

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2023

Kopecká Kateřina

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Fakulta obecné a anorganické chemie

Možnosti modifikace skel v mikrovlnné peci

Bakalářská práce

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2022/2023

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Kateřina Kopecká**
Osobní číslo: **C20114**
Studijní program: **B0531A130025 Chemie**
Téma práce: **Možnosti modifikace skel v mikrovlnné peci**
Téma práce anglicky: **Possibilities of glass modification in a microwave reactor**
Zadávací katedra: **Katedra obecné a anorganické chemie**

Zásady pro vypracování

1. Proveďte rešerši prací věnovaných tepelnému opracování skel a možných zdrojů energie užívaných pro výrobní i laboratorní měřítka a využití mikrovln v chemické laboratoři obecně.
2. Optimalizujte podmínky pro tvorbu vrstev z komerčních frit a spojování oxidových objemových skel pomocí mikrovlnné pece.
3. Charakterizujte připravené materiály vhodnými dostupnými technikami.

Rozsah pracovní zprávy:
Rozsah grafických prací:
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Dle pokynů vedoucího práce.

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Petr Knotek, Ph.D.**
Katedra obecné a anorganické chemie

Konzultant bakalářské práce: **Ing. Jiří Schwarz, Ph.D.**
Katedra obecné a anorganické chemie

Datum zadání bakalářské práce: **24. února 2023**

Termín odevzdání bakalářské práce: **30. června 2023**

prof. Ing. Petr Němec, Ph.D. v.r.
děkan

L.S.

prof. Ing. Roman Jambor, Ph.D. v.r.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2023

Prohlašuji:

Práci s názvem “Možnosti modifikace skel v mikrovlnné peci“ jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 29. 6. 2023

Kopecká Kateřina

PODĚKOVÁNÍ

Ráda bych poděkovala vedoucímu bakalářské práce Ing. Petru Knotkovi, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady, čas a trpělivost věnovaný při zpracovávání této práce. Dále bych chtěla poděkovat konzultantovi Ing. Jiří Schwarzovi, Ph.D. za pomoc při psaní této práce. Také děkuji Ing. Janu Smolíkovi, Ph.D. za pomoc při spékání a měření vzorků na optickém mikroskopu a za odborné konzultace. Kolektivu Společné laboratoře chemie pevných látek také děkuji za odbornou pomoc a příjemnou atmosféru. Zvláštní poděkování patří celé mé rodině a příteli za podporu během studia.

ANOTACE

Tato bakalářská práce se zabývá možností opracování skelných materiálů v mikrovlnné peci. Cílem této práce bylo dosáhnout spojení smaltu se skelným materiálem a dvou na sobě položených vzorků objemového skla. Jednotlivé smalty byly charakterizovány z pohledu chemického složení, velikosti zrn a teplotní roztažnosti. Byl změřen reálný výkon mikrovlnné trouby a porovnán s příkonem sklářské kelímkové elektrické pece.

Pro optimalizaci podmínek sintrace byly vytvořeny sady spojovaných skelných materiálů a sintrovaných smaltů s mikroskopickým sklem. Po nalezení vyhovujícího času byla vytvořena sada s více vrstvami barevného smaltu. Vybrané vzorky spojených skelných materiálů a vícevrstvého smaltu byly zality do dentacrylu, vybroušeny a vyleštěny pro následnou optickou analýzu, kterou bylo zkoumáno rozhraní jednotlivých vzorků v řezu. Také byly vytvořeny sady s vrstvou pentahydrátu síranu měďnatého a vrstvou eutektické směsi pentahydrátu síranu měďnatého a dekahydrátu síranu sodného.

KLÍČOVÁ SLOVA

Sklo, smalt, mikrovlnné záření, fusing.

TITLE

Possibilities of glass modification in a microwave reactor

ANNOTATION

This bachelor thesis deals with the possibility of processing glass materials in a microwave oven. The aim of this thesis was to achieve the fusion of enamel with glass material and two superimposed bulk glass samples. The different enamels were characterized in terms of chemical composition, grain size and thermal expansion. The real power output of a microwave oven was measured and compared with that of a glass crucible electric furnace.

To optimize the sintering conditions, sets of bonded glass materials and sintered enamels with microscopic glass were created. After finding a suitable time, a set with multiple layers of colored enamel was created. Selected samples of bonded glass materials

and multilayer enamel were cast in dentacryl, ground and polished for subsequent optical analysis to examine the interface of the samples in section. Sets were also made with a layer of copper sulfate pentahydrate and a layer of a eutectic mixture of copper sulfate pentahydrate and sodium sulfate decahydrate.

KEYWORDS

Glass, enamel, microwave radiation, fusing.

OBSAH

SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK	11
SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK	12
ÚVOD	13
1. TEORETICKÁ ČÁST	14
1.1. Sklo.....	14
1.2. Historie	14
1.3. Druhy skelných materiálů.....	14
1.3.1. Rozdělení podle chemického složení	15
1.3.2. Rozdělení podle čirosti	15
1.3.3. Rozdělení podle barvy	15
1.3.4. Rozdělení podle zvláštních vlastností a použití	15
1.3.5. Rozdělení podle zpracovatelnosti	15
1.4. Výroba skla.....	16
1.5. Smalty.....	16
1.6. Způsoby ohřevu	17
1.6.1. Dřevo	17
1.6.2. Zemní plyn.....	18
1.6.3. Vodík (H ₂)	18
1.6.4. Mikrotavení skla laserem.....	18
1.6.5. Elektřina	19
1.6.6. Mikrovlny (fusing).....	19
1.7. Mikrovlnné záření	19
1.7.1. Historie	20
1.7.2. Aktuální využití mikrovln.....	20
2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	22
2.1. Použité materiály	22
2.2. Použité smalty	22
2.3. Mikrovlnná trouba.....	22
2.4. Pícka	22
2.5. Příprava vzorků ke spékání.....	22
2.5.1. Příprava sad objemových vzorků.....	22
2.5.2. Příprava vzorků smaltů	23
2.5.3. Příprava vzorků s mědí	23
2.5.4. Příprava vzorků s eutektickou směsí.....	23
2.5.5. Sandwich	23
2.6. Dip-coating	23
2.7. Termomechanická analýza smaltů.....	24
2.8. Rastrovací elektronová mikroskopie	24
2.9. Optická mikroskopie	24

2.9.1.	Příprava vzorků skel pro optickou mikroskopii v řezu	24
2.9.2.	Příprava vzorků smaltů pro optickou mikroskopii v řezu	24
3.	VÝSLEDKY A DISKUSE	25
3.1.	Analýza pícky.....	25
3.1.1.	Analýza vnitřní vrstvy pícky.....	25
3.1.2.	Měření teploty v pícce	26
3.2.	Měření výkonu mikrovlnné trouby.....	26
3.3.	Srovnání výkonu mikrovlnné trouby a elektrické pece	27
3.4.	Analýza pomocí rastrovací elektronové mikroskopie	28
3.4.1.	Analýza smaltů	28
3.5.	Termochemická analýza smaltů	30
3.6.	Optimalizace podmínek pro slinování smaltů	31
3.6.1.	Sada vícevrstevných smaltů s podložním materiálem	32
3.6.1.	Analýza vybraného vzorku smaltu v řezu.....	33
3.7.	Optimalizace podmínek pro slinování skelných materiálů	33
3.7.1.	Analýza skelných vzorků.....	34
3.8.	Optimalizace podmínek pro slinování vzorků s ionty mědi	36
3.9.	Sada vzorků s eutektickou směsí	39
3.10.	Optimalizace podmínek pro Dip-coating.....	40
	ZÁVĚR.....	41
	POUŽITÁ LITERATURA	42

SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK

Obrázek 1: Ramanovo spektrum vnitřní vrstvy pícky	25
Obrázek 2: Žárovky před vložením do mikrovlnné trouby (a); žárovky po vložení do mikrovlnné trouby (b)	26
Obrázek 3: Graf spotřeby energie elektrické pece	27
Obrázek 4: EDX analýza smaltů	29
Obrázek 5: Snímek zrn smaltů pro určení zrnitosti	29
Obrázek 6: Záznam termomechanické analýzy smaltu Whitevit	30
Obrázek 7: Sada vzorků po spečení při čase 4 minuty (a); podložní sklo se dvěma vrstvami a SiO ₂ sklo se čtyřmi vrstvami smaltu Bluevit (b); podložní sklo se čtyřmi a šesti vrstvami smaltu Bluevit (c)	32
Obrázek 8: Kompaktní vrstva smaltu a mikroskopického skla pod optickým mikroskopem	33
Obrázek 9: Analyzovaný vzorek zeleného a mikroskopického skla po 3 minutách spékání pod optickým mikroskopem	34
Obrázek 10: Analyzovaný vzorek zeleného a mikroskopického skla po 4 minutách slinutá pod optickým mikroskopem	35
Obrázek 11: Analyzovaný vzorek černého a bílého skla po 4 minutách spékání pod optickým mikroskopem	35
Obrázek 12: Vzorek mikroskopického skla s vrstvou CuO po spečení při čase 5 minut	36
Obrázek 13: Graf tepelného rozkladu pentahydrátu síranu měďnatého na monohydrát, bezvodý síran a oxid měďnatý	37
Obrázek 14: Vzorky s vrstvou CuSO ₄ · 5 H ₂ O po spečení při nastaveném výkonu 700, 540 a 360 W	38
Obrázek 15: Vzorek s eutektickou směsí po spečení při čase spékání 4 minuty	39
Obrázek 16: Vzorky s eutektickou směsí po spečení při čase spékání 5 minut	39
Tabulka 1: Naměřené a vypočítané hodnoty pro výpočet výkonu mikrovlnné trouby	26
Tabulka 2: Tabulka naměřených dat TMA	31

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

α_A	Koeficient teplotní roztažnosti
α_2	Koeficient teplotní roztažnosti nad bodem skelného přechodu
cm	Centimetr
cm ²	Centimetr čtverečný
COE	Koeficient tepelné expanze (Coefficient of expansion)
g	Gram
mg	Miligram
GHz	Gigahertz
hm. %	Hmotnostní procenta
J	Joule
kW	Kilowatt
kWh	Kilowatthodina
m	Metr
mm	Milimetr
MHz	Megahertz
ml	Mililitr
mol. %	Molární procenta
např.	Například
nm	Nanometr
P	Výkon
ppm	Díl na jeden milion (parts per milion)
Q	Teplo
s	Sekunda
SEM	Rastrovací elektronová mikroskopie (Scanning electron microscopy)
t	Čas
T _g	Teplota skelného přechodu
T _s	Teplota deformace
V	Volt
W	Watt
μm	Mikrometr
ΔT	Změna teploty

ÚVOD

Sklo je v dnešní době hojně využívaný materiál, běžně se využívá k výrobě oken či nádobí, a to jak kuchyňského, tak i laboratorního. K jeho výrobě či opracování lze užit ohřevu pomocí dřeva, zemního plynu, elektřiny, ale i mikrovln. K ohřevu pomocí mikrovln je zapotřebí speciální pírka, do které se skleněné vzorky vkládají a umožňuje konverzi mikrovln na teplo. V průmyslu se ovšem tato metoda příliš nevyužívá, používá se převážně pro umělecké potřeby.

V průmyslu se pro výrobu skla využívají různé zdroje tepla. V minulosti se využívalo dřevo, ovšem vzhledem k vykácení velké části lesů se od tohoto způsobu upustilo. V dnešní době se hojně využívá zejména ohřev zemním plynem nebo elektřinou. Ovšem využívání těchto zdrojů je jak ekonomicky, tak ekologicky náročné a v současné době nejisté.

1. TEORETICKÁ ČÁST

1.1. Sklo

Sklo je amorfnní nekystalická látka, vyrobená tavením surovin a následným prudkým ochlazením vzniklé skloviny. Skelný stav vzniká plynulým přechodem z kapalného stavu do pevného stavu. Při ochlazování dochází k růstu viskozity do takové míry, že materiál se makroskopicky jeví jako pevná látka. Ovšem jakožto amorfnní látka struktura skla postrádá pravidelné, symetrické a periodické uspořádání základních stavebních jednotek na delší vzdálenosti. [1] Při stejném množství zaujímá sklo větší objem než krystalické pevné látky, jelikož neuspořádaná struktura má větší objem než uspořádaná. [2] Je to tvrdý, křehký, ne příliš dobře elektricky vodivý materiál obvykle průhledný nebo průsvitný. [3, 2, 4] Komerční sklo je materiál obvykle složený z oxidu křemičitého (SiO_2), jako sklářského kmene, který je druhým nejrozšířenějším minerálem na světě hned po vodě. [2].

