si lze představit jako síť mýdlových bublin. V případě nanometrických velikostí pórů se tyto porézní materiály nazývají aerogely. Keramické pěny vykazují izotropní chování na rozdíl od anizotropního chování u vláknových porézních materiálů [1, 3, 8].



a)

b)

Obr. 2.4 a) Pěna s otevřenou pórovitostí, b) Pěna s uzavřenou pórovitostí [3]

Celková pórovitost je součet otevřené pórovitosti (měřitelná např. rtuťovou porozimetrií) a uzavřené pórovitosti a lze ji získat mikroskopickou obrazovou analýzou nebo výpočtem z výsledků Archimédovy metody, pokud je známa teoretická hustota [8].

Celkovou pórovitost lze vypočítat ze vztahu (1):

$$\varphi = 1 - \rho_r \quad (1)$$

Kde $\rho_r = \frac{\rho}{\rho_0}$ je relativní hustota

ρ je objemová hmotnost (g/cm^3)

ρ_0 je teoretická hustota matrice nebo skeletu (g/cm^3)

Podle tvaru pórů lze materiály rozdělit na dvě skupiny: keramické filtry s pravidelnou mřížkou (tzv. honeycomby) (Obr. 2.5) a pěny [3]. Mezi největší výhody filtru s pravidelnou mřížkou patří nízký teplotní koeficient roztažnosti, vysoký specifický povrch, vysoká tepelná stabilita, odolnost vůči kyselinám a zásadám. Další výhodou je také rozdílný tvar otvorů. Využívají se zejména pro filtry do spaloven, čištění vody, výfukové plyny atd. [9].



Obr. 2.5 Keramický filtr s pravidelnou mřížkou [10]

2.1.2 Využití porézních keramických materiálů

Porézní materiály jsou v inženýrské praxi obecně užívány ke snížení hmotnosti struktur (konstrukcí), kde je požadována vysoká pevnost a tuhost. Ve srovnání s jejich hutnými protějšky má porézní a pěnová keramika relativně vysokou lomovou houževnatost a dochází k postupnému poškození namísto okamžitého (katastrofického) lomu. Zlepšení vlastností pěnových keramik otevírá dveře dalšímu použití. Příkladem aplikací jsou žárovzdorné izolační materiály, tepelné a akustické izolační materiály, odlehčené konstrukční materiály, vysokoteplotní filtry nebo membrány, katalytické substráty, tepelné izolátory, plynové trysky u hořáků atd. Ačkoliv primární funkcí těchto materiálů není konstrukční použití, vykazují tyto materiály vysokou úroveň mechanické spolehlivosti [3, 8].

2.2 Příprava porézních keramických materiálů

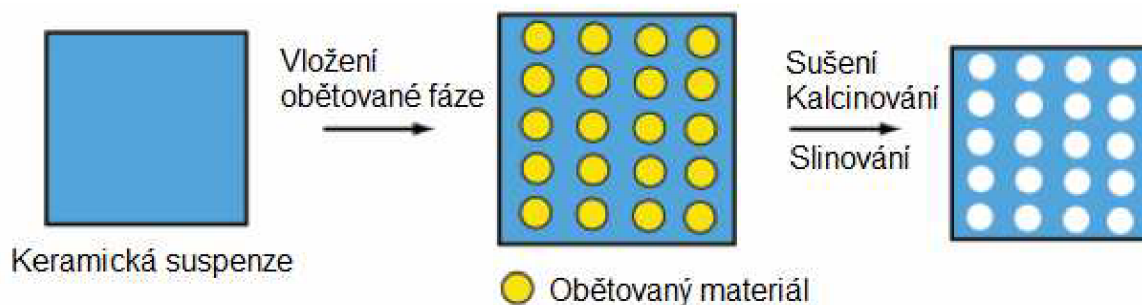
Podle požadovaných vlastností či velikosti pórů lze použít rozdílné metody výroby:

Částečné slinování - tvoří porézní strukturu pouze náhodně s nemožností vlivu na velikosti a množství pórů [11].

Extruzí - pouze pro keramický filtr s pravidelnou mřížkou.

Rapid prototyping - počítačově řízená konstrukce mikrostruktur, v praxi nepoužívaná.

Metoda vnášení polymerního templátu do keramické suspenze (Obr. 2.6) - duté kuličky (polymer) jsou zalaty keramickou suspenzí. Polymerní kuličky jsou poté odstraněny pyrolýzou. Tato metoda vede k vytvoření negativu o velikosti pórů danou tvarem a velikostí vnášeného polymeru [8].

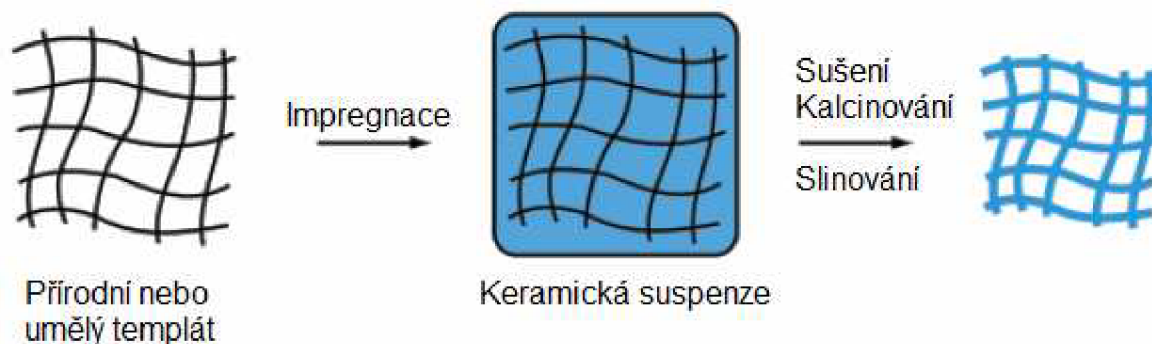


Obr. 2.6 Schéma přípravy porézní keramiky vnášením polymerního templátu do keramické suspenze [12]

2.2.1 Templátová metoda

Templátová metoda (Obr. 2.7) je jednou z průmyslově nejvyužívanějších metod, kterou lze keramické pěny připravit. Vysoce porézní polymerní pěna (př. polyuretan, polyeter) je ponořena do keramické suspenze dokud nejsou všechny vnitřní póry zaplněny. Přebytečná suspenze je odstraněna válcováním. Keramická suspenze musí být dostatečně tekutá, aby mohlo dojít k odstranění přebytečné kapaliny válcováním nebo zmáčknutím, zároveň ale nesmí dojít k odstranění veškeré suspenze - výsledkem je vznik keramického filmu na polymerní pění. Výsledná struktura bude mít stejnou strukturu jako polymerní templát [12, 13]. Sušení probíhá za pomalého zvyšování teploty (méně než $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$) od $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, aby byl polymer postupně extrahován a nedošlo tak k popraskání vzniklého keramického filmu. Po odstranění polymeru je keramická pěna slinována při teplotách v rozmezí $1100 - 1700\text{ }^{\circ}\text{C}$ [14]. Výsledná struktura bude mít stejnou strukturu jako polymerní templát - snadná kontrolovatelnost velikosti pórů, požadovaného tvaru a otevřené pórovitosti.

Velká flexibilita této metody je dána možností použít jakýkoliv keramický materiál dispergovaný do suspenze, o obsahu pórů v rozsahu $40 - 95\text{ obj}\%$. Charakteristický je také vysoký stupeň propojenosti pórů o velikosti $200\text{ }\mu\text{m}$ až 3 mm - díky tomu se hodí pro vysokotlaké filtry. Nevýhodou této metody je nižší schopnost přípravy pórů o menší velikosti než $200\text{ }\mu\text{m}$ a vznik trhlin během kalcinace a díky tomu nižší pevnosti než u keramických pěn připravených jinými metodami [11, 12].

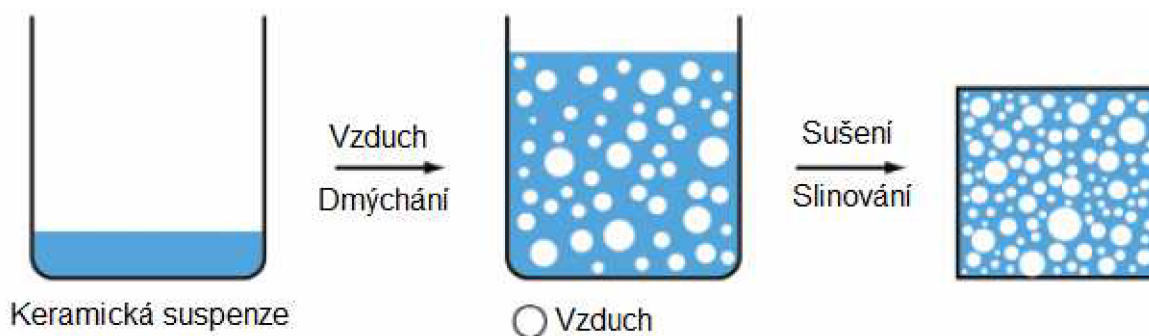


Obr. 2.7 Schéma přípravy keramických materiálů pomocí templátové metody [14]

2.2.2 Metoda pění in situ

U metody pění in situ (Obr. 2.8) se porézní struktury dosáhne vmícháním vzduchu do suspenze. Suspenze musí být vytvořena tak, aby vzniklá pěna byla stabilní po co nejdelší

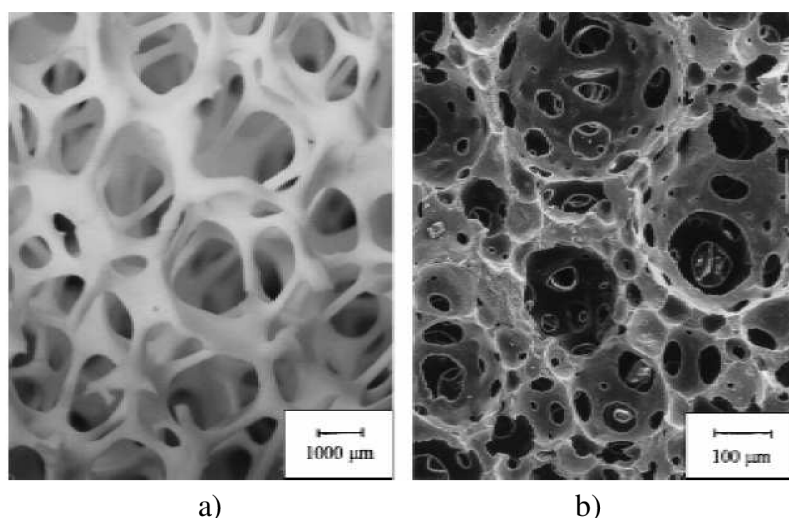
dobu. Tato pěna je poté slinována za vysokých teplot k získání vysoce - pevných keramických pěn. Celková poróznost pěn, připravených touto metodou je přímo úměrná množství plynu vmíchaného do suspenze během procesu pění. Velikost pórů na druhou stranu ovlivňuje stabilitu pěnové suspenze před vysušením. Pěnové suspenze jsou termodynamicky nestabilní systémy, které podstupují Ostwaldovo zrání - procesu růstu bublin kvůli snížení volné energie. Proces destabilizace výrazně ovlivňuje růst bublin vedoucí větší velikosti pórů ve struktuře po slinování. Z toho důvodu je nejkritičtější částí výroby pěnových keramik metodou přímého pění příprava suspenze, která bude dostatečně stabilní na odlití do formy a vysušení [15].



Obr. 2.8 Schéma průběhu přípravy keramických pěn metodou přímého napěnění

Ke stabilizaci napěněné suspenze lze použít povrchově aktivní látky s dlouhým amfophilním řetězcem. Tyto molekuly zpomalují růst a sjednocují velikost bublin adsorbováním na povrchu bubliny a snížením energie na rozhraní kapalina-vzduch. Vzhledem k nízké adsorpční energii na rozhraní vzduch - kapalina, surfaktanty nemůžou úplně zabránit destabilizaci pěny. Napěněná suspenze stabilizovaná pomocí surfaktantů vydrží několik minut, zatímco pěny stabilizované bílkovinami zůstávají stabilní i několik hodin [15].

Při kontrolované stabilizaci a kinetice reakce napěněné suspenze může být dosaženo velikosti pórů v rozsahu mezi 35 μm - 1,2 mm. Malé velikosti pórů (< 50 μm) může být dosaženo pouze použitím optimálního surfaktantu a rychlým vysušením. Obsah pórů keramických pěn připravených touto metodou se pohybuje od 40 – 90 obj%. Na rozdíl od pěnových keramik připravených templátovou metodou, se při použití této metody dosahuje mnohem vyšší stability soustavy, a tudíž mnohem lepších mechanických vlastností (Obr. 2.9) [12].

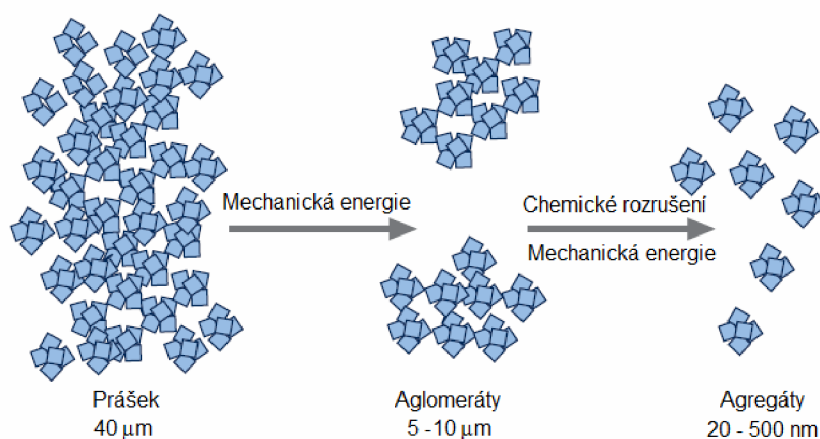


Obr. 2.9 Příklady pěnových keramických materiálů vytvořených a) templátovou metodou, b) přímým napěněním suspenze [16]

2.3 Stabilizace koloidních roztoků

Základním krokem pro přípravu porézních keramik je příprava suspenze. V případě nanočásticových materiálů se jedná o koloidní roztoky o již popsaném fyzikálním chování. Důležitým prvkem je vytvoření stabilní suspenze tj. o homogenně uspořádaných částic v prášku v mediu s pomalým stupněm sedimentace, která je popsána níže.

Pro rozmělnění prášku (Obr. 2.10) pro přípravu suspenzí je potřeba překonat kohezivní síly. Toho je docíleno dodáním mechanické, elektrické a chemické energie a jejich přeměnou v povrchovou energii [17].



Obr. 2.10 Mechanismus disperze [18]

Charakteristickou vlastností koloidních roztoků je schopnost tvořit gely - systémy tvořené 3D sítí, která vytváří souvislou strukturu, prostupující celým disperzním prostředím. Spojité je zde nejen disperzní prostředí, ale i disperzní podíl.

