

**ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA STROJNÍ**

Studijní program: N2301 Strojní inženýrství

Studijní zaměření: Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie

DIPLOMOVÁ PRÁCE

**Tribologické vlastnosti nanokompozitních
organicko – anorganických povlaků**

Autor práce: **Bc. Karel Rádl**

Vedoucí práce: **Doc. Ing. Olga Bláhová, Ph.D.**

Akademický rok 2016/2017

Prohlášení o autorství

Předkládám tímto k posouzení a obhajobě diplomovou práci, zpracovanou na závěr studia na Fakultě strojní Západočeské univerzity v Plzni.

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně, s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených v seznamu, který je součástí této diplomové práce.

V Plzni dne:

.....
podpis autora

ANOTAČNÍ LIST DIPLOMOVÁ PRÁCE

| | | |
|----------------------|---|--|
| AUTOR | Příjmení Rádl, Bc. | Jméno Karel |
| STUDIJNÍ OBOR | „Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie“ | |
| VEDOUcí PRÁCE | Příjmení (včetně titulů) Bláhová, Doc. Ing., Ph.D. | Jméno Olga |
| PRACOVIŠTĚ | ZČU - FST – KMM | |
| DRUH PRÁCE | DIPLOMOVÁ | BAKALÁŘSKÁ Nehodící se škrtněte |
| NÁZEV PRÁCE | Tribologické vlastnosti nanokompozitních organicko – anorganických povlaků | |

| | | | | | |
|----------------|---------|----------------|-----|--------------------------|------|
| FAKULTA | Strojní | KATEDRA | KMM | ROK ODE- VZD. | 2017 |
|----------------|---------|----------------|-----|--------------------------|------|

POČET STRAN (A4 a ekvivalentů A4)

| | | | | | |
|---------------|----|---------------------|----|--------------------------|----|
| CELKEM | 69 | TEXTOVÁ ČÁST | 38 | GRAFICKÁ ČÁST | 31 |
|---------------|----|---------------------|----|--------------------------|----|

| | |
|---|--|
| <p style="text-align: center;">STRUČNÝ POPIS (MAX 10 ŘÁDEK)</p> <p>ZAMĚŘENÍ, TÉMA, CÍL POZNATKY A PŘÍNOSY</p> | <p>Diplomová práce se zabývá přípravou a hodnocením organicko-anorganických povlaků a fólií s různými druhy plniv, které by mohly být použitelné v oblasti obalové techniky. Hlavním cílem je vybrat z palety vybraných plniv nejvhodnější alternativu. Práce je zaměřena především na porovnání vlastností a vhodnosti použití plastických a neplastických plniv.</p> |
| <p style="text-align: center;">KLÍČOVÁ SLOVA ZPRAVIDLA JEDNOSLOVNÉ PO- JMY, KTERÉ VYSTIHUJÍ PODSTATU PRÁCE</p> | <p>Bramborový škrob, glycerol, montmorillonit, bentonit, kaolin GII, odpadní papír, nanoindentace, vysušitelnost, tribologická zkouška.</p> |

SUMMARY OF DIPLOMA SHEET

| | | | |
|--------------------------|---|----------------------------|-----------------------------------|
| AUTHOR | Surname Rádl, Bc. | Name Karel | |
| FIELD OF STUDY | „Materials Engineering and Engineering Metallurgy“ | | |
| SUPERVISOR | Surname (Inclusive of Degrees) Bláhová, Doc. Ing., Ph.D. | Name Olga | |
| INSTITUTION | ZČU - FST – KMM | | |
| TYPE OF WORK | DIPLOMA | BACHELOR | Delete when not applicable |
| TITLE OF THE WORK | Tribological properties of nanocomposite organic-inorganic coatings | | |

| | | | | | |
|----------------|------------------------|-------------------|-----|---------------------|------|
| FACULTY | Mechanical Engineering | DEPARTMENT | KMM | SUBMITTED IN | 2017 |
|----------------|------------------------|-------------------|-----|---------------------|------|

NUMBER OF PAGES (A4 and eq. A4)

| | | | | | |
|----------------|----|------------------|----|-----------------------|----|
| TOTALLY | 69 | TEXT PART | 38 | GRAPHICAL PART | 31 |
|----------------|----|------------------|----|-----------------------|----|

| | |
|---|--|
| BRIEF DESCRIPTION TOPIC, GOAL, RESULTS AND CONTRIBUTIONS | The diploma thesis deals with the preparation and evaluation of organic-inorganic coatings and films with different types of fillers, which could be used in the field of packaging technology. The main objective is to select the most suitable alternative from a selection of selected fillers. The work is mainly focused on comparison of properties and suitability of plastic and non-plastic filling. |
| KEY WORDS | Potato starch, glycerol, montmorillonite, bentonite, kaolinGII, waste paper, nanoindentation, dryness, tribological test. |

Poděkování:

Tímto bych chtěl především poděkovat svým rodičům za jejich velikou podporu a trpělivost, kterou se mnou v průběhu studia měly.

Dále bych chtěl poděkovat vedoucí této diplomové práce paní doc. Bláhové a konzultantovi panu doc. Duchkovi, kteří mi pomohli vytvořit vzorky, seznámili mě s přístroji, na kterých se experiment prováděl, a pomohli mi zpracovat výsledky.

Tato diplomová práce vznikla na základě řešení studentského projektu SGS – 2016-036 „Analýza, vývoj a modifikace strojírenské technologie v oblasti objemového zpracování moderních materiálů, využívaných v oblasti energetických strojů, dopravních prostředků a souvisejících strojírenských aplikací.“

Obsah

| | |
|---|----|
| <i>Úvod</i> | 9 |
| <i>Teoretická část</i> | 10 |
| 1. Příprava organicko-anorganických povlaků | 11 |
| 2. Materiály použitelné pro organicko-anorganické povlaky na bázi škrobu | 11 |
| 2.1. Škrob..... | 11 |
| 2.2. Glycerol..... | 12 |
| 3. Materiály použité jako plniva pro organicko-anorganické povlaky a fólie | 13 |
| 3.1. Plniva plastická..... | 13 |
| 3.1.1. Odpadní papír..... | 13 |
| • Celulóza..... | 13 |
| • Buničina..... | 14 |
| 3.1.2. Jílové minerály..... | 15 |
| Minerály přítomné v jílech se tedy dělí do dvou skupin:..... | 16 |
| • Jílové minerály..... | 16 |
| • Doprovodné minerály..... | 16 |
| Vlastnosti jílových minerálů..... | 16 |
| • Schopnost sorpce a iontové výměny..... | 16 |
| • Schopnost vázat vodu..... | 16 |
| • Charakteristické chování při zahřívání..... | 16 |
| • Schopnost deemulgace organických systémů..... | 17 |
| 3.1.3. Bentonit..... | 17 |
| • Montmorillonit..... | 18 |
| • Illit..... | 19 |
| • Kaolinit..... | 19 |
| 3.1.4. Kaolin GII..... | 20 |
| 3.2. Plniva neplastická..... | 21 |
| 3.2.1. Oxid křemičitý..... | 21 |
| 4. Hodnocení vlastností organicko-anorganických povlaků | 22 |
| 4.1. Vysušitelnost..... | 22 |
| 4.2. Nanoindentační měření..... | 22 |
| 4.2.1. Indentační křivky..... | 24 |
| 4.3. Tribologická měření..... | 25 |
| <i>Experimentální část</i> | 29 |
| 5. Cíle experimentu | 30 |
| 6. Příprava organicko-anorganických povlaků | 30 |

| | |
|---|-----------|
| 6.1. Použitý experimentální materiál..... | 31 |
| 6.1.1. Popis jednotlivých složek a procentuální hmotnostní zastoupení v jednotlivých povlacích a fóliích..... | 32 |
| 6.2. Postup přípravy homogenní hmoty | 32 |
| 6.3. Přístroje použité při experimentu | 33 |
| 7. Výsledky a diskuse..... | 34 |
| 7.1. Vysušitelnost fólií..... | 35 |
| 7.1.1. Vzorek č. 8 – základní matrice | 35 |
| 7.1.2. Vzorek č. 9 – základní matrice s 2,5% bentonitu..... | 36 |
| 7.1.3. Vzorek č. 10 – základní matrice s 5% bentonitu..... | 37 |
| 7.1.4. Vzorek č. 11 – základní matrice s 8% odpadního papíru..... | 38 |
| 7.1.5. Porovnání výsledných průměrných hodnot vysušitelnosti..... | 39 |
| 7.2. Nanoindentace | 40 |
| 7.2.1. Hodnocení nanoindentace u povlaků | 40 |
| 7.2.2. Hodnocení nanoindentace u fólií..... | 42 |
| 7.3. Tribologická zkouška | 44 |
| 7.3.1. Porovnání tribologických měření s poloměrem $r = 2$ mm | 44 |
| 7.3.2. Porovnání tribologických měření s poloměrem $r = 3,5$ mm | 45 |
| 7.3.3. Porovnání tribologických měření s poloměrem $r = 5$ mm | 46 |
| Závěr..... | 47 |
| Použitá literatura:..... | 48 |
| Obrazová část..... | 51 |

Použité zkratky a jednotky

| | |
|-------------------|---|
| % hmot. | Hmotnostní procento |
| d_{001} | Označení pravidelně se opakující základní strukturní jednotky [Å] |
| $C_3H_8O_3$ | Glycerol |
| PE..... | Polyethylen |
| PVC..... | Polyvinylchlorid |
| PS..... | Polystyren |
| PP..... | Polypropylen |
| SiO_2 | Oxid křemičitý (bílé saze) |
| E422..... | Označení glycerolu v potravinářském průmyslu |
| K..... | Draslík |
| Mg..... | Hořčík |
| Na..... | Sodík |
| Fe..... | Železo |
| Na_2CO_3 | Uhličitan sodný |
| Al_2O_3 | Oxid hlinitý |
| F_{max} | Maximální zatížení indentoru [N] |
| h_{max} | Maximální hloubka vtisku [nm] |
| h_f | Hloubka vtisku po odlehčení [nm] |
| S..... | Sklon počátečního úseku odlehčovací křivky |
| F_t | Třecí síla působící proti směru pohybu [N] |
| F..... | Normálové zatížení působící kolmo ke směru pohybu [N] |
| μ | Koeficient tření [-] |
| IIT..... | Instrumentovaná vnikací zkouška tvrdosti |
| DSI..... | Indentace s měřením hloubky |
| K..... | Míra opotřebení [mm^3/Nm] |
| V..... | Objem opotřebovaného materiálu [mm^3] |
| L..... | Normálové zatížení [N] |
| s..... | Dráha kuličky [m] |

Úvod

V dnešní době se používají polymerní materiály téměř ve všech směrech. Ať už se jedná o potravinářský, chemický, strojní nebo jiný průmysl, tak polymerní materiály již patří neodmyslitelně ke skupině materiálů, se kterou se počítá. Nízká cena a dobré užitné vlastnosti dělají z polymerních materiálů hodně využívaný materiál.

U polymerních materiálů je problém s jejich likvidací, protože se v přírodě rozkládají desítky až stovky let a díky tomu je životní prostředí vystaveno velké zátěži. Výrobky vyrobené např. z PE, PVC, PS, PP jsou po skončení jejich životnosti buď to zlikvidovány (spáleny), uskladněny na skládkách anebo v tom nejlepším případě jsou recyklovány.

Obalové plastové materiály spadají do jednoho z nejproblematictějších výrobků z hlediska odpadu. Tyto obalové materiály jsou používány každý den a jsou využívány pouze krátkou dobu např. na balení potravin, přenos výrobků aj. Po ukončení svého využití putují na skládku.

Tato diplomová práce se zabývá problematikou přírodních biorozložitelných povlaků a jak by tyto povlaky mohly alespoň částečně nahradit plastové obaly a tím odlehčit životnímu prostředí.

Teoretická část

1. Příprava organicko-anorganických povlaků

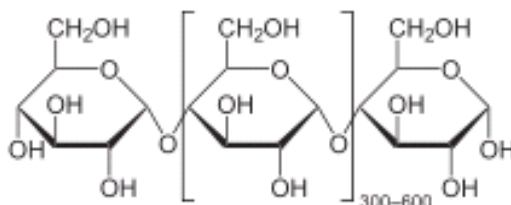
V této diplomové práci je zaměření na organicko-anorganické povlaky a fólie, které jsou na bázi škrobu a glycerolu. Tyto látky jsou plně rozložitelné v přírodě a nezatěžují životní prostředí. Do organicko-anorganických povlaků a fólií byla jako plniva použita bentonit, montmorillonit, SiO_2 , kaolin GII a odpadní papír. Tyto přírodní materiály, kterými se matrice doplňuje, jsou plně rozložitelné v přírodě.

2. Materiály použitelné pro organicko-anorganické povlaky na bázi škrobu

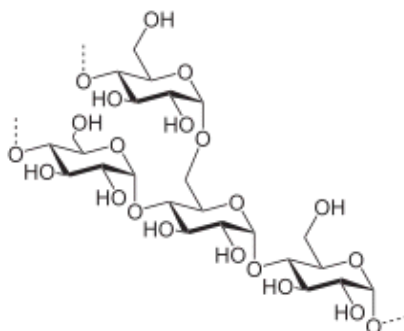
Bramborový škrob a glycerol byly použity jako základ pro výrobu matrice organicko-anorganických povlaků a fólií. Jako pojivem matrice byl použit bramborový škrob a úlohu plastifikátoru v této matrici plní glycerol. Tyto dvě složky jsou v poměru 7:3 (bramborový škrob:glycerol). Jedná se o biorozložitelné materiály, které žádným způsobem nezatěžují životní prostředí.

2.1. Škrob

Rostlinný škrob je polymerem glukózy. Jedná se o bílý prášek, který není výrazný svou chutí. Škrob se řadí k přírodním obnovitelným zdrojům a jako většina sacharidů je zcela metabolizovatelný (stravitelný). Škrob je polysacharid složený ze dvou různých polysacharidů. Těmi jsou amyulóza a amylopektin (obr. 1 a obr. 2). Sumární vzorec škrobu je $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ a jedná se o konečný produkt fotosyntézy rostlin [2, 35].



Obr. 1.: Amyulóza, složka škrobu [2]



Obr. 2.: Amylopektin, složka škrobu [2]

Jedná se o polysacharid s funkcí zásobní látky. Ukládá se procesem asimilací v zásobních orgánech rostlin (semenech kukuřice, pšenice, rýže a dalších) ve formě škrobových zrn viz tabulka 1. Zvláště bohaté na škrob jsou rýže a brambory. Podle surovin, ze kterých je vyroben,

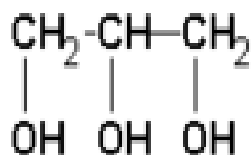
rozeznáváme škrob bramborový, kukuřičný, pšeničný, rýžový a jiné. Získávání škrobu je mechanické – surovina je rozdrčena a škrob je z ní získán vypíráním. Škrob se používá například v potravinářství, v kvasném průmyslu, ve farmacii, k výrobě lepidel, nátěrů a pro výrobu škrobových derivátů [2].

| Základní rostliny | Škrobnatost (obsah škrobu v %) v sušině |
|-------------------|---|
| Rýže | 89 |
| Brambory | 82 |
| Maniok | 77 |
| Ječmen | 75 |
| Čirok | 74 |
| Pšenice | 74 |
| Žito | 72 |
| Batáty | 72 |
| Kukuřice | 72 |
| Hrách | 40 |

Tabulka 1.: Škrobnatost jednotlivých sušin [2]

2.2. Glycerol

Glycerol neboli glycerin obr. 3, systematickým názvem propan – 1, 2, 3 – triol je hygroskopická, bezbarvá, viskózní kapalina bez zápachu, sladké chuti. Díky přítomnosti hydroxylových skupin je molekula glycerolu polární a proto se neomezeně mísí s vodou a jednoduchými alkoholy (např. methanolem a ethanolem). V nepolárních rozpouštědlech (např. benzín) se nerozpouští [2].



Obr. 3.:Strukturní vzorec glycerolu [3]

Hlavním zdrojem glycerolu byly přírodní tuky. V současné době vzniká velké množství glycerolu jako vedlejší produkt při opětovné esterifikaci řepkového oleje. Glycerol je slabě jedovatý. V menších dávkách způsobuje bolesti hlavy, žaludeční potíže a zvracení. Ve větších dávkách může způsobit poškození jater. V nízkých koncentracích je prakticky neškodný [3].

Ve zředěném stavu se používá ke zvlhčování pokožky a sliznic, neboť váže atmosférickou vlhkost, a tím ji přenáší do povrchu těla; naopak použití čistého glycerinu je nevhodné, protože z pokožky odčerpává vlhkost a tím ji vysušuje. Glycerol se používá mj. v kosmetických výrobcích, zejména jako přísada v hydratačních krémech a mýdlech, jako zvlhčovač v zubních pastách, při výrobě plastických hmot (zejména jako změkčovač), léčiv, žvýkaček, past, barviv a výbušnin (nitroglycerin). Používá se též při výrobě bezvodého ethanolu pro odstranění příměsí vody. Můžeme ho také nalézt v e-liquidech (náplních) do elektronických cigaret. Je součástí nemrznoucích směsí, většinou v kombinaci s ethylenglykolem. V potravinářském průmyslu se užívá jako přísada pro úpravu nápojů a méně kvalitních vín, jako sladidlo

např. v šlehačkách v bombičkách, jako změkčovač žele a jiných cukrovinek atp. Jako součást potravin má označení E422. V lékařství se užívá při léčbě otoku mozku jako přísada infuzí, ke snižování nitroočního tlaku, při zácpách ke změkčení stolice ve formě glycerinových čípků nebo jako součást klystýrů [3].

3. Materiály použité jako plniva pro organicko-anorganické povlaky a fólie

Plniva ovlivňují různým způsobem vlastnosti povlaků a fólií. V této diplomové práci byly použity minerální plniva, horniny a odpadní papír jako plnivo. Použitím plniv se chce docílit zlepšením mechanických vlastností a to např. zlepšení pevnosti, odolnosti vůči abrazi a tvrdosti povrchu.

3.1. Plniva plastická

Mezi plastická plniva se řadí odpadní papír a jílové minerály a horniny. Do skupiny jílových minerálů se řadí bentonit a montmorillonit. Kaolin GII je hornina, která se skládá z kaolinitu, který se řadí do skupiny jílových materiálů a drobných křemenných zrn.

3.1.1. Odpadní papír

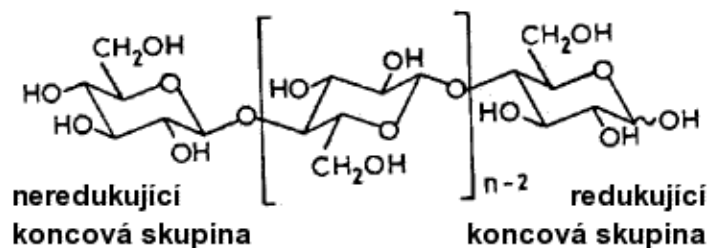
Odpadní papír (kartonáž, papírové obaly, krabice, šanony, novinový papír a katalogy, papírové dutinky i palety aj.) lze drtit na rozdílných typech drticích zařízení dle účelu následného dalšího zpracování. Účelem drcení může být zpracování tohoto materiálu pro lisování, briketování, spalování, objemové zmenšení, skartaci apod. Obecně platí, že papír a karton je jedním z nejhůře drtitelných odpadů. Tento fakt klade velké nároky na zařízení, na kterých je tento odpadní materiál zpracováván [32].

Kartonáž a papírové obaly jsou většinou velkoobjemové a lehké odpady, které je nutno před dalším zpracováním velikostně upravit. Trhač kartonu objemný materiál natrhá na hrubé kusy, které lze již bez problému dopravit po dopravních cestách např. do dalšího stupně drcení, nebo ve většině případů efektivně lisovat v horizontálních velkokapacitních lisech. Hlavní výhodou trhačů kartonu je velikost vstupního otvoru pracovního prostoru, které může být až do šíře 2 m [32].

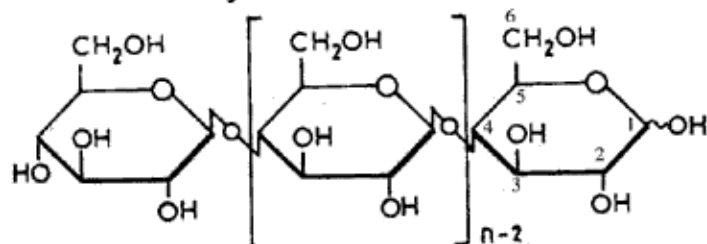
- **Celulóza**

Celulóza je polysacharid sestávající z beta-glukózy. Na obr. 4 je znázorněn strukturní vzorec celulózy. Jednotlivé glukozové jednotky jsou spojené vazbou β 1,4 a tvoří dlouhé, nerozvětvené řetězce, které jsou zcela nerozpustné ve vodě. Celulóza je hlavní stavební látkou rostlinných primárních buněčných stěn a spolu s ligninem a hemicelulózami se podílí na stavbě sekundárních buněčných stěn; celulóza je nejrozšířenějším biopolymerem na zemském povrchu, ročně jí vzniká až $1,5 \times 10^9$ tun [11].

Termín celulóza se často nesprávně používá pro označování papírenského polotovaru, který je směsí celulózy, hemicelulóz a zbytků ligninu a pro nějž papírenský průmysl používá termín "buničina" [11].



Někdy se kreslí následovně:



Obr. 4.: Strukturální vzorec celulózy [11]

• Buničina

Buničina je nejčastější materiál používaný na výrobu papíru. Vyrábí se jak z jednoletých rostlin (bavlny, lnu atp.), tak i víceletých (prakticky ze dřeva všech stromů - ve střední Evropě je z nich nejpoužívanější smrk). Jedná se o chemický proces, při kterém je hlavní snahou nepoškodit molekuly celulózy v rostlinném vlákne (obvykle tvořeném buněčnou stěnou) a naopak rozrušit látky, které způsobují pevnost rostliny (ve dřevě jde o lignin) [12].

Výroba má několik fází:

1. Nejdřív je ze stromu odstraněna kůra. To se může udělat bez nebo s vodou (mokré loupání). Kůra je obvykle použita jako palivo při výrobě celulózy a papíru.
2. Poté se dřevo naštěpkuje.
3. V dalším kroku se štěpky obvykle skladují na haldách, aby došlo k biologickým procesům, které naruší strukturu ligninu.
4. Následně dojde k provaření štěpek. To lze udělat více způsoby. Základními jsou kyselý a zásaditý proces:

Při kyselém - sulfitovém procesu je základem várky oxid sřičitý spolu s oxidem vápenatým či oxidem hořečnatým. Proces probíhá při pH 1 - 2 a až za teploty 140°C. Vyrobena buničina má poměrně vysokou bělost, ale o něco nižší pevnost (ve srovnání se sulfátovou buničinou). Při procesu dochází ke kyselé hydrolyze celulózy i hemicelulóz, čímž vznikne množství jednoduchých cukrů. Tyto cukry se mohou využít pro výrobu kvasnic z odpadních vod. V ČR se sulfátová buničina v současnosti vyrábí jen v Paskově (poblíž Frýdku-Místku).

Při zásaditém - sulfátovém procesu se jako základní chemikálie používají sulfid sodný a hydroxid sodný. Varné pH se může blížit až hodnotě 13 a dosahuje se teplot až ke 170°C. Vzniklá buničina vyniká výbornými pevnostními vlastnostmi a používá se pro mechanicky

namáhané papíry (například pro pytlový). Jako vedlejší produkt vzniká při tomto procesu při čištění odpadního louhu talové mýdlo. Nechtěným vedlejším produktem jsou i merkaptány způsobující (při nedokonalém systému cirkulace vzduchu u vařáku) charakteristický zápach v okolí sulfátových celulózek. V ČR se sulfátová buničina v současnosti vyrábí jen v papírnách ve Štětí.

5. Vyrobená buničina je následně vyprána od varných chemikálií.

6. Dalším (ale nikoliv nezbytným) krokem je bělení buničiny. Při něm dochází k dalšímu odstranění ligninu, který způsobuje barvu buničiny. Původně se pro bělení používal chlór. Dnes je již nahrazen oxidem chloričitým, výjimečně i chlornanem sodným, ale i bez chlorových variant, jakými jsou kyslík, peroxid vodíku či ozón (často v kombinaci s hydroxidem sodným).

7. Protože vyrobená vlákna jsou obvykle příliš dlouhá, v dalším kroku se melou na rafiněrech.

8. Hotová buničina se nakonec buď může usušit, či použít pro výrobu papíru [12].

Struktura celulózy je vytvářena nerozvětvenými řetězci asi 500 jednotek D-glukózy. Dlouhé nevětvené polymery celulózy v buněčných stěnách rostlin vytváří vyšší struktury – tzv. mikrofibrily. To jsou v tahu velmi pevná vlákna složená z mnoha molekul celulózy spojených vodíkovými můstky. Obvykle však není celulóza jedinou složkou buněčných stěn, ty totiž obsahují mezi mikrofibrilami, pektiny a případný lignin. Uspořádání mikrofibril určuje směr růstu buňky. Pokud jsou v části uspořádány rovnoběžně, buňka roste ve směru kolmém vzhledem ke směru mikrofibril [11].

Syntézu celulózy (z aktivované formy glukózy, tzv. UDP-glukózy) provádí enzym celulózasyntáza, který je součástí membrány rostlinné buňky. Je to velký komplex, který zároveň syntetizuje vždy 36 vláken. Ty se okamžitě spojují do kompaktní mikrofibrily a vytváří vazby s buněčnou stěnou. Pohyb komplexu plazmatickou membránou určuje směr uložení mikrofibrily ve stěně [11].

