

Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava

Vliv podmínek mletí na nanostrukturované materiály

Effect of milling conditions on nanostructured materials

Autor:

Ondřej Čech

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Karla Čech Barabaszová, Ph.D.

Ostrava 2018

Zadání bakalářské práce

Student:	Ondřej Čech
Studijní program:	B3942 Nanotechnologie
Studijní obor:	3942R001 Nanotechnologie
Téma:	Vliv podmínek mletí na nanostrukturované materiály Effect of milling conditions on nanostructured materials
Jazyk vypracování:	čeština

Zásady pro vypracování:

Cílem bakalářské práce je sledování vlivu teploty a inertní atmosféry na průběh mletí nanostrukturovaných materiálů.

Teoretická část bakalářské práce bude řešena formou literární rešerše na téma: nanostrukturované materiály připravené mlecími procesy, reaktivní kulové mletí, planetové kulové mlýny. Mechanické zpracování částic jílových minerálů a nanočástic na bázi oxidu zinečnatého.

V rámci experimentální části práce budou mechanicky v planetovém kulovém mlýně zpracovány nanostrukturované materiály na bázi jílový minerál - vermikulit a oxid zinečnatý. Budou sledovány teplotní změny v průběhu procesu v závislosti na reakční době, rychlosti mletí a inertní atmosféře mlecího procesu. Získané nanostrukturované materiály budou charakterizovány z hlediska fázových, strukturních a velikostních změn.

Seznam doporučené odborné literatury:

1. A.M. Glushenkov, H.Z. Zhang and Y. Chen. Reactive ball milling to produce nanocrystalline ZnO. *Materials Letters* 62, 2008, 4047-4049.
2. K. Čech Barabaszova and M. Valášková. Characterization of vermiculite particles after different milling techniques. *Powder Technology* 239, 2013, 277-283.
3. G. Simha Martynková, M.H. Ruemmeli and K. Čech Barabaszová. Introduction to nanocomposite science of layered and tubular materials. Hauppauge, N. Y.: Nova Science Publishers, 2012. ISBN 978-160-7417-392.
4. T. Tsuzuki and P.G. McCormick. Mechanochemical synthesis of nanoparticles. *Journal of Materials Science* 39, 2004, 5143-5146.

Formální náležitosti a rozsah bakalářské práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Karla Čech Barabaszová, Ph.D.**

Datum zadání: 10.11.2017

Datum odevzdání: 21.05.2018



prof. Ing. Jaromír Pištor, CSc.
vedoucí katedry



Ing. Zdeňka Chmelíková, Ph.D.
prorektorka pro studium



Místopřísežné prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a uvedl jsem všechny použité podklady a literaturu.

V Ostravě dne.....

podpis

Prohlášení o využití výsledků práce

Prohlašuji, že:

- jsem byl seznámen, že na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména § 35 – užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního a § 60 – školní dílo.
- beru na vědomí, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen „VŠB – TUO“ má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě bakalářskou práci užít (§ 35 odst. 3).
- souhlasím s tím, že bakalářská práce bude v elektronické podobě uložena v Ústřední knihovně VŠB – TUO k nahlédnutí a jeden výtisk bude uložen u vedoucího bakalářské práce. Souhlasím s tím, že údaje o kvalifikační práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB – TUO.
- bylo sjednáno, že s VŠB – TUO v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona.
- bylo sjednáno, že užít své dílo – bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB – TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB – TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše).
- beru na vědomí, že odevzdáním své práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1988 Sb., o vysokých školách ve znění pozdějších předpisů, bez ohledu na výsledek její obhajoby.

V Ostravě dne 21. 5. 2018

.....Ondřej Čech.....

jméno a příjmení studenta

.....Nádražní 511, Paskov.....

adresa trvalého pobytu studenta

Poděkování

Rád bych touto cestou poděkoval Ing. Karle Čech Barabaszové, Ph.D. za odborné rady a věcné připomínky, které mi poskytla v průběhu psaní bakalářské práce.

Abstrakt

Cílem bakalářské práce je sledování vlivu teploty a inertní atmosféry na průběh mletí nanostrukturovaných materiálů. V planetárním kulovém mlýnu byly zpracovávány vzorky vermikulitu a ZnO při 300, 500 a 700 otáčkách za minutu po dobu 15 a 60 minut. Dále byl zpracován vermikulit a ZnO v inertní atmosféře dusíku při rychlosti 500 otáček za minutu po dobu 15 minut. Mechanochemickou syntézou byl připraven nanokompozit vermikulit/ZnO z různých prekurzorů, který byl mlet v přítomnosti atmosféry dusíku i bez atmosféry dusíku po dobu 15 minut při rychlosti 500 otáček za minutu. Nárůst teploty a tlaku během mletí byl sledován v reálném čase pomocí softwaru EasyGTM. Připravené vzorky byly charakterizovány pomocí skenovací elektronové mikroskopie, rentgenové difrakce a dynamického rozptylu světla.

Klíčová slova: Mechanické zpracování, planetový kulový mlýn, podmínky ovlivňující mlecí proces, mechanochemická syntéza, nanostrukturované materiály, vermikulit, ZnO.

Abstract

The aim of the bachelor these is to monitor influence of temperature and inert atmosphere on the course of milling of nanostructured materials. In the planetary ball mill, samples of vermiculite and ZnO were milled at 300, 500 and 700 round per minute, for 15 and 60 minutes. Vermiculite and ZnO were also milled under inert atmosphere of nitrogen at a speed of 500 round per minut for 15 minutes. Via mechanochemical synthesis was created nanocomposite material V/ZnO from various precursors. These nanocomposites were milled under inert atmosphere of nitrogen and without inert atmosphere for 15 minutes at a speed of 500 round per minute. The increase in temperature and pressure during millind was monitored in real time using software EasyGTM. The prepared samples were characterized by sccaning electron microscopy, X-ray diffraction and dynamic light scattering.

Key words: Mechanical processing, planetary ball mill, conditions affecting the milling process, mechanochemical synthesis, nanostructured matrerials, vermiculite, ZnO.

OBSAH

1. TEORETICKÁ ČÁST	10
1.1 Mechanické zpracování materiálů	10
1.1.1 Typ mlýnu	10
1.1.2 Faktory ovlivňující mlecí proces	11
1.2 Mechanochemická syntéza	18
1.3 Nanostruturované materiály připravené mlecími procesy	20
1.4 Mechanické zpracování vermikulitových částic	21
1.5 Mechanické zpracování částic ZnO	24
2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	27
2.1 Experimentální materiál	27
2.2 Mlecí zařízení a podmínky	27
2.3 Měření teploty a tlaku během mletí	29
2.4 Strukturní analýza materiálu	34
2.5 Analýza velikosti částí.	40
2.6 Fázová analýza materiálu	42
ZÁVĚR	50
Literatura	51

ÚVOD

Už od pradávna se lidé snaží vylepšit vlastnosti a výkonost různorodých materiálu. Především se jedná o vlastnosti fyzikální, chemické a mechanické. K tomuto účelu se užívá mnoho metod jako například tepelné úpravy, kalení, rychlé ztuhnutí z kapalného stavu nebo mechanické zpracování.

Mechanické zpracování je využíváno jako velmi vhodná metoda přípravy materiálů se specifickou velikostí částic, která výrazně ovlivňuje morfologii zpracovávaného materiálu a rovněž jejich strukturu. Mechanické zpracování se stalo také velmi žádané díky své dobré ekonomické dosažitelnosti. Nástroje k tomu určené (mlýny) se v dnešní době dají pořídit za příznivé ceny, a jejich provoz je také poměrně levný. Pozitivem je jednoduchost metody a její rychlost. Vzorky se většinou zpracovávají v rozmezí 10 – 60 minut a vyznačují se velikostní a morfologickou homogenitou. V posledních letech jsou obzvláště planetové kulové mlýny využívány pro přípravu nanostrukturovaných materiálů, kdy je upřednostňována vysoká rychlost otáček mlecích nádob, která za stabilních podmínek běžně dosahuje 1000 otáček za minutu.

V rámci práce budou mechanicky zpracovávány materiály na bázi vermikulitu a ZnO. Vermikulit pro svou lehkou dostupnost a příznivou cenu a také pro to, že je hojně využíván v širokém spektru průmyslových odvětví. ZnO je v dnešní době velmi žádaným materiálem a nanomateriálem, hojně se využívá v elektrotechnickém průmyslu a kosmetice, kde je kladen důraz na jeho antibakteriální vlastnosti. Nanokompozitní materiál tvořen z těchto dvou materiálů má potenciál k využití v lékařství a potravinářství. Pozornost bude zaměřena na sledování strukturních, fázových a velikostních změn mechanicky zpracovávaných materiálů s ohledem na změny teploty a tlaku uvnitř mlecích nádob. Důraz bude kladen na změny těchto podmínek za přítomnosti inertní atmosféry dusíku.

1. TEORETICKÁ ČÁST

V následujících kapitolách jsou shrnuty základní metody mechanického zpracování materiálů. Ty jsou tvořeny na základě literární rešerše dostupných poznatků o mechanickém zpracování submikronových materiálů.

1.1. Mechanické zpracování materiálů a jejich podmínky

Mletí představuje fyzikální metodu, při které se na materiál působí silou za účelem změny nějaké vlastnosti jako je například velikost částic nebo jejich struktura. Tato metoda je velice oblíbená a to zřejmě kvůli její relativní jednoduchosti a dobré dostupnosti. Hlavními nástroji této metody jsou mechanické mlýny. V mlýnech se melou práškové materiály. Jejich konečné vlastnosti závisí na vlastnostech meliva a způsobu přenosu energie. Mlecí proces vede k redukci i růstu velikosti částic, změně tvaru částic, aglomeraci, vyvolání chemických reakcí, polymorfním redukcím, přípravě nových fází, kvazikrystalických fází nebo k přípravě fází amorfních. Při mletí se uplatňují jevy jako tlak, tření, kontakt (mlecího tělesa s materiálem), obrábění a další [1,2].

Pro mechanické zpracování se užívají mlýny. Mlýnu je mnoho druhů, které se od sebe liší kapacitou, přídatnými zařízeními a účinností mletí.

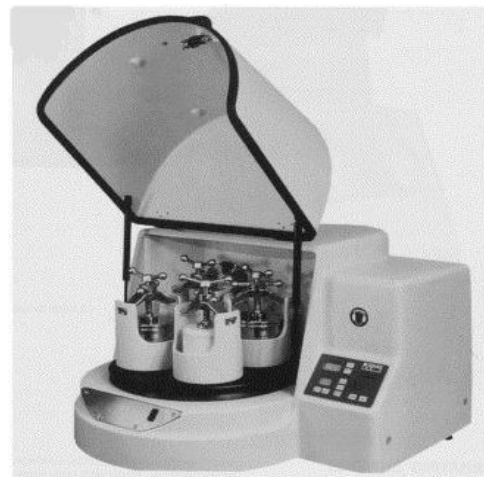
V některých mlýnech lze k mletému prášku přidat také kapalnou fázi. Takovému mletí se říká mletí za mokra. Mlecí komora musí být dobře uzavřená. Nevýhodou je, že v průběhu mletí nelze korigovat pH kapalnou fázi. Takto lze připravit i nanometrické částice. Častější metodou je však mletí za sucha, finální velikost částic se pohybuje okolo 4 - 5 μm . K mletému prášku se dá také přidat povrchově aktivní kapalina, která snižuje povrchovou energii částic, zabraňuje tak tvorbě hrubých částic (agregátů a aglomerátů). Nevýhodou je, že tato kapalina snižuje reakční teplotu a může tak zpomalovat chemické reakce.

1.1.1 Typ mlýnu

Mlýnů existuje mnoho druhů. Vhodný mlýn se vybírá podle toho, jak velkou energii chceme na prášek přenést, druhu prášku a jeho množství. Nejčastěji užívané jsou mlýny vibrační a planetární kulové mlýny, které oba patří mezi mlýny vysokoenergetické. Pro specifické aplikace se užívají mlýny speciálně k nim vytvořené. [1,2]

Planetární kulový mlýn

Jde o velmi rozšířený vysokoenergetický mlýn. Jeho kapacita závisí na velikosti mlecí nádoby, největší je však 250 g. Svůj název kulový získal díky tvaru mlecího média čímž jsou koule a přívlastek planetový podle pohybu mlecí nádoby a kuliček. Mlecí nádoby jsou umístěny na rotujícím podstavci, speciální hnací mechanismus způsobuje, že rotuje podstavec a zároveň rotují i mlecí nádoby kolem svých os. Podstavec se otáčí opačným směrem než nádoby. Takto vzniklá odstředivá síla působí na mlecí kuličky, které začnou kroužit po stěnách nádob. Kuličky se otírají o stěny nádob a vytváří tak tření, narážejí do sebe a do stěn. Mlecí kuličky také padají z vrchu mlecí nádoby na její dno a vytvářejí nárazy o vysoké energii. Rychlost rotace podstavce a nádob se u dnešních mlýnů dá regulovat. Do jednoho mlýna může být umístěno buď 2 nebo 4 mlecí nádoby. Existuje však i speciální mlýn, který umožňuje vložení pouze 1 nádoby. Mlecí nádoby planetárního kulového mlýnu mohou být tak dobře utěsněny, že lze provádět mletí za mokra a dokonce lze mlít v ochranné atmosféře. Materiálů pro výrobu mlecích nádob a mlecích těles je velké množství, patří mezi ně například: ocel, chromová ocel, achát, korund, nitrid křemíku, oxid zirkoničitý, ocel Cr-Ni, karbid wolframu. Důležité je, aby nádoba i kuličky byly ze stejného materiálu. [1,2]



Obrázek č.1: Dvojpozicový [3] a 4 pozicový [1] planetární kulový mlýn řady Pulverisette

1.1.2 Faktory ovlivňující mlecí proces

Mlecí proces je procesem nesmírně složitým a zahrnuje optimalizaci řady proměnných pro dosažení požadované fáze a struktury produktu. Mezi důležité faktory,

kteře ovlivňují finální složení a strukturu prášku patří typ mlýnu, typ mlecí nádoby, rychlost mletí, čas mletí, typ a velikostní distribuce mletého materiálu, poměr mlecích kuliček k prášku, atmosféra mletí, rozsah naplnění mlecí nádoby a přidání povrchově aktivní látky. [1,2]

Mlecí nádoba

Zde hraje velkou roli materiál, ze kterého je nádoba vyrobena. A to hlavně z důvodu kontaminace mletého prášku. Při nárazech kuliček do stěn nádoby se může uvolnit malé množství materiálu. Pokud je nádoba vyrobena z jiného materiálu než je mletý prášek dojde ke kontaminaci. Pokud jsou oba materiály shodné může dojít ke změně složení výsledného prášku, a proto musí být zajištěna dodatečná opatření k vyrovnání množství prvku, který materiál přijme. Nejčastějšími materiály pro výrobu mlecích nádob jsou kalená ocel, nástrojová ocel, tvrzená chromová ocel, tvrzená ocel, WC-Co, ocel s vložkou WC a nosná ocel. Pro specifické účely se užívají některé speciální materiály jako achát (Obrázek č.2), titan, měď, slinutý korund, yttrium stabilizované zirkonium, safír, tvrdý porcelán nebo oxid zirkoničitý (Obrázek č.2). Důležitou vlastností mlecí nádoby je i její tvar, především pak vnitřní konstrukce. V současné době se užívají nádoby válcové, které mají koncové plochy ploché, a kulové. [1,2]



Obrázek č.2: Achátová [4] a ZrO₂ mlecí miska

Rychlost mletí

Čím rychleji se mlýn otáčí, tím více energie se přenese na mletý prášek. Omezení rychlosti otáčení vychází z konstrukce mlýnů. Se zvyšující se rychlostí otáčení roste i rychlost pohybu kuliček. Při mletí v kulové, nebo válcové nádobě se to projeví tím, že nad kritickou rychlostí mletí budou kuličky přichyceny ke stěnám nádoby a nebudou padat dolů z čehož plyne i absence nárazů kuliček na dno nádoby. Maximální rychlost

mletí by proto měla být pod kritickou hranicí tak, aby kuličky spadly z maximální výšky a při nárazu vytvořily maximální kolizní energii. Při vysoké rychlosti mletí rovněž narůstá teplota uvnitř nádoby. Rychlost mletí má také vliv na strukturu a složení výsledného materiálu. Například bylo zjištěno, že při mletí uhlíku s vanadem vznikají různé finální produkty v závislosti na rychlosti mletí. Při velmi nízké rychlosti obsahoval výsledný prášek nanometrická zrna vanadu a uhlíku, která po žíhání vytvořila buď V_2C nebo směs vanadu a VC. Při střední rychlosti mletí obsahoval výsledný prášek nanostrukturu, která se po žíhání změnila v VC. Při nejvyšší rychlosti se VC vytvářel přímo při mletí, jak zjistil Calka a kolektiv [5]. Podobné výsledky byly obdrženy i při mletí Ni-Zr, kdy při vysoké rychlosti vznikla fáze plně amorfni, zatímco při nízké a střední rychlosti vznikla fáze krystalická i amorfni. [6][1,2]