Pojmem stabilita heterogenních koloidních soustav se rozumí jejich schopnost bránit se průběhu dějů, které vedou ke změně jejich struktury, stupně disperzity nebo ke změně rozdělení částic podle rozměrů. Stálost disperzních soustav se může pohybovat ve velice širokých mezích od prakticky úplné nestability - doba existence představuje sekundy či zlomky sekund, až po prakticky úplnou stálost - zřetelné změny soustavy se projevují až po uplynutí velmi dlouhé doby. Pochody, které v systému probíhají, ale nevedou k viditelným změnám v jeho vzhledu, jsou nazývány stárnutí.

Při úvahách o stabilitě disperzních systémů se posuzuje jednak tzv. kinetická stabilita - stálost, s jakou systém zachovává rozdělení koncentrace částic v gravitačním poli a agregátní stabilita - stálost s jakou systém zachovává svůj stupeň disperzity. Právě roztoky jsou stále kineticky i agregátně. Systémy s velikými částicemi (hrubé disperze) projevují hlavně kinetickou nestabilitu, tj. sedimentují. Čím jsou disperzní částice menší a čím vyšší je jejich koncentrace, tím více se uplatňuje agregátní nestabilita.

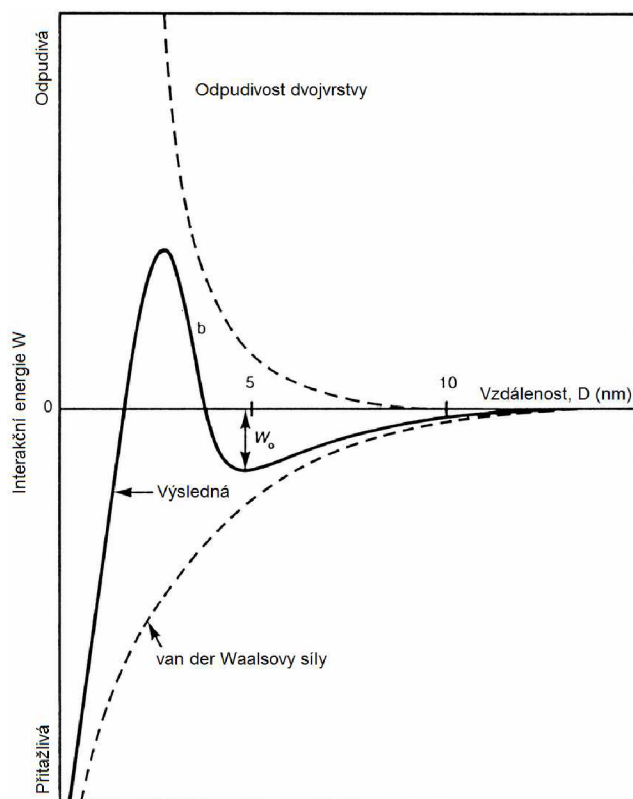
Protože u koloidních systémů je disperzní podíl rozptýlen na malé částice (1 nm až 1 μm), má fázové rozhraní velkou plochu a tedy mezifázovou energii, která roste se stupněm disperzity. Samovolný přechod koloidních disperzí na hrubě disperzní a poté až na makroheterogenní systémy může probíhat:

- růstem částic izotermickým převodem látky (tzv. Ostwaldovo zrání)
- shlukováním částic koagulací, koalescencí nebo slinováním [19]

Stabilizovat soustavu lze dvěma způsoby – elektrostaticky, stericke a v některých případech kombinací obou dvou typů.

2.3.1 Elektrostatická stabilizace

Častým způsobem jak zabránit agregaci v systémech ve vodném prostředí je stabilizace elektrickou dvojrůstvou. 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 i průběh potenciálu a místní hustoty náboje. Při zužování mezery dochází k desorpci iontů, vzrůstá Gibbsova energie systému a to vede ke vzniku odpudivé síly mezi částicemi, které se vlivem tepelného pohybu od sebe opět vzdálí.



Obr. 2.11 Graf znázorňující závislost vzdálenosti molekul na energii [20]

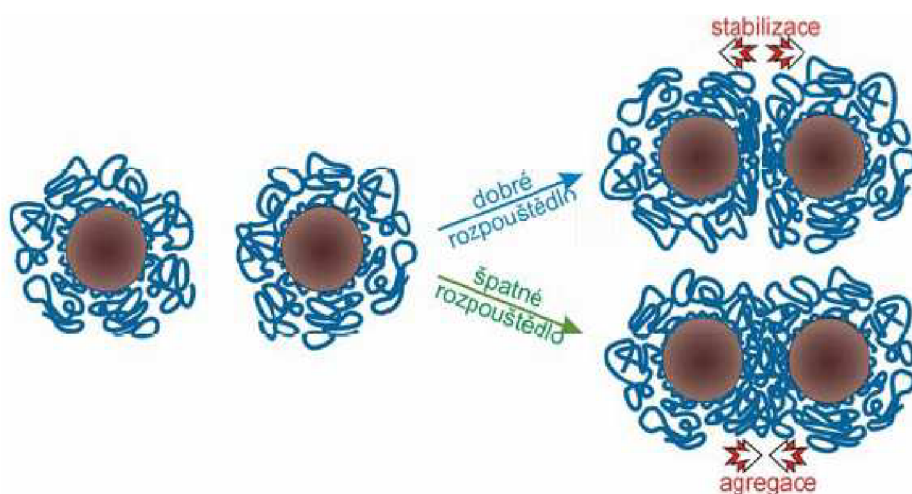
Průběh závislosti interakční energie na vzdálenosti částic při různých iontových silách pro dvě kulovité koloidní částice ukazuje obrázek 2.11. Všechny křivky celkové interakční energie mají hluboké minimum pro velmi malou vzdálenost D , kde převládá účinek přitažlivých sil, úměrný Hamakerově konstantě. Stabilním stavem jsou tedy zkoagulované částice. Při středních hodnotách D se na křivkách objevují tzv. primární maxima, jejichž výška závisí na tloušťce elektrické dvojrůstvy (tj. hlavně na koncentraci elektrolytu v disperzním prostředí). Maxima představují energetické bariéry, které dvě částice musí překonat, aby se dostaly do nejstabilnější konfigurace. Je-li energetická bariéra vysoká, agregace téměř neprobíhá a systém může setrvat po prakticky neomezenou dobu v dispergovaném stavu. Takový systém je označován jako koloidně stabilní. Z termodynamického hlediska je však v metastabilním stavu, protože není v nejhlubším možném energetickém minimu.

Charakteristickým rysem energetických křivek koloidních systémů je výskyt sekundárního minima W_0 při relativně velkých vzdálenostech mezi částicemi. Je-li toto minimum relativně mělké, mohou vznikat poměrně slabě vázané agregáty. Tyto agregáty jsou sice dostatečně stabilní, aby odolávaly Brownovu pohybu, ale rozpadají se při intenzivním míchání [17, 19].

2.3.2 Stérická stabilizace

Stabilizační účinky lyofilních koloidů na lyofobní disperze jsou známy již po staletí. Klasickým příkladem jsou barvy a inkousty používané dávnými civilizacemi, připravované dispergováním vhodného pigmentu ve vodě za přítomnosti různých v přírodě se vyskytujících polymerů: kasein, vaječný albumin, arabská guma. Přítomnost polymerů v disperzním systému může vést jak k odpudivým tak k přitažlivým interakcím (Obr. 2.12).

Velmi účinné stabilizace lyofobních částic je možno dosáhnout přidáním vhodných látek, jejichž molekuly jsou schopny dostatečně silné adsorpce na povrchu lyofobní částice, ale současně jsou rozpustné v disperzním prostředí. Aby byla stabilizace účinná, musí být povrch zcela pokryt dostatečně silnou vrstvou pevně vázané stabilizující látky. Těmto požadavkům vyhovují některé makromolekuly a povrchově aktivní látky tvořící asociativní koloidy. Jinou možností je zakotvit koncové skupiny makromolekul k povrchu lyofobní částice je chemická vazba (roubování polymeru) [17, 19].



Obr. 2.12 Vliv rozpouštědla na sférickou stabilizaci [19]

2.3.3 Vliv adsorbovaných molekul

Při přibližování dvou částic, na jejichž povrchu je hustá vrstva pevně adsorbovaných makromolekul se adsorbované vrstvy mohou buď navzájem pronikat nebo dojde k jejich stlačování. Pro rozhodnutí, který z případů nastane, záleží na kvalitě disperzního prostředí, tj. na afinitě k rozpouštědлу. Stabilizační účinek se projevuje pouze za podmínek, kdy je disperzní prostředí pro polymer dobrým rozpouštědlem. V tomto rozpouštědle nedochází k vzájemnému pronikání (proplétání) molekul, tedy vyvíjejí odpor proti stlačování. To brání dalšímu přiblížení částic a tím i koagulaci.

Při velmi vysokých molárních hmotnostech se může dlouhá makromolekula současně adsorbovat na povrchu několika částic a tak je k sobě přitahovat. Při nízkých koncentracích polymeru to může vést ke koagulaci až tzv. můstkové flokulaci [19].

3. Cíle práce

Cílem bakalářské práce bylo seznámení se se současným stavem odborné literatury psané v cizím jazyce, její zpracování do textu a provedení experimentů založených na dané problematice.

Jednotlivé úkoly:

- Literární rešerše tématu
- Zhodnotit vliv pH a koncentrace suspenze na výslednou strukturu
- Příprava vhodné keramické suspenze pro templátovou metodu
- Příprava vhodné keramické suspenze pro metodu přímého pění
- Porovnání a vyhodnocení získané struktury s poznatky z literárního přehledu
- Shrnutí výsledků a vyhodnocení neoptimálnější metody
- Vypracování práce

4. Experimentální část

4.1 Experimentální materiál

Pro experimentální část této bakalářské práce byly použity následující materiály

4.1.1 Polymerní pěny

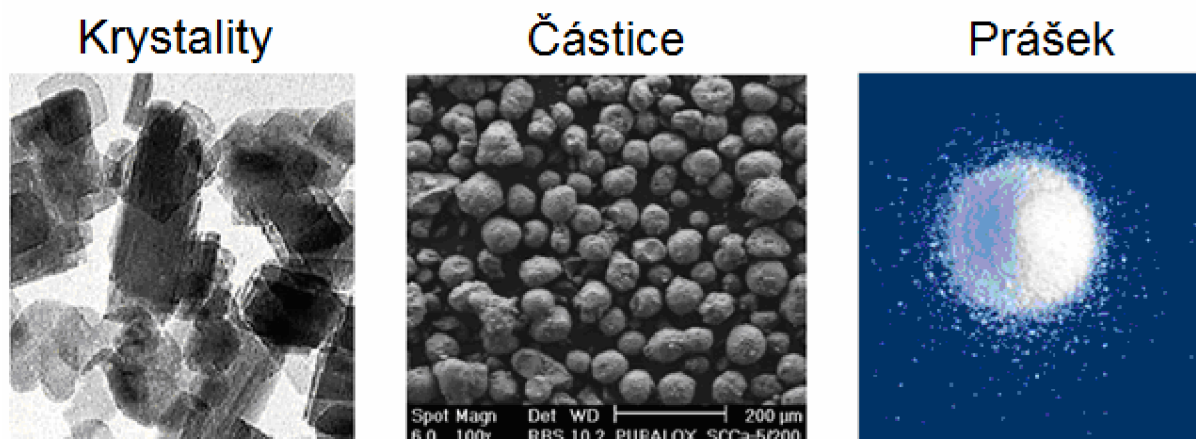
Pro templátovou metodu byly použity filtrační technické pěny (Eurofoam, Česká Republika) o rozdílné velikosti pórů, ze které byly vyraženy válečky o průměru 12 mm a výšce 33 mm. V tabulce 4.1 jsou uvedeny parametry použitých pěn.

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

Označení	Materiál	Pórovitost [počet pórů / inch]	Průměr pórů [μm]
Fitren TM	polyéter (PEt)	25 - 35	1600 - 2200
Bulpren R	polyuretan (PU)	7 - 15	3400 - 5600

4.1.2 Keramické prášky

Disperal - (AlOOH , Sasol Germany GmbH, Německo) (Obr. 4.1) je bílá krystalická látka, která má vysoký stupeň disperzity ve zředěných kyselinách (HNO_3 , HCl , CH_3COOH , HCOOH) či vodě [21].



Obr. 4.1 Morfologie krystalitů, částic a prášku [21]

Oxid hlinitý (Al_2O_3 , DBM Reynolds Baikowski Chemie, Francie) je bílá krystalická látka iontového charakteru patřící mezi nejpoužívanější keramické materiály. Vyskytuje se v mnoha modifikacích – α , χ , η , δ , κ , θ , γ , ρ ; jejichž stabilita závisí na teplotě. Za pokojové teploty je nejstabilnější formou α - Al_2O_3 [22].

Oxid zirkoničitý (ZrO_2 , HWY-13,5, Verochem, Čína) je bílá krystalická látka. Pokud neobsahuje příměsí má při pokojové teplotě monoklinickou krystalovou mřížku. Při teplotě 1170°C dochází k fázové přeměně na tetragonální strukturu a při velmi vysokých teplotách (2370°C) se stává stabilní kubická struktura. Přidáním příměsí stabilizátoru (např. MgO_2)

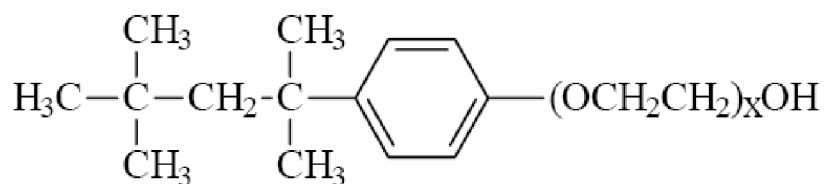
nedojde při ochladnutí ke martenzitické přeměně kubické mřížky na monoklinickou. Tyto materiály jsou známé pod pojmem stabilizovaný oxid zirkoničitý (Toughened zirconia) [23].

4.1.3 Povrchově aktivní látky (Surfaktanty)

Pro lepší homogenní disperzi a zamezení aglomerace prášků je vhodné použít povrchově aktivní látky, které suspenzi stabilizují [6]. V práci byly použity následující povrchově aktivní látky.

Dolapix CE 64 (Zschimmer & Schwarz, Německo) je nažloutlá neiontová povrchově aktivní látka. Dolapix je kapalný a deflokulační proces začíná ihned po přidání do suspenze. Množství přidávaného dispersantu činí v rozmezí mezi 0,1 až 0,5 % množství látky v pevném stavu (keramického prášku). Z níže uvedených surfaktantů má nejnižší viskozitu a jako jediný se dá pipetovat. Toto organické deflokulační činidlo neobsahuje zásady [25].