Celulóza se pro komerční účely izoluje ze dřeva odstraněním ostatních složek (lignin, hemicelulóza, oleje aj.). Celulózové vlákno se používá v papírenském a textilním průmyslu. Celulóza je hlavní složkou buničiny, z níž se vyrábí papír, a rostlinných vláken z bavlny, lnu a konopí; jejím derivátem jsou umělá vlákna, jako je acetát celulózy nebo viskóza, surovina k výrobě umělého hedvábí nebo celořánu. Nitrací celulózy vzniká nitrocelulóza, známá také jako střelná bavlna [11].

Mez pevnosti v tahu se u obyčejného papíru (z vláken v průměru desítek mikrometrů) pohybuje v jednotkách MPa. Pokud je ale vyroben z vláken celulózy o průměru desítek nanometrů, tak se pevnost zvýší na stovky MPa [11].

3.1.2. Jílové minerály

Jíl je plastická surovina, která obsahuje více než 80% hmot. částic o velikosti menší než 4 μ m, mezi nimiž převládají jílové minerály. Základní vlastnosti jílu jsou především plasticita za vlhka, malá velikost částic a kvalita keramického střepu po vypálení. Jíl je tedy přírodní materiál, složený především z jemně zrnitých minerálů. Při určitém obsahu vody je plastický, a ztvrdne po vysušení či vypálení [1].

Minerály přítomné v jílech se tedy dělí do dvou skupin:

- **Jílové minerály**

Jílové minerály vznikají v přírodě jako součást hydrotermálních procesů při pronikání hydrotermálních roztoků horninami. Dochází tak k přeměně primárních silikátů vlivem fyzikálních a chemických procesů za přítomnosti vody. Některé látky rozpustné ve vodě (např. oxid uhličitý) zvyšují kyselou agresivitu vody a tím urychlují chemický rozklad primárních silikátů. Tyto minerály zemině poskytují jílový charakter. Mezi ně patří fylosilikáty, ale také další minerály jako například minerály skupiny alofanu, některé hydroxidy a oxidy které propůjčují jílu plasticitu a také je vytvrzují po vysušení či vypálení. Mimo fylosilikáty se jedná pouze o minoritní složky jílu [1].

Tvoří jednu ze základních složek usazených hornin a půd. Vznikají běžně zvětráváním hornin (např. ze žilců) [33].

Přesná definice termínu jílový minerál však neexistuje. K přesnému určení jílových minerálů je nutná rentgenová prášková difrakční analýza [33].

- **Doprovodné minerály**

Tyto minerály mohou být v jílech obsaženy, ale nepatří mezi výše popsané jílové minerály. [1]

Vlastnosti jílových minerálů

Malé rozměry jednotlivých částic, a jejich vrstevnatá struktura dávají jílovým minerálům celou řadu unikátních vlastností [1].

- **Schopnost sorpce a iontové výměny**

Vyměnitelné kationty se vážou na strukturu fylosilikátů v místě jejich přerušené nenasycené vazby na povrchu, zejména na hranách částic (adsorpce), a také na tzv. vnitřní povrch částic tj. do mezivrstevních prostor, kde kompenzují náboj vrstevného systému (absorpce). U většiny fylosilikátů, mohou být vyměnitelné kationty snadno nahrazeny jinými kationty. Množství a druh vyměnitelných kationtů silně ovlivňuje vlastnosti, a tím i použití jílového minerálu [1].

- **Schopnost vázat vodu**

Voda může být na jílové minerály vázána v několika formách. Vyskytuje se jako fyzikálně vázané molekuly vody v pórech mezi částicemi a sorbované na povrchu částic. Také jako molekuly vody interagující s vyměnitelnými kationty v mezivrstevních prostorech (voda chemicky vázaná). Hydratace vyměnitelných kationtů způsobuje oddalování vrstev systému a tedy bobtnání jílu. Fylosilikáty bobtnají tím více, čím více klesá plošná hustota náboje vrstvy (nejvíce u smektitů) [1].

- **Charakteristické chování při zahřívání**

Při zahřívání jílu dochází nejprve ke ztrátě fyzikálně sorbovaných molekul vody z povrchu částic. Při zvyšování teploty se ztrácí také voda, která tvoří hydratační obaly vyměnitel-

ných kationtů nacházejících se v mezivrstvi (dehydratace). Současně při dalším zvyšování teploty dochází ke ztrátě vody kapilární. Při zahřívání na vyšší teploty (500 – 800°C) se rozpadá vrstevnatá struktura a při teplotách nad 900°C vznikají jiné fáze, zejména mullit, sklo a dochází ke slnutí střepu. Fázové přechody tohoto typu mají zásadní význam pro technologii výroby keramiky a výrobu žáruvzdorných hmot [1].

- **Schopnost deemulgace organických systémů**

Této vlastnosti je využíváno především při čištění olejů a odpadních vod. Jedná se o zrušení schopnosti emulgačního prostředku rozpustit ropnou látku ve vodě. Například jílový minerál montmorillonit má dobrou deemulgační schopnost, a zároveň relativně velkou hodnotu měrné hmotnosti (2-3g/cm³). Po deemulgaci plní tedy rovněž funkci za těžkavádla deemulgovaných molekul [1].

3.1.3. Bentonit

Bentonit na obr. 5, patří mezi přírodní horniny. S bentonitem nebo s materiálem na bázi bentonitu se v budoucnu počítá jako s hlavním stavebním materiálem inženýrské bariéry, která bude zabraňovat proniknutí vody do úložiště a sorbovat uniklé radioaktivní izotopy při případném porušení kontejneru s radioaktivním odpadem do okolního prostředí [40].

Nyní se využívá ve slévárenství, stavebnictví, keramickém, chemickém a potravinářském průmyslu. Ve slévárenství se bentonit používá jako základní pojivo pro formovací směsi. Slévárenský průmysl patří k největším odběratelům bentonitu. Ve stavebnictví se využívá jako těsnění např. těsnicí materiál při stavbě skládek nebezpečného odpadu, tunelů, přehrad a jiných vodních děl, dále při zlepšování zemin injektáží a ochraně spodních vod. Bentonit se také přidává jako přísada do vyráběných betonů a omítek a při vrtných pracích. Při čištění odpadních vod se využívá bentonitů jako sorbentu ropných nečistot, těžkých kovů a barvicích pigmentů.

Do keramických hmot se bentonit přidává jak plastifikátor a ve výrobě nátěrových hmot se používá jako zahušťovadlo [4]. Bentonit neboli montmorillonitový jíl je přírodní surovina – hornina, která obsahuje velký podíl jílového minerálu montmorillonitu. Obsah montmorillonitu v bentonitu kolísá, a pohybuje se v množstvích 40 – 90% hmot. podle místa naleziště. Právě montmorillonit je nositelem specifických vlastností bentonitu. Těmi jsou především dobrá vaznost a plasticita (dle obsahu vody), schopnost sorpce a iontové výměny a schopnost bobtnat za přítomnosti vody. Bentonit také obsahuje v menší míře další jílové minerály např. kaolinit, illit apod., živce, oxidy železa, titanu, vápníku, hořčíku, sodíku, draslíku a mnoho dalších [1].

Schopnost bobtnat je především způsobena přítomností montmorillonitu, který se vyznačuje velkou afinitou k vodě a obecně k molekulám polárních látek. Podle schopnosti bobtnat se dají bentonity rozdělit na více a méně bobtnavé. Bentonity, které mají schopnost bobtnat více, obsahují vždy určitý podíl sodíkových kationtů (jednomocných) v mezivrstevných prostorách montmorillonitu. Naopak bentonity, které obsahují v tomto mezivrstvi převážný podíl kationtů vápníku nebo hořčíku (kationty dvojmocné), mají schopnost přijmout jen omezené množství vody, a tedy bobtnají méně [1].

V přírodních bentonitech se nejčastěji vyskytují právě dvojmocné kationty vápníku a hořčíku. Pro získání lepších vlastností se bentonity často upravují. Princip úpravy je takový, že se přírodní bentonit aktivuje sodou. Aktivace probíhá ve vodě, kde se rozpustí cca 5% hmot. sody (uhličitan sodný Na₂CO₃), a směs (5% soda + 95% bentonit + dostatečné množství vody) se intenzivně míchá [1].

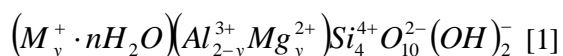


Obr. 5.: Bentonit [4]

- **Montmorillonit**

Montmorillonit představuje skupinu fylosilikátů, která je součástí skupiny smektitu obr. 6. Struktura montmorillonitu je ukázána na obr. 7.

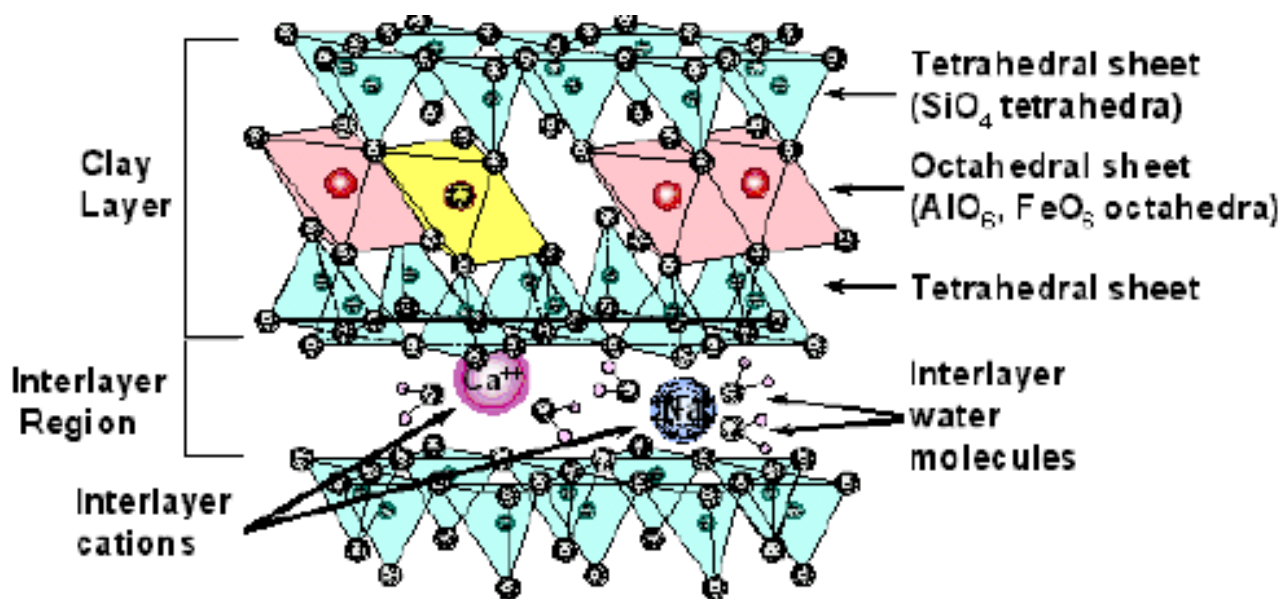
Montmorillonit je určen souhrnným vzorcem základní strukturní jednotky:



Je nositelem charakteristických vlastností bentonitu – velká sorpční schopnost, bobtnavost, vysoká plasticita. Monoklinický, jemnozrnné agregáty jsou složeny ze submikroskopických nedokonalých destiček. Barva bělavá, narůžovělá, žlutavá, šedá až hnědá s bílým vrypem. Montmorillonit vzniká především zvětráváním čedičových tufů, zvláště jejich sklovité fáze (hlavní složka bentonitů). Hojně se vyskytuje v serpentinitech, častý v jílových horninách a půdách. V České republice se nachází v bentonitech spjatých s terciárními vulkanity Českého středohoří a Doupovských hor [4].



Obr. 6.: Zemitý červenohnědý montmorillonit [4]



Obr. 7.: Struktura montmorillonitu

- **Illit**

Illit je slída s technologickými vlastnostmi jílových minerálů. Je monoklinický, celistvý, extrémně jemnozrný (částice menší než 0,001 mm). Illit je bílý nebo různě světle zbarvený. Vyskytuje se především v břidlicích a mnoha dalších sedimentárních horninách, je hlavní komponentou mnoha mořských jílových usazenin, hydrotermálně alterovaný na rudných žilách. V České republice se hojně nachází ve spodnokarbonských rulách železa v Barrandienu, v permokarbonských sedimentech Verněřovic u Trutnova, v terciérních jílech chebské pánve [4].

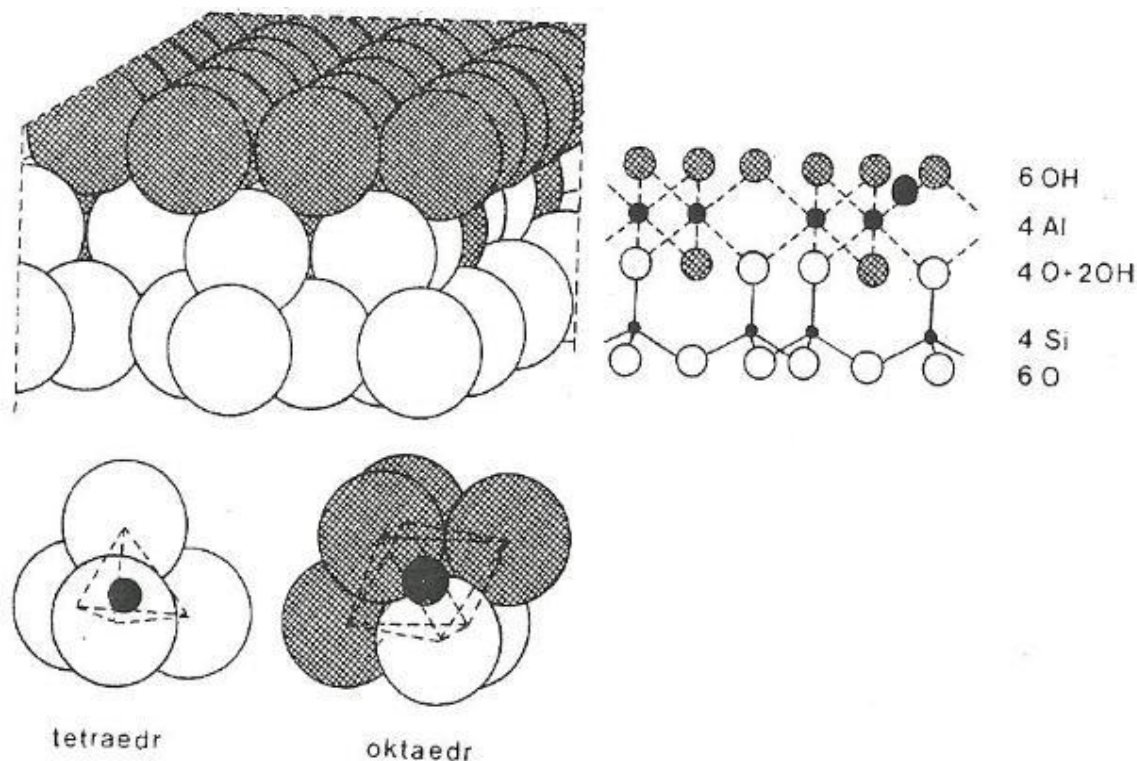
- **Kaolinit**

Kaolinit je minerál, který spadá do druhu jílového minerálu, který je ve velké míře obsažen v hornině zvané kaolin. Kaolin je jílová surovina, která se vyznačuje následujícími vlastnostmi: vysoký obsah Al₂O₃ (okolo 38% hmot.), obsah kaolinitu 80 - 99% hmot. podle naleziště, surovina po výpalu se vyznačuje dobrou pevností. Chemický vzorec kaolinitu je (Al₄(OH)₈Si₄O₁₀). Velikost částic kaolinitu v hornině kolísá od tělísek velikosti cca 1 mm až po lupínky velikosti cca 0,2 μm (200 nm) - tzv. hutné jíly. Kaolinit se vyskytuje v několika dioktaedrických formách a to jako kaolinit se dvěma krajními podobami, mezi nimiž existují plynné přechody (halloysit hydratovaný a dehydratovaný, polymorfy divit a nakrit):

- Kaolinit T – triklinický (dobře uspořádaný)
- Kaolinit pM – pseudomonoklinický (neuspořádaný) [36]

Někdy jsou všechny tyto minerály uvažovány jako jeden minerální druh kaolinit, který se vyskytuje v odlišných morfologických tvarech, stupních krystaličnosti a hydratace a také polymorfie [36].

Pro všechny tyto podtypy je charakteristická struktura tvořená dvojsít'ovou vrstvou tvořenou sítí tetraedrickou (křemíko-kyslíkovou) a sítí oktaedrickou (hliníkovo-kyslíkovo-hydroxilovou). Každá vrstva je složena z pěti rovin atomů (iontů). Toto je schematicky znázorněno na obr. 8 [36].

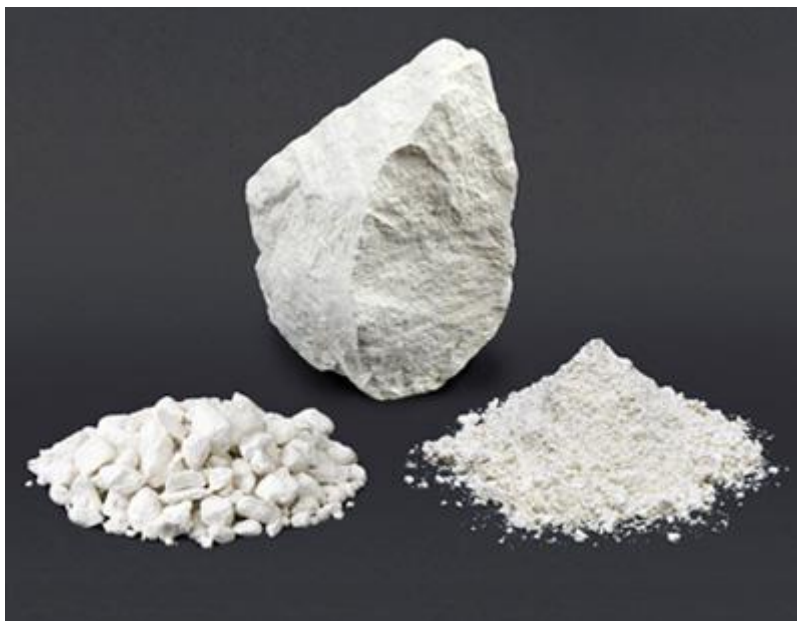


Obr. 8.: Krystalová struktura kaolinitu [36]

3.1.4. Kaolin GII

Kaolin, viz obr. 9, je hornina, která se skládá z kaolinitu a drobných křemenných zrn. Kaolin je tím cennější, čím obsahuje více oxidu hlinitého a méně oxidů železa, titanu a alkálií. Kaolin a hutné kaolinitové jíly představují hledanou surovinu pro výrobu keramiky a šamotu. Kaolin se hojně používá jako plnivo v gumárenství, papírenství. Vyznačuje se také poměrně dobrou vazností [36].

Tato hornina obsahuje majoritní podíl jílového minerálu kaolinitu. Obsah kaolinitu je v této surovině 74% hmot. Tento kaolin také obsahuje příměs křemene (11% hmot.), slídy (14% hmot.) a malá množství dalších sloučenin. Jedná se o přírodní, neupravenou formu kaolinitu. [1].



Obr. 9.: Kaolin [41]

3.2. Plniva neplastická

V této diplomové práci se použilo jediné neplastické plnivo a tím plnivem je oxid křemičitý nebo také označováno jako bílé saze.

3.2.1. Oxid křemičitý

Křemen je nejhojnější horninotvorný minerál zemské kůry (cca 12% jejího objemu). Jedná se o chemickou sloučeninu kyslíku a křemíku - sumární vzorec SiO_2 . V přírodě se křemen nejčastěji vyskytuje jako křemenný písek, kamenná drť (šterk), schránky rozsivek či jako křemenné krystaly. Křemen vzniká jako vyvřelina, přeměnou jiných minerálů ale i sedimentací částic biogenního původu. Existuje mnoho druhů křemene. Jsou to například růženín, křišťál, citrín, tygří oko, ametyst, záhněda a mnoho dalších. Název těchto druhů křemene je většinou spjatý s jejich barvou, která je způsobena příměsí různých prvků. Základní stavební jednotkou křemene a obecně křemičitanů jsou tetraedry SiO_4 . Sousední stavební jednotky společně sdílí kyslíkové anionty, tím dochází k propojení základních jednotek a vzniku krystalů. Jednotlivé ionty jsou propojeny kovalentní vazbou (značná pevnost). Křemen se vyskytuje v několika polymorfních modifikacích [1].

Díky speciálnímu postupu výroby lze docílit velmi malých rozměrů částic, běžně 5 - 50nm. Nejčastějším způsobem výroby je přivedení chloridu křemičitého (SiCl_4) přímo do plamene spalujícího vodík s přívodem kyslíku. Při této reakci ($\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{SiO}_2 + 4\text{HCl}$) dochází ke vzniku primárních částic SiO_2 (silika) a plynného chlorovodíku (HCl). Pečlivým řízením tohoto procesu (především doby kontaktu chloridu křemičitého s plamenem) dochází ke vzniku bílého prachu, viz obr. 10, (kouře – od toho název fumed silica) tedy siliky. Jak již bylo popsáno, k výrobě je využíván chlorid křemičitý, který vzniká jako odpad při výrobě silikonů. Dalším možným způsobem výroby je pyrolýza (zahřívání za nepřístupu kyslíku) křemenného písku při teplotě 3000 °C v elektrickém oblouku [1].



Obr. 10.: Oxid křemičitý [39]

4. Hodnocení vlastností organicko-anorganických povlaků

Tím, že tato diplomová práce vychází z práce Lukáše Martince, který se ve své práci zabýval tahovou zkouškou a zjišťoval, jak u jednotlivých fólií dochází ke změně mechanických vlastností. V této diplomové práci je zaměření na fyzikální vlastnosti organicko-anorganických fólií, které se hodnotily metodou vysušitelnosti. Mechanické vlastnosti organicko-anorganických povlaků se hodnotily pomocí nanoindentace a tribologické zkoušky.

4.1. Vysušitelnost

Vysušitelnost se řadí mezi fyzikální metody zkoumání materiálu. V této metodě se hodnotí průměrný úbytek hmotnosti za jednotku času. Zjišťuje se, jak se materiál vysouší v atmosférickém prostředí po předem stanovené době a po každém časovém úseku se materiál zváží. Po uplynutí stanovené doby v atmosférickém prostředí se materiál vloží do pece na předem stanovenou teplotu a čas. Materiál vyndaný z pece se opět převáží a tím se získá výsledná hmotnost vysušeného materiálu. Z těchto získaných hodnot se získá procentuální úbytek hmotnosti materiálu.

4.2. Nanoindentační měření

Nanotvrdomost je termín pro hodnoty mikrotvrdomosti zjištěné při extrémně nízkých hodnotách zatížení, když vytvořené vtisky mají rozměr menší než 1 μm [13]. Proto byly sestrojeny přístroje tzv. nanoindentory, které vyhodnocují nanotvrdomost pomocí metody IIT [9].

Při extrémně nízkých hodnotách zatížení roste vliv drsnosti povrchu [14], tření a vlastností povrchu materiálu. Naměřené hodnoty také ovlivňují dislokační struktury a mechanismy, hranice zrn a jejich orientace, nehomogenita deformace a další faktory [15]. Také roste vliv tvaru indentoru, který nemá vždy zcela ideální tvar a jeho geometrie se může časem měnit [9].

Metoda IIT (Instrumented Indentation Testing – instrumentovaná vnikací zkouška tvrdosti) [16, 17, 18] neboli DSI (Depth Sensing Indentation – indentace s měřením hloubky) [19,

20, 21] spočívá v měření hloubky proniknutím indentoru (hloubky vtisku) h v průběhu zatěžování i odlehčování indentoru. Závislost hloubky vtisku na velikosti zatížení F působícího na indentor během procesu jeho zatěžování i odlehčování je tzv. indentační křivka (indentation curve), viz obr. 11. Na rozdíl od klasických měření tvrdosti, která hodnotí velikost vtisků po odlehčení, lze z těchto křivek hodnotit i vliv elastické deformace při zatížení [9].



Obr. 11.: Indentační křivka elasticko-plastického materiálu, tj. závislost hloubky vtisku na velikosti zatížení. F_{max} je maximální zatížení indentoru, h_{max} je maximální hloubka vtisku, h_f je hloubka vtisku po odlehčení, S je sklon počátečního úseku odlehčovací křivky (převzato z [9])

Při hodnocení systémů povlakovaných materiálů má použití těchto přístrojů tyto výhody:

- umožňují měření s hloubkou vtisku mnohem menší, než je tloušťka vrstvy (pro získání hodnot neovlivněných vlastnostmi substrátu);
- zkoušky lze provádět s různými rozsahy zatížení, takže vlastnosti mohou být vyjádřeny jako funkce hloubky proniknutí a lze sledovat vliv substrátu;
- lze zjišťovat elastické, plastické a lomové vlastnosti v měřítku srovnatelném s drsností povrchu;
- změny vlastností mohou být sledovány ve velmi blízkých bodech;
- lze provádět sledování dalších mechanických charakteristik v mikroobjemu materiálu, např. sledování únavového chování při indentaci [24]

Podle normy jsou měření prováděna metodou IIT rozdělena takto:

Makro-rozsah – Při zatížení indentoru od 2 N do 30 kN

Mikro-rozsah – Při zatížení indentoru do 2 N a při hloubkách vtisku větších než 0,2 μm

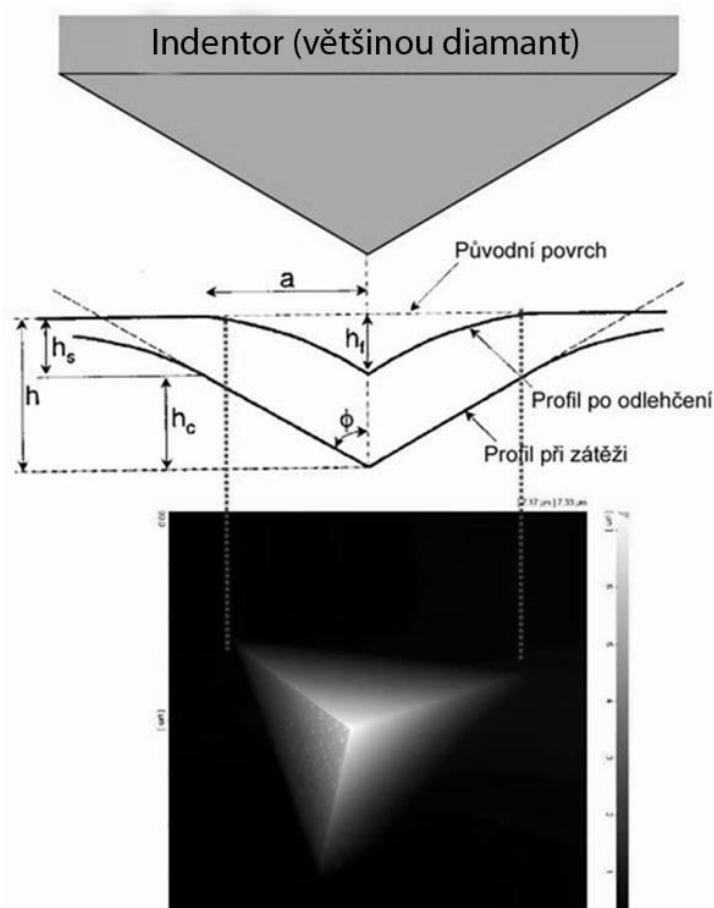
Nano-rozsah – Při hloubkách vtisku menších než $0,2 \mu\text{m}$ [9]

Z indentačních křivek, které jsou v práci [23] přirovnávány k otiskům prstu, lze získat množství informací a parametrů pro klasifikaci a porovnání deformačního, popř. lomového chování materiálů v lokálních objemech materiálů [9].