Čas mletí

Jedná se o asi nejdůležitější parametr, jehož hodnota není definována. Doba mletí se stanoví tak, aby bylo dosaženo ustáleného stavu mezi štěpením částic a jejich svařováním za studena. Časy se liší v závislosti na mlýnu, rychlosti mletí, poměru kuliček k prášku a teplotě. Tato doba musí být určena v závislosti na těchto proměnných a užitém prášku. Je třeba však pamatovat, že s delší dobou mletí se zvyšuje kontaminace prášku a vytvářejí se nežádoucí fáze. [1,2]

Mlecí médium

Stejně tak jako u mlecí nádoby je velmi důležité z čeho je mlecí médium vyrobeno. Materiály jsou shodné s materiály mlecích nádob a mezi nejběžnější patří tvrzená ocel, nástrojová ocel, tvrzená chromová ocel, nerezová ocel, WC-Co a ocel nosná. Stejně tak se užívají i speciální materiály jako měď, titan, oxid zirkoničitý, achát, yttrium stabilizované zirkonium, safír a další. Důležitým parametrem je hustota užitého materiálu. Měla by být dostatečně velká, aby kuličky vytvořily dostatečně silný náraz na prášek. Je žádoucí, aby mletý prášek, mlecí nádoba i mlecí kuličky byly ze stejného materiálu, tím se zabrání kontaminaci. Na účinnost mletí má vliv také velikost kuličky. Obecně se dá říci, že velké kuličky mají větší hmotnost a tak přenesou více energie. Bylo také zdokumentováno, že finální složení prášku se odvíjí od velikosti kuliček [7]. Např. při mletí prášku Ti-Al s 15 mm kuličkami se vytvořil tuhý roztok hliníku v titanu, zatímco při užití 20 mm nebo 25 mm kuliček vznikl prášek s obsahem pouze krystalické fáze titanu a hliníku. V další sérii výzkumu bylo zjištěno, že amorfni fáze při mletí

tohoto prášku lze dosáhnout s kuličkami velkými 5 mm nikoli však už s 20 mm kuličkami. Další studie uvedla [8,9], že se amorfni fáze vytvoří při užití 5 mm nebo 8 mm kuliček ale při užití 12 mm již ne. To jen potvrzuje studii předešlou. Stejná situace byla zaznamenána u systému Pd-Si. Podmínky, při kterých vzniká amorfni fáze byly označeny za „měkké“, (malé kuličky, menší energie, menší poměr prášku ke kuličkám). Za těchto podmínek dochází velmi často k amorfizaci, nebo tvorbě metastabilní fáze. Při většině experimentů jsou užity kuličky pouze jedné velikosti, i když se předpokládá, že užití různě velkých kuliček je prospěšnější. Užitím různých velikostí kuliček lze dosáhnout vyšší kolizní energie, snižuje se efekt svařování za studena a na kuličkách je nalepeno méně prášku. Pohyb různě velkých kuliček je navíc chaotičtější, než pohyb kuliček o stejné velikosti což je dobře. [1,2]

Poměr hmotnosti kuliček k prášku

Užívá se poměrů od 1:1 po 220:1 [2,10,11]. Nejvíce užívaný je poměr 10:1 při mletí prášku v mlýnu s malou kapacitou. Pokud jde o mletí velkokapacitní užívají se poměry 50:1 nebo 100:1. Tento poměr má také vliv na čas, který je potřeba k dosažení požadované fáze. Čím je vyšší tím je čas kratší. Například při mletí Ti-Al s poměrem 10:1 trvala tvorba amorfni fáze 7 hodin, při poměru 50:1 trvala její tvorba 2 hodiny, hodinu trvala tvorba amorfni fáze při poměru 100:1. Při vyšším poměru roste počet kolizí za jednotku času a do prášku se tak přenesou více energie. [1,2]

Naplnění mlecí nádoby

Je nutné, aby v nádobě byl dostatek prostoru pro volný pohyb kuliček a prášku. Pokud je v nádobě málo kuliček a málo prášku je proces pomalý. Pokud je zde naopak kuliček moc a prášku také, není zde prostor pro pohyb a výsledek je stejný. Je třeba dbát na to, aby nádoba nebyla přeplněná. Dobré je naplnit nádobu z poloviny.

Atmosféra mletí

Hlavní nevýhodou atmosféry mlecí nádoby je, že může znečistit mletý prášek. Pokud tedy nechceme mít prášek znečištěn je dobré nádobu vakuovat nebo naplnit inertním plynem jako je argon nebo helium. Nejběžnějším prostředím je vysoce čistý argon, který zabraňuje kontaminaci i oxidaci. Vkládání prášku do nádoby lze provádět uvnitř boxu (Obrázek č.3), který je naplněn inertním plynem. Do takového boxu, lze

rovněž umístit i celý mlýn. Užívání inertní fáze je třeba věnovat pozornost, protože její typ ovlivňuje výslednou fázi. [1,2]



Obrázek č.3: Rukavicový box umožňující kontrolu atmosféry [12]

Argonová atmosféra

Argonová atmosféra je nejpoužívanější atmosférou, která poskytuje ochranu proti kontaminaci a zároveň proti oxidaci. Dále potlačuje tvorbu amorfni fáze. Například při mletí Cr-Fe prášku v argonové atmosféře nevznikla amorfni fáze, ale při mletí v atmosféře dusíku byl prášek kompletně amorfni. Argon má však nevýhodu v tom, že je v průběhu mletí zachycen v materiálu a jeho odstranění je velice složité. Při odstraňování argonu ze struktury musí být dosaženo velmi vysokých teplot.[1,2,13]

Dusíková atmosféra

Jako dusíková atmosféra se bere atmosféra čistého dusíku, nebo také atmosféra amoniaku. Tyto dvě atmosféry nejsou inertní v pravém slova smyslu. Obě dvě dobře reagují s kovovými prášky za tvorby nitridů. Zároveň mohou zcela potlačit nebo alespoň minimalizovat oxidaci. Při přípravě nitridů dochází k největšímu poklesu tlaku v nádobě hned na začátku mletí. Při takovémto mletí vzniká velmi často přesycený pevný roztok v kovu, který se po zahřátí transformuje na nitrid. Ze studií vyplývá, že atmosféra amoniaku je za stejných podmínek reaktivnější než atmosféra dusíku. Mlecí doba potřebná k vytvoření nitridu je také menší při užití NH_3 atmosféry. Užitím

amoniaku také získáme některé jiné produkty (např.: Fe_3N) než užitím dusíku při stejných podmínkách [12]. Větší reaktivitu atmosféry amoniaku způsobuje vodík, který je velmi přínosný k nastartování nitridizační reakce. Z nekovových materiálů byl v atmosféře dusíku mlet pouze grafit [1,13,14,15,16]

Kyslíková atmosféra

Kyslík je obecně při mletí nechtěným prvkem, jelikož s reaktivními kovovými materiály tvoří oxidy. Pokud se jedná o přípravu oxidů je kyslík vítanou atmosférou. Největší pokles tlaku nastane na počátku mletí, kdy atomy kyslíku zoxidují povrch prášku. Tlak klesá po celou dobu mletí, ale jen velmi pozvolna. To je způsobeno tím, že atomy kyslíku musejí difundovat přes vrstvu oxidu, která se tvoří nejprve na povrchu, hlouběji do prášku aby se dostaly k ještě neoxidovanému kovu. Tímto postupem byl připraven například oxid zinku, titanu, železa.[1,13,17]

Vodíková atmosféra

Atmosféra vodíku se příliš často nepoužívá. V její přítomnosti se tvoří hydridy, což je hlavní důvod jejího použití. Využívá se pro syntézu materiálu schopných uchovávat vodík jako například MgH_2 [18] Přítomnost vodíkové atmosféry vede u mnoha materiálu ke křehnutí a praskání. [1,13,18]

Povrchově aktivní látka

Během mletí se částice prášku, díky velkým plastickým deformacím, svařují za studena. Pravého legování lze dosáhnout pouze rovnováhou mezi štěpením částic a jejich svařováním za studena. Povrchově aktivní látka pomáhá redukovat svařování částic. Tyto látky mohou být plynné, kapalné nebo pevné. Většinou se jedná o látky organického původu (kyselina stearová, hexan, methanol) ,ne však nutně (oxid hlinitý, borax). Adsorbují se na povrchu částic a redukují svařování za studena čím zabraňují aglomeraci. Snižují také povrchové napětí pevných materiálů. Snížení povrchové energie vede ke kratším dobám mletí a k vytvoření jemnějších prášků. Většina těchto látek se rozkládá a tvoří s práškem nové sloučeniny, které se začleňují do struktury ve formě vměstků nebo disperzí. Toto nemusí být pro systém nutně škodlivé, jelikož může dojít k disperznímu zpevnění materiálu. Množství povrchově aktivní látky, které je nutné přidat závisí na charakteristice svařování za studena konkrétního materiálu, chemické a tepelné stabilitě povrchově aktivní látky a také na množství prášku a

velikosti mlecích těles. Je nutné si uvědomit, že neexistuje žádná univerzální povrchově aktivní látka. [1,2]

Teplota mletí

Teplota bude mít vždy významný vliv na tvorbu konečné fáze produktu. Mletí při určité teplotě není příliš běžné. Obvykle se mele při laboratorní teplotě. Byly prováděny výzkumy při teplotě kapalného dusíku (ponořením mlecí nádoby do kapalného dusíku) nebo při teplotách vysokých (zahříváním mlecí nádoby). Obecně se předpokládá, že k amorfizaci materiálu dochází při mletí za nízkých teplot a to díky zvýšené volné energii krystalické fáze, díky zavádění defektů nebo zvýšení oblasti hranice zrn. K amorfizaci však může dojít i při vysoké teplotě, kde však zabere podstatně delší dobu. [1,2,10,11]

Během mletí dochází k intenzivním mechanickým deformacím, což vede ke vzniku krystalových defektů, dále dochází ke zmenšování částic až na jejich kritickou velikost a lze proto očekávat změnu struktury prášku. Nárůst teploty během mletí je způsoben kinetickou energií kuliček. Teplota, která vzniká vlivem kinetické energie kuliček může ovlivnit výslednou strukturu. Takto generovaná teplota ovlivňuje především pohyblivost atomů. Je-li generována teplota vysoká pohyblivost atomů je vyšší, a to pomáhá zotavovacímu procesu materiálu (rekrytalizaci). V takových případech se tvoří fáze stabilní. Pokud je generovaná teplota nízká, pohyblivost atomů je nižší, a oprava vzniklých poruch není tak intenzivní. Toto vede ke tvorbě amorfni fáze, nanokrystalické fáze, nebo pevné fáze, ve které jsou velmi malé krystaly uloženy v amorfni matici. Tyto 3 možné fáze od sebe nejdou dobře rozlišit. [1,2,14,]

Nárůst teploty během mletí může být způsoben buďto kinetickou energií mlecích těles, nebo výskytem exotermických procesů během mletí. V praxi jde však většinou o kombinaci obou. Při měření tohoto nárůstu teploty je měřena teplota makroskopická. Nárůst lokální teploty může být mnohonásobně vyšší často až tak, že dojde k tání některých kovů. Tyto lokální teploty jsou téměř neměřitelné díky dynamickému charakteru mlecího procesu. Lze je však odhadnout pomocí vhodných modelů, nebo sledováním změn mikrostruktur a krystalových struktur během mletí. Například při mletí Sb, nebo Sb-Ga slitin bylo pozorováním změn mikrostruktur a krystalových struktur zjištěno, že došlo k nárůstu lokální teploty o nejméně 570 °C, protože antimon oxidoval na vysokoteplotní ortorombickou fázi Sb_2O_3 . Naproti tomu makroskopická

teplota je měřitelná daleko jednodušeji. Změří se teplota mlecí nádoby a předpokládá se, že uvnitř nádoby je teplota stejná jako na povrchu. Takto byly měřeny teploty v Tabulce č.1. Nárůst teploty prázdného mlýnu, nebo mlýnu jen s kuličkami nepřesahuje 50 °C jak ukazuje Tabulka 1. Proto se dospělo k závěru, že velkou část tepla vytváří motor a ložiska mlýnu. Nejvyšší nárůst teploty byl asi 215 °C, mnohem častěji však jde o interval 100 °C – 120 °C. [1,2]

Tabulka č. 1 : Nárůst teploty během mletí různých materiálů [1]

Mletý materiál	Typ mlýnu	Nárůst teploty [°C]
–	SPEX 8000	50
Al–Cr	Konvenční kulový mlýn	90
Al–Mg	SPEX 8000	120
Al–Mg	Třecí mlýn	125
Co–Fe–Si–B	Vibrační kulový mlýn	100
Cr–Cu	Vibrační kulový mlýn	100
Fe–Al	Fritsch Pulverisette 5	80
Ni-base superalloy	Třecí mlýn	<100–215
Ni–Ti	Vysokorychlostní kulový mlýn	172
Ni–Zr	SPEX 8000	180
Odhadnuté		
Al–Cu–Mn	Fritsch Pulverisette 5	590
Fe–1.2wt%C	SPEX 8000	300
Ni–Al	Planetární kulový mlýn	220
Ni–Zr	SPEX 8000	180
Sb or Sb–Ge	Odstředivý kulový mlýn	>570
γ -AlOOH or Al(OH) ₃	Fritsch Pulverisette 7	>1000

1.2 Mechanochemická syntéza

Podstatou mechanochemické syntézy je opakované svařování za studena, deformace a lámání částic reaktantů. Je to jedna z metod, které umožňují vytvořit částice a také nanočástice. Charakteristickým rysem všech reakcí v pevném stavu je, že tvoří fázi produktu na rozhraní reakčních složek. Aby mohla fáze produktu dále růst, musí atomy reaktantů difundovat přes již vzniklou fázi produktu, která představuje bariéru a brání tak další reakci. Tyto reakce tedy vyžadují zvýšenou teplotu, aby se urychlila rychlost difuze reakčních atomů. Reaktivita pevných fází se zvyšuje se specifickým povrchem a se zvýšeným množstvím strukturních poruch. Při mechanickém mletí se počet strukturních poruch v materiálu zvětšuje a také jejich specifický povrch se zvětšuje.

Chemické reakce probíhají na okrajích nanočástic. Tyto okraje jsou generovány neustále během mletí v důsledku svařování a štěpení částic. Tímto procesem jsou neustále vytvářeny nové povrchy pro styk částic reaktantů. Snižování velikosti umožňuje opakovaný kontakt těchto povrchů a odpadá tak nutnost difuze přes již vzniklou fázi produktu. Proto se mohou uskutečnit reakce, které by jinak potřebovaly vysokou teplotu díky oddělení reaktantů od produktů, v kulovém mlýně bez externího zahřívání. Další výhodou je, že vytvořené defekty urychlují difuzi. [1,2,19]

Nanočástice připravené mechanochemickou syntézou mohou mít střední velikost až 4 nm, nízkou aglomeraci, úzké rozložení velikosti, jednotnou morfologii a krystalovou strukturu. [1,2,19]

Reakce se mohou objevit ve stavu ustáleném, nebo v samovolně se rozšiřujícím spalovacím stavu, který se může během mlecího procesu objevit. Reakce, které se vyskytují ve spalovacím stavu vedou ke vzniku mikronových částic. Spalovací reakci může být zabráněno výběrem vhodných parametrů mletí tak, aby došlo ke snížení energie. Reakce pak nastává postupně, kdy se během každé srážky rozšíří na malý objem mletého materiálu.[19]

Produkty mechanochemické syntézy jsou většinou silně aglomerovány. Proto je vhodné použít nějaký surfaktant či pevnou rozpustnou matici. Při použití rozpustné matrice jsou v ní pak částice uchyceny a tvoří tak prášek bez aglomerace. Touto rozpustnou maticí bývá obvykle rozpustná sůl, která se dá v případě nutnosti rozpustit vhodným rozpouštědlem, louhováním v kyselině, nebo vakuovou destilací. Lze také zlepšit krystalinitu připravených částic jejich tepelným zpracováním ještě před odstraněním rozpustné matrice což zabraňuje aglomeraci. [1,2,19]

Mechanochemickým procesem bylo připraveno mnoho různých nanočástic. Patří mezi ně kovové nanočástice např.: Fe [20], Co [21], Ni [22], nanočástice oxidů kovů jako např. : ZnO [17], ZrO₂ [23], Fe₂O₃ [24], nebo různé nanočástice sulfidů kovů např. ZnS [25], Ce₂S₃ [26].

