

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

VLIV MINERALIZÁTORŮ NA ŠÍŘKU INTERVALU SLINOVÁNÍ A
FÁZOVÉ TRANSFORMACE V SOUSTAVĚ $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

DIPLOMOVÁ PRÁCE
DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

HELENA KREJČOVÁ

BRNO 2008



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

VLIV MINERALIZÁTORŮ NA ŠÍŘKU INTERVALU
SLINOVÁNÍ A FÁZOVÉ TRANSFORMACE
V SOUSTAVĚ $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

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

DIPLOMOVÁ PRÁCE

DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

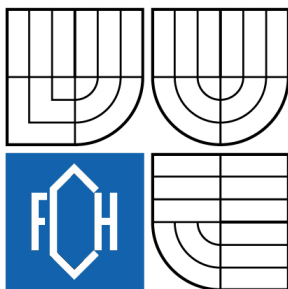
HELENA KREJČOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. PETR PTÁČEK, Ph.D.

BRNO 2008



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

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce	FCH-DIP0198/2007	Akademický rok: 2007/2008
Ústav	Ústav chemie materiálů	
Student(ka)	Krejčová Helena	
Studijní program	Chemie a technologie materiálů (M2808)	
Studijní obor	Chemie materiálů (2808T004)	
Vedoucí diplomové práce	Ing. Petr Ptáček, Ph.D.	
Konzultanti diplomové práce		

Název diplomové práce:

Vliv mineralizátorů na šířku intervalu slinování a fázové transformace v soustavě $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

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: 16.5.2008

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

Helena Krejčová
student(ka)

Ing. Petr Ptáček, Ph.D.
Vedoucí práce

Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.9.2007

doc. Ing. Jaromír Havlica, CSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

V této práci je popsána metodika přípravy prekursoru pro syntézu lithné keramiky na bázi spodumenu sol-gel metodou. Prekursor byl připravený homogenizací výchozích složek (tosil, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, LiCl) v roztoku a gelací solu v průběhu odpařování disperzního prostředí při konstantní teplotě. Výsledný gel byl vysušen a xerogel kalcinován při teplotě $750\text{ }^\circ\text{C}$. Protože keramika v soustavě LAS má velice úzký slinovací interval, byl studován vliv vybraných mineralizátorů (MgO , ZnO , $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) na slinovací interval a fázovou transformaci. Všechny použité mineralizátory stabilizují inkongruentně tající spodumen v tuhém roztoku a tavenina se tak objevuje až při vyšších teplotách. Dále byly porovnány vlastnosti střepe získaného ze sol-gel metodou připraveného prekursoru a vzorku vyrobeného klasickou keramickou technikou. Připravený prekursor a prášková surovina byla charakterizována pomocí DTA, XRD a žárové mikroskopie.

ABSTRACT

Course of synthesis of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (LAS) ceramic via sol-gel process made precursor was investigated. Powder precursor containing LAS components in molar ratio 1:1:4 were prepared by polycondensation technique in aqueous medium using lithium chloride (LiCl), hydrated aluminium nitrate ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) and silica sol (tosil), respectively. Heated sol was transformed into gel. The resulting gel was dried at temperature $105\text{ }^\circ\text{C}$ and xerogel was next calcinated at $750\text{ }^\circ\text{C}$. Further was evaluated influence of sintering additives (MgO , ZnO , $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) on the length of sintering interval. All of them have been stabilized spodumene in the solid solution. The properties of ceramic body prepared by sintering of precursor and grinded Li_2CO_3 , Al_2O_3 a SiO_2 powders were compared. Simultaneous thermogravimetry and differential thermal analysis (TG-DTA), X-ray diffractions and heating microscopy were used to study sintering process of LAS ceramic.

KLÍČOVÁ SLOVA

Lithná keramika, LAS, spodumen, eucryptit, sol-gel

KEYWORDS

Lithium-Ceramics, LAS, Spodumene, Eucryptite, Sol-gel

KREJČOVÁ, H. *Vliv mineralizátorů na šířku intervalu a fázové transformace v soustavě $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$* , Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2008. 65 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 diplomové práce a děkana FCH VUT.