4.2.1. Indentační křivky

Zatím neexistuje teorie, která by přesně popisovala proces indentace do elasticko-plastického materiálu. Analytické řešení vede ke složitým nelineárním rovnicím s množstvím parametrů popisujícím chování materiálu (mez kluzu, koeficient zpevnění atd.) [25, 26]. Problémem při vyhodnocování naměřených hodnot je přesné určení velikosti plastické a elastické složky hloubky vtisku.

Při indentaci kuželovým indentorem se po odlehčení nemění poloměr vtisku, pouze jeho hloubka [25]. To bylo potvrzeno v práci [26], kde bylo zjištěno, že zpětná elastická deformace ve směrech rovnoběžných s povrchem je zanedbatelná: pro materiály s modulem pružnosti větším než 100MPa je menší než 1%. Takže průmět plochy vtisku (po odlehčení) do roviny A_p bude mít stejné rozměry jako průmět kontaktní plochy A_c při maximálním zatížení, viz obr. 12.



Obr. 12.: Schéma vtisku při zatížení a po odlehčení kuželového indentoru: h_{max} je maximální hloubka vtisku při zatížení, h_c je tzv. kontaktní hloubka vtisku, $h_s = h_{max} - h_c$, h_f je hloubka vtisku po odlehčení, a je poloměr kontaktní plochy (Převzato z [22])

4.3. Tribologická měření

Tribologie je věda zabývající se mechanismy tření a opotřebení při dotyku dvou těles, které jsou ve vzájemném pohybu. Při tomto procesu mohou probíhat i chemické reakce. Tribochemické reakce na rozhraní jsou v mnoha tribologických systémech kritické. Po určité době může dojít k vytvoření stabilních fází, které pak ovlivňují následné tření a opotřebení. Proto je velmi důležité znát mechanismy těchto procesů [27].

Tření je definováno jako odpor proti vzájemnému pohybu dvou těles. Tření se projevuje opotřebením, které je při výrobě představováno různými způsoby broušení a zabrušování. I při jiných způsobech je tření jevem, který ovlivňuje např. kvalitu obrobenej plochy nebo velikost řezné síly [27].

Koeficient tření pro kluzné tření je dán poměrem třecí síly F_t a normální přitlačné síly F . Třecí síla představuje souhrn více silových účinků.

Coulombův zákon:

$$\mu = \frac{F_t}{F},$$

kde F_t je třecí síla působící proti směru pohybu,

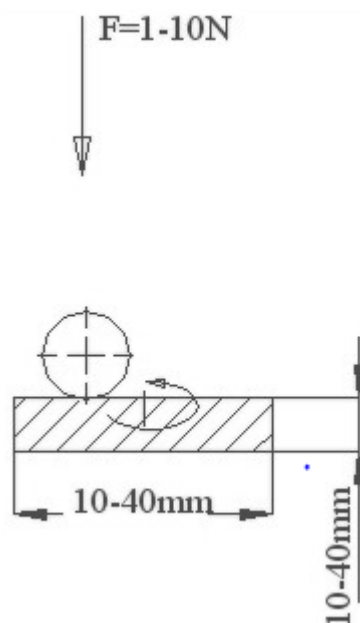
F je normálové zatížení působící kolmo k směru pohybu [28]

Poměr jednotlivých mechanismů tření závisí na typu materiálové dvojice, podmínkách tření (drsnot povrchu, přítomnost maziva, způsob pohybu atd.) a na časovém stádiu vzájemného pohybu.

V práci [29] autoři uvádí popis šesti různých stádií tření, vzájemně se lišících mechanismem tření:

- V prvním stádiu je při tření dominantní mechanismus rýhování povrchu ostrými nerovnostmi. Uplatňuje se také mechanismus postupné deformace povrchových nerovností. Adhezní mechanismus nehraje velkou roli, protože na povrchu materiálu bývají přítomny cizí částice. Koeficient tření je v tomto stádiu nezávislý na podmínkách tření a materiálové dvojici.
- Během prvního stádia se otěrem očistí povrch, pak dochází k mírnému nárůstu koeficientu tření vlivem rostoucích adhezních sil a může docházet k adhezním spojení.
- Třetí stádium je charakteristické růstem koeficientu tření. Tento růst je způsoben přibýváním částic uchycených v místě styku materiálové dvojice. Pokud jsou materiály stejné tvrdosti, rýhování dosahuje maxima. Zároveň dochází k plastické deformaci nerovností a ke zvětšování plochy povrchu podléhající adheznímu tření.
- Ve čtvrtém stádiu je koeficient tření konstantní. Konstantní je i počet částic, velikost adhezního tření a deformace nerovností.
- Páté stádium se vyskytuje pouze v případě kluzné dvojice tvořené velmi tvrdým a velmi měkkým povrchem. Nerovnosti měkkého povrchu jsou třením vyleštěny do zrcadlového lesku a hodnota koeficientu tření klesá.

- Během šestého stádia získává zrcadlový lesk i tvrdší materiál, koeficient tření postupně konstantní úrovně [29,30].



Obr. 13.: Tribologická varianta s kuličkou [10]

K valivému tření dochází v případě, je-li jedno těleso odvalováno po povrchu jiného, znázorněno na obr. 13. Oblast styku, tvořená v případě ideálně tuhých těles bodem, se po povrchu těles pohybuje a doba styku v konkrétním místě je relativně krátká. V reálných podmínkách však dochází k deformaci těles v místě styku a ke kombinaci odvalování a posuvného pohybu. V případě odvalování je koeficient tření v porovnání s posuvem obvykle nižší. Mechanismy vzniku tření jsou podobné mechanismům při posuvném pohybu, je však nutno zohlednit i následující činitele:

- mikroposuv v oblasti styku těles;
- plastická deformace materiálu;
- adheze v oblasti styku;
- změny elastické deformace [29,30]

Opotřebení je definováno jako úbytek materiálu z povrchu vlivem pohybu dvou povrchů, které jsou ve vzájemném dotyku. Opotřebení je trvalý úbytek materiálu z povrchů tuhých těles při jejich vzájemném pohybu nebo při pohybu média účastnícího se tribologického procesu. V místě styku povrchů těles dochází k pružné i plastické deformaci výstupků nerovností povrchů, porušení oxidické ochranné vrstvy a vzniku adhezních spojů [31].

Opotřebení lze vyjádřit jako objem nebo hmotu odebraného materiálu z kluzné plochy, ale nejvýstižnější je definice opotřebení jako tloušťky odebrané vrstvy v určitém místě třecí plochy [31].

Pro hodnocení kluzného tření je často používaná tzv. „pin - on - disc „ metoda. Tato metoda kromě určení koeficientu tření umožňuje stanovení míry a mechanismu opotřebení [31].

K hodnocení opotřebení různých materiálů byl stanoven parametr K , nazýván též míra opotřebení či koeficient opotřebení:

$$K = \frac{V}{L \cdot s},$$

K - míra opotřebení [mm^3/Nm]

V - objem opotřebovaného materiálu [mm^3]

L - normálové zatížení [N]

s - dráha kuličky [m]

Kromě míry opotřebení K , je vhodné hodnotit mechanismus opotřebení, přítomnost a rozsah prasklin a degradaci vlastností povrchu [31].

Způsob, jakým se uskutečňuje úbytek materiálu, je popsán několika mechanismy opotřebení. V literatuře existuje několik rozdílných klasifikací, nejčastější jsou adhesivní, abrazivní, erozivní, kavitační, únavový a vibrační mechanismus [31].

Adhesivní opotřebení nastává tehdy, jsou-li částice kovu z jednoho povrchu vytrhávány a přenášeny na druhý, nebo odpadnou. Mezi dotykovými plochami působí meziatomové síly, které se snaží oba povrchy spojit v jeden kompaktní celek, a tím dochází k vytržení částic [31].

K abrazivnímu opotřebení dochází tehdy, jsou-li v kontaktu materiály, z nichž jeden je výrazně tvrdší než druhý, nebo jsou-li mezi pohybujícími se povrchy cizí tvrdé částice. V závislosti na nerovnosti povrchu a tvaru abrazivních částic dochází při vzájemném pohybu k plastické deformaci nebo k odřezávání měkkého povrchu [31].

Erozivní opotřebení je rozrušování materiálu stykem s tuhými částicemi unášenými proudícím médiem (kapalina, plyn). K porušování povrchu erozí dochází následkem opakovaných srážek tvrdých částic s povrchem. Při nárazu se kinetická energie mění v deformační práci a na povrchu vzniká stopa po dopadu částice. Může dojít i k oddělení malého objemu povrchové vrstvy [31].

Kavitační opotřebení vzniká interakcí povrchu s plynem obsaženým v proudící kapalině v místech, kde náhle klesne tlak kapaliny pod tlak syté páry a opět stoupne na tlak syté páry [31].

Únavové opotřebení vzniká tehdy, je-li povrch střídavě zatěžován a odlehčován. Únavové opotřebení je charakteristické pro valivá ložiska. Maximální zatížení působí pod povrchem namáhané součásti a má za následek iniciaci podpovrchových trhlin, vedoucích k odlupování částic povrchové vrstvy [31].

Vibrační opotřebení vzniká vlivem vzájemného kmitavého pohybu o různé amplitudě, frekvenci a proměnlivém zatížení částí, které jsou ve vzájemném styku. Vibrační opotřebení se někdy označuje jako třecí únava nebo vibrační koroze. Probíhá vždy v oxidačním prostředí.

Důležitou roli mají drobné částice oddělené od povrchu, které mohou způsobit přechod k abrazivnímu opotřebení. Hlavním znakem je tedy kombinace adheze, abraze a oxidace. Průběh opotřebení je velmi citlivý na teplotu, prostředí a reakční schopnost materiálů [31].

Bez ohledu na princip jednotlivých zkoušek je hodnocení odolnosti proti opotřebení založeno na měření objemového či váhového úbytku testovaného materiálu. Při vyhodnocování je nutno brát v úvahu použité zařízení, dobu trvání zkoušky a další faktory (rychlost pohybu, přítomnost nebo nepřítomnost maziva, teplotu, vlhkost atd.) [31].

V případě povlakovaných materiálů je kritériem odolnosti proti opotřebení životnost povlaku, tzn. počet cyklů, vzdálenost či čas do porušení povlaku [31].

Experimentální část

5. Cíle experimentu

Tento experiment, jak už bylo zmíněno v teoretické části, vychází z diplomové práce Lukáše Martince s názvem: Aplikace vybraných minerálních plniv v biorozložitelných kompozitních materiálech [1]. V práci Lukáše Martince byla zaměřena pozornost na vývoj kompozitních biorozložitelných fólií a působení plniv na jejich mechanické vlastnosti především tahovou zkouškou.

Hlavním cílem experimentální části této diplomové práce je výroba a použití organicko-anorganických povlaků s různými druhy plniv. Dále se zaměříme na popsání fyzikálních a mechanických vlastností jednotlivých povlaků a fólií pomocí metod vysušitelnosti, nanoindentace a tribologické měření. Díky těmto metodám se povlaky a fólie mezi sebou mohou porovnat. Povlaky byly připraveny přímo v průběhu této diplomové práce a fólie byly použity z depozitu. Všechny organicko-anorganické povlaky a fólie mají stejnou matici založenou na biorozložitelných složkách bramborového škrobu a glycerolu v poměru 7:3 a liší se použitým plnivem. Jednotlivá plniva různými způsoby ovlivňují vlastnosti jednotlivých povlaků. U fólií, které byly použity z depozitu, se prováděla pouze metoda vysušitelnosti a nanoindentace.

6. Příprava organicko-anorganických povlaků

Vzorky povlaků byly připravovány na skla o velikosti 85x85x2mm a byly namáčeny do připravené suspenze. Suspenze se skládá z bramborového škrobu, glycerolu (matrice) a přidaného plniva. Vše se smísí přidáním rozpuštědla, kterým v tomto případě byla voda. Pro přípravu vzorků se nepoužila voda destilovaná, protože cílem je, aby vytvořené povlaky měly průmyslové využití, a tak se použila voda pitná z vodovodního řádu.

Tímto způsobem je vytvořen i vzorek, který neobsahuje žádné plnivo a nazývá se matrice. Tato matrice je dále porovnávána s vlastnostmi ostatních vzorků s přísadou plniv.

Posloupnost jednotlivých vzorků jak šly při přípravě a zkouškách za sebou, ukazuje tabulka 2.

| Pořadí vzorků v experimentu | Povlak / Fólie | Plnivo | Obsah plniva [%] |
|-----------------------------|----------------|------------------|------------------|
| Vzorek č. 1 - vyrobeno | Sklo | Celulóza | 4,0 |
| Vzorek č. 2 - vyrobeno | Sklo | Celulóza | 2,0 |
| Vzorek č. 3 - vyrobeno | Sklo | Matrice | Bez plniva |
| Vzorek č. 4 - vyrobeno | Sklo | Celulóza | 6,0 |
| Vzorek č. 5 - vyrobeno | Sklo | SiO ₂ | 2,0 |
| Vzorek č. 6 - vyrobeno | Sklo | Kaolin GII | 2,0 |
| Vzorek č. 7 - vyrobeno | Sklo | Montmorillonit | 2,0 |
| Vzorek č. 8 - depozit | Fólie | Matrice | Bez plniva |
| Vzorek č. 9 - depozit | Fólie | Bentonit | 2,5 |
| Vzorek č. 10 - depozit | Fólie | Bentonit | 5,0 |
| Vzorek č. 11 - depozit | Fólie | Celulóza | 8,0 |

Tabulka 2.: Rozepsání jednotlivých plniv v daném vzorku

6.1. Použitý experimentální materiál

Experimentální materiál pro výrobu povlaků byl dodán společnostmi, které jsou uvedeny u jednotlivých materiálů.

- **Přírodní škrob**

Přírodní (nemodifikovaný) bramborový škrob byl dodán společností Lyckeby Amylex Horažďovice. Velikost bramborových zrn je v rozmezí 10 – 100 μm a je zde zastoupení 25% hmotnosti amylozy a 75% hmotnosti amylopektinu [1].

- **Glycerol**

Glycerol ($C_3H_8O_3$), byl zvolen jako plastifikátor. Glycerol je zdravotně nezávadná látka vážající vlhkost. Jeho označení v potravinářském průmyslu je E422. Vypařovací teplota glycerolu je 290°C. Použitý byl glycerol od společnosti Lach-Ner s.r.o., Neratovice (obsah $C_3H_8O_3$ je min. 99% hmot.) [1].

- **Montmorillonit**

Společnost Southern Clay Products (obchodní značka Cloisite®) dodala jílový minerál montmorillonit. Jedná se o přírodní jíl se silně polárním charakterem, který je hydrofilní. Kationtem přítomným v mezivrstvě je kationt sodíku Na^+ . Název produktu je Cloisite® Na^+ . Mezi-
vrstevní vzdálenost podle XRD analýzy $d_{001} = 11,7 \text{ \AA}$. Obsah nečistot (jiné minerální látky, především SiO_2) je max. 1% hmot [1].

- **Bentonit**

- **Lutila**

Jedná se o horninu s velkým obsahem jílového minerálu montmorillonitu. Tento typ bentonitu je neaktivovaný. Materiál byl dodán společností Keramost a.s., Most. Obsah montmorillonitu je v Lutile cca 75% hmot. Mezi-
vrstevná vzdálenost podle XRD analýzy $d_{001} = 12,5 \text{ \AA}$ [1].

- **Kaolin GII**

Společnost LB Minerals s.r.o., Horní Bříza dodala materiál kaolin GII. Tato hornina obsahuje majoritní podíl jílového minerálu kaolinitu. Jedná se o kaolin s označením GII. Obsah kaolinitu je v této surovině 74% hmot. Tento kaolin také obsahuje příměs křemene (11% hmot.), slídy (14% hmot.) a malá množství dalších sloučenin. Jedná se o přírodní, neupravenou formu kaolínu. Mezi-
vrstevná vzdálenost majoritní složky tzn. kaolinitu je podle XRD analýzy udávané výrobcem $d_{001} = 7,12 \text{ \AA}$ [1].

- **Oxid křemičitý**

Starší vzorek – dodavatel neuveden

6.1.1. Popis jednotlivých složek a procentuální hmotnostní zastoupení v jednotlivých povlacích a fóliích

Jednotlivé komponenty jsou označeny v tabulce 3. Bylo připravováno několik variant vzorků s různým obsahem plniva a to od 2% až do 8% hmotnosti. Z toho vyplynulo, že se vytvořilo šest různých variant vzorků s různým obsahem plniva. Jako sedmá varianta je matrice složená z bramborového škrobu a glycerolu. U všech typů vzorků v této práci je poměr bramborového škrobu a glycerolu 7:3. Vše je uvedeno v hmotnostních procentech. Jejich charakteristika (hmotnostní obsah složek) včetně charakteristiky matrice, je uvedena v tabulce 4.

| Název produktu | Typ složky | Označení |
|--|---------------|------------------|
| Bramborový škrob | Pojivo | BS |
| Glycerol | Plastifikátor | G |
| Cloisite® Na ⁺ (montmorillonit) | Plnivo | CNa |
| Bentonit - Lutilla | Plnivo | BL |
| Odpadní papír | Plnivo | OP |
| Kaolin GII | Plnivo | K |
| SiO ₂ | Plnivo | SiO ₂ |

Tabulka 3.: Popsání a označení jednotlivých složek

| Obsah složek [% hmot.] | | | Poměr BS:G |
|------------------------|----------|--------|------------|
| Bramborový škrob | Glycerol | Plnivo | |
| 70,00 | 30,00 | 0,00 | 7:3 |
| 68,60 | 29,40 | 2,00 | 7:3 |
| 68,25 | 29,25 | 2,50 | 7:3 |
| 67,20 | 28,80 | 4,00 | 7:3 |
| 66,50 | 28,50 | 5,00 | 7:3 |
| 65,80 | 28,20 | 6,00 | 7:3 |
| 64,40 | 27,60 | 8,00 | 7:3 |

Tabulka 4.: Obsah jednotlivých složek

6.2. Postup přípravy homogenní hmoty

Příprava hmoty probíhala následovně. Nejprve bylo do 1000ml kádinky nalito 500ml vody. Dále bylo přidáno správné množství suspenze plastickým nebo neplastickým plnivem. Tato směs byla míchána po dobu pěti minut pomocí vrtulového míchadla při rychlosti otáčení 800ot/min [1].

Následně byly do rozmíchané suspenze přidány zbylé komponenty (bramborový škrob a glycerol). Suspenze byla doplněna vodou do objemu 700ml. Takovéto množství vody připadající na 50g ostatních složek (glycerolu, bramborového škrobu a plniva) [1].

Tato suspenze byla následně umístěna do vodní lázně, kde byla za neustálého míchání pozvolně zahřívána na teplotu 80°C. Míchání probíhalo pomocí spirálového míchadla. Rychlost míchání byla do teploty 50°C cca 180ot/min, a po dosažení této teploty byla rychlost otáček snížena na cca 100ot/min. Snížení rychlosti míchání je nezbytné, neboť při rychlejším míchání

dochází k přetrhávání dlouhých řetězců termoplastického škrobu. Při dosažení teploty vodní lázně 75°C je pozorováno výrazné zhoustnutí suspenze, což je znakem začátku želatinizace škrobové matrice. Po dosažení teploty 80°C je suspenze zcela změněna na hustou rosolovitou hmotu. To je způsobeno nabobtnáním škrobových zrn díky příjmu glycerolu a vody. Při udržování teploty 80°C byla suspenze míchána stále rychlostí 100ot/min, za účelem rozrušení struktury škrobových zrn, tedy jejich vrstevnaté semikrystalické struktury po dobu 20 minut. Výsledkem je tak homogenní, amorfni tekutá hmota. Barva této hmoty závisí na barvě použitého plniva. Pokud se jedná o samotnou matici bez použití plniva, je tato hmota čirá [1].

6.3. Přístroje použité při experimentu

Pro zhotovení povlaků byl použit hřídelový míchací motor IKA RW16 Basic. Na tento hřídelový motor bylo namontováno vrtulové míchadlo pro míchání suspenze. Pro ohřev suspenze byl použit vařič ETA 2107, viz obr. 14. Navážka byla vážena na digitální váze Denver Instrument MXX-5001 s přesností 0,1g.



Obr. 14.: Hřídelový míchací motor IKA RW16 Basic s vrtulovým míchadlem a vařič ETA 2107

Nanoindentační měření bylo prováděno pomocí přístroje nanoindentor značky Nano Indenter XP s průnikem hrotu do hloubky 30 μm , obr. 15.



Obr. 15.: Nano Indenter XP [37]

Tribologická zkouška byla prováděna na zařízení značky Tribo CSEM (obr. 16) se zatížením 1 N a s konečným počtem otáček 10 000.



Obr. 16.: Tribometr CSEM [38]

7. Výsledky a diskuse

V následující kapitole jsou popsány fyzikální a mechanické vlastnosti organicko-anorganických povlaků a fólií. Z výsledků je patrné jakým způsobem ovlivňuje plnivo organicko-anorganický povlak nebo fólii. Jednotlivé zpracování grafů, které vedly k získání celkového grafu pro danou problematiku a pro daný povlak či fólii, jsou obsaženy v obrazové části této diplomové práce.

7.1. Vysušitelnost fólií

Vysoušení fólií bylo zařazeno do této diplomové práce, aby se zjistilo, jak fólie reagují na atmosférické prostředí v průběhu času a jestli bude docházet k vysoušení fólií nebo jestli fólie budou jímat vodu z prostředí.

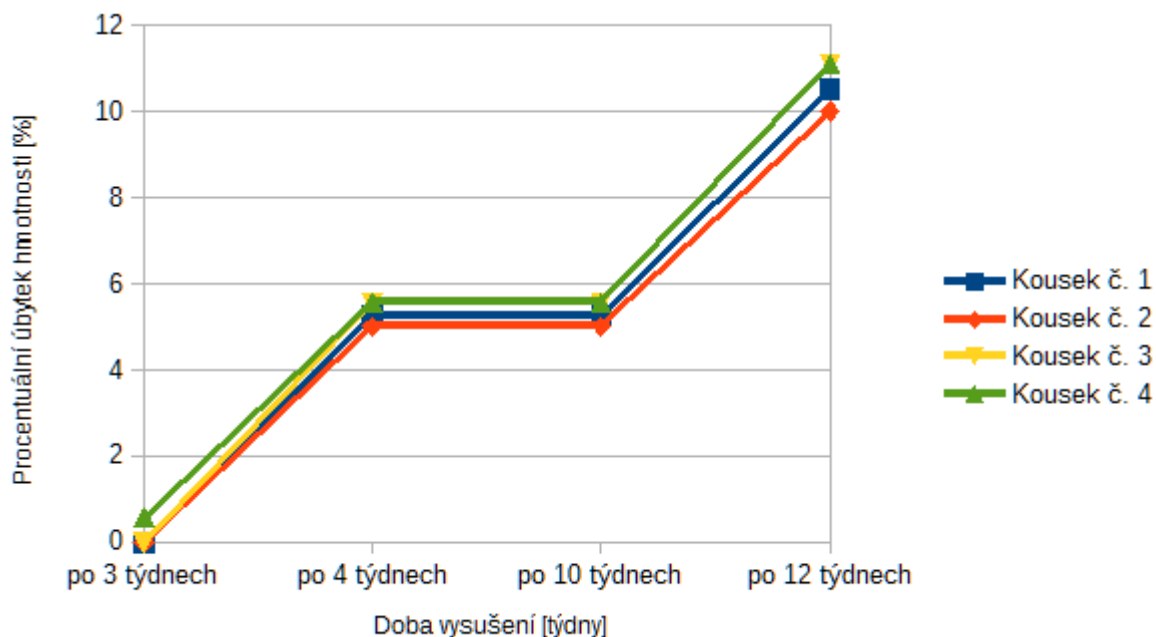
Na fóliích, které byly použity z depozitu, se prováděla zkouška vysušitelnosti. Vzorky fólií byly rozstříhány na 4, přibližně stejně velké kousky, které se zvažily a nechaly v atmosférickém prostředí. Převažování vzorků se provádělo po 3 týdnech, 4 týdnech, 10 týdnech a 12 týdnech od prvního vážení. Ve dvanáctém týdnu se vážené kousky jednotlivých povlaků vložily do pece, kde se nechaly dovysušit po dobu dvou hodin při teplotě 65°C. Skoro u všech povlaků se základní hmotnosti a výsledné hmotnosti lišily téměř stejně, jak popisují tabulky 2, 3, 4, 5 a grafy jednotlivých úbytků hmotnosti číslo obr. 17, 18, 19 a 20.