1.3 Nanostrukturované materiály připravené mlecími procesy

Nanostrukturované materiály mohou být jedno či více fázové materiály ve kterých se velikost krystalů pohybuje v rozmezí 1-100 nm alespoň v jednom směru. Vzhledem k takto malému rozměru se na hranicích zrn vyskytuje velké množství atomů, což těmto materiálům propůjčuje lepší fyzikální, mechanické a magnetické vlastnosti v porovnání s materiály, které mají velikost zrna větší než 1 μ m. Nanokrystalické materiály vykazují vyšší pevnost, vysokou tvrdost, extrémně vysokou rychlost difuze a zvýšenou rychlost slinutí.[1,27,28,29]

Vysokoenergetickým mletím lze připravit nanostrukturované materiály čistých kovů s kubickou prostorově centrovanou strukturou jako např.: Cr, Nb, W, a také s hexagonální strukturou např. : Hf, Zr, Co. Lze také připravit nanostrukturované intermetalické sloučeniny, které vykazují strukturu CsCl, to jsou např.: CuEr, NiTi, AlRu. Mechanickým mletím lze připravit také nanostrukturované materiály kovů s kubickou plošně centrovanou strukturou. Většina těchto materiálů má však během mletí tendence tvořit částice velké až 1 mm a zdají se být také příliš měkké pro efektivní skladování energie. Mechanické mletí je schopno produkovat i nanostrukturované slitiny. Takto již byly připraveny slitiny Fe-Ta-W, Ti-Ni-C, nebo Al-Fe. Hlavní výhodou takto připravených nanostrukturovaných materiálů je jejich množství.[1,27,28,29]

Mechanické mletí produkuje nanokrystalickou strukturu strukturálním rozkladem hrubého zrna materiálu v důsledku silné plastické deformace. Na počátku mletí se deformace nejvíce soustřeďují kolem smykového pásu materiálu, který je široký přibližně 0,5 – 1 μ m. Kolem tohoto pásu se začínají objevovat nanometrická zrna. S postupným mletím se jejich velikost snižuje až se vytvoří extrémně jemnozrná mikrostruktura s náhodně orientovanými zrny, oddělenými vysokoúhlými hranicemi zrn. Tvorba nanokrystalické struktury je způsobena plastickými deformacemi. Velikost zrn při nich klesá a napětí uvnitř krystalické mřížky roste (někdy dokonce přesahuje maximum) s časem mletí. Růst napětí uvnitř mřížky je způsoben nárůstem dislokací a když hustota dislokací dosáhne maxima krystal se rozpadne na menší kousky, které jsou od sebe odděleny nízkoúhlovými hranicemi zrn. To vede k poklesu napětí. Když velikost zrn dosáhne konstantní velikosti jejich další vylepšení je možné už jen pomocí

mlecích podmínkách. Velikost zrn se stává konstantní, když je v rovnováze tvorba a obnova vad. Tento proces se dá shrnout do 3 kroků. [27,28]

1. Tvorba deformací v okolí smykového pásu s velkou hustotou dislokací.
2. Oprava dislokací rekombinací a přeskupováním za účelem vytvoření zrna nanometrických rozměrů, další mletí tuto strukturu rozšiřuje do celého vzorku
3. Orientace takto vytvořených zrn se stává náhodnou a jsou od sebe odděleny vysokoúhlými hranicemi.

Při mletí slitin nevznikají nanokrystalická zrna okolo deformací, ale vznikají na rozhraní mezi jednotlivými čistými prvky již krátce po začátku mletí. Tato slitinová fáze je tvořena nanokrystalickými zrny, která vznikla díky nukleační události a dále pomalu rostla. Tato fáze se objevuje za relativně nízkých teplot (100 – 200 °C) během mletí.

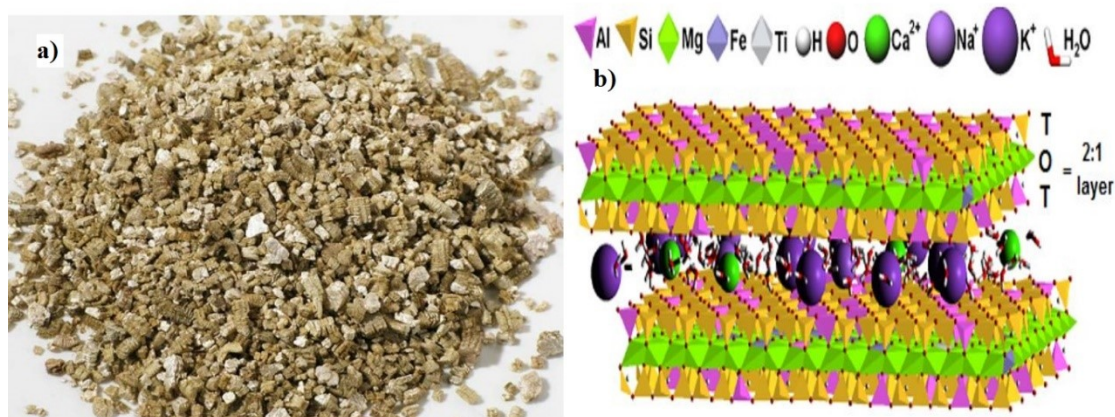
Produktem mechanického mletí je prášek většinou s částicemi s průměrem jednotek μm s interní nanostrukturou. Pro většinu aplikací je třeba prášky převést do objemového tvaru a to se nejčastěji děje termochemickými procesy. Proto zde hraje velkou roli tepelná stabilita nanostruktury. Nanostruktury připravené mletím vykazují dobrou tepelnou stabilitu, která je pravděpodobně spojená s chemickým složením hranic zrn. [27, 28, 29]

1.4 Mechanické zpracování vermikulitových částic

Vermikulit je přírodní materiál (Obrázek.č.4) řadící se mezi vrstevnaté silikáty (fylosilikáty). Jeho vrstevnatá struktura je tvořena dvěma vrstvami tetraedrů (T) mezi nimiž se nachází jedna vrstva oktaedrů (O). Jedná se tedy o typ 2:1, který je zobrazen na Obrázku č.4. [30]

Základní stavební jednotku tetraedrické sítě tvoří tetraedr $[\text{SiO}_4]^{4-}$. U tetraedrů bývá nejčastěji centrálním atomem křemík (Si^{4+}), který ale může být substituovaný železem (Fe^{3+}) nebo hliníkem (Al^{3+}). Síť se tvoří spojením tetraedrů přes bazální kyslíky. [30]

Základní stavební jednotku oktaedrické sítě tvoří oktaedr, jehož centrálním atomem bývá zpravidla hliník (Al^{3+}). Na místo centrálního atomu může být substituováno železo ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) nebo hořčík (Mg^{2+}). Síť je tvořena sdílením vrcholů a rovněž i hran. [30]



Obrázek č.4: Částice přírodního vermikulitu a) [31] a jeho vrstevnatá struktura b)[30].

Substituce centrálních atomů tetraedrů a oktaedrů vytváří na povrchu vrstev záporný náboj. Ten je kompenzován hydratovanými mezivrstevními kationty, mezi které patří Mg, Ca, K a jiné. Tyto kationty jsou výměnné a množství, které lze vyměnit se nazývá iontově výměnná kapacita (CEC). Vyměnit je lze za jiné kationty nebo organické sloučeniny. Tyto výměnné kationty ovlivňují velkou měrou vlastnosti vermikulitu. [30]

Užití vermikulitu do různých aplikací stále roste, jelikož je to levný a dobře dostupný materiál. Užívá se především v průmyslových odvětvích, které využívají nanokompozitních materiálů. Díky tomu, že lze velmi snadno redukovat velikost a výšku částic vermikulitu, je hojně využíván do různých nanokompozitních materiálů. Přidává se také do některých biopolymerních nanokompozitů. Dále se užívá jako organofil v polymerních maticích, absorbent (zejména těžkých kovů), katalyzátor, nosič pro materiály s fotodegradacími vlastnostmi a přidává se do keramiky. [32]

Vermikulit má schopnost velké objemové expanze. K té dochází při jeho zahřívání. Voda v mezivrstevním prostoru se mění na páru a ta od sebe oddaluje jednotlivé vrstvy čímž dochází ke zvětšení objemu. Výsledkem je porézní materiál, který se využívá jako tepelně izolační materiál, nebo do protipožárních aplikací. [33]

Velmi oblíbenou metodou k produkci požadovaných vermikulitových částic jsou mechanické techniky. Mechanické postupy ovlivňují chemické i fyzikální vlastnosti povrchu vermikulitu. Mezi tyto vlastnosti patří především struktura, morfologie, specifický povrch a pórovitost. Mletím vermikulitu dochází k porušení pravidelnosti kladu vrstev ve směru kolmém na vrstevnatost. Vermikulit se mele převážně proto, že u

něj poměrně snadno dochází k rozdělení na jednotlivé vrstvy (delaminaci) a lze u něj kontrolovat složení specifického povrchu díky iontové výměně organických či anorganických molekul. [30,32]

Krátkodobým mletím vermikulitu vzroste zásadně jeho specifický povrch. Při 2 minutách mletí vzrostl povrch z 1 m²/g na 39 m²/g. Při prodlouženém mletí dojde ke vzniku amorfního materiálu a k poklesu specifického povrchu na 20 m²/g [33]. K poklesu specifického povrchu dojde v důsledku nabalování malých částic na sebe a vzniku shluků částic. Tyto shluky mají menší specifický povrch než volné částice. [30]

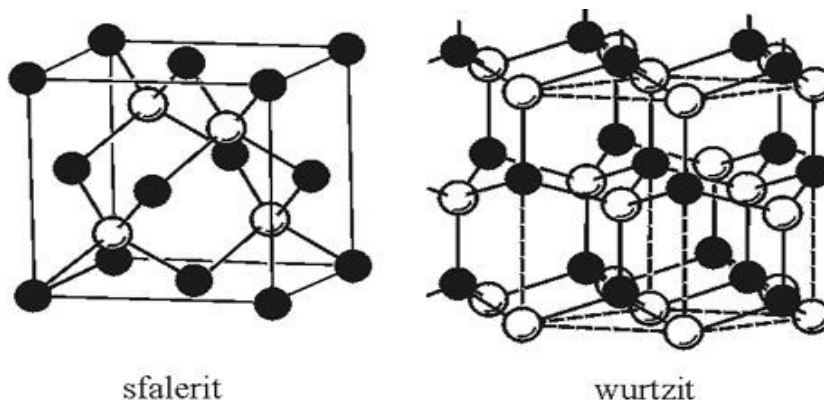
Přírodní vermikulit má částice nepravidelných tvarů a velikostí. Kulově mletý vermikulit se v tomto ohledu příliš neliší od přírodního. Po mechanickém zpracování menší částice mírně aglomerují a větší částice zůstávají samostatně. Kulové mletí také způsobuje pohyb vrstev ve směru paralelním k jejich vrstevnatému uspořádání a také způsobuje lámání ostrých hran. Velikostní distribuce částic takto upraveného vermikulitu má velký rozptyl. [32]

Teplené chování pomletého a nepomletého vermikulitu se liší. Nemletý vermikulit podléhá dehydrataci do 250 °C a k dekarboxylaci dochází při 900 °C. K prvnímu úbytku vody dochází v intervalu 50 – 130 °C a k dalšímu poté v intervalu 180 – 230 °C. Tyto dehydratační procesy doprovází pokles vzdálenosti mezi jednotlivými vrstvami. Ohřevem nad 800 °C dochází ke kolapsu vrstev, čímž vznikne struktura podobná mastku bez kationů a vody v mezivrstevním prostoru. Zahřátím nad 900 °C vzniknou nové fáze – enstatit a spinel. [30,34]

Mletý vermikulit podléhá dehydrataci především v intervalu 50 - 220 °C, tento jev je doprovázen poklesem vzdálenosti jednotlivých vrstev. Zahříváním nad 650 °C dochází ke kolapsu vrstev a tvorbě struktury podobné mastku. Dekarboxylace nastane kolem teploty 800 °C. Ke tvorbě nových fází (enstatitu a spinelu) dochází díky mechanické aktivaci, která podporuje tvorbu nových fází již při teplotách kolem 840°C. [30,34]

1.5 Mechanické zpracování částic ZnO

Oxid zinečnatý se v přírodě vyskytuje jako minerál zinkit, a to ve dvou různých krystalických modifikacích: kubický sfalerit a hexagonální wurtzit, které jsou znázorněny na Obrázku č.5.



Obrázek č.5: Krystalové modifikace ZnO [35]

Více stabilní je wurtzitová struktura a proto ji v přírodě nacházíme mnohem častěji než kubickou. Jedná se o anorganickou látku (oxid kovu), která, i přesto, že se vyskytuje v přírodě, se laboratorně připravuje a má tak podobu bílého prášku. Tento bílý prášek je nerozpustný ve vodě, ale v přítomnosti kyselin a hydroxidů se jeho rozpustnost zvyšuje. Chemicky je velmi stabilní. Při jeho zahřívání dochází k uvolnění kyslíku a změně barvy z bílé na žlutou. Má dobrou tepelnou kapacitu i vodivost, nízkou tepelnou roztažnost a vysokou teplotu tání. Oxid zinečnatý je schopen tvořit různé tvary nanostruktur jako např.: nanotrubičky, nanopruťky, nanovlákna, nanočástice. [36,37]

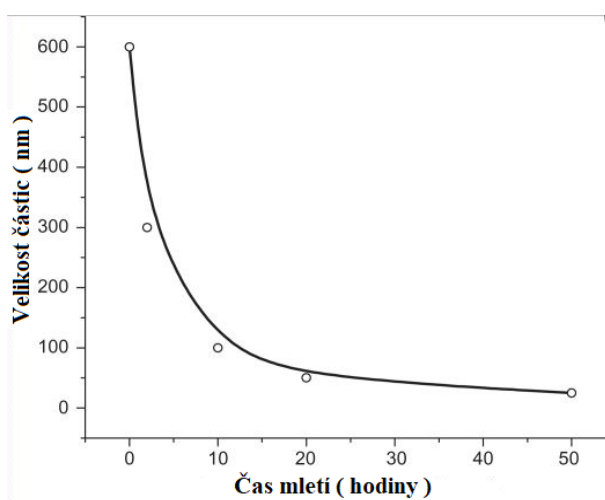
ZnO je také dobrým absorbérem UV záření a proto se používá jako přísada do opalovacích krémů, mastí, pleťových mlék nebo textílií. Běžné je využití v keramice. [35]. Přidává se také do betonu, kde zvyšuje jeho odolnost proti vodě. [37]

Tento materiál se řadí mezi polovodiče typu N s šířkou zakázaného pásu 3,37 eV. To mu poskytuje schopnost udržovat velké elektrické pole, nízký elektronický šum a použití i při vysokých teplotách. Jako polovodič má i velmi dobrou transparentnost, pohyblivost elektronů a silnou luminiscenci. Má také dobré piezoelektrické vlastnosti a velkou excitační energii. Z těchto důvodů se používá pro výrobu různých elektronických zařízení.[38]

ZnO také patří do skupiny kovových oxidů se schopností fotokatalýzy a fotooxidace, která se uplatňuje především proti chemickým a biologickým látkám. Proto se ZnO využívá také v lékařství, kde slouží především jako antibakteriální povrch. [38]

ZnO se mele především z důvodu zmenšení částic a změny jejich tvaru. Jelikož je ZnO poměrně měkký materiál lze toho užitím planetárního kulového mlýna snadno dosáhnout. Nepomletý ZnO má částice různých tvarů a velikostí. Tvar částic přechází na téměř sférický po 20 hodinách mletí [38]. Velikost částic se v průběhu mletí zmenšuje a lze dosáhnout velmi jemného materiálu, ve kterém bude mít velká většina částic stejnou velikost. Velikost částic klesá exponenciálně a lze ji vyjádřit v závislosti na době mletí (Obrázek č.6). [38]

Velmi zajímavý je jev, který se při mletí ZnO vyskytuje a to zvětšování mřížkové konstanty c . Toto zvětšení není příliš velké (desetiny angstromu) a zvětšuje se se zmenšující se velikostí částic. Předpokládá se, že během mletí se ze struktury uvolňují atomy kyslíku což způsobuje deformace mřížky. Tím se mohou atomy Zn v nejvyšší vrstvě posunout směrem k povrchu a to způsobuje nárůst mřížkové konstanty c . [38] Tento předpoklad potvrzuje i fakt, že během přípravy ZnO filmů v kyslíkové atmosféře se mřížková konstanta c zmenšuje. [39]



Obrázek č.6: Velikost částic ZnO v závislosti na době mletí [38].

Se změnou mřížkové konstanty c se ale pojí i změna antibakteriálního chování částic. Antibakteriální chování se zvyšuje se snižující se velikostí částic a s tím spojenou změnou mřížkové konstanty c . To má vliv na tvorbu H_2O_2 na povrchu částic a tím se zabraňuje inhibici bakterií. [40]

Objemový ZnO, který se vyskytuje převážně ve wurtzitové struktuře mění svou strukturu jen velmi těžce. Za pokojové teploty ke změně na kubickou sfaleritovou strukturu nedojde. K tomu, aby se struktura změnila je potřeba vyvinout za pokojové teploty tlak 9,6 GPa (96 kbar). [41]

Nanostrukturovaný ZnO vzniklý mechanickým zpracováním svou strukturu mění také jen velmi těžce. Za pokojové teploty k této změně dochází až za vysokých tlaků. Tyto tlaky se liší i podle velikosti částic ZnO např. pro částice velikosti 10 nm je tento tlak 12,5 GPa (125 kbar) pro částice o velikosti 4,5 nm je to 14 GPa (140 kbar) a částice velikosti 50 nm vyžadují tlak 10,5 GPa (105 kbar). Jak je vidět se zmenšujícím se poloměrem částic je potřeba k transformaci vyšších tlaků. Takto vysoké tlaky nemůžou při mletí vzniknout, a proto v průběhu mlecího procesu nedojde ke změně na kubickou strukturu. [41]

2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Experimentální práce byla realizována v laboratoři Centra nanotechnologií (VŠB-TU Ostrava). Jednotlivé postupy jsou shrnuty v následujících kapitolách tak, jak po sobě následovaly.

