

# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ  
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY  
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

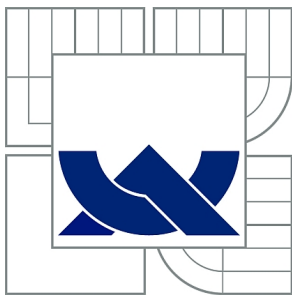
VLIV MINERALIZÁTORŮ NA SLINOVÁNÍ A FÁZOVÉ TRANSFORMACE  
V SOUSTAVĚ  
LI<sub>2</sub>O-AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>

DIPLOMOVÁ PRÁCE  
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

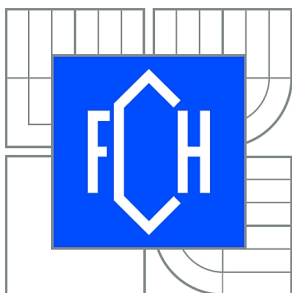
Bc. NINA TOMEČKOVÁ

BRNO 2010



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ  
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY  
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

# VLIV MINERALIZÁTORŮ NA SLINOVÁNÍ A FÁZOVÉ TRANSFORMACE V SOUSTAVĚ LI<sub>2</sub>O-AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>

SOL-GEL SYNTHESIS OF A LAS GLASS CERAMICS AND INFLUENCE OF ADDITIVES  
ON A PHASE TRANSFORMATION AND CRYSTALLIZATION.

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. NINA TOMEČKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. PETR PTÁČEK, Ph.D.

BRNO 2010



Vysoké učení technické v Brně  
**Fakulta chemická**  
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

## Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	<b>FCH-DIP0428/2009</b>	Akademický rok: <b>2009/2010</b>
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	<b>Bc. Nina Tomečková</b>	
Studijní program:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (N2820)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808T016)	
Vedoucí práce	<b>Ing. Petr Ptáček, Ph.D.</b>	
Konzultanti:		

### Název diplomové práce:

Vliv mineralizátorů na slinování a fázové transformace v soustavě  
Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>

### Zadání diplomové práce:

Příprava a charakterizace vzorků keramického materiálu LAS keramiky sol-gel metodou.

Vyhodnocení vlivu sol-gel procesu na strukturu a texturu keramického střepeu.

Vliv jednotlivých komponent na stabilitu disperzního systému.

Porovnání vzorků připravených sol-gel metodou s materiály připravenými za použití klasických keramických postupů.

### Termín odevzdání diplomové práce: 14.5.2010

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

-----  
Bc. Nina Tomečková  
Student(ka)

-----  
Ing. Petr Ptáček, Ph.D.  
Vedoucí práce

-----  
prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.  
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2009

-----  
prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.  
Děkan fakulty

## Abstrakt

Práce je zaměřena na lithnou keramiku a sklokeramiku s nízkou teplotní roztažností, jejíž složení odpovídá mineralogickému složení spodumenu –  $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2$ . K přípravě materiálu byla použita sol-gel metoda, která umožňuje přípravu vysoce čistých prášků s řízenou velikostí částic. Mezi další výhody sol-gel metody přípravy patří zejm. nižší teplota slinování, vyšší stupeň homogenity a kratší doba zpracování ve srovnání s klasickými metodami používanými pro přípravu podobných materiálů.

Práce se zabývá vlivem substituce  $\text{Li}^+$  iontů za ionty  $\text{K}^+$ , které mají podobným iontovým poloměrem. Tyto ionty jsou umístěny v intersticiálních polohách a zajišťují rovnováhu náboje struktury spodumenu.  $\text{Li}^+$  byly nahrazovány  $\text{K}^+$  v obsahu 0; 0,5; 1; 2; 5; 10 hm.% vzhledem k hmotnosti  $\text{Li}^+$ .

Dále byl studován vliv mineralizátorů v materiálech s takto upravených složením. Efekt přidaných mineralizátorů byl posuzován zejm. z hlediska fázových přeměn a chování materiálu v průběhu tepelného zpracování.

$\text{K}^+$  byl přidáván do směsi ve formě potaše, což mělo za následek tvorbu ortoklasu vedle fází  $\beta$ -spodumenu, eukryptitu a tuhého roztoku  $\text{SiO}_2$ . Následkem tvorby ortoklasu bylo snížení teploty tání. Materiál s obsahem potaše hůře krystalizoval a nad obsah 1 hm.% nedocházelo ke krystalizaci vůbec.

**Klíčová slova:** Lithná keramika, LAS, spodumen, eukryptit, sol-gel.

## Abstract

This work is focused on Li ceramics and glass-ceramics with low thermal expansion. Composition of these material is based on mineralogical composition of  $\beta$ -spodumene –  $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2$ . Sol-gel route of preparation was used for preparation of the material. Sol-gel route is profitable because of production of high purity and controlled grain size powder. Lower sintering temperature, higher degree of homogeneity and shorter time of heat treatment in comparison with traditional approach belong among other advantages of sol-gel route of preparation.

Influence of  $\text{Li}^+$  substitution for  $\text{K}^+$ , which has similar atomic radius, is assessed in this work. These ions are localized in the interstitial position of spodumene structure and are able to maintain the charge balance.  $\text{Li}^+$  ions were substituted with  $\text{K}^+$  in the amount of 0; 0,5; 1; 2; 5 and 10 wt. % in view of  $\text{Li}^+$  weight.

In the next step influence of adding mineralizer was specified in the material modified this way. The effect of adding mineralizer on phase transformation and heat treatment tendency was considered.

$\text{K}^+$  were added to the mixture in the form of potash. Due to this addition forming of orthoclase phase next to  $\beta$ -spodumene, eucryptit and  $\text{SiO}_2$  (ss) was detected. Decrease in melting temperature and ability of melt to crystallize were consequence of orthoclase forming. No crystallization appears, when more than 1 wt.% of  $\text{K}^+$  was added.

**Key words:** Li ceramics, LAS, spodumene, eucryptite, sol-gel.



TOMEČKOVÁ, N. *Vliv mineralizátorů na slinování a fázové transformace v soustavě Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2010. 60 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Petr Ptáček, Ph.D.

## **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího práce a děkana FCH VUT.

.....  
podpis studenta

Ráda bych poděkovala Ing Petru Ptáčkovi, Ph.D. za ochotu, věnovaný čas a cenné rady.

Úvod.....	6
1 LITERÁRNÍ REŠERŠE.....	7
1.1 Keramika.....	7
1.1.1 Keramika s nízkou teplotní roztažností.....	7
1.1.1.1 Cordieritová keramika.....	7
1.1.1.2 Celsiusová keramika.....	7
1.1.1.3 Lithná keramika.....	7
1.2 Sklokeramika.....	10
1.2.1 Nukleace a růst krystalů sklokeramických materiálů.....	11
1.3 Slinování.....	11
1.3.1 Stadia slinování.....	12
1.4 Metody přípravy LAS.....	13
1.4.1 Sol gel metoda.....	13
1.5 Vliv jednotlivých mineralizátorů na slinování a fázové transformace.....	15
1.5.1 Efekt substituce Li v soustavě LAS.....	15
1.5.2 Na <sub>2</sub> O.....	17
1.5.3 ZnO, MgO, B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	19
1.5.4 ZnO.....	22
1.5.5 K <sub>2</sub> O, B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	23
1.5.6 CaO, MgO, TiO <sub>2</sub> .....	25
1.5.7 CeO <sub>2</sub> .....	26
1.5.8 ZrO <sub>2</sub> .....	27
1.5.9 TiO <sub>2</sub> .....	28
1.5.10 CaCO <sub>3</sub> , MgCO <sub>3</sub> , ZnO.....	34
2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	36
2.1 Příprava vzorků.....	36
2.1.1 Složení vzorků.....	36
2.1.2 Příprava gelového prekurzoru.....	36
2.2 Termická analýza.....	37
2.3 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FT-IR).....	38
2.4 Řádkovací elektronová mikroskopie (REM).....	38
2.5 Prášková rentgenová difrakční analýza (XRD).....	38
2.6 Příprava objemového vzorku lithné keramiky.....	38
3 VÝSLEDKY A DISKUZE.....	39
3.1 Vlastnosti gelového prekurzoru.....	39
3.2 Tepelné zpracování prekurzoru.....	40
3.2.1 Termická analýza.....	40
3.2.1.1 TG-DTA prekurzoru.....	41
3.2.1.2 Vliv mineralizátoru.....	45
3.2.2 Infračervená spektroskopie.....	47
3.2.3 Řádkovací elektronová mikroskopie.....	52
3.2.4 Prášková rentgenová difrakce.....	53
3.3 Vlastnosti střepu.....	56
4 Závěr.....	57
5 Literatura.....	58

## ÚVOD

Diplomová práce je zaměřena na problematiku lithné keramiky a sklokeramiky na bázi spodumenu (LAS keramiky). Tento materiál je významný především díky nízkému nebo dokonce zápornému koeficientu teplotní roztažnosti. Tato výrazná vlastnost napovídá, že materiály tohoto charakteru nacházejí uplatnění především v prostředí s kolísavými teplotami nebo značnými teplotními šoky.

Vlastnosti LAS keramiky jsou pevně spjaty se strukturou, kterou ovlivňují aditiva přidávaná do směsi např. ke snížení viskozity taveniny, jako nukleační činidla atd. Větší část těchto aditiv zůstává ve skelné fázi, tudíž přímo neovlivňují strukturu. Výrazně mohou být ovlivněny vlastnosti jako je stupeň slinutí, porozita nebo velikost zrn LAS keramiky. V případě nevhodně zvolených aditiv se projeví změna struktury spojená s fázovými přeměnami, což může vést nejen k nárůstu koeficientu teplotní roztažnosti, ale i k výraznému zhoršení mechanických vlastností.

Kationy lithia jsou ve struktuře spodumenu umístěny v intersticiálních polohách, což usnadňuje možnost substituce za některý iont s podobným charakterem. V této práci byl jako vhodný substituent zvolen kation draselný.

Jedním z limitujících faktorů výroby LAS keramiky v širším rozsahu, je poměrně úzký slinovací interval. Existují mineralizátory, které umožní prodloužit slinovací interval, a tím značně zjednodušit výrobu LAS keramiky. Diplomová práce se zabývá efektem přídavku fosforečnanu vápenatého k prekurzoru, který složením odpovídá spodumenu, je však modifikovaný substitucí draselných kationů za kationy lithné.

Je pravděpodobné, že tendence modifikovaného materiálu lze obecně aplikovat také na použití jiných substituentů, které mají podobný iontový poloměr a náboj jako kationy lithia a draslíku.

# 1 LITERÁRNÍ REŠERŠE

## 1.1 Keramika

Keramika je anorganický nekovový materiál s heterogenní strukturou tvořenou krystalickými látkami o různém složení a uspořádání, jež mohou být prostoupeny skelnou fází. Obsahuje obvykle menší či větší množství pórů.

Výroba keramiky je založena na vytvarování a tepelném zpracování práškových látek, jež se žářem zpevní a zhutní. Vznikne tak polykrystalický produkt, jehož fázové (mineralogické) složení se může vlivem vysokoteplotních reakcí zcela lišit od výchozí směsi. Krystalickými fázemi keramiky jsou často minerály známé v přírodě, jež se vyznačují pevností, chemickou odolností a stálostí za zvýšených teplot.

Tradiční keramická výroba je založena na použití jemných přírodních surovin, jež mají schopnost tvořit s vodou dobře tvárné, plastické těsto. Vytvarované výrobky podržují svůj tvar a deformují se teprve po překročení určitého kritického napětí, jež je vyšší než napětí způsobené vlastní tíhou výrobku [1].

### 1.1.1 Keramika s nízkou teplotní roztažností

K těmto materiálům patří především cordieritová keramika, dále je to celsianová a lithná keramika. Velmi nízkou teplotní roztažnost do teploty cca 700 °C vykazují také materiály na bázi titaničitanu hlinitého  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  – thialitu. Tyto druhy keramických materiálů jsou s výhodou využívány pro aplikace v prostředí s náhlými změnami teploty [2].

#### 1.1.1.1 Cordieritová keramika

Cordierit je minerál vzorce  $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ , který vzniká reakcemi v pevném stavu ze směsi kalcinovaného mastku, metakaolinu a oxidu hlinitého.

Minerál cordierit má dvě modifikace. Nízkoteplotní forma  $\mu$ -cordierit má vláknité krystaly a vzniká krystalizací skla cordieritového složení pod teplotou 925 °C. Vysokoteplotní forma  $\alpha$ -cordierit vzniká monotropní, nevratnou přeměnou  $\mu$ -cordieritu v teplotním intervalu 975 až 1150 °C. V cordieritové keramice vypálené na teploty vyšší než 1200 °C se vyskytuje pouze  $\alpha$ -cordierit.

Při tání cordieritu vzniká mullit a hořečnaté sklo a mění se výrazně vlastnosti cordieritové keramiky, zejména její teplotní roztažnost.

Cordieritová keramika vyniká především svým nízkým koeficientem délkové teplotní roztažnosti a tedy i vysokou odolností proti náhlým změnám teploty [2].

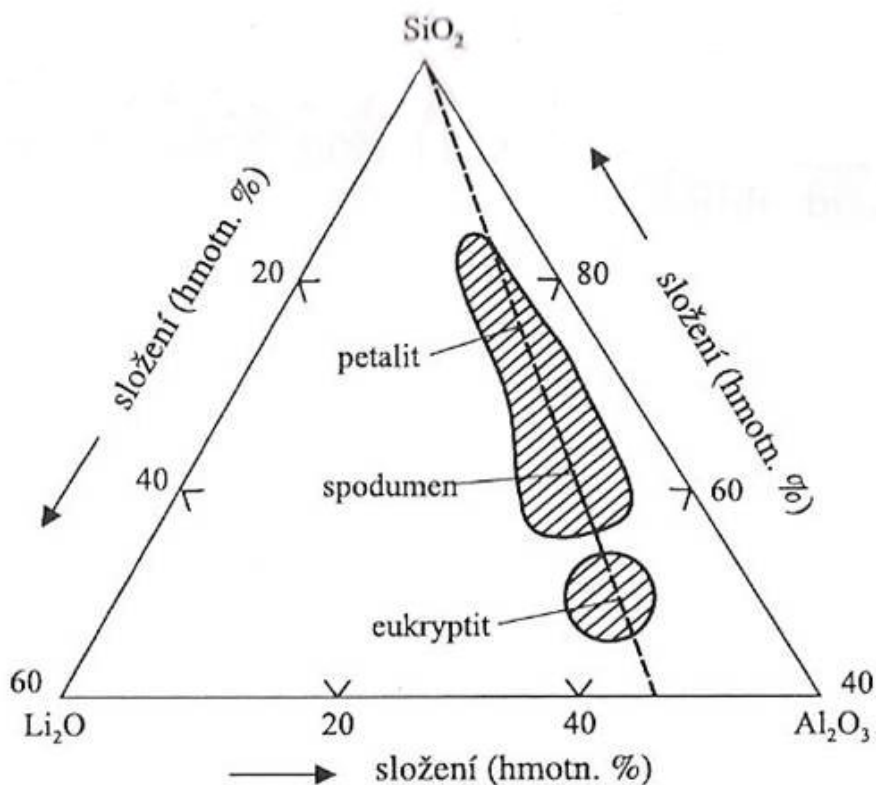
#### 1.1.1.2 Celsianová keramika

Celsian je barnatý živec, analog anortitu s teplotou tání 1740 °C. Tvoří monoklinické krystaly o složení  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , které jsou stabilní do teploty 1600 °C. Nad teplotu 1600 °C je stabilní v hexagonální modifikaci [2].

#### 1.1.1.3 Lithná keramika

Lithná keramika obsahuje krystalické fáze ze soustavy  $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ , tj. sloučeniny petalit  $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ , spodumen  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$  a eukryptit  $\text{LiAlSiO}_4$ . Všechny tyto sloučeniny vykazují

v teplotním intervalu do 400 až 500 °C negativní koeficient délkové teplotní roztažnosti. Lithná keramika je proto velmi odolná proti teplotním šokům [2].



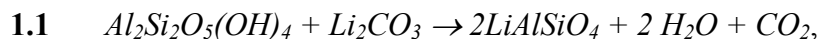
**Obr. 1.1:** Znázornění části rovnovážného fázového diagramu soustavy  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  s vyznačenými oblastmi krystalických fází s nízkou teplotní roztažností [2].

Hlavní obtíží při výrobě lithné keramiky je mimořádně úzký slinovací interval (pouze několik stupňů). K dosažení nízké teplotní roztažnosti však není nutné úplné slinutí. Technicky zajímavá je zde zejména možnost získat materiál, jehož rozměry jsou na teplotě zcela nezávislé. Výsledkem je také extrémní tepelná odolnost [1].

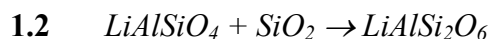
**Tab. 1.1:** Některé vlastnosti lithné keramiky

Vlastnost, parametr	Jednotka	Hodnota
Teplota výpalu	°C	1250
Obsah spodumenu	hmot. %	95
Nasákavost hmotnostní	%	25 - 27
Smrštění výpalem	%	< 1
Pevnost v ohybu	Mpa	40 - 50
Koeficient délkové teplotní roztažnosti	$\text{K}^{-1}$	-0,25 až - 0,6 (20 – 100 °C) 0,2 až 0,5 (20 – 700 °C)
Odolnost proti teplotním šokům	K	1130

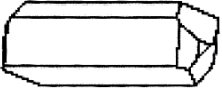
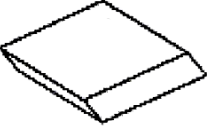
V keramické technologii se často provádí syntéza lithných minerálů reakcí v pevném stavu ze směsi plaveného kaolinu, křemene a uhličitanu lithného  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Reakce ve směsi odpovídající molárnímu poměru  $\text{Li}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 1 : 4$ , tedy složení spodumenu, je možné orientačně popsat v počátečním stádiu v teplotním intervalu 900 až 1200 °C rovnicí:



kdy meziproduktem je eukryptit a ze směsi se uvolňuje voda a oxid uhličitý. Spodumen vzniká reakcí eukryptitu s oxidem křemičitým při teplotě cca 1300 °C:



Popsané reakce však neproběhnou až do konce, protože reálným produktem reakce výchozí směsi po výpalu na teplotu 1350 °C je kalcinát, který obsahuje tuhý roztok spodumenu, oxidu křemičitého a mullitu [2].

Minerál		Eukryptit	Spodumen	Petalit
Prvkový vzorec		$\text{LiAlSiO}_4$	$\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$	$\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$
$\text{Li}_2\text{O}$	[% hmot.]	11,86	8,03	4,88
$\text{Al}_2\text{O}_3$		40,45	27,40	16,65
$\text{SiO}_2$		47,68	64,58	78,48
Krystalografická soustava		trigonální 	monoklinická 	
Mřížkové parametry	a / α	13,48	9,46	11,73
	b / β	...	8,38 / 110,17°	5,17 / 112,54
	c / γ	9	5,22	7,63
Tvrdost (Mohs)		6½	6½ – 7	6 – 6½
Hustota [g·cm <sup>-3</sup> ]		2,66 – 2,67	3,01 – 3,25	2,39 – 2,46
Teplota tání [°C]		...	1420	1350
α minerálu	20 – 1000 °C [K <sup>-1</sup> ]	-64·10 <sup>-7</sup>	9·10 <sup>-7</sup>	3·10 <sup>-7</sup>
α SiO <sub>2</sub> (ss) v minerálu		0 (LAS 1:1:3,5)	...	...
Zařazení	Strunz	8/A.01-30	8/F.01-120	8/J.03-10
	Dana	51.1.1.3	65.1.4.1	72.6.1.1

**Obr. 1.2:** Vlastnosti termárních sloučenin soustavy  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  [3]

## 1.2 Sklokeramika

Díky velmi dobré homogenitě zrnité mikrostruktury, absenci porozity a řadě dalších vlastností, které jsou ovlivnitelné změnou složení nebo odlišným tepelným zpracováním, má sklokeramika jako materiál připravený kontrolovanou krystalizací skla řadu využití. První materiály tohoto typu byly použity téměř před 40ti lety. Původní sklokeramika byla připravována objemovou krystalizací taveniny přidavkem nukleačních činidel. V poslední době, vzhledem k rozšíření sklokeramických materiálů, které nejsou na bázi silikátů a oxidů, se stále častěji využívá příprava prekursoru sol-gel metodou. Zájem o přípravu prášků, ať už z taveniny nebo sol-gel metodou, se také dostává do popředí. Prášky se tvarují do požadovaných tvarů, zhutňují a následně dochází k jejich krystalizaci. Jelikož jsou na většinu těchto materiálů kladeny vysoké nároky z hlediska nízké porozity, materiál musí být před dalším zpracováním velice dobře zhutněn. Zhutňování probíhá lisováním za studena, za horka, slinováním [4]. V průběhu slinování probíhá nukleace pravděpodobně na povrchu skelných částic, později dochází ke krystalizaci v celém objemu.

Sklokeramické materiály mají polykrystalický charakter, jsou připravovány pomocí kontrolované krystalizace za vysokých teplot z vhodných zdrojů. Jejich mikrostruktura se skládá z velkého počtu malých krystalů, většinou o velikosti 0,1 – 1  $\mu\text{m}$ , které jsou rovnoměrně rozptýlené ve zbývající skelné fázi. Složení sklokeramiky na bázi  $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$  (LAS) patří k nejdéle využívaným a má značný význam jak z hlediska průmyslového tak ekonomického[5].

Sklokeramika na bázi krystalických fází o složení  $\text{LiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot n\text{SiO}_2$  je významná díky velmi nízkému nebo dokonce negativním koeficientu teplotní roztažnosti, vysoké teplotní stabilitě v širokém rozsahu teplot. Toho je hojně využíváno u elektronických zařízení, kuchyňského nádobí. Také se využívá u teleskopických laserových zrcadel, kruhových laserových setrvačníků s volnou osou využívaných v leteckých navigačních přístrojích a na opticky stabilní podložky.

Vlastností, na kterou je kladen největší důraz, je koeficient teplotní roztažnosti. Nejčastěji se LAS keramika využívá k výrobě sklokeramických varných desek, kde jeho hodnota dosahuje  $\pm 0,1\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  a to nejen v oblasti pokojových teplot, ale až do teplot okolo 700 °C. Tato hodnota CTE je nezbytná, chceme-li předejít prasknutí následkem výrazných teplotních výkyvů. Materiály s nízkým TCE jsou hojně využívány také u aplikací, kde je nutná vysoká rozměrová stálost. U optických aplikací s provozními teplotami od -50 °C do 100 °C je hodnota TCE blízká nule považovaná za optimální [6].

Výhodné vlastnosti těchto materiálů jsou způsobeny především krystalovou strukturou obsahující volné a pevně vázané trojrozměrné sítě tetraedrů  $\text{AlO}_4$  a  $\text{SiO}_4$ , které vytvářejí stabilní hexagonální mřížku podobnou křemeni. Některé atomy Si jsou substituovány  $\text{Al}^{3+}$ , zatímco  $\text{Li}^+$  jsou umístěny v intersticiálních polohách tak, aby zajišťovaly rovnováhu náboje. Nízká teplotní roztažnost je způsobena silně vázanými polyedry a přítomností děr, které mohou absorbovat tepelné vibrace a anizotropie v axiální teplotní roztažnosti [7].

Převažující krystalické fáze LAS sklokeramiky jsou tuhé roztoky  $\beta$ -eukryptitu ( $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ ) nebo  $\beta$ -spodumenu ( $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2$ ) [8]. Navíc se vyskytují také metastabilní pevné roztoky, které mají hexagonální krystalovou strukturu jako křemen o složení  $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot n\text{SiO}_2$ , kde se n pohybuje mezi 2 až 10 [7].

### 1.2.1 Nukleace a růst krystalů sklokeramických materiálů

Zpracování sklokeramiky se zpravidla skládá z přípravy monolitického skla s bází vhodného složení za použití klasických sklářských zpracovatelských technik, po kterých následuje kontrolovaná krystalizace. V případě, že ke krystalizaci dochází až po vytvarování, vzniká materiál s nulovou porozitou. V případě práškových metod může být úplné zhutnění pomocí viskózního toku problematické vzhledem k velikosti povrchu prášku. Tím dochází k urychlení krystalizace uvnitř každé částice a také ke zvýšení viskozity systému. Krystalizace a slinování, stejně jako výsledné vlastnosti materiálu, jsou ovlivňovány složením výchozího materiálu, nukleačními a krystalizačními podmínkami. Sklokeramika slinuje zhruba při teplotách odpovídajících teplotě skelného přechodu. Krystalizace způsobí prudký nárůst viskozity, následkem čehož dochází k zpomalení zhutňovacího procesu. Vhodný teplotní cyklus je volen tak, aby u materiálu nejprve došlo k požadovanému zhutnění, a až následně ke krystalizaci [5].

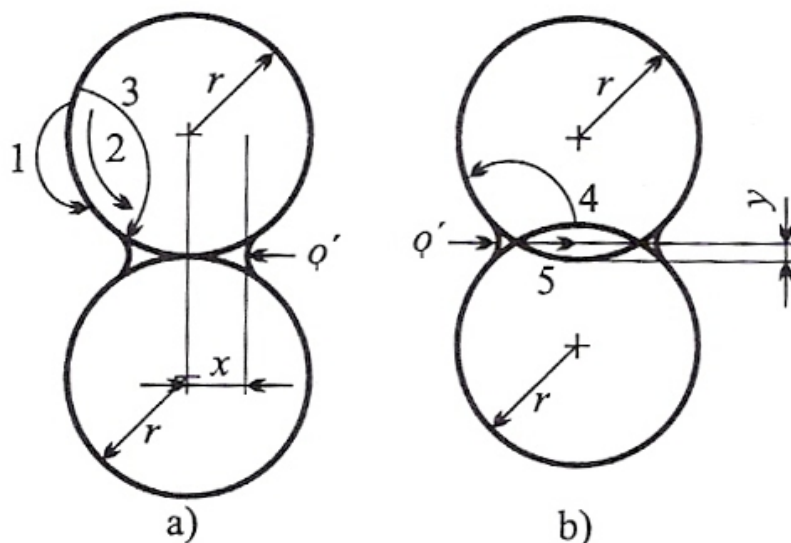
### 1.3 Slinování

Slinování je proces, kterým se samovolně zpevňují disperzní látky za zvýšené teploty. Obvykle je doprovázeno objemovou kontrakcí a zhutňováním, tj. snížením pórovitosti. Vzniká tak polykrystalická hmota, v níž jsou původní částice navzájem pevně spojeny. Slinování může probíhat v pevném stavu nebo účinkem taveniny [1]. Hnací silou slinování je snižování povrchové energie soustavy.

Počáteční stadia slinování pevných částic byla studována na kulových modelech, které byly odvozeny za řady zjednodušujících předpokladů. Reálné soustavy však často obsahují velmi malé částice, které nejsou monodisperzní a mají nepravidelný tvar. Během slinování reálného prášku se také může změnit řídicí mechanismus slinování.