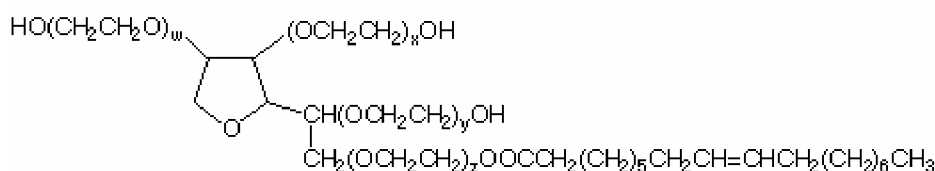
Triton X-100 (Sigma Aldrich, USA) (Obr. 4.2) je bezbarvá kapalná neiontová povrchově aktivní látka s hydrofilní polyethylenovou oxidovou skupinou a uhlovodíkový řetězcem, která se hojně používá v biochemickém průmyslu. Tato kapalina je také velmi viskózní za pokojové teploty, a proto je jednodušší s ní pracovat po mírném zahřátí. Číslo 100 značí přibližný počet ethylenových oxidů v molekule. Vedlejším produktem při reakci je polyethylenglykol. Rozpouští se v jakémkoliv poměru ve vodě, toluenu, xylenu, etanolu, atd. [26].



$$x = 9-10$$

Obr. 4.2 Strukturální vzorec Tritonu X-100 [26]

Tween 80 (Polysorbate 80, Sigma Aldrich, USA) je neiontová povrchově aktivní látka a emulgátor pocházející z polyethylenoxid sorbitanu a kyseliny olejové, často používaný v potravinářství. Tato viskózní kapalina nažloutlé barvy obsahuje hydrofilní složku, kterou zde tvoří polyestery (také známé jako polymerní etylen oxid). Tween 80 (Obr. 4.3) je kromě chemického průmyslu často používán i v potravinářství a lékařství [27].

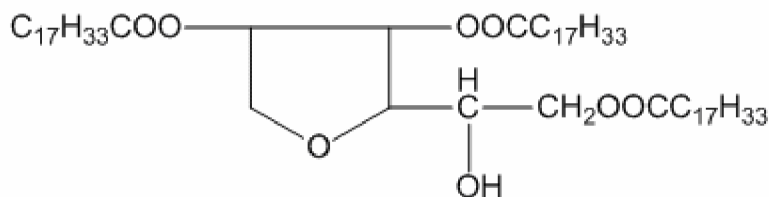


$$w + x + y + z = 20$$

Obr. 4.3 Strukturální vzorec Tweenu 80 [28]

Span 85 (Sigma Aldrich, USA) (Obr. 4.4) je neiontová povrchově aktivní látka lehce rozpustná v isopropanolu, xylenu, oleji, atd. Tato viskózní kapalina jantarové až olejově

hnědé barvy se používá v lékařství, kosmetickém, petrochemickém a chemickém průmyslu, kde se uplatňuje jako emulgátor, stabilizátor nebo antikoroziční činidlo [29].



Obr. 4.4 Strukturální vzorec Spanu 85 [29]

4.1.4 Pěnidla

Sikanol A (Sika CZ, Česká republika) je hnědá kapalina s pH 12 a hustotou blízkou vodě, která tvoří vzduchové póry. Používá se zejména ve stavebnictví jako přísada do betonu zlepšující vodotěsnost, odolnost vůči mrazu a solím. Jako přísada nesmí být směřována společně s jinými přísadami a dávkována společně s jinou přísadou [30].

SikaAer - 200S (Sika CZ, Česká republika) je červená kapalina s pH kolem 8,5 nerozpustná ve vodě. Stejně jako Sikanol A se využívá ve stavebnictví, pro tvorbu vzduchových pórů v tekuté formě regulovatelné velikosti záleží na dávkování [31].

Tergitol TMN-10 90% (Sigma - Aldrich, USA) je neiontový surfaktant světle žluté barvy štiplavého zápachu s pěnicími účinky. Chemicky stabilní ve zředěných kyselinách, zásadách i solích. Rozpustný ve vodě, většine polárních i nepolárních rozpouštědlech a olejích. Tergitol je mísitelný s dalšími povrchově aktivními látkami. Používá se v papírenském a textilním průmyslu, do čistících prostředků a barviv [32].

4.1.5 Pojiva

Pro experimenty využívající metody pění in situ byla použita tato pojiva:

Agar (Applichem, Německo) je přírodní polysacharid s gelující schopností. Ve vodném roztoku se rozpouští kolem teploty 85 °C a tuhne při teplotě blízké 35 °C. V experimentech byl použit pro rychlejší ztuhnutí, a tedy lepší stabilizaci napěněné suspenze [33].

Tolylen diisokyanát 2,4 izomeru / 2,6 izomeru v poměru 80/20 (Sigma Aldrich, USA) a komerční polyol jsou složky pro přípravu **polyuretanového pojiva** [34]. Jejich vlastnosti a přesné složení spadají pod ochrannou známku výrobce.

4.2 Metodika práce a postupy

4.2.1 Příprava pěnových keramik templátovou metodou

Výchozí hodnota pro množství prášku v suspenzi byla použita z patentu US 7 258 825 [35]. Jako polymerní templát byly použity oba typy výše zmíněné filtrační pěny EUROFOAM.

Suspenze s práškem Disperal

Pro přípravu následujících suspenzí byl použit prášek Disperal, deionizovaná voda a 4 typy povrchově aktivních látek (Dolapix CE 64, Tween 80, Span 85, Triton X-100). V tabulce 4.2.

je uvedeno přesné složení připravovaných suspenzí, které byly použity pro templátovou metodu přípravy.

Tab. 4.2 Složení suspenzí s různými surfaktanty pro templátovou metodu

Označení	Název	Hmotnost [g]	Hmotnostní podíl [%]
1SD	Disperal	12,25	32,5%
	Deionizovaná voda	24,50	64,9%
	Dolapix CE 64	1,00	2,6%
1STW	Disperal	12,25	32,5%
	Deionizovaná voda	24,50	64,9%
	Tween 80	1,00	2,6%
1SS	Disperal	12,25	32,5%
	Deionizovaná voda	24,50	64,9%
	Span 85	1,00	2,6%
1STX	Disperal	12,25	32,5%
	Deionizovaná voda	24,50	64,9%
	Triton X-100	1,00	2,6%

Suspenze (Tab. 4.2) byly míchány na magnetických míchačkách 30 min. Bylo změřeno pH pro jednotlivé koncentrace. K suspenzi s 50 hm% obsahem Disperalu byl přidán 1g rozdílných povrchově aktivních látek. Před nanášením suspenze byl PU a PEt templát odmaštěn a usušen. Nanášení keramické suspenze probíhalo ponořením polymerní pěny do suspenze, vymáčknutím přebytečného množství hmoty a profouknutím, aby došlo k odstranění bublin vzniklých v pórech PU a PEt pěny. Vzhledem k tenkosti vzniklé vrstvy byl poslední krok 10x opakován. Před každým opakováním nanášením byl vzorek vždy usušen, aby nedošlo při ponoření k odstranění dříve nanesených vrstev. Kalcinace proběhla v muflové peci LM 212.11 (Linn Elektro Therm GmbH, Německo) za teploty 800 °C po dobu 30 min s náběhem 1 °C/min. Pěny byly slinovány v superkanthalové peci K1700/1 (Heraeus, Německo) při teplotě 1500 °C po dobu 2 hod. Obě pece byly použity pro všechny další experimenty.

Rozdílem v přípravě keramické pěny v případě použití suspenzí 1S64 (Tab. 4.3) a P1 (Tab. 4.4) je odstraňování přebytečné suspenze z polymerní struktury odstředivkou vyrobenou z elektromagnetické míchačky a ramenem o poloměrem otáčení 10 cm. Rychlost otáčení byla v intervalu 60 – 200 ot/min.

Tab. 4.3 Složení suspenze pro templátovou metodu s odstřed'ováním

Označení	Název	Hmotnost [g]	Hmotnostní podíl [%]
1S64	Disperal	64,0	38,7%
	Deionizovaná voda	98,0	59,2%
	Dolapix CE 64	3,6	2,1%

Tab. 4.4 Složení suspenze s izopropanolem

Označení	Název	Hmotnost [g]	Hmotnostní podíl [%]
P1	Disperal	35,0	39,1%
	Isopropanol	50,0	58,9%
	Dolapix CE 64	1,5	2,0%

Suspenze s práškem Reynolds

Pro přípravu následujících suspenzí byl použit prášek Reynolds, deionizovaná voda s pH 10 (připravená přidáním NH_3) a Dolapix CE 64.

Tab. 4.5 Složení suspenzí pro templátovou metodu s práškem Reynolds

Označení	Název	Hmotnost [g]	Hmotnostní podíl [%]
R10D	Reynolds	50,0	82,1%
	Deionizovaná voda s pH 10	10,0	16,1%
	Dolapix CE 64	0,5	0,8%
R13D	Reynolds	50,0	78,0%
	Deionizovaná voda s pH 10	13,0	20,0%
	Dolapix CE 64	0,7	1,0%
R20D	Reynolds	50,0	70,1%
	Deionizovaná voda s pH 10	20,0	28,1%
	Dolapix CE 64	0,6	0,8%
R31D	Reynolds	50,0	61,3%
	Deionizovaná voda s pH 10	31,0	38,0%
	Dolapix CE 64	0,6	0,7%
R12D½	Reynolds	50,0	80,3%
	Deionizovaná voda s pH 10	12,0	19,3%
	Dolapix CE 64	0,3	0,4%
R16D½	Reynolds	50,0	75,4%
	Deionizovaná voda s pH 10	16,0	24,1%
	Dolapix CE 64	0,3	0,5%

Suspenze (Tab. 4.5) byly míchány na magnetických míchačkách 30 min. Před nanášením suspenze byl PU templát umyt ve vodě se saponátem a osušen. Nanášení keramické suspenze probíhalo ponořením polymerní pěny do suspenze, vymáčknutím přebytečného množství hmoty a odstředováním, aby došlo k odstranění bublin vzniklých v pórech PU pěny. Rychlost odstředování je zapsána v tab. 4.6. Před zvýšením rychlosti otáčení byl vzorek vždy pootočen. Před každým opakovaným nanášením byl vzorek vždy usušen horkovzdušnou pistolí, aby nedošlo při ponoření k odstranění dříve nanesených vrstev. Vypálení původního PU či PEt templátu proběhlo v peci při teplotě 1000 °C po 30 min s náběhem 1 °C/min a samovolným ochlazováním. Slinování probíhalo při teplotě 1500 °C 2 hodiny (náběh teploty a chladnutí bylo 3 °C/min).

Tab. 4.6 Počet vrstev a rychlost odstředování u jednotlivých vzorků

Vzorek	Vrstva	Otáčky [ot/min]
R10D	1.vrstva	80-100
R13D	1.vrstva	70
	2.vrstva	100-130
R20D	1.vrstva	60
	2.vrstva	60-90
	3.vrstva	70-110
	1.vrstva	60
R31D	2.vrstva	70-120
	3-4.vrstva	100-150
R12D½	1.vrstva	80-100
	2.vrstva	80-120
R16D½	1.vrstva	60-60
	2.vrstva	70-90
	3.vrstva	70-100

Suspenze s práškem ZrO₂

Suspenze připravené podle tab. 4.7 byly míchány na magnetických míchačkách 30 min. Před nanášením suspenze byl PU templát umyt ve vodě se saponátem a osušen. Nanášení keramické suspenze probíhalo ponořením polymerní pěny do suspenze, vymáčknutím přebytečného množství hmoty a odstředováním, aby došlo k odstranění bublin vzniklých v pórech PU a PEt pěny. Rychlost odstředování je zapsána v tab. 4.8. Uvedené rychlosti jsou pro pěny s velkými oky, v případě použití pěny s malými oky se otáčky pohybovaly na horní hranici tolerance. Před zvýšením rychlosti otáčení byl vzorek vždy pootočen. Před každým opakovaným nanášením byl vzorek vždy usušen horkovzdušnou pistolí, aby nedošlo při ponoření k odstranění dříve nanesených vrstev. Kalcinace a slinování probíhalo stejně jako v případě s práškem Reynolds. Po slinutí byl vzorek rozřezán ruční řezačkou Dremel 300, (Dremel, VB), pozlacen a pozorován na elektronovém mikroskopu Philips XL30 (FEI Europe, Holandsko).

Tab. 4.7 Složení suspenzí pro templátovou metodu s práškem ZrO₂

Označení	Název	Hmotnost [g]	Hmotnostní podíl [%]
Z10	ZrO ₂ prášek	50,00	82,1%
	Deionizovaná voda	10,00	16,4%
	Dolapix CE 64	0,85	1,5%
Z13	ZrO ₂ prášek	50,00	78,3%
	Deionizovaná voda	13,00	20,4%
	Dolapix CE 64	0,85	1,3%
Z20	ZrO ₂ prášek	25,00	70,6%
	Deionizovaná voda	10,00	28,2%
	Dolapix CE 64	0,40	1,2%

Tab. 4.8 počet vrstev a rychlost odstředování u jednotlivých vzorků

Vzorek	Vrstva	Otáčky [ot/min]
Z10	1.vrstva	60-70
	2.vrstva	80-110
	3.vrstva	120-140
	4.vrstva	150
Z13	1.vrstva	60-70
	2.vrstva	80
	3.vrstva	90
	4.vrstva	110-150

4.2.2 Příprava pěnových keramik metodou pění in situ

Suspenze s práškem Reynolds

Koncentrace suspenzí (Tab. 4.9) je odvozena od patentu č. EP 1 329 439 A1 [36]. Suspenze (25 g H₂O, 50 g Reynolds, 0,7 g Dolapix CE 64) byly mlety v planetovém mlýnu Pulverisette 5102 (Fristch, Německo) 30 min při 500 ot/min. Mezitím byly připraveny vodné roztoky agaru o koncentraci 4 hm.% a 7 hm.%. Roztoky byly míchány při teplotě 80 °C, aby se zamezilo ztuhnutí roztoku a zároveň byl agar plně rozpuštěn.

Tab. 4.9 Suspenze pro metodu přímého pění s práškem Reynolds

Označení	Název	Hmotnost [g]	Hmotnostní podíl [%]
S4	Reynolds	50,0	55,1%
	Deionizovaná voda	39,0	42,9%
	Dolapix CE 64	0,7	0,8%
	Agar	0,4	0,4%
	SikaAer – 200S	0,7	0,8%
S7a	Reynolds	30,0	52,8%
	Deionizovaná voda	25,0	44,1%
	Dolapix CE 64	0,4	0,7%
	Agar	0,7	1,2%
	SikaAer – 200S	0,7	1,2%
S7b	Reynolds	20,0	63,2%
	Deionizovaná voda	10,0	31,5%
	Dolapix CE 64	0,3	0,9%
	Agar	0,7	2,2%
	Sikanol A	0,7	2,2%
S7T	Reynolds	50,0	57,6%
	Deionizovaná voda	25,0	40,3%
	Dolapix CE 64	0,7	0,8%
	Agar	0,7	0,8%
	Tergitol TMN 10	0,5	0,5%

Poté byla smíchána keramická suspenze s roztokem agaru a přidáno pěnidlo. Výsledná koncentrace jednotlivých složek po smíchání je v Tab. 4.9. Po 5 min míchání na magnetické

míchače došlo k odlití do připravených forem o tvaru válce (\varnothing 12 mm a výška 40 mm). Vzorky byly usušeny (110 °C). Kalcinace a slinování probíhaly podle stejného programu jako u templátové metody.