2.1 Experimentální materiál

Pro experimentální práci, mechanické zpracování, byly použity následující materiály:

Vermikulit – přírodní vermikulit z Brazílie, frakce $\leq 0,040$ mm.

ZnO – Komerčně dostupný prášek od firmy Sigma-Aldrich, frakce pod 100 nm o molární hmotnosti $M = 81,39$ g/mol a čistotě $\geq 99.0\%$.

ZnCl₂ – Komerčně dostupný prášek o molární hmotnosti $M = 136,29$ g/mol.

Na₂CO₃ - Komerčně dostupný prášek o molární hmotnosti $M = 105,99$ g/mol.

NaCl – Komerčně dostupný prášek o molární hmotnosti $M = 58,44$ g/mol .

Zn(ac)₂ – Komerčně dostupný prášek o molární hmotnosti $M = 219.51$ g/mol.

2.2 Mlecí zařízení a podmínky mletí

Planetární kulový mlýn Fritsch Pulverisette 7 premium line. Mlecí nádoby ze ZrO₂ speciálně určené pro měření teploty a tlaku ve spolupráci se softwarem EasyGTM. Mlecí tělesa – 3 mlecí kuličky o průměru 11 mm taktéž ze ZrO₂ v každé nádobě.

K vyhodnocování byl užit software EasyGTM umožňující sledovat změny teploty a tlaku v mlecí nádobě při mlecím procesu od firmy Fritsch.

Pro mletí v ochranné atmosféře byly užity achátové mlecí misky se speciálním víkem přímo navrženým pro mletí v inertní atmosféře. Jako mlecí tělesa byly použity achátové kuličky o průměru 10 mm. Za inertní atmosféru byl zvolen dusík. Tlak pro odplynění mlecí nádoby byl 1,8 bar.

Na vahách Kern 440-45N bylo naváženo 1,5g vermikulitu a 1,5g ZnO. Každý vzorek byl umístěn do své vlastní mlecí nádoby a byly k němu přidány 3 mlecí kuličky.

Následně se mlecí nádoby umístily do planetárního kulového mlýnu. Vzorčky se mlely při 300, 500 a 700 otáčkách za minutu a to po dobu 15 a 60 minut. Z toho vychází značení vzorků (mletý materiál_ rychlost mletí_čas mletí v minutách), např. V_300_15 (vermikulit mletý při 300 otáčkách za minutu po dobu 15 minut), nebo ZnO_700_60 (ZnO mletý při 700 otáčkách za minutu po dobu 60 minut).

3 g vermikulitu a 3 g ZnO byly rovněž dány do achátové mlecí nádoby a podrobeny mletí v atmosféře dusíku při 500 otáčkách za minutu po dobu 15 minut. Označení těchto vzorků je V 500_15N2 a ZnO 500_15N2.

Na vahách byl navážen 1g vermikulit, 1g ZnCl₂, 1g Na₂CO₃ a 1g NaCl. Tato směs byla mleta v nádobě pro měření teploty a tlaku (označení ZnOCIV) a také v dusíkové atmosféře (označení ZnOCIVN2) při 500 otáčkách za minutu po dobu 15 minut.

Jako další byla připravena směs 1g vermikulitu, 1g Zn(ac)₂, 1g Na₂CO₃ a 1g NaCl. Tato směs byla mleta v nádobě pro měření teploty a tlaku (označení ZnOACV) a také v atmosféře dusíku (označení ZnOACVN2) při 500 otáčkách za minutu po dobu 15 minut. Vzorčky byly dále promývány, do odstranění chloridů.

Připravené vzorky byly následně podrobeny strukturní analýze pomocí SEM, analýze velikosti částic a fázové analýze.

2.3 Měření teploty a tlaku během mletí

Za účelem měření teploty a tlaku během mletí bylo užito speciální mlecí nádoby a softwaru EasyGTM, který tato měření umožňuje provádět v reálném čase. Výsledky jsou shrnuty v tabulce č. 2 a č.3.

Tabulka č.2: Nárůst teploty a tlaku během mletí po 15 minut

Vzorek	Počet otáček [ot/min]	Počáteční teplota [°C]	Konečná teplota [°C]	ΔT [°C]	Počáteční tlak [mbar]	Konečný tlak [mbar]	Δp [mbar]
V	300	22,4	26,6	4,2	1013	1084	71
V	500	24,3	31,1	6,8	1025	1141	116
V	700	27,2	35,9	8,7	1052	1225	173
ZnO	300	22,6	26,2	3,6	1076	1133	57
ZnO	500	24,7	30,5	5,8	1091	1172	81
ZnO	700	26,7	34,1	7,4	1105	1210	105
ZnOCIV	500	26	34,2	8,2	1057	1436	379
ZnOACV	500	25,4	34,4	9	1102	1286	184

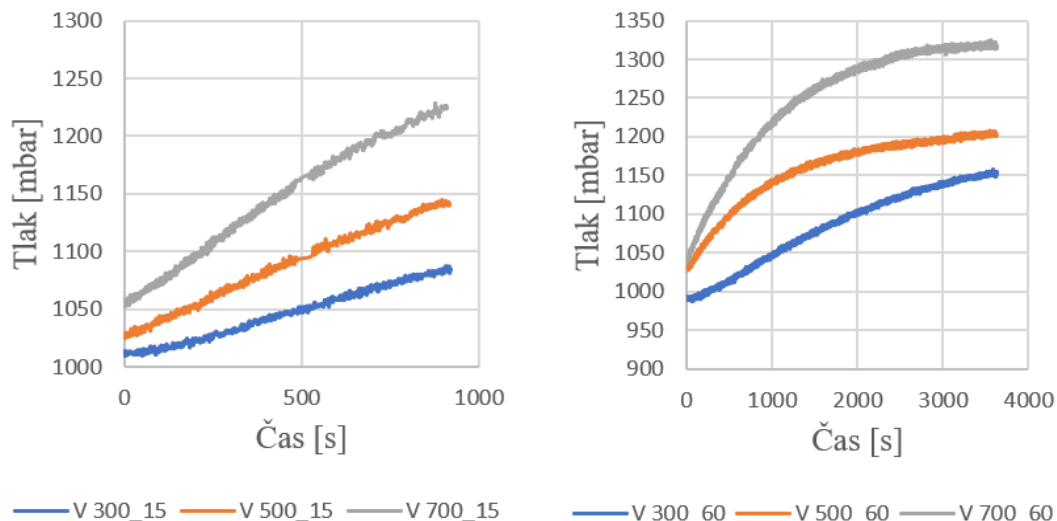
Z tabulky č.2 je vidět, že vermikulit dosahuje po 15 minutách mletí vyšší teploty než ZnO. Tyto teploty však nejsou příliš vysoké a nedochází tak k prvotní dehydrataci vermikulitu, která nastává při 50 °C [29]. Rozdíl konečné teploty mezi jednotlivými vzorky vermikulitu je přibližně 4,5 °C a u ZnO se konečné teploty liší přibližně o 3,95 °C. Teploty u ZnO nejsou také nijak zásadně vysoké a tak neovlivnily jeho strukturu. Teplota zřejmě vzrostla v důsledku tření kuliček o povrch nádoby a mletý materiál. Z Tabulky č.2 je zřejmé, že konečná teplota i tlak závisí na rychlosti mletí, a to přímou úměrou. To vysvětluje, proč se u vzorků mletých při 700 otáčkách objevuje nejvyšší teplota i tlak. Nárůst tlaku je vyšší u vermikulitu. Tyto nárůsty nejsou nikterak vysoké a zřejmě neovlivnily strukturu ani jednoho vzorku.

Tabulka č.3: Nárůst teploty a tlaku během mletí po dobu 60 minut.

Vzorek	Počet otáček [ot/min]	Počáteční teplota [°C]	Konečná teplota [°C]	ΔT [°C]	Počáteční tlak [mbar]	Konečný tlak [mbar]	Δp [mbar]
V	300	23,4	34,9	11,5	989	1155	166
V	500	27,7	39	11,3	1031	1204	173
V	700	29,3	44,6	15,3	1039	1314	275
ZnO	300	23,9	34,4	10,5	1055	1197	142
ZnO	500	28,2	38,1	9,9	1089	1211	122
ZnO	700	29	42,2	13,2	1089	1256	167

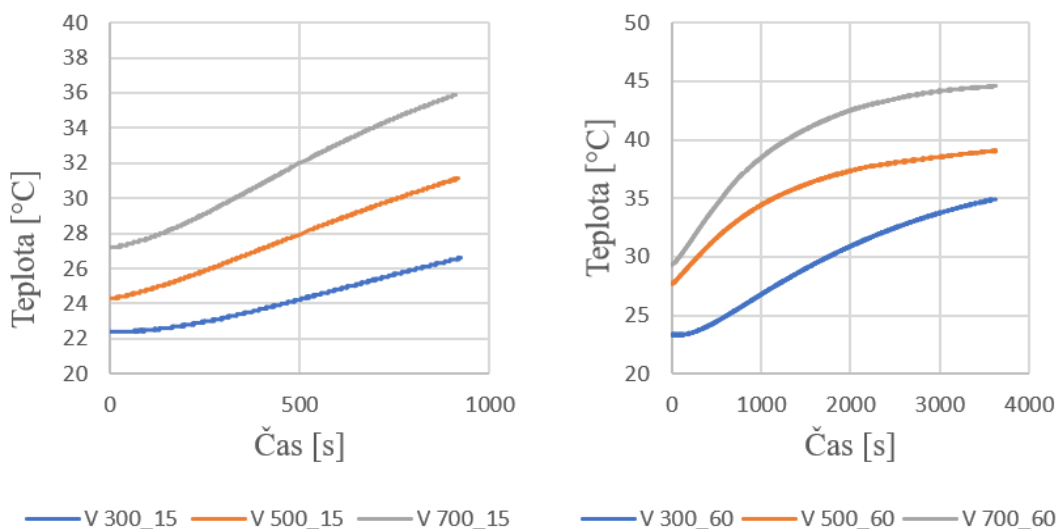
I v případě mletí po 60 minut vermikulit dosahoval na konci mletí vyšší teploty než ZnO. Tyto teploty jsou vyšší než v případě 15 minutového mletí, což je dáno právě delší dobou mletí. U vermikulitu opět nedošlo k prvotní dehydrataci, protože nebylo dosaženo teploty 50 °C [29]. Rozdíl konečné teploty mezi jednotlivými vzorky vermikulitu je přibližně 4,85 °C, zatímco u ZnO je to přibližně 3,9 °C. Hlavní vliv na nárůst teploty mělo tření kuliček o stěny nádoby a o mleté vzorky. Z tabulky č.3 je jasné, že konečná teplota i tlak závisí na rychlosti mletí, a to přímo úměrně. Jedinou výjimku tvoří vzorek ZnO 500_60, který vykazuje menší nárůst teploty a tlaku. To je způsobeno vysokou počáteční teplotou i tlakem.

Z dat v Tabulce č.2 a č.3 je patrné, že nárůst teploty a tlaku je závislý nejen na rychlosti mletí, ale také na době mletí. Platí, že čím rychleji a déle se materiál v mlýnu zpracovává tím je teplota a tlak uvnitř mlecí nádoby vyšší.



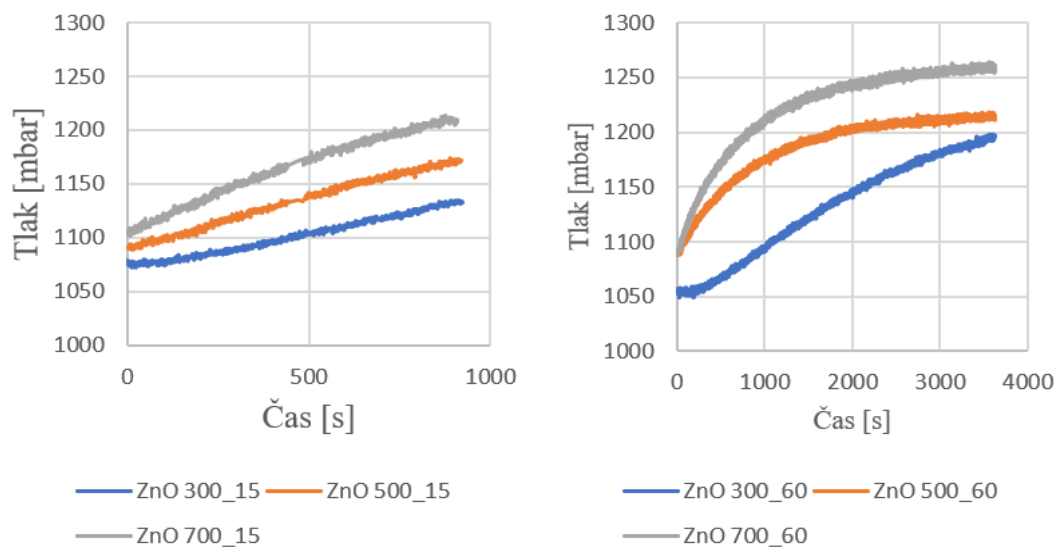
Obrázek č.7: Nárůst tlaku během mletí vermikulitu po 15 a 60 minut.

Tlak při mletí vermikulitu stoupá nejrychleji v prvotních fázích mletí. Nejrychleji stoupá při 700 otáčkách za minutu a při tomto mletí dosahuje tlak také nejvyšší konečné hodnoty. Z Obrázku č. 7 je patrné, že tlak pro V 500_60 a V 700_60 roste velmi podobně a ke konci mletí je téměř konstantní. Křivka V 300_60 vykazuje ze začátku mletí jakousi prodlevu oproti ostatním. Prodleva je přibližně 5 minut a dá se určit z levé části Obrázku č.7. Tato prodleva je způsobena rychlostí mletí, kuličky nemají tak velkou energii, a proto je nárůst tlaku ze začátku opožděn. V pozdějších fázích mletí, křivka dostává podobný tvar jako ostatní dvě a dá se předpokládat, že při delším mechanickém zpracování za stejné rychlosti by se tlak změnil jen minimálně.

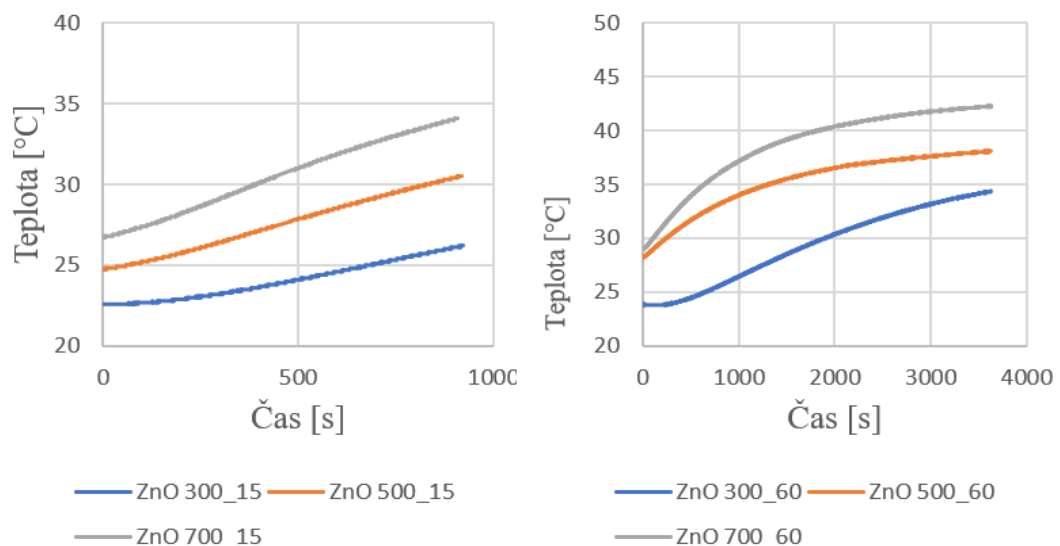


Obrázek č.8: Nárůst teploty během mletí vermikulitu po 15 a 60 minut

Stejně jako tlak i teplota nejrychleji roste v počátečních fázích mletí. Nejrychleji stoupá při rychlosti 700 otáček za minutu a při této rychlosti také dosahuje nejvyšší konečné hodnoty. Křivky pro teplotu mají téměř shodný tvar jako pro tlak a pro vzorky V 500_60 a V 700_60 jsou ke konci téměř konstantní. Křivka V 300_60 opět vykazuje prodlevu oproti ostatním, která je způsobena nižší energií kuliček při této rychlosti. Z levé části Obrázku č.8 lze vyčíst, že prodleva je přibližně 5 minut. V průběhu dostane velmi podobný trend jako ostatní dvě a dá se předpokládat, že při prodlouženém mletí při rychlosti 300 otáček za minutu by již k zásadnímu zvýšení teploty nedošlo.