Model slinování bez přítomnosti kapalné fáze představují dvě kulové částice na jejichž kontaktu se tvoří spoj, tzv. krček. Jsou možné dva případy:

- krček se tvoří bez přibližování středů obou koulí, tzn. bez smršťování soustavy
- při tvorbě krčku se středy obou koulí přibližují, soustava se smršťuje



Obr. 1.3: Model slinování dvou kulových částic



Slinování bez smrštění soustavy se může uskutečnit třemi mechanismy:

- 1) vypařováním a kondenzací
- 2) povrchovou difúzí
- 3) vnitřní difúzí z povrchu částic

Slinování se smrštěním soustavy se může uskutečnit dvěma mechanismy:

- 4) objemovou difúzí z hranice mezi částicemi
- 5) hraniční difúzí podél hranice mezi částicemi

Kromě vypařování a kondenzace jsou všechny ostatní mechanismy slinování založeny na difúzi. Difúzi umožňuje různá koncentrace vakancí v mřížce slinované látky [2].

### 1.3.1 Stadia slinování

Slinování v pevné fázi jednosložkové jednofázové disperzní soustavy je možné rozdělit na čtyři stadia.

Nulté stadium, které představuje slisování (kompaktaci) práškové soustavy za pokojové teploty. Bodový kontakt kulových částic se změní vlivem sil Vand der Waalsova typu. Dojde k elastické deformaci částic a vznikne mezi nimi elementární krček ( $x$ ) v poměru k velikosti zrna:

$$1.3 \quad x/r \approx (\gamma_s / 10rG)^{1/3}$$

kde  $r$  je poloměr zrna,  $\gamma_s$  je plošná hustota Gibbsovy energie povrchu,  $G$  je modul pružnosti ve smyku slinované látky.

Počáteční stadium slinování zahrnuje údobí, kdy krčky, které se tvoří mezi zrny, dosahují asi 20% plochy průřezu zrn. V tomto stadiu zrna nemění svůj počet, svoji velikost ani strukturu. Nemění se ani počet pórů

Střední stadium slinování se vyznačuje dosažením asi 6 % lineárního smrštění slinovaného tělesa. Pórovitost materiálu v tomto stadiu se sníží z 20 % otevřené pórovitosti na cca 8 % (prakticky na 15 až 5 %). Během tohoto stadia slinování klesá v materiálu nejen počet pórů, ale vznikají kanálkovité póry a začínají růst zrna. Plochy krčků se přibližně rovnají ploše průřezů zrn. Toto stadium končí s počátkem tvorby zavřených pórů. Pokles pórovitosti je možné pro toto stadium slinování vyjádřit vztahem:

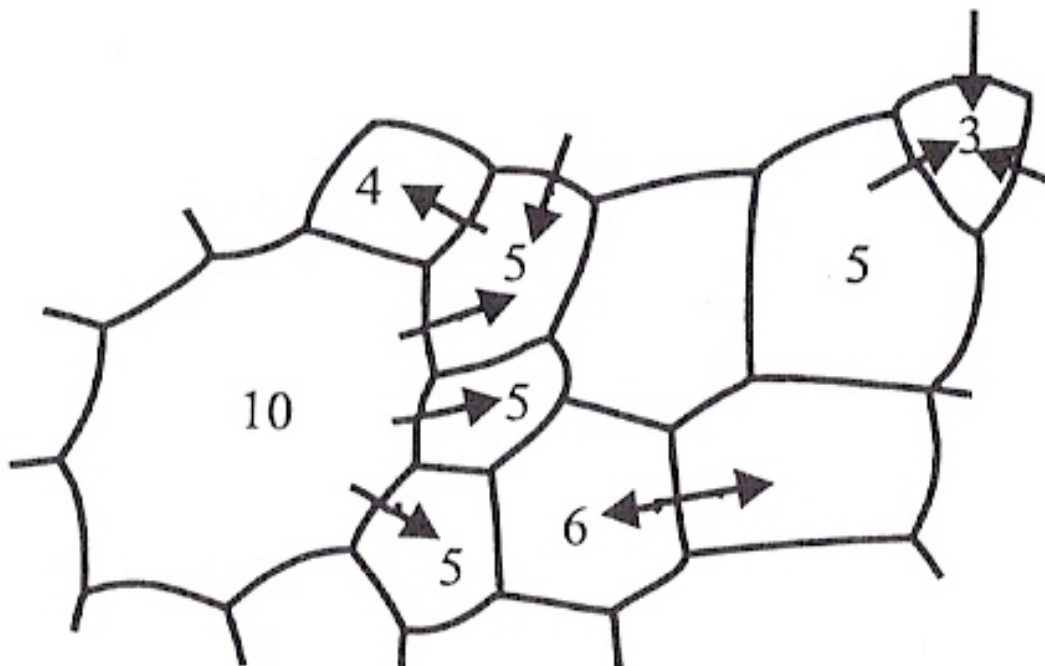
$$1.4 \quad P_0 - P = k \ln(t/t_0)$$

kde  $P_0$  je počáteční pórovitost materiálu v čase  $t_0$ ,  $P$  je pórovitost v čase  $t$ ,  $k$  je veličina shrnující specifické konstanty slinované látky jako jsou povrchová energie, objem atomu, difúzní koeficient a rychlostní konstanta růstu zrn.

Konečné stadium slinování je charakterizováno přerušením kanálkovitých pórů a tvorbou kulovitých uzavřených pórů. Tyto póry se zmenšují a jejich počet klesá. Současně se zvyšuje rychlost růstu některých zrn. V dalším vývoji mohou nastat dva případy:

- a) s růstem velikosti zrn se zmenšují póry až do úplného vymizení, aniž by se změnilo rozdělení jejich velikosti. V tomto případě se dosáhne teoretické hustoty materiálu;
- b) při dosažení 92 až 98 % teoretické hustoty začnou růst v materiálu některá zrna tak rychle, že dojde k uzavření pórů, které jsou na jejich hranicích, do těchto zrn. V tomto případě se nedosáhne teoretické hustoty materiálu  $\rho$ .

V bodech dotyku tří zrn stejného složení se tvoří úhly  $120^\circ$ . Rovné hranice mezi zrny mohou mít pouze zrna, která mají na průřezu šest stran. U zrn s nižším počtem stran vznikne konvexní hranice. U zrn s vyšším počtem stran vznikne naopak hranice konkávní. Tento konkávní povrch zrn má vyšší povrchovou energii než povrch konvexní a proto se budou hranice zrn s konkávním povrchem pohybovat směrem do středu menších zrn.



**Obr. 1.4:** Znárodnění pohybu hraničních ploch velkých zrn ve směru středu malých zrn až do jejich vymizení. Čísla značí počet stran průřezu zrna

Teoreticky by při slinování disperzních soustav měl vzniknout v konečném stadiu monokrystal. Ve skutečnosti se slinování zastaví na určitém rozdělení velikosti zrn. Pohyblivost hraničních ploch omezují jak nečistoty, tak póry v jejich blízkosti [2].

## 1.4 Metody přípravy LAS

### 1.4.1 Sol gel metoda

Metoda je vhodná pro přípravu velmi čistých prášků s řízenou velikostí částic. V podstatě je možno metody sol-gel rozdělit na alkoksidové a semialkoksidové. Podmínky přípravy prášků ovlivňují jejich výsledné vlastnosti.

Příkladem alkoksidového postupu je příprava titaničitanu hořečnatého reakcí ethylátu titaničitého s metylalkoholem a kovovým hořčíkem podle rovnice:



Tato reakce probíhá pod atmosférou dusíku a je katalyzovaná jódem. Vysušením gelu vzniká xerogel a jeho kalcinací titaničitan hořečnatý:



Touto přípravou se dá získat neaglomerovaný prášek s částicemi o velikosti pod 0,1  $\mu m$  v úzké frakci.

Semialkoxidový postup využívá jako výchozích látek alkoxidů a solí. Při přípravě titaničitanu hořečnatého se vychází z alkoholických roztoků etylátu titaničitého a octanu hořečnatého a amoniaku:



Tímto postupem se získá aglomerovaný polydisperzní prášek  $Mg_2TiO_4$  v relativně široké granulometrické frakci  $d = 0,05$  až  $0,2 \mu m$  [2].

Běžně používané metody jsou pro přípravu sklokeramiky nepříliš vhodné zejména kvůli vysokým teplotám nutným k přípravě směsí, reakcí směsí s nádobou, ve které je připravována, úbytkům složek následkem vypařování a nedostatečnou kontrolou krystalizace v průběhu chlazení.

Sol gel metoda přípravy je považovaná za metodu, která produkuje vysoce čisté prášky pro přípravu skla a keramiky. Výhodou je také nižší teplota slinování, vysoký stupeň homogenity a krátká doba zpracování. Nevýhodou může být vysoké smrštění a cena použitých materiálů. Skla připravená sol-gel metodou krystalizují rychleji a za nižších teplot, než jak je tomu u materiálu připraveného z taveniny. Většina sol-gel metod používaných pro přípravu lithium aluminosilikátových keramických prášků využívá tetraethylorthosilikátu (TEOS) jako zdroje křemíku. Kontrola hydrolyzy a kondenzace TEOS s alkoxidy je problematická. Rozdílné hydrolyzní poměry vedou ke vzniku prášků s vysokou teplotou krystalizace, nebo ke vzniku nevhodných krystalických fází, díky kterým je kontrola výrobního procesu ještě komplikovanější [4], [9], [24].

Prvním krokem přípravy bývá nejčastěji rozpouštění, případně hydrolyza, výchozích látek a jejich míšení v požadovaném poměru. Nejvíce používanými zdroji lithia je  $Li_2CO_3$  nebo  $LiNO_3$ . Hliník je téměř vždy přidán formou  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  a pouze výjimečně je použitý alkoxid  $Al(OC_4H_9)_3$  nebo jiná sůl. Oxid křemičitý se připravuje kyselou katalyzovanou ( $HNO_3$ ,  $HCl$  aj.) hydrolyzou alkoxidu, kterým je nejčastěji  $Si(OC_2H_5)_4$  (TEOS).

Nedílným krokem sol-gel procesu je úprava pH, jehož hodnota závisí na použitém postupu, nejčastěji se však pohybuje v rozmezí 3 – 10. Jednotlivé postupy se také velmi liší podmínkami (teplota, čas míchání), při kterých probíhá gelace. Teplota však zpravidla nepřesahuje  $80^\circ C$ . Stejně pestré jsou i podmínky sušení gelu a kalcinace xerogelu. Teplota sušení se pohybuje v rozmezí  $70 - 110^\circ C$  a nejvíce používané teploty kalcinace se pohybují v rozmezí  $400 - 700^\circ C$  [3].

## 1.5 Vliv jednotlivých mineralizátorů na slinování a fázové transformace

### 1.5.1 Efekt substituce Li v soustavě LAS

Xingzhong, Lingjie a Hui se ve své studii [10] zabývali náhradou  $\text{Li}_2\text{O}$  jinými oxidy a tím, jaký bude mít tato substituce vliv na cenu, nukleaci, krystalizaci a mikrostrukturu materiálu. Jako výchozí suroviny byly použity kyselinou promývaný křemen a vysoce čisté  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{F}^-$  a jiná aditiva v malém množství, kde  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  a  $\text{F}^-$  zastávají funkci komplexního nukleačního činidla. Obsah  $\text{Li}_2\text{O}$  v materiálu je 4,5 % (L4.5), 4,0 % (L4.0) a 3,5% (L3.5) a je nahrazen  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  a jinými tavivými.  $\text{Li}_2\text{O}$  pochází ze syntetického  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , který je drahý, v druhé části experimentu je proto nahrazen spoduménem v obsahu 25% (K25), 50 % (K50) a 75 % (K75).

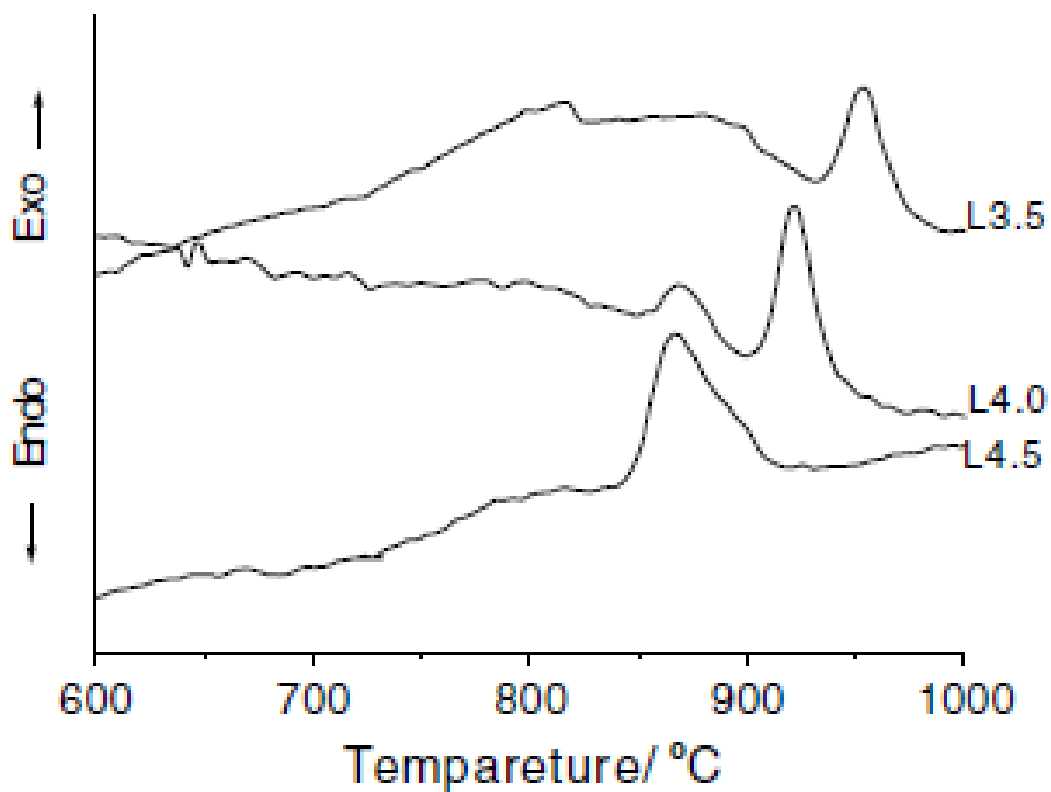
Tab. 1.2: Složení směsi v hmot. %

Složení	L4.5	L4.0	L3.5	Funkce
$\text{Al}_2\text{O}_3$	18,5	18,5	18,5	Základní složka
$\text{SiO}_2$	68,5	68,5	68,5	
$\text{Li}_2\text{O}$	4,5	4,0	3,5	
$\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{F}^-$	4,3	4,3	4,3	Komplexní nukleační činidlo
$\text{ZnO} + \text{MgO} + \text{BaO}$	1,2	1,4	1,6	Tavivo
$\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$	2,0	2,3	2,6	
$\text{As}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3$	1,0	1,0	1,0	Čeřidlo

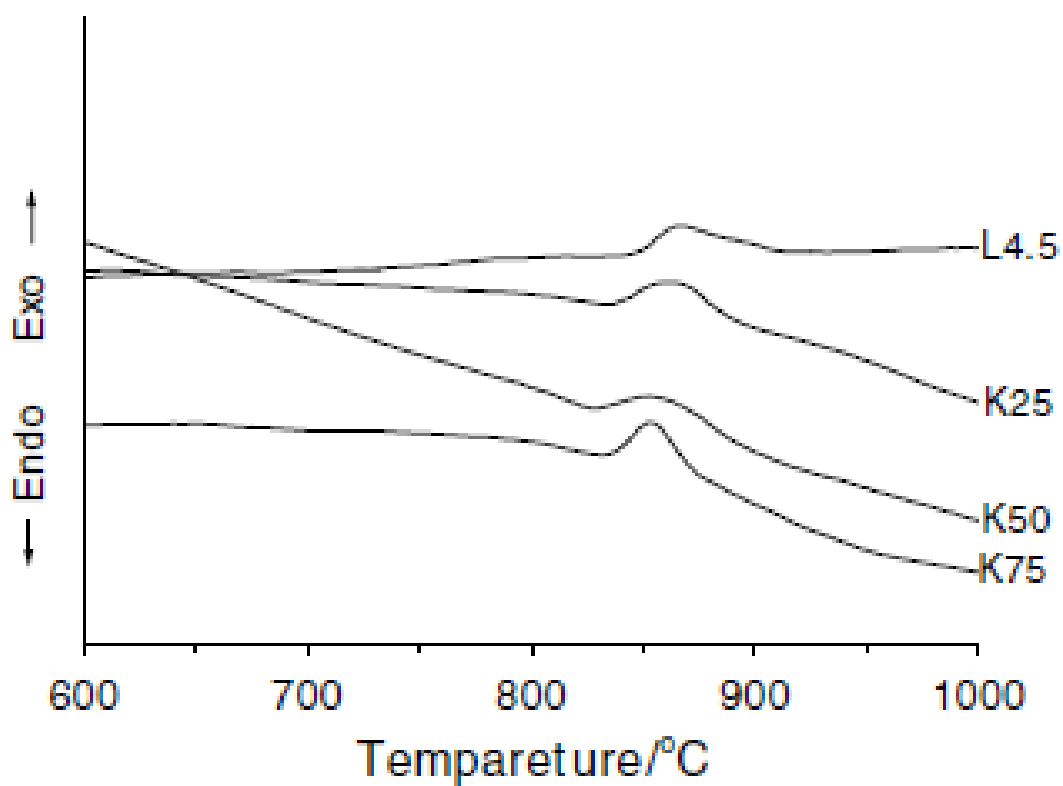
Tab. 1.3: Složení spodumenu v hmot. %

$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{Li}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{MnO}$	$\text{TiO}_2$	$\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
19,41	74,35	5,0	0,11	0,11	0,04	0,02	0,52	<0,13

Vzorky byly žháný rychlostí  $5\text{-}20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}^{-1}$  z teploty  $20\text{ }^\circ\text{C}$  na  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ . Výrazné exotermní píky L4.5, L4.0 a L3.5 při teplotách  $871,4\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $877,1\text{ }^\circ\text{C}$  a  $964,7\text{ }^\circ\text{C}$  odpovídají tvorbě hlavní krystalické fáze ( $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ ) a teploty  $862,5\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $853,9\text{ }^\circ\text{C}$  a  $853,9\text{ }^\circ\text{C}$  pro K25, K50 a K75. DTA křivky jsou na obr. 1.5 a obr. 1.6.



Obr. 1.5: DTA křivka vzorku, kde je  $\text{Li}_2\text{O}$  částečně nahrazen  $\text{Na}_2\text{O}$  a  $\text{K}_2\text{O}$



Obr. 1.6: DTA křivka vzorku, kde je  $\text{Li}_2\text{O}$  částečně nahrazen spoduménem

Z DTA křivek je zřejmé, že se maximální teplota krystalizace zvyšuje se snižujícím se obsahem  $\text{Li}_2\text{O}$  a naopak snižuje se zvyšujícím se obsahem spodumenu. Z tohoto jasně vyplývá, že náhrada  $\text{Li}_2\text{O}$  jinými oxidy znesnadňuje krystalizaci a použití spodumenu namísto  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  krystalizaci naopak urychluje.

Teplota, při které dochází k tvorbě nukleí, je  $770^\circ\text{C}$  pro L4.5,  $790^\circ\text{C}$  pro L4.0 a  $810^\circ\text{C}$  pro L3.5. Při snižování obsahu  $\text{Li}_2\text{O}$  ve vzorku dochází ke zvýšení teploty, při které se tvoří zárodky nukleí.  $\text{Li}_2\text{O}$  umožňuje separaci fází, což urychluje jak krystalizaci, tak rychlost vzniku nukleí. V případě použití spodumenu namísto  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  došlo k tvorbě nukleí u všech tří vzorků při teplotě  $790^\circ\text{C}$ , což značí, že nedochází k ovlivnění nukleace.

Při teplotě  $770^\circ\text{C}$  vzniká u L4.5 hexagonální  $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$ , nad teplotou  $790^\circ\text{C}$  koexistují dvě fáze: hexagonální  $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$  a tetragonální  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ . Nad teplotou  $830^\circ\text{C}$  se tyto dvě koexistující fáze vyskytují také u L3.5. L4.0 krystalizuje při teplotě  $790^\circ\text{C}$ . V rozsahu teplot  $830$  až  $1030^\circ\text{C}$  převládá tetragonální  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ , která má velice podobné mřížkové parametry jako  $\beta$ -spodumen. Snižování obsahu  $\text{Li}_2\text{O}$  nemá vliv na tvorbu této krystalické fáze, pouze ovlivňuje rychlost jejího růstu a velikost.

V případě substituce  $\text{LiO}_2$  za spodumen se v rozsahu teplot  $810$  až  $850^\circ\text{C}$  objevuje hexagonální  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ , která má mřížkové parametry blízké  $\beta$ -křemeni. Nad  $880^\circ\text{C}$  dochází k transformaci hexagonální mřížky na mřížku tetragonální o složení  $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$ , což je tuhý roztok  $\beta$ -spodumenu a  $\text{SiO}_2$ .

Obecně se velikost zrn snižuje se snižujícím se obsahem  $\text{Li}_2\text{O}$ , k nárůstu velikosti zrn dochází se zvyšujícím se podílem spodumenu. U L3.5 byla pozorována nejnižší krystalinita, naopak K50 má krystalinitu nejvyšší. Krystalizace má objemový charakter. Velikost zrn se zvětšuje také se zvyšující se teplotou zpracování, což může mít za následek i zhoršení mechanických vlastností.

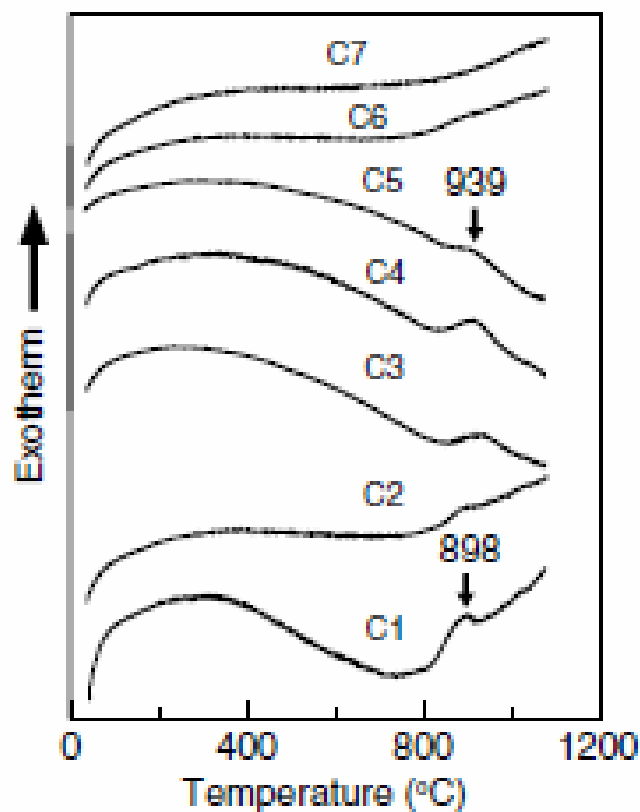
Se snižujícím se obsahem  $\text{Li}_2\text{O}$  vzrůstá aktivační energie, snižuje se se zvyšujícím se obsahem spodumenu.

Vliv oxidů na krystalizaci je do značné míry dán atomovým poloměrem substituujícího atomu a jeho elektrickým nábojem. Snáze se včleňují kladné kovové ionty s malým iontovým poloměrem a vysokou intenzitou pole, což pozitivně ovlivňuje vznik kompletní krystalové struktury.  $\text{Li}^+$  má iontový poloměr  $6\text{ nm}$  a  $z/r$  odpovídá  $2,78$ ,  $\text{Na}^+$  má iontový poloměr  $9,5\text{ nm}$  a  $z/r$   $1,11$ , pro  $\text{K}^+$  platí hodnoty  $3,5\text{ nm}$  a  $0,57$ . Ve srovnání s  $\text{Na}^+$  jsou parametry  $\text{K}^+$  a  $\text{Li}^+$  výhodnější, protože je snáze obklopují atomy kyslíku a tím se tvoří kompletní krystalická fáze. Toto je jeden z důvodů, proč pokles obsahu  $\text{Li}_2\text{O}$  brání nukleaci a krystalizaci. Kromě toho je  $\text{Li}_2\text{O}$  součástí hlavní krystalické fáze LAS a jeho pokles může zamezovat tvorbě této krystalické fáze.

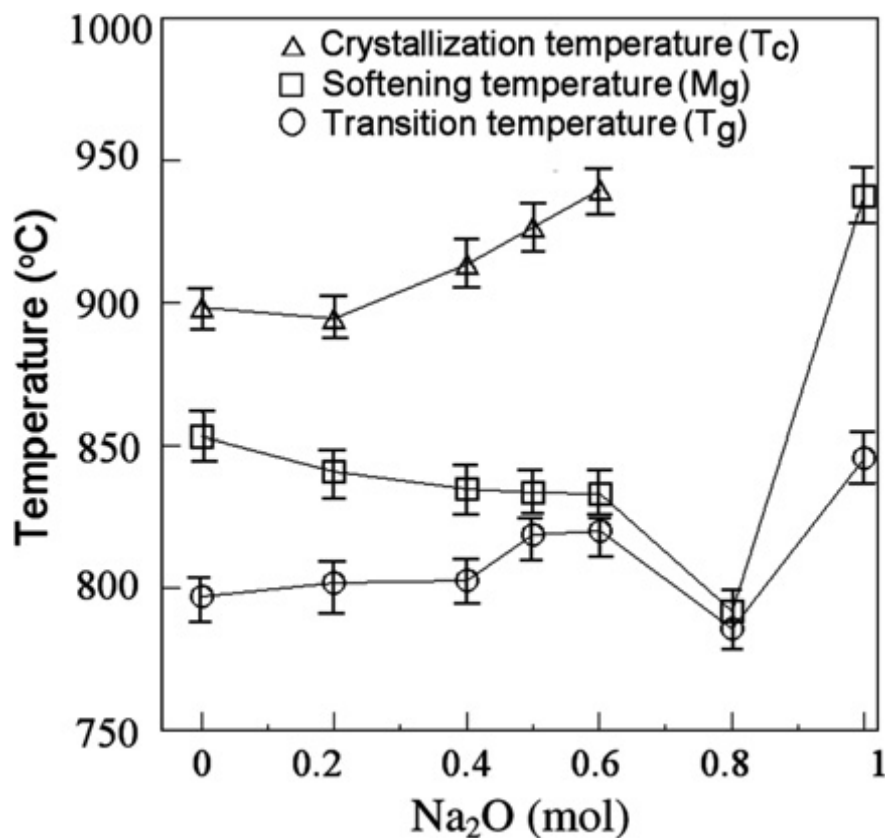
### 1.5.2 $\text{Na}_2\text{O}$

Vliv substituce  $\text{Na}_2\text{O}$  za  $\text{Li}_2\text{O}$  při konstantním molárním poměru  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{SiO}_2$  v materiálu o složení  $(1-x)\text{Li}_2\text{O}-x\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-4\text{SiO}_2$  byl posuzován v práci Wang a jeho spolupracovníků [11].