Skla jsou materiálem jak tradičním, tak konstrukčním. K výhodám skel patří především jejich optické vlastnosti, chemická odolnost, mechanická pevnost a také možnost broušení a leštění. Nevýhodou skelných materiálů je jejich křehkost, tu je ovšem u speciálních skel možno odstranit tvrzením. [3]

1.2. Historie

První zmínka o vytvoření prvního skla je z roku 5000 př. n. l. Jedni z prvních sklářů v Egyptě tavili písek vápenec a přidávali do něj oxidy kovů. [5] Do roku 2000 př. n. l. bylo vytvořeno bezbarvé sklo. Ve středověku se začaly vyrábět vitráže, poté se stal populární olovnatý křišťál. V dnešní době je pro sklo různorodá aplikace. [2]

1.3. Druhy skelných materiálů

Skla lze dělit podle několika kritérií. Základním rozdělením skelných materiálů je rozdělení na anorganická a organická skla. Anorganická skla výrazně převažují a dále se dělí na oxidová a neoxidová skla. Oxidová skla obsahují především SiO_2 a podle využití je dále rozdělujeme na skla plochá, křišťálová, optická, tepelně a chemicky odolná, tepelně izolační atd. Neoxidová skla se dělí podle složení na kovová („amorfnní kovy“), chalkogenidová, halogenidová aj. Výroba neoxidových skel sice není tak rozšířená, ovšem tato skla mají zajímavá konstrukční využití.

Dalším významným druhem jsou optická vlákna, která kombinují dva druhy skel s rozdílným indexem lomu. Samostatnou kategorií je sklokeramika, což je polykrystalický materiál obsahující zbytkovou skelnou fázi. [3]

Dalším dělení skelných materiálů může být podle: chemického složení, čirosti, barvy, zvláštních vlastností a použití a zpracovatelnosti. [6]

1.3.1. Rozdělení podle chemického složení

Oxidová skla se dělí hlavně podle přidaných prvků alkalických zemin (prvky I.A a II.A skupiny). Dělí se podle druhu alkálií (skla vápenato-hořečnatá, draselno-vápenatá a jiné) nebo podle druhu kyselé složky (skla křemičitá, boráto-křemičitá, křemičito-fosforečnanová a další).

1.3.2. Rozdělení podle čirosti

Podle čirosti se rozdělují dva druhy skel. Čirá a zakalená. Čirá skla jsou skla nezakalená, bez ohledu na barevný odstín, mezitím co zakalená skla čirá nejsou bez ohledu na barvu. Podle druhu a stupně zakalení můžeme dále rozdělit zakalená skla na opalinová, alabastrová, opálová, s hedvábným leskem apod. Zakalená skla rozptylují světlo. K tomuto rozptylu dochází z důvodu přítomnosti malých částic, bublinek či prasklin. [6, 7]

1.3.3. Rozdělení podle barvy

Nebarvená skla jsou skla čirá se slabě až zřetelně znatelným odstínem. Bezbarvé sklo je čiré bez znatelného barevného odstínu nebo jen s minimálním odstínem, znatelným pouze ve větší tloušťce skla. Odbarvené sklo je čiré bez znatelného barevného odstínu i ve větší tloušťce a barevné sklo záměrně zbarvené v celé hmotě. Barva skla závisí na tom, kterou část viditelného spektra pohlcuje a jaká je její doplňková barva (barva materiálu viditelná pro lidské oko). [6, 8]

1.3.4. Rozdělení podle zvláštních vlastností a použití

Skel rozdělených podle zvláštních vlastností a použití je mnoho. Jsou to například obalová skla, křišťálová skla, achátová skla, mramorová skla či skla zvaná „Měsíční svit“. Každá aplikace vyžaduje jiné vlastnosti a tím i jiné chemické složení. Např. u obalových a ochranných skel [6]

1.3.5. Rozdělení podle zpracovatelnosti

Skla se rozdělují do čtyř kategorií. Krátká sklovina, jejíž teplotní interval tvarování je krátký, což znamená, že viskozita skla rychle dosahuje hodnoty, kdy materiál již není tvárný. Dále dlouhá sklovina, kde teplotní interval tvarování je široký, sklovinu lze tedy dlouho tvarovat. Také se zde rozděluje měkké a tvrdé sklo, které se liší teplotou měknutí. Měkké sklo ji má nízkou, mezitím co tvrdé má teplotu měknutí vysokou. [6]

1.4. Výroba skla

Skla se vyrábějí z přírodních i syntetických materiálů, které musí mít dostatečnou čistotu a určitou zrnitost. [3] Surovina, využívaná na výrobu skla, se nazývá sklářský kmen. Ten typicky obsahuje ze 70 % sklotvorný oxid, z 20 % tavidlo, stabilizátory, látky pro úpravu optických vlastností může obsahovat barvivo.

Sklotvorný oxid je typicky oxid křemičitý SiO_2 ve formě křemičitého písku, oxid boritý B_2O_3 nebo oxid fosforečný P_2O_5 .

Tavidla jsou látky snižující teplotu tavení. Je to např. uhličitan sodný (Na_2CO_3 – soda) nebo uhličitan draselný (K_2CO_3 – potaš).

Stabilizátory zajišťují chemickou stálost, tvrdost a mechanickou odolnost. Jsou to např. oxid vápenatý (CaO), oxid hlinitý (Al_2O_3), oxid zinečnatý (ZnO) nebo oxid hořečnatý (MgO).

Látky přidávané pro úpravu optických vlastností mohou ovlivnit propustnost světla, lom nebo disperzi. Patří mezi ně např. oxid olovnatý (PbO), oxid barnatý (BaO) nebo oxidy lanthanoidů. [4]

Barviva jsou látky obsahující kovové ionty. Mohou to být např. Co^{2+} , Cu^{2+} nebo Cr^{3+} . skla obsahující Co^{2+} mají modré zbarvení. Je to způsoben tím, že Co^{2+} má maximum absorpčního pásu v rozmezí hodnot 540–650 nm. Toto rozmezí odpovídá pohlcení žluté až červené barvy, což znamená že materiál se jeví pro náš zrak modrozelený až zelený. [4, 9, 10]

1.5. Smalty

Smalty jsou používány jako tenké povlaky na podkladovém materiálu, většinou na kovovém. Tato vrstva chrání daný materiál před okolními vlivy, a to i za zvýšené teploty. Smaltované vrstvy zlepšují mechanické vlastnosti a estetický vzhled kovů. Obvykle se nanáší dvě vrstvy smaltu. První, tzv. smalt základní, se používá jako pojivo mezi podkladovým materiálem a další vrstvou smaltu, která zajišťuje ochranné vlastnosti a estetický vzhled.

Základní smalt obvykle obsahuje látky zvyšující adhezi k substrátu, jako oxid kobaltnatý (CoO) nebo oxid nikelnatý (NiO). Bílé krycí smalty jsou obohaceny fluoridy, fosforečnany, oxidem titaničitým (TiO_2) nebo oxidem zirkoničitým (ZrO_2). Barvicí látky se přidávají buď přímo ke směsi surovin při tavení frity, nebo až při mletí. [11, 12]

Smalty lze dělit podle technologie vícevrstvých povlaků na základní, přímé a krycí.

Základní smalt má za úkol připravit podkladový materiál na nanášení další vrstvy. Krycí smalty se nanášejí na základní smalt a dodávají povlaku požadované vlastnosti, jako je např. chemická i mechanická odolnost, tepelná vodivost či tvrdost. Smalty přímé kombinují vlastnosti krycích a základních smaltů. Hlavní důvod výroby těchto smaltů je snížení počtu

jednotlivých výpalů na podloží materiál. Tyto smalty musí mít dostatečnou adhezi k podložnímu materiálu a musí být vyhovující podle typu aplikace.

Smalty s nejčastěji používají ve formě tzv. frit (práškových materiálů). Tyto frity lze připravit např. drcením nebo kapáním roztavené skloviny do chladné kapaliny, kdy dochází k prudkému chlazení materiálu, tím k vnitřnímu pnutí a k praskání. [12]

1.6. Způsoby ohřevu

Nejdůležitějším kritériem pro výrobu skla je spotřeba množství energie. Hlavními hledisky při konstruování pecí jsou výběr energetického zdroje a způsob generace tepla. Mezi hlavní kritéria pro výběr tepelného ohřevu patří ekonomické hledisko, ekologické hledisko a energetická účinnost tavení. Spotřeba energie je zhruba 10 kWh/t vyrobeného skla. [13, 14]

1.6.1. Dřevo

Dřevo jako palivo se používalo už od nejstarších dob nejen ve sklářském průmyslu, ovšem upustilo se od tohoto způsobu ohřevu z důvodu nadměrného kácení lesů. Rozlehlé lesy ve sklářům poskytovaly všechny potřebné suroviny a energetické zdroje: dřevo na otop sklářských pecí, křemen (písek) jako sklotvornou surovinu, vápenec jako stabilizátor, žáruvzdorné jíly a pískovce pro výrobu sklářských pecí, vodu pro pohon stoup a mlýnů a potaš z popela.

Sklářské pece z 13.–14. století byly dvojího typu: pece s vertikálním technologickým uspořádáním, kde topný prostor tavící prostor pro sklářský kmen a prostor na chlazení výrobků byly uspořádány vertikálně nad sebou, a pece s převážně podélným technologickým uspořádáním, kde topný a tavící prostor byly umístěny vedle sebe.

S postupem času začalo docházet k vývoji pecí. V 17. až 19. století se sklářské pece zvětšovaly. Původně malé pece s jedním topeništěm z dob středověku byly osazeny až osmi většími pánvemi, kvůli tomu došlo také ke zřízení dalšího topeniště na protilehlé ose pece. Celá sklářská pec byly dvě na sebe navazující pece. Prostor na 8 pánví byl obvykle velký 4 x 3,5 m.

České sklářské pece se staly základním a technicky nejdokonalejším typem pecí s přímým otopem dřeva používaným v průběhu 17.–19. století ve střední Evropě. Tento typ pecí byl v českých zemích používán až do poloviny 19. století, kdy otop dřevem byl vytlačován změnami v tepelné technice v období průmyslové revoluce. [15]

1.6.2. Zemní plyn

V dnešní době se mezi topné plyny řadí hlavně zemní plyn. Jeho použití stále roste, jelikož je čistý, snadno se reguluje a nemá žádné požadavky na uskladnění a skladovací prostory.

Sklářská pec Flex Melter od firmy Sorg kombinuje ohřev elektrický a zemním plynem. Vzniká tak pec s nízkými provozními náklady a nízkou energetickou spotřebou. Pec je rozdělena na tavící a čerčící část, které jsou spojeny průtokům. Konec tavící části je elektricky ohříván a čerčící část je otápěna plynem, lze ovšem přidat elektrody. [13]

Použití zemního plynu jako paliva má za následek snížení emisí oxidu uhličitého (CO_2) a oxidu siřičitého (SO_2) oproti topným médiím obsahující síru. [13, 16]

1.6.3. Vodík (H_2)

Mezi další používané topné plyny patří vodík. [13] Nevyužívá se ovšem samostatně, je to pouze doplněk jiného zdroje v hybridních pecích, primárně se plánuje jeho využití hlavně v automobilů. [17] Jeho využití jako samostatného topného média je nepravděpodobné, z důvodu investičních nákladů na provoz a konstrukci sklářských pecí, bezpečnosti a rizik a dostupnosti. [18]

Použití vodíku jako doplňkového topného média napomáhá snížení objemu vznikajících spalin a spotřeby energie. [13]

1.6.4. Mikrotavení skla laserem

Princip mikrotavení skla je založen na tavení malého množství surovin (pod $0,1 \text{ mm}^3$) pomocí vhodného vysokoteplotního ohřevu, např. vhodným laserem. Laser může mít vlnovou délku pod 150 nm, což je UV záření typu C, nebo vlnovou délku nad 5000 nm, která je dosahována např. CO_2 laser. Pro tuto metodu byly prováděny experimenty s optickými vlákny a tavení čistého SiO_2 .

Optická vlákna byla upevněna na nerezovém plíšku a laserem se opakovaně příčně přejíždělo přes vlákna ve vzdálenosti 5 mm rychlostí 6 mm/s, laserový paprsek byl fokusován na 0,1 mm. K natavení mikrovláken bylo potřeba málo koncentrované energie laseru. Tavení optických vláken lze považovat za 3D tisk s mikrotavením a vlákna lze použít jako materiál pro tažení submikronových vláken a nanovláken. [19]

Experiment s křemičitým pískem testoval zrnka o velikosti 210–297 μm . Laser by zaostřený na 0,1 mm. Během k experimentu došlo k vystřelování zrn písku, pravděpodobně z důvodu vnitřního napětí došlo k praskání zrníček. [19]

1.6.5. Elektřina

Běžným energetickým zdrojem pro výrobu skla je elektřina. Lze ji použít samostatně jako jediný zdroj nebo v kombinaci s jiným energetickým zdrojem, např. s fosilním palivem. Lze ji použít třemi způsoby: odporovým vytápěním, indukčním ohřevem (teplo je indukováno změnou okolního magnetického pole, mikrovlny) nebo topnými články.