Obrázek č.9: Nárůst tlaku během mletí ZnO po dobu 15 a 60 minut

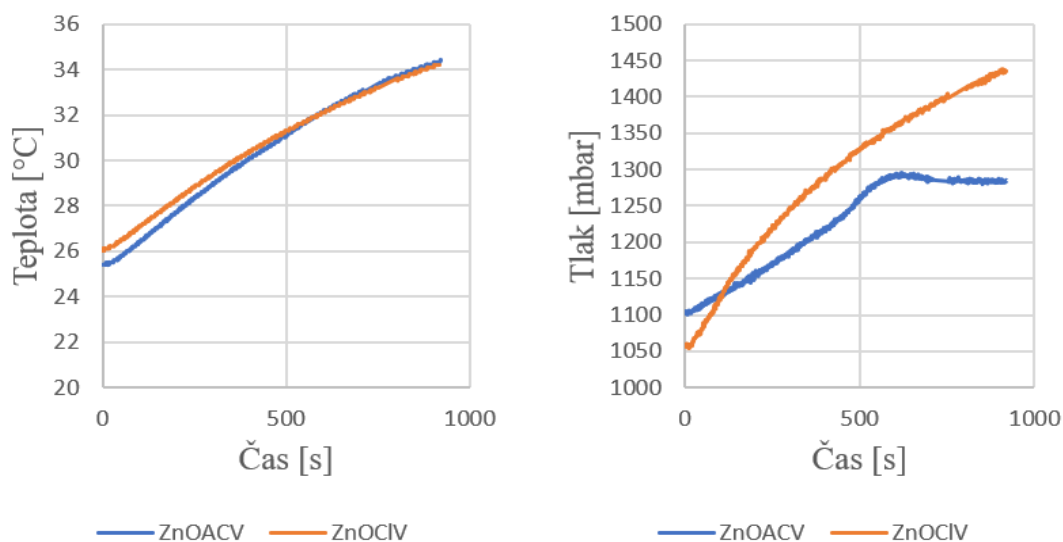


Obrázek č.10: Nárůst teploty během mletí ZnO po dobu 15 a 60 minut

Tlak při mletí ZnO stoupá nejrychleji na začátku mletí a ke konci už je téměř konstantní pro vzorky mleté při 500 a 700 otáčkách. Tlak pro vzorek ZnO 300_60 roste z počátku jen velmi málo. To je způsobeno nižší energií kuliček při této rychlosti. Tato prodleva je přibližně 5 minut a dá určit z levé části Obrázku č.9. Po této době začne tlak prudce stoupat. Z grafu č.3 je vidět, že ke konci mletí se však tlak již začíná ustalovat podobně jako u ZnO 500_60 a ZnO 700_60.

Teplota roste nejrychleji v prvotních fázích mletí a ke konci se ustaluje. Pro teplotu vzorku ZnO 300_60 pozorujeme ze začátku prodlevu oproti ostatním dvěma vzorkům. Ta je způsobena nižší energií kuliček při této rychlosti. Z levé části Obrázku č.10 lze zjistit, že prodleva je přibližně 5 minut. Po této době teplota začne velmi rychle stoupat. Z pravé části Obrázku č.10 je vidět, že ke konci mletí při této rychlosti se teplota ustaluje jako při ostatních rychlostech a při delším mletí by vykazovala jen malý nárůst.

Čisté materiály samy o sobě občas nedisponují potřebnými vlastnostmi pro danou aplikaci. Z tohoto důvodu se začaly vyrábět kompozitní materiály. Kompozitní materiál je obecně materiál složený ze 2 a více složek. Výsledný kompozitní materiál pak disponuje vlastnostmi všech složek. Mechanickým zpracováním kompozitního materiálu dochází k redukci částic a k dalším jevům. Za správně nastavených podmínek vznikne materiál nanokompozitní.



Obrázek č.11: Nárůst teploty a tlaku během mletí kompozitu po 15 minut

Po 15 minutovém mletí při rychlosti 500 otáček za minutu byly teploty v obou nádobách téměř shodné a po celou dobu mletí rostly. Křivka nárůstu teploty je v tomto

případě strmější než při mletí samotného vermikulitu či ZnO za stejných podmínek. To naznačuje, že chemické reakce, které při mletí proběhly mohly uvolňovat malé množství tepla.

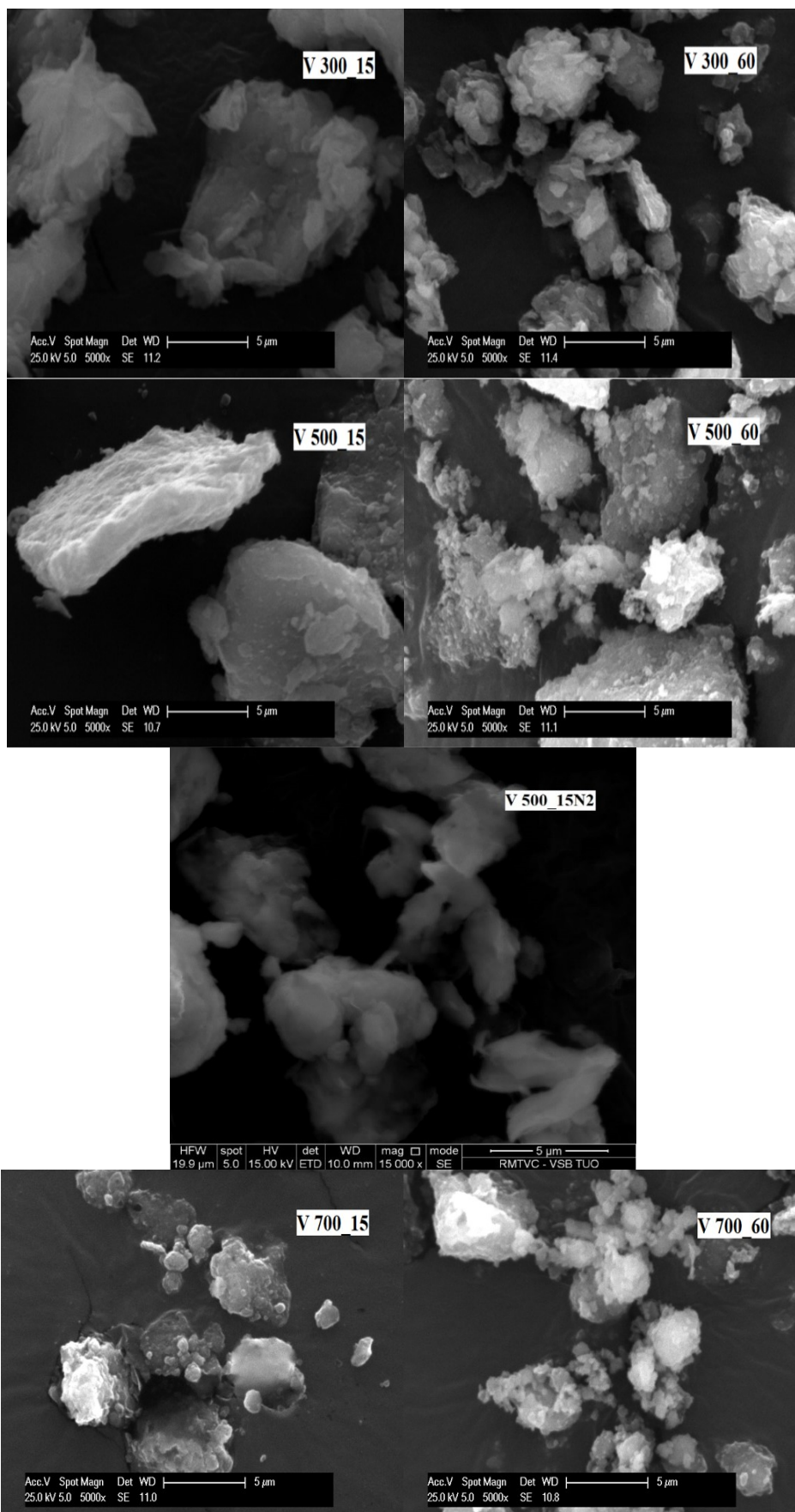
Nárůst tlaku pro směs obsahující ZnCl_2 má podobný charakter jako mletí čistého vermikulitu, nebo ZnO za shodných podmínek. Nárůst tlaku je však v tomto případě prudší a roste po celou dobu. Ke zvyšování tlaku v tomto případě dochází samotným procesem mletí a probíhajícími chemickými reakcemi. Konečný tlak je tak mnohem větší.

Nárůst tlaku při mletí směsi obsahující $\text{Zn}(\text{ac})_2$ má ze začátku podobný nárůst jako při mletí ZnO, nebo vermikulitu, ale opět roste o něco rychleji. To je způsobeno jednak samotným procesem mechanického mletí a jednak probíhajícími chemickými reakcemi. Po devíti minutách mletí se tlak ustálí což zřejmě značí ukončení chemických reakcí. Následně začne klesat. To může být způsobeno zabudováním složek vzduchu (O_2 , N_2 ,...) který zde slouží jako mlecí atmosféra, do struktury vzniklého produktu.

2.4 Strukturní analýzy materiálu

Ke strukturní analýze materiálu byl využit skenovací elektronový mikroskop (SEM). SEM se užívá především k zobrazování povrchů různých materiálů. Na vzorek dopadá primárním elektronovým paprskem, který skenuje povrch řádek po řádku, tak se bod po bodu vytváří celkový odraz. Z každého bodu jsou primárním svazkem vybudeny sekundární elektrony, zpětně odražené elektrony a charakteristické rentgenové záření. Informaci o topografii vzorku přenáší sekundární elektrony, zpětně odražené elektrony vystupují z větší hloubky než sekundárně odražené a nesou informace o lokálních změnách materiálu a charakteristické rentgenové záření nese informace o chemickém složení vzorku.

Snímky vzorků vermikulitů zpracovaných bez inertní atmosféry, byly pořízeny za použití skenovacího elektronového mikroskopu PHILIPS XL – 30 s rentgenovým spektrometrem. Vzorky byly upevněny na uhlíkové pásce a následně naprášeny zlatem ve vakuové naprašovače POLARON SC 7640. Snímky byly pořízeny využitím sekundárních elektronových svazků. Snímky ostatních vzorků byly pořízeny na skenovacím elektronovém mikroskopu Quanta FED 450 (FEI) s EDX analyzátozem APOLLO X (EDAX). Snímky byly pořízeny využitím sekundárních elektronových svazků



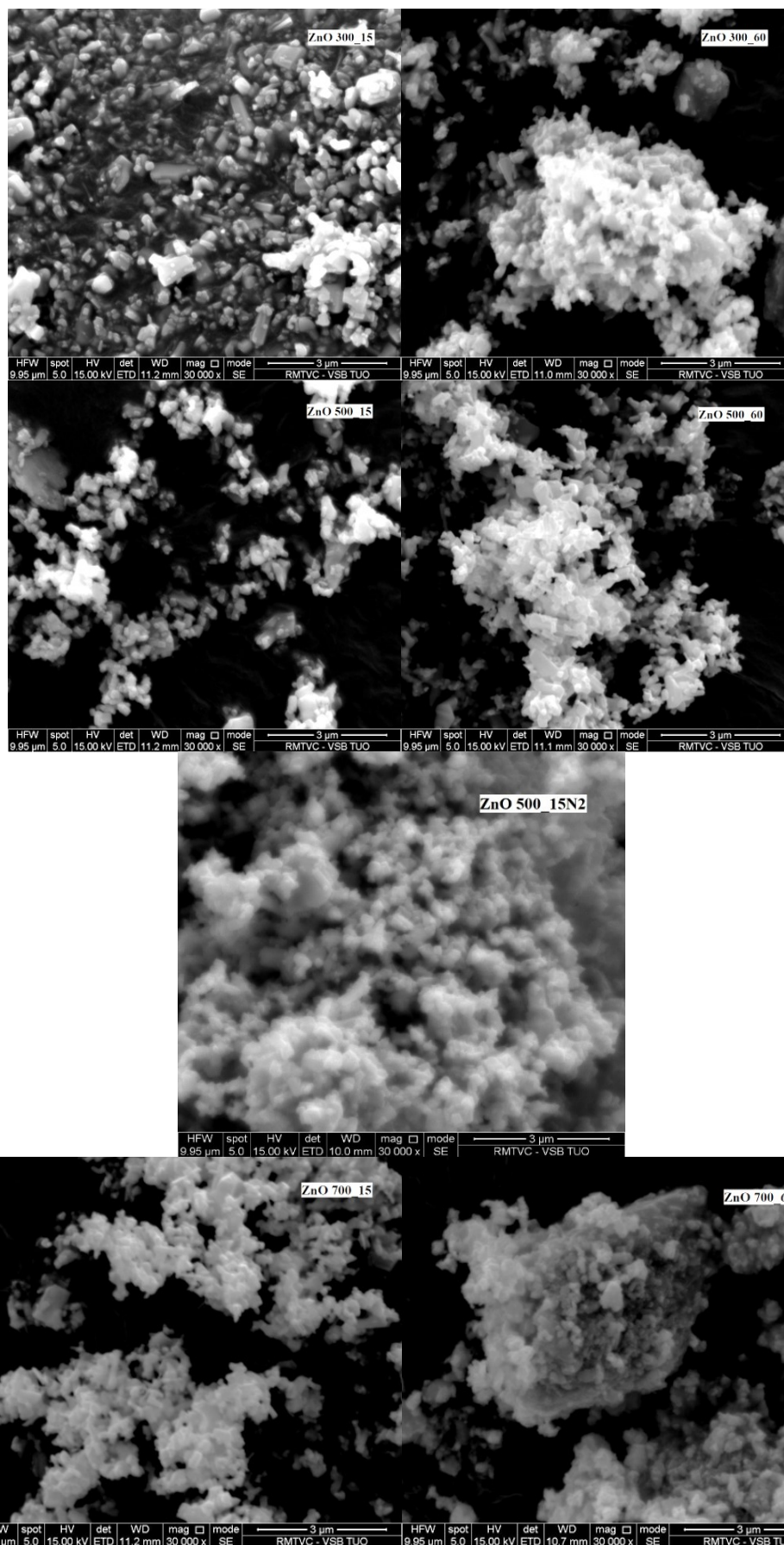
Obrázky č.12 – SEM snímky mechanicky zpracovaného vermikulitu.

Na Obrázku č.13 lze vidět, že vrstevnatá struktura vermikulitu se zachovala pro většinu vzorků. Výjimku tvoří pouze vzorek V 700_60, u kterého není tato struktura patrná a dá se tedy předpokládat, že došlo ke strukturální deformaci.

U vzorků V 300_15 a V 500_15 mají částice tvar destiček a pro oba vzorky jsou si podobné. Částice V 300_15 mají nepravidelné okraje. Destičky V 500_15 mají kulovitý tvar se zaoblenými okraji a podobají se diskům. U vzorku V 700_15 lze tyto částice pozorovat také, ale mnohem menší, také se zde objevují jemné částice, které aglomerují do větších celků kulovitého tvaru. Okraje velkých částic jsou vlnité a na většině místech oblé.

U vzorku V 300_60 je vidět viditelné zmenšení částic oproti V 300_15. Tyto částice jsou nepravidelných tvarů s různě porušenými okraji. U vzorku V 500_60 je vidět velký nárůst malých částic oproti vzorkům mletých při 300 otáčkách a dokonce i oproti vzorku V 500_15. Tyto malé částice neleží samostatně, ale jsou nalepeny na větší částice nebo tvoří aglomeráty. Tyto částice jsou různých tvarů s převážně zaoblenými okraji. Velké částice jsou také různých tvarů s vlnitými zaoblenými okraji. Nejvíce malých částic lze nalézt u vzorku V 700_60. Malé částice tvoří aglomeráty, které stojí buď samostatně nebo jsou přilepeny k větší částici, nebo jsou nalepeny na částice větší. Velké i malé částice jsou různých tvarů s oblými nepravidelnými okraji.

Vermikulit mletý v atmosféře dusíku obsahuje částice různých tvarů, avšak oproti vermikulitu mletého bez dusíku na snímku nejsou vidět destičky. Je také vidět, že V 500_15N2 má hladší povrch. Okraje jsou oblé, ale daleko více nepravidelné než u vermikulitu mletého bez dusíku.