Z výsledků DTA je zřejmé, že zvýšení obsahu  $\text{Na}_2\text{O}$  vzhledem k obsahu  $\text{Li}_2\text{O}$  má za následek zvýšení teploty skelného přechodu až do obsahu  $0,6\text{ mol Na}_2\text{O}$ , pak dochází k poklesu  $T_g$  až do hodnoty  $0,8\text{ mol Na}_2\text{O}$ . Při obsahu  $1\text{ mol Na}_2\text{O}$  má  $T_g$  opět tendenci vzrůstající, stejně jako do hodnoty  $0,6\text{ mol Na}_2\text{O}$ . Všechny tyto efekty jsou shrnuty na obr. 1.7.

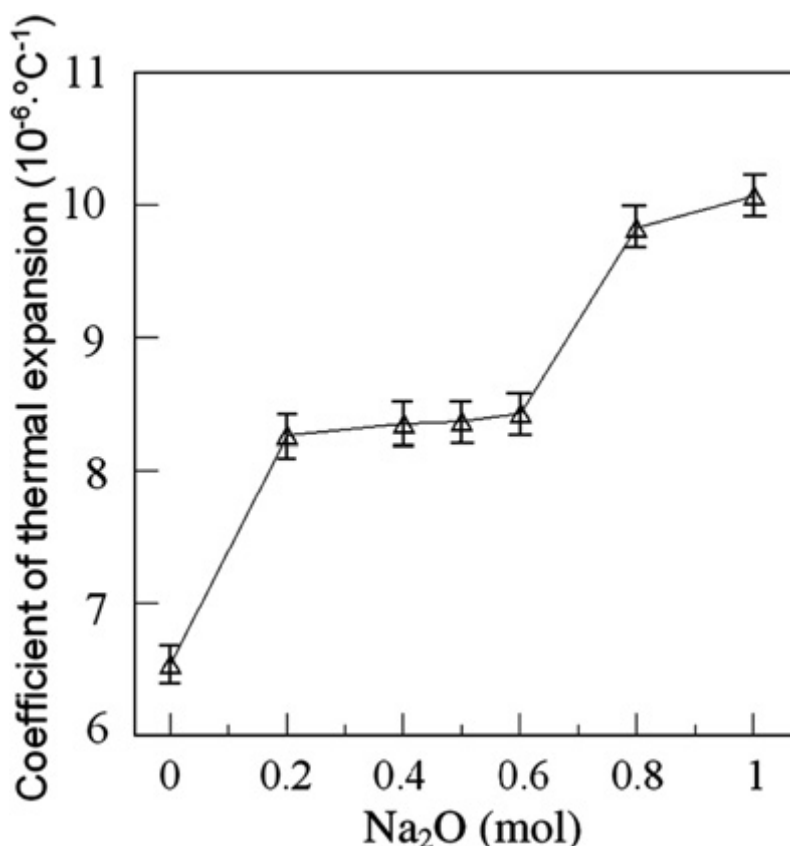


Obr. 1.7: DTA křivky se znázorněním  $T_g$  pro obsah  $\text{Na}_2\text{O}$  od 0 (C1) do 1 mol (C7)



Obr. 1.8: Vliv obsahu  $\text{Na}_2\text{O}$  na teploty krystalizace  $T_c$ , teplotu měknutí  $M_g$  a teplotu skelného přechodu  $T_g$

Se vzrůstajícím obsahem  $\text{Na}_2\text{O}$  narůstá také hodnota koeficientu teplotní roztažnosti viz obr. 1.9.



**Obr. 1.9:** Závislost hodnoty koeficientu teplotní roztažnosti na obsahu  $\text{Na}_2\text{O}$

### 1.5.3 $\text{ZnO}$ , $\text{MgO}$ , $\text{B}_2\text{O}_3$

Tulyaganov a kol. [12] se ve své práci zabývali přípravou LAS skla a sklokeramiky z přírodního materiálu o složení odpovídajícímu spodumenu. Skupina aluminosilikátů zahrnuje sloučeniny s obecným vzorcem  $\text{LiAlSi}_x\text{O}_{2x+2}$ . Kationy jako hořečnatý nebo zinečnatý mohou substituovat za kationy lithia.  $\text{AlPO}_4$  může také částečně nahradit  $\text{SiO}_2$ . Navíc také malé trojmocné a dokonce dvojmocné ionty mohou zastoupit hliník. V průběhu žíhání se původní sklo přemění v homogenní sklokeramický materiál krystalického charakteru a to v závislosti na množství přidávaných nukleačních činidel. Pro daný typ sklokeramiky jsou nejčastěji využívány  $\text{TiO}_2$  a  $\text{ZrO}_2$ .

Vzhledem k poměrně vysokým nákladům na výrobu těchto materiálu lze právě díky možnosti substituce Li za jiné látky použít ve větší míře oxidu zinečnatého a hořečnatého,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  je možné částečně nahradit  $\text{B}_2\text{O}_3$ , zároveň je však zachován poměr  $\text{SiO}_2$  ku  $\text{Al}_2\text{O}_3$  stejný, jako u spodumenu. Přírodní spodumen, jež je v tomto případě použit, obsahuje i množství dalších zejm. alkalických oxidů, jejichž obsah v běžné LAS sklokeramice nepřesahuje zpravidla 1 hm. %. Oxid barnatý působí ve směsi jako tavivo. Jako nukleační činidlo je opět využit oxid titaničitý a to v množství 2 a 5 hm. %.

Při 720 a 710 °C dochází u materiálu s obsahem 2 a 5 hm.% k precipitaci krystalické fáze, která má charakter tuhého roztoku spodumenu. Při teplotě 800 °C lze detekovat pouze



krystalickou fází odpovídající virgillitu. Nad 900°C se za současného zvýšení stupně krystalinity objevuje další hlinitokřemičitan o složení  $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$ .

LAS s obsahem  $\text{TiO}_2$  2 hm. % dosahuje teploty skelného přechodu při 575 °C, přičemž dilatometricky zjištěná teplota měknutí odpovídá 620 °C. Hodnoty pro LAS s 5 hm. %  $\text{TiO}_2$  jsou o málo nižší.

Při přípravě LAS sklokeramiky je klíčové stanovení teploty nukleace a krystalizace. Diagram time-temperature-transformation (TTT – čas-teplota-transformace) také umožňuje určit vhodné nukleační podmínky. V této práci byla zvolena teplota 600 °C, jelikož leží v intervalu ohraničeném teplotou skelného přechodu a teplotou měknutí. Obě procentuelní zastoupení nukleačního činidla umožňují vznik segregátů kapalné fáze. Vyskytují se také sekundární oblasti obsahující nanočástice pravděpodobně bohaté na  $\text{TiO}_2$ . K separaci fází dochází následkem žíhání při 600 °C po dvou hodinách. U rozdělených kapek kapalné fáze dochází ke vzniku aglomerátů, jež jsou homogenně rozptýlené v matici, což lze charakterizovat jako uspořádání předcházející krystalizaci. U vzorku s obsahem  $\text{TiO}_2$  2 hm. % se do teploty 800°C projevila především krystalická fáze virgillitu, následovaná tvorbou spodumenu a to při teplotách nad 900 °C. Při této teplotě je také dosaženo optimálních podmínek pro krystalizaci, jelikož vyšší teploty mají za následek degradaci. Při této degradaci dochází k tvorbě různobarevných vrstev v celém objemu daného materiálu. Jestliže se žíhání prodlouží, dochází také k tvorbě sekundární krystalické fáze Zn- galenitu –  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . Nelze však určit, zda došlo k vytvoření této sekundární krystalické fáze následkem rozkladu spodumenu, nebo zda vznikla ze zbývající skelné fáze. Při použití 5 hm. %  $\text{TiO}_2$  je do teploty 800 °C stejná tendence, vytváří se tedy především virgillit. Nad 900 °C se objevuje lithium ortoklas, což je tuhý roztok spodumenu. Optimální teplota krystalizace je 925°C. Prodloužení doby žíhání má vedle tvorby Zn- galenitu za následek tvorbu rutilu.

Obecně vzato, mikrostruktura je tvořena krystaly tuhého roztoku spodumenu rozptýlenými ve skelné matici. Vyšší obsah  $\text{TiO}_2$  způsobuje, že krystaly tuhého roztoku spodumenu jsou rozptýlené více homogenně v objemu materiálu. Toto je zřejmě způsobeno krystalizací rutilu ze sekundární fáze bohaté na  $\text{TiO}_2$ . Skelná matrice převážně obsahuje alkalické oxidy  $\text{K}_2\text{O}$  a  $\text{Na}_2\text{O}$  a oxidy s dvojmocnými kationy  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$  a  $\text{BaO}$ . Z toho lze soudit, že chemická substituce je omezena.

Výzkumná práce Houa [13] a jeho spolupracovníků se zabývá především vlivem teplotního zpracování na keramiku o složení  $\text{SiO}_2$  55 wt. %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  25 wt.%,  $\text{LiO}_2+\text{MgO}+\text{ZnO}$  7 wt. %,  $\text{P}_2\text{O}_5+\text{CaO}$  8,5wt. %,  $\text{TiO}_2$  3,5 wt.%,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  1 wt. %.  $\text{TiO}_2$  a  $\text{ZrO}_2$  slouží jako nukleační činidla,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  jako čeridlo.  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$  a  $\text{P}_2\text{O}_5$  jsou přidány, jelikož umožňují snižovat viskozitu. Přídavek  $\text{P}_2\text{O}_5$  také zlepšuje homogenitu a optické vlastnosti materiálu

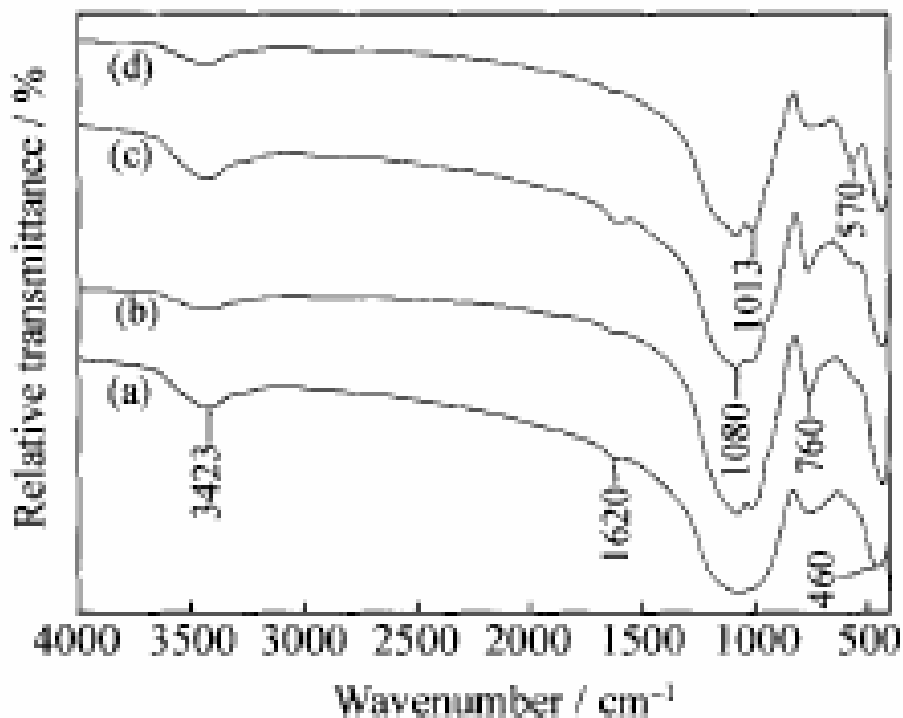
Teplota nukleace a teplota krystalizace byly stanoveny pomocí DTA analýzy, měření probíhalo v rozsahu teplot 32-1275 °C při rychlosti ohřevu 10 °C/min. Na základě DTA křivky byly určeny teplotní rozsahy pro další měření. Při 530 °C dochází ke skelném přechodu. Endotermní pík odpovídající této transformaci není příliš výrazný, jelikož k tomuto přechodu dochází v širším rozsahu teplot. Na křivce jsou patrné dva exotermní píky při 767°C a 902 °C, jež odpovídají nukleaci a krystalizaci. Při teplotě 960°C dochází k transformaci krystalové struktury.

Morfologie, velikost zrn a distribuce sklokeramiky v reziduální skelné fázi byly stanovovány pomocí XRD analýzy. Hlavní krystalická fáze, která se vyskytuje u materiálu žíhaného do teploty 960°C, je tuhý roztok  $\beta$ -křemene. Při dodatečném žíhání při teplotě 960°C se začíná vyskytovat tuhý roztok  $\beta$ -spodumenu, který vzniká přeměnou  $\beta$ -eukryptitu. Další

žihání při teplotě 1100°C má za následek přeměnu téměř veškerého tuhého roztoku  $\beta$ -euryptitu na tuhý roztok  $\beta$ -spodumenu. Ve srovnání se standardními hodnotami se objevily výchyly ve vzdálenosti krystalových rovin, což je způsobeno substitucí  $\text{Li}^+$  iontů za dvojmocné  $\text{Mg}^{2+}$  a  $\text{Zn}^{2+}$ , které mají podobné iontové poloměry.

Při FT-IR analýze byl kladen důraz především na oblast mezi 1500-400  $\text{cm}^{-1}$ , která charakterizuje daný materiál. Křivka (a) základního skla je podobná spektru skelného  $\text{SiO}_2$ , spektrum má tři hlavní absorpční pásy (obr. 1. 10). Při 1080 °C se objevuje široký pás, který odpovídá asymetrické valenční vibraci Si-O-Si vazby v silikátech s třídímní sítí nebo sklovitému  $\text{SiO}_2$ . Hliník je přednostně umístěn v tetraedrické síti podobně jako křemík. Tento pás tedy může odpovídat také vazbě Si-O-Al. Pás okolo 460  $\text{cm}^{-1}$  náleží ohybové vibraci O-Si-O, což je charakteristický pás trojrozměrné sítě křemičitých skel a zároveň také může náležet symetrické valenční vibraci  $\text{LiO}_4$  tetraedru a  $\text{MgO}_6$  oktaedru, které se obvykle vyskytují při těchto vlnových délkách. Úzký pás mezi 800 a 700  $\text{cm}^{-1}$  odpovídá symetrické valenční vibraci Si-O-Si vazby, který se objevuje také u křemenného skla. V oblasti blízké 950  $\text{cm}^{-1}$  se neobjevil žádný absorpční pás, což potvrzuje, že kyslík je v materiálu pouze ve formě kyslíkových můstků. Atomy hliníku se vyskytují v tetraedrech a jestliže působí jako modifikátory, mohou se vyskytovat v hexagonálním uspořádání jako  $\text{Al}^{3+}$ , což by potvrdil výskyt pásu v oblasti okolo 550  $\text{cm}^{-1}$ , který se ale neobjevil. U základního skla je trojrozměrná síť tvořena  $\text{SiO}_4$  a  $\text{AlO}_4$  tetraedry, které jsou rovnoměrně rozmístěny v objemu. Ionty alkalických kovů a kovů alkalických zemin jsou v intersticiálních polohách a působí jako kompenzátory záporného náboje, který vzniká substitucí Si za Al.

Křivky (b), (c) a (d) odpovídající sklokeramickému materiálu mají určité spektrální odlišnosti oproti základnímu sklu (obr. 1. 10). Absorpční pás v oblasti 1080  $\text{cm}^{-1}$  se rozděluje do dvou pásů, 1080 a 1013  $\text{cm}^{-1}$ . Vysokofrekvenční pás při 1080  $\text{cm}^{-1}$  náleží valenční vibraci Si-O-Si vazby, která je typická pro tektosilikáty. Při 1013  $\text{cm}^{-1}$  se projevuje asymetrická vibrace Si-O-Al vazby. Projevila se také vibrace Si-O<sup>-</sup> při 950  $\text{cm}^{-1}$ , což je následkem výskytu kyslíku nejen ve formě kyslíkových můstků ve zbytkové skelné fázi sklokeramického materiálu. Tetraedrické uspořádání Si dokazuje přítomnost pásu při 430  $\text{cm}^{-1}$ , který se oproti základnímu sklu vyskytuje při nižší frekvenci. Pás v oblasti 760  $\text{cm}^{-1}$  je oproti základnímu sklu výraznější a užší zřejmě díky vibraci Si-O-(Si, Al) vazbě. Tento pás se vyskytuje u  $\beta$ -eukryptitu a u tuhého roztoku  $\beta$ -euryptitu a  $\beta$ -křemene, také se objevují ve spektru  $\beta$ -spodumenu, ale v menší míře. U vzorků tepelně zpracovaných do teploty 960 °C tedy odpovídá pás tuhému roztoku  $\beta$ -eukryptitu a  $\beta$ -křemene, nad tuto teplotu (resp. při teplotě zpracování 1100 °C) tuhému roztoku  $\beta$ -spodumenu. Při 570  $\text{cm}^{-1}$  se projevuje vibrační skupina  $\text{AlO}_6$ . Tento pás je výraznější u tuhého roztoku  $\beta$ -spodumenu, než u tuhého roztoku  $\beta$ -křemene a  $\beta$ -eukryptitu, což může být způsobeno vibrací Al-O<sup>-</sup> vazby.



**Obr. 1.10:** FT-IR spektra základního skla a sklokeramiky

Z výsledků analýz je patrné, že směsný tuhý roztok  $\beta$ -eukryptitu a  $\beta$ -křemene krystalizuje v rozsahu teplot 840-960°C. Většina hexagonálního tuhého roztoku  $\beta$ -eukryptitu se přemění při teplotě 1100°C na tuhý roztok  $\beta$ -spodumenu.

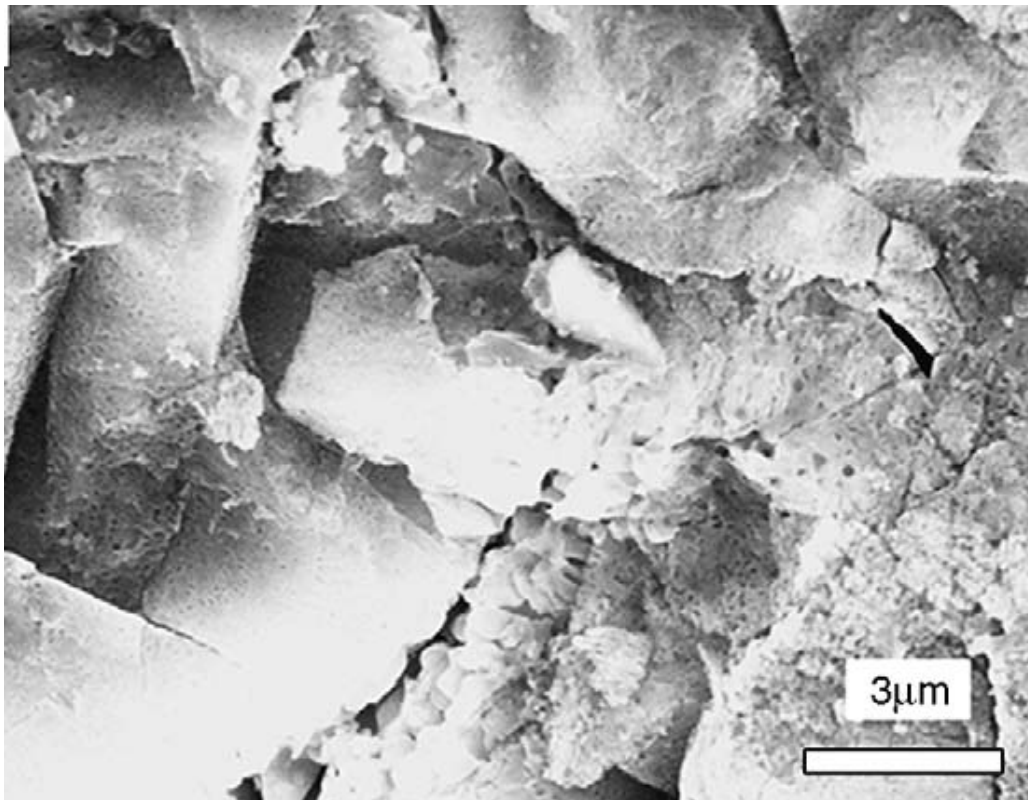
#### 1.5.4 ZnO

Vliv přidavku oxidu zinečnatého byl posuzován také u spodumen-willemitové sklokeramiky, kde byl  $\text{Al}_2\text{O}_3$  částečně nahrazen ZnO [14]. Se zvyšujícím se obsahem ZnO dochází k poklesu teploty skelného přechodu a teploty krystalizace. Jestliže je 15 hm.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nahrazeno ZnO, dochází k poklesu teploty skelného přechodu a teploty krystalizace o 140-150 °C. Tento jev je s největší pravděpodobností způsoben snížením viskozity taveniny vlivem přidavku ZnO. Krystalizace probíhá v celém objemu.

Výrazný vliv na strukturu má také teplota. V případě, kdy nebyl použit žádný ZnO namísto  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a teplota byla do 720 °C, nedošlo k vytvoření žádné krystalické fáze a materiál zůstal amorfní. Při 820 °C už se objevuje také krystalická fáze  $\beta$ -křemene. Při náhradě 5 hm.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se  $\beta$ -křemen objevuje již při 720 °C, ale pouze ve velmi malém množství. Při 820 °C je již přeměněn na  $\beta$ -spodumen. V materiálu, kde je 10 hm.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nahrazeno ZnO, se při 720°C objevuje tuhý roztok  $\beta$ -křemene, při 820°C převládají fáze  $\beta$ -spodumenu a willemitu. Při nejvyšším obsahu ZnO, kdy je jím nahrazeno 15 hm.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , se při 720°C vyskytuje  $\beta$ -spodumen, při 820 °C se zvyšuje množství willemitu. Se zvyšujícím se obsahem ZnO tedy dochází k urychlení transformace skla na tuhý roztok  $\beta$ -křemene a také k urychlení přeměny tuhého roztoku  $\beta$ -křemene na  $\beta$ -spodumen. Se zvyšujícím se obsahem ZnO se při vyšších teplotách také kromě  $\beta$ -spodumenu snáze tvoří willemit.

Kromě jiného ovlivňuje ZnO také velikost krystalů, která se s jeho zvyšujícím obsahem také zvyšuje. Hodnota koeficientu teplotní roztažnosti narůstá se zvyšujícím se obsahem ZnO,

což je způsobeno vznikem spodumenu a willemitu, které mají hodnotu TCE vyšší než  $\beta$ -křemen. Vznik fází  $\beta$ -spodumenu a willemitu naopak snižuje vnitřní napětí materiálu, tím pádem dochází ke zvýšení odolnosti proti lomu a pevnosti v ohybu. Jestliže je však použito již 15 hm.% ZnO, vytvoří se hrubá mikrostruktura s poměrně velkou vzdáleností zrn (obr. 1.11). To způsobí také pokles pevnosti v ohybu a odolnosti proti lomu.

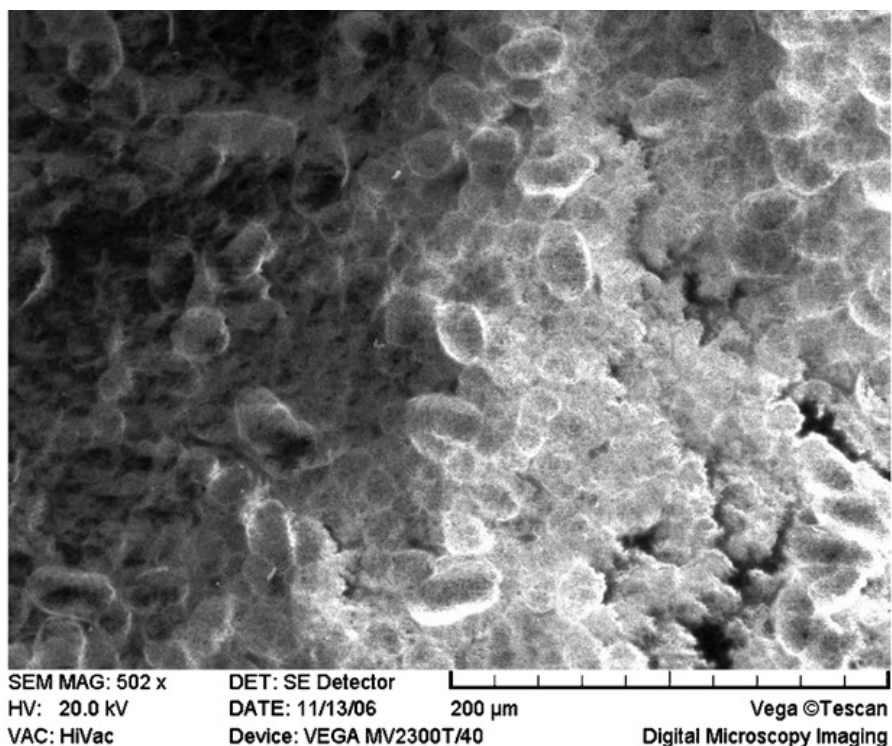


**Obr. 1.11:** Hrubá struktura při použití 15 hm.% ZnO náhradou za  $Al_2O_3$

### 1.5.5 $K_2O$ , $B_2O_3$ , $P_2O_5$

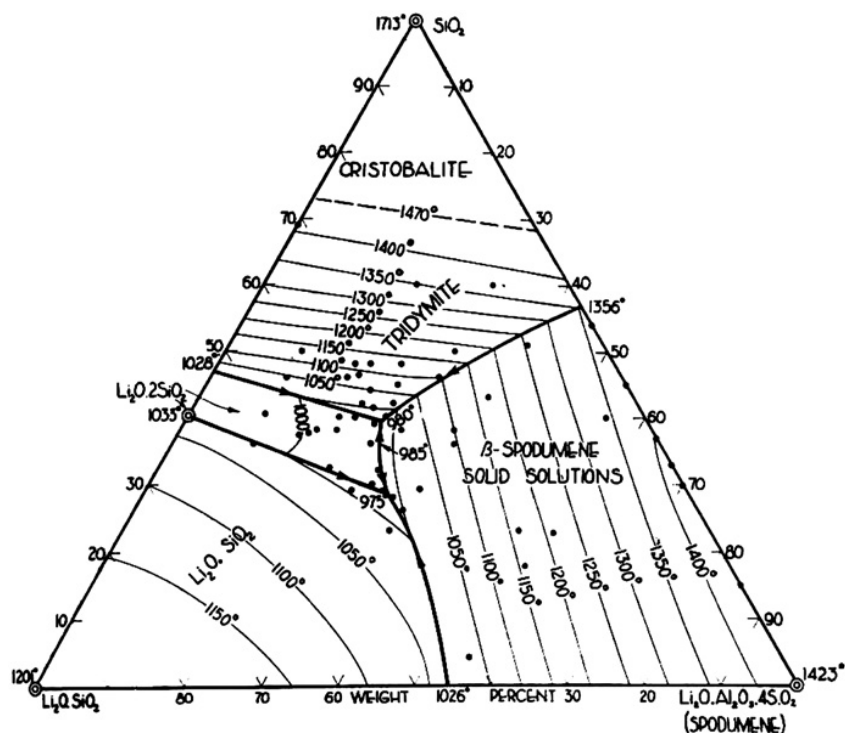
Arvind a kol.[15] se ve své studii zabývali přípravou, strukturou a termo-mechanickými vlastnostmi LAS sklokeramiky. V této práci byl použit materiál o složení  $12,6Li_2O \cdot 71,7SiO_2 \cdot 5,1Al_2O_3 \cdot 4,9K_2O \cdot 3,2B_2O_3 \cdot 2,5P_2O_5$ , který byl připraven technikou ochlazení taveniny. Jako prekurzory byly použity  $Li_2CO_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $B_2O_3$ ,  $NH_4H_2PO_4$  a  $NO_3$ . Získaný transparentní produkt nevykazoval známky přítomnosti bublin. V XRD žíhaného práškového LAS skla se objevil široký pik amorfni oblasti. Koeficient teplotní roztažnosti nabýval hodnoty  $10,5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ , teplota skelného přechodu  $T_g$  543 °C.