Elektrická pec se používá na malých pecích převážně na speciální sklo. Pec je tvořena boxem obloženým žáruvzdorným materiálem. Box je umístěn v ocelovém rámu s elektrodami zavedenými ze strany, shora nebo nejčastěji skrz dno pece. Energie pro tavení je zajištěna odporovým vytápěním, ovšem při každém jejím novém spuštění je potřeba použít fosilní palivo z důvodu urychlení procesu zahřívání. Pec je schopna kontinuálního provozu a má životnost 2–7 let.

Použití elektrického ohřevu má za následek snižování emisí produktů fosilních paliv, konkrétně oxidu siřičitého (SO₂), dusíkatých plynů (NO_x) a oxidu uhličitého (CO₂). Ovšem ne vždy toto snížení emisí stačí ke kompenzaci vyšších nákladů na elektřinu. [13]

1.6.6. Mikrovlny (fusing)

Ve sklářském průmyslu se v dnešní době mikrovlny používají spíše pro techniku fusing, což je spékání a tvarování skla při vysokých teplotách. Fusing se provádí v elektřinou vytápěných pecích, ovšem v dnešní době je možné tavit sklo i v domácnosti, stačí k tomu mikrovlnná trouba a keramická pírka, která je uvnitř potažená tzv. susceptorem materiálem. Technika fusing je využívána spíše pro umělecké potřeby než pro průmyslovou výrobu. [20, 21]

1.7. Mikrovlnné záření

Mikrovlny jsou elektromagnetické vlny o vlnové délce 0,01 – 1 m, tedy o frekvenci od 0,3 do 300 GHz. [22, 23] Je to neionizující nedestruktivní záření o nízké energii, které není při nízkém výkonu nebezpečné pro živý organismus. Většinou materiálů, jako je třeba sklo nebo umělé hmoty, proniká bez záchytu. [24, 25] Elektromagnetické vlnění je příčné vyvolané elektromagnetickým oscilátorem (kmitající molekuly, zrychlující částice atd.). Mikrovlnné zdroje (magnetrony) emitují vlny o délce 12 cm, což odpovídá rezonanci –OH skupin. [22] Molekuly vody se díky své stavbě chovají jako dipóly, což znamená, že se snaží orientovat do uspořádání s co nejmenší energií a vznikají mezi nimi tzv. coulombické síly. Jelikož mikrovlny mají žádanou vlnovou délku, jsou schopny přerušit tyto vazby mezi molekulami vody, které pak mohou přijímat energii a dochází tak k tepelnému kmitu a ohřevu materiálu obsahujícímu –OH skupiny. [26, 25]

1.7.1. Historie

První objev elektromagnetického záření učinil v roce 1886 James Clerk Maxwell pouze teoreticky pomocí matematického odvození. V roce 1888 jejich existenci demonstroval Heinrich Hertz výrobou aparatury, která detekovala a produkovala elektromagnetické vlny ve spektru velmi krátkých vln (30–300 MHz).

Elektromagnetické vlny byly poprvé objeveny na počátku 40. let 20. století v Anglii britskými vědci sirem Johnem Randallem a doktorem H. Boo. Tito dva vědci vynalezli zdroj mikrovlnného záření, který se nazývá magnetron. Až během II. světové války došlo k praktickému využití mikrovln, jako součást britského radarového systému. V roce 1946 Dr. Percy Spencer, inženýr firmy Raytheon corporation, při testování magnetronu omylem učinil objev mikrovln, když se mu při testu rozpustila tabulka čokolády v kapse. [23] Dr. Spencer provedl další experimenty na kukuřici nebo vejci, kdy kukuřice praskala a vytvořila popcorn a vejce explodovalo. Vzhledem k zahřátí a explozi vejce rozvinul myšlenku využití mikrovln pro ohřev potravin. První mikrovlnnou troubu navrhnul Dr. Spencer v roce 1952 a na trhu se objevila v roce 1961. [26, 25]

1.7.2. Aktuální využití mikrovln

S mikrovlnnými přístroji se setkáváme téměř každodenně. Patří k nim mikrovlnná trouba nebo vysílače Wi-Fi signálu. Díky tomu, že mikrovlny dokážou ohřívat vodu, využívají se také k vysoušení tiskovin a knih, nebo k hubení škůdců v domácnostech, jelikož jejich těla obsahují převážně vodu. [26, 23] Wi-Fi vysílače ovšem pracují na jiné vlnové délce, proto nejsou sice schopni ohřívat vodu, ale umožňují posílání datových informací.

V chemii se mikrovlny využívají pro ovlivňování průběhu reakcí, jelikož působí na rotačně-vibrační moment molekuly, který je pro každou molekulu specifický, proto je třeba vždy jiná vlnová délka. V anorganické chemii je využívána metoda sledování průběhu reakce. Rotačně-vibrační moment molekuly se v průběhu reakce mění vlivem vznikajících a zanikajících vazeb. Působením mikrovln na látku se během reakce mění, a to umožňuje sledovat např. časový průběh reakce.

Mikrovlny jsou využívány i v biochemii pro ovlivnění enzymaticky katalyzovaných reakcí. Aktivnímu centru enzymu dodáme pulz energie přesně odpovídající rotačně-vibračním pásům enzymu. Dodáním energie se zvýší jeho rotačně-vibrační moment a tím i aktivační energie enzymu, díky čemuž proběhne reakce rychleji. [26]

Cíl práce

Cílem této bakalářské práce bylo optimalizovat podmínky pro tvorbu vrstev z komerčních frit a spojování oxidových objemových skel pomocí mikrovlnné trouby. Pro spojování skel mikrovlnami je třeba nejdříve optimalizovat podmínky sintrace, jako je výkon a čas. Pro optimalizaci byly vytvořeny sady dvou spékaných vzorků skel a smaltů nanesených na podložní materiál, jímž bylo mikroskopické sklo. Dále byla vytvořena sada pro optimalizaci podmínek spékání podložního materiálu a vrstvy pentahydrátu síranu měďnatého nebo vrstvy eutektické směsi pentahydrátu síranu měďnatého a dekahydrátu síranu sodného. Také byla vyzkoušena metoda dip-coating pro vytvoření vrstvy pentahydrátu síranu měďnatého po celém objemu mikroskopického skla.

2. Experimentální část

2.1. Použité materiály

K testování možnosti ohřevu v mikrovlnné troubě byly použity vzorky SiO₂ skel typu 90-01 COE 90 dvojí tloušťky:

Objemnější skla: černé (průměrná tloušťka 2,778 mm), bílé (průměrná tloušťka 2,644 mm), červené (průměrná tloušťka 2,39 mm) a žluté (průměrná tloušťka 2,708 mm) (Wissmach, USA).

Tenčí zelené sklo o průměrné tloušťce 0,836 mm bylo spojováno v kombinaci s mikroskopickým sklem o standardní tloušťce 1 mm a se žlutým sklem o průměrné tloušťce 0,208 mm.

2.2. Použité smalty

Smalty (WITKOWITZ ENVI a. s., Cz) byly dodány ve formě frit (práškových materiálů). Dodány byly celkem tři druhy: Whitevit (bílý), Greenvit (zelený) a Bluevit (modrý).

2.3. Mikrovlnná trouba

Mikrovlnná trouba použitá pro spékání skel byla typu Combi Intellowave (LG, Jižní Korea) s teoretickým maximálním výkonem 900 W.

2.4. Pícka

Ke spékání byla použita pícka ze sady HotPot (VS Glass Products, CZ) pro spékání skel. Pícka se skládala z dolního podstavce a horního krytu o vnitřním průměru 8 cm a vnějším průměru 13,2 cm. Podstavec a vnější vrstva horního krytu se skládala z keramického materiálu o tloušťce přibližně 2 cm, který je schopný izolovat teplo, aby se koncentrovalo dovnitř pícky. Vnitřní vrstva o tloušťce 1-2 mm je tvořena tzv. susceptorem, který je schopen přeměnit mikrovlnné záření na tepelnou energii. [27]

Materiál vnitřní vrstvy pícky byl analyzován pomocí ramanovy spektrometrie. Pro měření byl použit přístroj Dimension P2 (Lambda Solution, USA) s excitačním laserem o vlnové délce 532 nm. K excitaci byla užitá intenzita 3 mW s načítáním 5 s.

Teplota v pícce byla změřena pomocí žároměrek (Hlubna, CZ) pro teploty 940 a 980 °C.

2.5. Příprava vzorků ke spékání

2.5.1. Příprava sad objemových vzorků

Z jednotlivých skel byly odříznuty či odštipnuty kusy pro následné slinutí o průměrné velikosti 10 x 10 mm². Kombinace využité pro testování slinutí s tloušťkou větší než 2 mm

byly: žluté a bílé, červené a bílé a černé a bílé. Pro skla s tloušťkou menší než 1 mm byly: žluté a zelené a zelené a mikroskopické sklo.

2.5.2. Příprava vzorků smaltů

Smalty byly jednotlivě nanесeny formou posypu pomocí síta na mikroskopické sklo o rozměrech přibližně 2,5 x 2,5 cm² o plošné hustotě smaltu 7,48 mg/cm² pro jednu vrstvu smaltu (určeno diferencí hmotností před a po aplikaci smaltu). Síto mělo velikost ok 3 oka/1 mm².

2.5.3. Příprava vzorků s mědí

Vzorky pro syntézu s mědí byly připravovány formou posypu pentahydrátu síranu měďnatého (Sigma-Aldrich, čistota $\geq 98,0$ %) na mikroskopické sklo o rozměru přibližně 1,3 x 1,3 cm² a tloušťce 1 mm. Pentahydrát síranu měďnatého byl nadrcen v achátové misce a pomocí síta naprášen na mikroskopické sklo. Takto připravený vzorek byl vkládán na fázový papír a slinován v píce.

2.5.4. Příprava vzorků s eutektickou směsí

Eutektická směs byla tvořena pentahydrátem síranu měďnatého (Sigma-Aldrich, čistota $\geq 98,0$ %) a dekahydrátem síranu sodného (Lachema n. p. Brno, čistota ≥ 98 %). Naváženo bylo množství odpovídající 10 g eutektického složení směsi v poměru 54 mol. % bezvodého síranu měďnatého a 46 mol. % bezvodého síranu sodného. Směs byla nadrcena v achátové misce a promíchána, aby se dosáhlo homogenního stavu. Poté byla směs nanесena formou posypu pomocí síta na mikroskopické sklo o rozměrech 1,3 x 1,3 cm².

2.5.5. Sandwich

Vzorky typu „sandwich“ byly tvořeny dvěma vrstvami mikroskopického skla, přičemž mezivrstva byla tvořena buď pentahydrátem síranu měďnatého nebo eutektickou směsí. Obě složky byly nanášeny na jedno mikroskopické sklo posypem a vrstva byla poté přikryta druhým mikroskopickým sklíčkem.

2.6. Dip-coating

Pro tzv. dip-coating bylo rozpuštěno 18,31 g pentahydrátu síranu měďnatého do 50 ml destilované vody. Pro vytahování mikroskopického skla byl použit elektrický motor umožňující lineární rychlost vytahování 0,44 mm/s (při napětí 12 V), 0,175 mm/s (při napětí 6 V) a 0,067 mm/s (při napětí 3 V). Vzorek byl poté na fázovém papíru vložen do pícky a podroben tepelnému opracování.

2.7. Termomechanická analýza smaltů

K analýze termomechanických vlastností vzorků byl použit přístroj TMA CX04R (R.M.I., CZ). Vzorky byly zahřívány s lineárním nárůstem teploty rychlostí 5 °C/min. Jednotlivé vzorky smaltů byly naváženy do korundových kelímků a přetaveny v elektrické odporové peci KP 001 (Elektrické pece Svoboda, CZ) při teplotě přibližně 1200 °C. Po uplynutí zhruba 30 minut byly kelímky vyndány a vzorky byly odlity na grafitovou desku. Z takto vytvořených odlitků byly poté odříznuty a vybroušeny vzorky pro termomechanickou analýzu.

2.8. Rastrovací elektronová mikroskopie

Vzorky skel a smaltů byly analyzovány rastrovací elektronovým mikroskopem SEM JSM-5500LV od firmy Jeol, který je opatřen energiově disperzním EDX analyzátozem s GRESHAM Sirius 10.

2.9. Optická mikroskopie

Pro optickou mikroskopii byl použit mikroskop typu BX 60 (Olympus, Japonsko) vybavený možnostmi horního i spodního osvětlení a polarizace a možnostmi 50–500x zvětšení.

2.9.1. Příprava vzorků skel pro optickou mikroskopii v řezu

Vzorky byly nejdříve připevněny k držáku pomocí včelího vosku a nařezány řezákem VC-50 (LECO, USA) a poté byly zality do technického dentacrylu (SpofaDental, CZ). Dentacryl se nechal minimálně 1 den tuhnout, poté byly vzorky nařezány (řezák LECO, typ VC-50) a leštěny na brusných discích Carbimet paper disc (Buehler, USA). Vzorky byly leštěny na brusných discích o hrubosti #240 a #400, na každém disku byly vzorky leštěny po dobu 15 minut do optické kvality. Po doleštění byly vzorky opláchnuty destilovanou vodou, otřeny ubrouskem a analyzovány.