7.1.1. Vzorek č. 8 – základní matrice

Ze vzorku základní matrice byly nastříhány 4 kousky fólie, které se v průběhu 12 týdnů zvažily a zaznamenávaly se jejich hmotnosti, viz obr. 17 a tabulka 4. Při atmosférickém vysušování došlo k úbytku hmotnosti u všech čtyř připravených kousků v průměrném procentuálním úbytku 5,34%. Po 12 týdnech se všechny kousky vyrobené ze základní matrice vložily do pece. Po převážení se zjistil úbytek hmotnosti a to v porovnání se základní hmotností průměrně o 10,69%.

| | Naměřené hodnoty [g] | Úbytek hmotnosti po 3 týdnech [%] – vysušení na vzduchu | Úbytek hmotnosti po 4 týdnech [%] – vysušení na vzduchu |
|---|--|---|---|
| 1 | 0,19 | 0,00 | 5,26 |
| 2 | 0,20 | 0,00 | 5,00 |
| 3 | 0,18 | 0,00 | 5,56 |
| 4 | 0,18 | 5,56 | 5,56 |
| φ | 0,19 | 1,39 | 5,35 |
| | | | |
| | Úbytek hmotnosti po 10 týdnech [%] – vysušení na vzduchu | Úbytek hmotnosti po 12 týdnech [%] - vysušení v sušárně | |
| 1 | 5,26 | 10,53 | |
| 2 | 5,00 | 10,00 | |
| 3 | 5,56 | 11,11 | |
| 4 | 5,56 | 11,11 | |
| φ | 5,34 | 10,69 | |

Tabulka 4.: Úbytek hmotnosti organicko-anorganických kousků fólií se základní matrice



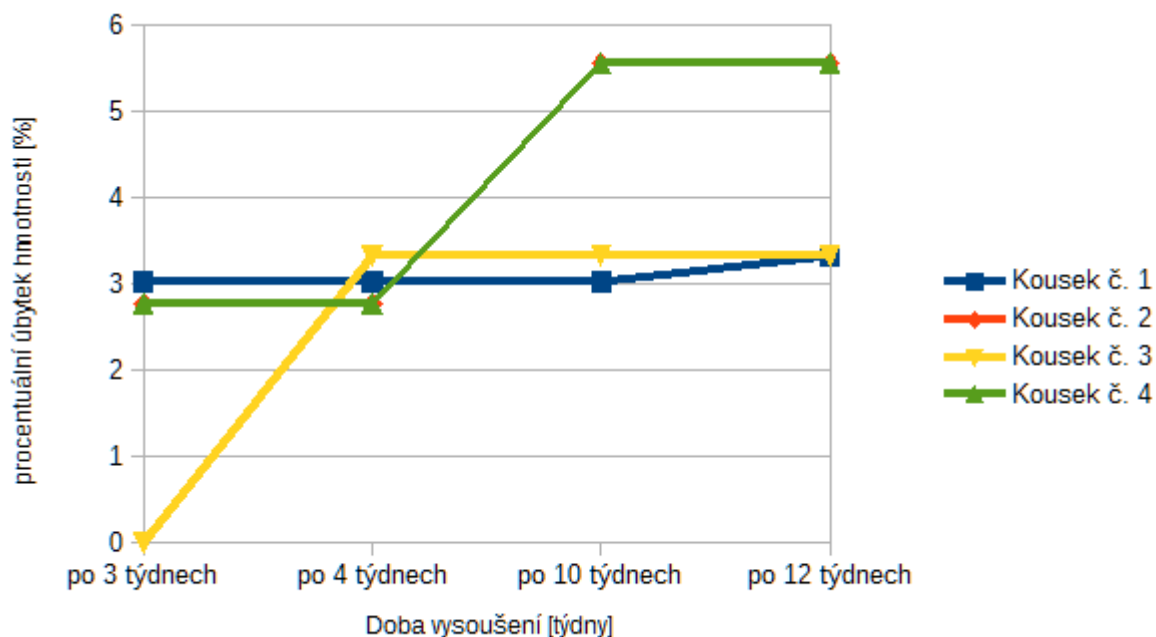
Obr. 17.: Průběh úbytku hmotností na 4 kouscích nastříhané fólie ze základní matrice

7.1.2. Vzorek č. 9 – základní matrice s 2,5% bentonitu

Základní matrice s 2,5% bentonitu byla rozstříhána na 4 kousky, které se po dobu 12 týdnů vystavily jak atmosférickému vysoušení, tak vysoušení v peci. U tohoto vzorku s obsahem 2,5% bentonitu se hmotnost nijak výrazně nelišila, jak je patrné z tabulky 5 a obr. 18. Při vysoušení v atmosférickém prostředí došlo k průměrnému úbytku hmotnosti o 4,37%. A po dosušení kousků v sušárně se výsledná průměrná hmotnost nesnížila a zůstala na 4,37%. Z toho se může usoudit, že tento povlak je z pohledu vysušitelnosti relativně stabilní.

| | Naměřené hodnoty [g] | Úbytek hmotnosti po 3 týdnech [%] – vysušení na vzduchu | Úbytek hmotnosti po 4 týdnech [%] – vysušení na vzduchu |
|---|--|---|---|
| 1 | 0,33 | 3,03 | 3,03 |
| 2 | 0,36 | 2,77 | 2,77 |
| 3 | 0,30 | 0,00 | 3,33 |
| 4 | 0,36 | 2,77 | 2,77 |
| φ | 0,34 | 2,14 | 2,98 |
| | | | |
| | Úbytek hmotnosti po 10 týdnech [%] – vysušení na vzduchu | Úbytek hmotnosti po 12 týdnech [%] - vysušení v sušárně | |
| 1 | 3,03 | 3,03 | |
| 2 | 5,56 | 5,56 | |
| 3 | 3,33 | 3,33 | |
| 4 | 5,56 | 5,56 | |
| φ | 4,37 | 4,37 | |

Tabulka 5.: Úbytek hmotností kousků z organicko-anorganické fólie základní matrice s 2,5% bentonitu



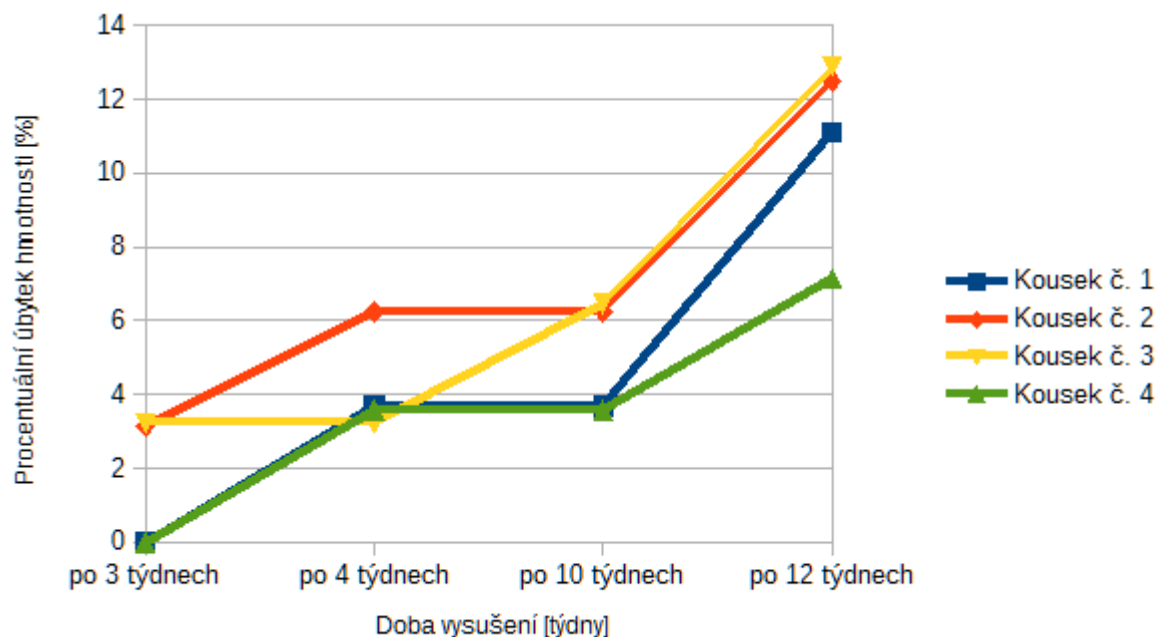
Obr. 18.: Průběh úbytku hmotností na čtyřech kouscích nastříhané fólie s obsahem 2,5% bentonitu

7.1.3. Vzorek č. 10 – základní matrice s 5% bentonitu

Po vysušení předchozího vzorku s 2,5% bentonitu se předpokládalo, že vzorek s 5% bentonitu bude mít ještě větší stabilitu proti vysušitelnosti než vzorek s 2,5% bentonitu, ale výsledné vážení ukázalo opak, jak popisuje tabulka 6 a obr. 19. Po převážení kousků ze vzorku s 5% bentonitu se ukázalo, že průměrná vysušitelnost je 5% a po vysušení v sušičce se průměrné vysušení vyšplhalo na 10,91%.

| | Naměřené hodnoty [g] | Úbytek hmotnosti po 3 týdnech [%] – vysušení na vzduchu | Úbytek hmotnosti po 4 týdnech [%] – vysušení na vzduchu |
|--------|---|--|---|
| 1 | 0,27 | 0,00 | 3,70 |
| 2 | 0,32 | 3,13 | 6,25 |
| 3 | 0,31 | 3,23 | 3,23 |
| 4 | 0,28 | 0,00 | 3,57 |
| ϕ | 0,30 | 0,19 | 4,19 |
| | Úbytek hmotnosti po 10 týdnech [%] – vysušení na vzduchu | Úbytek hmotnosti po 12 týdnech [%] - vysušení v sušárně | |
| 1 | 3,70 | 11,11 | |
| 2 | 6,25 | 12,50 | |
| 3 | 6,45 | 12,90 | |
| 4 | 3,57 | 7,14 | |
| ϕ | 5,00 | 10,91 | |

Tabulka 6.: Úbytek hmotností kousků z organicko-anorganického povlaku základní matrice s 5% bentonitu



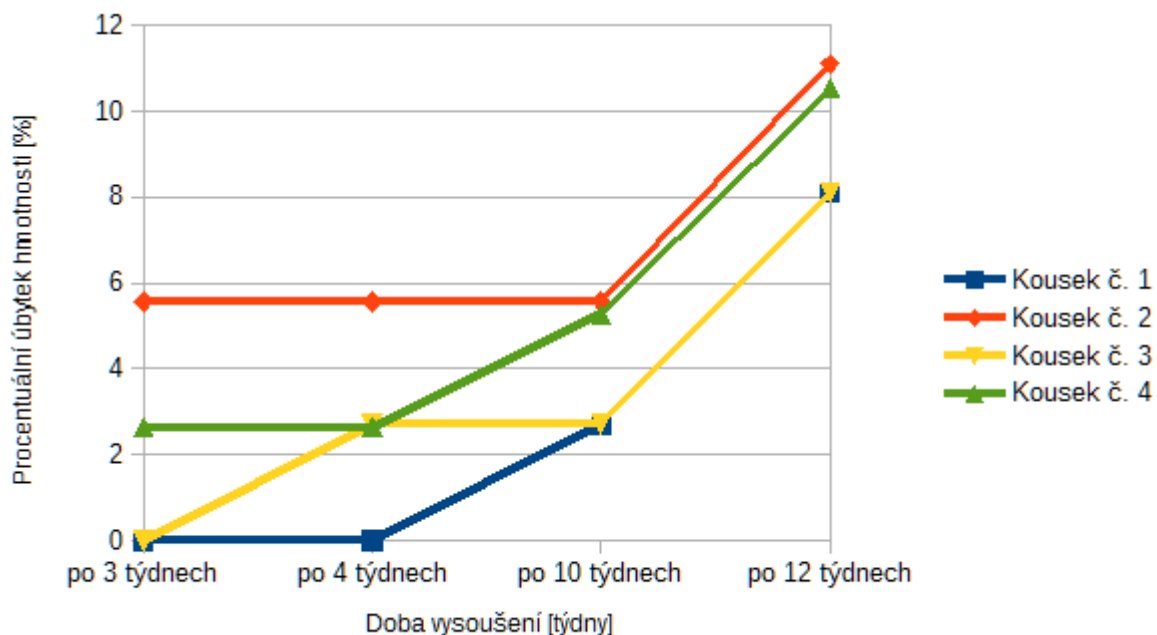
Obr. 19.: Průběh úbytku hmotností na čtyřech kouscích nastříhané fólie s obsahem 5% bentonitu

7.1.4. Vzorek č. 11 – základní matrice s 8% odpadního papíru

U vzorku s 8% odpadního papíru byl předpokládán vysoký rozdíl mezi základní hmotností a vysušením, protože papír obsažený ve vzorku by měl jímát vodu. Výsledky, které byly naměřeny, ukázaly, že vzorek s 8% odpadního papíru tolik neovlivňuje vysušitelnost. Vysušení po 10 týdnech je pouhých 4,06% a po dosušení v sušičce bylo 9,47%. Viz tabulka 7 a obr. 20.

| | Naměřené hodnoty [g] | Úbytek hmotnosti po 3 týdnech [%] – vysušení na vzduchu | Úbytek hmotnosti po 4 týdnech [%] – vysušení na vzduchu |
|--------|--|---|---|
| 1 | 0,37 | 0,00 | 0,00 |
| 2 | 0,36 | 5,56 | 5,56 |
| 3 | 0,37 | 0,00 | 2,70 |
| 4 | 0,38 | 2,63 | 2,63 |
| ϕ | 0,37 | 2,05 | 2,72 |
| | | | |
| | Úbytek hmotnosti po 10 týdnech [%] – vysušení na vzduchu | Úbytek hmotnosti po 12 týdnech [%] - vysušení v sušárně | |
| 1 | 2,70 | 8,11 | |
| 2 | 5,56 | 11,11 | |
| 3 | 2,70 | 8,11 | |
| 4 | 5,26 | 10,53 | |
| ϕ | 4,06 | 9,47 | |

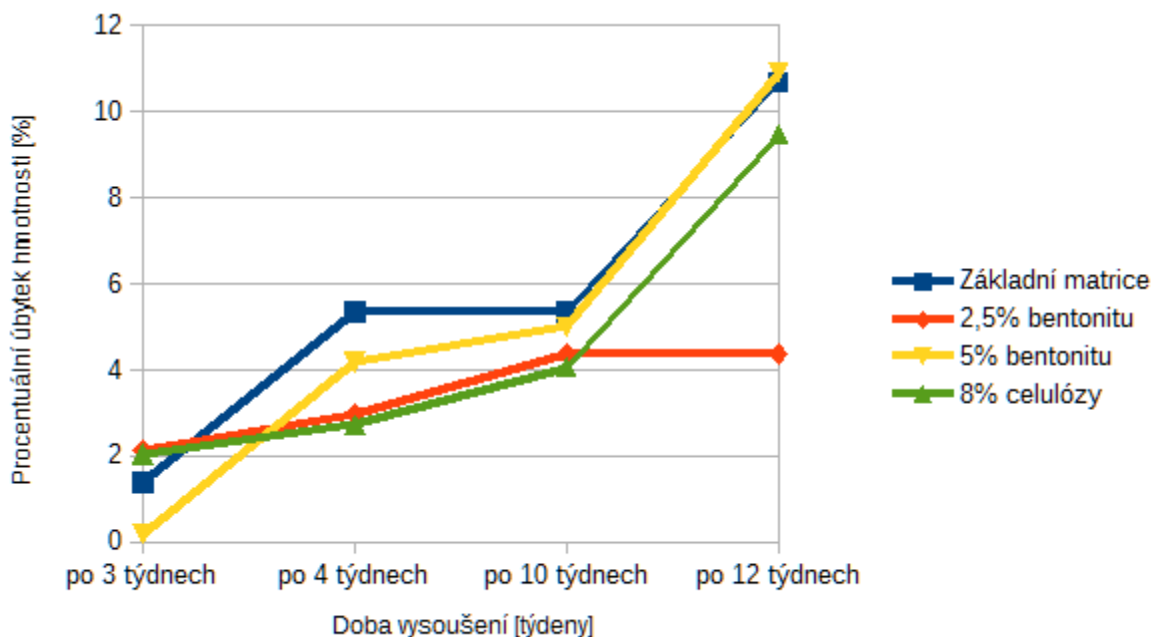
Tabulka 7.: Úbytek hmotností kousků z organicko-anorganické fólie základní matrice s 8% odpadního papíru



Obr 20.: Průběh úbytku hmotností na čtyřech kouscích nastříhané fólie s obsahem 8% odpadního papíru

7.1.5. Porovnání výsledných průměrných hodnot vysušitelnosti

Z metody vysušitelnosti se došlo k závěru, že se fólie v atmosférickém prostředí vysušují a nejímají vodu z ovzduší. Průměrnými hodnotami jednotlivých vysoušených kousků ze vzorků 8, 9, 10 a 11, byly získány výsledné hodnoty průměrného vysušování vzorků, které se vysušely na vzduchu a dosušovaly v sušárně, viz obr. 21. Největší procentuální úbytek hmotnosti byl zjištěn u základní matrice s 5% bentonitu. Jako druhá je fólie se základní matricí, která má téměř srovnatelný procentuální úbytek hmotnosti jako fólie s 5% bentonitu. Nejmenší procentuální hmotnostní úbytek má základní matrice s 2,5% bentonitu.



Obr 21.: Průběh úbytku hmotností na 8., 9., 10. a 11. vzorku v závislosti na jednotlivých týdnech

7.2. Nanoindentace

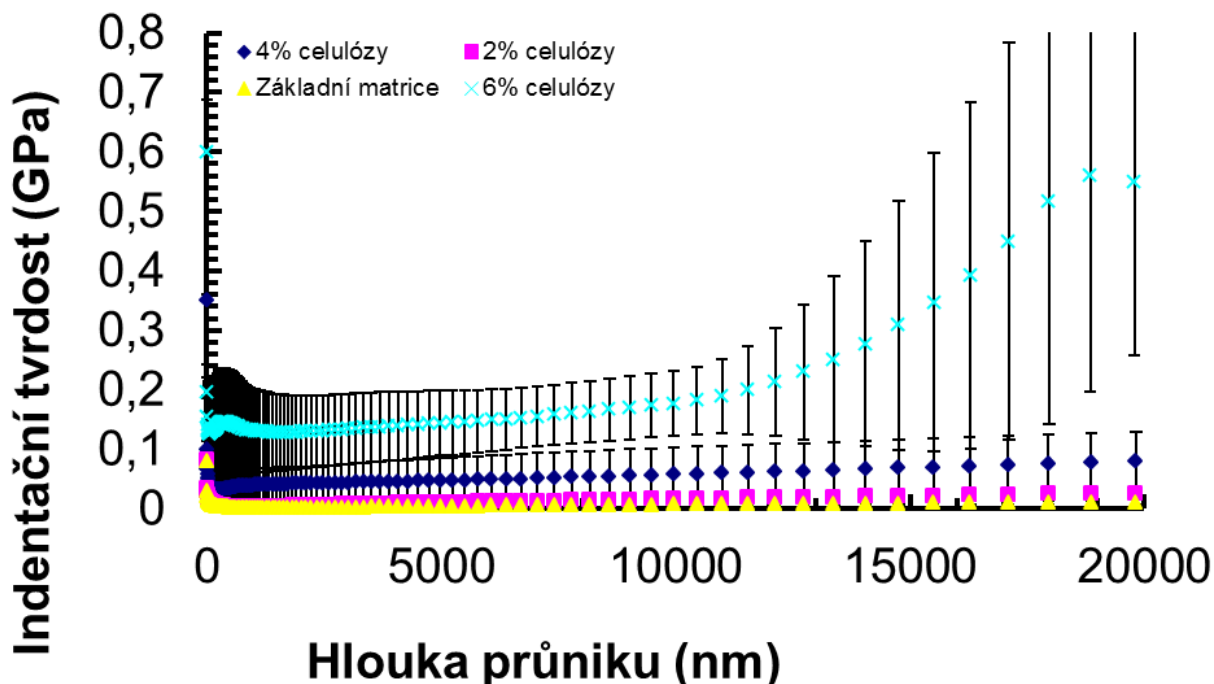
Pomocí nanoindentace byly získány hodnoty tvrdosti a modulu pružnosti. Nanoindentací se hodnoty modulu a tvrdosti měřily k hloubce průniku indentoru. Graf závislosti indentačního modulu vs hloubky průniku a indentační tvrdosti vs hloubky průniku byly měřeny do hloubky 30 000nm. Do hloubky 30 000nm graf měření zůstával prakticky stejný. V některých případech se začaly hodnoty měnit až při tom, kdy se hrot začal přibližovat ke sklu, na kterém byl povlak nanesen. Proto byly grafy zkráceny na hodnotu, ze které se daly získat informace ohledně indentační tvrdosti a indentačního modulu.

Při programování nanoindentoru se nastavovaly hodnoty matice 20 x 10 vtisků, vzdálenost vtisků byla 500 x 500mm a hloubka průniku indentoru do povlaku byla 30 000nm.

7.2.1. Hodnocení nanoindentace u povlaků

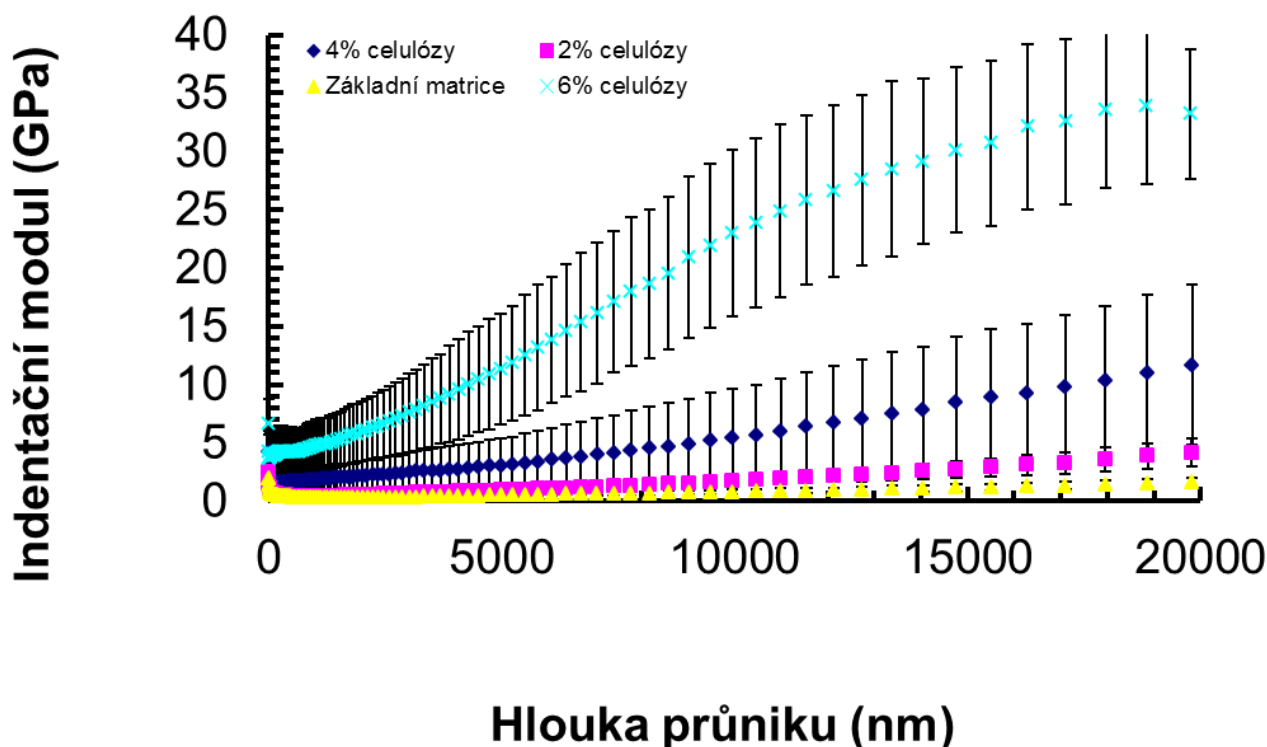
Povlaky s obsahem celulózy byly porovnávány mezi sebou. Největší indentační tvrdost se projevila u povlaku s 6% celulózy, kde je ale také největší rozptyl naměřených hodnot (viz obr. 22). Při pozorování indentačního modulu v závislosti na hloubce průniku je z obr. 23 možno pozorovat, že povlak s 6% celulózy má opět nejvyšší hodnoty, ale také opět největší rozptyl.

Data pro sestavení závislosti pro grafy obr. 22 a obr. 23 jsou ze vzorků 1, 2, 3 a 4, jejichž průběhy jsou obsaženy v obrazové části této práce.



Obr. 22.: Souhrnná závislost prvních čtyř vzorků se základní matricí a s obsahem celulózy v závislosti indentační tvrdosti vs hloubka průniku

Z výsledků obr. 22 je patrné, že tvrdost roste s růstem procentuálního zastoupení celulózy, což pravděpodobně napomáhá růstu zpevnění matrice. Vzhledem k rozložení celulózy v povlaku je tudíž zřejmé, že rozptyl měření bude největší u matrice s největším procentuálním podílem celulózy, neboť roste podíl míst s vlivem zpevnění celulózy. O něco menší rozptyl je při 4% celulózy, ale opět v porovnání s ostatními je rozptyl vyšší. Vysvětlení je podobné jako u vzorku s 6% celulózy. V průběhu je rozptyl patrný zejména u 6% celulózy. Nejdříve růst tvrdosti s hloubkou, což může být dáno povrchovým zpevněním. Následně je pokles s pokračováním jemného nárůstu tvrdosti, což může být dáno zpevněním indentací. Následuje s hlubším pronikáním nárůst tvrdosti vzhledem k rostoucímu vlivu substrátu na měření.