Byly porovnávány hodnoty pro různé žíhací časy, přičemž nejvyšší hodnotu TCE a  $T_g$  vykazovaly vzorky žíhané po dobu tří hodin při teplotě 800 °C.



**Obr. 1.12:** SEM mikrogram vzorku žíhaného po dobu 3 hodin při teplotě 800 °C

Hlavní fází, která byla identifikovaná pomocí XRD, byl lithium disilikát. Složení LAS skla odpovídá oblasti nízkého obsahu hliníku společně s lithium disilikátem. Přídavkem  $P_2O_5$  dochází ke vzniku  $Li_3PO_4$  krystalitů, následkem čehož se vytvoří rozhraní, vhodné pro heterogenní krystalizaci crystobalitu a lithium metasilikátu. Následná reakce lithium metasilikátu a crystobalitu vede ke vzniku lithium disilikátu. Lithium metasilikát je termodynamicky nestabilní, ale z hlediska kinetického upřednostňovaný, proto se objevuje jako první. Z fázového diagramu LAS je patrné, že nejnižší eutektikum LAS s nízkým obsahem hliníku zaujímá oblast okolo 1000 °C. Přídavek mineralizátorů jako  $B_2O_3$  a  $K_2O$ , které usnadňují tavení, tuto teplotu dále snížil. Nízké eutektikum snižuje aktivační energii difúze, což umožňuje rychlejší růst fáze lithium disilikátu. Prodloužení doby žíhání při 800 °C způsobuje tání fází. Z toho důvodu také dochází ke zvyšování obsahu krystalické fáze při době žíhání do 3 hodin.



**Obr. 1.13:**  $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  fázový diagram, kde je patrná nízká teplota eutektika v oblasti lithium disilikátu

Jak již bylo zmíněno dříve, vznikající agregáty  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  působí jako oblast vzniku nukleí. To má za následek vznik radiálního tlakového napětí na rozhraní sklokeramika – kov. Toto napětí je následkem rozdílných koeficientů teplotní roztažnosti složek a má vliv také na velikost zrn. Nejen, že dochází k poklesu velikosti zrn, ale v blízkosti fázového rozhraní se objevuje i struktura podobná whiskerům.

### 1.5.6 CaO, MgO, $\text{TiO}_2$

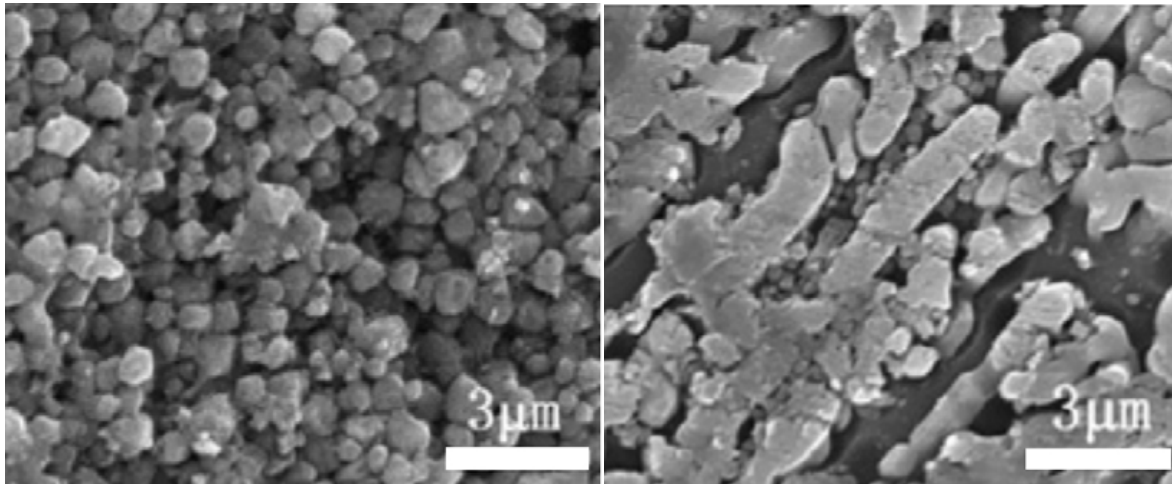
Skelná keramika na bázi tuhého roztoku  $\beta$ -křemene nebo  $\beta$ -spodumenu má několik nevýhod, které omezují její použitelnost. Je to především nízká pevnost (100 Mpa pro křemen a 140 Mpa pro  $\beta$ -spodumen) a také vysoká teplota přípravy, která se pohybuje okolo 1873 K. Ke snížení teploty tání se používají tavidla jako oxidy alkalických kovů, oxidy kovů alkalických zemin, kovové oxidy lanthanoidů,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  a F-. Přídavek těchto taviv však neřeší problém nízké pevnosti. Diopsidová sklokeramika ( $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ) má vyšší pevnost v ohybu (300 Mpa) a odolnost proti lomu.

Hu a kol. použili ve svém výzkumu jako výchozí materiály  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , MgO,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ , ZnO a  $\text{TiO}_2$  analytické čistoty. CaO a MgO slouží jako modifikátory sítě ke snížení teploty tání a viskozity skla. Se zvýšením obsahu CaO a MgO došlo ke snížení píku u DTA teploty krystalizace z 1139 K na 1068 K. Podobný efekt měl i přídavek  $\text{TiO}_2$ , kde došlo ke snížení teploty z 1103 K na 1054 K.

Se zvyšujícím se obsahem CaO a MgO se mění i charakter krystalizace, která při nízkém obsahu probíhá v celém objemu, s přídavkem těchto oxidů se mění na povrchovou krystalizaci.  $\text{TiO}_2$  zvyšuje podíl krystalické fáze, ale není to ideální nukleační činidlo.

Při použití 1 hm. % CaO a 1 hm. % MgO je hlavní krystalickou fází  $\beta$ -spodumen, diopsid se vůbec nevyskytuje. Malé sférické krystality o velikosti zrna 1-2  $\mu\text{m}$  jsou homogenně

rozptýlené, což je typické pro krystalizaci v objemu. Až přidavek nad 5,5 hm. % CaO a 5,5 hm. % MgO má za následek tvorbu diopsidu na úkor  $\beta$ -spodumenu. Charakter krystalitů se se zvyšujícím obsahem oxidů také mění, původně sférické krystality jsou nahrazeny krystality destičkovitého charakteru o velikosti 3-4  $\mu\text{m}$ . Nad 8,5 hm. % CaO a 5,5 hm. % MgO dochází ke změně charakteru krystalizace, která začíná na povrchu a až následně se šíří do celého objemu. Objevují se dendritické formace.



**Obr. 1.14:** *Sférické krystality při obsahu 1 hm.% CaO a 1 hm.% MgO v porovnání s hrubými dendritickými krystality při obsahu 8,5 hm.% CaO a 8,5 hm.% MgO*

Při obsahu 4 hm. %  $\text{TiO}_2$  vznikají hrubá dendritická zrna, nad 6 hm. % získávají destičkovitý charakter, což opět značí přechod mezi objemovou a povrchovou krystalizací. Morfologie je s vyšším obsahem  $\text{TiO}_2$  (9 hm. % a 12 hm. %) stejná jako při obsahu 6 hm. %.

Z hlediska mechanických vlastností je nejefektivnější přidavek 5,5 hm. % CaO a 5,5 hm. % MgO, kdy dochází ke zvýšení pevnosti v ohybu, tvrdosti a odolnosti proti lomu. Tato změna je provázána také nárůstem hodnoty koeficientu teplotní roztažnosti. Při koncentraci, kdy dochází ke vzniku hrubých dendritických útvarů, se projevuje i negativní vliv této struktury na mechanické vlastnosti podle Hall-Petch rovnice. V rozmezí koncentrací 4-6 hm. %  $\text{TiO}_2$  dochází k pozitivnímu ovlivnění mechanických vlastností a to zejm. tvrdosti, modulu pružnosti, pevnosti v ohybu a odolnosti proti lomu. Přidavek většího množství  $\text{TiO}_2$  (nad 9 hm. %) nemá pozitivní vliv na mechanické vlastnosti a je také doprovázen nárůstem koeficientu teplotní roztažnosti, proto je neefektivní [16].

### 1.5.7 $\text{CeO}_2$

Tavidla, která se běžně používají pro LAS skla zvyšují koeficient teplotní roztažnosti a snižují transparentnost materiálu. Ve studii [17], která se zabývá fázovými transformacemi, bylo proto jako taviva použito  $\text{CeO}_2$ .

Výchozí složky byly  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , MgO, ZnO,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  a  $\text{CeO}_2$  analytické čistoty. Ekvivalentní množství  $\text{P}_2\text{O}_5$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  snižují viskozitu taveniny a tvoří strukturu  $\beta$ -křemene. Přidavek  $\text{CeO}_2$  nejen snižuje viskozitu, ale také urychluje krystalizaci.

Růst krystalů je charakterizován Johnson-Mehl-Avramiho rovnicí

$$1.8 \quad -\ln(1-x) = (kt)^n ,$$

kde  $x$  je objemový zlomek krystalické fáze v čase  $t$ ,  $n$  je Avramiho exponent odpovídající danému typu mechanismu krystalizace a  $k$  je rychlostní konstanta vztažená k absolutní teplotě  $T$  v Arrheniově rovnici:

$$1.9 \quad k = \nu \exp\left(-\frac{E}{RT}\right),$$

kde  $\nu$  je frekvenční faktor,  $R$  univerzální plynová konstanta a  $E$  aktivační energie růstu krystalů. Spojením rovnic 1 a 2 pro neizotermní kinetiku krystalizace získáme výraz:

$$1.10 \quad \ln \frac{T_p^2}{\alpha} = \frac{E}{RT_p} + \ln \frac{E}{R\nu},$$

kde  $T_p$  je teplota maxima píku DTA křivky a  $\alpha$  je zahřívací poměr DTA.

Přídavek  $\text{CeO}_2$  snižuje viskozitu skelné matrice, což má za následek upřednostnění difúze, tím pádem dojde ke zvýšení frekvenčního faktoru  $\nu$ . Aktivační energie růstu krystalů v souladu s energetickou bariérou přechodu mezi skelným stavem a krystalickou strukturou také klesá. Nízká energetická bariéra a velká rychlost difúze mají za následek rapidní nárůst krystalizace skelné fáze.

S přídavkem  $\text{CeO}_2$  dochází také k růstu hodnoty Avramiho konstanty, což indikuje změnu charakteru krystalizace z objemové na homogenní.

Při zahřívání na teplotu  $950^\circ\text{C}$  se vedle krystalické fáze high-quartz objevuje i  $\beta$ -spodumen, který při dalším zahřátí nad  $1050^\circ\text{C}$  převládne. Jak transformace skelné fáze na tuhý roztok high-quartz, tak následný přechod na  $\beta$ -spodumen, jsou výrazně urychlovány přídavkem  $\text{CeO}_2$ .

### 1.5.8 $\text{ZrO}_2$

Zahříváním gelu monolitu lithium aluminosilikátu připraveného sol-gel technikou dochází jako první ke vzniku  $\beta$ -eukryptitu a to při teplotách okolo  $750^\circ\text{C}$ , následně precipitují krystaly  $\beta$ -spodumenu a to při teplotách okolo  $830^\circ\text{C}$ . Při vyšších teplotách dochází ke vzniku  $\beta$ -spodumenu na úkor  $\beta$ -eukryptitu [18].

Mandal a kolektiv [19] použili  $\text{ZrO}_2$  jako urychlovače tvorby  $\beta$ -eukryptitu. Obsah  $\text{ZrO}_2$  v práškovém prekurzoru zároveň ovlivňuje velikost zrn již slinutého materiálu, stejně jako teplotní roztažnost materiálu. Přídavkem  $\text{ZrO}_2$  dochází k přednostní tvorbě  $\beta$ -eukryptitu jako jediné hlavní fáze při žhání v rozsahu teplot  $1100$ - $1350^\circ\text{C}$ . Čistý  $\beta$ -eukryptit bez přídavku  $\text{ZrO}_2$  vykazuje negativní hodnoty koeficientu teplotní roztažnosti do teploty  $150^\circ\text{C}$ , pak následuje oblast pozitivních hodnot, následným zahříváním až na teplotu  $1300^\circ\text{C}$  dosahují hodnoty TCE dokonce vysoce pozitivních čísel. Jestliže prekurzor obsahuje  $\text{ZrO}_2$  v rozsahu 4-8 hm. % před kalcinací, při tepelném zpracování v oblasti teplot  $1200$ - $1350^\circ\text{C}$  vykazuje materiál pouze negativní teplotní roztažnost. Se zvyšujícím se obsahem  $\text{ZrO}_2$  klesá tendence růstu velikosti zrn, čímž dochází k jejich efektivní redukci. Vzhledem k tomu, že materiál byl připravován ve formě hydroxyhydrogelu, došlo k vytvoření polymerní sítě křemíku a hliníku. Ostatní kationy, přestože se vyskytují v menším množství, obsazují pozice v síti polynukleárního komplexu hydroxyhydrogelu, následkem čehož dojde k vytvoření zeolitické



struktury. Zeolitická struktura umožňuje díky dutinám, které jsou schopné iontové výměny, držet ionty jako  $\text{Li}^+$  uvnitř systému.  $\text{Zr}^{4+}$  s iontovým poloměrem 0,80 Å nahrazuje ionty  $\text{Si}^{4+}$  s iontovým poloměrem 0,41 Å za současné deformace struktury. Toto probíhá, aniž by došlo k porušení rovnováhy nábojů, k čemuž dochází při substituci  $\text{Si}^{4+}$  za  $\text{Al}^{3+}$ .

Práškový prekurzor bez obsahu  $\text{ZrO}_2$  vytváří hlavní krystalickou fázi  $\beta$ -spodumen, lithium aluminát a zbytkové množství  $\beta$ -eukryptitu s různou krystalovou geometrií. Se zvyšujícím se obsahem  $\text{ZrO}_2$  se zvyšuje i podíl  $\beta$ -eukryptitu.

### 1.5.9 $\text{TiO}_2$

Nukleační efekt titanu v průběhu krystalizace skla byl studován v práci Barbieri a kol. [20]. Do systému byly také přidány jednotlivé oxidy, které mají jak chemickou, tak termodynamickou afinitu k titanu, oxid zinečnatý a oxid manganatý. Tyto oxidy způsobují separaci fází, což má za následek tvorbu titaničitanů v materiálu. Přítomnost lithia urychluje oba tyto mechanismy, protože nižší viskozita způsobuje rychlejší kationtovou difúzi. Pro sklokeramiku o tomto složení je dostatečná teplota devitrifikace v rozsahu teplot 800-1000 °C. Kvůli snížení této teploty bylo do směsi přidáno dobře známé nukleační činidlo  $\text{TiO}_2$  společně s dalším kationem s vysokou intenzitou pole  $\text{Mg}^{2+}$ . Nukleační aktivita  $\text{TiO}_2$  má dvojitý efekt. Na jednu stranu  $\text{Ti}^{4+}$  s koordinačním číslem šest má nižší intenzitu pole než  $\text{Si}^{4+}$  s koordinačním číslem čtyři a může účinkovat jako modifikátor skelné struktury, kdy dochází k její relaxaci a současnému snížení viskozity. Dále umožňuje difúzi kationů v průběhu nukleace a růstu krystalů. Na druhou stranu je omezeně rozpustný v některých skelných systémech a má tendenci vytvářet uspořádané oblasti s vysokým obsahem titanu, jako v případě tvorby titaničitanů. Může být tedy jednak nukleačním činidlem, ale i iniciátorem separace fází. Přítomnost kationu s vysokou intenzitou pole, jako je hořčík, omezuje toto chování.

Se zvyšujícím se obsahem  $\text{Li}_2\text{O}$  a  $\text{TiO}_2$  dochází ke snížení teploty skelného přechodu, teploty krystalizace a teploty měknutí, což je spjato s intenzitou pole  $\text{Ti}^{4+}$  a jeho vlivem na viskozitu skla.

V případě substituace  $\text{ZnO}$  za  $\text{Li}_2\text{O}$  je jednomocné lithium vázáno ke křemičitanové struktuře volněji než dvojmocný zinek. Nukleační efekt  $\text{TiO}_2$  je navíc způsoben převážně krystalizací nové fáze při teplotách mezi 650-670 °C, který předchází segregaci hlinitokřemičitanové fáze v rozsahu teplot 700-770 °C. Oproti hlinitokřemičitanům se nová fáze obsahující  $\text{TiO}_2$  vyznačuje také nižší aktivační energií krystalizace.

Z hlediska kinetického a termodynamického patří mezi upřednostňované fáze při nejnižších teplotách lithné hlinitokřemičitany ve formě neuspořádané hexagonální struktury  $\beta$ -křemene o stechiometrii blízké  $\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{3-x}\text{O}_6$ . Při nejvyšších teplotách struktura odpovídá tuhému roztoku tetragonálního keatitu ( $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$ ). Při vyšším obsahu lithia se objevuje tuhý roztok  $\beta$ -spodumenu.

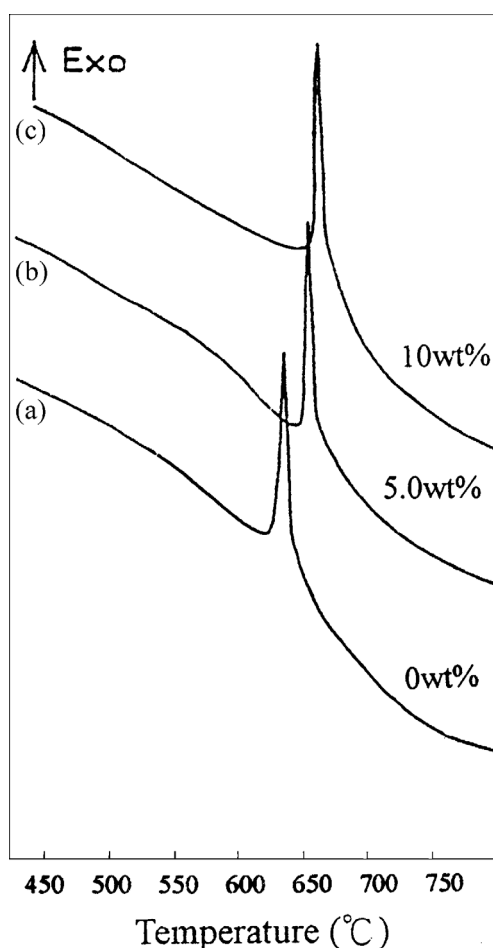
Přítomnost  $\text{MgSiO}_3$  je potvrzena výskytem orthorhombického enstatitu a při vyšších teplotách také monoklinického clinoenstatitu. Křemičitan lithno-zinečnatý se vyskytuje ve formě tetragonální a pseudo-orthorhombické. Při vyšším obsahu zinku pak jako druhá fáze ve formě hexagonálního willemitu. Titan se vyskytuje především ve formě spinelu a to konkrétně  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  a  $\alpha\text{-Zn}_2\text{TiO}_4$ . Nad teplotou 1100 °C se vyskytuje i ve formě tetragonálního rutilu.

Jako první tedy krystalizují deriváty  $\beta$ -křemene v metastabilné formě, kde jsou atomy křemíku substituovány lithiem a hliníkem. Intersticiální vakance ve struktuře křemene

upřednostňují ionty o velikosti lithia. Nad 1000 °C vznikají stabilní struktury lithných hlinitokřemičitanů o složení  $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$ . Tato reakce probíhá přes metastabilní fáze bohaté na lithium až k následné tvorbě  $\beta$ -spodumenu.

Podobným tématem se ve své práci zabývali Wang a jeho spolupracovníci [21]. Jako výchozí suroviny pro přípravu materiálu o složení odpovídajícímu  $\beta$ -spodumenu byly použity tetraethylortosilikát (TEOS,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ), aluminium tri-sec-butoxide (ASB,  $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ ) a dusičnan lithný  $\text{LiNO}_3$ . Efekt přidavku  $\text{TiO}_2$  byl posuzován na základě přidavku určitého množství  $\text{TiO}_2$  ke kalcinovanému prekurzoru LAS, jež byl připraven sol-gel metodou. Teplota výpalu se pohybovala v rozsahu 950 až 1350 °C, rychlost výpalu 5 °C/min.

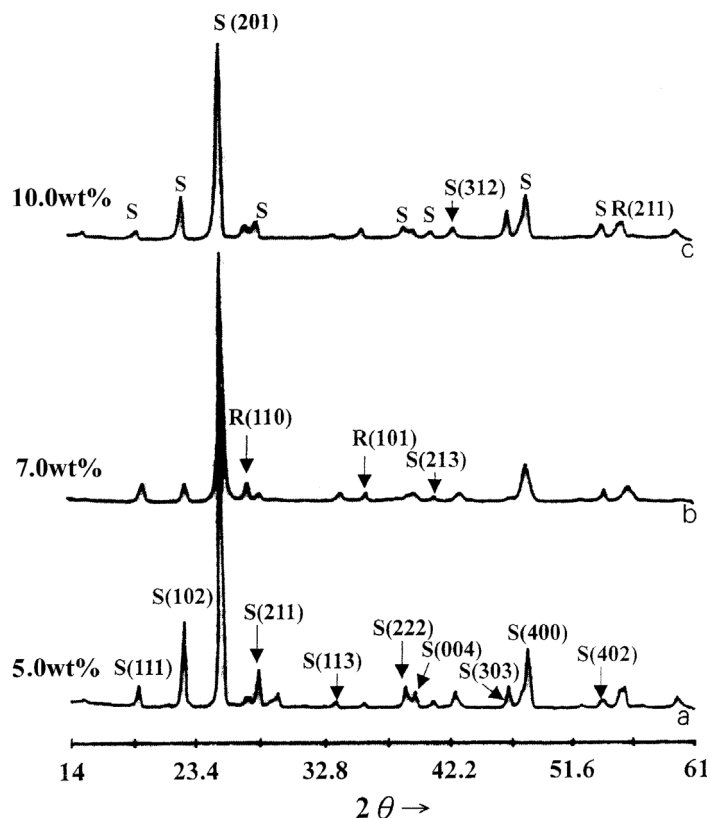
Z výsledků DTA je patrné, že se teplota exotermní reakce LAS prekurzoru se zvyšujícím obsahem  $\text{TiO}_2$  zvyšuje. U čistého prekurzoru bez přidavku  $\text{TiO}_2$  dochází k tvorbě  $\beta$ -spodumenu již při teplotě 630 °C. Přídavek 5 hm. %  $\text{TiO}_2$  má za následek zvýšení teploty na 657 °C, 10 hm. %  $\text{TiO}_2$  tuto teplotu zvýší dokonce na 667°C, což je patrné z obr. 1.15.



**Obr. 1.15:** DTA křivky LAS prekurzoru s použitím 0 hm.%, 5 hm.% a 10 hm.%  $\text{TiO}_2$

Vzrůstající tendenci má také aktivační energie krystalizace, která se pohybuje v rozsahu hodnot  $162,96 \pm 2,10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  pro 0 hm.%  $\text{TiO}_2$  až po hodnotu  $194,67 \pm 10,71 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  pro 10 hm.%  $\text{TiO}_2$ .

XRD potvrdila u materiálu s obsahem 5 hm.%  $\text{TiO}_2$  majoritní podíl  $\beta$ -spodumenu, přesto se v menší míře objevil i  $\text{TiO}_2$  ve formě rutilu. Při zvýšení obsahu  $\text{TiO}_2$  na 7 hm.% se zvýšil také podíl rutilu. Při 10 hm.%  $\text{TiO}_2$  došlo u některých krystalových rovin ke zvýšení intenzity odrazu  $\beta$ -spodumenu, u některých se intenzita naopak snížila. Se zvyšujícím se obsahem  $\text{TiO}_2$  krystalinita  $\beta$ -spodumenu klesá.

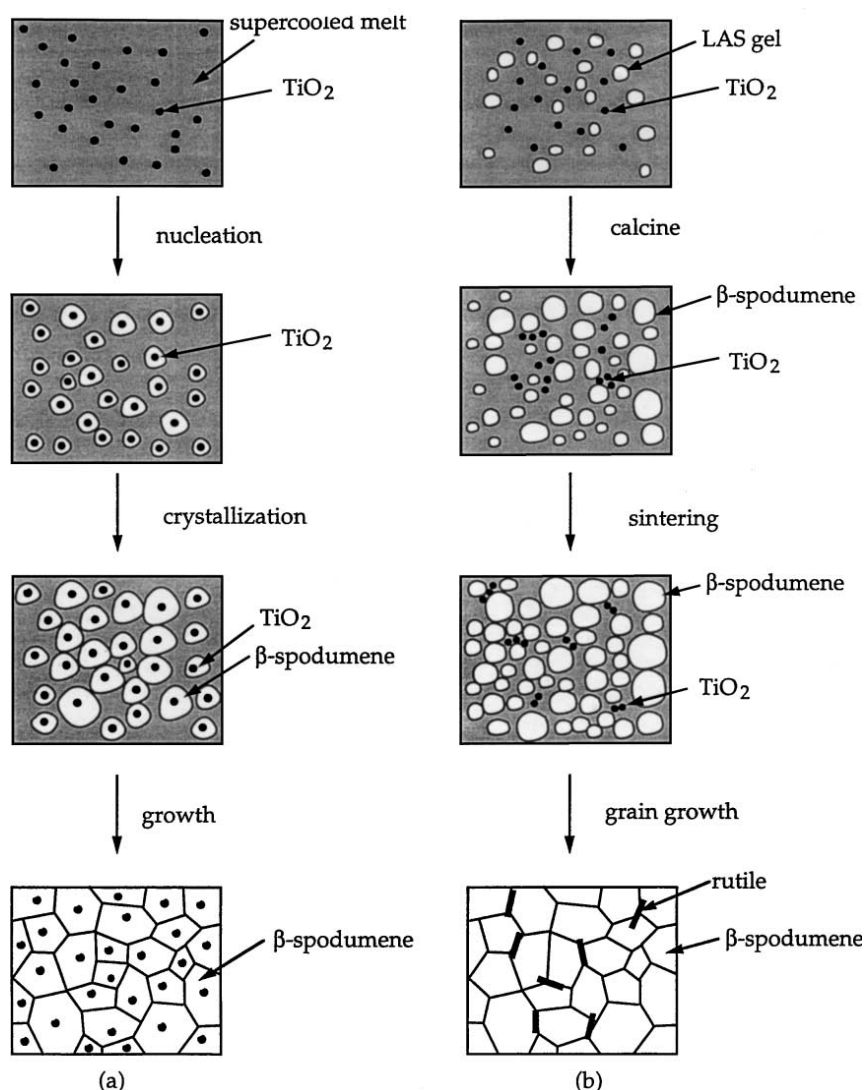


**Obr. 1.16:** XRD LAS prekurzoru s různým obsahem  $\text{TiO}_2$  – 5 hm.%  $\text{TiO}_2$  (a), 7 hm.%  $\text{TiO}_2$  (b), 10 hm.%  $\text{TiO}_2$  (c), S: spodumen, R: rutil

Dále byl posuzován vliv teploty slinování na vznikající krystalické fáze při použití konstantního množství  $\text{TiO}_2$  (5 hm.%). Se zvyšující se teplotou slinování dochází ke zvýšení podílu krystalické fáze  $\beta$ -spodumenu. Podíl rutilu klesá při teplotách nad  $1300^\circ\text{C}$ .