2.9.2. Příprava vzorků smaltů pro optickou mikroskopii v řezu

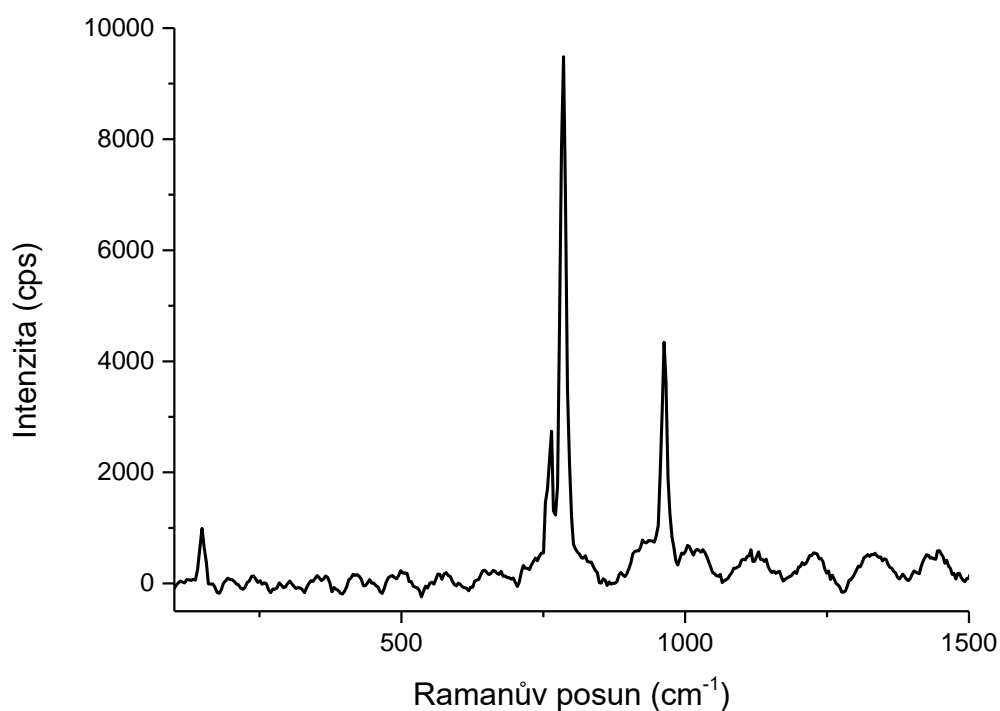
Pro analýzu optickým mikroskopem byl vybrán vzorek se šesti vrstvami spečeného smaltu a podložního skla. Příprava probíhala dle postupu v kap. 2.9.1., ale tento vzorek byl broušen a leštěn na leštičce Phoenix Beta do optimální optické kvality na leštících plátech typu SiC Foil o hrubosti #1200 (Struers, USA). Po doleštění byly vzorky opláchnuty destilovanou vodou, otřeny ubrouskem a analyzovány.

3. Výsledky a diskuse

3.1. Analýza pícky

3.1.1. Analýza vnitřní vrstvy pícky

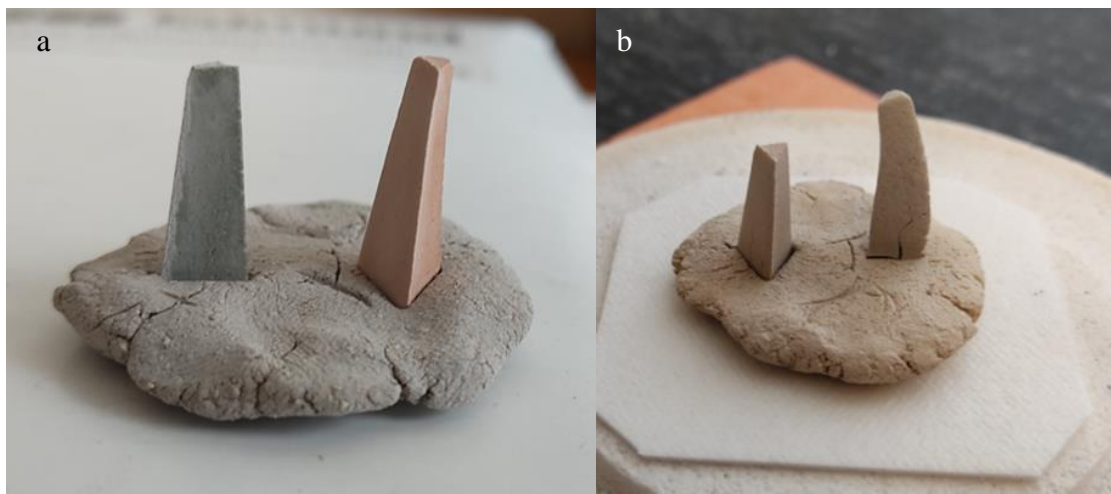
Vnitřní vrstva pícky byla analyzována pomocí EDX a Ramanovy spektrometrie. Na EDX byl pozorován pouze intenzivní signál Si. Materiál byl identifikován jako karbid křemíku (SiC), jelikož pícky spektra odpovídaly poloze pásů charakteristických pro polymorf SiC označovaný jako 4H. [28]



Obrázek 1: Ramanovo spektrum vnitřní vrstvy pícky

3.1.2. Měření teploty v píce

Teplota v píce byla změřena pomocí žároměrek, což jsou polykrystalické materiály tvaru trojbokého jehlanu, které se používají jako jednorázový identifikátor teplotních procesů. Fungují tak, že při dosažení určité teploty měknou a ohýbají se vlastní vahou. [29]



Obrázek 2: Žároměrky před vložením do mikrovlnné trouby (a); žároměrky po vložení do mikrovlnné trouby (b)

Na levém obrázku jsou znázorněny žároměrky pro teploty 940 a 980 °C upevněné v keramickém materiálu před vložením do mikrovlnné trouby. Na pravém obrázku jsou žároměrky po vytažení z pícky po pěti minutách při běhu mikrovlnné trouby při 100% intenzitě. Z obrázku lze poznat, že žároměrka určená pro detekci překonání teploty pro 940 °C byla po vytažení z pícky lehce deformovaná, mezitím co druhá žároměrka pro 980 °C byla neporušená. Teplota v píce byla tedy stanovena v rozmezí teplot 940–980 °C.

3.2. Měření výkonu mikrovlnné trouby

Výkon mikrovlnné trouby byl změřen kalorimetrickým měřením. Byla změřena teplota 500 ml vody před a po ohřevu za 90 a 150 sekund. Z naměřených údajů byl poté vypočítán maximální výkon podle rovnic:

$$Q = c_p \cdot m \cdot \Delta T [J]$$

$$P = Q \cdot t [W]$$

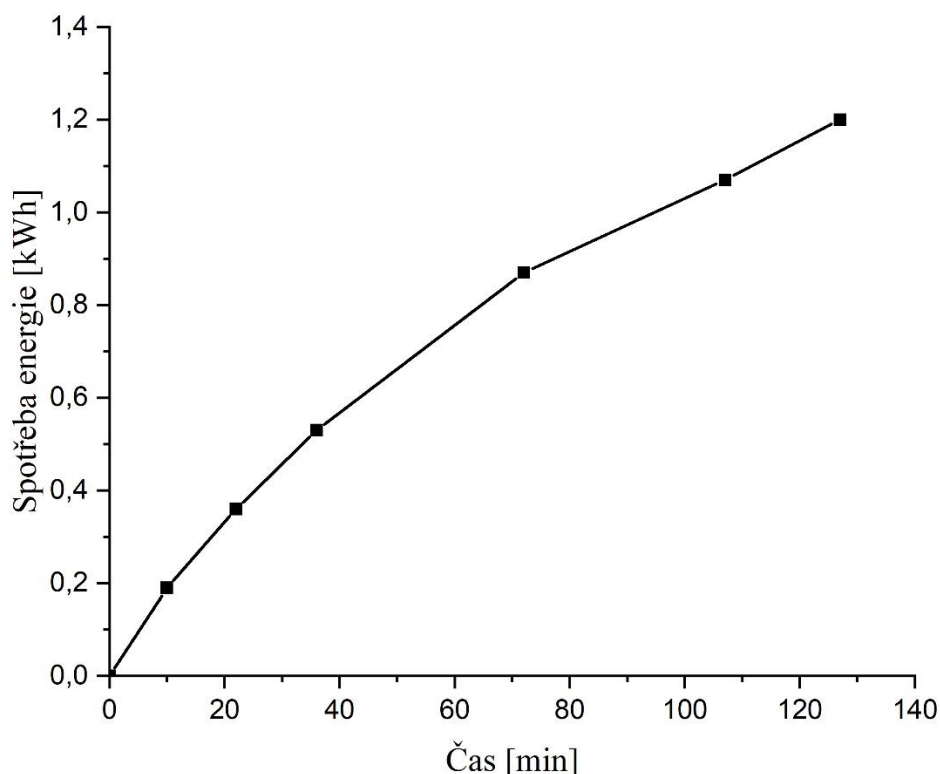
Tabulka 1: Naměřené a vypočítané hodnoty pro výpočet výkonu mikrovlnné trouby

Měření	t [s]	ΔT [°C]	Q [J]	P [W]
1	90	26,5	55 385	615
2	150	40	83 600	557
3	150	42	87 780	585

Pomocí tohoto měření byl maximální výkon mikrovlnné trouby stanoven jako 586 W jako průměr ze tří měření. Výrobce udává maximální příkon 900 W, což je výrazně vyšší hodnota zohledňující účinnost přístroje.

3.3. Srovnání výkonu mikrovlnné trouby a elektrické pece

Pro srovnání spotřeby energie potřebné pro jeden experiment (5–10 min tavení skloviny) byl určen příkon mikrovlnné trouby při běhu 5 minut a porovnáván s příkonem sklářské kelímkové elektrické pece KP 001.



Obrázek 3: Graf spotřeby energie elektrické pece

Prvním kritériem pro porovnání je potřebný čas. Mikrovlnná pec během 5 minut je schopna nahřát potřebné množství skloviny na teplotu, při které dojde k sintraci a dále k tvorbě homogenní skloviny. Naproti tomu kelímková elektrická pec se nahřívá na požadovanou teplotu 127 minut. Druhým kritériem je pak spotřeba elektřiny. Jestliže změřený výkon ohřevu mikrovlnné trouby byl 586 W a mikrovlnná trouba pracuje s přibližnou účinností 50 % [30], pak reálný příkon mikrovlnné trouby je 1172 W, tedy 1,172 kW. Měření výkonu mikrovlnné trouby probíhalo 5 minut (převáděno na hodiny: 0,0833 hod.) na maximální výkon, celková

spotřeba byla tedy 0,098 kWh. Vzhledem k tomu, že celková spotřeba elektrické pece byla 1,2 kWh (obrázek č. 3), pak spotřeba energie mikrovlnné trouby byla 8,2 % ze spotřeby elektrické pece. Bylo tedy uspořeno 91,8 % energie. Elektrická pec se nahřívala 127 minut, mikrovlnná trouba byla zapnuta 5 minut, celková úspora času je tedy 96 %.

$$P = 585 : 0,5 = 1172 \text{ W} = 1,172 \text{ kW}$$

$$\text{Spotřeba energie} = 0,0833 \cdot 1,172 = 0,0976 \text{ kWh} = 0,098 \text{ kWh}$$

$$\text{Procentuální spotřeba} = \frac{0,098}{1,2} \cdot 100 = 8,2 \%$$

$$\text{Úspora času} = \frac{5}{127} \cdot 100 = 3,9 \% \Rightarrow 100 - 3,9 = 96 \%$$

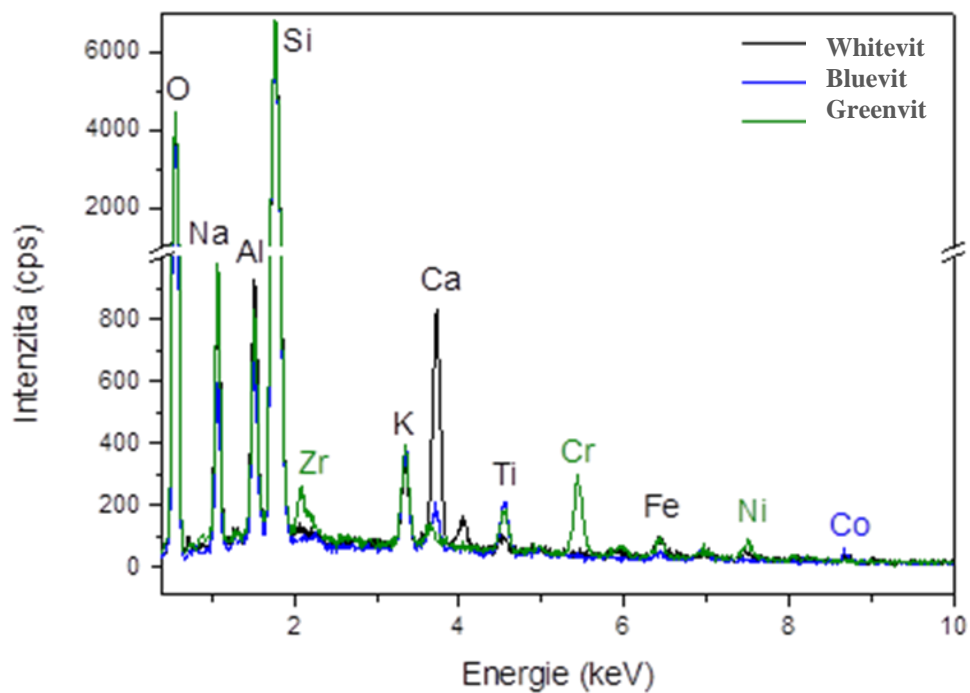
3.4. Analýza pomocí rastrovací elektronové mikroskopie

3.4.1. Analýza smaltů

Dodané smalty byly analyzovány pomocí elektronové mikroskopie včetně EDX pro zjištění chemického složení. Z této analýzy bylo zjištěno, že se jedná o hlinitokřemičitá skla s přísadkami iontů vápníku, draslíku, sodíku a dalších přídatných látek (např. sloučeniny titanu, železa, hořčíku či zinku) pro snížení teploty tání a pro zlepšení mechanických a adhezních vlastností.