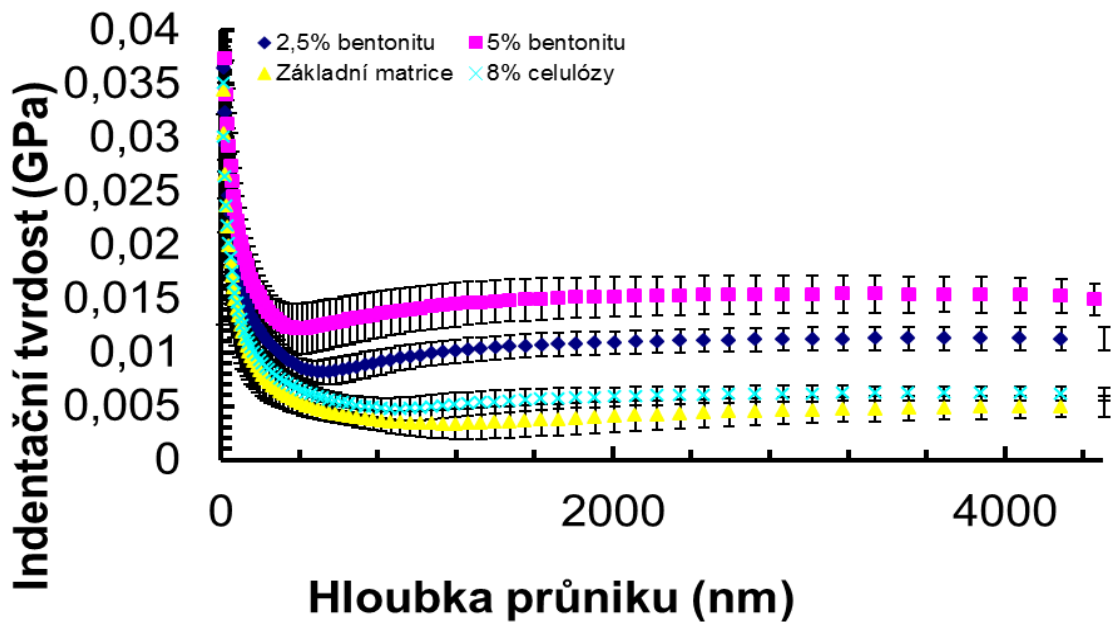
Obr. 23.: Souhrnná závislost prvních čtyř vzorků se základní matricí a s obsahem celulózy v závislosti indentačního modulu vs hloubka průniku

U indentačního modulu je trend podobný jako u tvrdosti tj. s rostoucím podílem celulózy roste indentační modul. Rozptyl má podobné vysvětlení jako u indentační tvrdosti, že je největší u nejvyššího podílu celulózy. Nasycování indentačního modulu odpovídá opět i nasycování tvrdosti s rostoucím vlivem podkladového substrátu na výsledky měření.

7.2.2. Hodnocení nanoindentace u fólií

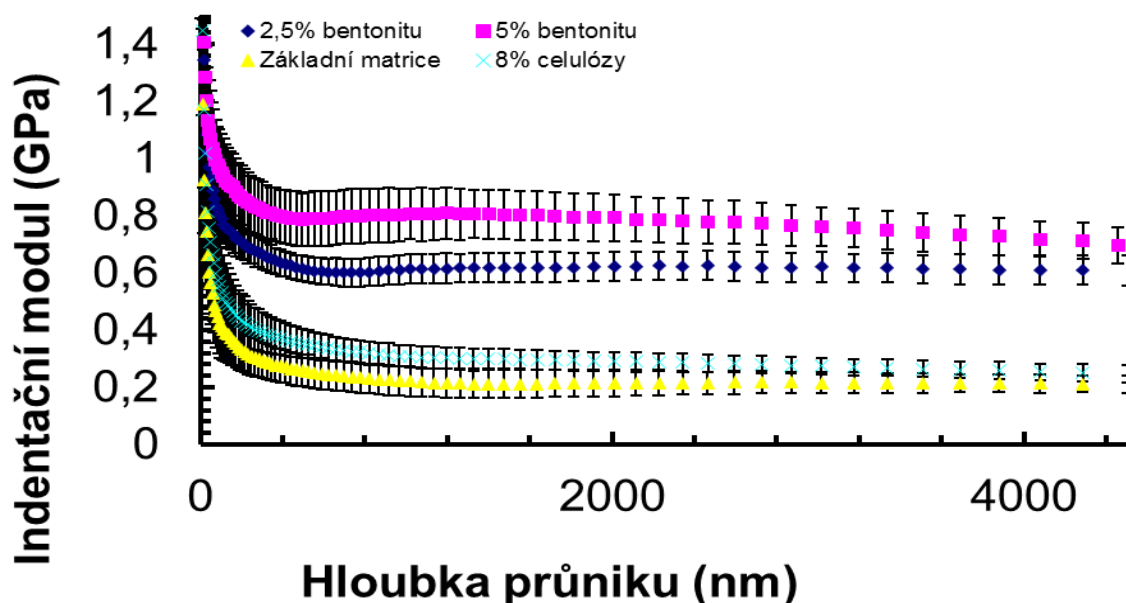
Fólie byly použity z depozitu a přidělaný na zkušební sklíčko pomocí oboustranné lepicí pásky. Hodnoty, které byly získány měřením, vypovídají o největší indentační tvrdosti fólie s 5% bentonitu. Rozptyl jednotlivých měření není tak velký, jako to bylo patrné u povlaků.

Data pro sestavení závislosti pro grafy obr. 24 a obr. 25 jsou ze vzorků 8, 9, 10 a 11, jejichž průběhy jsou obsaženy v obrazové části této práce.



Obr. 24.: Souhrnná závislost prvních čtyř vzorků se základní matricí a s různými plnivý v závislosti indentační tvrdosti vs hloubka průniku

Jak je vidět z těchto výsledků, další zpevnění je možné dosáhnout ve větší míře přidáním bentonitu proti celulóze. Zde je dosahováno následně vyšší tvrdosti přímoúměrně s růstem obsahu bentonitu.



Obr. 25.: Souhrnná závislost prvních čtyř vzorků se základní matricí a s různými plnivy v závislosti indentačního modulu vs hloubka průniku

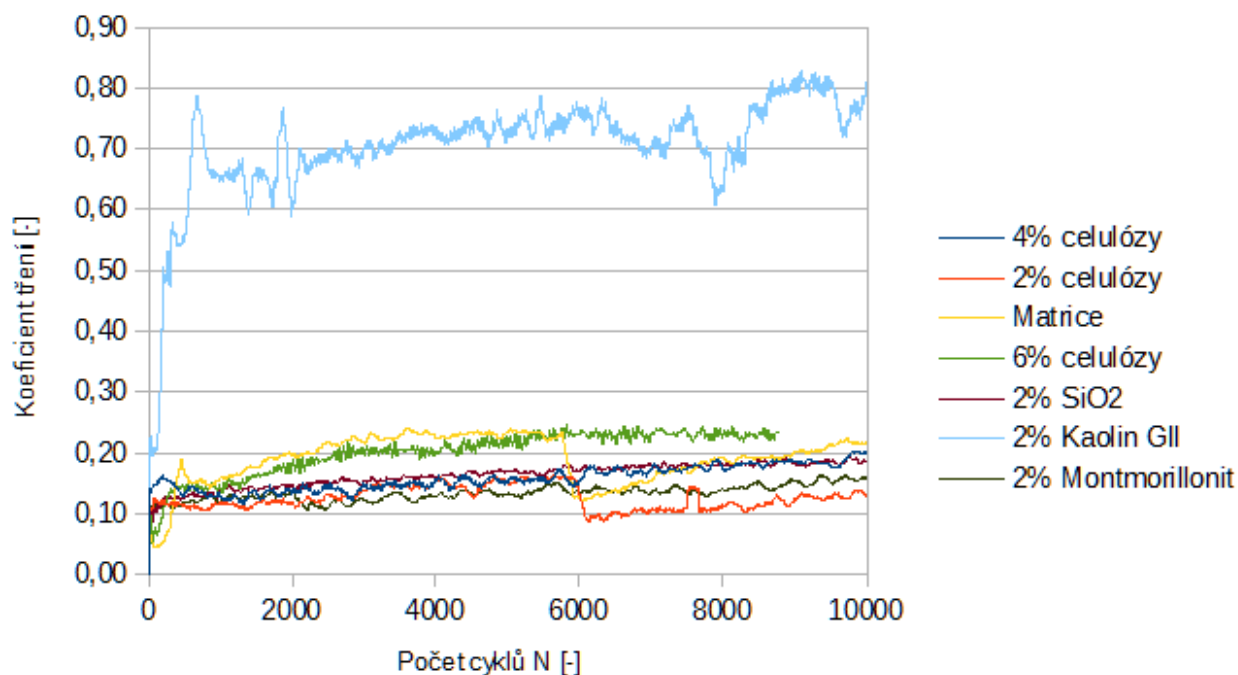
Charakter průběhu indentační tvrdosti se odráží též v průběhu indentačního modulu u povrchu vzorku.

7.3. Tribologická zkouška

Při tribologické zkoušce se zjistí uje, jaký je koeficient tření v průběhu celého měření. Čím je koeficient tření menší, tím bývají vlastnosti povlaku lepší. Povlaky ovlivňují především plniva, která se do povlaků přidávají. U těchto měření byly nastaveny parametry tak, aby se měření ukončilo po dosažení 10 000 otáček při zatížení 1 N. Na každé sklíčko s povlakem byla provedena 3 měření o poloměrech 2, 3,5 a 5 mm.

7.3.1. Porovnání tribologických měření s poloměrem $r = 2$ mm

Z výsledků na obr. 26, při poloměru měření $r = 2$ mm, je patrné, že koeficient tření roste s použitím neplastického plniva. Nejvyšší koeficient tření má v tomto případě povlak s 2% kaolinu GII, který obsahuje pevné částice křemene. Ty působí jako brusivo. Náhlé propady u povlaku s 2% celulózy, jsou dány náhlým protržením povlaku až na základní sklo.

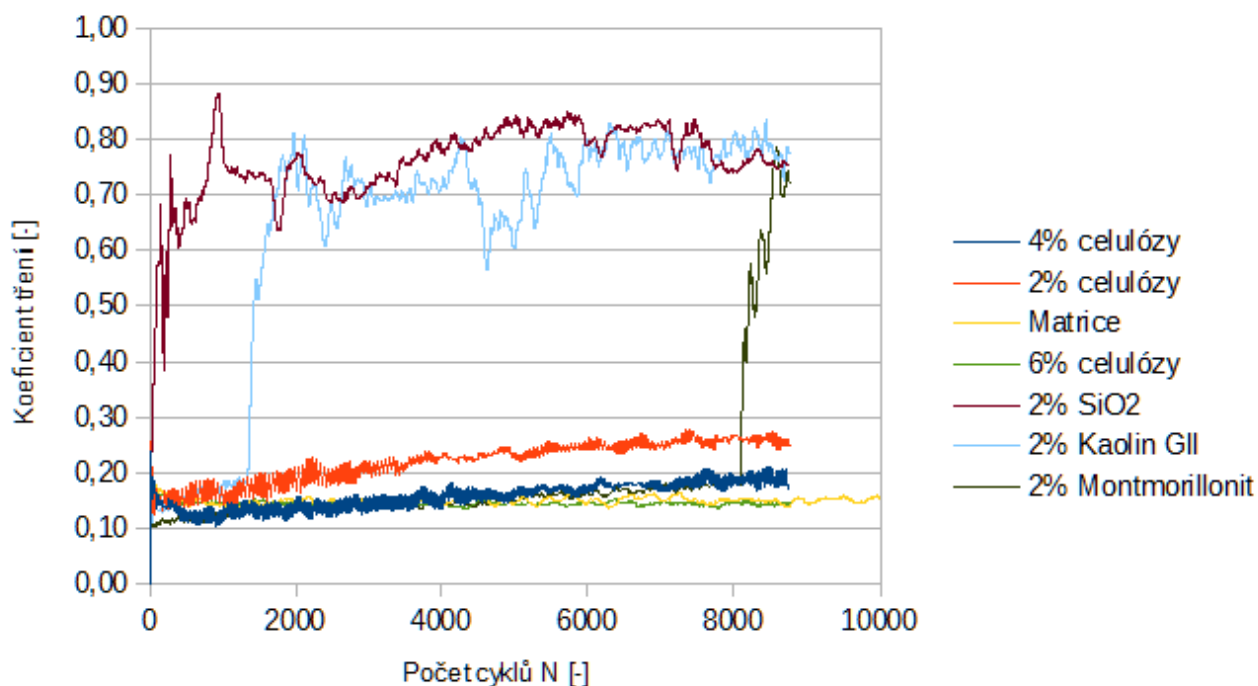


Obr. 26.: Porovnání vzorků s poloměrem měření 2 mm

7.3.2. Porovnání tribologických měření s poloměrem $r = 3,5$ mm

U obr. 27 s poloměrem měření 3,5 mm se k povlaku se 2% kaolinu GII přidal povlak, který při tomto měření měl také vysoký koeficient tření. Jedná se o povlak se 2% SiO₂. SiO₂ je neplastické plnivo a z toho vyplynulo to, že se povlak probrousil až na sklo. Jak povlak s obsahem kaolinu GII nebo povlak s obsahem SiO₂ obsahují pevné částice, které s největší pravděpodobností mohly zapříčinit vysoký koeficient tření. V závěru měření se zvyšoval koeficient tření i u povlaku se 2% montmorillonitu.

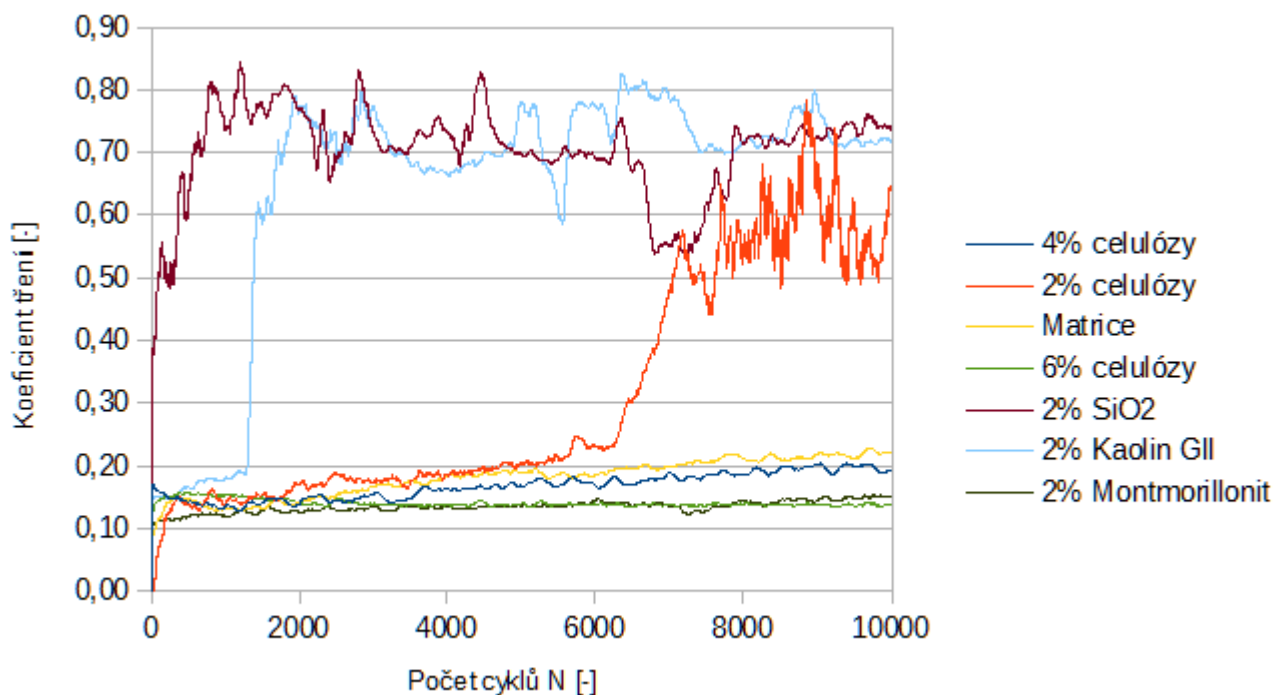
V obr. 27 je zajímavé to, že se dosáhlo opačných výsledků u procentuálního zastoupení celulózy. S rostoucím podílem celulózy klesá koeficient tření, což může být dáno jiným rozvrstvením povlaku.



Obr. 27.: Porovnání vzorků s poloměrem měření 3,5 mm

7.3.3. Porovnání tribologických měření s poloměrem $r = 5$ mm

Na obr. 28 se opakuje vysoký koeficient tření u povlaku s 2% kaolinu GII a u povlaku se 2% SiO_2 , ale nečekaně se v tomto případě začal zvyšovat koeficient tření u povlaku se 2% celulózy.



Obr. 28.: Porovnání vzorků s poloměrem měření 5 mm

Závěr

Cílem této práce bylo vytvořit organicko-anorganické nanokompozitní povlaky na bázi škrobové matrice s obsahem různých druhů plniv. Byly použity jak plastická, tak i neplastická plniva. V zastoupení plastických plniv to byl odpadní papír, bentonit, montmorillonit a kaolin GII. SiO_2 byl jediným zástupcem neplastických plniv. Plniva se lišila množstvím v jednotlivých povlácích a díky tomuto faktu se lišily vlastnosti jednotlivých povlaků a fólií.

Pomocí fyzikální metody vysušitelnosti se hodnotily fólie, které byly použity z depozitu. Zjišťovalo se, jak fólie reagují v atmosférickém prostředí v průběhu času a jestli u nich bude docházet k vysoušení anebo jestli fólie budou jímat vodu z ovzduší. Pomocí této metody se zjistilo to, že u všech fólií došlo k vysoušení. Při zahájení experimentu pomocí metody vysušitelnosti byl předpoklad takový, že největší procentuální úbytek hmotnosti bude mít fólie s 8% celulózy a to z toho důvodu, že fólie s 8% celulózy bude jímat vodu z ovzduší a po uplynutí 12 týdnů a při konečném dosušení v sušárně bude ztráta hmotnosti největší. Ale tento předpoklad byl po vyhodnocení zkoušky vyvrácen a největší procentuální úbytek hmotnosti po uplynutí 12 týdnů má fólie s 5% bentonitu, která má procentuální úbytek hmotnosti 10,91%. Naopak nejmenší procentuální úbytek hmotnosti má fólie s 2,5% bentonitu.

U nanoindentace se hodnotila indentační tvrdost a indentační modul u povlaků a u fólií. Všechny vzorky byly porovnávány se základní matricí. Vyhodnocením výsledků z nanoindentace u povlaků se zjistilo, že nejvyšší tvrdost z palety povlaků, které mají jako plnivo celulózu, má povlak s 6% celulózy a nejnižší tvrdost měla podle předpokladu základní matrice. Povlak s 6% celulózy dosahuje i největší rozptylu v indentační tvrdosti a indentačním modulu, což je možné popsat tím, že je tento rozptyl tvrdosti ovlivněn množstvím plniva, u kterého záleží, jak je v povlaku rozloženo. Trend tvrdosti u povlaků s různým obsahem celulózy bude takový, že čím více celulózy v povlaku bude, tak tím bude tvrdost povlaku vyšší. Měření poukazují na to, že vzorky nejsou příliš homogenní do hloubky povlaku, což se dá očekávat vzhledem ke kompozitnímu charakteru vzorků. Vyhodnocením výsledků z nanoindentace u fólií se zjistilo, že největší tvrdost má fólie s 5% bentonitu a nejnižší tvrdost opět základní matrice. I u fólií se prokázal takový trend, že čím víc plniva bude fólie obsahovat, tím bude mít fólie vyšší tvrdost. Ke stejnému závěru dospěl ve své práci i Lukáš Martinec. Fólie byly přilepeny na sklo za pomoci oboustranné lepicí pásky. Podle předpokladu, který vyplývá z měření, ovlivnila oboustranná lepicí páska měření především z pohledu indentační tvrdosti.

Při tribologickém měření bylo zaměřeno na koeficient tření u jednotlivých povlaků. Z těchto výsledků vyplývá to, že povlaky s obsahem kaolinu GII a SiO_2 mají vysoký koeficient tření a to z toho důvodu, že zrna křemene při této zkoušce působí jako brusivo. Ostatní povlaky v této práci neměly tak výrazný koeficient tření.

Z porovnaných výsledků nanoindentace a tribologického měření u organicko-anorganických povlaků se jako nejkompaktnější povlak jeví povlak s 6% celulózy. Indentační tvrdost u tohoto vzorku dosahovala nejvyšších hodnot a při tribologickém měření povlak s 6% celulózy dosahoval nízkých hodnot koeficientu tření a v některých případech i nejnižší koeficient tření.

Použitá literatura:

- [1] Lukáš Martinec, Aplikace vybraných minerálních plniv v biorozložitelných kompozitních materiálech. Západočeská univerzita v Plzni. 2012
- [2] Škrob. Kategorie: Polysacharidy. [cit. 2016-12-07]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/%C5%A0krob>
- [3] Glycerol. Kategorie: ATC A06AG. [cit. 2016-12-07]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Glycerol>
- [4] Masaryk University. Bentonit. [cit. 2016-12-07]. Dostupné z: https://is.muni.cz/th/327653/prif_b/Reserse_1.pdf
- [5] Jakub Hnilička. Studium možnosti hodnocení interkalace / exfoliace systému polymer / jílu. Diplomová práce. [cit. 2016-12-07]. Dostupné z: http://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/1610/hnili%C4%8Dka_2006_dp.pdf?sequence=1
- [6] Schéma tetraedrické sítě složené z tetraedrů SiO₄. [cit. 2016-12-07]. Dostupné z: http://mineralogie.sci.muni.cz/kap_7_13_fylosil/obrazek713_1.htm
- [7] Uspořádání koordinačních polyedrů v oktaedrické síti. [cit. 2016-12-07]. Dostupné z: http://mineralogie.sci.muni.cz/kap_7_13_fylosil/obrazek713_3.htm
- [8] Trioktaedrická a dioktaedrická síť. [cit. 2016-12-07]. Dostupné z: http://mineralogie.sci.muni.cz/kap_7_13_fylosil/obrazek713_5.htm
- [9] Olga Bláhová, HABILITAČNÍ PRÁCE. NANOINDENTAČNÍ MĚRNÍ POVRCHOVÝCH VRSTEV, ZČU Plzeň, 2007
- [10] Tribologické vlastnosti. Charakteristika činnosti [cit. 2016-12-07]. Dostupné z: <http://www.ateam.zcu.cz/tribologie.html>
- [11] Celulóza. Kategorie: Celulóza. [cit. 2016-12-07]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Celul%C3%B3za>
- [12] Buničina. Kategorie: Technologie. [cit. 2016-12-07]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Buni%C4%8Dina>
- [13] LEE, F.F.: Nanohardness and chemical composition of Be surface. In: Mechanical Properties and Deformation Behaviour of Materials Having Ultra-Fine Microstructures. Ed. Nastasi, M. 1993, p 495
- [14] PETHICA, J.B. at all.: Philosophical Magazine A 48, 1983, p. 593
- [15] POLLOCK, H.P. et all.: Characterization of submicrometre surface layers by indentation. In: Microindentation Techniques in Materials Science and Engineering, ed. Blau, P.J. – Lawn, B.R., ASTM STP 889, 1986
- [16] ISO/DIS 14577-1.2. Metallic materials – Instrumented indentation test for hardness and materials parameters. Part 1: Test method
- [17] ČSN EN ISO14577-1 Kovové materiály – Instrumentovaná vnikací zkouška stanovení tvrdosti a materiálových parametrů – Část 1: Zkušební metoda

- [18] HAY, J. L. – PHRR, G. M.: Instrumented indentation Testing, ASM Hand-book 08, 2000. P. 231
- [19] PETHICA, J.B. at all.: Phylosophical Magazine A 48, 1983, p. 593
- [20] DOERNER, M.F. – NIX, W.D.: J. of Materials Research 1, 1986, p. 601
- [21] LOUBET, J.L. at all.: In: Microindentation Techniques in Materials Science and Engineering ed. Blau, P.J. and Lawn, BR. ASTM ATP 889, 1986, p. 72
- [22] Jirí Hodač. BAKALÁŘSKÁ PRÁCE. Porovnání změn vlastností a chování tepelnými degradacemi různých systémů s tenkými vrstvami. 2008/2009
- [23] PAGE, T.F. – HAINSWORTH, S.V.: Surf. And Coatings Technology 61, 1993. P. 201
- [24] BLÁHOVÁ, O.: Mechanické vlastnosti tenkých vrstev deponovaných obloukovým odpařováním, [Disertační práce], ZČU Plzeň, 1998.
- [25] TABOR D.: Hardness of Solids, Oxford University Press, Oxford 1951
- [26] JOHNSON, K.L.: Contact Mechanics, Cambridge Univet. Press, Cambridge, 1985
- [27] BEČKA JAN: Tribologie, Vydavatelství ČVUT, Praha, 1997, ISBN 80-01-01621-8
- [28] BAREŠ R. A.: Kompozitní materiály, SNTL Praha, 1988
- [29] SUH, N. P., SIN, H. C.: The genesis of friction wear A, 69, 1981, s. 91.
- [30] KRAUS, V.: Povrchy a jejich úpravy, ZČU Plzeň, 2000.
- [31] Mechanické vlastnosti nanokompozitních organicko-anorganických filmů. Západočeská univerzita v Plzni. 2004
- [32] Odpadní papír. Odes s.r.o.. [online]. 2014 [cit. 2016-12-11]. Dostupné z: <http://www.odes.cz/zpracovani-ruznych-odpadu/dle-materialu/odpadni-papir>
- [33] Jílové minerály. Kategorie: Fylosilikáty. [online]. 17. 1. 2016 [cit. 2016-12-11]. Dostupné z: https://cs.wikipedia.org/wiki/J%C3%ADlov%C3%A9_miner%C3%A1ly
- [34] Kateřina Nechvílová, Oxid křemičitý – vlastnosti a použití tzv. „bílých sazí“ a dalších sloučenin křemíku. Univerzita Pardubice, 2012, dostupné z: https://dk.upce.cz/bitstream/handle/10195/47492/nechvilovak_oxidkremicity_ak_2012.pdf?sequence=2&isallowed=y
- [35] SCHUBERT J. Příprava biologicky odbouratelných nanokompozitů na bázi jílu a škrobu. Plzeň, 2011. Diplomová práce. Západočeská univerzita, Fakulta strojní.
- [36] KONTA J. Keramické a sklářské suroviny. Univerzita Karlova v Praze, 1983.
- [37] RUB. Materials Research Department [online]. [cit. 2017-05-24] Dostupné z: <http://www.mrd.rub.de/infrastructure/?view=details&detail=11>
- [38] TICHOTOVÁ, P.: Hodnocení tenkých otěruvzdorných vrstev deponovaných metodou CVD, [Diplomová práce], ZČU v Plzni, 2004