Teplota slinování také výrazně ovlivňuje velikost zrn  $\beta$ -spodumenu, které mají při teplotě do  $1250^\circ\text{C}$  velikost do  $1\ \mu\text{m}$ , při zvýšení teploty na  $1350^\circ\text{C}$  tato velikost vzrůstá až na  $4\ \mu\text{m}$ . Vyšší teplota má mimo jiné za následek také koalescenci zrn, kdy vznikají aglomeráty až o velikosti  $20\ \mu\text{m}$ . Rutil segreguje a aglomeruje na hranici zrn  $\beta$ -spodumenu. Nevýhodou použití nižší teploty však je, že nedochází k tak dokonalému zhutnění.

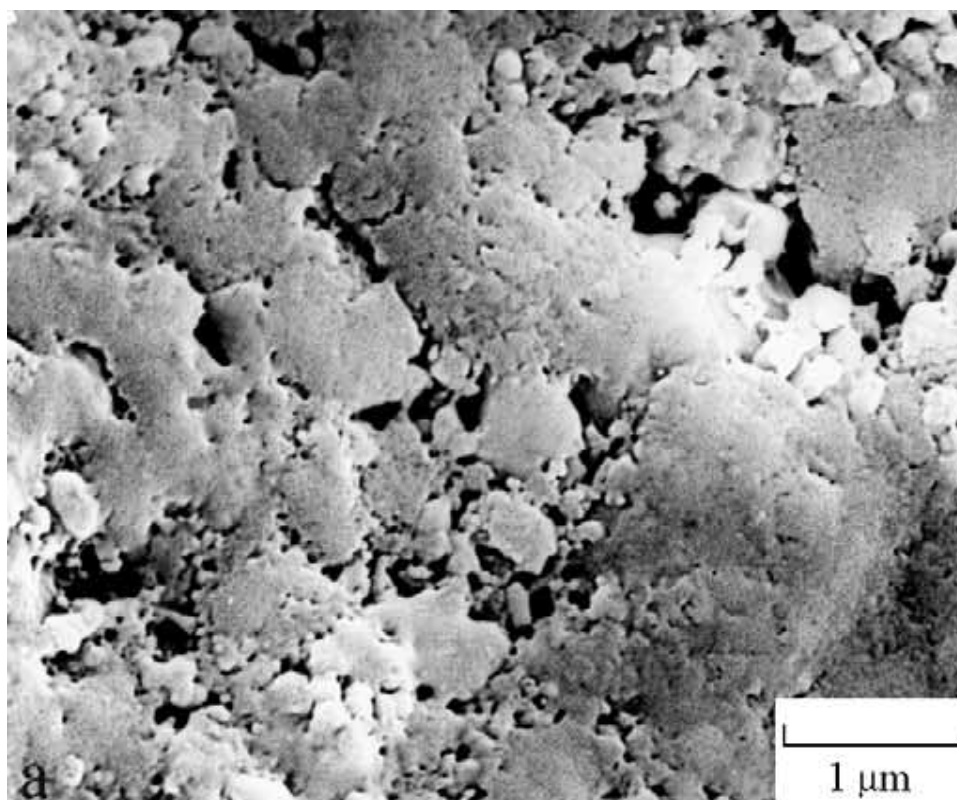
Přídavek  $\text{TiO}_2$  k práškovému LAS prekurzoru nezvyšuje počet nukleí, tím pádem nedochází k urychlení krystalizace. Vzhledem k tomu, že dochází také ke vzniku aglomerátů rutilu na hranicích zrn  $\beta$ -spodumenu, zhoršuje se transformace amorní LAS na  $\beta$ -spodumen.



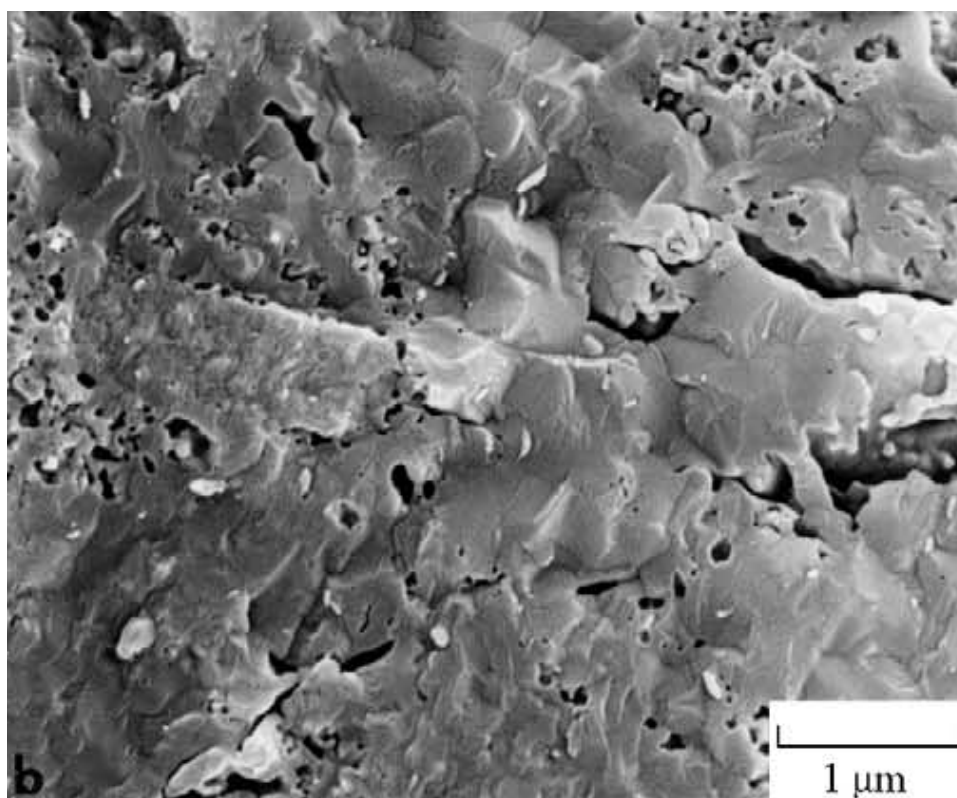
**Obr. 1.17:** Porovnání nukleačního účinku  $TiO_2$  při běžném způsobu přípravy LAS (a) a při přípravě LAS za použití sol-gel metody (b)

Na povrchovou morfologii LAS prekurzoru s přidavkem 5 hm.%  $TiO_2$  má vliv také teplota slinování [22]. Jestliže je teplota slinování  $950\text{ }^\circ\text{C}$  po dobu 10 hodin, vytvoří se  $\beta$ -spodumen a zároveň dochází v menší míře také ke koalescenci částic. Oproti jiným použitým teplotám se také objevuje největší množství mezer mezi jednotlivými zrny. Pórovitost a velikost jednotlivých pórů výrazně klesají v rozsahu teplot  $950\text{-}1350\text{ }^\circ\text{C}$ , přičemž v rozmezí teplot  $950\text{-}1050\text{ }^\circ\text{C}$  jsou póry převážně otevřené, nad  $1250\text{ }^\circ\text{C}$  dochází k jejich uzavírání. Také struktura materiálu slinutého při nižších teplotách není dostatečně zřetelná. Výrazná zrnitá struktura vzniká při teplotě slinování nad  $1250\text{ }^\circ\text{C}$ . Se zvyšující se teplotou slinování dochází také k nárůstu velikosti zrn.

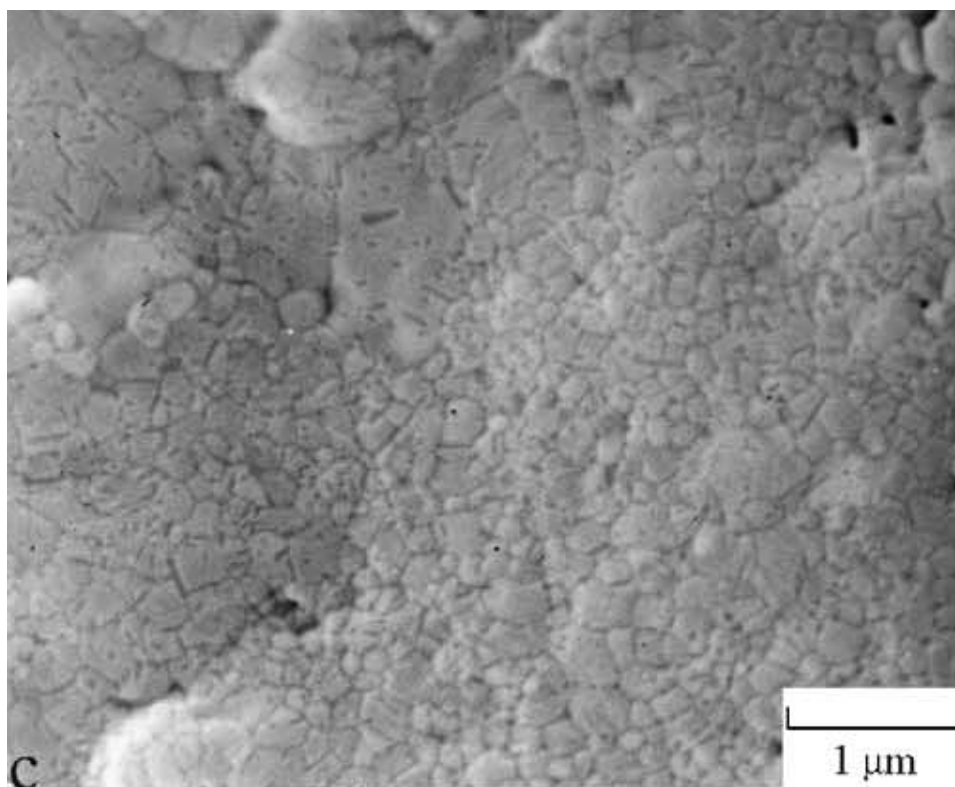
Do teploty  $1150\text{ }^\circ\text{C}$  nedochází k tvorbě rutilu, nad  $1250\text{ }^\circ\text{C}$  se objevuje jehličkovitá struktura rutilu, k její tvorbě dochází na povrchu slinovaného materiálu.



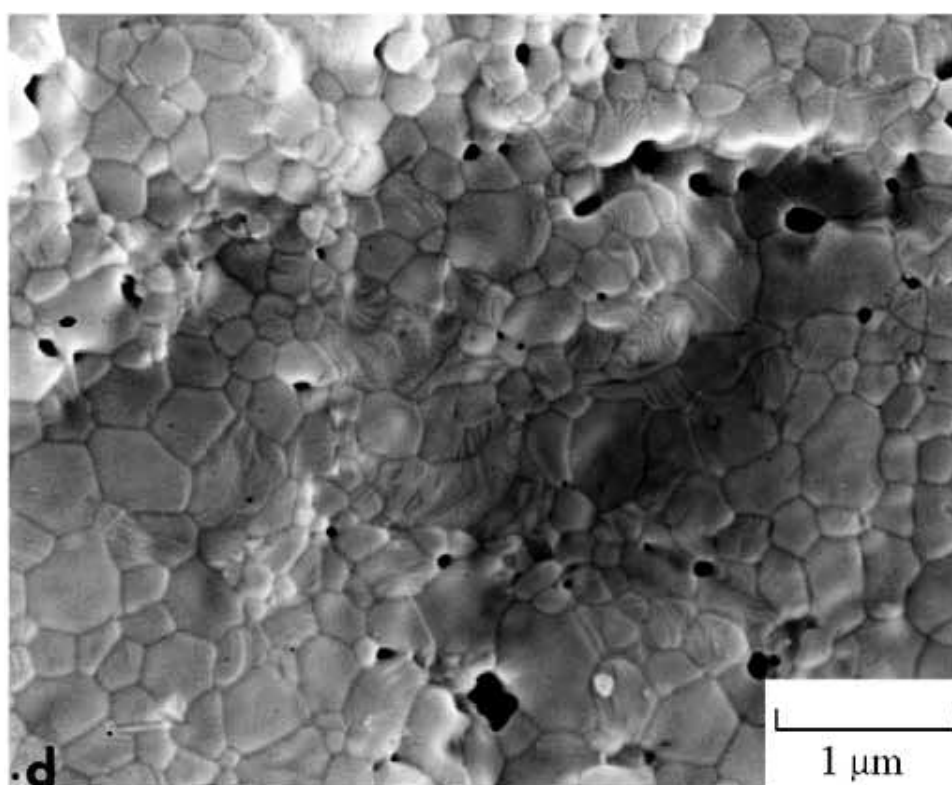
**Obr. 1.18:** SEM LAS s přidavkem 5 hm.% TiO<sub>2</sub>, doba slinování 10 h., teplota slinování 950 °C



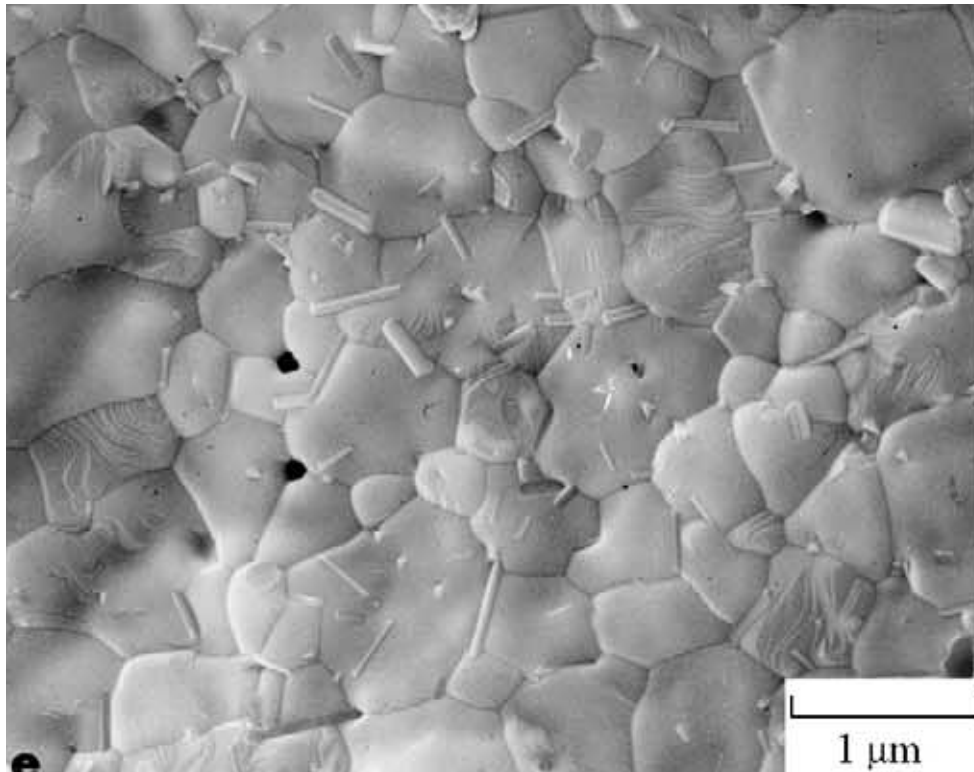
**Obr. 1.19:** LAS s přidavkem 5 hm.% TiO<sub>2</sub>, doba slinování 10 h., teplota slinování 1050 °C



**Obr. 1.20:** LAS s přídavkem 5 hm.% TiO<sub>2</sub>, doba slinování 10 h., teplota slinování 1150 °C



**Obr. 1.21:** LAS s přídavkem 5 hm.% TiO<sub>2</sub>, doba slinování 10 h, teplota slinování 1250 °C, kdy se začínají objevovat jehlicovité krystaly rutilu



**Obr. 1.22:** LAS s přidavkem 5 hm. %  $\text{TiO}_2$ , doba slinování 10 h, teplota slinování 1350 °C, výrazná jehlicovitá struktura rutilu na povrchu LAS

V případě slinování po dobu 5 hodin se rutil objevuje ve dvou různých formách. Větší z těchto dvou forem dosahuje velikosti kolem 1  $\mu\text{m}$  a vyskytuje se především na hranicích zrn  $\beta$ -spodumenu. Druhá forma se vyskytuje přímo v zrnech  $\beta$ -spodumenu. Převažuje však výskyt segregátů a aglomerátů na hranicích zrn.

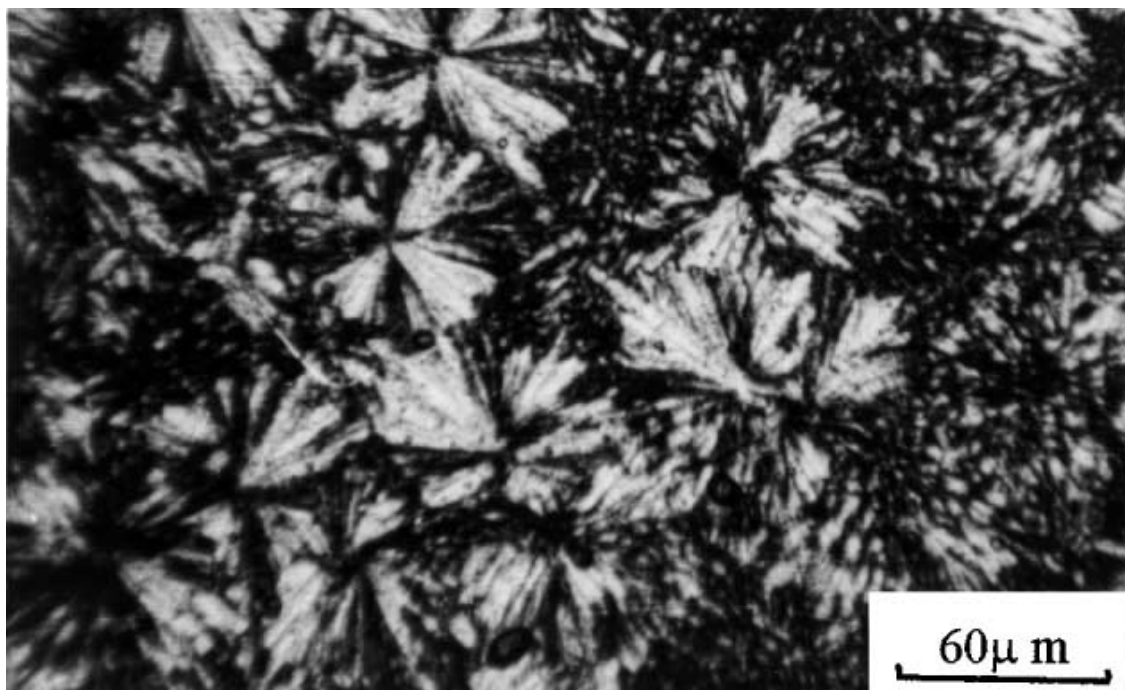
#### 1.5.10 $\text{CaCO}_3$ , $\text{MgCO}_3$ , $\text{ZnO}$

El-Shennawi, Hamzawy, Khater a Omar [23] použili ve své práci jako výchozích surovin  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vysoké čistoty a kyselinou promytý křemičitý písek. Odpovídající množství těchto surovin bylo pomleto a taveno v platinových kelímcích v elektrické peci při teplotách okolo 1450°C. Doba žhání se pohybovala v rozmezí 2,5 až 3,5 hodiny v závislosti na složení jednotlivých vzorků.

Vliv teploty byl posuzován pomocí DTA analýzy, jako referenční materiál byl použit korund, rychlost ohřevu byla 10 °C/min. V rozmezí teplot 532 až 554 °C dochází k endotermnímu poklesu, který vypovídá o teplotě skelného přechodu ( $T_g$ ). Tento jev je způsoben nárůstem tepelné kapacity, což je prisuzováno transformaci skelné struktury. Nejvýraznější exotermní pík v oblasti teplot 710 až 813 °C je následkem společné krystalizace tuhého roztoku  $\beta$ -eukryptitu a  $\beta$ - $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ . Při teplotách, které jsou o něco málo vyšší, se objevuje také tuhý roztok diopsidu. Se zvyšujícím se obsahem spodumenu a willemitu v počátečním stádiu se snižuje teplota krystalizace a ta také probíhá v širším teplotním intervalu.

Z XRD analýzy vyplývá, že mineralogické složení je závislé na stupni rovnováhy, kterého bylo dosaženo v průběhu tepelného zpracování. Metastabilní tuhý roztok  $\beta$ -eukryptitu a  $\beta$ - $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  se po určité době přemění na stabilní  $\beta$ -spodumenu a willemit ( $\alpha$ - $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ).

Krystalizace obecně probíhá do teploty 750 °C, kdy se vytvoří  $\beta$ -Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> zejména při vyšším obsahu ZnO. Současně se také objevuje  $\beta$ -eukryptit, který vytváří hvězdicovité útvary - sférolity. Při teplotách vyšších než 900 °C přechází  $\beta$ -eukryptit na  $\beta$ -spodumen. Diopsid se objevuje až při teplotách okolo 1000 °C a to ve velmi malém množství.



**Obr. 1.23:** Fotomikrograf krystalické fáze  $\beta$ -eukryptitu s výraznou hvězdicovitou strukturou

V materiálech připravených za nižších teplot převažuje  $\beta$ -eukryptit, v menším množství se vyskytuje také  $\beta$ -Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, v některých případech se objevuje také malé množství diopsidu. Teplotní roztažnost  $\beta$ -eukryptitu vykazuje anizotropní chování. V rozsahu teplot 20 až 700 °C je hodnota koeficientu teplotní roztažnosti ve směru krystalografické osy c záporná ( $-17,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), v kolmém směru je hodnota kladná ( $8,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Podobné chování vykazují i deriváty křemene, ve kterých jsou jako substituenty využity Li, Mg a Zn. Hodnota koeficientu teplotní roztažnosti těchto materiálů se pohybuje v záporných nebo lehce kladných číslech. Přítomnost zinku TCE snižuje, hořčík má opačný efekt. Substituent ovlivňuje TCE v závislosti na použitém množství a individuální charakteristice koeficientu.



## 2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 2.1 Příprava vzorků

#### 2.1.1 Složení vzorků

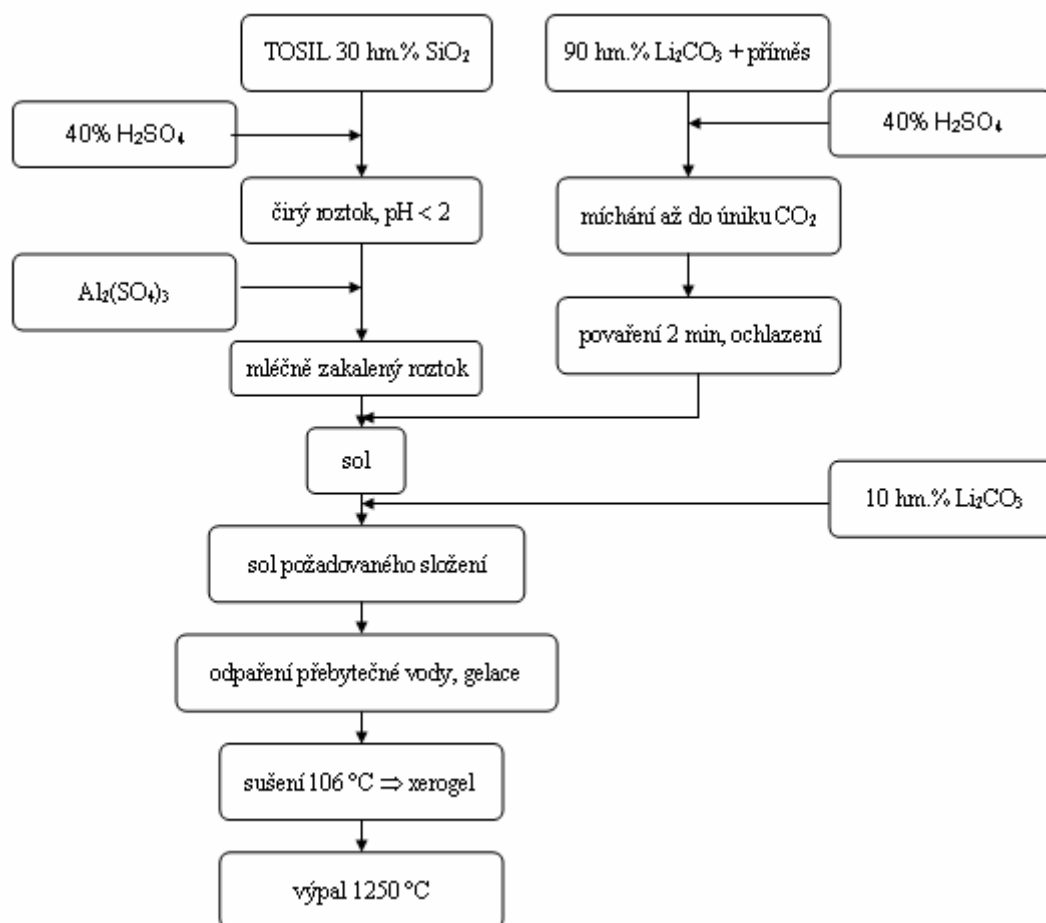
Složení vzorků bylo stanoveno tak, aby byl zachován stechiometrický poměr složek vzhledem ke stechiometrii spodumenu, přičemž  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (Lachema, p.a.) byl částečně substituován  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (Lachema, p. a.)