Druhý způsob přípravy keramické pěny byl částečně založen na experimentální části práce provedené Potoczkiem [37]. Suspenze (105 g prášku Reynolds, 22 g H₂O, 0,52 g Dolapixu CE 64) byla mleta v planetovém mlýnu při 450 ot/min po 6 hodin. Mezitím byl připraven vodný roztok agaru o koncentraci 4 hm.% a míchán 120 min při teplotě nepřesahující 90 °C. Po 2 hodinách míchání byl roztok agaru doplněn neionizovanou vodou na původní objem, aby se eliminovala ztráta vody vzniklá během zahřívání. K suspenzi z oxidu hlinitého (127,52 g) bylo přidáno 14,5 g deionizované vody, 13,15 g 4% roztoku agaru a 3,6 g pěnidla Tergitol TMN-10. Tato suspenze (viz Tab. 4.10) byla opět vložena do planetového mlýna po dobu 5 min pro maximální napěnění suspenze. Vzniklá pěna byla co nejrychleji odlita do formy a dána do lednice na 16 hod. Sušení probíhalo při teplotě 40 °C po dobu 5 hod. Kalcinace a slinování probíhalo podle stejného programu jako u templátové metody. Po slinutí byla část pěny odřezána ruční řezačkou Dremel 300, (Dremel, VB), pozlacena a pozorována na elektronovém mikroskopu Philips XL30. U této pěny bylo rtuťovou porozimetrií na přístroji Pascal 440 (Porotec, Německo) zjištěno rozložení velikosti porů.

Tab. 4.10 Výsledné složení napěněné suspenze

Označení	Název	Hmotnost [g]	Hmotnostní podíl [%]
SR	Reynolds	105,0	66,0%
	Deionizovaná voda	49,5	31,1%
	Dolapix CE 64	0,5	0,3%
	Agar	0,4	0,3%
	Tergitol TMN 10	3,6	2,3%

Jako další způsob přípravy pěnových keramických materiálů byl zvolen postup podle patentu US 3 833 386 [34]. Byla připravena suspenze (50 g prášku Reynolds, 50 g H₂O, 0,82 g Dolapixu CE 64), která byla mleta v planetovém mlýnu 2 hod při 450 ot/min. Suspenze byla zbavena mlecích kuliček a za stálého míchání na magnetické míchače bylo současně přidáno 30,94 g polyolu a 5,5 g tolylen diisokyanátu (Tab. 4.11) a mícháno 5 min. Napěněná hmota byla odlita do formy a vysušena (110 °C / 1 hod). Vzhledem k nedostatku času, byla pěna pouze kalcinována (1000 °C / 30min).

Tab. 4.11 Výsledné složení suspenze s diisokyanátem

Označení	Název	Hmotnost [g]	Hmotnostní podíl [%]
K1	Reynolds	50,0	36,4%
	Deionizovaná voda	50,0	36,4%
	Dolapix CE 64	0,8	0,6%
	Polyol	30,9	22,5%
	Tolylen diisokyanát	5,5	4,1%

Suspenze s práškem ZrO₂

Suspenze (50 g RC-HP DBM, 13 g H₂O, 0,85 g Dolapix CE 64) byly míchány na magnetických míchadlech 30 min při 600 ot/min. Mezitím byl připraven vodný roztok agaru o

koncentraci 7 hm.% a míchán za teploty 80 °C. Poté byla smíchána suspenze s roztokem a přidáno pěnidlo. Vzniklá suspenze (viz Tab. 4.12) byla po 5 min míchání odlita do připravených forem o tvaru válce (Ø 12 mm a výška 40 mm). Vzorek S7ZT45 byl ihned po odlití vložen do chladničky na 1 hod a poté sušen s ostatními vzorky při pokojové teplotě. Kalcinace a slinování probíhalo podle stejného programu jako u templátové metody.

Tab. 4.12 Suspenze pro metodu přímého pění s práškem ZrO₂

Označení	Název	Hmotnost [g]	Hmotnostní podíl [%]
S7ZA	Prášek ZrO ₂	50,0	66,4%
	Deionizovaná voda	23,0	30,7%
	Dolapix CE 64	0,9	1,1%
	Agar	0,7	0,9%
	SikaAer – 200	0,7	0,9%
S7ZS	Prášek ZrO ₂	50,0	66,4%
	Deionizovaná voda	23,0	30,7%
	Dolapix CE 64	0,9	1,1%
	Agar	0,7	0,9%
	Sikanol A	0,7	0,9%
S7ZT45	Prášek ZrO ₂	50,0	66,7%
	Deionizovaná voda	23,0	30,6%
	Dolapix CE 64	0,9	1,1%
	Agar	0,7	0,9%
	Tergitol TMN 10	0,5	0,6%
S7T60	Prášek ZrO ₂	50,0	66,5%
	Deionizovaná voda	23,0	30,7%
	Dolapix CE 64	0,9	1,1%
	Agar	0,7	0,9%
	Tergitol TMN 10	0,6	0,8%

Druhý způsob přípravy pěny byl podobný jako u prášku Reynolds - tedy podle článku [36]. Suspenze (50,25 g prášku ZrO₂, 24,5 g H₂O, 0,525 g Dolapixu CE 64) byla míchána v planetovém kulovém mlýnu při 450 ot/min po 6 hodin. Mezitím byl připraven vodný roztok agaru o koncentraci 4% a míchán mechanickým míchadlem 120 min při teplotě 80 °C. Po 2 hodinách míchání byl roztok agaru doplněn deionizovanou vodou na původní objem, aby se eliminovala ztráta vody vzniklá během zahřívání. K suspenzi z oxidu zirkoničitého (74,995 g) bylo přidáno 14,5 g deionizované vody, 13,15 g 4 hm.% roztoku agaru a 3,6 g pěnidla Tergitol TMN-10 (viz Tab. 4.13).

Tab. 4.13 Výsledné složení napěněné suspenze

označení	název	Hmotnost [g]	Hmotnostní podíl [%]
SZ	Prášek ZrO ₂	50,2	47,2%
	Deionizovaná voda	52,0	48,8%
	Dolapix CE 64	0,3	0,2%
	Agar	0,4	0,4%
	Tergitol TMN 10	3,6	3,4%

Tato suspenze byla opět vložena do planetového kulového mlýna na 5 min pro napěnění suspenze. Vzniklá pěna byla okamžitě odlita do formy a dána do lednice na 12 hod. Sušení probíhalo při teplotě 60 °C.

4.3 Charakterizace zkoumaných materiálů

Fázové složení keramických prášků bylo nalezeno pomocí RTG difrakční analýzy na přístroji X'pert (Philips, Holandsko) se středovým semifokusačním uspořádání s použitím Co katody. Pro zjištění velikosti částic prášků byl použit přístroj Zetasizer 3000 HSA (Malvern, UK). Měrný povrch byl zjištěn BET analýzou na přístroji ChemBET 3000 (Quantachrome, USA).

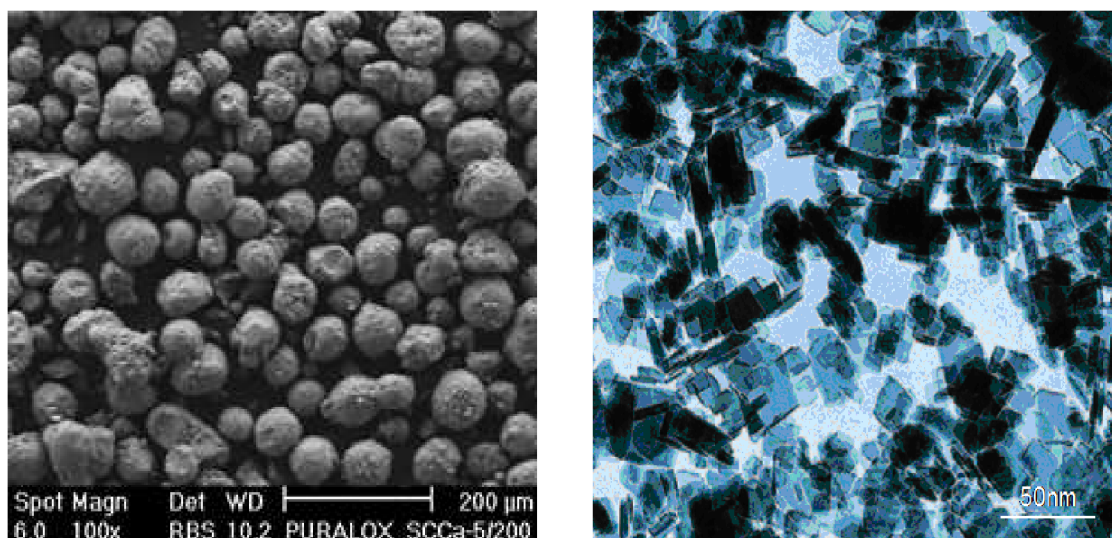
Fotografické snímky byly pořízeny na SEM mikroskopu Philips XL30 (FEI Europe, Holandsko).

Měření pH proběhlo na přístroji Inolab pH/ION level 2, (WTW Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH, Německo).

5. Diskuze a výsledky

5.1 Charakterizace zkoumaných materiálů

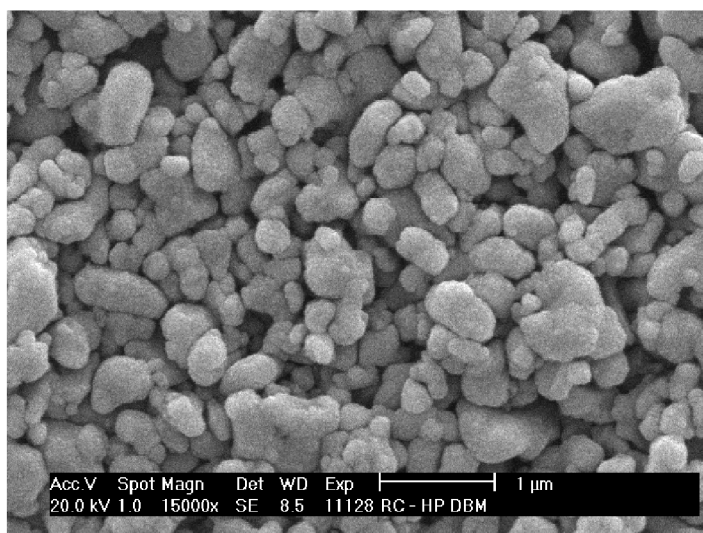
Informace o morfologii práškových částic byly získány pomocí elektronové mikroskopie (TEM i SEM) pouze u vybraných keramických prášků (viz Obr.5.1 a 5.2). Z Obr. 5.1 a 5.2 lze vidět větší homogenní distribuce velikosti a tvaru částic u prášku Disperal než u Reynolds.



a)

b)

Obr. 5.1 Morfologie částic Disperalu znázorněná pomocí a) SEM a b) TEM mikroskopie [18]



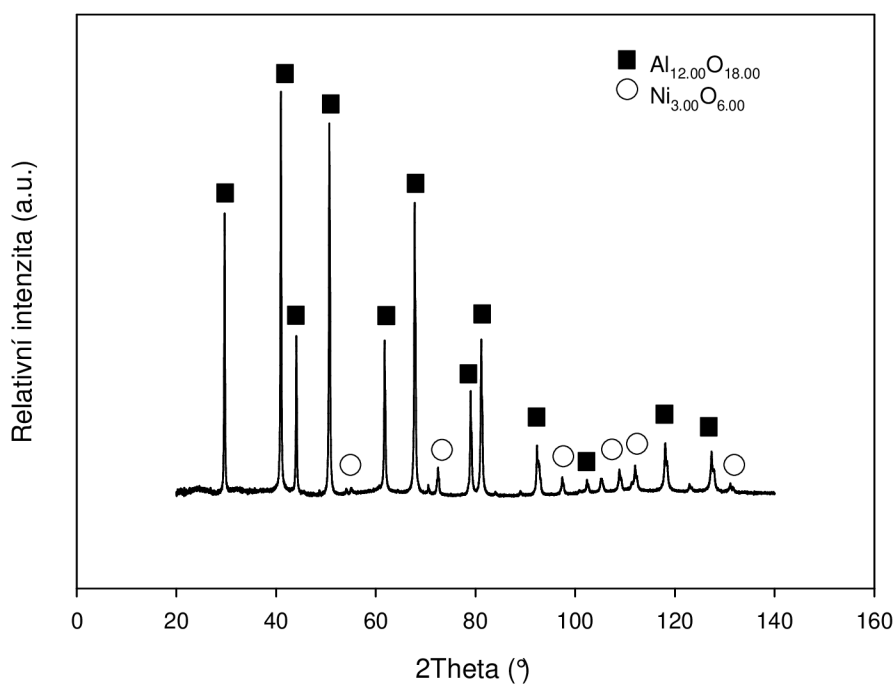
Obr. 5.2 Morfologie částic prášku Reynolds (SEM) [39]

U všech práškových materiálů byla provedena BET analýza pro zjištění měrného specifického povrchu SS_{BET} , z něhož byla vypočítána velikost částic D_{BET} . Získané hodnoty jsou v Tab. 5.1.

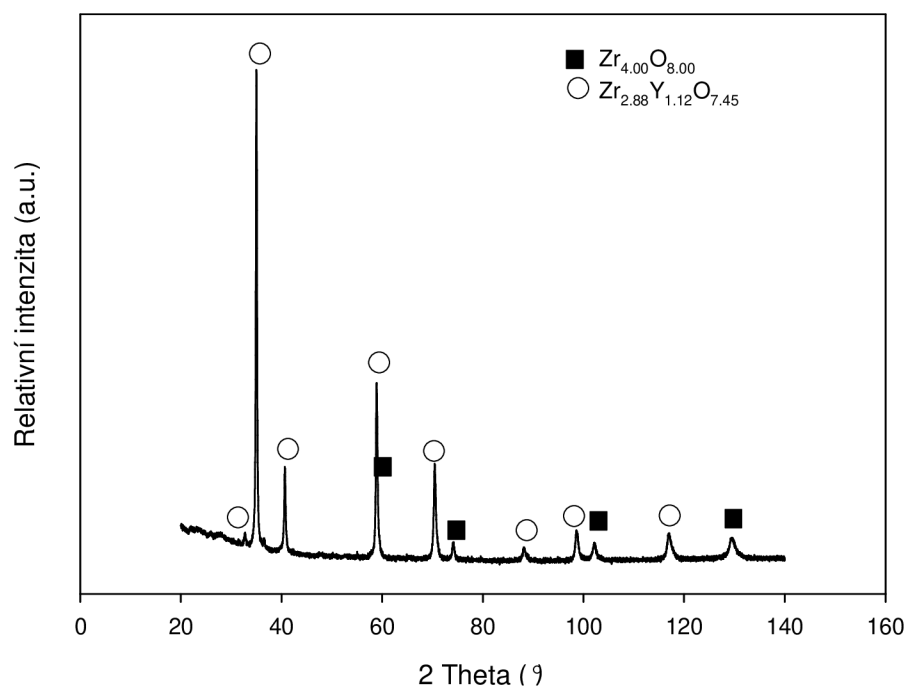
Tab. 5.1 Specifický povrch a velikost částic

Materiál	S_{BET} [m^2/g]	D_{BET} [nm]
Disperal	178,6	25
Reynolds	5,6	243,2
ZrO ₂	9,6	86,1

RTG difrakční diagramy nejvíce používaných prášků jsou na Obr. 5.3– 5.4.