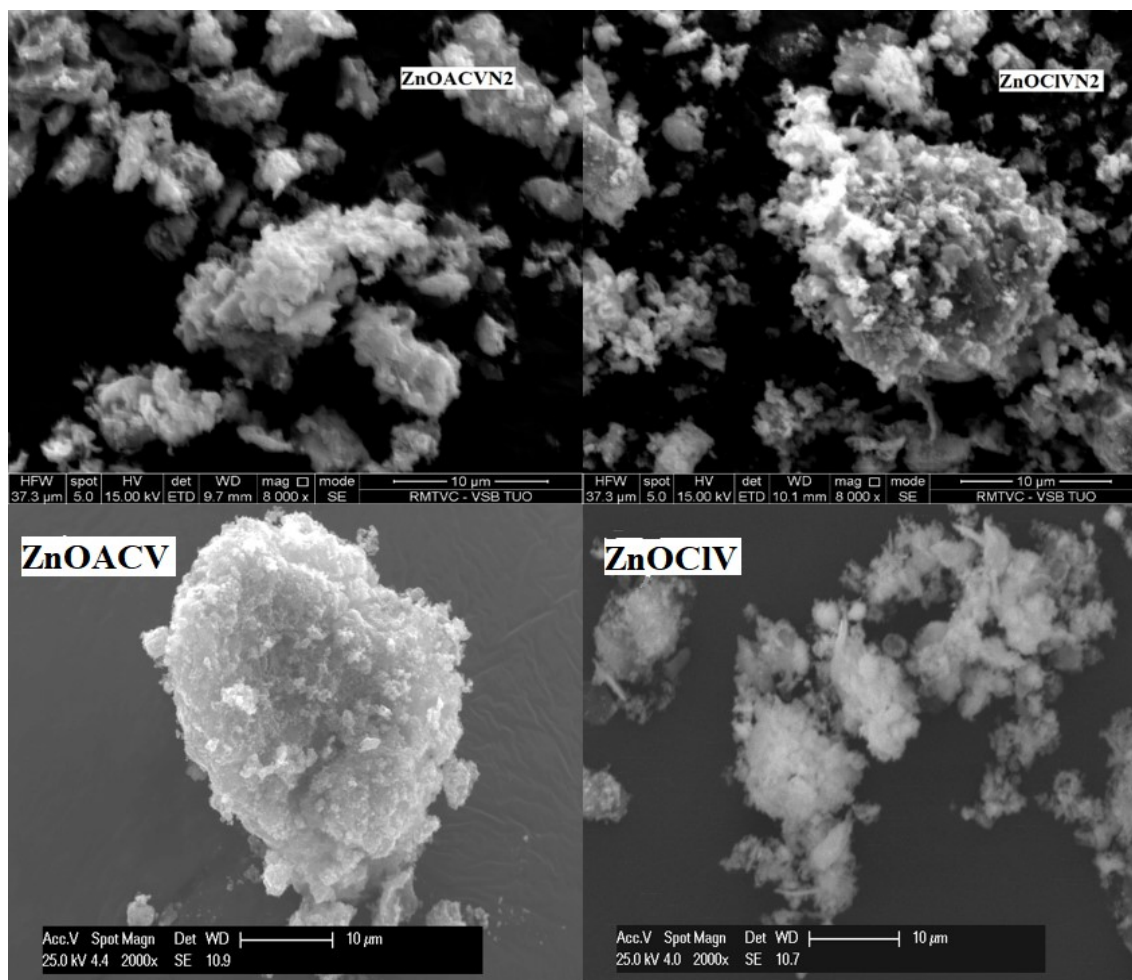
Obrázky č.13: SEM snímky mechanicky zpracovaného ZnO.

Vzorek ZnO 300_15 se od původního ZnO liší. Mletí v tomto případě způsobilo aglomeraci částic ve větší celky různých tvarů se spojitými hladkými okraji. Povrch těchto částic se zdá být hladký. I u vzorku ZnO 500_15 došlo k agregaci částic ve větší celky. Tyto celky jsou však menší než u vzorku ZnO 300_15. Tvarově jsou různé, mají spojitě hladké okraje. Na jejich povrchu se objevují přilepené menší částice, které se u vzorku ZnO 300_15 vůbec nevyskytovaly. Na snímku vzorku ZnO 700_15 jsou ještě stále patné větší částice, je jich zde však méně než u ZnO 500_15 a ZnO 700_15. Většinu vzorku tvoří malé částice různých tvarů s hladkým povrchem, spojitými oblými okraji.

Vzorek ZnO 300_60 si je velmi podobný s původním vzorkem ZnO. Jde o částice nepravidelného tvaru se zaoblenými okraji. U vzorku ZnO 500_60 lze pozorovat větší částice stejně jako u ZnO 500_15, na kterých jsou nalepeny částice menší. Tyto větší částice vznikly pravděpodobně díky dlouhé době mletí, kde se na začátku mletí ZnO malé částice začaly spojovat ve větší, následně v průběhu mletí se velikost těchto částic redukovala. Dalším mletím však došlo k aglomeraci těchto malých částic ve větší celky. Tento případ se opakoval i u vzorku ZnO 700_60 kde vznikly částice ještě větší. Na nich je nalepeno velké množství malých částic různých tvarů s oblými okraji. Velké částice jsou také různých tvarů a mají oblé okraje.

Rozdíl mezi vzorky ZnO 500_15 a ZnO 500_15N2 je v tom, že u vzorku mletém v ochranné atmosféře dusíku se vytvořily mnohem větší agregáty. Jemnější je tedy vzorek ZnO 500_15. Tvarem jsou si částice ZnO mletého v dusíku velmi podobné neaglomerovaným částicím ZnO 500_15. Jde o částice různých tvarů s oblými okraji.

Na všech snímcích je vidět vrstevnatá struktura vermikulitu. Na povrchu vermikulitových částic je v případě vzorku ZnOCIVN2 vidět velké množství malých částic ZnO. V případě vzorku ZnOACVN2 částice ZnO nejsou na povrchu vermikulitových částic v tak velkém počtu, ale nacházejí se zde. Tvary vermikulitových částic mají různé tvary pro oba vzorky mleté v atmosféře dusíku. Liší se však od sebe v okrajích. Vzorek ZnOACVN2 má u vermikulitových částic vlnité oblé okraje, zatímco vzorek ZnOCIVN2 má okraje spojitě a částice tak tvoří ucelené tvary.



Obrázek č.14: Snímky ze SEM vzorku nanokompozitů mletých v dusíkové atmosféře i bez atmosféry

Na snímku vzorku ZnOACV lze sledovat vrstevnatou strukturu vermikulitu. Na povrchu vermikulitové částice jsou patrné menší částice, zřejmě se jedná o částice ZnO. Jejich tvar je nepravidelný. Na snímku vzorku ZnOCIV je vidět na povrchu vermikulitových částic, které stále vykazují vrstevnatou strukturu, velké množství drobných částic ZnO. Částice vermikulitu jsou v obou vzorcích různých tvarů. Na snímku ZnOACV mají částice vlnité okraje a tvoří tvary. Na snímku ZnOCIV mají částice okraje vlnité s občasnými ostrými hranami a nejsou zde vidět žádné tvary.

Při použití $Zn(ac)_2$ jako prekurzoru vznikly v případě mletí v atmosféře dusíku velmi tvrdé agregáty částic.

2.5 Analýza velikosti částic

K určení velikosti částic byl zvolen postup dynamického rozptylu světla. Tato metoda je vhodná pro částice velikosti od 0,3 nm – 10 μm. Malé částice umístěné v rozpouštědle konají Brownův pohyb, který je způsoben pohybem molekul rozpouštědla. Čím větší jsou molekuly rozpouštědla tím je Brownův pohyb pomalejší.

K měření byl použit laserový difrakční analyzátor HORIBA LA – 950 se dvěma zdroji modrého a červeného světla s krátkou vlnovou délkou.

Velikost částic je vyjadřována hodnotami d_{50} (medián), d_{43} (průměrná velikost), d_m (modus) a span (rozptyl, určuje přesnost měření). Výsledky jsou shrnuty v Tabulce č.4.

Tabulka č.4: Naměřené hodnoty velikostí částic.

Vzorek	d_{50} [μm]	d_{43} [μm]	d_m [μm]	d_{10} [μm]	d_{90} [μm]	Span
V	22,38	13,40	14,21	9,11	41,83	1,12
V 300_15	7,97	8,38	8,21	5,05	12,29	0,91
V 300_60	7,09	7,46	7,19	4,48	10,98	0,92
V 500_15	12,35	13,40	12,37	7,35	20,75	1,09
V 500_15N2	7,76	8,08	8,19	5,01	11,53	0,84
V 500_60	10,86	11,82	10,86	5,91	18,89	1,20
V 700_15	12,75	13,91	12,43	7,20	22,03	1,16
V 700_60	9,14	10,37	10,84	2,28	19,83	1,92
ZnO	0,07	0,07	0,07	0,06	0,09	0,42
ZnO 300_15	1,52	1,63	1,85	0,15	3,14	1,96
ZnO 300_60	0,68	0,51	0,84	0,08	0,98	1,32
ZnO 500_15	0,77	0,59	0,85	0,09	0,98	1,15
ZnO 500_15N2	1,33	1,63	1,85	0,14	3,63	2,62
ZnO 500_60	0,47	0,64	0,60	0,08	0,66	1,25
ZnO 700_15	0,49	0,47	0,63	0,08	0,86	1,57
ZnO 700_60	0,79	0,60	0,91	0,11	1,00	1,14
ZnOCIV		12,55	10,82	5,53	21,62	1,48
ZnOCIVN2	7,13	7,54	7,23	3,56	12,17	1,20
ZnOACV		8,61	8,20	3,96	14,15	1,33
ZnOACVN2	14,65	18,73	12,43	6,32	36,88	2,09

Nezpracovaný vermikulit má průměrnou velikost částic 13,40 μm. Větší průměrnou velikost částic má pouze vzorek V 700_15. Z tabulky č.4 je patrné, že vermikulit s nejmenšími částicemi je V 300_60, následován V 300_15. Vyšší rychlost mletí s největší pravděpodobností způsobuje slepování malých částic ve větší. Všechny

vzorku vermikulitu vykazují menší velikost částic při 60 minutovém mletí. To je způsobeno procesem mletí. V počátečních fázích mletí dochází ke spojování částic ve větší celky. V průběhu mletí však nastane okamžik, kdy se vyrovná toto spojování částic s jejich štěpením a dochází tak k jejich redukcí. Částice se redukují až do doby než dosáhnou kritické velikosti, pod kterou již nemohou klesnout. Pokud mletí nadále pokračuje tyto malé částice se začnou znovu slepovat ve větší kusy. Toto vysvětluje, proč částice mleté při větší rychlosti vykazují vyšší velikost. Vyšší rychlost mletí jim umožní dosáhnout kritické velikosti rychleji, než při užití nižší rychlosti a tak se začnou dříve spojovat. Jedinou výjimku v tomto ohledu tvoří vzorek V 700_60, který má menší částice než vzorek V 700_15. U tohoto vzorku došlo nejspíše v průběhu mletí k porušení struktury.

Nezpracovaný ZnO má průměrnou velikost částic 0,07 μm . Všechny ostatní vzorky ZnO mají částice větší. Ze vzorků ZnO obsahuje největší částice ZnO 300_15, tyto částice jsou mnohonásobně větší než u nezpracovaného ZnO. To souhlasí i se snímkem ze SEM. Toto krátkodobé mletí při rychlosti 300 otáček za minutu utvořilo pouze agregáty. Za tak krátkou dobu mletí nebylo u toho vzorku dosaženo rovnováhy mezi svařováním za studena a štěpením a tak došlo pouze ke tvorbě velkých částic. U vzorku ZnO 300_60 už k ustálení rovnováhy mezi těmito jevy došlo což potvrzuje průměrná velikost částic 0,51 μm . Platí zde, že při vyšší rychlosti mletí je velikost částic menší. Nejmenší částice obsahuje vzorek ZnO 500_60. U tohoto vzorku bylo dosaženo kritické velikosti částic později než u ZnO 700_60, důsledkem nižší rychlosti mletí, a tak k opětovnému spojování malých částic docházelo po menší dobu než u ZnO 700_60. Proto poskytuje nejmenší částice.

Vermikulit mletý v atmosféře dusíku má menší průměrnou velikost částic než vermikulit mletý za stejných podmínek bez atmosféry dusíku. Rozdíl 5,32 μm je dosti velký. Tento rozdíl ve velikostech je vidět i na snímcích z SEM. Dusík v tomto případě minimalizuje aglomeraci menších částic ve větší a výsledný vzorek je velikostně homogennější.

ZnO mleté v atmosféře dusíku (ZnO 500_15N₂) má větší průměrnou velikost částic než ZnO mleté za stejných podmínek bez dusíku (ZnO 500_15). Částice jsou větší o 1.4 μm . Dusík v tomto případě nezabraňuje aglomeraci částic jako u vermikulitu, a spíše

podporuje tvorbu větších částic. Tento proces lze vysvětlit procesem Oswaldova zrání částic.

Velikosti částic nanokompozitního materiálu se liší v závislosti na použitých prekurzorech. Menší částice vznikly u vzorku, kde byl jako prekurzor použit $\text{Zn}(\text{ac})_2$. Při mletí v ochranné atmosféře, se u vzorku připravovaného z prekurzoru ZnCl_2 projevil stejný efekt jako při mletí samotného vermikulitu a to zmenšení částic. Došlo ke zmenšení průměrné velikosti částic o 5,01 μm . Při užití $\text{Zn}(\text{ac})_2$ prekurzoru došlo ke značnému zvýšení průměrné velikosti částic a to o 10,12 μm . Projevil se zde tedy stejný efekt jako při mletí ZnO v atmosféře dusíku. Dá se předpokládat, že zárodky částic ZnO vzniknou při použití prekurzoru $\text{Zn}(\text{ac})_2$ rychleji než při užití ZnCl_2 . U vzorku ZnOCl_2 tedy v průběhu mletí převládá fáze vermikulitu a dochází ke velikostní homogenizaci částic.

Sloupec span v Tabulce č.4 určuje přesnost měření. Čím bližší k 3, tím přesnější měření. Největší odchylka nastala při měření vzorku ZnO kde je hodnota span pouze 0,42 toto měření bylo tedy nejméně přesné. Nejpřesnější měření proběhlo u vzorku $\text{ZnO}_{500_15\text{N}_2}$.

2.6 Fázová analýza materiálu

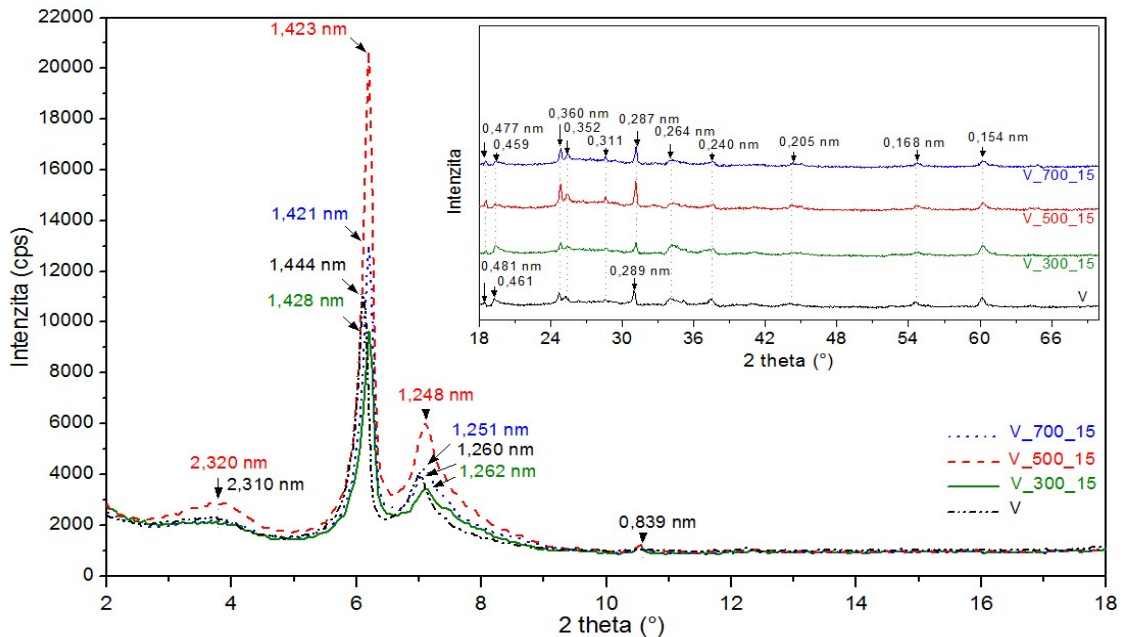
K určení fází v materiálu bylo užito RTG difrakční analýzy. Jedná se o nedestruktivní metodu založenou na difrakci rentgenového záření na krystalu. Směr a intenzita difragovaných paprsků závisí na vnitřní struktuře vzorku. V pravidelně uspořádané periodické struktuře krystalu dochází ke vzniku maxim popsaných Braggovou rovnicí (1):

$$2d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda. \quad (1)$$

Interferenční maxima jsou zachycována detektorem a je jim přiřazena difrakční rovina a pomocí těchto rovin lze identifikovat strukturu látky.

Měření jednotlivých vzorků proběhlo na rentgenovém difraktometru značky Rigaku Ultima IV (Japonsko) v Bragg-Brentanově uspořádání se scintilačním detektorem. Tento přístroj využívá jako zdroj rentgenového záření měděnou lampu $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,154$ nm). RTG difrakční záznamy byly pořízeny za konstantních podmínek napětí 40 kV a

proudu 40 mA po dobu 1500 s. Grafické zpracování RTG difrakčních záznamů bylo provedeno pomocí programu OriginPro8.