Tab. 2.1: Složení vzorků, obsah  $\text{K}_2\text{CO}_3$  v hm. % vzhledem k obsahu  $\text{Li}_2\text{CO}_3$

$\text{K}_2\text{CO}_3$ [hm. %]	0	0,5	1	2	5	10
$\text{K}_2\text{CO}_3$ [g]	0	0,01985	0,0397	0,0794	0,1985	0,3970
$\text{Li}_2\text{CO}_3$ [g]	3,97	3,95015	3,9303	3,8906	3,7715	3,5730
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ [g]	35,8	35,8	35,8	35,8	35,8	35,8
TOSIL (30 hm% $\text{SiO}_2$ ) [ml]	36	36	36	36	36	36

#### 2.1.2 Příprava gelového prekurzoru

Vzorky byly připraveny sol-gel metodou, postup přípravy dle schématu na obr. 2.1.

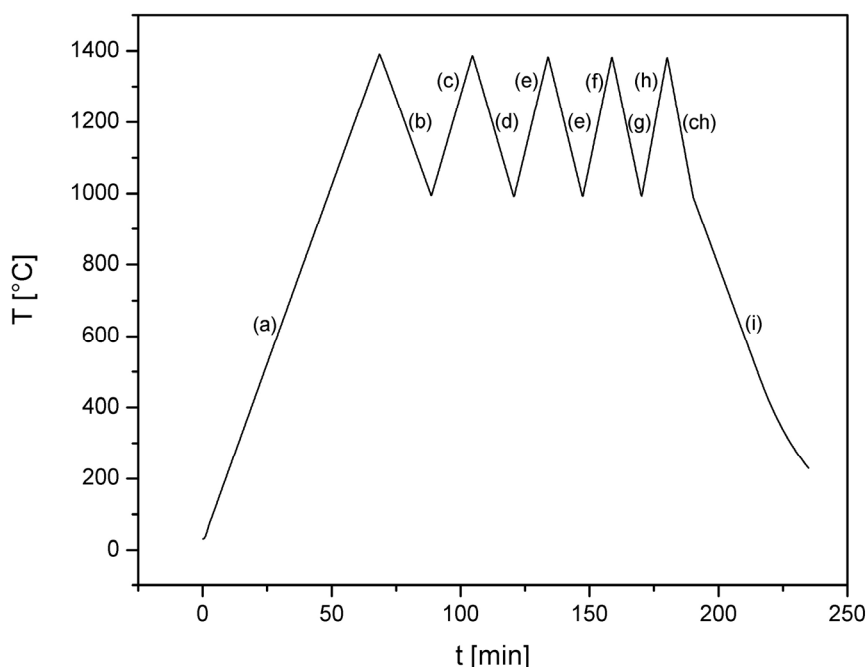


Obr. 2.1: Postup přípravy vzorků

Gelový prekurzor byl vysušen v sušárně při teplotě 106 °C do konstantní hmotnosti. Vzniklý xerogel byl kalcinován v platinovém kelímku po dobu 120 min při teplotě 1200 °C. Kalcinací prekurzoru byly získány duté granule kulového tvaru s maximální velikostí 4 - 5 mm.

## 2.2 Termická analýza

Jemně pomletá surovina, která byla kalcinovaná po dobu 120 min při teplotě 1200 °C, byla v množství 30 mg navážena do platinového kelímku o objemu 50  $\mu$ l. Vzorek bylo nutné v kelímku ztuhnout a rovnoměrně rozvrstvit sklepnutím. Takto připravený kelímek byl umístěn na horizontální držák vzorku TG-DTA (SDT Q600, TA). Tepelný režim termické analýzy lithného kalcinátu je znázorněn na obr. 2.2. Vzorek byl zahříván v proudu argonu ( $100 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ) rychlostí  $20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  na teplotu 1400 °C (a). Po dosažení finální teploty stanovení byl materiál stejnou rychlostí ochlazen na 1000 °C (b). Opakovaný ohřev a ochlazení vzorku v rozsahu teplot 1000 až 1400 °C byl proveden s rampou 25, 30, 35 a 40 °C (c až ch). V závěru byl vzorek ochlazován rychlostí  $20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  na teplotu 200 °C (i).



**Obr. 2.2:** Tepelný režim termické analýzy kalcinátu použitého při syntéze lithné keramiky

Pro stanovení vlivu mineralizátoru na chování lithné keramiky v průběhu tepelné úpravy bylo ke gelovému prekurzoru, předem 120 min kalcinovaného při teplotě 1200 °C, přidáno 1 % fosforečnanu vápenatého ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) (Sigma Aldrich, p.a.). Po homogenizaci mletím byl vzorek zahříván v Ar atmosféře na teplotu 1400 °C rychlostí  $20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

### **2.3 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FT-IR)**

Infračervená spektroskopie xerogelu prekurzoru a jeho kalcinátu byla provedena s použitím FT-IR analyzátoru Nicolet iS 10 (Thermo Scientific) ve střední infračervené oblasti spektra 4000 až 400  $\text{cm}^{-1}$ . Jako pozadí i matrice, v které byl vzorek dispergován, byl použit KBr předem vysušený při 150 °C. Vzorek byl smíšen s bromidem draselným v hmotnostním poměru 1 : 100 a směs byla homogenizována společným roztíráním v achátové třecí misce. Tablety byly lisovány na ručním lisu ve dvou krocích. Nejprve byl vzorek 30 s lisován silou 40 kN, ta byla následně navýšena na 80 kN (60 s).

### **2.4 Řádkovací elektronová mikroskopie (REM)**

Mikroskopie textury disku lithné keramiky, který byl připravený slinutím kalcinovaného prekurzoru při teplotě 1400 °C, byla provedena na řádkovacím elektronovém mikroskopu Tesla RS 340.

### **2.5 Prášková rentgenová difrakční analýza (XRD)**

Fázové složení kalcinovaného prekurzoru lithné keramiky bylo stanoveno s použitím práškové rentgenové difrakční analýzy, která byla provedena na difraktometru Siemens D500. Vzorek pro analýzu byl homogenizován mletím kalcinátu na kulovém mlýnu.

### **2.6 Příprava objemového vzorku lithné keramiky**

Smísením 2 g kalcinovaného prekurzoru s 1 ml 2% roztoku karboxymethylcelulózy vznikla drobenka, která byla použita na lisování zkušebních tělísek. Tělíska byla vytvarována na ručním lisu a měla průměr 1 cm. Na vzduchu suchá tělíska byla dosušena v elektrické sušárně při teplotě 105 °C a následně vypálena. K výpalu byla použita pec, která byla vytápěna superkantalovými smyčkami, rychlost ohřevu byla 5 °C·min<sup>-1</sup> až do finální teploty 1300 °C. Tato teplota byla udržována po dobu 60 min, pak byla tělíska ponechána v peci, dokud nezchladla na laboratorní teplotu. Z takto připravených vzorků byly stanoveny vlastnosti keramického střepu po výpalu.

### 3 VÝSLEDKY A DISKUZE

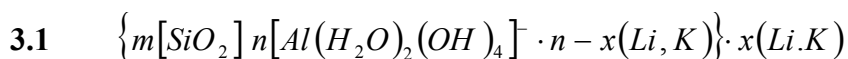
#### 3.1 Vlastnosti gelového prekurzoru

Jak již bylo uvedeno v experimentální části diplomové práce, příprava prekurzoru lithné keramiky sol-gel technikou zahrnuje míšení výchozích látek v požadovaném poměru, destabilizaci solu vedoucí ke vzniku vázaného disperzního systému (gelaci), sušení gelu, dispergaci xerogelu a jeho následnou kalcinaci.



**Obr. 3.1:** Gelový prekurzor

V průběhu přípravy gelového prekurzoru se na zrušení vysocedisperzního stavu podílí přidavek indiferentních elektrolytů ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$  a  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) a odpařování disperzního prostředí v závěrečné fázi syntézy, které v systému zvýší koncentraci rozpuštěných látek. Rostoucí koncentrace indiferentních elektrolytů ovlivní stabilitu koloidně disperzního systému, kterou lze při určitém zjednodušení vztáhnout k hodnotě elektrokinetického ( $\zeta$ ) potenciálu, který klesá s rostoucí iontovou silou disperzního prostředí. Koalescencí, tj. splýváním částic disperzního podílu ve větší celky, se vytvoří hlinitokřemičitá síť disperzního podílu. Micelární strukturu připraveného prekurzoru (obr. 3.1) lze popsat vzorcem:



Připravený xerogel prekurzoru lithné keramiky byl charakterizován vlhkostí a hmotnostní ztrátou žiháním. Stanovena byla také zdánlivá viskozita gelu. Přehled uvedených vlastností je pro jednotlivé vzorky, u kterých bylo 0 až 10 % uhličitánu lithného nahrazeno uhličitánem draselným, uvedeno v tab. 3.1.

**Tab. 3.1:** *Vlastnosti gelového prekurzoru pro syntézu lithné keramiky na bázi spodumenu*

<b>K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> [%]</b>	<b>Měrná vlhkost [%] <sup>1)</sup></b>	<b>Ztráta žháním [%]</b>	<b>Zdánlivá viskozita <sup>2)</sup></b>
0	0,7	48,9	1,2
0,5	0,3	47,1	
1	0,2	52,8	
2	0,5	53,8	
5	0,6	56,2	
10	1,1	52,0	

<sup>1)</sup> Vlhkostní analyzátor KERN MLS-50.

<sup>2)</sup> Poměr viskozity gelu s 47% obsahem disperzního podílů při hodnotě rychlostního gradientu 20 a 100 s<sup>-1</sup>, stanoveno rotačním viskozimetrem Rheotest.

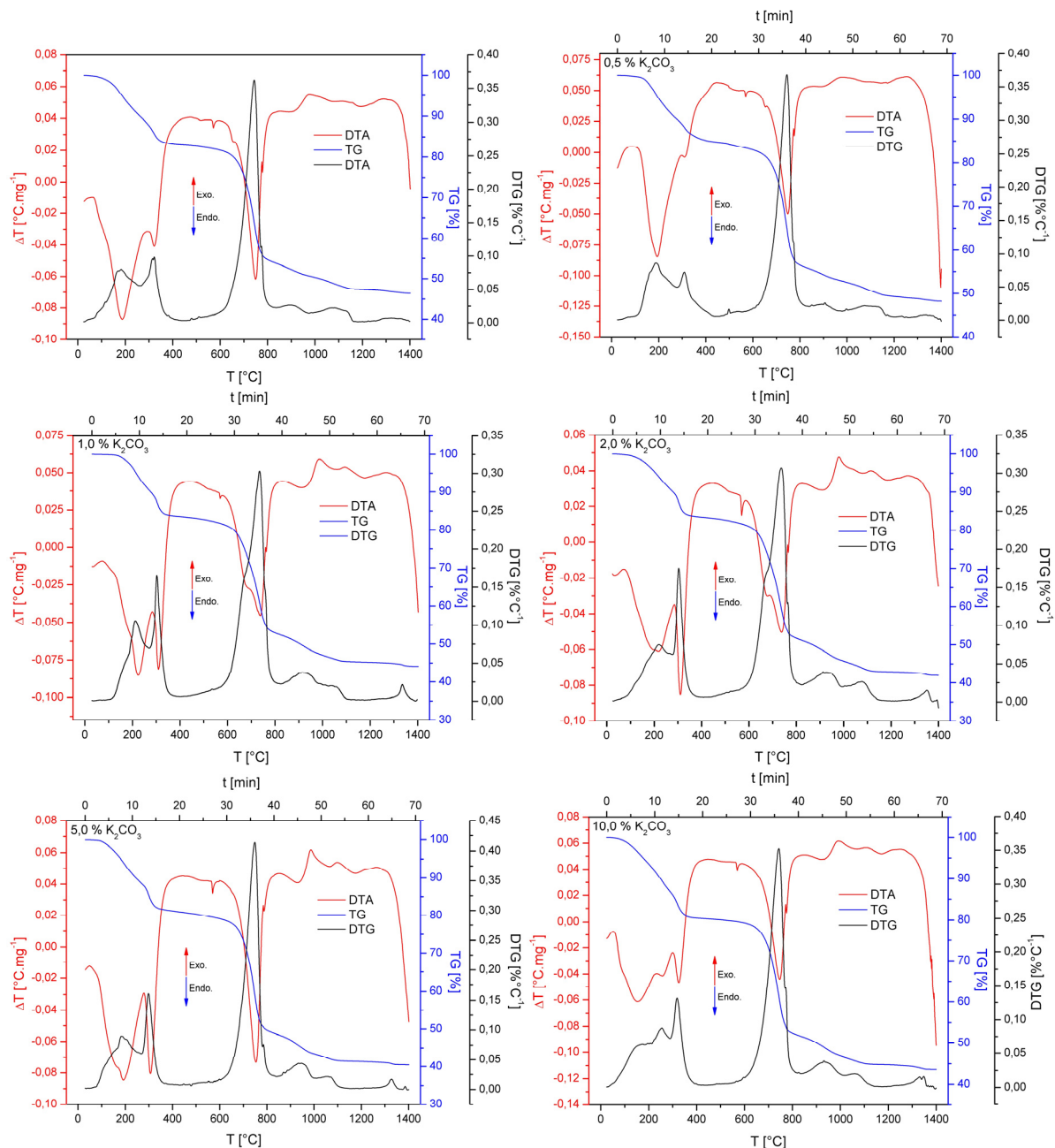
## **3.2 Tepelné zpracování prekurzoru**

### **3.2.1 Termická analýza**

V této kapitole jsou na základě interpretace výsledků termické analýzy popsány a diskutovány procesy, které probíhají při tepelném zpracování připraveného prekurzoru. Dále je hodnocen vliv použitého mineralizátoru (Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) na průběh slinování mletého kalcinátu. Pro studium průběhu pálení byla použita simultánní termogravimetrie a diferenční termická analýza (TG-DTA) a termická analýza s detekcí uvolněných plynů (EGA) do teploty 1500 °C.

### 3.2.1.1 TG-DTA prekurzoru

Výsledky simultánní TG-DTA gelového prekurzoru jsou pro syntetizované vzorky uvedeny na obr. 3.2.



**Obr. 3.2:** Simultánní TG-DTA prekurzoru s přidavkem 0 až 10 hm.% potaše

Z průběhu stanovení je zřejmé, že do teploty 900  $^{\circ}C$  probíhají ve vzorku převážně endotermně zabarvené procesy rozkladů sloučenin použitých při přípravě gelu. V intervalu teplot 153,6 až 225  $^{\circ}C$  (tab. 3.2) se nachází výrazný a široký endoterm naznačující složenou strukturu. Tento pík náleží odpařování zbylé vlhkosti a dehydrataci kamenců, tj. dodekahydrátu síranu sodno-hlinitého a síranu draselno-hlinitého. Pozice píku na teplotní ose je tak ovlivněna množstvím uhličitanu lithného, které bylo nahrazeno potaší ( $K_2CO_3$ ). Pravděpodobně je však teplota maxima píku více ovlivněna rigiditou xerogelu a tedy rychlostí

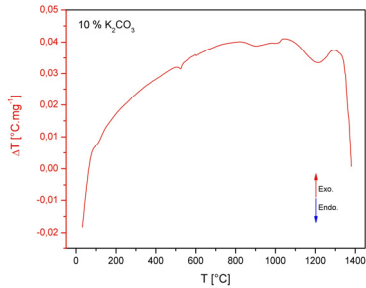
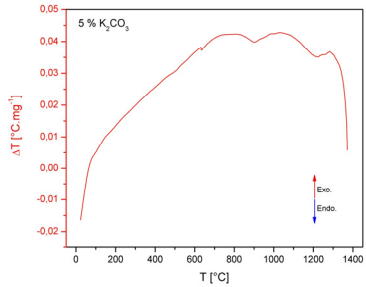
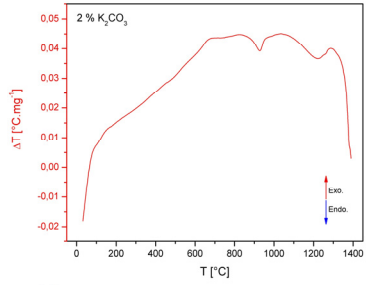
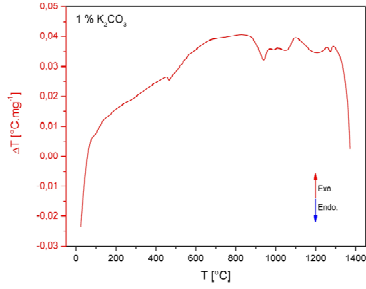
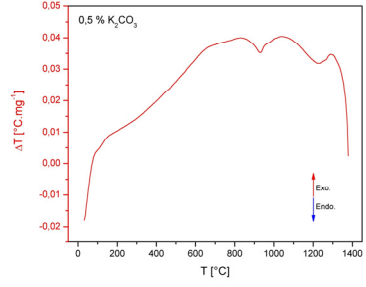
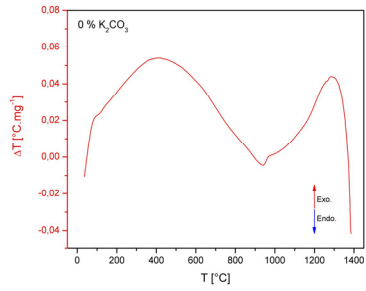
difúze vodní páry z materiálu, která bude rychlost limitujícím krokem dehydratace. Nelze tedy nalézt jednoduchý vztah mezi množstvím přidaného uhličitanu draselného a teplotou, při které dosahuje rychlost dehydratace maxima. S ohledem na výše uvedený rozbor, lze zhodnotit, že nejhutnější struktura disperzního podílu se tvoří u vzorků s přidavkem cca 1 hm.%. uhličitanu draselného, naopak nejmenší konzistenci vykazuje struktura s 10 hm.%  $K_2CO_3$ . V průběhu tohoto děje se hmotnost vzorku snižuje o 17,5 %

**Tab. 3.2:** Vliv přidavku  $K_2CO_3$  na chování vzorku v průběhu DTA

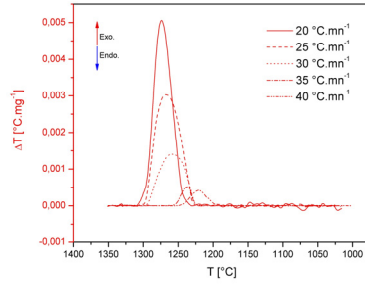
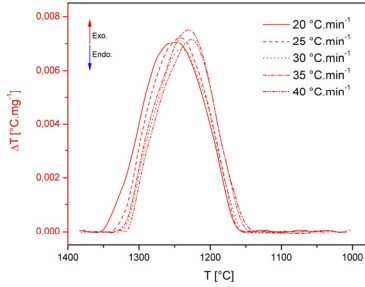
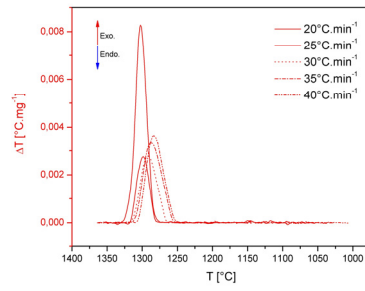
$K_2CO_3$ [%]						Komentář
0	0,5	1	2	5	10	
185,8	193,7	224,3	219,0	191,7	153,6	Odpařování vody, rozklad hydrátů.
---	---	---	---	---	257,2	Odpařování $H_2SO_4$ nebo dehydratace OH skupin z křemičitého xerogelu.
320,7	309,6	309,8	311,4	306,0	325,6	Dehydratace $Li(K)HSO_4$ .
570,4	569,4	569,1	570,2	569,2	569,6	Fázová transformace $Li_2SO_4$ ( $\beta \rightarrow \gamma$ ).
---	653,6	---	678,7	---	----	Rozklad síranu hlinitého.
748,5	748,6	737,5	738,4	752,7	746,8	Syntéza primárního eukryptitu a spodumenu.
777,0	775,8	762,8	766,9	786,93	775,0	
---	887,8	912,2	910,0	928,7	906,4	Syntéza disilikátu lithného.
---	---	1062,2	---	---	1008,8	Tvorba sekundárního eukryptitu, spodumenu a případně ortoklasu.
1192,4	1171,8	1177,4	1185,8	1174,5	1212,8	
1379,5	1398,6	1408,7	1442,7	1423,8	1346,9	teplota tání (extrapolovaný počátek endotermu taveniny).

U vzorku, který obsahoval 10 hm.% potaše, se při teplotě 257 °C objevuje endotermní pík, který byl přisouzen odpařování nadbytku kyseliny sírové uzavřené v pórech disperzního podílu. Ke zvýšenému vývoji kyseliny sírové dochází kontinuálně již od 110 °C, tj. teploty, na kterou byl vzorek vysušen. Malá rigidita xerogelu, má však za následek objevení endotermu při teplotě varu. Někdy bývá tento efekt přisouzen dehydroxylaci křemičité sítě, tj. ztrátě vody vázané v hydroxylových skupinách [24]. Endotermní efekt, který dosahuje maxima při teplotě 325,6 až 309,6 °C, byl přisouzen rozkladu hydrogensíranů lithného a draselného. Při teplotě 569,2 až 570,4 °C dochází k fázové transformaci  $Li_2SO_4$  [25], tato přeměna není přirozeně spojena s úbytkem hmotnosti vzorku. Syntéza eukryptitu, spodumenu a u vzorků obsahujících v surovinové směsi potaš také ortoklasu, probíhá při teplotách 737,5 až 777,0 °C. Syntéza lithných minerálů je spojena s výrazným snížením hmotnosti vzorku o 30,1 %. Eukryptit, případně spodumen vzniklý na tomto intervalu teplot bude pro účely této práce označován jako primární. Zatímco lithné minerály vznikající nad teplotou 800 °C budou označeny jako sekundární. U systémů s obsahem uhličitanu draselného v pracovní směsi lze také očekávat vznik ortoklasu.

### Ohřev ( $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ )



### Krystalizace ( $\Theta = 20 - 40\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ )

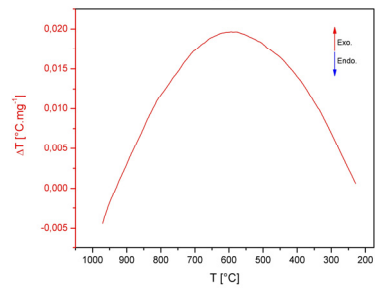
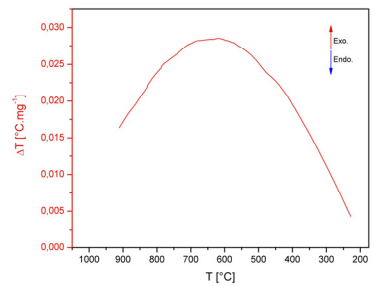
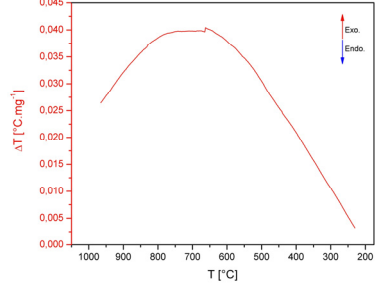
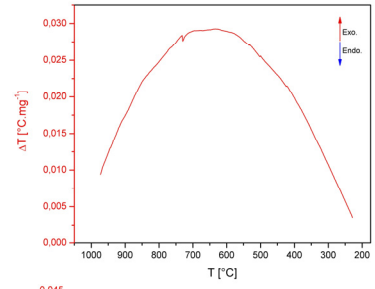
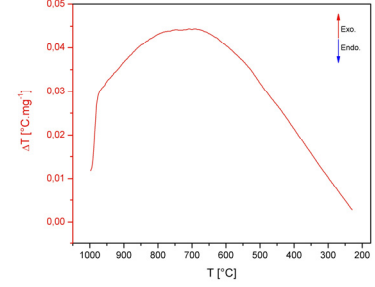
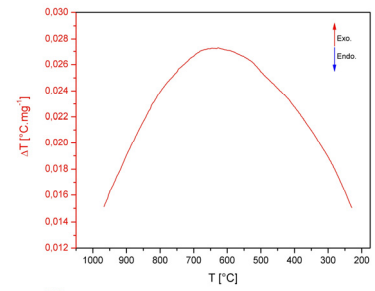


Krystalizace nebyla pozorována.

Krystalizace nebyla pozorována.

Krystalizace nebyla pozorována.

### Chlazení ( $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ )





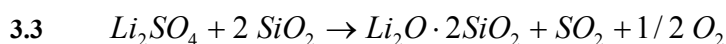
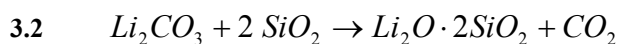
**Obr. 3.3:** DTA kalcinátu s přidavkem 0 až 10 hm.% potaše

Diferenční termická analýza prekursoru 120 min kalcinovaného při teplotě 1200 °C je na obr. 3.3. Je zřejmé, že vzrůstající obsah uhličitanu draselného v pracovní směsi výrazně ovlivní chování kalcinovaného prekursoru v průběhu jeho finální tepelné úpravy, tj. výpalu. Opět lze pozorovat rostoucí podíl sklené fáze u systémů s vyšším obsahem draslíku. U vzorků při jejichž přípravě bylo 1 a více procent uhličitanu lithného nahrazeno uhličitanem draselným se na DTA objevuje skelný přechod ( $T_g^{20}$ ). Teplota transformace skelné fáze je obsahem potaše silně ovlivněna. Přehled efektů identifikovaných na DTA křivce kalcinovaných prekursorů je uvedený v tab. 3.3.

**Tab. 3.3:** Efekty na DTA kalcinovaného prekursoru

$K_2CO_3$ [%]	0	0,5	1,0	2,0	5,0	10,0
$T_g^{20}$	---	---	466,7	---	632,5	599,0
Syntéza lithných minerálů	938,7	930,1	939,9	927,6	901,0	906,8
	---	---	988,4	---	---	997,1
	---	---	1046,4	---	---	---
	---	1229,0	1206,5	1222,3	1221,6	1211,3
	1266,2	1265,3	1272,8	1263,3	1255,5	---
Počátek tání	1350,4	1353,0	1367,9	1356,2	1355,9	1344,1

Ostatní probíhající tepelně zabarvené procesy mají endotermní charakter. Endotermní pík s teplotou maxima 900 až 940 °C, který se objevuje u všech vzorků, náleží syntéze silikátů lithných reakcí křemičité fáze se zbytky nerozloženého uhličitanu a síranu lithného (rov.3.2).



Obdobný mechanismus tvorby lithných minerálů se uplatní i v syntéze eukryptitu a následně spodumenu reakcí uhličitanu lithného a disilikátu lithného s mullitem. Mezi teplotami 980 až 1230 °C se tak na DTA křivce se objeví několik endotermních efektů příslušejících k uvedeným procesům. Je zřejmé, že při tepelné úpravě prekursoru zahrnující kalcinaci xerogelu a následný výpal se v syntéze spodumenu, stejně jako ostatních lithných minerálů, uplatňuje několik odlišných mechanismů.

Teplota extrapolovaného počátku endotermního píku tání se zvyšuje do 1 % obsahu potaše v pracovní směsi z 1350,4 °C na 1367,9 °C. S dále rostoucím obsahem draslíku však již klesá (tab. 3.3).