Obr. 5.3 Difrakční diagram prášku Reynolds



Obr. 5.4 Difrakční diagram prášku ZrO₂

Analýza fázového složení uvedená v Tab. 5.2 a 5.3. nám ukázala přítomnost vedlejších fází u jednotlivých prášků. Přítomnost nečistot může mít vliv na výsledné vlastnosti.

Tab. 5.2 Fázové složení oxidu hlinitého (Reynolds)

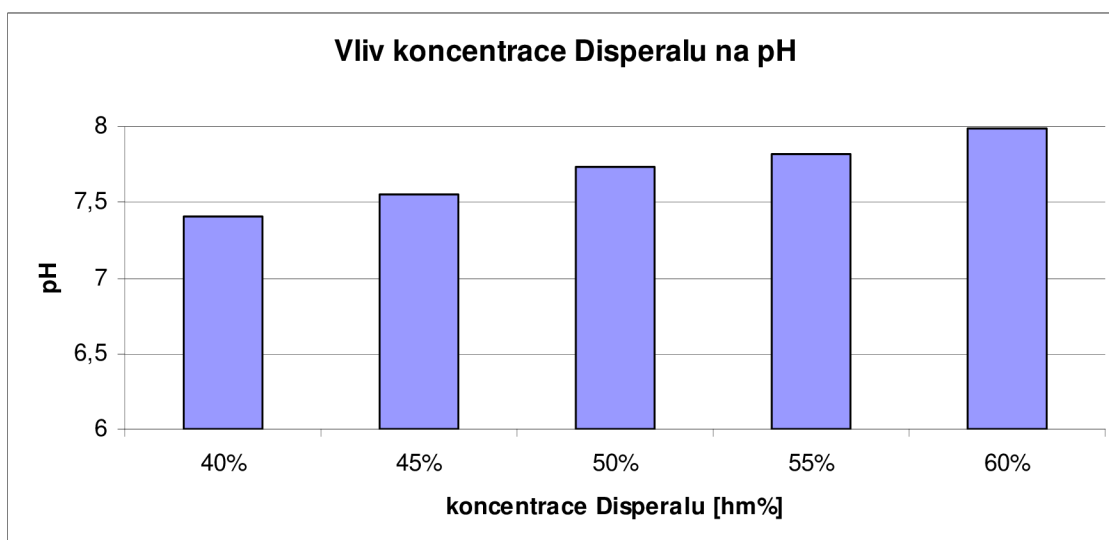
Chemické složení fáze	$\text{Al}_{12,00}\text{O}_{18,00}$	$\text{Ni}_{3,00}\text{O}_{6,00}$
Hustota [g/cm^3]	3,9885	2,4070
Hmotnostní koncentrace [%]	99,6	0,39
Struktura	Trigonální soustava	Trigonální soustava
Typ mřížky	R -3 c (167)	R -3 m (166)
Parametry mřížky		
a	4,758 Å	3,070 Å
b	4,758 Å	3,070 Å
c	12,988 Å	22,994 Å
α	90°	90°
β	90°	90°
γ	120°	120°

Tab. 5.3 Fázové složení oxidu zirkoničitého dopovaného 13,5% oxidu ytřitého (Tosoh)

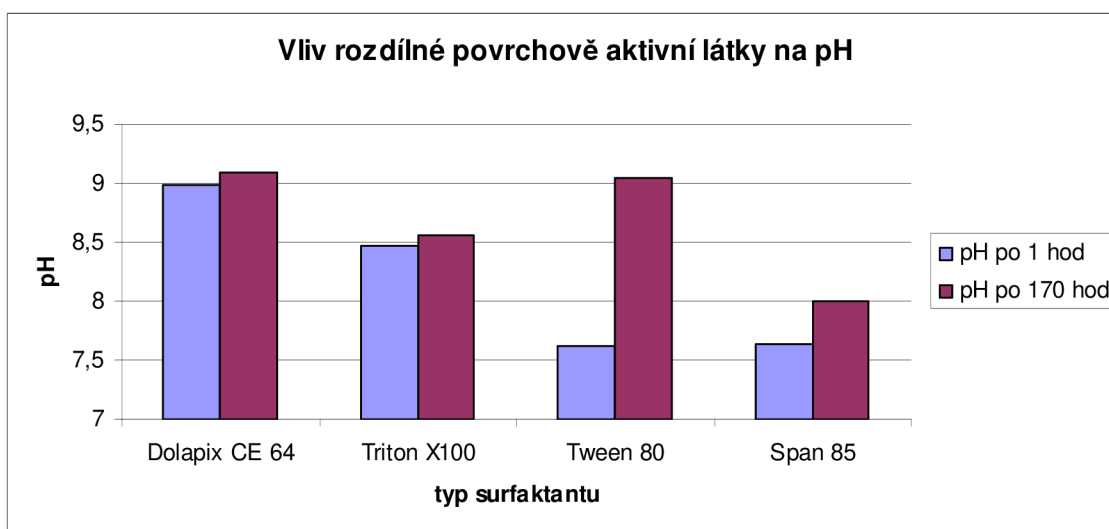
Chemické složení	$\text{Zr}_{2,88}\text{Y}_{1,12}\text{O}_{7,45}$	$\text{Zr}_{4,00}\text{O}_{8,00}$
Hustota [g/cm^3]	5,8902	5,7874
Hmotnostní koncentrace [%]	95,8	4,2
Struktura	kubická soustava	monoklinická soustava
Typ mřížky	F m -3 m (225)	P 1 21/c 1 (14)
Parametry mřížky		
a	5,139 Å	5,125 Å
b	5,139 Å	5,125 Å
c	5,139 Å	5,398 Å
α	90°	90°
β	90°	99,12°
γ	90°	90°

5.2 Vliv koncentrace suspenze a surfaktantů na pH

S rostoucí koncentrací prášku Disperal v rozmezí 40 - 60 hm% roste pH, což je znázorněno na Obr. 5.5. Rozdílné povrchově aktivní látky mají rozdílný vliv na pH (viz Obr. 5.6). Zatímco u Dolapixu CE 64, Tritonu X-100 a Spanu 85 došlo k mírnému nárůstu pH, které bylo pravděpodobně způsobeno vypařením vody při nedokonalém utěsnění kádinky, u Tweenu pH vzrostlo o čtvrtinu. Vzhledem k faktu, že pH rostlo s časem (doba interakce smáčedla s Disperalem), předpokládám, že všechny povrchově aktivní látky co jsem použil, mají bazický charakter.

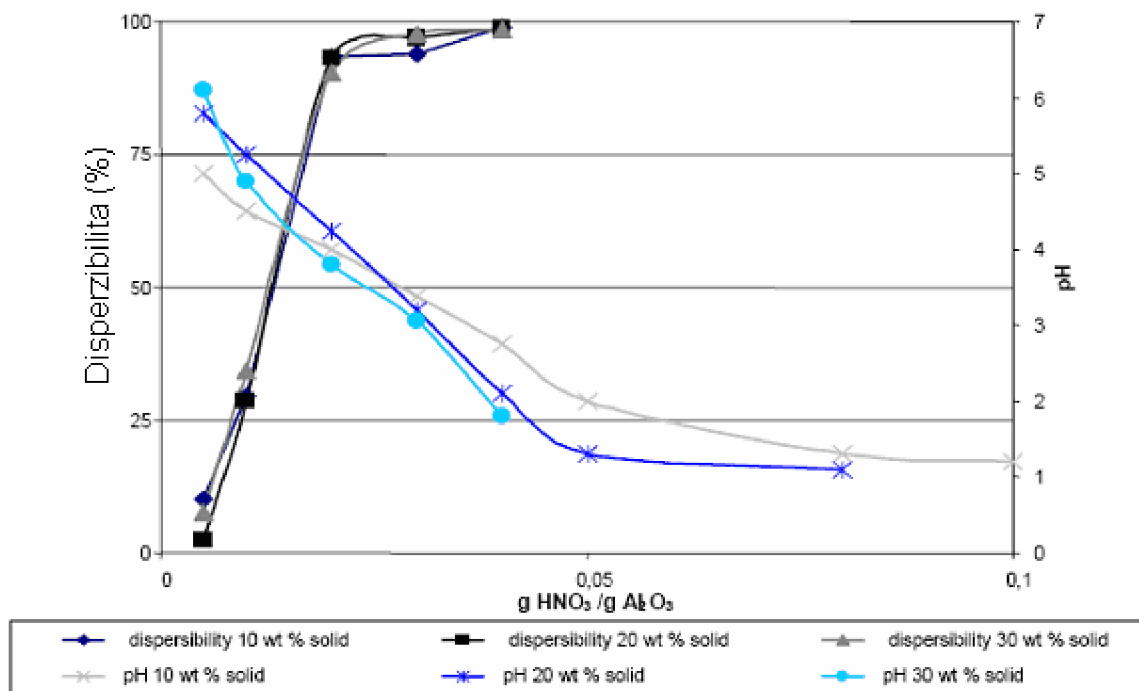


Obr. 5.5 Vliv koncentrace prášku na pH



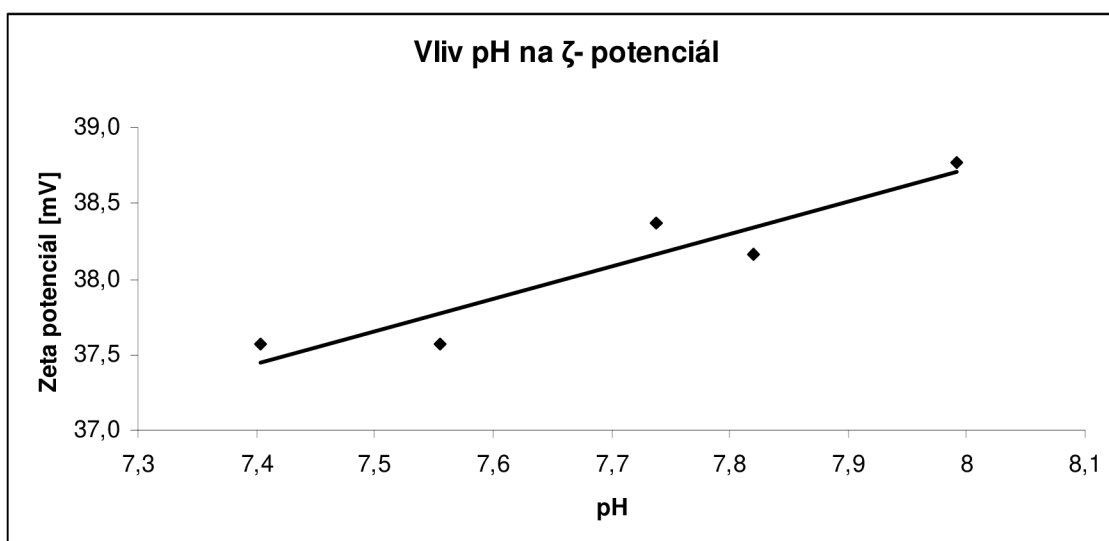
Obr. 5.6 Vliv povrchově aktivních látek na pH

Disperzibilita (tj. schopnost rovnoměrné distribuce prášku) Disperalu se liší v závislosti na koncentraci kyseliny dusičné a je znázorněna na Obr. 5.7. Měření pH bylo prováděno po 20 min odstředování při rychlosti otáčení 2400 ot/min. Kromě závislosti na koncentraci kyseliny, je také významným faktorem ovlivňujícím výsledné pH suspenze koncentrace samotného prášku. Na základě Obr. 5.7 byla odečtena ideální hodnota pH pro vytvoření stabilního roztoku (pH ~ 3 - 4). Nadměrné množství kyseliny vede ke zvýšení viskozity, zatímco při nedostatku nedochází k úplné dispergaci.

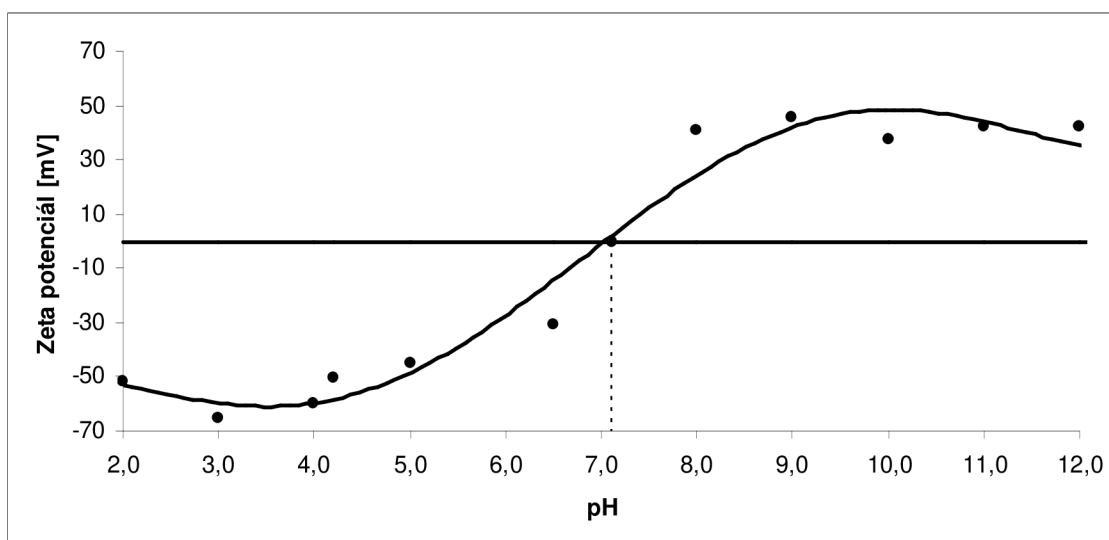


Obr. 5.7 Vliv pH a koncentrace na dispersibilitu [38]

Zeta potenciál (elektrokinetický potenciál) vypovídá o stabilitě dispergované suspenze. Mezní hranice 30 mV odděluje stabilní suspenze od nestabilních. Čím je zeta potenciál vyšší (platí absolutní hodnota) tím je koloidní roztok stabilnější. V případě nízkého zeta potenciálu by přitažlivé síly překonaly odpuzivé síly a došlo by k flokulaci [39]. V našem případě zeta potenciál kolem 38 mV odpovídá průměrné stabilitě. Téměř lineární rostoucí závislost (Obr. 5.8) ovšem neplatí v celém rozsahu pH, neboť křivka má tvar zobrazený na obr. 5.9. Izelektrický bod vychází u suspenze s Disperalem na hodnotu pH kolem 7,1.