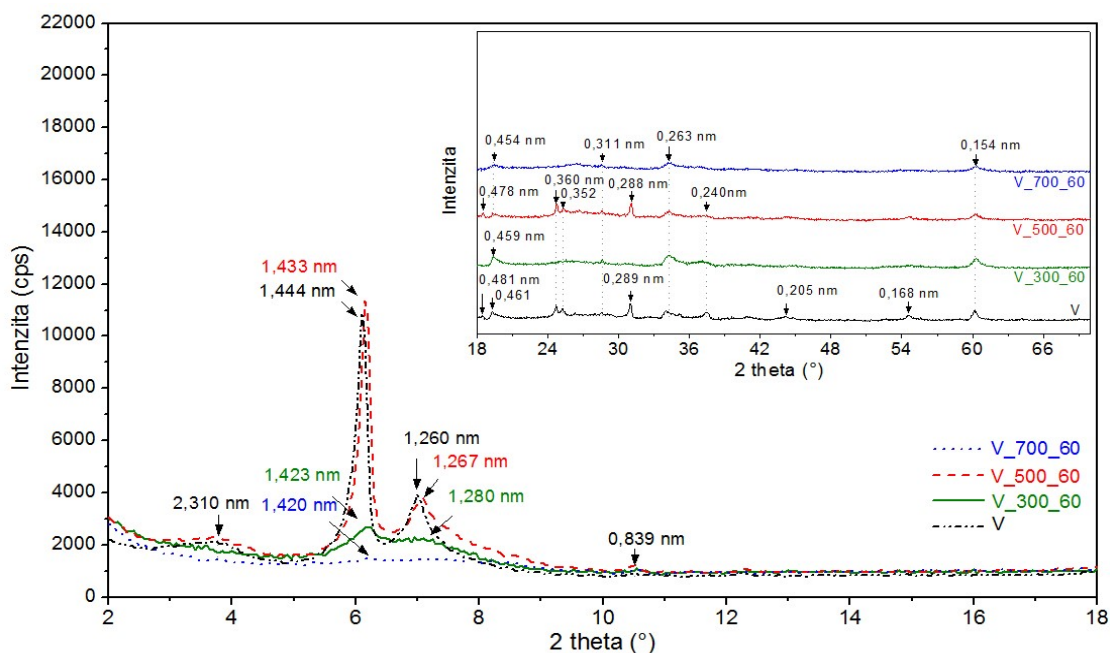


Obrázek č.15: RTG difrakční záznamy vermikulitů mletých 15 minut.

Černá křivka znázorňuje původní neupravený vermikulit (V). Nejvyšší pík odpovídá mezirovinné vzdálenosti $d = 1,444$ nm a druhému nejvyššímu odpovídá mezirovinná vzdálenost $d = 1,260$ nm. Pík s mezirovinnou vzdáleností $d = 0,839$ nm odpovídá příměsi tremolitu. Reflexe s hodnotou $d = 1,444$ nm a po ní následující sekvence se podobají přírodnímu Mg-vermikulitu, který má mezivrstevné kationty obaleny dvěma vrstvami vody [42]. Mezirovinná vzdálenost $d = 1,260$ nm odpovídá také 2 vrstvám vody v mezivrstevném prostoru.[42]

U vzorků mletých 15 min došlo pouze k malým změnám oproti původnímu vermikulitu. Všechny tři vzorky, V 300_15, V 500_15 a V 700_15 mají zachovány hlavní píky vermikulitu. U vzorku V 300_15 došlo především ke snížení intenzity a k mírnému rozšíření píků. Naopak, u vzorků V 500_15 a V 700_15 došlo k nárůstu intenzity. Tyto změny mohou být důsledkem změny velikosti částic ve vzorcích po mletí. Velikost částic naměřena u vzorku V 300_15 je 8,38 μm , zatímco u vzorku V500_15 a V700_15 byly naměřeny větší částice, a to 13,40 μm a 13,91 μm . Dále u těchto vzorků došlo pouze k nepatrným změnám mezirovinných vzdáleností. Ve vzorku V 300_15 na $d = 1,428$ a $d = 1,262$ nm, ve vzorku V500_15 na $d = 1,421$ a $d = 1,251$ nm a ve vzorku V700_15 na $d = 1,423$ a $d = 1,248$ nm oproti původnímu vermikulitu.

Tyto změny mohou být způsobeny mírnou ztrátou vody z mezivrstevného prostoru. Takto malá ztráta vody by mohla být způsobena velmi krátkým lokálním nárůstem teploty, nebo voda mohla být z mezivrstevného prostoru vytlačena při kontaktu mlecích těles s vermikulitem. Ve všech vzorcích se nachází pík s mezivinnou vzdáleností $d = 0,839$ nm patřící příměsi tremolitu. Vrstevnatá struktura u všech vzorků mletých po dobu 15 min zůstává zachována.

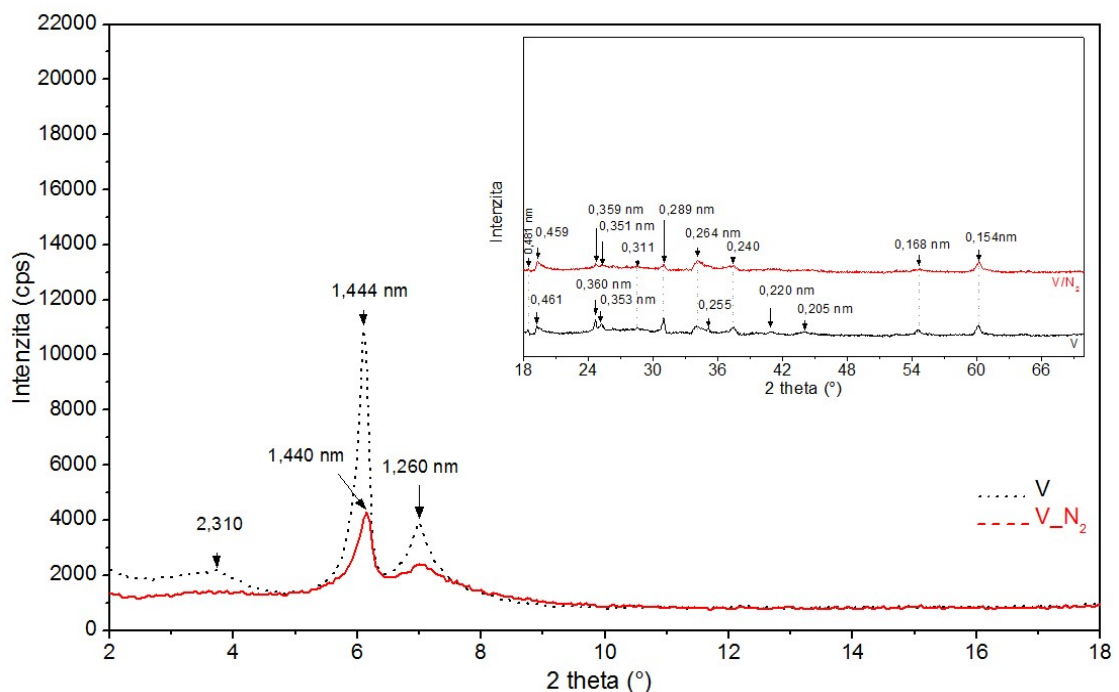


Obrázek č.16: RTG difrakční záznamy vermikulitů mletých 60 minut.

U vzorku V 300_60 mají píky nízkou intenzitu a široký profil. Došlo k poklesu mezivinné vzdálenosti z $d = 1,444$ na $d = 1,423$ nm což je stejná vzdálenost jako u vzorku V 500_15. Došlo tedy k mírnému úbytku vody z mezivrstevného prostoru. Mezivinná vzdálenost $d = 1,26$ nm se zde změnila na $d = 1,280$ nm což nám naznačuje mírnou exfoliaci vzorku. Některé píky vymizely úplně. To je způsobeno ještě větším zmenšením částic než při 15 minutovém mletí. I zde je přítomen pík odpovídající tremolitu. Vzorek si stále zachovává vrstevnatou strukturu.

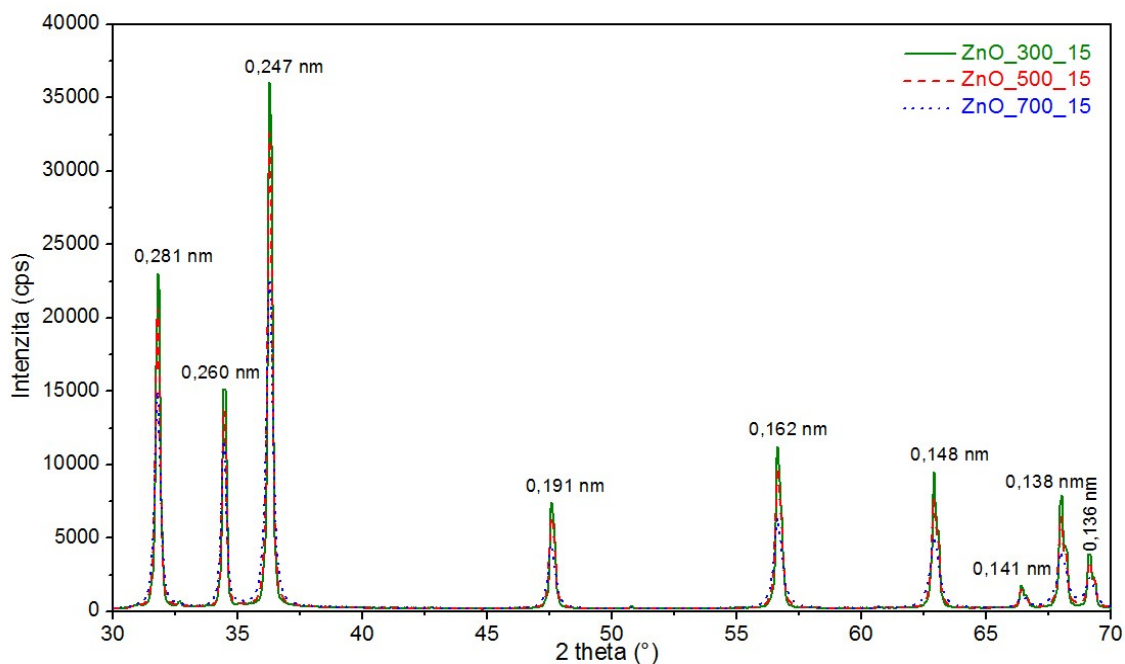
Vzorek V 500_60 vykazuje velmi podobný záznam jako nezpracovaný vermikulit. Píky jsou však o něco širší. To je způsobeno menší velikostí částic. Tento vzorek vykazuje největší intenzity píků, vzorků mletých 60 minut, protože obsahuje největší částice ze všech vzorků mletých 60 minut. Mezivinná vzdálenost $d = 1,444$ nm se zde změnila na $d = 1,433$ nm, došlo tedy k úbytku mezivrstevní vody. Mezivinná

vzdálenost $d = 1,267$ oproti $d = 1,26$ naznačuje mírné oddálení jednotlivých vrstev. I zde se nachází tremolit. Vrstevnatá struktura tohoto vzorku zůstala zachována. Vzorek V 700_60 vykazuje ztrátu většiny píků. Hlavní pík zůstal částečně zachován a odpovídá mu mezirovinná vzdálenost 1,420 nm oproti původnímu vermikulitu kde je tato vzdálenost 1,444 nm se jedná o pokles způsobený úbytkem mezivrstevní vody. Difrakční záznam naznačuje, že u toho vzorku došlo ke strukturální deformaci. Z tohoto důvodu byl tento vzorek podroben glykolaci. Glykolace tento předpoklad potvrdila. Intenzivní mletí vermikulitu způsobuje delaminaci, difuzi atomů a lámání vrstev. To vede k deformaci jeho struktury a může to vést k její úplné destrukci. Vermikulit se pak stane amorfním.



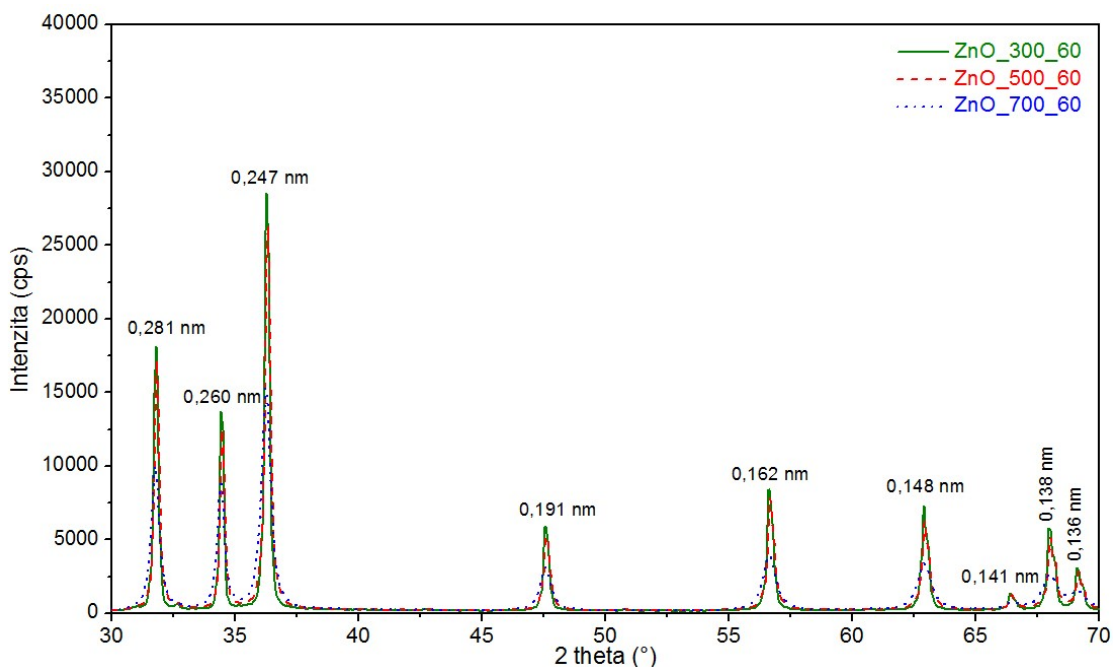
Obrázek č.17: RTG difrakční záznam vermikulitu mletého v atmosféře dusíku.

Vermikulit mletý v atmosféře dusíku vykazuje pokles intenzity píků oproti nezpracovanému vermikulitu. Některé píky vymizely úplně. To je způsobeno poklesem velikosti částic u zpracovaného materiálu. Mezirovinná vzdálenost $d = 1,440$ nm svědčí o velmi malém úbytku mezivrstevní vody. U tohoto vzorku se již nenachází pík odpovídající příměsi tremolitu. Mezirovinná vzdálenost vzorku V 500_15 je $d = 1,423$ nm a u vzorku V _ 500_15N2 je $d = 1,440$ nm. Dusík tedy pomáhá udržovat mezivrstevní vodu ve struktuře. Vzorek si stále zachovává vrstevnatou strukturu.



Obrázek č.18: RTG difrakční záznamy ZnO mletých 15 minut.

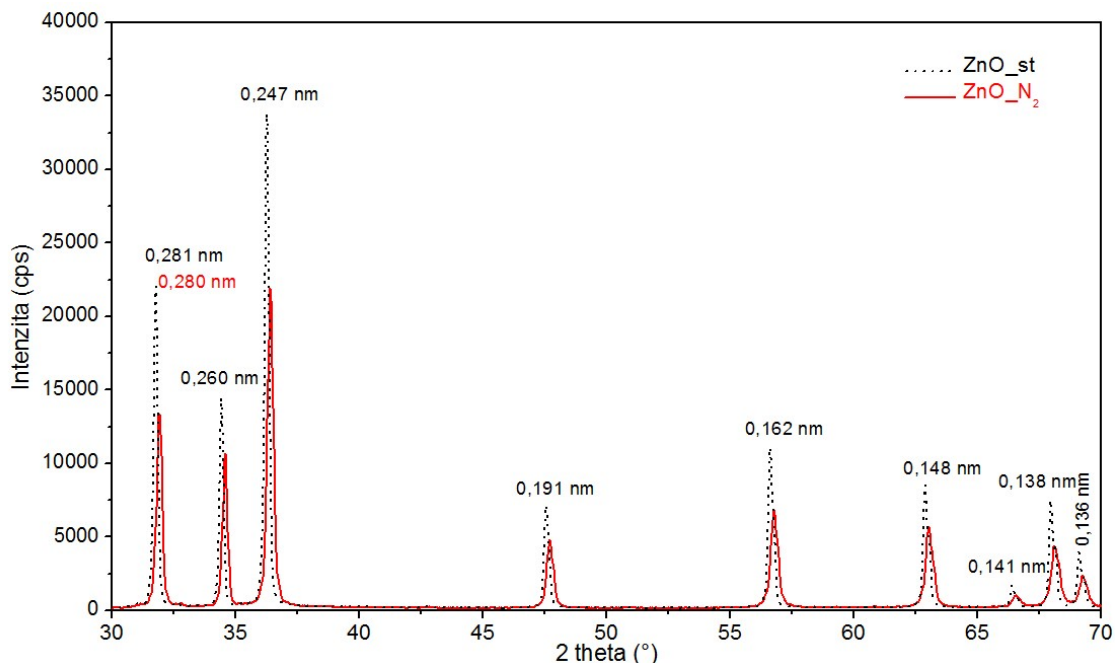
Z Obrázku č.33 je jasně vidět, že rychlost mletí při době mletí 15 minut, způsobuje pokles intenzity píku a jeho mírné rozšíření. To je nejspíše způsobeno poklesem velikosti částic a také poklesem velikosti krystalitů. Hexagonální struktura ZnO zůstává zachována.



Obrázek č.19: RTG difrakční záznamy ZnO mletých 60 minut.

Při mletí po dobu 60 minut, dochází ke stejnému efektu jako při mletí po 15 minut. Se zvyšující se rychlostí mletí klesá intenzita píků a stávají se o něco málo širšími.