**Tab. 3.4:** *Krystalizace v LAS soustavě s přidavkem K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>*

$\Theta$ [°C·min <sup>-1</sup> ]	20	25	30	35	40	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> [%]
H [10 <sup>-3</sup> °C·mg <sup>-1</sup> ]	0,164	0,056	0,075	0,105	0,106	0
A [°C·min·mg <sup>-1</sup> ]	1302,4	1298,7	1291,3	1288,3	1283,5	
T <sub>m</sub> [°C]	18,1	20,5	27,1	30,9	28,3	
W [°C]	8,27	2,75	2,78	3,32	3,65	
H [10 <sup>-3</sup> °C·mg <sup>-1</sup> ]	0,762	0,719	0,633	0,744	0,680	
T <sub>m</sub> [°C]	1248,9	1242,0	1239,0	1230,0	1224,5	0,5
W [°C]	107,9	103,0	96,8	100,4	96,7	
H [10 <sup>-3</sup> °C·mg <sup>-1</sup> ]	7,07	7,24	6,78	7,52	7,18	
A [°C·min·mg <sup>-1</sup> ]	0,158	0,129	0,062	0,009	0,011	1,0
T <sub>m</sub> [°C]	1274,0	1268,2	1258,6	1237,1	1220,1	
W [°C]	30,4	43,8	45,5	16,2	26,6	
H [10 <sup>-3</sup> °C·mg <sup>-1</sup> ]	5,06	3,03	1,41	0,52	0,42	

A Plocha píku

T<sub>m</sub> Teplota maxima píku

W Šířka píku

H Výška píku

V průběhu TA bylo rovněž sledováno chování taveniny v průběhu krystalizace (obr. 3.3) v tepelném režimu podle obr. 2.2 (krok b až ch). Bylo pozorováno, že v přítomnosti draslíku se krystalizační schopnost taveniny snižuje. Ve srovnání se vzorkem k jehož pracovní směsi nebyla potaš přidána je pro průběh krystalizace nutné vyšší přechlazení. U směsi s 2 % a vyšším obsahem uhličitanu draselného nebyla již krystalizace za daných podmínek, tj. v rozsahu  $\Theta$  20 až 40 °C·min<sup>-1</sup> zaznamenána. Parametry exotermního píku krystalizace jsou uvedeny v tab. 3.4.

Na záznamu DTA chladnoucí skloviny (obr. 3.3) připravené ze směsi s obsahem uhličitanu draselného 2 a 5 % byla zachycena její transformace při teplotě 729,1 a 663,4 °C.

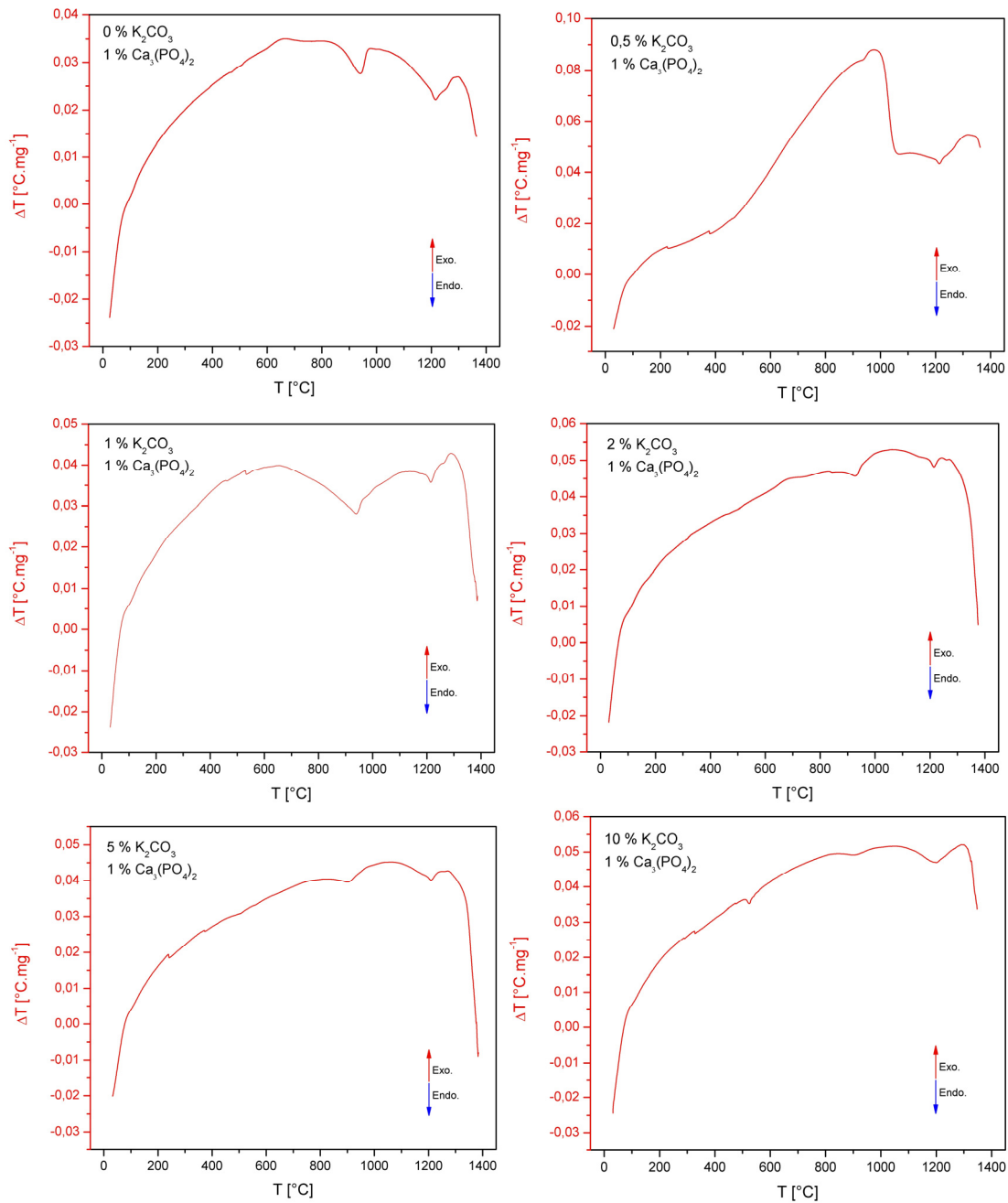
### 3.2.1.2 Vliv mineralizátoru

Vliv přidavku mineralizátoru jako látky usnadňující fázovou přeměnu na chování kalcinovaného prekurzoru v žáru je zřejmý z obr. 3.4. Průběh termické analýzy lze popsat ve shodě s DTA kalcinovaného prekurzoru (viz oddíl 3.2.1.1). Přehled efektů identifikovaných na DTA křivce kalcinovaných prekurzorů je uvedený v tab. 3.5.

**Tab. 3.5:** *Efekty na DTA kalcinovaného prekurzoru s 1 hm.% mineralizátoru*

K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> [%]		0	0,5	1	2	5	10
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	T <sub>g</sub> <sup>20</sup>	---	378,8	530,9	---	372,5	326,9
	Syntéza lithných minerálů	940,7	937,6	939,9	928,1	900,2	898,8
		1215,5	1214,2	1215,2	1214,5	1209,3	1201,3
		1257,9	---	1264,7	1261,2	1259,6	---
Počátek tání	1327,1	1349,7	1330,1	1335,5	1333,1	1322,8	

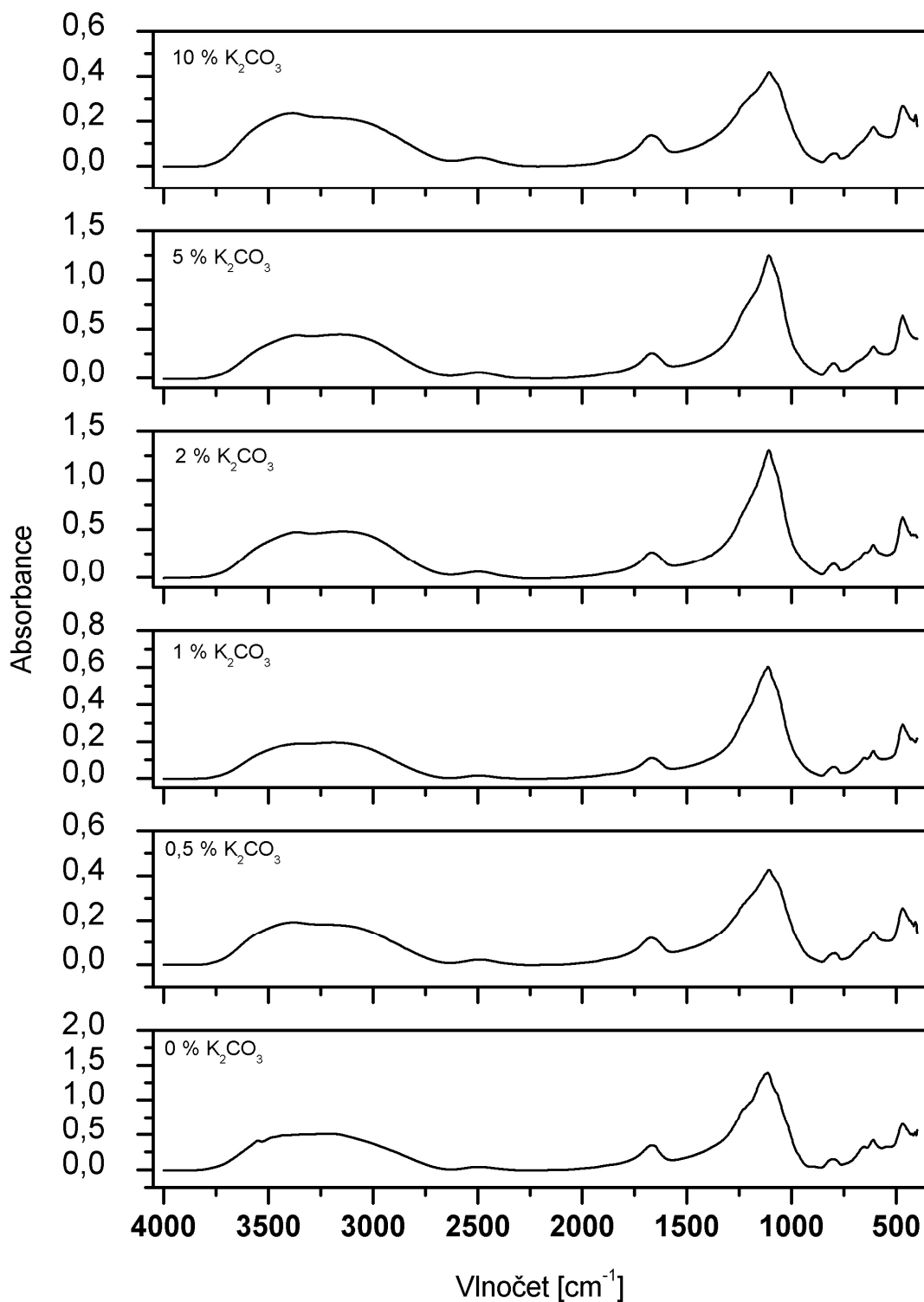
Z tab. 3.5 je zřejmé, že přidavek  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  k lithné keramice zvyšuje teplotu, při které dochází k tvorbě kapalné fáze ve slinujícím vzorku. Výsledky DTA dále nepřímou naznačují, že přidaný fosforečnan vápenatý se spíše podílí na struktuře tuhého roztoku  $\text{SiO}_2$ , než spodumenu.



**Obr. 3.4:** DTA kalcinátu s 1 hm.% přidaného mineralizátoru

### 3.2.2 Infračervená spektroskopie

Strukturní změny, které v lithné keramice o složení spodumenu vyvolává přidavek uhličitanu draselného, byly vyhodnoceny s použitím infračervené spektroskopie. Infračervené spektrum xerogelu, tj. sušiny získané vysušením gelu při teplotě 110 °C do konstantní hmotnosti, je na obr. 3.5. Přiřazení spektrálních pásů je uvedeno v tab. 3.6.



Obr. 3.5: Infračervené spektrum xerogelu prekurzoru lithné keramiky

**Tab. 3.6:** Interpretace infračerveného spektra xerogelu prekursoru lithné keramiky

K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> [% hmot.] / Relativní intenzita pásu ve spektru						Přiřazení
0	0,5	1	2	5	10	
3549 ++	3377 +++	---	3367 ++	3367 ++	3383 +++	Voda – vlhkost, valenční mód.
3212 ++	---	3190 ++	3149 ++	3151 ++	---	Hydrátová voda, valenční mód.
2497 +	2490 +	2497 +	2498 +	2495 +	2496 +	Pás se nepodařilo identifikovat.
1668 ++	1671 ++	1668 +	1668 ++	1668 ++	1670 ++	Voda, deformační mód.
1114 +++++	1108 +++++	1113 +++++	1109 +++++	1109 +++++	1106 +++++	Valenční mód ( $\nu_4(F_2)$ ) vibrace siloxanového můstku ( $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ ).
803 +	793 +	798 +	799 +	799 +	793 +	Vazba Al-O v tetraedru $(\text{AlO}_4)^{5-}$ . Valenční vibrace Si-O-Li můstku.
654 ++	---	652 +	---	---	---	
610 ++	609 ++	610 ++	610 ++	609 ++	609 +++	
470 +++	470 ++++	469 +++	469 +++	469 +++	470 +++	Deformační mód vibrace siloxanového můstku.

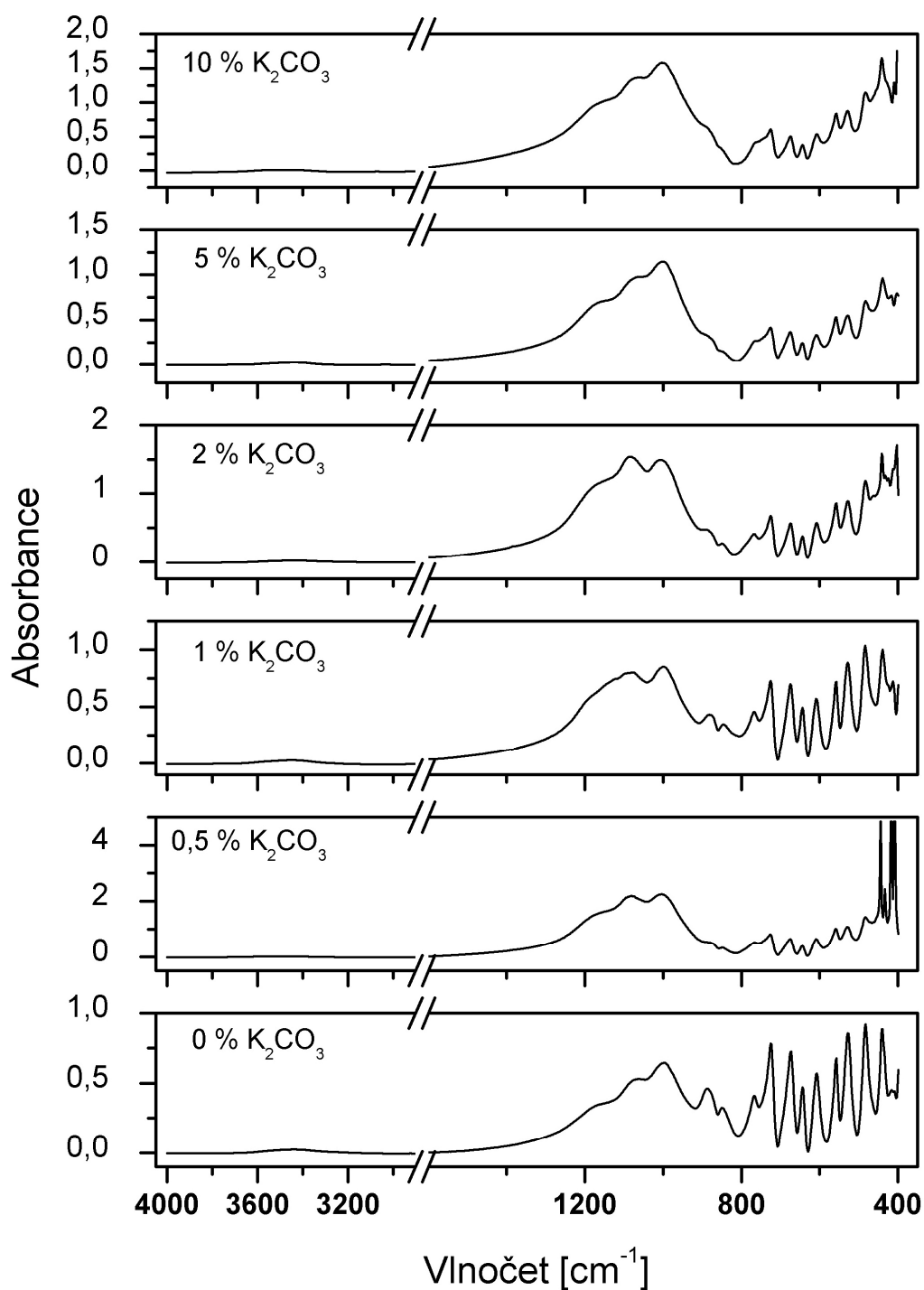
Relativní intenzita pásu: velmi silná (+++++), silná (++++), střední (+++), slabá (++) a velmi slabá (+).

Výrazný pás naznačující složenou strukturu, který se ve spektru nachází na vlnočtu 1114 až 1106  $\text{cm}^{-1}$ , náleží asymetrické valenční vibraci (stretchingu) siloxanového můstku ( $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ ). S ohledem na výsledky termické analýzy (viz. oddíl 3.2.1.1) lze tento spektrální pás uvést do souladu s rigiditou vznikající křemičité sítě. Nejméně hutnou strukturu disperzního podílu, vykazuje dle výsledků DTA, systém obsahující 10 % K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Uvedenému prekursoru také přísluší nejnižší vlnočet maxima (1106  $\text{cm}^{-1}$ ) ze připravených gelových prekursorů lithné keramiky. Vlnočet maxima deformačního módu siloxanového můstku s  $\nu_{\text{max}}$  469 až 470  $\text{cm}^{-1}$  není strukturou disperzního podílu hlinito-křemičitého hydrogelu ovlivněn.

Na obr. 3.6 jsou zobrazena infračervená spektra kalcinátu připraveného tepelnou úpravou prekursoru při 1200 °C. Přiřazení absorpčních pásu ve spektru jednotlivých vzorků je uvedeno v tab. 3.7.

Ve spektrech kalcinovaného prekursoru (obr. 3.5) náleží dvojce intenzivních absorpčních pásů, které dosahují maxima na vlnočtech 1082 – 1062  $\text{cm}^{-1}$  a 997 – 1003  $\text{cm}^{-1}$ , valenčním vibracím (stretchingu) Si-O vazby v tetraedru  $(\text{SiO}_4)^{4-}$ . V oblasti vlnočtu 1000 až 800  $\text{cm}^{-1}$  a 800 až 600  $\text{cm}^{-1}$  se nachází valenční vibrační módy Al-O vazby v oktaedru  $(\text{AlO}_6)^{9-}$  a tetraedru  $(\text{AlO}_4)^{5-}$ . Pásky deformačních vibrací Al-O-Si a O-Si-O spadají do oblasti mezi vlnočty 600 až 400  $\text{cm}^{-1}$  [19],[24],[25],[26].

Široký pás antisymetrického stretchingu je charakteristickou oblastí vibrací siloxanového můstku Si-O-Si. Jedná se o multiplet na jehož struktuře se vedle uvedeného  $\nu_3(F_2)$  módu vibrace tetraedru  $(SiO_4)^{4-}$  podílí také  $\nu_3(F_2)$  mód anionů  $(PO_4)^{3-}$  a  $(SO_4)^{2-}$  stejné symetrie [30]. Pro vzorky s vyšším obsahem uhličitanu draselného ve výchozí směsi lze zaznamenat rostoucí intenzitu pásu s vlnočtem maxima absorpce 997 až 1003  $cm^{-1}$ . Takové chování indikuje rostoucí substituci křemíku v tetraedru  $(SiO_4)^{4-}$  za hliník [29]. To lze vysvětlit vyšším obsahem draselného živce v kalcinovém prekurzoru připraveného ze směsi s vyšším obsahem potaše.



Obr. 3.6: Infračervené spektrum kalcinátu prekurzoru lithné keramiky

**Tab. 3.7:** Interpretace infračerveného spektra kalcinovaného prekurzoru

K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> [hm.%] / Relativní intenzita pásu ve spektru						Přiřazení
0	0,5	1	2	5	10	
3436 +	3464 +	3449 +	3434 +	3436 +	3466 +	Voda – vlhkost, valenční mód.
1062 +++	1081 +++++	1078 ++++	1082 +++++	---	---	Antisymetrický stretching Si-O-Si a symetrickýc stretching PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> .
997 ++++	1003 +++++	998 +++++	1006 +++++	1001 +++++	1002 +++++	Antisymetrický stretching Si-O-Al.
887 +++	---	881 +++	---	---	---	Vazba Al-O v oktaedru (AlO <sub>6</sub> ) <sup>9-</sup> .
849 ++	849 +	846 ++	850 +	---	---	
767 +++	766 ++	767 +++	768 ++	---	---	Cristobalit, symetrický stretching siloxanového můstku (≡Si-O-Si≡).
725 +++++	726 ++	725 ++++	725 +++	726 ++	726 ++	Al-O v tetraedru (AlO <sub>4</sub> ) <sup>5-</sup> , symetrický stretching P-O-P.
673 ++++	676 ++	675 ++++	675 ++	675 ++	675 ++	β-spodumen, Al-O vazba v tetraedru (AlO <sub>4</sub> ) <sup>5-</sup> .
644 +++	644 +	644 +++	644 ++	644 ++	644 ++	β-eukryptit, Al-O vazba v tetraedru (AlO <sub>4</sub> ) <sup>5-</sup> . Valenční vibrace Si-O-Li můstku.
608 ++++	609 ++	609 ++++	608 ++	609 ++	608 ++	
558 ++++	559 +++	558 ++++	558 +++	558 +++	558 +++	β-spodumen, Al-O vazba v tetraedru (AlO <sub>4</sub> ) <sup>5-</sup> .
528 +++++	529 +++	528 +++++	528 +++	529 +++	529 +++	Si-O-Li můstek, disilikát lithný.
483 +++++	483 +++	484 +++++	482 ++++	483 ++++	483 +++++	Deformační vibrace (bending) vazby O-Si-O v tetraedru (SiO <sub>4</sub> ) <sup>4-</sup> .
---	---	---	462 ++++	---	---	Deformační vibrace (beniding) můstku O-Si-O silikátů a křemičitého tuhého roztoku β-SiO <sub>2</sub> .
441 +++++	444 +++++	439 +++++	441 +++++	439 +++++	441 +++++	
416 +++	417 +++++	413 ++++	412 +++++	417 ++++	410 ++++	

V tab. 3.7 jsou uvedeny vlnové délky, index + značí relativní intenzitu pásu, kde platí: velmi silná (+++++), silná (++++), střední (+++), slabá (++) a velmi slabá (+).

Velké množství pásů s  $\nu_{\max}$  700 až 500  $\text{cm}^{-1}$  je spojeno s uspořádáním  $\text{SiO}_4^{4-}$  na dlouhou vzdálenost (mřížkové vibrace) [27]. Intenzita těchto pásů ve spektru kalcinátu se s přidáním potaše obecně snižuje.

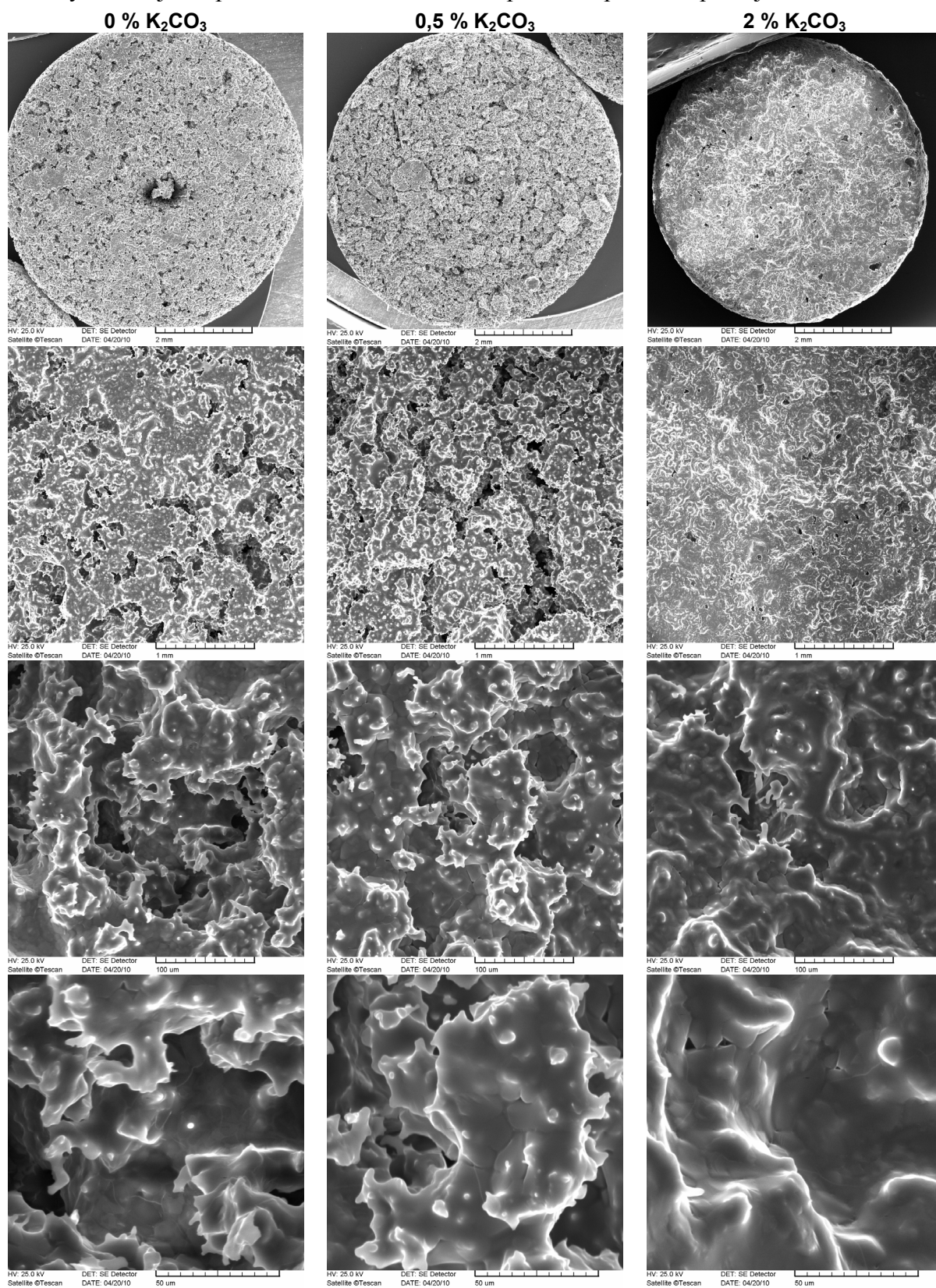
Snižující se tendence taveniny ke krystalizaci, zjištěná infračervenou spektroskopií, je ve shodě s výsledky termické analýzy (viz oddíl 3.2.1). Nejvýraznější pokles intenzity těchto pásů byl zaznamenán pro vzorek, v jehož surovinové skladbě bylo 0,5 % uhličitanu lithného nahrazeno uhličitanem draselným. Vysokou uspořádanost tuhého roztoku  $\beta\text{-SiO}_2(\text{ss})$  indikuje značná intenzita pásu deformace O-Si-O můstku na vlnočtu 439 až 444  $\text{cm}^{-1}$  [28].