Obr. 5.8 Závislost zeta potenciálu na pH v intervalu



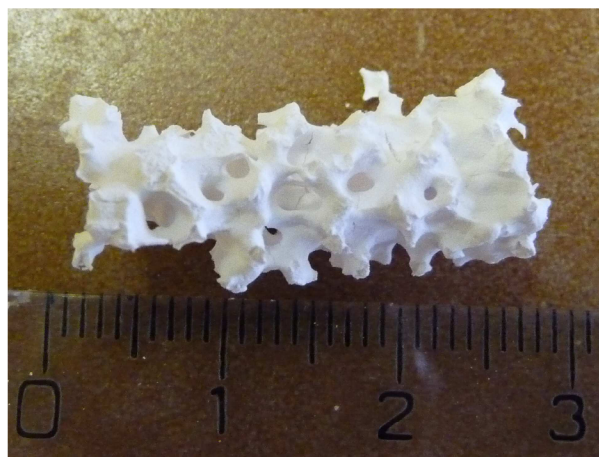
Obr. 5.9 Závislost zeta potenciálu na pH v celém rozsahu pH [40]

5.3 Vyhodnocení templátové metody

Experimenty byly provedeny na obou typech filtrační pěny. Na základě dosažených výsledků u všech typů suspenzí byla vybrána filtrační pěna Bulpren R z hlediska smáčecích schopností jako nejvhodnější.

Prášek Disperal:

Při použití Spanu 85 jako povrchově aktivní látky došlo ke sražení suspenze (1SS) a vzniku hmoty podobné jílu. Vzhledem k tomu, že nedošlo k úplné distribuci částic (stabilizaci) suspenze, nebude tato povrchově aktivní látka dále používána. Ostatní suspenze vytvořily stabilní suspenzi, která však nebyla dostatečně viskózní k vytvoření stabilního povlaku na polymerní pěně. Při vymačkávání přebytečné suspenze z PU a PEt pěny u suspenze 1STW a 1STX došlo k pění. U suspenze s Dolapixem CE 64 (1SD) proběhl celý proces bez problémů a Dolapix CE 64 bude tedy používán jako jediná povrchově aktivní látka pro stabilizaci suspenzí. Nejlepších krycích vlastností bylo dosaženo použitím suspenze 1S64 při nanesení 10ti vrstev. Po slinování se většina vzorků připravených z Disperalu (Obr. 5.10) rozpadla, nebo měla nízkou manipulační pevnost pro další použití.



Obr. 5.10 Keramická pěna připravená z Disperalu templátovou metodou

Výměna disperzního prostředí vody za isopropanol se ukázala jako nevhodná, neboť při sušení došlo k popraskání vzniklého keramického filmu.

Na základě provedených experimentů jsem dospěl k závěru, že nedošlo k předvídané chemické reakci - polykondenzaci, a tudíž nedošlo k vytvoření stabilního keramického filmu na polymerním templátu.

Prášek Reynolds:

Pro nanášení 1. vrstvy se ukázaly být nejvhodnější suspenze R10D, R13D z důvodu vysoké viskozity a dobrým krycím schopnostem. Nanášení 2. vrstvy těmito suspenzemi nebylo vhodné z důvodu zalepení všech pórů v pění. U těchto suspenzí byla pozorována zvýšená „lepkavost“ a také lesklá sklovina po usušení. Nanášení 2. - 4. vrstvy se proto provádělo suspenzí R31D, kterou lze také použít již od 1. vrstvy, ale z důvodu nízké viskozity docházelo k částečnému smývání předchozích vrstev, a tedy bylo potřeba opakování tohoto kroku vícekrát (5x). Ideální bylo použití suspenze R20D, která byla připravena podle patentu US 7 258 825 [35]. Touto suspenzí lze nanést 3 vrstvy na PU pěny s různou velikostí pórů. Stejně se jevily suspenze R12D½ (pro 1. vrstvu) a R16D½ (pro 2 - 3. vrstvy), bohužel po slinutí došlo k popraskání všech těchto pěn na kuličky podobné polystyrenu v důsledku pravděpodobně nízkého obsahu Dolapixu. U pěn vyrobených z (R10D, R13D, R20D, R31D) se polovina vzorků slinula bez přítomnosti trhlín. Ostatní se opět rozpadly nebo popraskaly. K rozpraskání mohlo dojít kvůli rychlého nárůstu teploty při odstraňování polymeru nebo slinování.

Tato pěna (Obr. 5.11) se na rozdíl od publikovaných dat [3, 16] liší ve velikosti pórů. Připravené pěny dosahují mnohem menší poréznosti. Póry jsou také mnohem menší a nepravidelné.



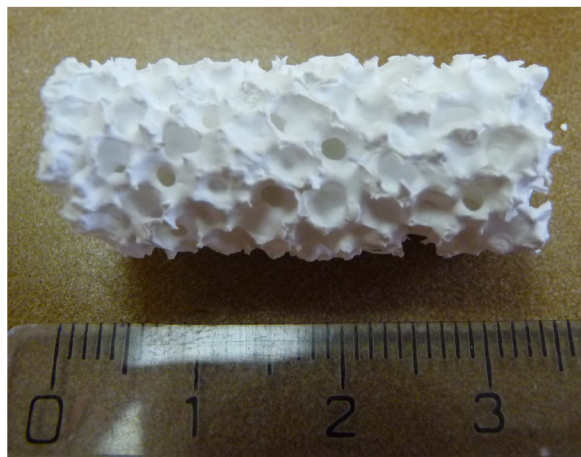
Obr. 5.11 Keramická pěna R20D (3 vrstvy)

Prášek ZrO₂:

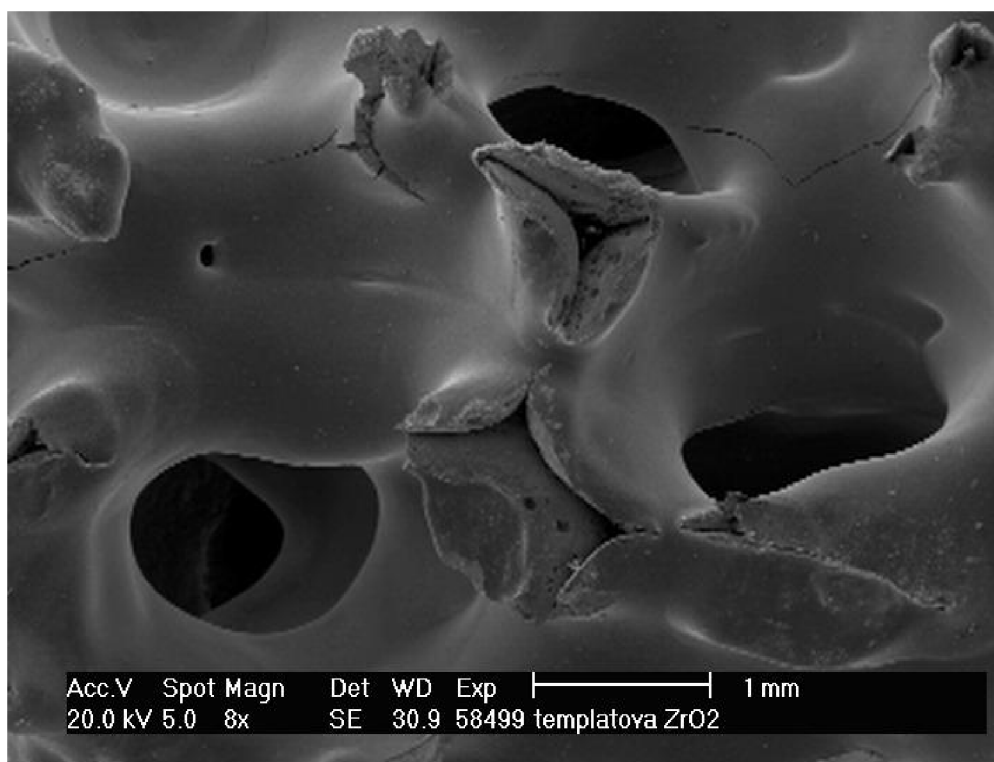
Vzhledem k tomu, že se u prášku z Al₂O₃ (Reynolds) osvědčila suspenze R20D, byla použita i pro výchozí suspenzi s ZrO₂ práškem. Ihned po připravení se však tato suspenze jevila jako nevhodná díky velmi nízké viskozitě a minimálním krycím vlastnostem. Suspenze Z10 byla stejně jako v případě R10D vhodná pouze pro 1. nebo 2. vrstvu. Jinak by mohlo dojít k zalepení zbývajících pórů. Ideální bylo použití suspenze Z13 s nánosem 4 vrstev (Obr. 5.12). Na základě vizuálního pozorování tvar pórů odpovídá původnímu polymernímu templátu a jejich přibližná velikost se pohybuje v rozmezí 1 - 3 mm. Lze také pozorovat místa, ve kterých byla před kalcinací polyuretanová pěna (Obr. 5.13). Již při 8x zvětšení jsou patrné trhliny, které budou mít podstatný vliv na mechanické vlastnosti. Zrna mají různou

velikost. Průměrná velikost zrn byla 3 μm (viz Obr. 5.14 a 5.15), tedy větší než u metody přímého pění.

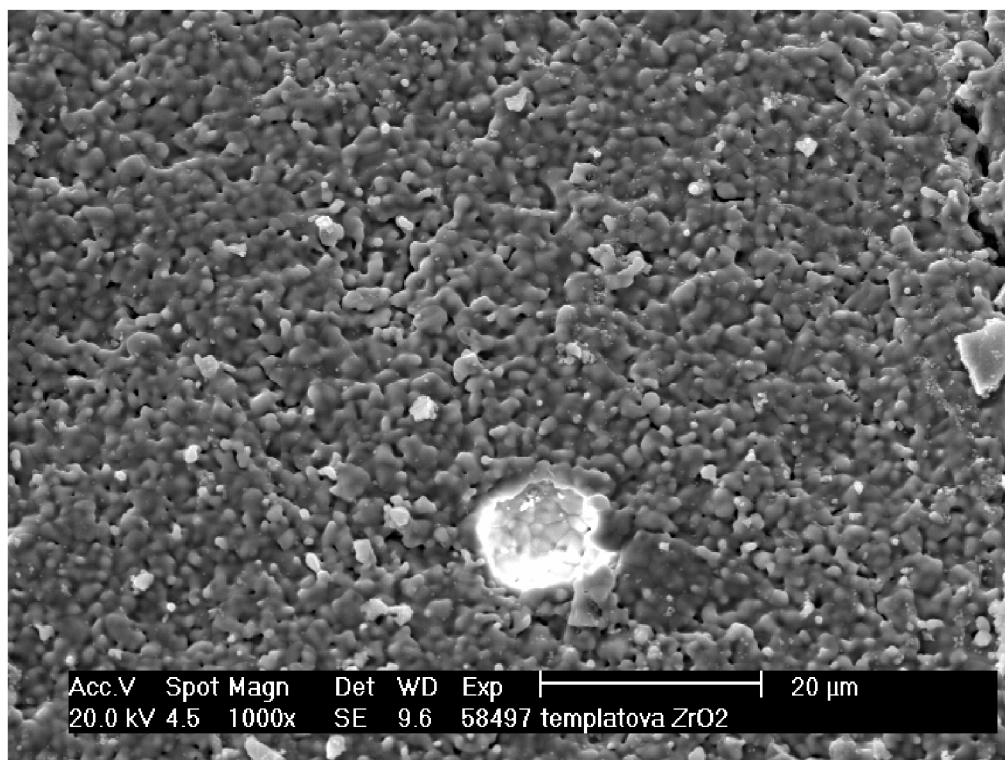
Hledaná porozita nebyla připravena. Nebyla vytvořena jemná vrstva na templátu. Při opakovaném namáčení došlo vždy k rozrušení předchozích vrstev. U templátové metody neprobíhala žádná chemická reakce, která by ovlivnila nanášení suspenze na polymerní templát.



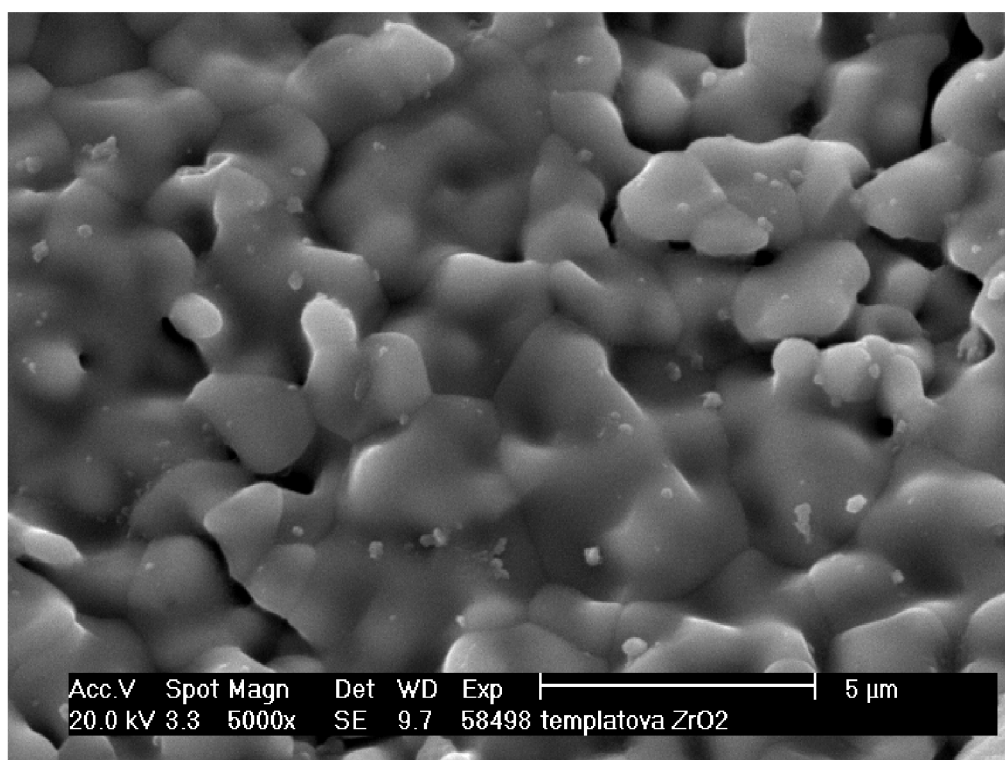
Obr. 5.12 Keramická pěna Z13 (4 vrstvy)