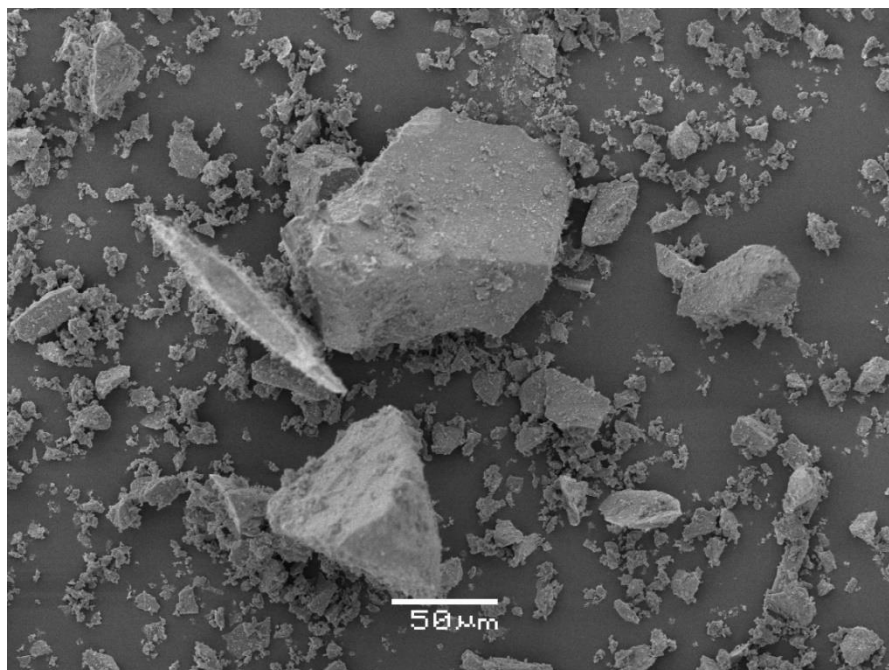
Měření smaltu Bluevit prokázalo, že složením se příliš neliší od smaltu Whitevit. Lišil se pouze nalezeným obsahem kobaltu (0,693 hm. %), který se v oxidačním stavu Co^{2+} používá pro modré zbarvení skel. [9]

Při analýze smaltu Greenvit byl nalezen obsah chromu (3,088 hm.%), který je zodpovědný za zelenou barvu smaltu, a nízký obsah kobaltu (0,546 hm.%).



Obrázek 4: EDX analýza smaltů

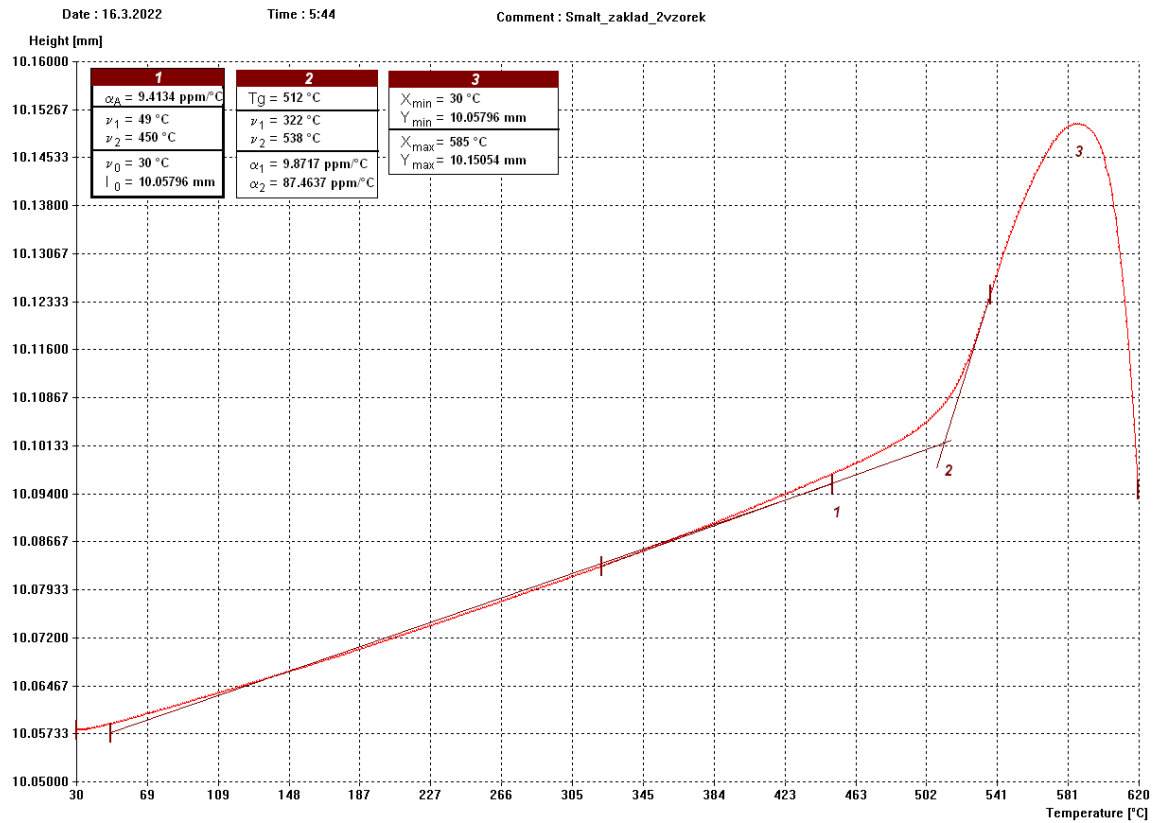
Pro určení velikosti zrn frit byla použita SEM mikroskopie. Prášek byl nanesen na uhlíkový substrát. Na snímku jsou patrná jednotlivá dobře patrná zrna, která vykazují jak ostré hroty, tak lasturovitý lom. Velikost zrn smaltů byla 5–100 μm .



Obrázek 5: Snímek zrn smaltů pro určení zrnitosti

3.5. Termochemická analýza smaltů

Pomocí termomechanické analýzy byla u smaltu Whitevit zjištěna teplota skelného přechodu 512 °C a teplota deformace 585 °C. Koeficient teplotní roztažnosti pro teplotní rozmezí 49–450 °C byl 9,41 ppm/°C.



Obrázek 6: Záznam termomechanické analýzy smaltu Whitevit

U smaltu Bluevit byla naměřena teplota skelného přechodu 490 °C, teplota deformace 562 °C a koeficient teplotní roztažnosti 9,42 ppm/°C pro rozmezí teplot 189–449 °C.

U smaltu Greenvit byla zjištěna teplota skelného přechodu 518 °C, teplota deformace 600 °C a koeficient teplotní roztažnosti pro rozmezí teplot 75–450 °C 4,12 ppm/°C.

Celkové shrnutí dat je zaznamenáno v tabulce. Pro porovnání, hodnoty α_A pro plánovanou aplikaci smaltů jsou $10\text{--}13 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pro železo a ocel [31], takže blízkost teplotní roztažnosti základního smaltu a železa/oceli umožní dobré přilnutí i při teplotním opracování. V případě výrazně odlišných hodnot by docházelo k odlupování materiálů a tím znehodnocení výrobku.

Tabulka 2: Tabulka naměřených dat TMA

Materiál	α_A [ppm/°C]	α_2 [ppm/°C]	T_g [°C]	T_s [°C]
Whitevit	9,41	87,46	512	585
Bluevit	9,18	105,11	490	562
Greenvit	4,12	91,55	518	600
Mikroskopické sklo	5,37	28,41	539	621

Teplota skelného přechodu mikroskopického skla byla 539 °C a teplota deformace byla 621 °C, což jsou vyšší hodnoty než u všech tří smaltů. Proto došlo k vytvoření vrstvy smaltu na povrchu mikroskopického skla, aniž by došlo k teplotní deformaci substrátu.

3.6. Optimalizace podmínek pro slinování smaltů

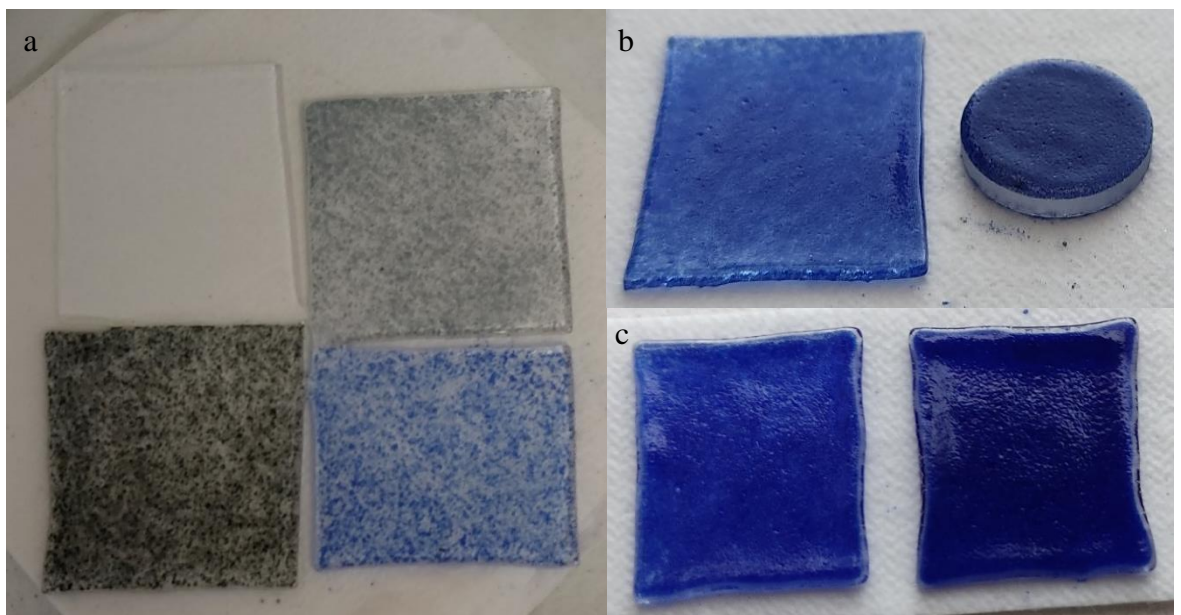
Jedna sada vždy obsahovala 4 vzorky a byla poskládána podle stejného vzoru. Jako první bylo vloženo obyčejné mikroskopické sklo bez vrstvy smaltu, jako druhé bylo podložní sklíčko s vrstvou smaltu Whitevit, třetí bylo podložní sklíčko s vrstvou Greenvit a jako čtvrté bylo podložní sklíčko s vrstvou Bluevit.

Tyto sady vzorků byly vkládány do pícky. Vzorky byly spékány při časech 2,5 – 4,5 minut s intervalem 30 sekund a při maximálním výkonu mikrovlnné trouby.

Při časech 2,5 – 3,5 minut nedošlo k úplnému přilnutí smaltové vrstvy, jelikož ji bylo možno odstranit například nárazem či mechanickým působením. Až při čase 4 minut došlo k přilnutí smaltu a vytvoření homogenní vrstvy na povrchu mikroskopického skla. Proto byl z výsledků spečení vzorků určen optimální čas 4 minuty (viz obrázek č. 7a).