[39] Polycol Bílé saze (aerosil). ELEMENT SHOP [online]. [cit. 2017-05-28]. Dostupné z: <http://www.element-shop.cz/kategorie/stavebniny/epoxidove-kompozice-polycol/plniva-do-epoxidovych-hmot/polycol-bile-saze-aerosil/#1-kg/>

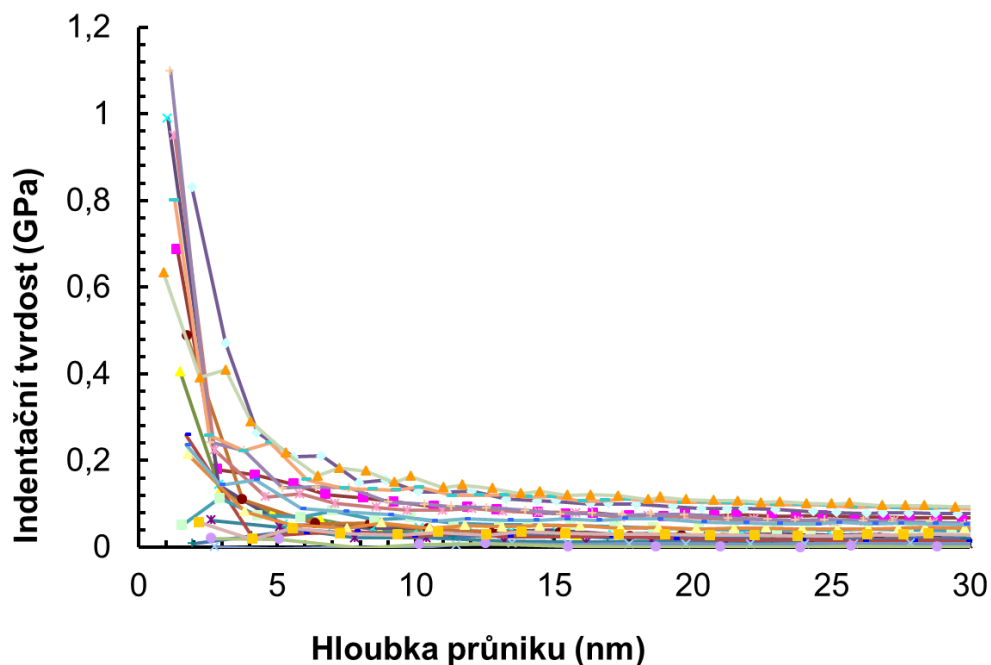
[40] Vyhořelé radioaktivní palivo. IS reserze [online]. [cit. 2017-05-28]. Dostupné z: https://is.muni.cz/th/327653/prif_b/Reserse_1.pdf

[41] Kaolin. Hosokawa micronpowder systems [online]. [cit. 2017-06-02]. Dostupné z: <https://www.hmicronpowder.com/industries/mineral/kaolin>

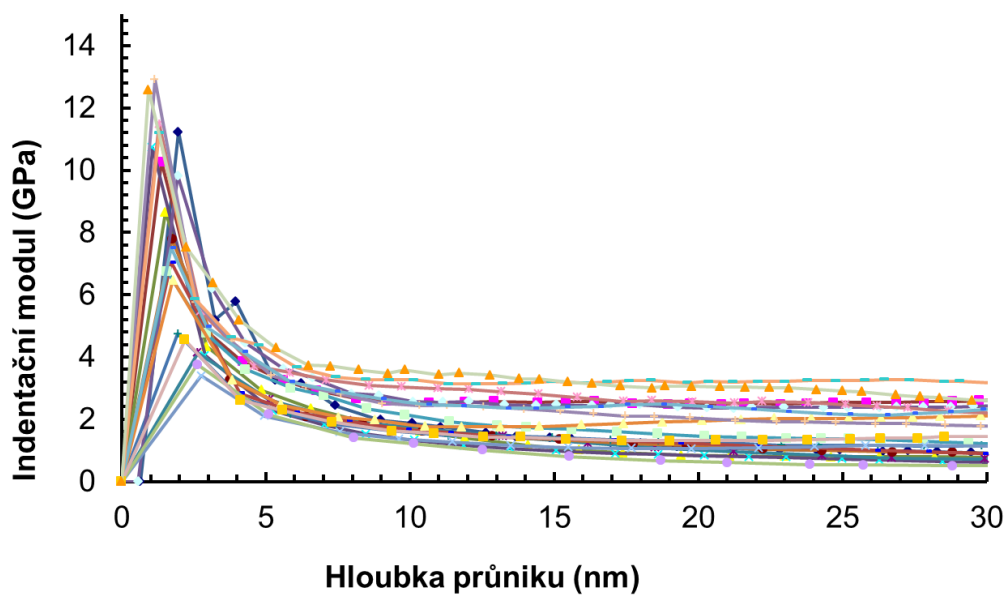
Obrazová část

Hodnocení povlaků pomocí nanoindentace

Vzorek č. 1

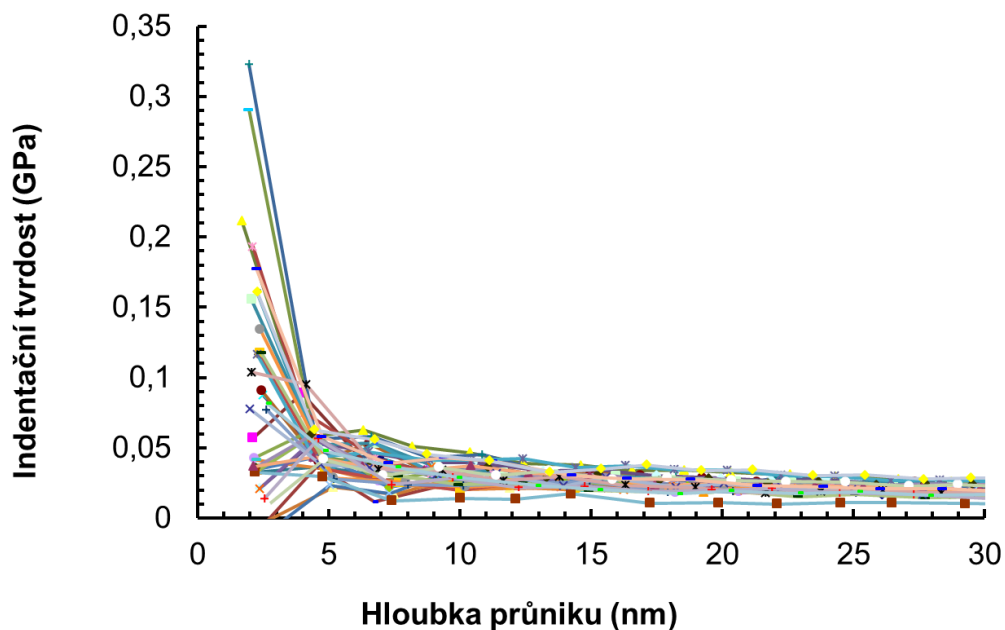


Příloha A1.: Závislost indentační tvrdosti vs hloubky průniku u vzorku č. 1 s 4 % celulózy

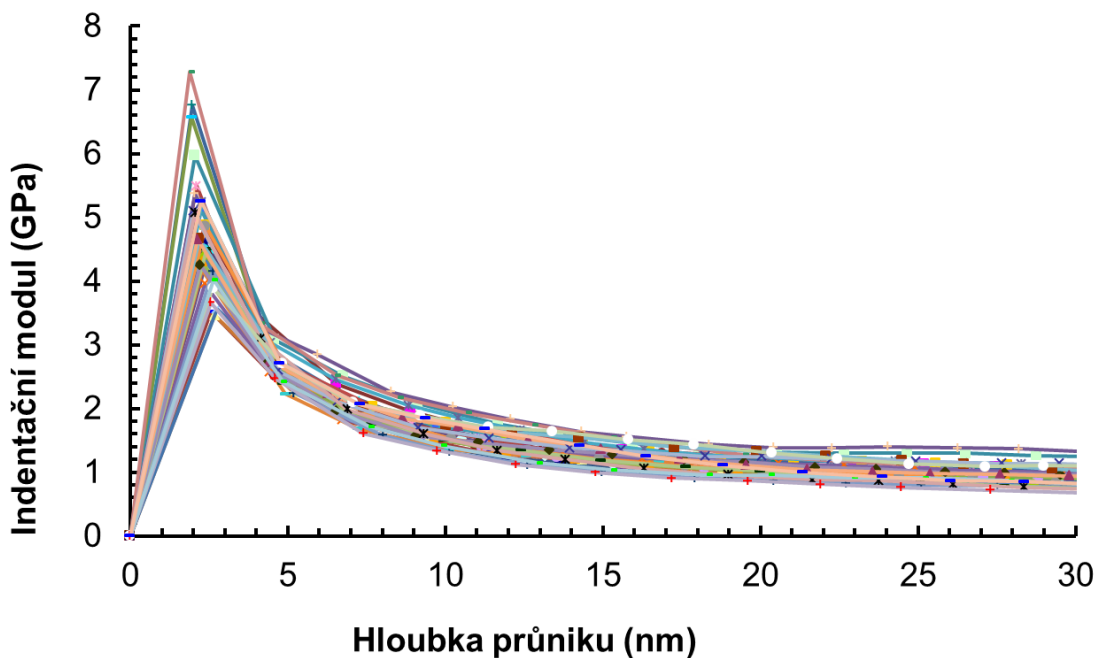


Příloha A2.: Závislost indentačního modulu vs hloubky průniku u vzorku č. 1 s 4 % celulózy

Vzorek č. 2

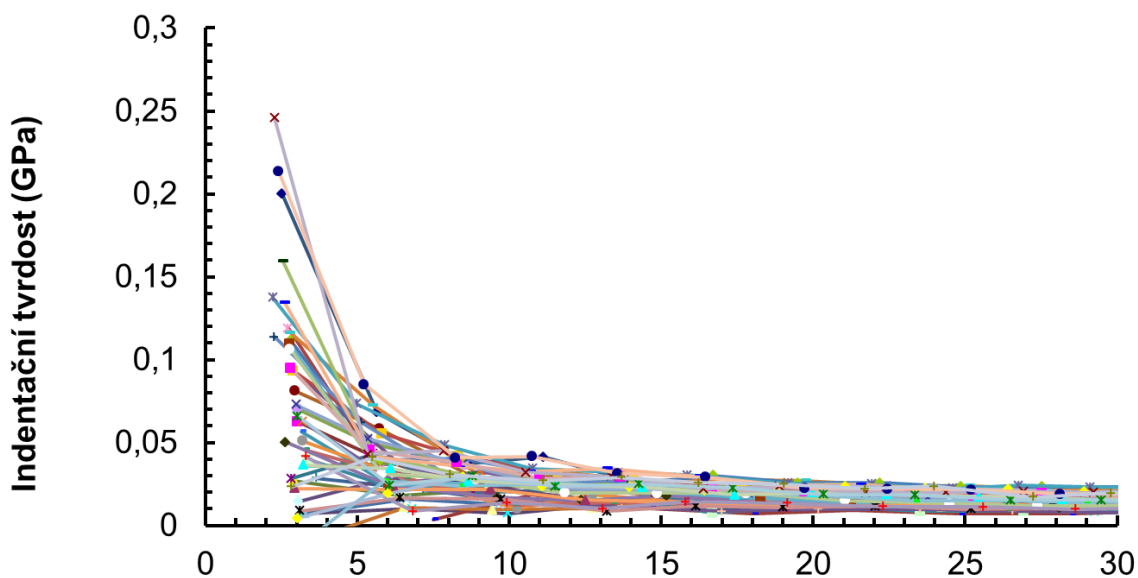


Příloha A3.: Závislost indentační tvrdosti vs hloubky průniku u vzorku č. 2 s 2 % celulózy



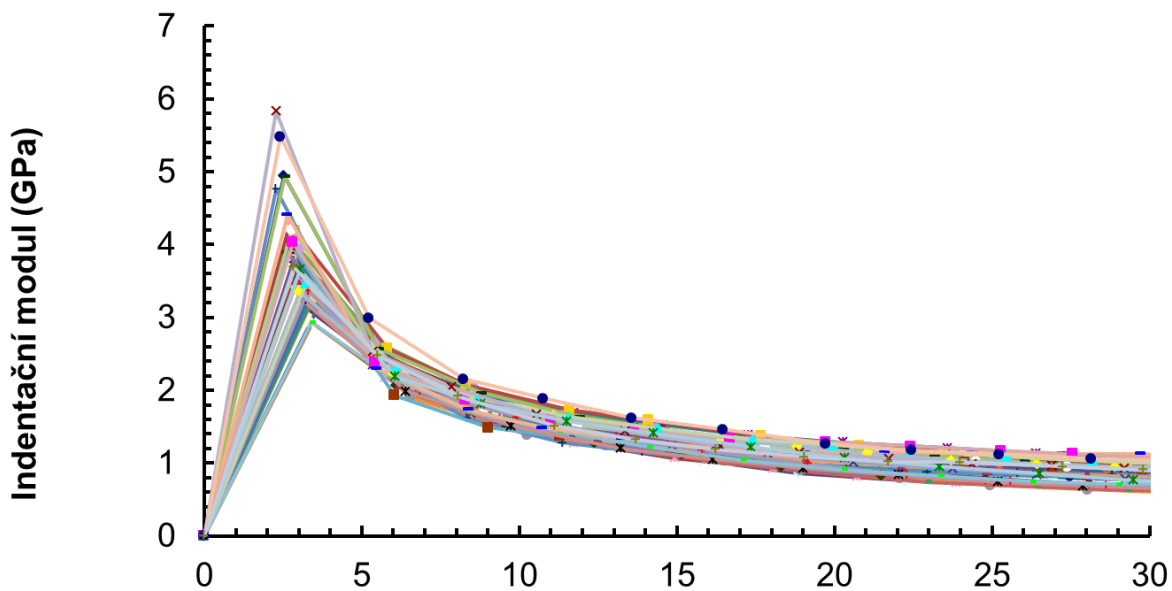
Příloha A4.: Závislost indentačního modulu vs hloubky průniku u vzorku č. 2 s 2 % celulózy

Vzorek č. 3



Hloubka průniku (nm)

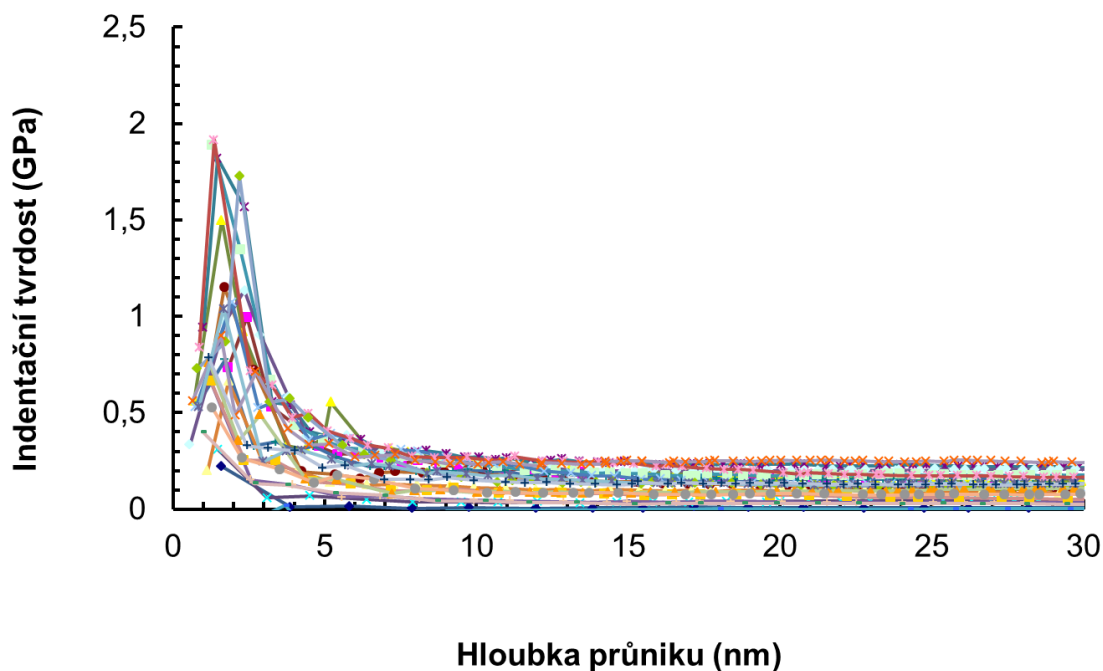
Příloha A5.: Závislost indentační tvrdosti vs hloubky průniku u vzorku č. 3 se základní maticí



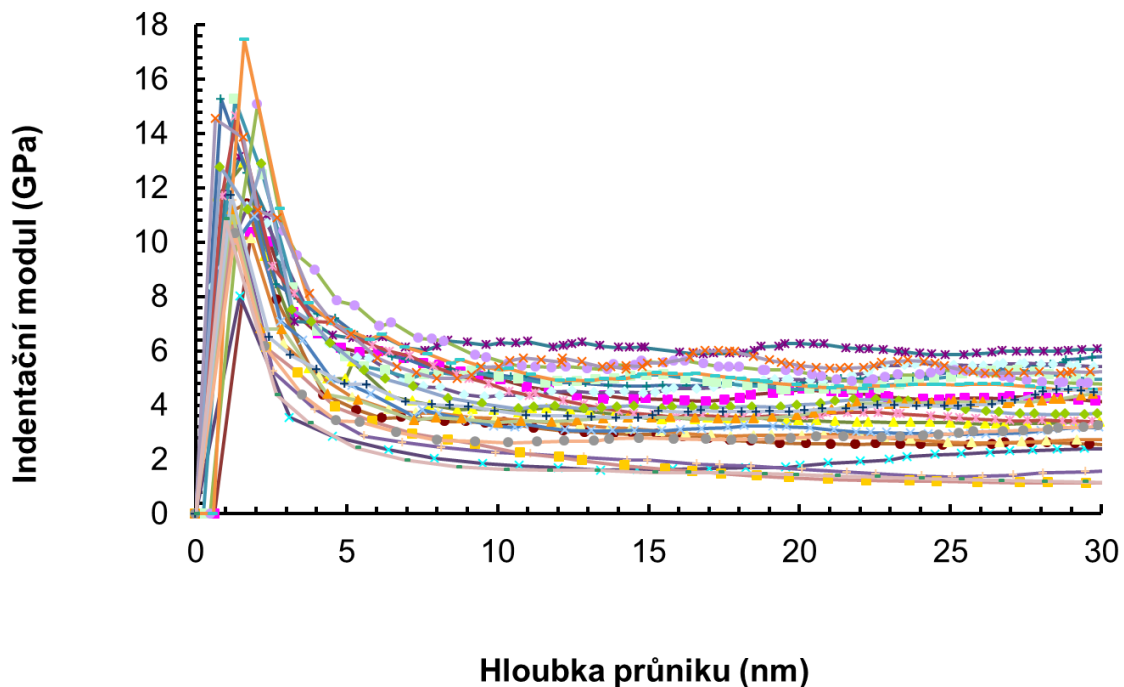
Hloubka průniku (nm)

Příloha A6.: Závislost indentačního modulu vs hloubky průniku u vzorku č. 3 se základní maticí

Vzorek č. 4



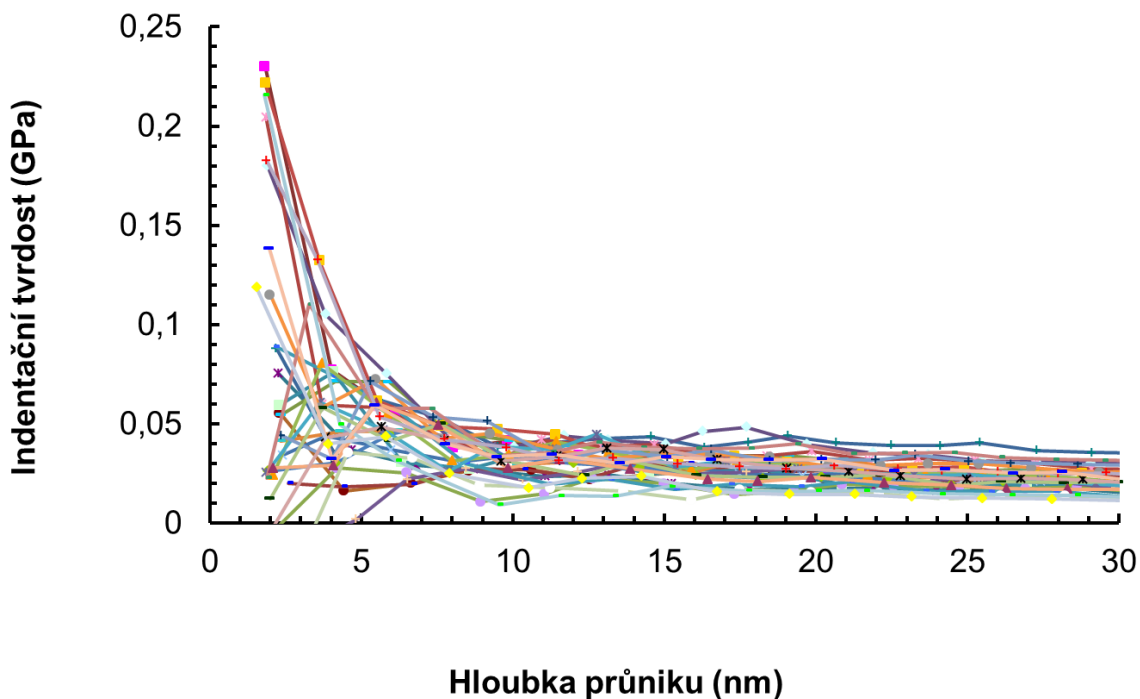
Příloha A7.: Závislost indentační tvrdosti vs hloubky průniku u vzorku č. 4 se 6% celulózy



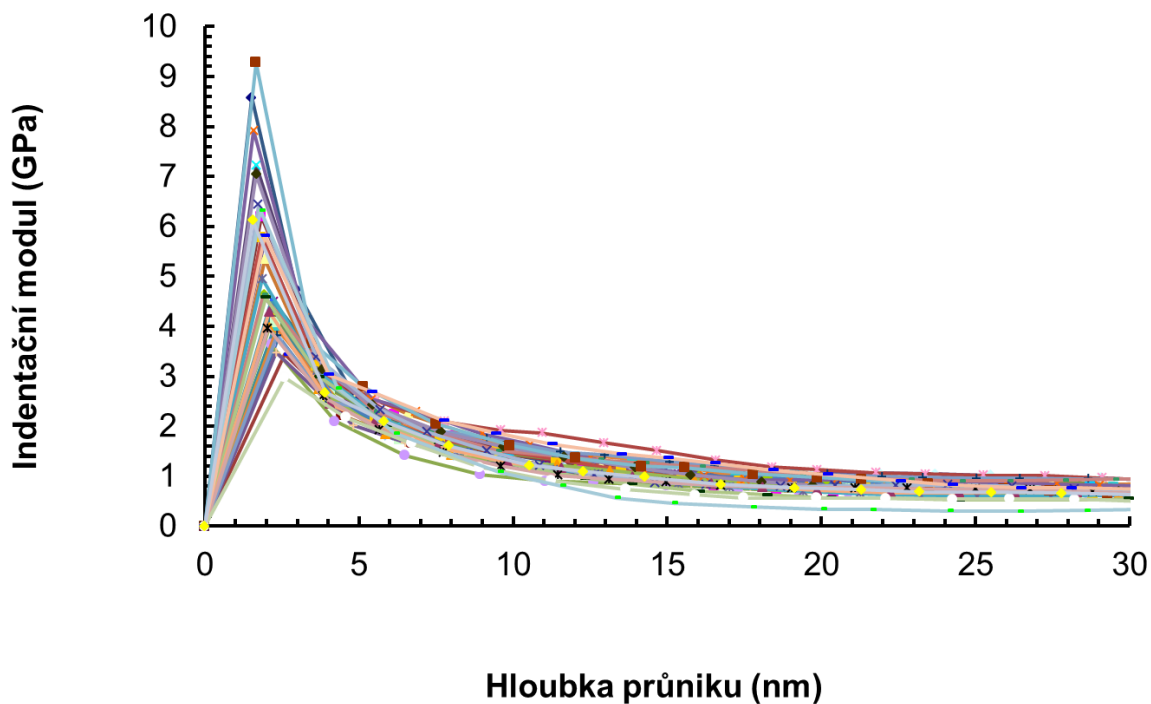
Příloha A8.: Závislost indentačního modulu vs hloubky průniku u vzorku č. 4 se 6% celulózy