Obr. 5.13 Makrosnímek pěny Z13



Obr. 5.14 Struktura pěny Z13

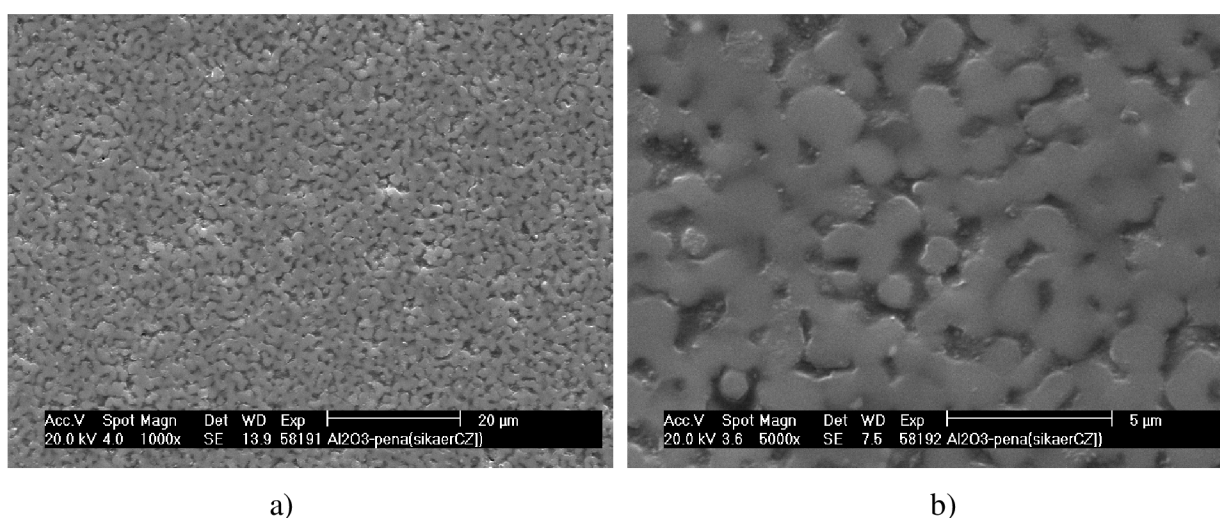


Obr. 5.15 Velikost zrn pěny Z13

5.4 Vyhodnocení metody pění in situ

Prášek Reynolds

Všechny vzorky připravené touto metodou podle patentu č. EP 1 329 439 [36] popraskaly nebo se úplně rozpadly. Pěna vzniklá při napěnění v magnetických míchačkách se tvořila pouze na povrchu a nebyla stabilní. U suspenze S7T se po 15 min začala vylučovat voda na povrchu. Po usušení při pokojové teplotě byly vzorky slinovány. Vzorky, u kterých bylo použito pěnidlo Sikanol A nebo Tergitol TMN 10, popraskaly už během kalcinace. Při slinování se kompletně rozpadly na drobné kousky. Stejný výsledek byl pozorován i u pěny s obsahem 4% roztok agaru (S4). Keramické pěny připravené s pěnidlem SikaAer 200S vydržely kalcinaci při 1000 °C bez viditelného poškození, k jejich popraskání došlo až v průběhu slinování. Zlomky pěn S7a byly vyleštěny a pozorovány na SEM mikroskopu. Proces broušení a leštění se ukázal jako nevyhovující, neboť došlo k poničení struktury (Obr. 5.16)

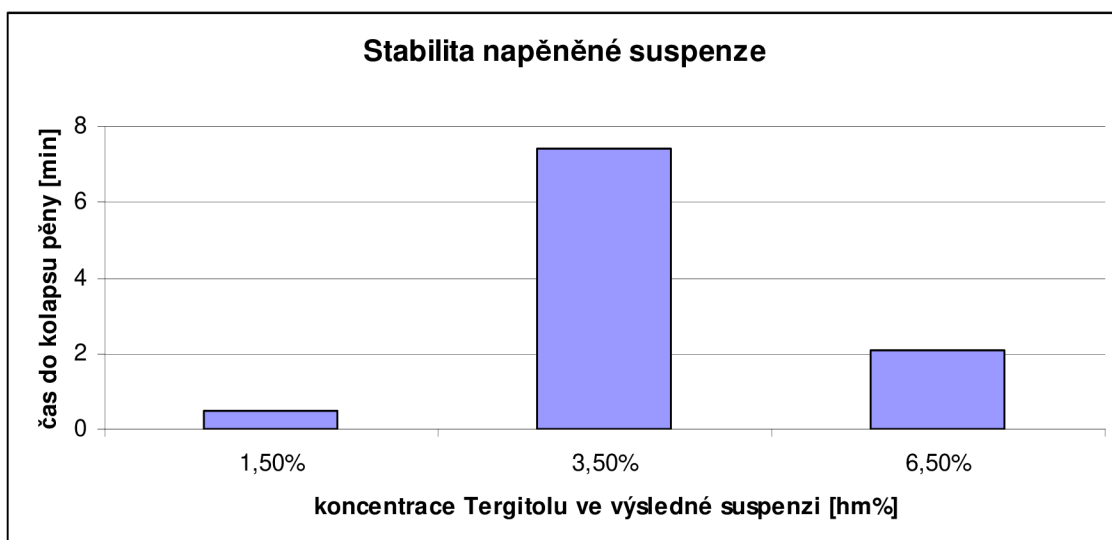


Obr. 5.16 Mikrostruktura pěny S7a
a) při 1000x zvětšení b) při 5000x zvětšení

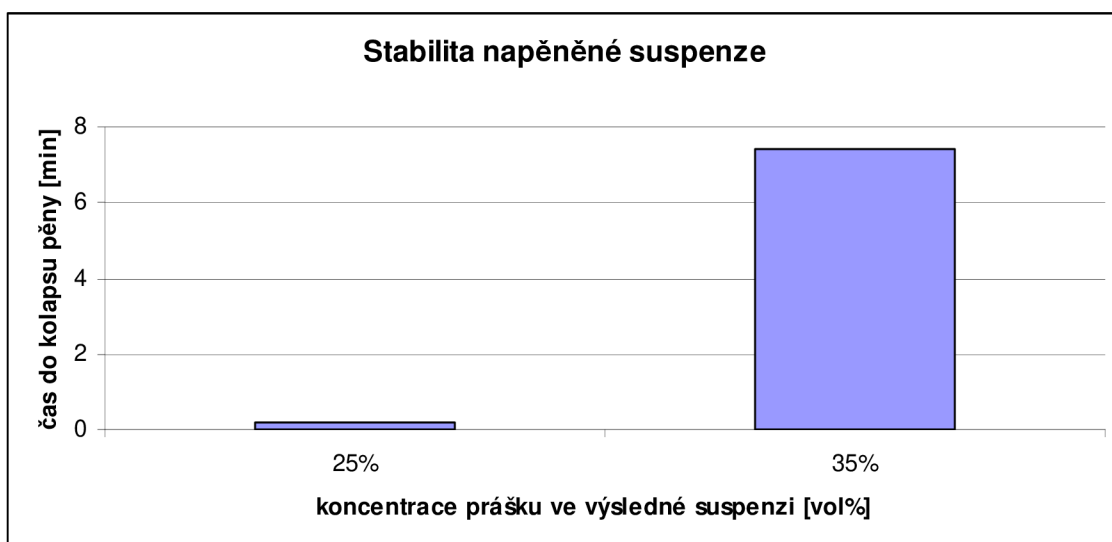
Vzhledem k získaným výsledkům při postupování podle patentu č. EP 1 329 439 [36], byl zvolen postup přípravy podle článku [37].

Stabilita napěněné suspenze připravené modifikací práce Potoczek [37]

Čas do kolapsu pěnové suspenze (stabilita) je závislý jak na koncentraci pěnidla (viz Obr. 5.17), tak na koncentraci keramického prášku (viz Obr. 5.18). Nejstabilnější pěna byla vytvořena na základě modifikovaného postupu podle literatury – Potoczek [37]. Vzniklá pěna dosahovala stability po 7 min a i potom nebyl pokles objemu výrazný. V případě užití dvojnásobného množství pěnidla byl objem vzniklé pěny ještě vyšší, ale došlo k rychlejšímu kolapsu. Při snížení koncentrace pěnidla na polovinu oproti původní směsi vzniklá pěna nebyla stabilní a skoro ihned došlo ke kolapsu pěny. Při snížení obsahu prášku o 10 obj% nedošlo u pěny k napěnění celého objemu – pěna vznikla pouze na povrchu. Tato pěna nebyla stabilní a ihned se měnila zpět na kapalnou fázi. Pro měření stability suspenzí byl použit prášek Reynolds v koncentraci viz. Tab. 4.9. Pěna vzniklá mícháním v planetovém mlýnu (viz postup výše) byla vytvořena v celém objemu, a tudíž ji nebylo možno odlít, ale nabírat do připravené formy.

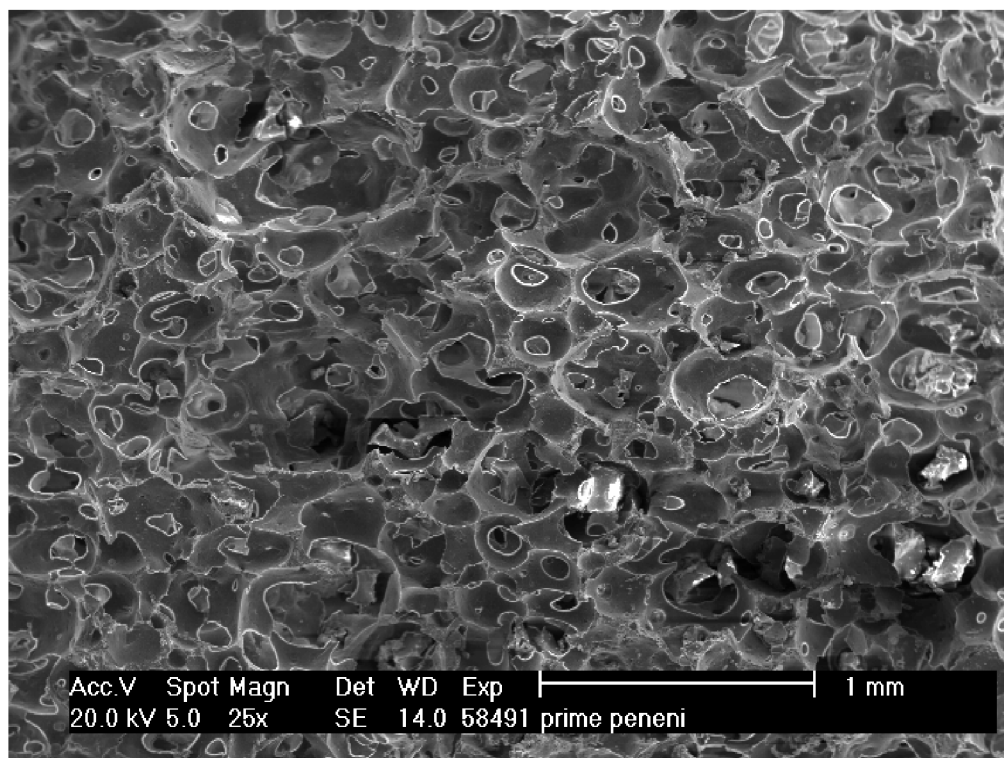


Obr. 5.17 Vliv koncentrace pěnidla na stabilitu pěny

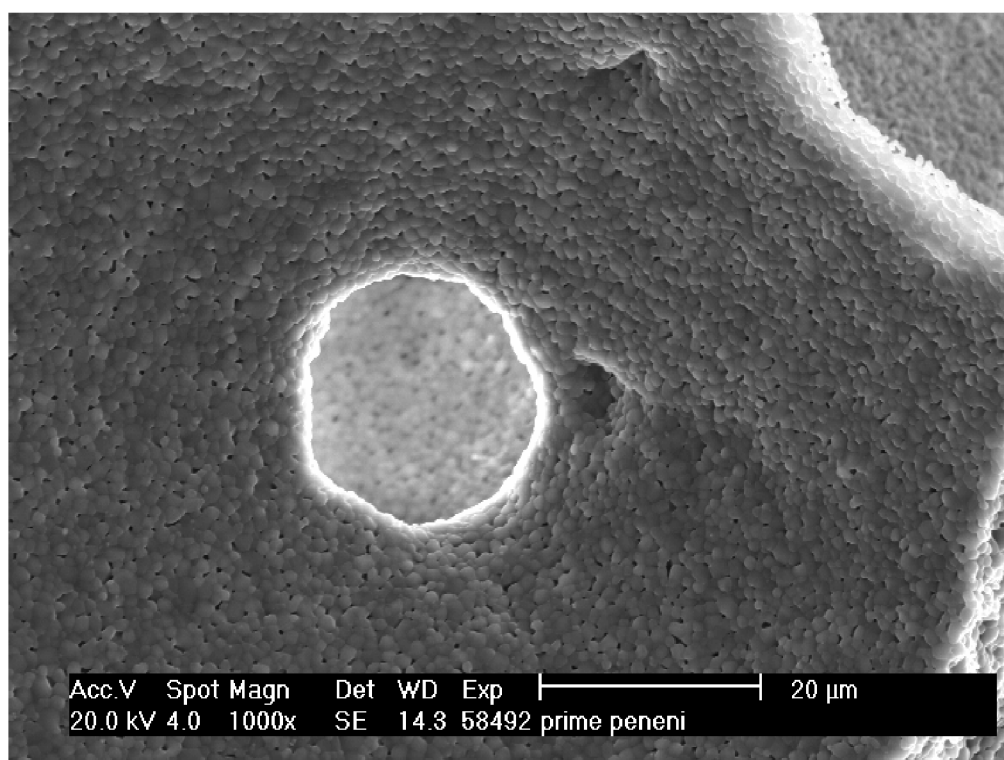


Obr. 5.18 Vliv koncentrace prášku na stabilitu pěny

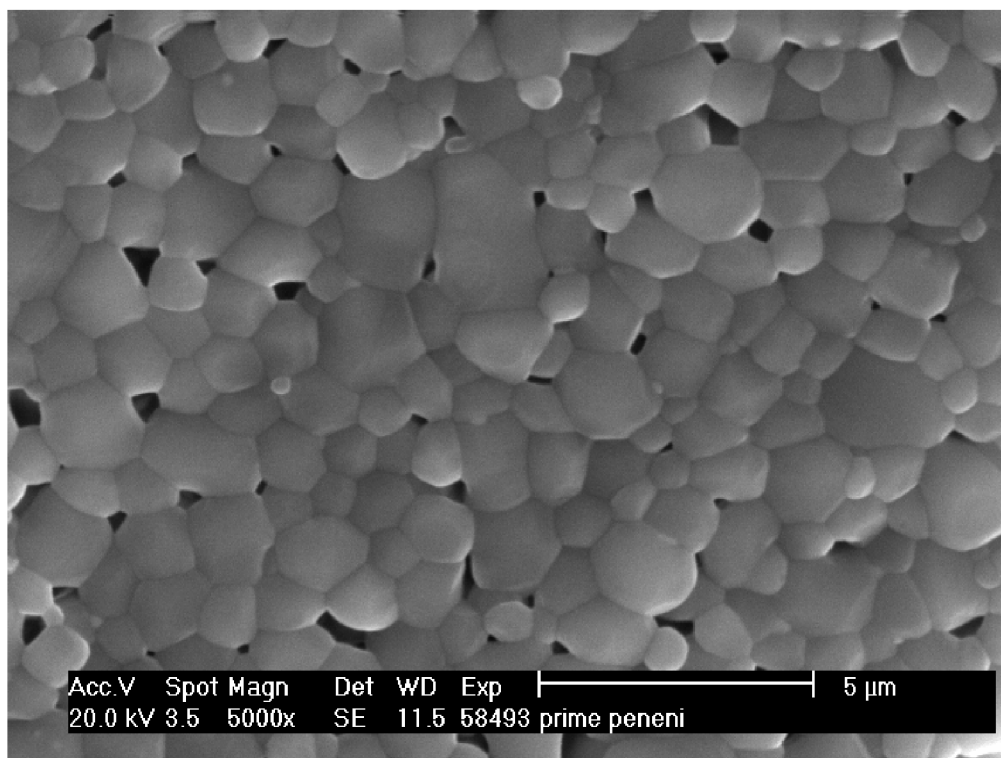
Morfologie pórů (Obr. 5.19) odpovídá tvarem i velikostí pěnám připraveným různými autory [12, 16]. Ze SEM snímků (Obr. 5.19 - 5.21) nebyly patrné trhliny ani jiné deformace pěny. Zrna byla rovnoměrně rozptýlená, což se dá říci i o pórech mezi jednotlivými zrny (Obr. 5.20 - 5.21). Průměrná velikost zrn se pohybovala kolem 700 nm, a byla tedy menší než u templátové metody.