3.6.1. Sada vícevrstvých smaltů s podložním materiálem

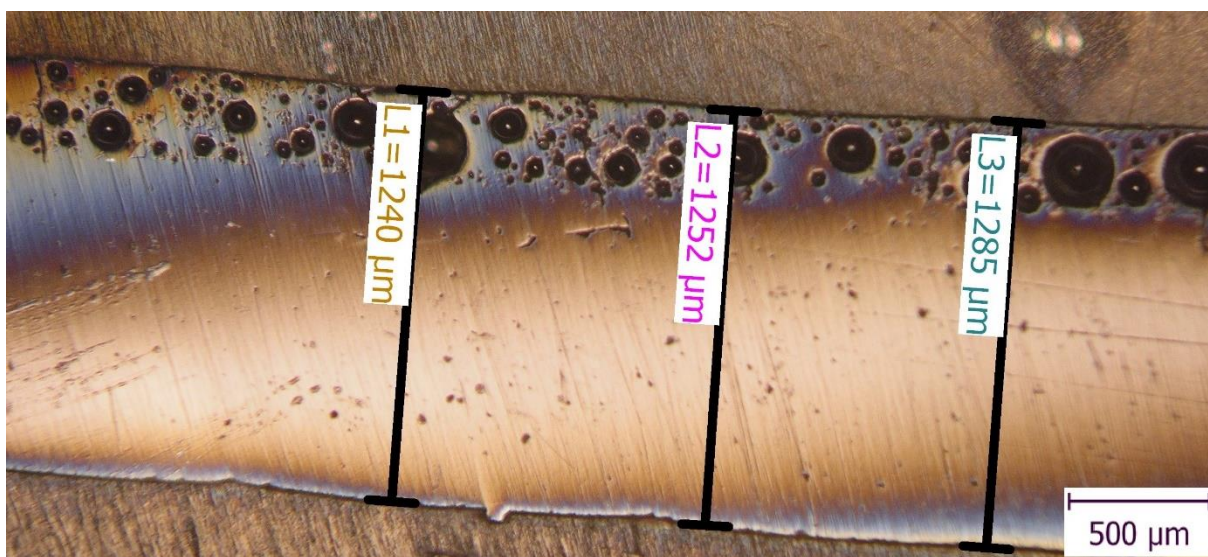
Po nalezení optimálních podmínek byla vytvořena další sada vzorků. Tato sada se zabývala nanášením a spečením více vrstev Bluevit smaltu. Smalt byl nanášen na podložní materiál (mikroskopické sklo) ve dvou, čtyřech a šesti vrstvách a na SiO₂ sklo ve čtyřech vrstvách. Tyto vzorky byly poté spékány při maximálním výkonu mikrovlnné trouby a při čase 4 minuty (viz obrázek č. 7b, c). Při růstu počtu vrstev byl vidět růst intenzity zbarvení, který byl způsoben růstem tloušťky materiálu v souladu s Lambert-Beerovým zákonem. Ani při nejvyšší vrstvě nebyly pozorovatelné praskliny či nehomogenity a materiál dobře přilnul k podkladu.



Obrázek 7: Sada vzorků po spečení při čase 4 minuty (a); podložní sklo se dvěma vrstvami a SiO₂ sklo se čtyřmi vrstvami smaltu Bluevit (b); podložní sklo se čtyřmi a šesti vrstvami smaltu Bluevit (c)

3.6.1. Analýza vybraného vzorku smaltu v řezu

Analýza vzorku v řezu (viz kapitola 2.9.2.) pod optickým mikroskopem prokázala, že došlo k vytvoření kompaktní vrstvy smaltu a mikroskopického skla. Z naměřených výsledků bylo možno zjistit, že vrstva spečeného smaltu měřila od 240 do 280 μm v závislosti na vzdálenosti smaltu od středu vzorku a došlo k zániku ostrého rozhraní mezi vrstvou smaltu a mikroskopického skla. To znamená, že teplota v píce dosáhla takové hodnoty, aby došlo k propojení vrstvy smaltu a mikroskopického skla, ale ne tak vysoké, aby došlo k plnému prodifundování smaltu do podložního substrátu. Ve středu vzorku byla tloušťka nejmenší a postupně k okraji vzorku se zvyšovala. Ve vrstvě smaltu byly také zaznamenány bubliny o šířce 55–260 μm .



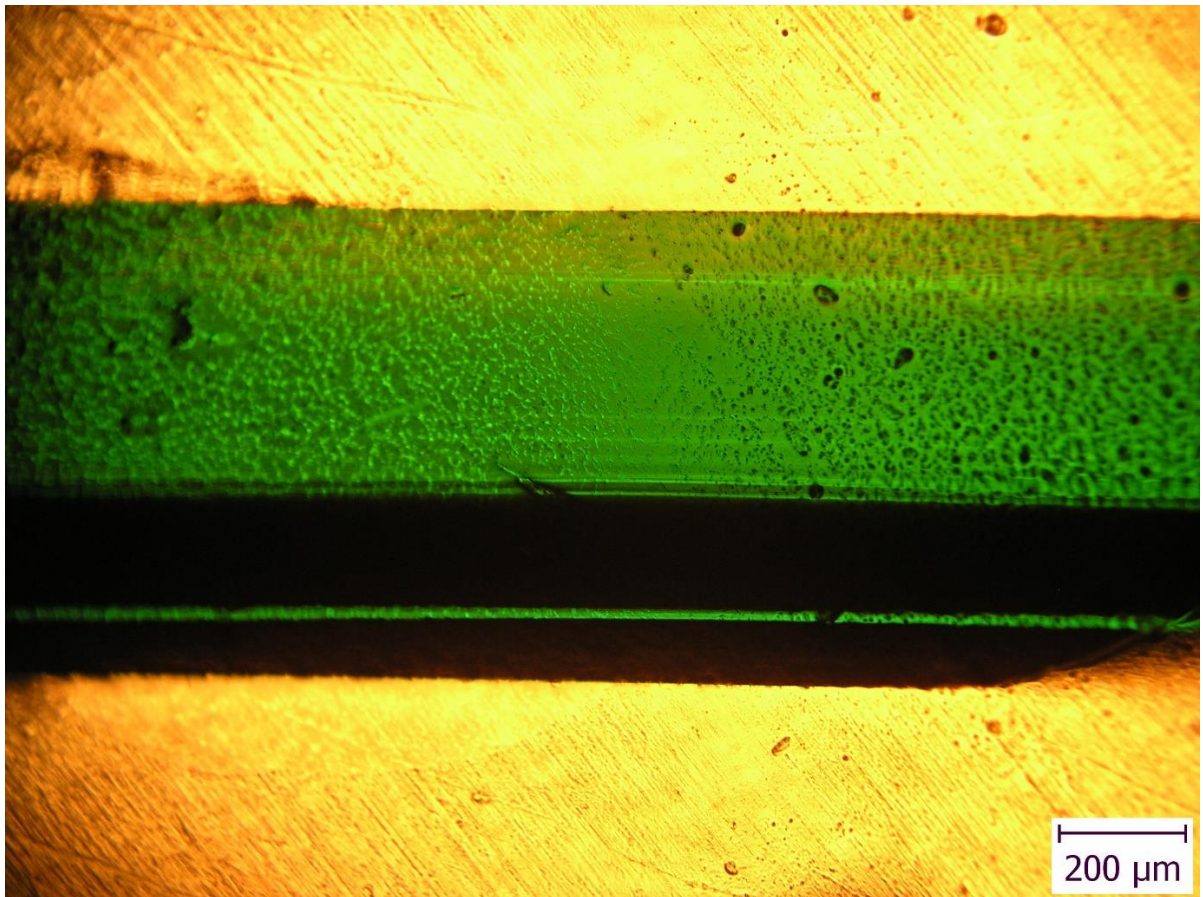
Obrázek 8: Kompaktní vrstva smaltu a mikroskopického skla pod optickým mikroskopem

3.7. Optimalizace podmínek pro slinování skelných materiálů

Sady skel byly vkládány do pícky na speciální fázový papír, aby se vzorky nepřipekly ke spodní části pícky. Vzorky byly spékány při časech 1–5 minut s intervalem 1 minuty při maximálním výkonu mikrovlnné trouby. Při časech 1–3 minuty nedošlo k viditelnému spečení vzorků, bylo možné je od sebe oddělit, až na vzorek zeleného a mikroskopického skla. Až při čase 4 minut došlo ke spečení vzorků, proto byl tento čas určen jako optimální.

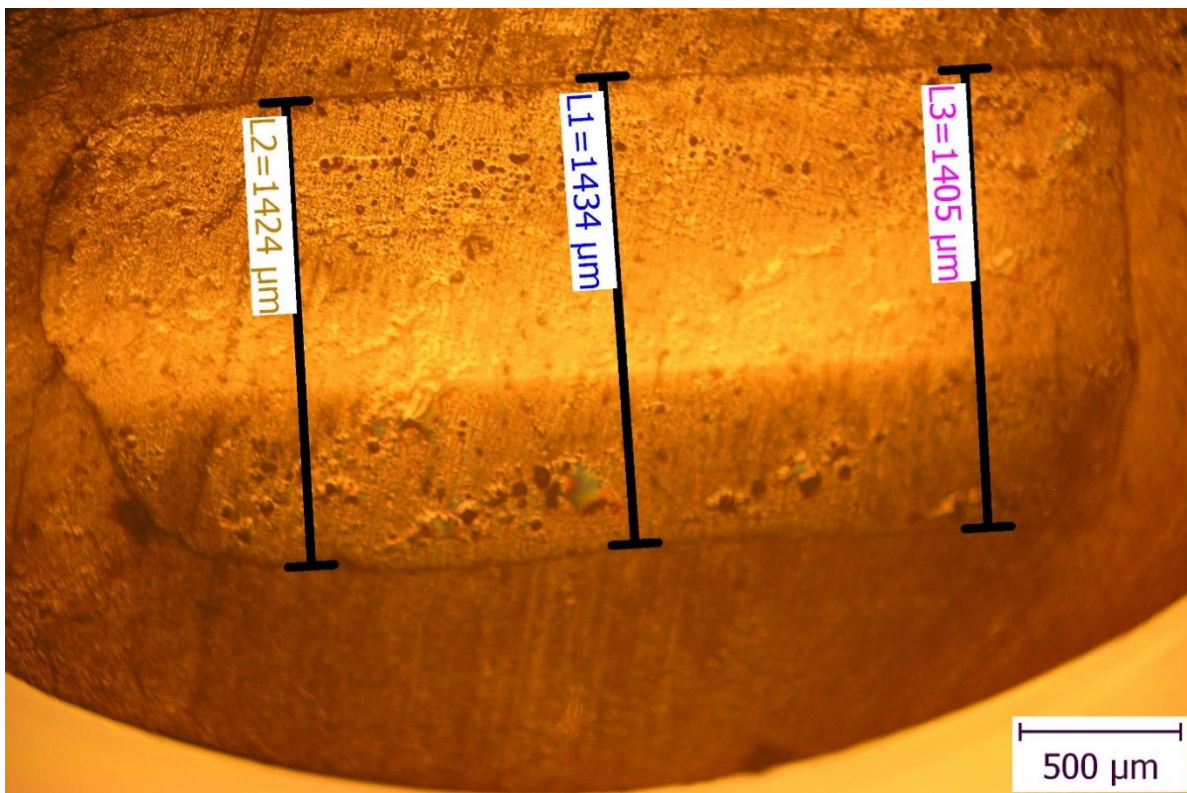
3.7.1. Analýza skelných vzorků

Slinuté skelné materiály byly analyzovány za pomoci optického mikroskopu, podobně jako byl analyzován vzorek smaltu v řezu. Analýza prokázala, že vzorky skel k sobě slinuly. Na obrázku č. 9 lze vidět slinutý vzorek zeleného a mikroskopického skla při 3 minutách spékání. Na snímku lze vidět, že došlo k vytvoření jedolité vrstvy, ovšem došlo k tomu pouze u tohoto vzorku ze sady spékané při 3 minutách.