Lze tak uzavřít, že výsledky infračervené spektroskopie naznačují v kalcinátu gelového prekursoru přítomnost  $\beta$ -eukryptitu,  $\beta$ -spodumenu,  $\beta\text{-SiO}_2(\text{ss})$ , ortoklasu a disilikátu lithného.



### 3.2.3 Řádkovací elektronová mikroskopie

Detail textury střepu lithné keramiky připravené slinutím kalcinátu při 1400 °C je na obr. 3.7. Vzorky obsahující v pracovní směsi více než 2 % potaše se při této teplotě již roztaví.

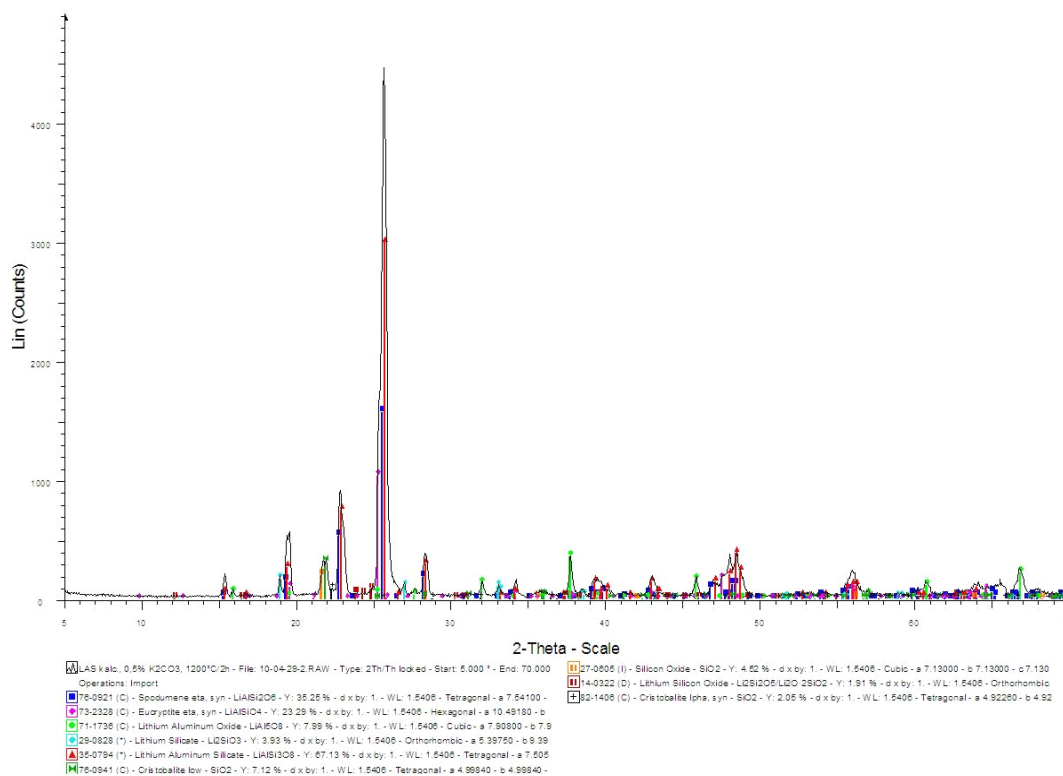


**Obr. 3.7:** Detail mikrostruktury lithné keramiky z rastrovacího elektronového mikroskopu

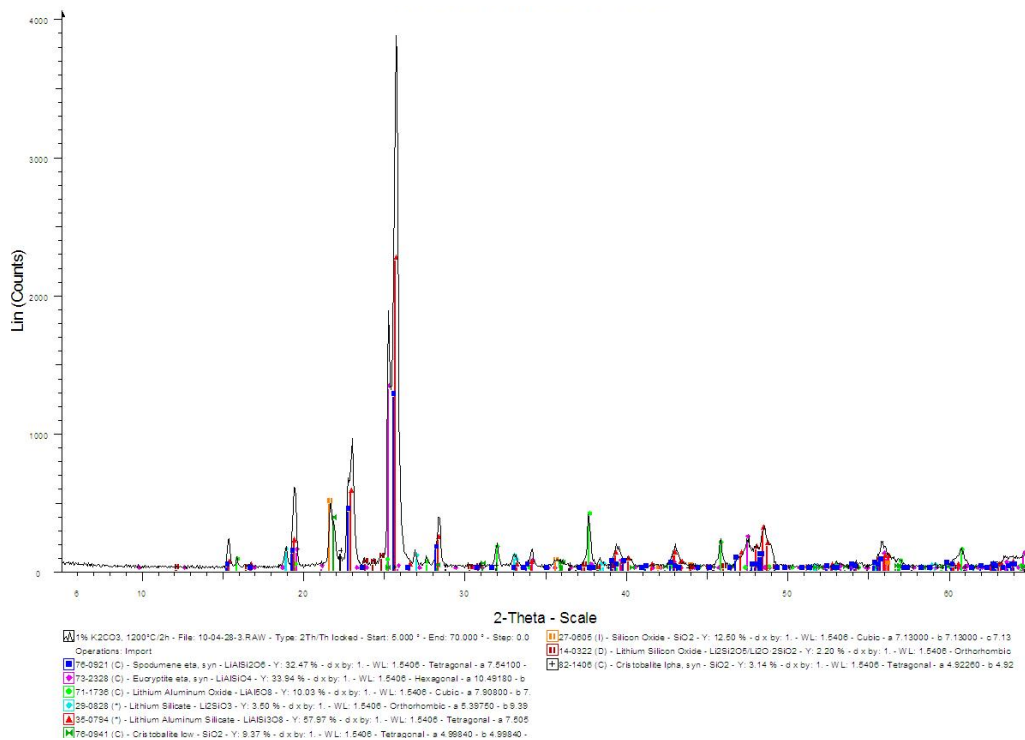
Po výpalu jeví základní hmota lithné keramiky na bázi spodumenu syntetizovaná z prekursoru bez  $K_2CO_3$  slinutou, ale značně pórovitou strukturu, ve které lze snadno rozeznat hrubší zrna pojená sklenou fází. Zvýšení obsahu potaše podporuje tvorbu taveniny a dochází k výraznému zhutnění keramiky důsledkem rostoucího zastoupení skelné fáze. Tento vliv je velmi dobře viditelný u vzorku, v jehož surovinové skladbě byla 2 % uhličitanu lithného nahrazena uhličitanem draselným.

### 3.2.4 Prášková rentgenová difrakce

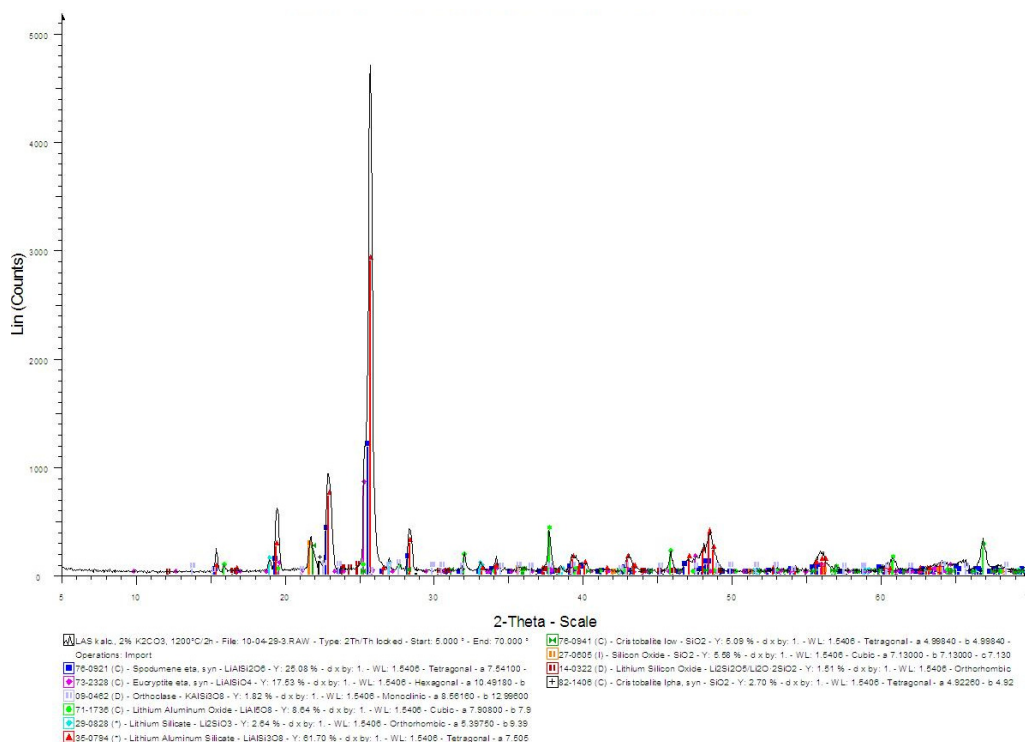
Se zvyšujícím se obsahem  $K_2CO_3$  dochází ke snížení obsahu spodumenu – tetragonální  $LiAlSi_2O_8$ , rovněž se snižuje obsah orthorhombického hlinitokřemičitanu lithného –  $LiAlSi_3O_8$ . U vzorku s obsahem do 1 hm.%  $K_2CO_3$  se současně se snížením obsahu  $LiAlSi_3O_8$  zvyšuje obsah tuhého roztoku  $SiO_2$ . Nad 2 hm.%  $K_2CO_3$  se objevuje ortoklas  $KAlSi_3O_8$ , jehož obsah s narůstajícím množstvím  $K_2CO_3$  stoupá. Ke zvyšování obsahu tuhého roztoku  $SiO_2$  již nedochází. Obsah vznikajícího eukryptitu se nezdá být nějakým způsobem ovlivněn přidavkem  $K_2CO_3$ . Jako další fáze se objevuje cristobalit avšak oproti výše zmíněným fázím v malém množství. XRD analýza na obr. 3.8 až obr. 3.12



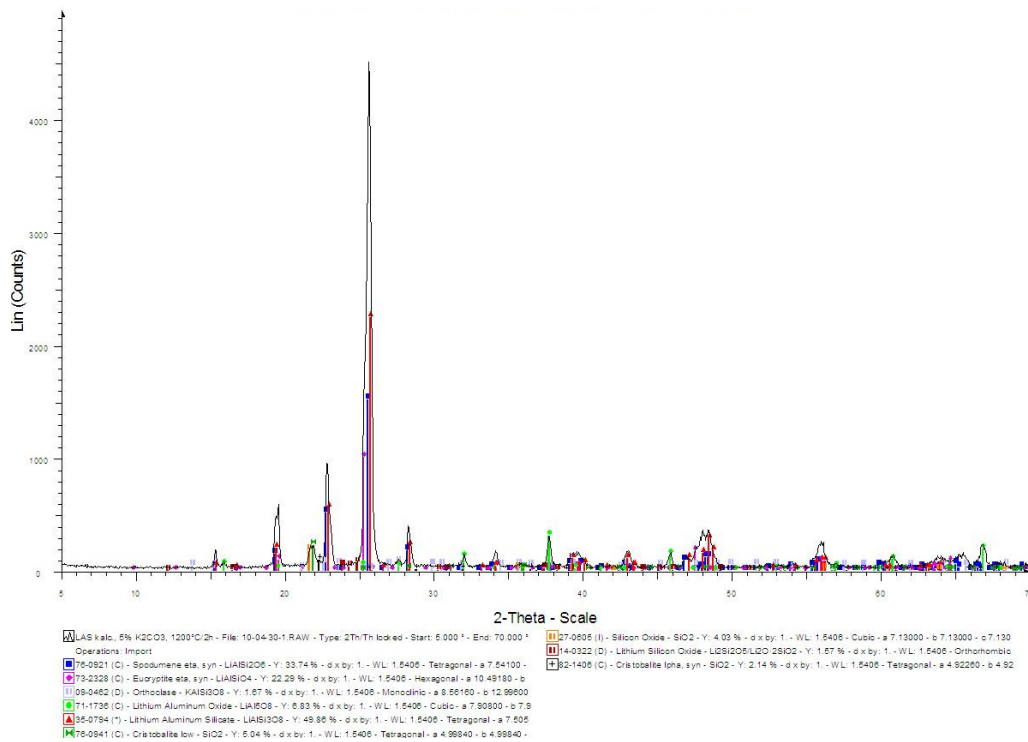
**Obr. 3.8:** XRD analýza vypáleného prekursoru s přidavkem 0,5 hm%  $K_2CO_3$



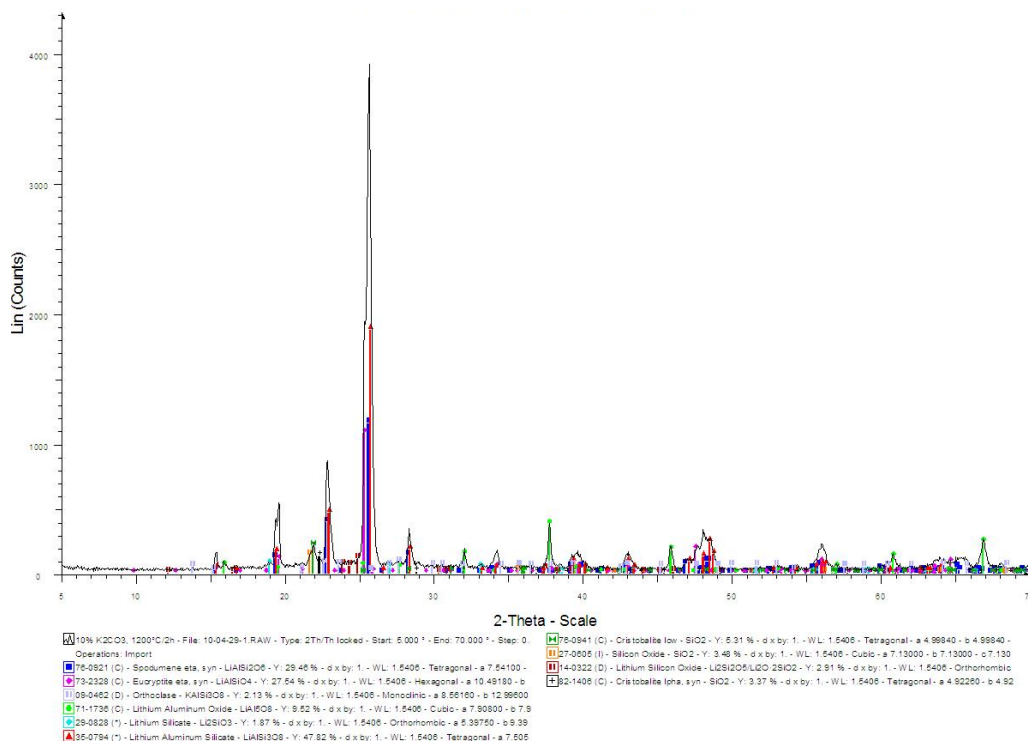
**Obr. 3.9:** XRD analýza vypáleného prekurzoru s přidavkem 1 hm.% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>



**Obr. 3.10:** XRD analýza vypáleného prekurzoru s přidavkem 2 hm.% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>



Obr. 3.11: XRD analýza vypáleného prekurzoru s prídavkem 5 hm. %  $K_2CO_3$



Obr. 3.12: XRD analýza vypáleného prekurzoru s prídavkem 10 hm.%  $K_2CO_3$

### 3.3 Vlastnosti střepeu

Vliv přídatku fosforečnanu vápenatého na vlastnosti keramického střepeu vzorku, připraveného výpalem na 1300 °C jsou shrnuty v tab. 3.8, všechny vzorky obsahují 1 hm.%  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ .

Se stoupajícím množstvím potaše přidané do vzorku dochází k většímu smrštění pálením. Zvýšení obsahu  $\text{K}_2\text{CO}_3$  se projeví také na porositě, která obecně s jeho rostoucím obsahem stoupá. Nejvyšší pórovitost vykazuje vzorek s obsahem 1 hm.%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Hodnoty nasákavosti, objemové a měrné hmotnosti vykazují spíše kolísavou tendenci, nelze proto zhodnotit, zda obsah potaše tyto vlastnosti střepeu nějakým způsobem ovlivňuje.

**Tab. 3.8:** *Vlastnosti vypáleného střepeu lithné keramiky na bázi spodumenu*

Vlastnost	$\text{K}_2\text{CO}_3$ [%]					
	0	0,5	1	2	5	10
SP	48,9	47,1	52,8	53,8	56,2	52,0
N	14,05	9,80	13,69	10,97	19,39	12,36
P	6,00	6,04	16,43	7,94	5,18	15,82
OH	1,90	1,90	1,63	1,77	1,91	1,70
MH	2,02	2,02	1,95	1,93	2,02	2,02
SL	94,00	93,96	83,57	92,06	84,82	84,18

- SP Smrštění pálením [%]  
N Nasákavost hmotnostní [%]  
P Porosita [%]  
OH Objemová hmotnost [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]  
MH Měrná hmotnost [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]  
SL Stupeň slinutí [%]

## 4 ZÁVĚR

Kombinací technik termické, strukturní i fázové analýzy bylo zjištěno, že přídavek uhličitanu draselného k pracovní směsi pro přípravu lithné keramiky zvyšuje smrštění pálením, stupeň slinutí a otevřenou porositu střepu. Při přidavku vyšším než 2 hm.% vzorek taje již pod teplotou 1400 °C.

Přídavek potaše snižuje teplotu tání a také ochotu taveniny ke krystalizaci vznikem ortoklasu, tj. tavenina s vyšším obsahem draslíku se snáze přechladí. Nejvýraznější pokles byl IR i DTA zaznamenám pro vzorek, v jehož surovinové skladbě bylo 0,5 hm.% uhličitanu lithného nahrazeno uhličitanem draselným. U směsí s obsahem uhličitanu draselného vyšším než 1 hm.% již ke krystalizaci taveniny nedochází a na DTA křivce chladnoucí skloviny se objevuje skelný přechod, jehož teplota se obsahem draslíku snižuje.

Po výpalu jeví základní hmota lithné keramiky na bázi spodumenu syntetizovaná z prekurzoru bez  $K_2CO_3$  slinutou, ale značně pórovitou strukturu, ve které lze snadno rozeznat hrubší zrna pojená sklenou fází. Zvýšení obsahu potaše podporuje tvorbu taveniny a dochází k výraznému zhutnění keramiky důsledkem rostoucího zastoupení skelné fáze.

Teplota extrapolovaného počátku endotermního píku tání se zvyšuje do 1 hm.% obsahu potaše v pracovní směsi z 1350,4 °C na 1367,9 °C. S dále rostoucím obsahem draslíku však již klesá

Je zřejmé, že při tepelné úpravě prekurzoru zahrnující kalcinaci xerogelu a následný výpal se v syntéze spodumenu, stejně jako ostatních lithných minerálů, uplatňuje několik mechanismů. S vyšším obsahem potaše se zvyšuje také podíl křemíku, který je v tetraedru  $(SiO_4)^{4-}$  substituován za hliník. To lze vysvětlit vyšším obsahem draselného živce v kalcinovém prekurzoru připraveného ze směsí s vyšším obsahem potaše.

Ze stanovení vlivu mineralizátorů na průběh tepelné úpravy lithné keramiky na bázi spodumenu plyne, že přídavek  $Ca_3(PO_4)_2$  k lithné keramice zvyšuje teplotu objevení kapalně fáze ve slinujícím vzorku. Výsledky DTA dále nepřímou naznačují, že přidaný fosforečnan vápenatý se spíše podílí na struktuře tuhého roztoku  $SiO_2$ , než spodumenu.

Tyto výsledky potvrdila také XRD analýza, kde bylo prokázáno, že se zvyšujícím se obsahem uhličitanu draselného dochází k úbytku obsahu spodumenu. Spolu s úbytkem spodumenu dochází také k poklesu obsahu hlinitokřemičitanu lithného. Do obsahu 1 hm.% potaše narůstá obsah tuhého roztoku  $SiO_2$ . Dle předpokladu se nad 2 hm.% objevuje ortoklas, jehož množství s narůstajícím obsahem potaše narůstá.

## 5 LITERATURA

- [1] Hlaváč J.: Základy technologie silikátů, SNTL, Praha 1988
- [2] Hankýř V., Kutzendörfer J.: Technologie keramiky, Vega s.r.o. 2000
- [3] Ptáček P., Krejčová H., Zlochová V., Havlica J., Šoukal F., Opravil T.: Syntéza LAS keramiky sol-gel metodou, Keramický zpravodaj, SiliS, 3(2008) 8-17
- [4] James P. F.: Glass ceramics: new compositions and uses, Journal of Non-Crystalline solids 181 (1995) 1-15
- [5] Guedes M., Ferro A. C., Ferreira J. M. F.: Nucleation and crystal growth in commercial LAS compositions, Journal of the European Ceramic Society, 21 (2001) 1187-1194
- [6] Panhorst W.: Glass ceramics: state-of-the-art, Journal of Non-Crystalline solids, 219 (1997) 198-204
- [7] Long Xia, Guang-wu Wen, Liang Song, Xin-yu Wang: The effect of aluminium sources on synthesis of low expansion glass-ceramics in lithia.alumina.silica system by sol-gel route, Journal of Non-Crystalline Solids, 355 (2009) 2349 – 2354
- [8] Wang M. C.: The effect of TiO<sub>2</sub> addition on the preparation and phase transformation for precursor β-spodumene powders, J. Mater. Res., 9 (1994) 2290-2297
- [9] Maschio S., Bachiorrini A., Lucchini E., Brückner S.: Synthesis, sintering and thermal expansion of porous low expansion ceramics, Journal of the European Ceramic Society, 24 (2004) 3535-3540
- [10] Xingzhong G., Lingjie Z., Hui Y.: Effects of Li replacement on the nucleation, crystallization and microstructure of Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glass, Journal of Non-Crystalline Solids 354 (2008) 4031-4036
- [11] Wang M. C., Cheng C. W., Shih P. Y., Hsi C. S.: Properties of (1-x)Li<sub>2</sub>O-xNa<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-4SiO<sub>2</sub> glass systems, Journal of Non-Crystalline Solids 353 (2007) 2395-2300
- [12] Tulyaganov D. U., Agathopoulos S., Fernandes H. R., Ferreira J. M. F.: Synthesis of lithium aluminosilicate glass and glass-ceramics, Ceramics International, 30 (2004) 1023-1030
- [13] Hou Z., Zhang Z., Zhang H., Shao J., Su Ch.: Study on crystallization and microstructure of Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glass ceramics, Journal of University of Science and Technology Beijing, Vol. 13, Nr. 6, 12 (2006) 564

- [14] Hu A. M., Li M., Mao Dali D. L., Liang K. M.: Crystallization and properties of a spodumene-willemite glass ceramic, *Thermochimica Acta* 437 (2005) 110-113
- [15] Arvind A., Kumash R., Deo M. N., Shrikhande V. K., Kothial. G. P.: Preparation, structural and mechanical properties of lithium aluminium silicate glass-ceramics, *Ceramics International*, 35 (2009) 1661-1666
- [16] Hu A. M., Li M., Mao D.L.: Growth behavior, morphology and properties of lithium aluminosilicate glass ceramics with different amount of CaO, MgO and TiO<sub>2</sub> additive, *Ceramics International*, 34 (2008) 1393-1397
- [17] Hu A. M., Liang K. M., Zhou F., Wang G. L., Peng F.: Phase transformations of Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses with CeO<sub>2</sub> addition, *Ceramics International*, 31 (2005) 11-14
- [18] Yang J. K., Sakka S., Yoko T., Kozuka H.: Preparation of lithium aluminosilicate glass ceramic monoliths from metal alkoxide solution, *Journal of Material Science*, 26 (1991) 1827-1833
- [19] Mandal S., Chakrabarti S., Das S. K., Ghatak S.: Synthesis of low expansion ceramics in lithia-alumina-silica system with zirconia additive using the powder precursor in the form of hydroxyhydrogel, *Ceramics International*, 33 (2007) 123-132
- [20] Barbieri L., Corradi A. B., Leonelli C., Siligardi C., Manfredini T., Pellacani G. C.: Effect of TiO<sub>2</sub> on the properties of complex aluminosilicate glasses and glass ceramics, *Materials Research Bulletin*, Vol. 32, No. 6 (1997) 637-648
- [21] Wang M. C., Yang S., Wen S. B., Wu N. C.: Sintering Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-4SiO<sub>2</sub> precursor powder with ultrafine TiO<sub>2</sub> additives, *Materials Chemistry and Physics* 76 (2002) 162-170
- [22] Wang M. C., Wu N. C., Yang S., Wen S. B.: Morphology and microstructure in the sintering of β-spodumene precursor powders with TiO<sub>2</sub> additive, *Journal of the European Ceramic Society* 23 (2003) 437-443
- [23] El-Shennawi A. W. A., Hamzawy E. M. A., Khater G. A., Omar A. A.: Crystallization of some aluminosilicate glasses, *Ceramics International* 27 (2001) 725-730
- [24] Chatterjee M., Naskar M. K.: Sol-gel synthesis of lithium aluminum silicate powders: The effect of silica source, *Ceramics International*, 32 (2006) 623-632
- [25] Uvarov N. F., Bokhonov B. B., Isupov V. P., Hairetdinov E. F.: Nanocomposite ionic conductors in the Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system, *Solid State Ionics* 74 (1994) 15 – 27
- [26] Naskar M. K., Chatterjee M.: A novel process for the synthesis of lithium aluminum silicate powders from rice husk ash and other water-based precursor materials, *Materials Letters* 59 (2005) 998 – 1003



- [27] Nocun M., Handke M.: Identification of Li–O absorption bands based on lithium isotope substitutions, *Journal of Molecular Structure* 596 (2001) 145 – 149
- [28] Li Y., Liang K., Cao J., Xu B.: Spectroscopy and structural state of V<sup>4+</sup> ions in lithium aluminosilicate glass and glass–ceramics, *Journal of Non-Crystalline Solids* 356 (2010) 502 – 508.
- [29] Clazden N. J., Esposito S., Aronne A., Pernice P.? Solid state <sup>27</sup>Al NMR and FTIR study of lanthanum aluminosilicate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 258 (1999) 11-19
- [30] Horák M., Papoušek D.: *Infračervená spektra a struktura molekul/ Použití vibrační spektroskopie při určování struktury molekul*, Academia, Praha 1976