Obr. 5.19 Makrosnímek pěny SR

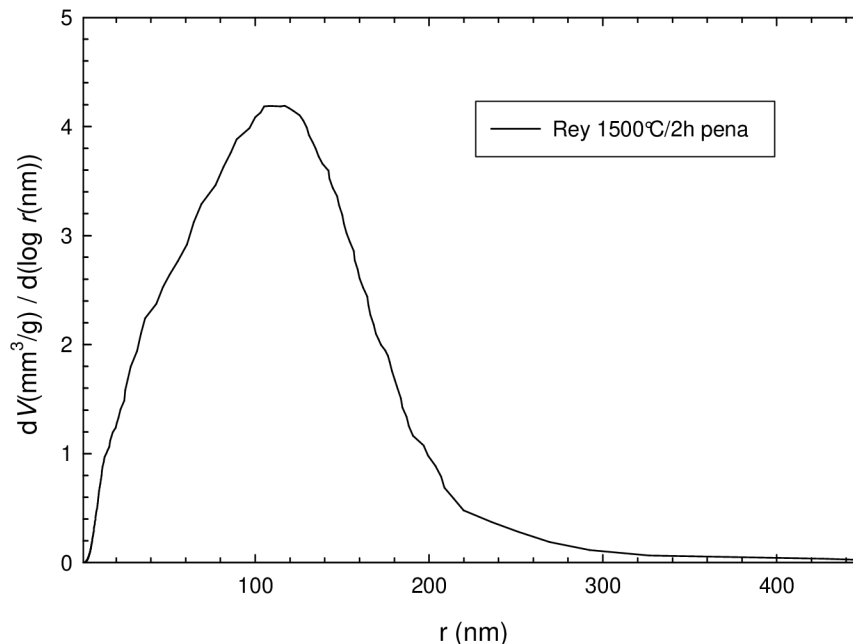


Obr. 5.20 Detail póru a homogenní struktura



Obr. 5.21 Velikost zrn pěny SR

Vzhledem k nejlepším výsledkům dosažených u této metody, bylo rtuťovou porozimetrií (Obr. 5.22) zjištěno rozložení velikosti pórů.



Obr. 5.22 Rozložení velikosti pórů pěny SR

U suspenze podle patentu US 3 833 386 [34] došlo po smíchání všech složek v suspenzi K1 (Tab. 4.11) ke vzniku hutné pěny při intenzivním míchání na magnetických míchačkách (1000 ot/min), která po 3 minutách začala tuhnout. Pěna se nevytvořila v celém objemu, ale pouze na povrchu. Toto mohlo být způsobeno tím, že chemická reakce neproběhla v plném rozsahu - nebyly použity vhodné modifikátory a katalyzátory jako

v uvedeném patentu. Při sušení nedošlo k viditelnému smrštění na rozdíl od ostatních metod pění in situ. Po tepelné úpravě došlo k totálnímu kolapsu vzniklé pěny. Vzniklá pěna je uvedena na Obr. 5.23.



Obr. 5.23 Makrosnímek pěny K1

Prášek ZrO_2

Za výchozí suspenzi nebyla považována (stejně jako v případě prášku Reynolds) suspenze připravená podle patentu č. EP 1 329 439 [36], ale odzkoušená suspenze Z13 z templátové metody. I když suspenze po přidání pěnidel Sikanol A a SikaAer 200S vytvořily pěnu v celém objemu suspenze, pěna rychle kolabovala. U suspenze napěněné Tergitolem TMN 10 (S7ZT45, S7ZT60) se vytvořily pěny o větším objemu a také stabilnější (Obr. 5.24). Vliv 1,5g Tergitolu navíc (S7ZT60) se ukázal být zanedbatelný co se týče objemu vzniklé pěny. Z důvodu nedostatku času, nebyly tyto pěny slinuty a nebyla ani pozorována struktura na SEM mikroskopu.



Obr. 5.24 Ukázka pěny S7Z45 po vysušení

Při přípravě pěny podle článku [37] byla vytvořena bohatá pěna, která ovšem na rozdíl od pěny SR nebyla stabilní a rychle kolabovala. Objem vzniklé pěny byl větší než u pěny SR. Při chladnutí v ledničce pěna zkolabovala a tedy nebylo možné ji dále zpracovat.

6. Závěr

Cíle dané na začátku práce se podařilo splnit. Byly připraveny pěnové keramické materiály různými metodami a byla porovnána jejich morfologie a struktura.

Použití prášku Disperal se ukázalo jako nevhodné. Pěna připravená touto metodou sice dosahuje otevřené pórovitost, ale nízká manipulační pevnost vylučuje jejich další použitelnost. Vzorky připravené templátovou metodou z Al_2O_3 a ZrO_2 prášků vykazovaly podobné vlastnosti. Obsahovaly menší počet nehomogenně distribuovaných velkých pórů (cca 1-3 mm) a izolované nepravidelné póry mezi jednotlivými zrny. Vzhledem k tomu, že suspenze byla připravena v poměru jako bylo popsáno v patentu, chyba byla pravděpodobně způsobena nanesením velkého množství vrstev nebo nesprávným tvarem držáků odstředivky, a tedy nedostatečného odstranění přebytečné suspenze z PU templátu. Při nanesení méně vrstev by mohly být pěnové keramiky připravené touto metodou použity jako filtry pro taveniny kovů.

Metodou pění in situ za použití obou druhů pojiv (agar a polyuretan) byly úspěšně připraveny porézní keramické pěny vhodné jako nosiče katalyzátorů pro heterogenní katalýzu. Nejlepších výsledků bylo dosaženo při použití modifikovaného postupu z práce Potoczka [37] s práškem Reynolds. Pěna byla složena z rovnoměrně rozmístěných kulových vzájemně propojených pórů o velikosti 110 nm. Z hlediska technologie přípravy, ekonomických a ekologických aspektů je metoda pění in situ za použití agarového pojiva výhodnější než za použití pojiva na bázi polyuretanu.

Z důvodu časové i materiálové náročnosti prováděných experimentů nebylo možné metody pění in situ za použití pojiva na bázi polyuretanu provést v rámci bakalářské práce v plném rozsahu. Stávají se tak jedním z předpokládaných témat mé diplomové práce.

Předmětem mé diplomové práce by mělo být pokračování v studiu technologie přípravy pěnových keramických materiálů, na základě metod vyzkoušených v této práci.

Seznam literatury

- [1] BREZNY, Rasto, GREEN, J. David. Fracture Behavior of Open-Cell Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 1989. vol. 72, no. 7, s. 1145-1152.
- [2] SCHEFFLER, Michael, COLOMBO, Paolo. *Cellular ceramics: structure, manufacturing, properties and applications*, Wiley-VCH, 2005. s. 4-9. ISBN 3527313206.
- [3] BREZNY, Rasto, GREEN, J. David. Mechanical behavior of cellular ceramics. In *Materials science and technology. Journal of the American Ceramic Society*, 1990. vol. 11, s. 463-516.
- [4] GIBSON, J. Lorna, ASHBY, F. Michael. *Cellular solid: structures and properties*. Oxford: Pergamon Press, 1988. 357 s. ISBN 0080366074.
- [5] GREEN, David. *Industrial materials science and engineering*. New York: Marcel Dekker Inc, 1984. 616 s. ISBN 0824771745.
- [6] CARTER, C. Barry, NORTON, M. Grant, *Ceramic materials: Science and Engineering*. Springer, 2007. 716 s. ISBN 0387462708.
- [7] *Duocel® Foam Properties* [online]. ERG Materials and Aerospace Corp. Oakland, USA. [cit. 2009-05-10]. <<http://www.ergaerospace.com/foamproperties/introduction.htm>>.
- [8] Vysoká škola chemicko-technologická. *Porézní a celulární keramika* [online]. 2003. [cit. 2009-05-02]. <http://www.vscht.cz/sil/keramika/Ceramic_Technology/SM-Lect-11-C.pdf>.
- [9] *Ceramic Filter* [online]. Beijing Trend Aofu Fine Ceramics Co. Ltd. 2009. [cit. 2009-05-15] <<http://www.tradevv.com/chinasuppliers/trendaofu/products-detail/china-Ceramic-Filter-31bc5.html>>.
- [10] Made-in-china. *Honeycomb ceramic filter* [online]. 2009. [cit. 2009-05-15]. <<http://www.made-in-china.com/image/2f0j00cBkEoFlEubiM/Honeycomb-Ceramic-Filter-KHF-1-.jpg>>.
- [11] SCHEFFLER, Michael, COLOMBO, Paolo. *Cellular ceramics: structure, manufacturing, properties and applications*, Wiley-VCH, 2005. s. 42-54. ISBN 3527313206.
- [12] STUDART, R. André, GAUCKLER, J. Ludwig, TERVOORT, Elena. Processing Route to macroporous ceramics: A review. *Journal of the American Ceramic Society*. 2006. vol. 89, no. 6, s. 1771-1789.
- [13] 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.

- [14] 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.
- [15] INNOCENTINI, M. D. Murilo, SEPULVEDA, Pilar, et. al. Permeability and structure of cellular ceramics: A Comparison between two preparation techniques. *Journal of the American Ceramic Society*., 1998. vol.81, no. 12, s. 3349-3352.
- [16] SCHWARTZWALDER, Karl, SOMERS, Arthur V. *Method of making porous ceramic articles*. 1964. US pat. No. 3 090 094.
- [17] NOVÁK Josef et al. *Fyzikální chemie - bakalářský a magisterský kurz* [online]. Verze 1.0. Praha : VŠCHT Praha, 2008. 386 s. <http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-978-80-7080-675-3/pages-img/386.html>.
- [18] *Disperal/Dispál* [online]. Hamburg: Sasol Germany GmbH. 2003. [cit. 2009-05-11]. 10 s. <http://www.sasoltechdata.com/tds/DISPERAL_DISPAL.pdf>.
- [19] BARTOVSKÁ, Lidmila, ŠIŠKOVÁ, Marie *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. 5. vydání. Praha: VŠCHT Praha, 2005. ISBN 80-7080-579-X.
- [20] RAHAMAN, N. Mohamed, *Ceramic Processing and Sintering*. 2. vydání. New York: Marcel Dekker Inc., 2003. 875 s. ISBN: 978-0-8247-0988-4.
- [21] 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.pdfhttp://www.sasoltechdata.com/tds/DISPERAL_DISPAL.pdf>.
- [22] AZoM.com. *Alumina (Aluminium Oxide) – The Different Types of Commercially Available Grades* [online]. 2002. Verze 2.0 [cit. 2009-05-11]. <<http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=1389>>.
- [23] *About Zirconia, ZrO₂ material* [online]. K-Style advanced ceramics 2006. [cit. 2009-05-16]. <<http://www.zro2.com/Top-About-ZrO2.htm>>.
- [24] *Technické pěny* [online]. Brno: Eurofoam. 2004, [cit. 2009-05-26]. <http://www.eurofoam-tp.cz/tp_5.php>.
- [25] *Dolapix CE 64* [online]. Zschimmer and Schwarz. 2008. [cit. 2009-05-16]. 2 s. <http://www.zschimmer-schwarz.com/simon/zschimmer-schwarz/media/site/downloads/merkblatt/K_K_ENG_4494_00_3_100.pdf>.
- [26] *Triton® X-100* [online]. Sigma – Aldrich. 2009. [cit. 2009-05-14]. <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?N4=T8532%7CSIGMA&N5=SEARCH_CONCAT_PNO%7CBRAND_KEY&F=SPEC>.
- [27] *Tween 80* [online]. [cit. 2009-05-14]. <http://en.wikipedia.org/wiki/Tween_80>.

- [28] National Toxicology Program [online]. 2009. [cit. 2009-05-14]. <<http://ntp.niehs.nih.gov/ntp/htdocs/structures/2d/TR415.gif>>.
- [29] *Span-85* [online]. JiangYin HuaYuan Chemical Co. 2008. [cit. 2009-04-23]. <http://www.jyhychem.com/pages/pro106_en.htm>.
- [30] *Sikanol A* [online]. Brno : Sika CZ. 2005. [cit. 2009-05-14]. <http://www.sika.cz/cz-con-products_sikulka-search.htm?section=1.1.Betony&subsection=1.1.#Sikanol A>.
- [31] *SikaAer-200 S* [online]. Brno: Sika CZ. 2005. [cit. 2009-05-14]. <http://www.sika.cz/cz-con-products_sikulka-search.htm?section=1.1.Betony&subsection=1.1.#Sikanol A>.
- [32] *TERGITOL™ TMN-10 (90%) Surfactant*. Dow Chemical Company, 2007, 2 s.
- [33] CHAPLIN, Martin. *Agar* [online]. 2008. [cit. 2009-05-20]. <<http://www.lsbu.ac.uk/water/hyagar.html#mol>>.
- [34] WOOD, L. Louis, MESSINA, Phillip, FRISCH, C. Kurt. *Method for preparing porous ceramic structures by firing a polyurethane foam that is impregnated with inorganic material*. 1972. US pat. No. 3 833 386.
- [35] BORETTO, Gianmarco, DEBENEDETTI, Massimo, MARZORATI, Diego. *Method for manufacturing a ceramic foam*. 2007. US pat. No. 7 258 825.
- [36] COOYMANS, Jozef, DE WILDE, Anne-Marie, THIJS, Ivo, et al. *Method for producing metallic and ceramic foams*. 2003. EP No. 1 329 439 A1.
- [37] POTOČZEK, Marek. Gelcasting of alumina foams using agarose solution. *Ceramics International*. 2007. vol. 34, no. 3, s. 661-667.
- [38] *Disperal*. Hamburg: Sasol Germany GmbH. 2003. 5s.
- [39] *Zeta Potential theory chapter 16* [online]. Nanobiotechnology Center. [cit. 2009-05-14]. <www.nbtc.cornell.edu/facilities/downloads/Zetasizer%20chapter%2016.pdf>.