Hodnocení fólií pomocí nanoindentace

Vzorek č. 8

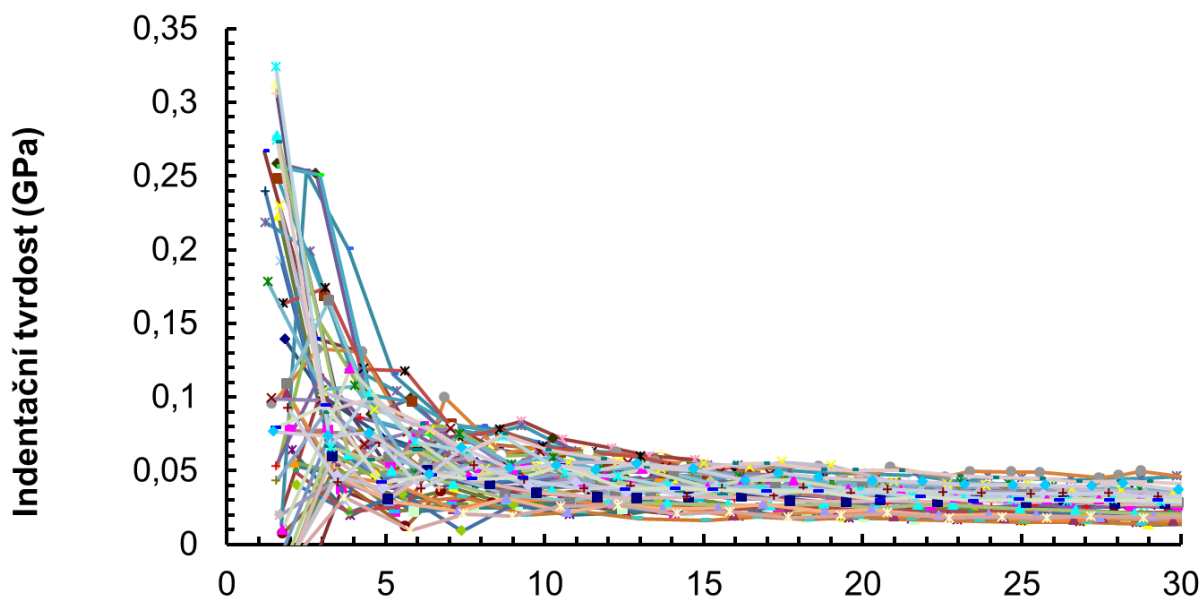


Příloha A9.: Závislost indentační tvrdosti vs hloubky průniku u vzorku č. 8 se základní maticí



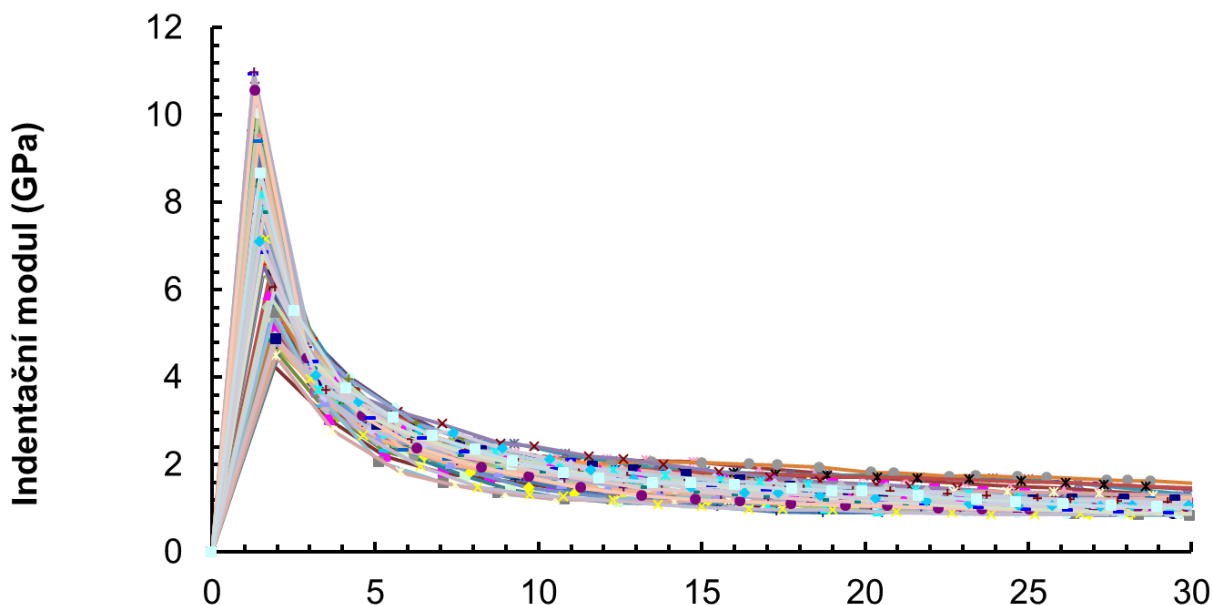
Příloha A10.: Závislost indentačního modulu vs hloubky průniku u vzorku č. 8 se základní maticí

Vzorek č. 9



Hloubka průniku (nm)

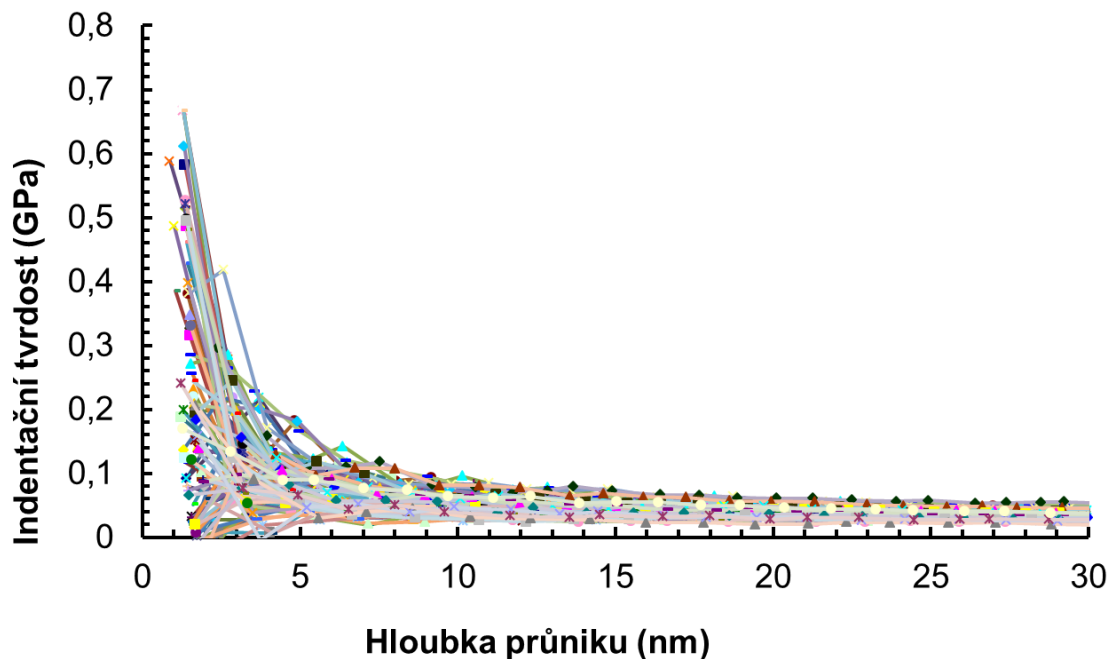
Příloha A11.: Závislost indentační tvrdosti vs hloubky průniku u vzorku č. 9 s 2,5% bentonitu



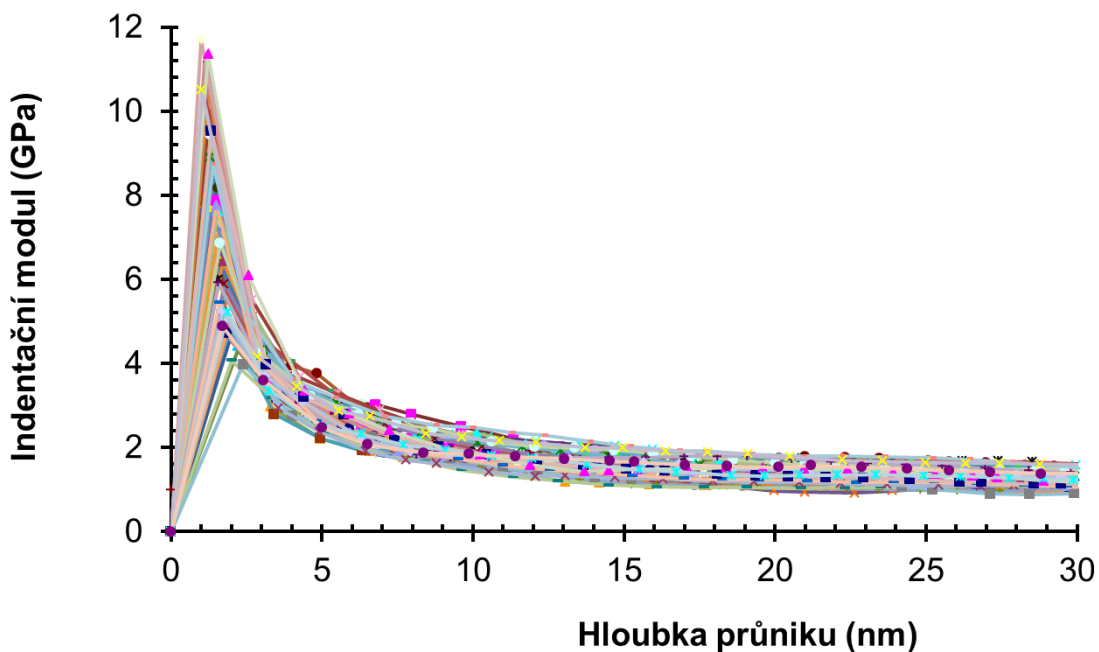
Hloubka průniku (nm)

Příloha A12.: Závislost indentačního modulu vs hloubky průniku u vzorku č. 9 s 2,5% bentonitu

Vzorek č. 10

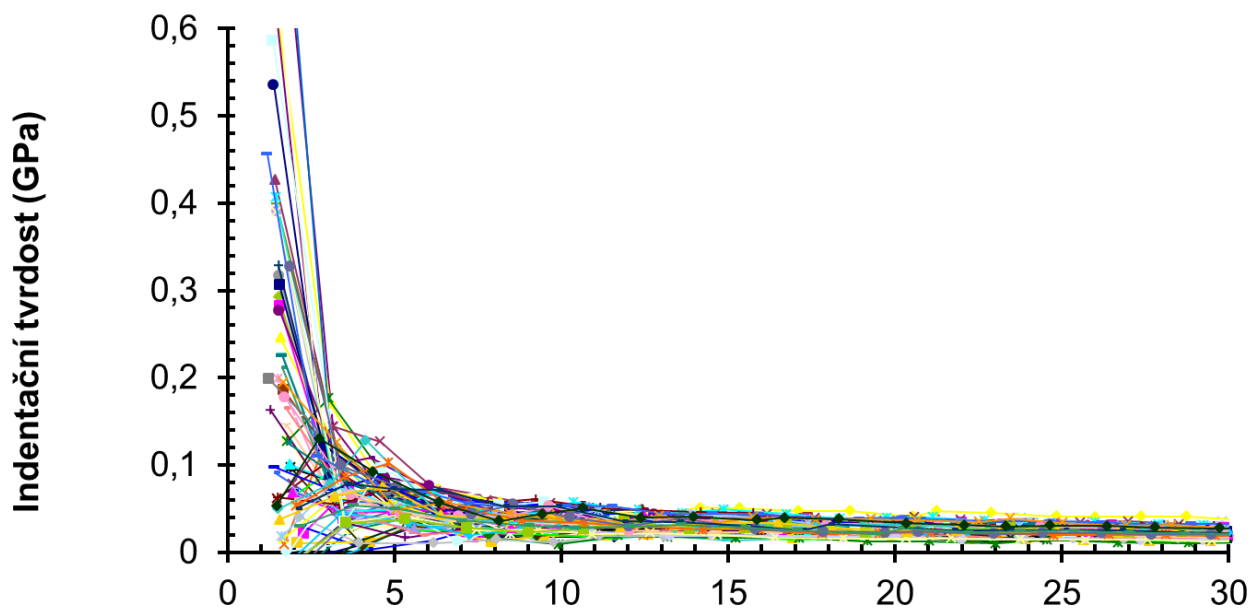


Příloha A13.: Závislost indentační tvrdosti vs hloubky průniku u vzorku č. 10 s 5% bentonitu



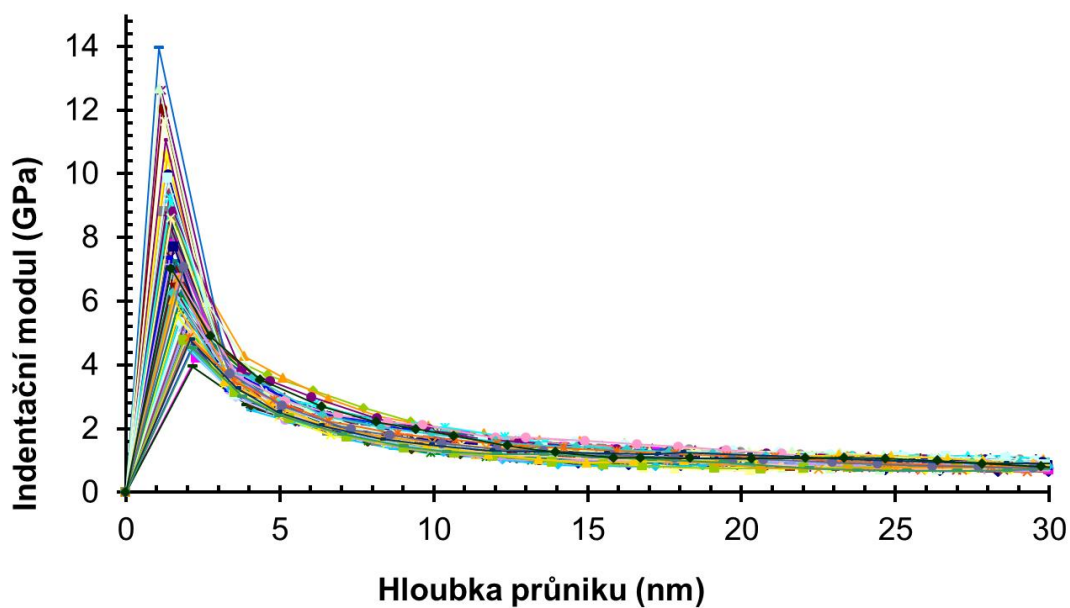
Příloha A14.: Závislost indentačního modulu vs hloubky průniku u vzorku č. 10 s 5% bentonitu

Vzorek č. 11



Hloubka průniku (nm)

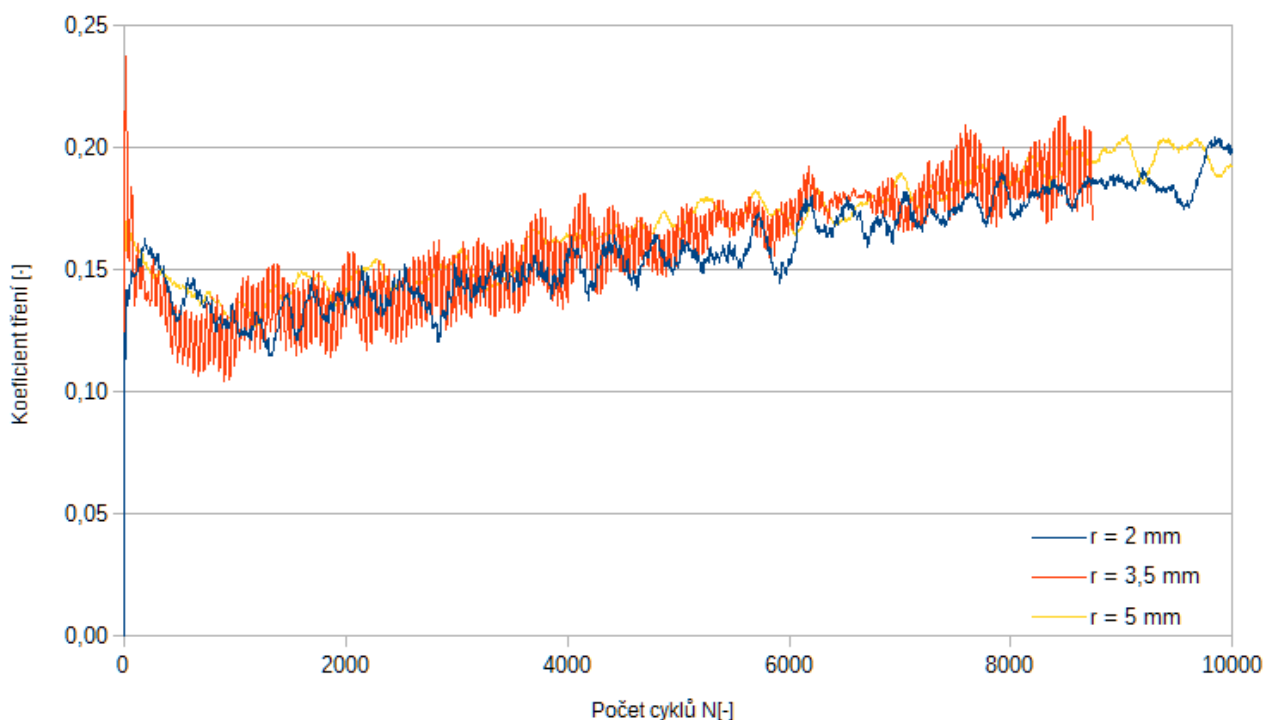
Příloha A15.: Závislost indentační tvrdosti vs hloubky průniku u vzorku č. 11 s 8% odpadního papíru



Příloha A16.: Závislost modulu vs hloubky průniku u vzorku č. 11 s 8% odpadního papíru

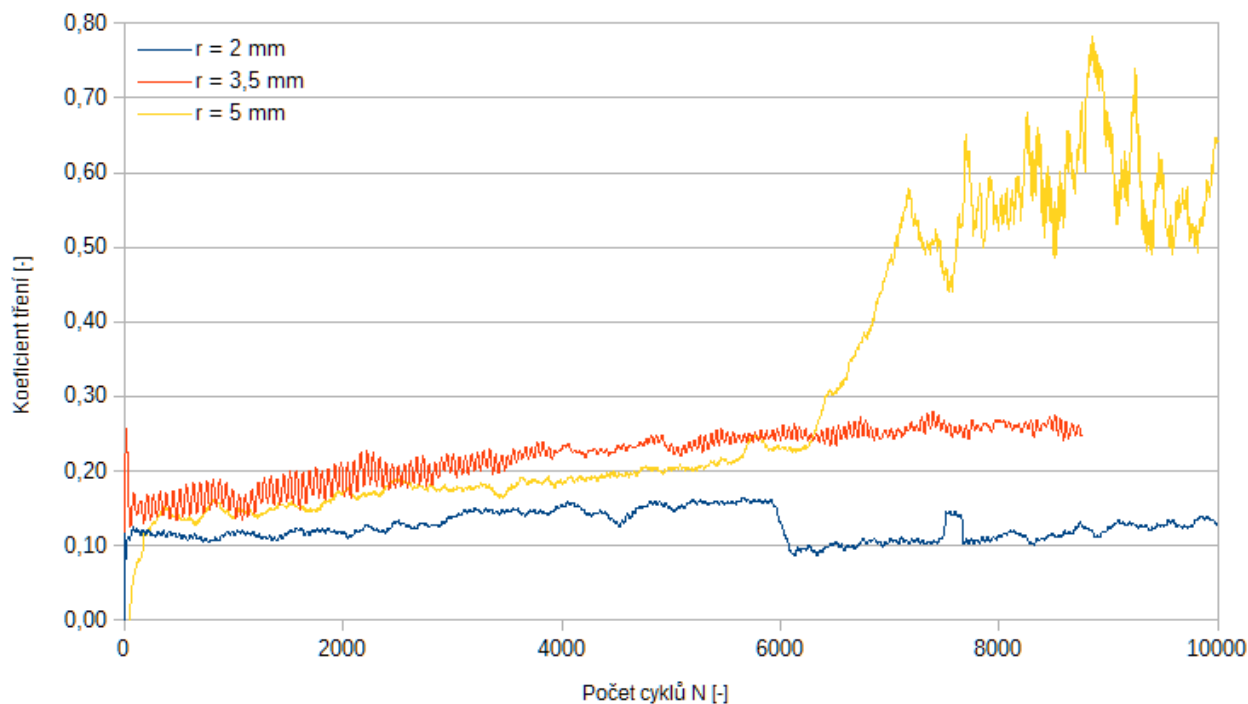
Hodnocení povlaků pomocí tribologické zkoušky

Vzorek číslo 1



Příloha B1: Závislost koeficientu tření na počtu otáček kuličky pro povlak se 4% celulózy

Vzorek číslo 2



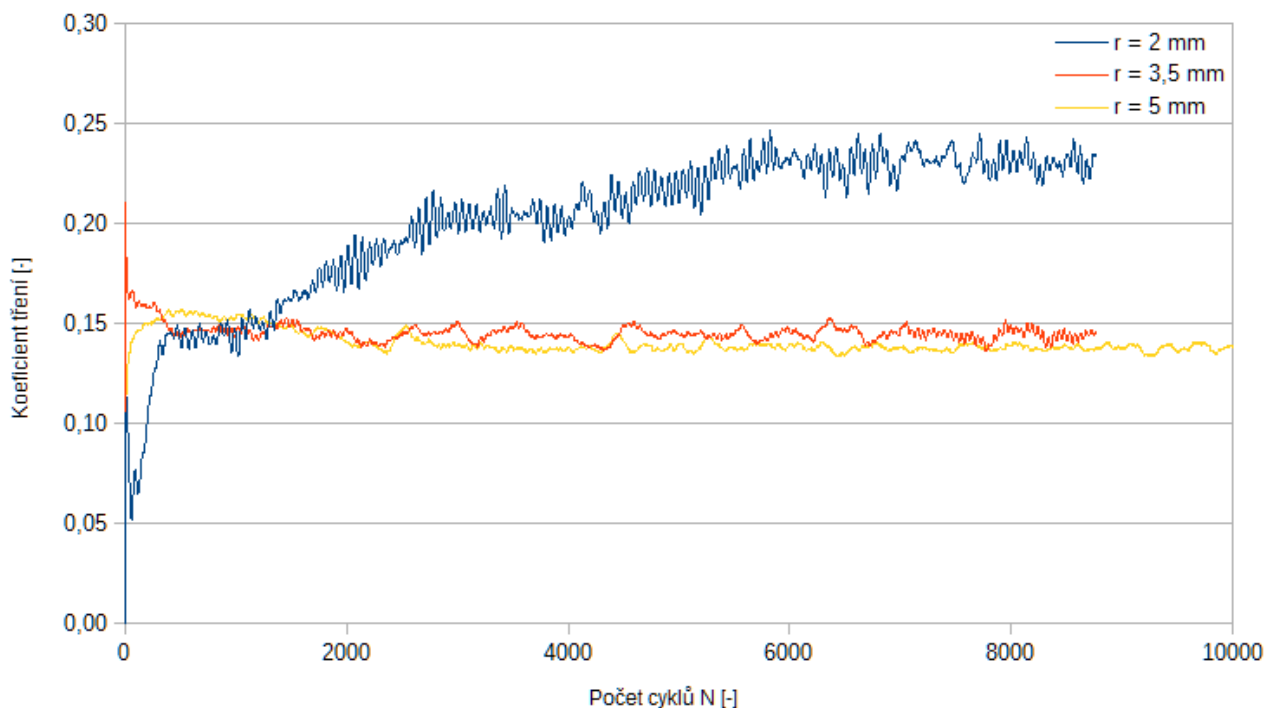
Příloha B2: Závislost koeficientu tření na počtu otáček kuličky pro povlak se 2% celulózy

Vzorek číslo 3



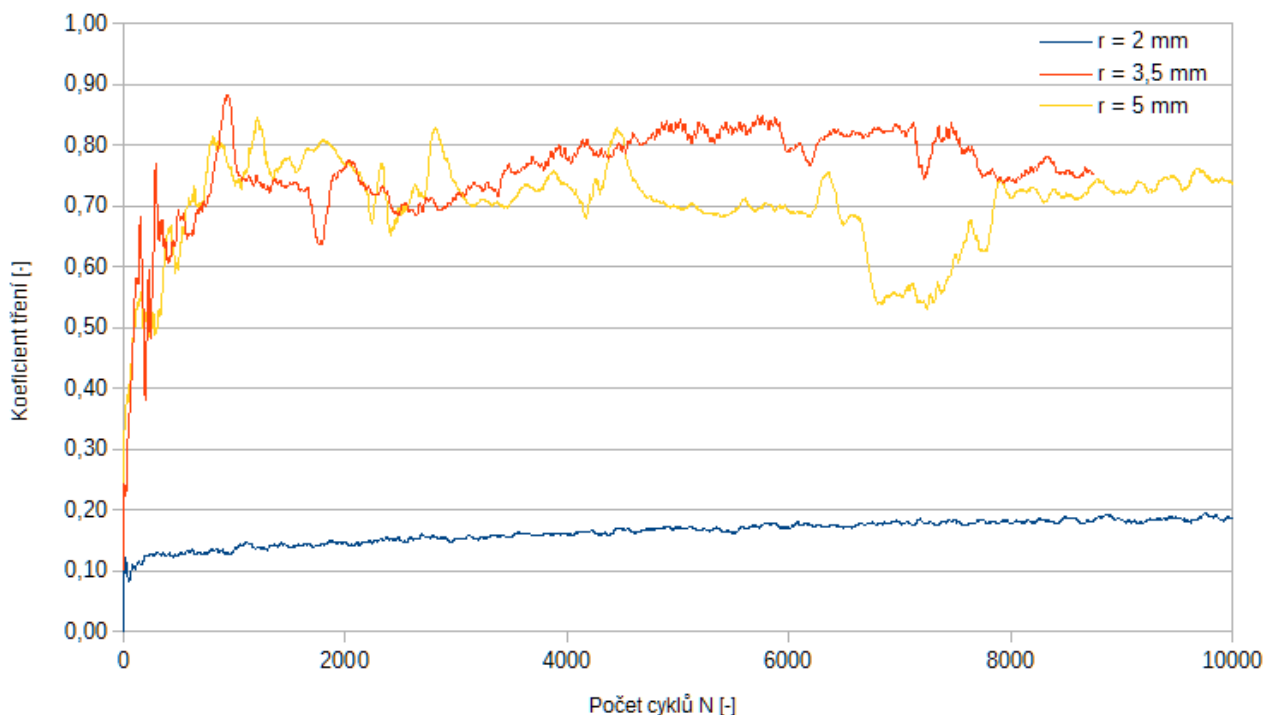
Příloha B3: Závislost koeficientu tření na počtu otáček kuličky pro povlak se základní matricí