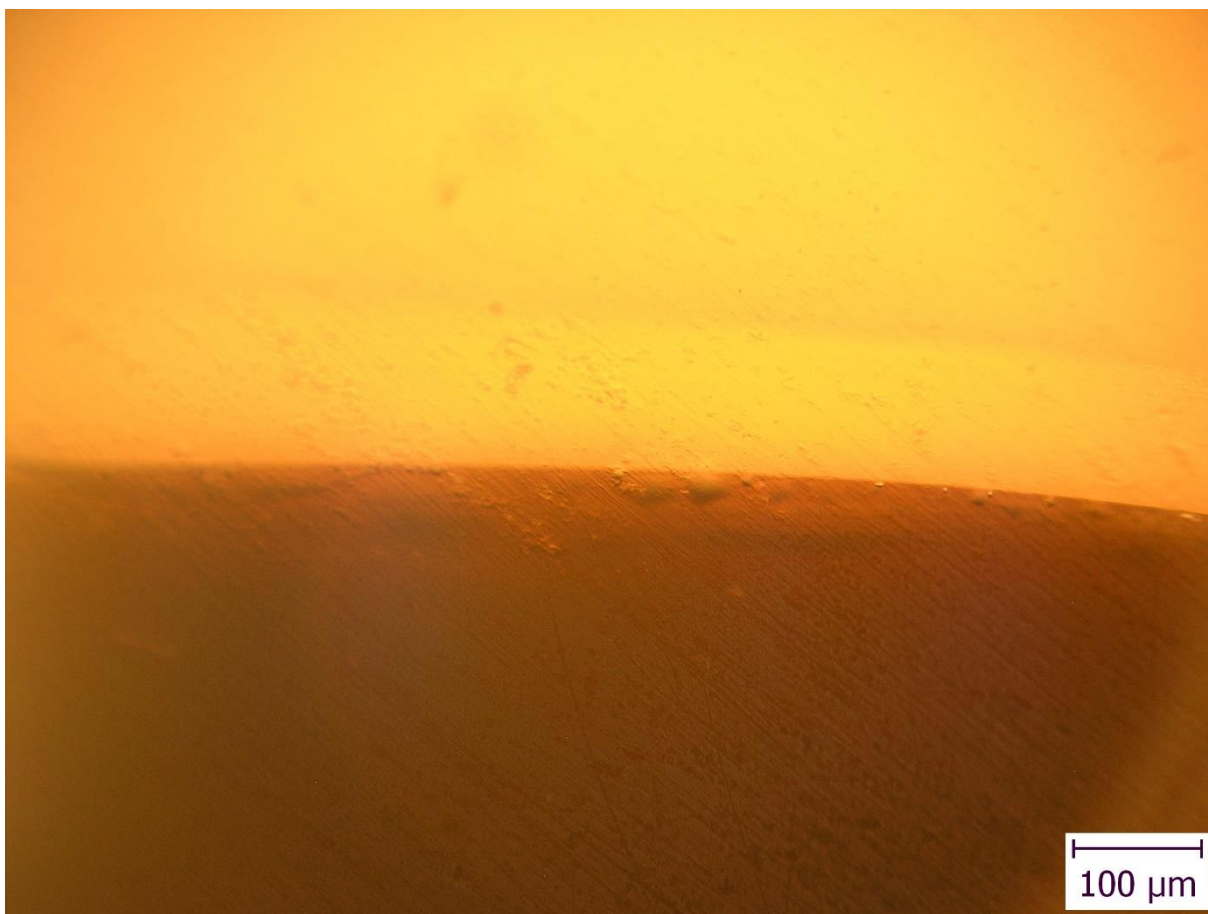


Obrázek 9: Analyzovaný vzorek zeleného a mikroskopického skla po 3 minutách spékání pod optickým mikroskopem

Na obrázku č. 10 lze vidět vzorek zeleného a mikroskopického skla při 4 minutách spékání. Ze snímku lze vyčíst, že došlo k vytvoření kompaktní vrstvy stejně jako na obrázku č. 11, kde lze vidět detail rozhraní černého a bílého skla.



Obrázek 10: Analyzovaný vzorek zeleného a mikroskopického skla po 4 minutách slinutá pod optickým mikroskopem



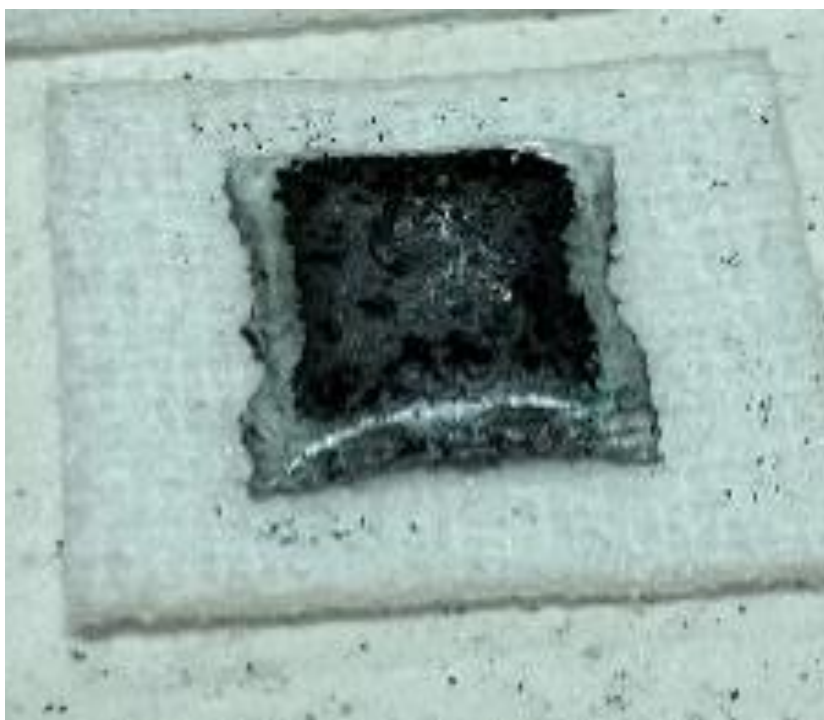
Obrázek 11: Analyzovaný vzorek černého a bílého skla po 4 minutách spékání pod optickým mikroskopem

Na obrázcích č. 9, 10 a 11 lze pozorovat viditelné ostré rozhraní vrstev jednotlivých skel, na rozdíl od vzorku s více vrstvami spečeného smaltu.

3.8. Optimalizace podmínek pro slinování vzorků s ionty mědi

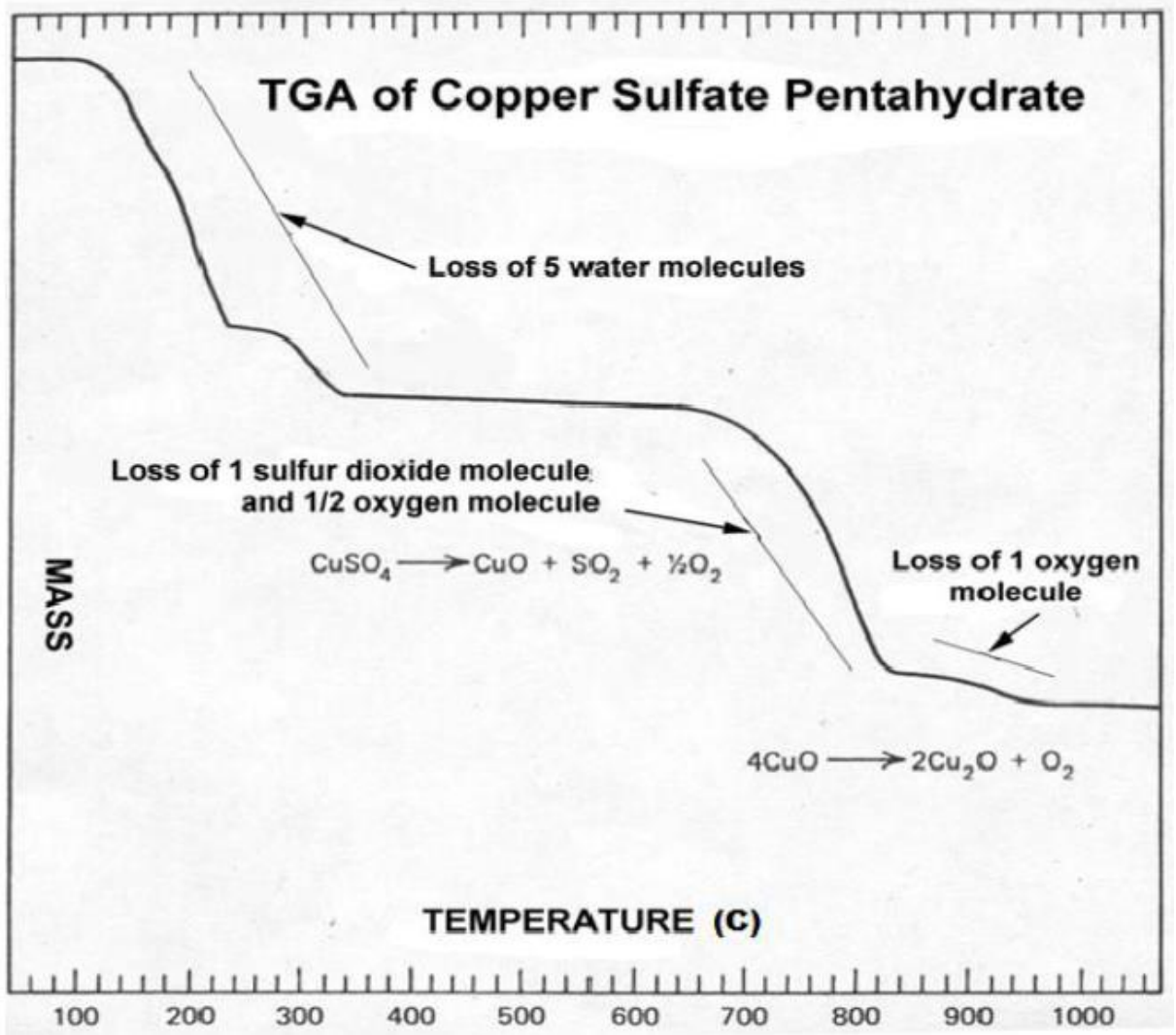
Vzorky s ionty mědi byly vytvářeny jako příspěvek do diplomové práce Ing. Jana Mužátka [32].

První sada vzorků, kdy na substrát z podložního sklíčka byl aplikován prášek $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, byla spékána za stejných podmínek jako sada pro slinování skelných materiálů v kapitole 7.7. Už při čase dvou minut byly pozorovány známky tepelné interakce, pentahydrát síranu měďnatého se odbarvil z modré barvy do bílé. Vzhledem ke změně barvy bylo možné usuzovat, že došlo k dehydrataci pentahydrátu síranu měďnatého na síran měďnatý. Při čase tří minut vzorek začal tmavnout, došlo k přeměně na oxid měďnatý (CuO). Při čase čtyř minut došlo ke kompletní přeměně pentahydrátu síranu měďnatého na CuO a při čase pěti minut došlo k vytvoření homogenní vrstvy CuO na mikroskopickém skle.



Obrázek 12: Vzorek mikroskopického skla s vrstvou CuO po spečení při čase 5 minut

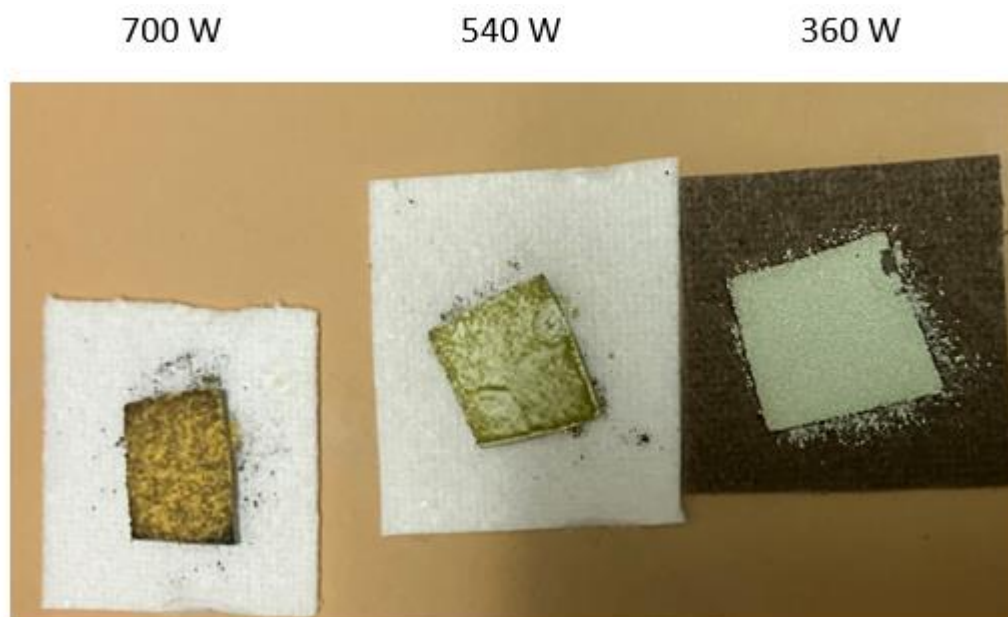
Pentahydrát síranu měďnatého se při teplotách 90–150 °C rozkládá na monohydrát a při 200–275 °C na bezvodý síran měďnatý. Při 700–900 °C dochází k přeměně síranu měďnatého na oxid měďnatý. [33]



Obrázek 13: Graf tepelného rozkladu pentahydrátu síranu měďnatého na monohydrát, bezvodý síran a oxid měďnatý

[33]

Vzorky z druhé sady (viz kapitola 2.5.4.) byly spékány vždy při pěti minutách a měněném deklarovaném výkonu mikrovlnné trouby.