S tímto je spojena změna velikosti částic a krystalitů. I při takto dlouhém mletí zůstává hexagonální struktura zachována.



Obrázek č.20: RTG difrakční záznam ZnO mletého v atmosféře dusíku.

ZnO mleté v dusíkové atmosféře si zachovává stejné píky jako nezpracovaný ZnO. Tyto píky se nachází téměř při identických hodnotách úhlu 2Θ pro oba vzorky. Zpracované ZnO má nižší intenzity píků. To je způsobeno nižší velikostí krystalitů zpracovaného vzorku a také větším množstvím strukturních poruch, které vznikly při mletí. ZnO zpracovaný v atmosféře dusíku si však stále zachovává hexagonální strukturu.

Z Scherrerovy rovnice (2) lze vypočítat velikost krystalitů.

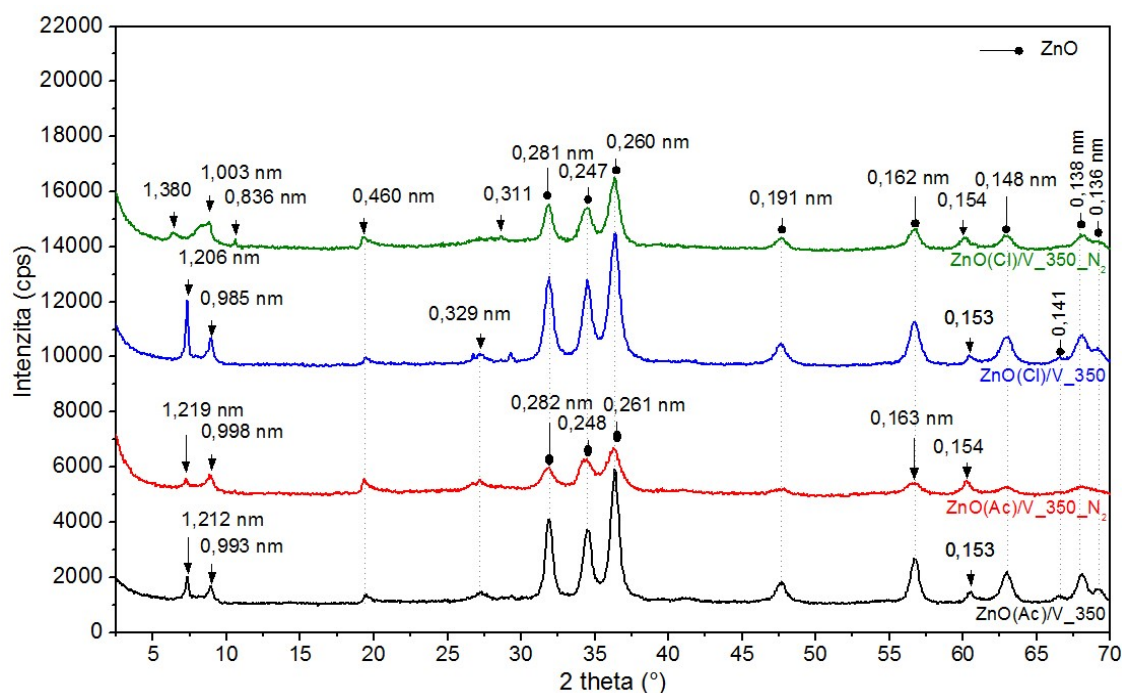
$$L = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta}, \quad (2)$$

kde K v rovnici značí tvarový faktor (pro tento případ byl použit tvarový faktor 0,89), λ značí vlnovou délku použitého záření (v tomto případě 0,154 nm), B značí šířku reflexe v polovině její intenzity a Θ je úhel dopadu. Vypočtené velikosti krystalitů jsou shrnuty v tabulce č.5.

Tabulka č.5: Velikost krystalitů pro vzorky ZnO.

Vzorek	Velikost krystalitů [nm]
ZnO	55,17
ZnO 300_15	53,93
ZnO 300_60	45,98
ZnO 500_15	48,41
ZnO 500_15N2	36,60
ZnO 500_60	44,42
ZnO 700_15	35,66
ZnO 700_60	18,80

Největší krystality obsahuje nezpracovaný ZnO. Velikost krystalitů klesá při zvyšující se rychlosti mletí a také při delší době mletí. Hodinové mletí poskytuje oproti 15 minutovému mletí menší krystality při všech rychlostech. Nejvíce je tento rozdíl poznat u vzorku ZnO 700_15 a ZnO 700_60 kde velikost krystalitů klesla skoro o polovinu. U vzorků mletých při rychlostech 300 a 500 otáček za minutu rozdíly ve velikosti krystalitů nejsou tak výrazné. Velikost krystalitů rovněž klesla při mletí v dusíkové atmosféře. Velikost krystalitů vzorku ZnO 500_15N2 je o 11,81 nm menší než u vzorku ZnO 500_15.



Obrázek č.21: RTG difrakční záznamy nanokompozitních materiálů.

Všechny 4 vzorky mají identický difrakční záznam. Liší se pouze v intenzitě píků a jejich šířce. To je způsobeno rozdílnými velikostmi částic vermikulitu a ZnO v jednotlivých vzorcích, množstvím strukturních poruch a velikosti krystalitů. Píky do úhlu $2\Theta = 30^\circ$ přísluší vermikulitové matici. Následujících 5 píků přísluší ZnO. Píky s mezirovinnými vzdálenostmi $d = 0,153 \text{ nm}$; $0,154 \text{ nm}$; $0,153 \text{ nm}$; $0,154 \text{ nm}$ patří vermikulitové matici. A zbylé píky patří opět ZnO. Z tohoto difrakčního záznamu lze soudit, že se podařilo připravit nanokompozitní materiál vermikulitu s ZnO.

Vzorky mleté v atmosféře dusíku vykazují nižší intenzitu píků oproti vzorkům, které nebyly mleté v dusíkové atmosféře. U vzorku ZnOCIVN2 je to zřejmě způsobeno poklesem velikosti částic, která byla způsobena dusíkem a přítomností většího množství strukturních poruch. U vzorku ZnOACVN2 je tento pokles způsoben zmenšením velikostí krystalitů a přítomností strukturních poruch.

3. ZÁVĚR

V rámci této bakalářské práce byly pomocí planetárního kulového mlýna mechanicky zpracovávány vzorky vermikulitu, ZnO a připraveny nanokompozitní materiály na bázi vermikulit/ZnO. Připravené vzorky byly zpracovávány za různých rychlostí mletí (15 a 60 minut) a za použití ochranné v inertní atmosféry dusíku.

Pomocí softwaru EasyGTM bylo zjištěno, že při mletí čistého vermikulitu, ZnO nebo kompozitního materiálu teplota a tlak uvnitř mlecí nádoby roste. Při vyšších rychlostech dosahuje teplota i tlak vyšších hodnot než při rychlostech nižších. To samé platí i pro dobu mletí.

Při mletí vermikulitu dochází ke zmenšování částic. Mechanickým zpracováním vermikulitových částic v atmosféře dusíku dochází k jejich zmenšení oproti jejich zpracování v inertní atmosféře dusíku za stejných podmínek. Při mletí vermikulitu v inertní atmosféře se netvoří částice destičkovitého tvaru, jeho povrch je hladší a okraje jsou oblé a nepravidelné.

Při mletí ZnO dochází prvně ke zvětšování velikosti částic (aglomeraci) a následně ke zmenšení těchto aglomerátů. Mletím ZnO v atmosféře dusíku dochází rovněž k aglomeraci, přičemž klesá velikost krystalitů ZnO částic. Oba vzorky si zachovávají hexagonální strukturu a částice mají nepravidelné zaoblené tvary.

Při mechanochemickém zpracování vermikulitu s různými prekurzory pro tvorbu ZnO se ukázalo, že výsledná velikost částic závisí na použitém prekurzoru. Částice kompozitu z prekurzoru ZnCl_2 jsou menší než ty, kde byl použit $\text{Zn}(\text{ac})_2$. Mletím v atmosféře dusíku došlo u vzorku s ZnCl_2 k redukci částic zatímco u vzorku s $\text{Zn}(\text{ac})_2$ došlo ke zvětšení. Ve všech případech byly částice ZnO uchyceny na povrchu vermikulitových částic. Vzorek s $\text{Zn}(\text{ac})_2$ má vermikulitové částice s vlnitými okraji, které tvoří tvary. Po zpracování v atmosféře dusíku tvary vymizí a kraje jsou oblé a vlnité. Vzorek s ZnCl_2 má vermikulitové částice s vlnitými okraji s občasnými ostrými hranami. Po zpracování v atmosféře dusíku se objeví tvary se spojitými oblými okraji.

Bakalářská práce vznikla s finanční podporou SGS projektu č. SP 2018/74 „Mechanicky aktivované hybridní nanokompozitní materiály“.

LITERATURA

- [1] C. Suryanarayana, *Mechanical alloying and milling*, Progres in Materiala Science Vol. 46 (2001) 1-184.
- [2] P. Balaz, *Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering Springer – Verlag Berlin Heidelberg, 2008. ISBN: 978 – 3 – 540 – 74854 – 0.*
- [3] Planetary Micro Mill PULVERISSETE 7 premium line, www.fritsch.de [online]. [cit. 28.02.2018]. Dostupný na WWW: <http://www.fritsch-international.com/sample-preparation/milling/planetary-mills/details/product/pulverisette-7-premium-line/>
- [4] Agate Jar (500ml) with milling ballsfor SFM1 Milling machine – EQ–MJ-500A, www.mtixl.com [online]. [cit. 28.2.2018] Dostupný na WWW: <http://www.mtixtl.com/Agatejarofsfm1millingmachine32lbs500ml.aspx>
- [5] A. Calka, J.I. Nikolov, B.W. Ninham,,J.J. deBarbadillo, *et al.* (Eds.), *Mechanical alloying for structural applications*, ASM International, Materials Park, OH (1993), 189-195.
- [6] A. Calka, A.P. Radlinski, *Universal high performance ball-milling device and its application for mechanical alloying*. Materials Science and Engineering : A, Vol. 134 (1991), 1350-1353.
- [7] L. Lü, M. O. Lai, *Introduction to Mechanical Alloying*, Mechanical Alloying (1998) 1 -9.
- [8] Y.H. Park, H. Hashimoto, R. Watanabe, *Morphological Evolution and Amorphization of Ti/Cu and Ti/Al Powder Mixtures during Vibratory ball Milling*, Mater. Sci. Forum (1992) 59-66.
- [9] W. Guo, A. Iasonna, M. Magini, S. Martelli, F. Padella, *Synthesis of amorphous and metastable Ti₄₀Al₆₀ alloys by mechanical alloying of elemental powders*, Journal of Matteredials Science, Vol. 29 (1994) 2436-2444.
- [10] Z.H. Chin, T.P. Perng, *Amorphization of Ni-Si-C Ternary Alloy Powder by Mechanical Alloying*, Materials Science Forum (1997) 121-126.
- [11] M. Kis-Varga, D. L. Beke, *Phase Transitions in Cu-Sb Systems Induced by Ball Milling*, Materials Science Forum (1996) 465-470.

- [12] Precise Controlled Atmosphere GLOVE Box, <https://www.labconco.com> [online]. [cit. 13.05.2018] Dostupný na WWW: <https://www.labconco.com/product/precise-controlled-atmosphere-glove-boxes-2/453>
- [13] Y. Muramatsu, S. Wanikawa, M. Ohtaguchi, H. Okada, F. Abe *Gas contamination due to Milling Atmospheres of Mechanical Alloying and Its Effect on Impact Strength*, Materials Transactions (2005) 681 – 686.
- [14] Y.Chen, T. Halstead, J.S. Williams, *Influence of milling temperature and atmosphere on the synthesis of iron nitrides by ball milling*, Materials Science and Engineering (1996) 24-29.
- [15] Y. Jiraskova, J. Bursik, J. Cizek, D. Jancik *Solid-state reaction during mechanical milling of Fe-Al under nitrogen atmosphere*, Journal of Alloys and Compounds (2013) 106 – 111.
- [16] T.S Ong, H, Yang, *Effect of atmosphere on the mechanical milling of natural graphite*, Carbon (2000) 2077 – 2085.
- [17] A.M. Glushenkov, H.Z. Zhang, Y.Chen, *Reactive ball milling to produce nanocrystalline ZnO*, Materials Letters (2008) 4047-4049.
- [18] J.Huot, E. Akiba, T. Takada *Mechanical alloying of Mg-Ni compounds under hydrogen and inert atmosphere*, Journal of Alloys and Compounds, (1995) 815 – 819.
- [19] T. Tsuzuki, P. G. McCormick, *Mechanochemical synthesis of nanoparticles*, Journal of Materials Science (2004) 5143-5146.
- [20] J. Ding, W. F. Miao, P. G. McCormick, R. Street, *Mechanochemical synthesis of ultra fine Fe powder*, Applied Physics Letters (1995) 3804 – 3806.
- [21] J Ding, T Tsuzuki, P G McCormick, R Street, *Ultrafine Co and Ni particles prepared by mechanochemical processing*, Journal of Physics D: Applied Physics (1996) 2365 – 2369.
- [22] J. Ding, T. Tsuzuki, P. G. McCormick, *Microstructural evolution of Ni – NaCl mixtures during mechanochemical reaction and mechanical milling*, Journal of Materials Science (1999) 5293 – 5298.
- [23] J.DingT.TsuzukiP.G.McCormick, *Mechanochemical synthesis of ultra fine ZrO₂ powder*, Nanostructured Materials (1997) 75 – 81.
- [24] M. Seyedi, S. Haratian, J. Vahdati Khaki, *Mechanochemical Synthesis of Fe₂O₃ Nanoparticles*, Procedia Materials Science (2015) 309 – 313.
- [25] T. Tsuzuki, J. Ding, P. G. McCormick, *Mechanochemical synthesis of ultrafine zinc sulfide particles*, Physica B : Condensed Matter (199) 378 – 387.

- [26] T. Tsuzuki, P. G. McCormick, *Synthesis of ultrafine Ce₂S₃ powder by mechanochemical processing*, Material Science (1999) 315 – 317.
- [27] C.C. Koch *The synthesis and structure of nanocrystalline materials produced by mechanical attrition : A review*, Nanostructured materials (1993) 109-129.
- [28] H. Gleiter *Nanocrystalline materials*, Progress in Materials Science (1989) 223-315.
- [29] C.C Koch, *Synthesis of nanostructured materials by mechanical milling : problems and opportunities*, Nanostructured materials (1997) 13-22.
- [30] VALÁŠKOVÁ, Marta. *Vybrané vrstevnaté silikáty a jejich modifikované nanomateriály*. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2012. ISBN 978-80-7204-811-3.
- [31] Vermikulit 2 0 – 3 mm 100L, www.agroprofi.cz [online]. [cit. 26.2.2018]. Dostupný na WWW: <http://www.agroprofi.cz/vermikulit-2-0-3-mm-100-1>
- [32] K. Čech Barabaszová, M. Valášková, *Characterization of vermiculite particles after different milling techniques*, Powder Technology (2013) 277-283.
- [33] K. Čech Barabaszová *Nanotechnologie a nanomateriály*. Ostrava: Tiskárna Schenk, 2006. ISBN 80-248-1210-X.
- [34] V. Balek, J.L. Pérez-Rodríguez, J. Šubrt, J. Poyato, *Thermal behaviour of ground vermiculite*, Therm. Anal. Calorim. (2007) 819-823.
- [35] Struktura ZnO, muzeum.mineral.cz [online]. [cit. 26.2.2018]. Dostupný na WWW: http://muzeum.mineral.cz/mineralogie/ucebnice/obecna_min/images/o_4-26.gif
- [36] JAGADISH, Chennupati a PEARTON, Stephen. *Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures: processing, properties and applications*. Boston: Elsevier, 2006. ISBN 00-804-4722-8.
- [37] A. Kołodziejczak-Radzimska, T. Jesionowski, *Zinc Oxide – From Synthesis to Application : A Review*, Materials (2014) 2833-2881.
- [38] N. Salah, S. S Habib, Z. H Khan, A. Memic, A. Azam, E. Alarfaj, N. Zahed, S. Al-Hamedi, *High-energy ball milling technique for ZnO nanoparticles as antibacterial material*, Int J Nanomed (2011) 863-869.
- [39] L. Sun, W.Cheng, F. Lin, X. Ma, W. Shi, *Changes of structure and optical energy gap induced by oxygen pressure during the deposition of ZnO films*, Physica B:Condensed Matter, Vol. 381 (2006) 109-112.
- [40] O. Yamamoto, M. Komatsu, J. Sawai, Z. Nakagawa, *Effect of lattice constant of zinc oxide on antibacterial characteristic*, J Mater Sci Mater Med (2004) 847-851.
- [41] J. Leitner, D. Sedmidubský, *Příprava, vlastnosti a využití nanostrukturovaného ZnO*, Chemické listy 110 (2016) 406-417.

[42] M. Valášková, J. Kupková, G. S. Martynková, J. Seidlerová, V. Tomášek, M. Ritz, K. Kočí, V. Klemm, D. Rafaja, *Comparable study of vermiculites from four commercial deposits prepared with fixed ceria nanoparticles*, *Applied Clay Science* (2018) 164 – 174.