Vzorek číslo 4



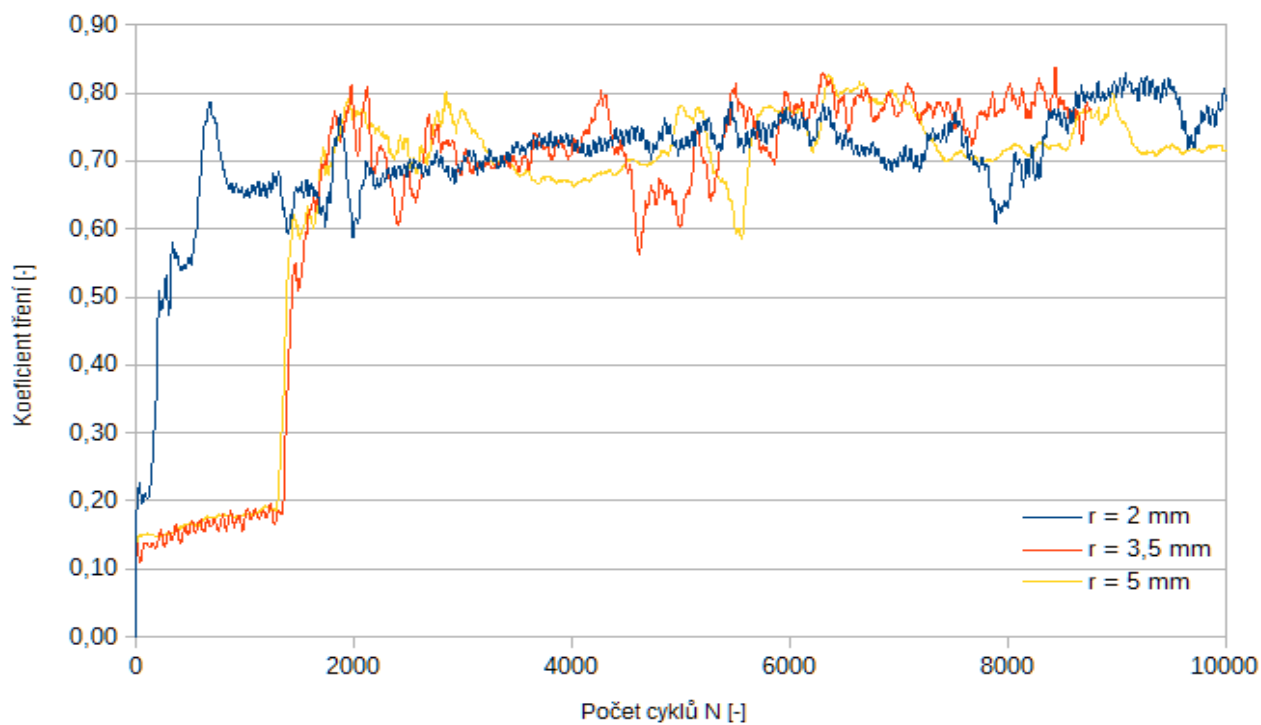
Příloha B4: Závislost koeficientu tření na počtu otáček kuličky pro povlak s 6% celulózy

Vzorek číslo 5



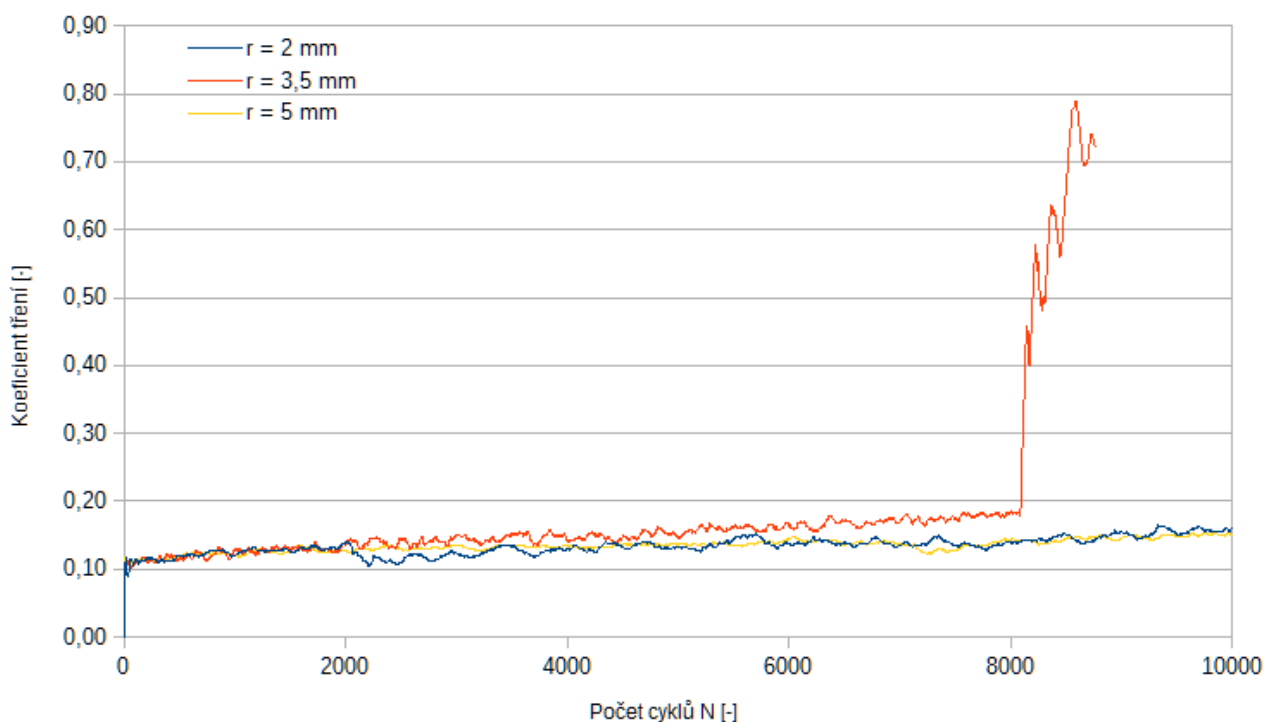
Příloha B5: Závislost koeficientu tření na počtu otáček kuličky pro povlak se 2% SiO₂

Vzorek číslo 6



Příloha B6: Závislost koeficientu tření na počtu otáček kuličky pro povlak se 2% kaolinu GII

Vzorek číslo 7



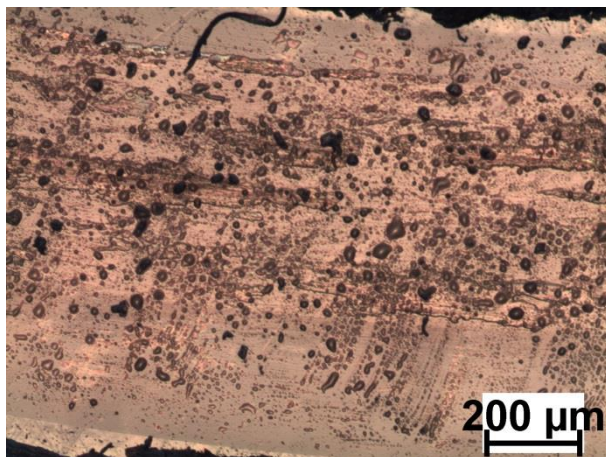
Příloha B7: Závislost koeficientu tření na počtu otáček kuličky pro povlak se 2% montmorillonitu

Fotografie vytvořených kružnic pomocí tribologické zkoušky

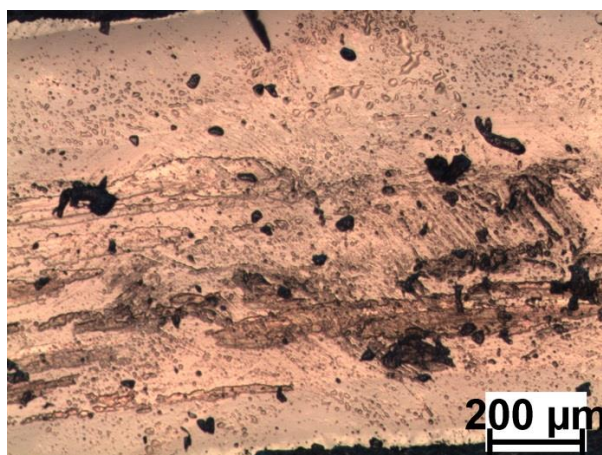
Vzorek číslo 1

U vzorku číslo 1 nebyly pořízeny fotografie z toho důvodu, že u tohoto povlaku nedošlo k vytvoření drážky po zkoušce.

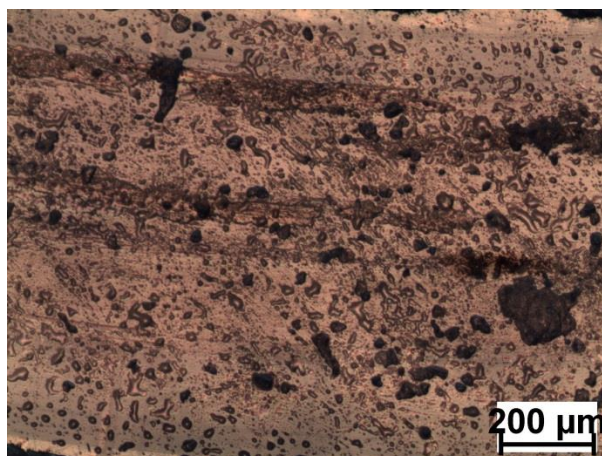
Vzorek číslo 2



Příloha C1: Tribologické měření s poloměrem $r = 2$ mm

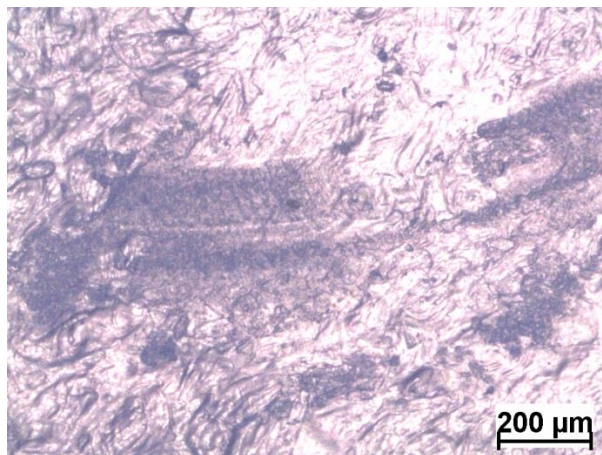


Příloha C2: Tribologické měření s poloměrem $r = 3,5$ mm

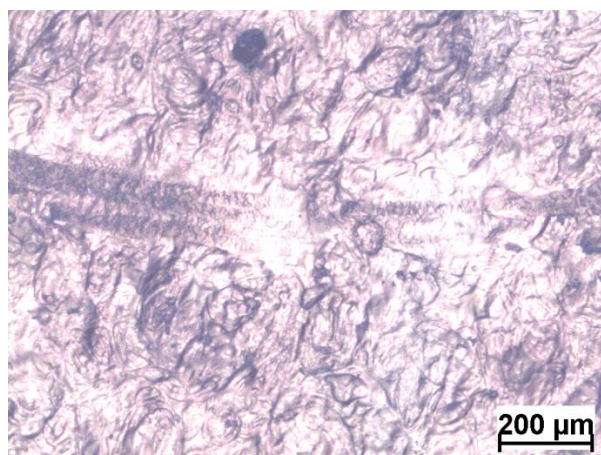


Příloha C3: Tribologické měření s poloměrem $r = 5$ mm

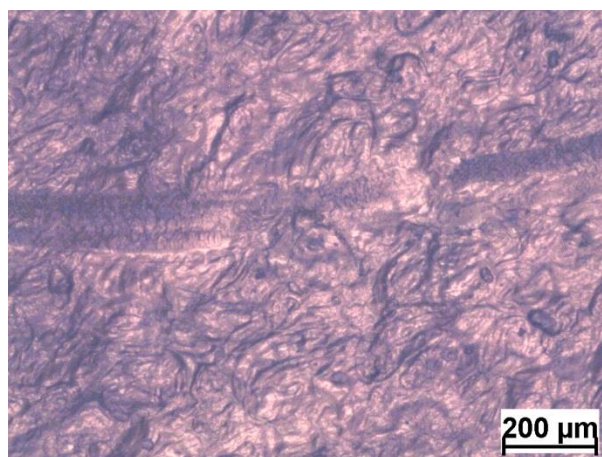
Vzorek číslo 3



Příloha C4: Tribologické měření s poloměrem $r = 2$ mm

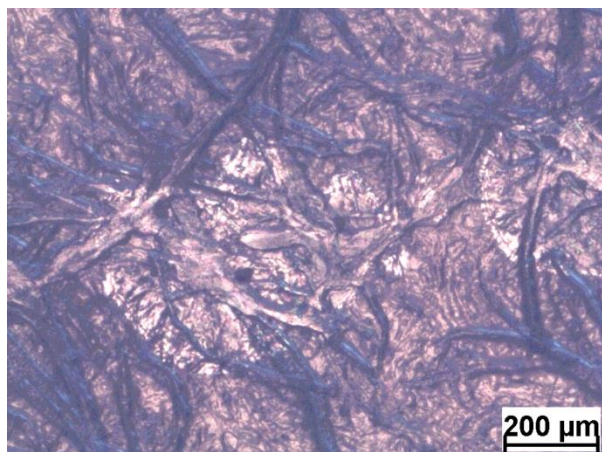


Příloha C5: Tribologické měření s poloměrem $r = 3,5$ mm

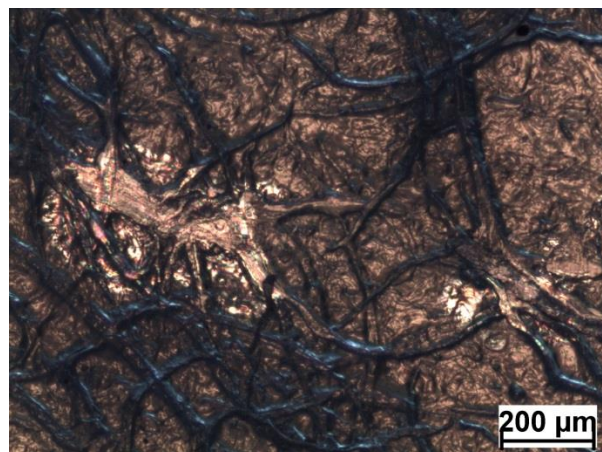


Příloha C6: Tribologické měření s poloměrem $r = 5$ mm

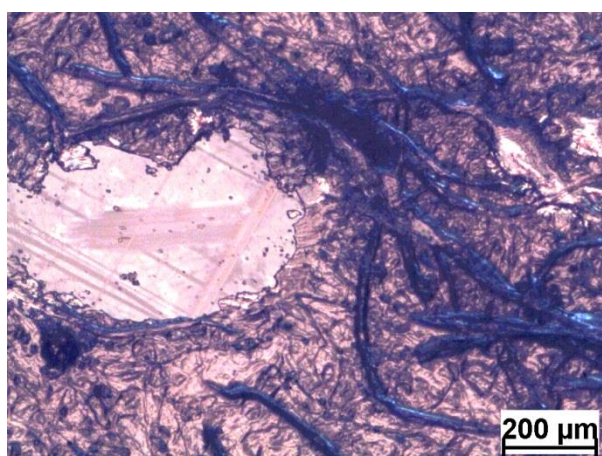
Vzorek číslo 4



Příloha C7: Tribologické měření s poloměrem $r = 2$ mm

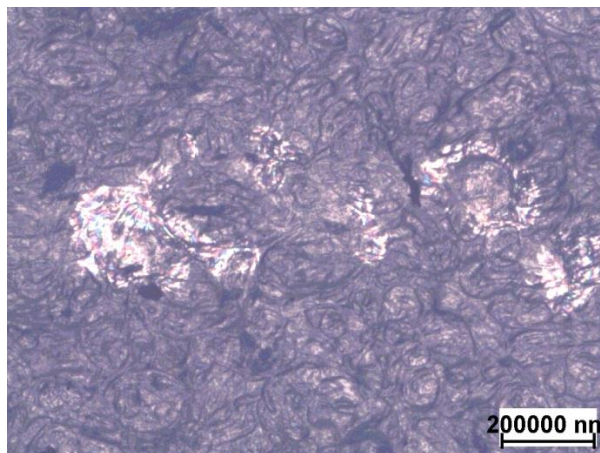


Příloha C8: Tribologické měření s poloměrem $r = 3,5$ mm

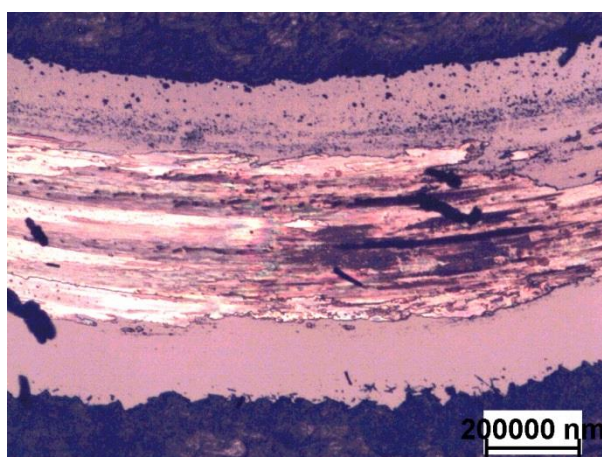


Příloha C9: Tribologické měření s poloměrem $r = 5$ mm

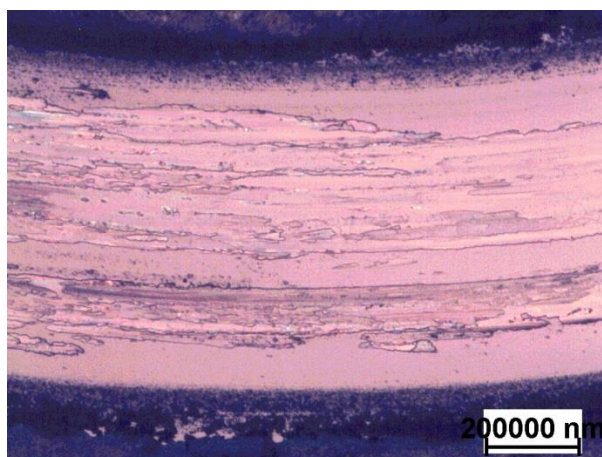
Vzorek číslo 5



Příloha C10: Tribologické měření s poloměrem $r = 2$ mm

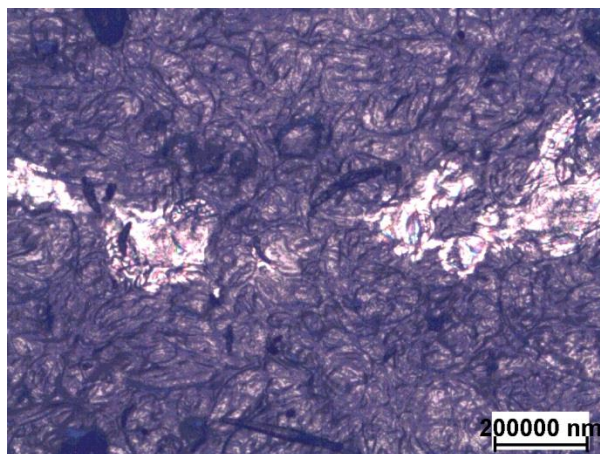


Příloha C11: Tribologické měření s poloměrem $r = 3,5$ mm

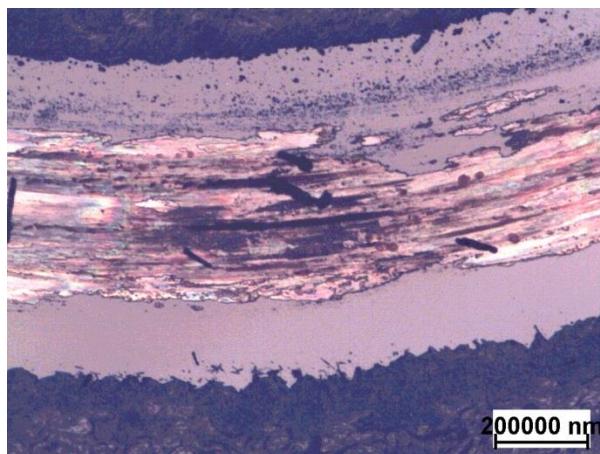


Příloha C12: Tribologické měření s poloměrem $r = 5$ mm

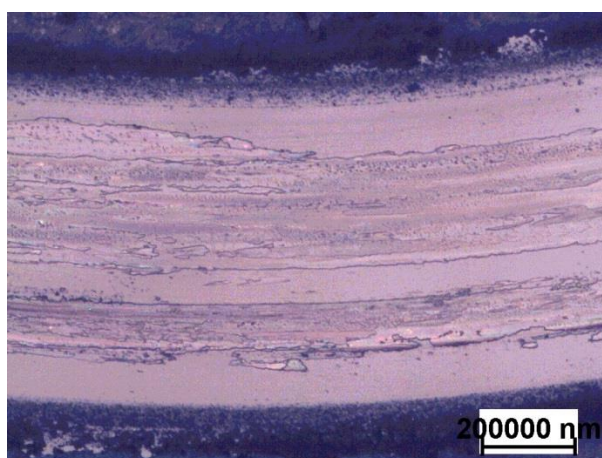
Vzorek číslo 6



Příloha C13: Tribologické měření s poloměrem $r = 2$ mm

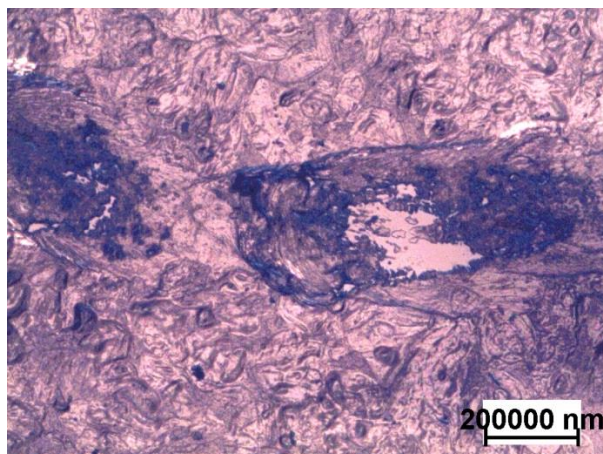


Příloha C14: Tribologické měření s poloměrem $r = 3,5$ mm

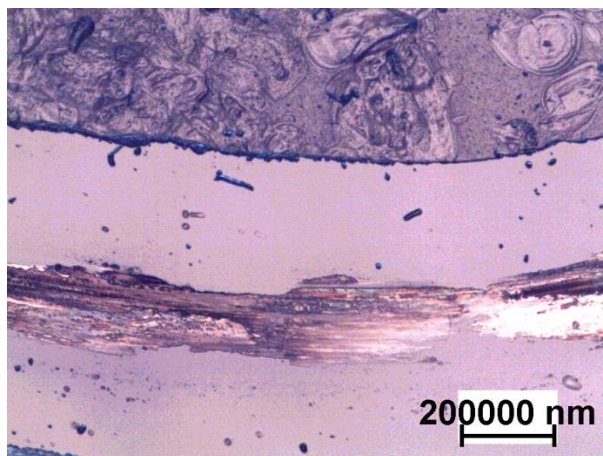


Příloha C15: Tribologické měření s poloměrem $r = 5$ mm

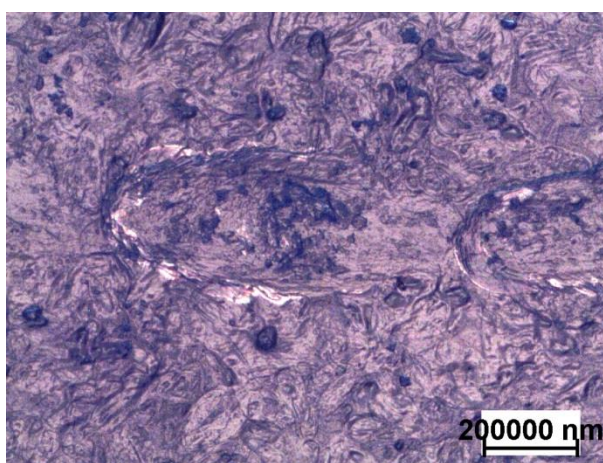
Vzorek číslo 7



Příloha C16: Tribologické měření s poloměrem $r = 2$ mm



Příloha C17: Tribologické měření s poloměrem $r = 3,5$ mm



Příloha C18: Tribologické měření s poloměrem $r = 5$ mm