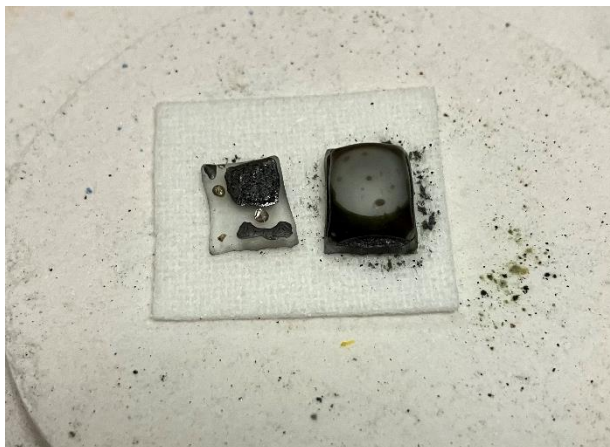
Obrázek 14: Vzorky s vrstvou $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ po spečení při nastaveném výkonu 700, 540 a 360 W

U vzorku spékaném při 300 W došlo k odbarvení pentahydrátu na bezvodý síran měďnatý. Vzorek spékaný při 540 W již nese známky přeměny síranu měďnatého na oxid měďnatý. A u vzorku spékaném při 700 W došlo více než z poloviny k přeměně pentahydrátu síranu měďnatého na oxid měďnatý.

3.9. Sada vzorků s eutektickou směsí

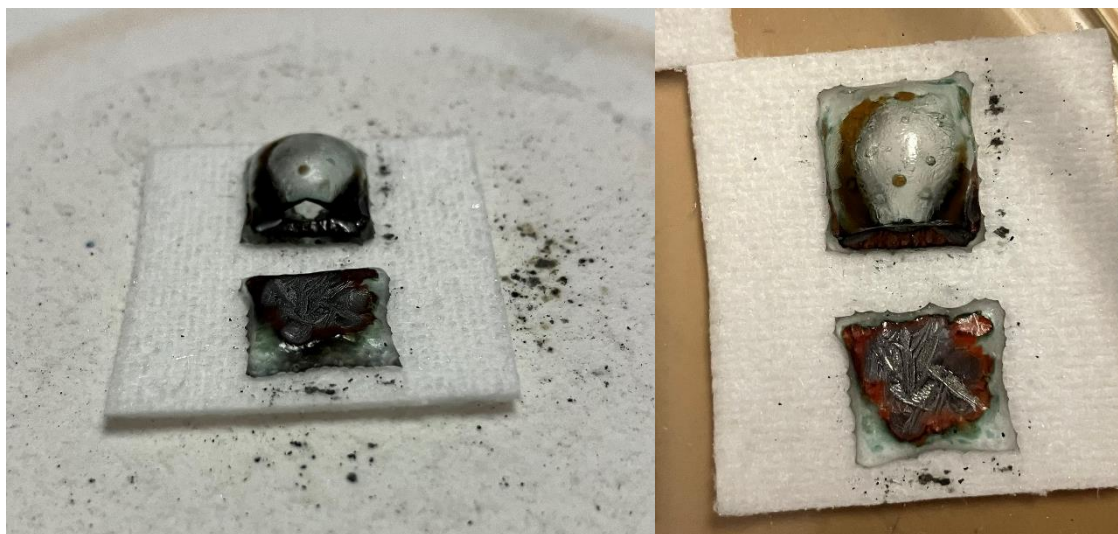
Vzorky (viz kapitola 2.5.4., 2.5.5.) byly spékány při nastaveném výkonu 540 W při čase 4 a 5 minut. V obou případech došlo k odbarvení nasýpané směsi.

Poslední vzorky byly spékány při maximálním výkonu při časech 4 a 5 minut. Při čase 4 minut došlo ke zčernání směsi a vytvoření nehomogenního povrchu. V případě vzorku typu sandwich došlo ke slinutí obou mikroskopických skel k sobě a k vytvoření mezivrstvy a bubliny plynu uprostřed.



Obrázek 15: Vzorek s eutektickou směsí po spečení při čase spečení 4 minuty

Při čase 5 minut došlo k obdobným výsledkům, ovšem při chladnutí začalo na okrajích vzorků docházet k červenání směsi a k zezelenání okrajů skel v místech kontaktu skla a směsi. U vzorku typu sandwich došlo opět ke slinutí, vytvoření mezivrstvy a vzniku bubliny (viz obrázek č. 16).



Obrázek 16: Vzorky s eutektickou směsí po spečení při čase spečení 5 minut

3.10. Optimalizace podmínek pro Dip-coating

Vzorky byly spékány při časech 1–5 minut s intervalem 1 minuty při maximálním výkonu mikrovlnné trouby. Ovšem z důvodu příliš hladkého a vyleštěného povrchu mikroskopického skla roztok pentahydrátu síranu měďnatého nepřilnul.

ZÁVĚR

Cílem práce bylo charakterizovat jednotlivé smalty, vytvoření kompaktní jednolitě vrstvy naneseného smaltu s podložním materiálem a spečení dvou objemových skel za určených optimálních podmínek, které byly určeny jako 4 minuty při maximálním výkonu mikrovlnné trouby. Došlo tedy ke spojení dvou skelných materiálů, a to jak práškové a pevné formy, tak i dvou objemových skel.

Při spékání vzorků mikroskopického skla a pentahydrátu síranu měďnatého docházelo k dehydrataci nebo úplné přeměně síranu na oxid měďnatý. U vzorků typu sandwich došlo k vytvoření bubliny mezi jednotlivými mikroskopickými skly. U vzorku tohoto typu spékaném při 5 minutách došlo k zelenému zabarvení mikroskopického skla v okolí černé vrstvy oxidu měďnatého.

Byla měřena spotřeba energie mikrovlnné trouby během 5minutového provozu a byla porovnána se spotřebou pro tyto účely běžně užívané kelímkové elektrické pece. Elektrické peci trvalo přibližně dvě hodiny, než dosáhla požadované teploty a její celková spotřeba energie byla 1,2 kWh. Mikrovlnná trouba dosáhla požadované teploty během 4–5 minut a celková spotřeba energie byla 0,098 kWh, což je 8,2 % energie ze spotřeby elektrické pece. Úspora energie tedy byla 91,8 % a úspora času byla téměř 96 %. Metoda spékání skelných materiálů pomocí mikrovlnného záření je tedy úsporná nejen energeticky, ale i časově.

Nevýhodou této metody je velikost spékaných vzorků. Vzhledem k velikosti pícky není možné spékat vzorky o větších rozměrech.

POUŽITÁ LITERATURA

- [1] Sklo. *Nerostné suroviny a jejich využití* [online]. Ostrava, 2007 [cit. 2023-06-24]. Dostupné z: <http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/sklo.html>
- [2] Glass: Definition, Types, Properties, Manufacturing, and Others. *B-Writer* [online]. 2022 [cit. 2023-06-24]. Dostupné z: <https://www.banglalekhok.com/2022/10/glass-definition-types-properties.html>
- [3] KRATOCHVÍL, B., ŠVORČÍK, V., VOJTĚCH, D. *Úvod do studia materiálů*. Praha, 2005. ISBN 80-7080-568-4.
- [4] *Sklo – definice, vlastnosti, výroba*: Brýlová technologie [online]. Brno.
- [5] *Foto-indukované jevy ve skle systému PbO-Ga₂O₃*. Pardubice, 2018. Diplomová práce. Univerzita Pardubice. Vedoucí práce Petr Knotek Ph.D.
- [6] ROŠKA, R. *Technologie výroby skla 2*. Univerzita Tomáše Bati, Zlín, 2012.
- [7] Články o skle. *Europrofiglass* [online]. [cit. 2023-06-29]. Dostupné z: <http://www.europrofiglass.cz/cz/clanky-o-skle>
- [8] ROŠKA, R. *Technologie výroby skla 1* [online]. 1-96 [cit. 2023-06-29]. Dostupné z: <http://ads.fmk.utb.cz/Contexts/atelier/Documents/Technologie%20v%C3%BDroby%20skla%201.pdf>
- [9] MUSGRAVES, D. J., HU, J., CALVEZ, L. Colors in Glasses. In: *Springer Handbook of Glass*. 2019, s. 297–339. ISBN 9783319937281.
- [10] *Instrumentální metody (ACH/IM): Molekulová absorpční spektrometrie v oblasti UV-Vis* [online]. Olomouc, 2020.
- [11] KLÁROVÁ, M. *Suroviny pro výrobu keramiky*. Ostrava: VŠB – TU, 2013.
- [12] *Technologie smaltování*. Praha, 2021. Bakalářská práce. České vysoké učení technické v Praze. Vedoucí práce Jiří Kuchař, Ph.D.
- [13] *Integrovaná prevence a kontrola znečištění (IPPC)*. Referenční dokument o nejlepších dostupných technikách ve sklářském průmyslu. 2000.
- [14] *Referenční dokument o nejlepších dostupných technikách (BAT) ve sklářském průmyslu: Směrnice o průmyslových emisích 2010/75/EU (Integrovaná prevence a kontrola znečištění)* [online]. 2017. Dostupné z: https://www.mpo.cz/assets/cz/prumysl/prumysl-a-zivotni-prostredi/ippc-integrovana-prevence-a-omezovani-znecisteni/referencni-dokumenty-bref/2017/1/BREF_Sklo_final.pdf
- [15] HAIS, R. Sklářské pece otápěné dřevem ve střední Evropě od středověku do 19. století. *Sklář a keramika*. 2013, 3-4, 55–59.

- [16] Ministerstvo životního prostředí ČR. *Výroba a zpracování skla*. 2015.
- [17] GIURG, A., HÁJEK, J., ŠTEMPÁK, P., LEHKÝ, M. *Využití obnovitelné energie a vodíku jako nosiče energie v ČR z pohledu ORLEN UniCRE*. 2022.
- [18] HAKES, S. *How does the glass industry decarbonise?* 2022.
- [19] HOTAŘ, A., PAZOURKOVÁ PROKOPČÁKOVÁ, P., ŠÍPAL, P. HOTAŘ, V. *Korozní odolnost slitin na bázi Fe3Al v bezolovnaté sklovině*. 2022.
- [20] *Fusing* [online]. Lužnice, 2014. Dostupné z: <http://www.lidova-remesla.bechynsko.cz/www/lidovaremesla/fs/vzdelavaci-material-fusing.pdf>
- [21] *Fusing: Spékané sklo, které si můžete vytvořit i doma v mikrovlnce* [online]. 2015 [cit. 2023-06-24]. Dostupné z: [16] <https://www.spektrumzdravi.cz/remesla/remesla-fusing-spekane-sklo-ktere-si-muzete-vytvorit-i-doma-v-mikrovlncce>
- [22] DRAŠAR, Č. *Fyzika 1*. Pardubice: UPCE, 2021. ISBN: 978-80-7560-354-8.
- [23] KOŠTÁL, J., LALOUČEK, M., PASCHKEOVÁ, H. *Mikrovlny a jejich použití v praxi* [online]. Dostupné z: <https://tydenvedy.fjfi.cvut.cz/2008/cd/prispevky/sbpdf/mvlny.pdf>
- [24] *Mikrovlny v akci* [online]. Ústav chemických procesů AV ČR. Dostupné také z: <https://docplayer.cz/10531454-Mikrovlny-v-akci-milan-hajek-ustav-chemickyh-procesu-av-cr-165-02-praha-6-suchdol-rozvojova-135-hajek-icpf-cas-cz.html>
- [25] *Mikrovlenná chemie* [online]. Masarykova Univerzita. Dostupné z: https://is.muni.cz/th/77987/prif_m/mikrovlny.pdf
- [26] NOHAVOVÁ, T., JEŽKOVÁ, T., MARKOVÁ, T. *Mikrovlny* [online]. Praha. Dostupné z: <http://fyzsem.fjfi.cvut.cz/2008-2009/Leto09/proc/mikrovlny.pdf>
- [27] Indukční ohřev receptoru. *HLQ Induction Equipment Co.,Ltd* [online]. [cit. 2023-06-24]. Dostupné z: <https://cs.dw-inductionheater.com/induction-susceptor-heating.html>
- [28] Silicon Carbide Raman Spectrum. Raman for Life [online]. [cit. 2023-06-29]. Dostupné z: <https://ramanlife.com/library/silicon-carbide/>
- [29] *Žároměrky* [online]. Dostupné z: <https://www.propec.cz/pdf2/3763.pdf?time=1570313248>
- [30] Elektrický ohřev mikrovlnný (10 – dokončení). *Elektro* [online]. 2005 [cit. 2023-06-24]. Dostupné z: <http://www.odbornecasopisy.cz/elektro/casopis/tema/elektricky-ohrev-mikrovlenny-10-dokonceni--13513>
- [31] Metals - Temperature Expansion Coefficients. *The Engineering ToolBox* [online]. 2005 [cit. 2023-06-29]. Dostupné z: https://www.engineeringtoolbox.com/thermal-expansion-metals-d_859.html

- [32] MUŽÁTKO, J. *Tvorba kovových nanočástic v oxidových sklech*. Pardubice, 2023. Diplomová práce. Univerzita Pardubice. Vedoucí práce Petr Knotek.
- [33] *Thermogravimetry (TG) or Thermogravimetric analysis (TGA)* [online]. Dostupné z: <https://old.amu.ac.in/emp/studym/99998449.pdf>