Poděkování

Za cenné rady a pomoc patří mé poděkování vedoucímu diplomové práce Ing. Petru Ptáčkov, Ph.D. Dále bych chtěla poděkovat paní Šprtové za TG-DTA analýzu.

OBSAH:

1. ÚVOD:	7
2. CÍL PRÁCE:	9
3. TEORETICKÁ ČÁST:	10
3.1. LITHNÁ KERAMIKA:	10
3.2. SKLOKERAMIKA V SOUSTAVĚ $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	13
3.3. VÝPAL LAS KERAMIKY A SKLOKERAMIKY:	15
3.3.1. Slinování:	15
3.3.2. Procesy probíhající při výpalu:	17
3.3.3. Vliv mineralizátorů:	18
3.3.4. Kinetika krystalizace	20
3.4. METODA SOL-GEL:	22
3.4.1. Reakce probíhající během gelace:	24
3.4.2. Využití sol-gel metody v přípravě LAS keramiky a sklokeramiky:	25
4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST:	28
4.1. PŘÍPRAVA PREKURZORU:	28
4.2. PŘÍPRAVA PRÁŠKOVÉ SUROVINY LAS KERAMIKY:	29
4.3. URČENÍ ČASU GELACE:	29
4.4. ŽÁROVÁ MIKROSKOPIE:	30
4.5. DIFERENČNÍ TERMICKÁ ANALÝZA DTA:	31
4.6. PŘÍPRAVA TABLET PŘED VYPÁLENÍM:	32
4.7. ZKOUŠKY VYPÁLENÝCH VZORKŮ:	32
4.7.1. Zkoušení surovin po výpalu:	32
4.7.2. Ztráta hmotnosti pálením ZP:	32
4.7.3. Smrštění pálením DP:	33
4.7.4. Nasákavost N :	33
4.7.5. Objemová hmotnost ρ_v :	33
4.7.6. Měrná hmotnost ρ :	33
4.7.7. Stupeň a teplota slinutí SL :	34
4.8. DIFRAKČNÍ RENTGENOVÁ ANALÝZA XRD	34
5. VÝSLEDKY A DISKUZE:	35
5.1. SOL-GEL PROCES	35
5.2. ČAS GELACE:	36
5.3. DIFERENČNÍ TERMICKÁ ANALÝZA:	37
5.3.1. Prekurzor LAS:	37
5.3.2. Vliv $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ na slinování LAS keramiky:	39
5.3.3. Vliv MgO na slinování LAS keramiky:	42
5.3.4. Vliv ZnO na slinování LAS keramiky:	45
5.4. TG-DTA PRÁŠKOVÉ SUROVINY LAS KERAMIKY	47
5.5. ŽÁROVÁ MIKROSKOPIE:	48
5.5.1. Prekurzor LAS:	48
5.5.2. Vliv přídavku MgO :	50
5.5.3. Vliv přídavku ZnO :	52

5.5.4.	<i>Vliv přídavku $Ca_5(PO_4)_3OH$</i>	55
5.6.	ŽÁROVÁ MIKROSKOPIE PRÁŠKOVÉ SUROVINY LAS KERAMIKY	57
5.7.	POROVNÁNÍ PREKURZORU A PRÁŠKOVÉ SUROVINY LAS KERAMIKY	58
6.	ZÁVĚR:	62
7.	SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ:	63
8.	LITERATURA:	64

1. ÚVOD:

Keramika je anorganický, nekovový, ve vodě prakticky nerozpustný materiál s heterogenní strukturou. Je tvořena krystalickými látkami o různém složení a uspořádání, které mohou být prostoupeny skelnou fází. Keramika obvykle obsahuje větší či menší množství pórů. Výrobky z těchto materiálů vznikají zpravidla tak, že se při běžné teplotě ze surovinové směsi vytvářejí tělesa, která své typické materiálové vlastnosti získávají tepelným zpracováním (výpalem), při teplotách vyšších než 800°C. Vlastnosti keramického materiálu jsou funkcí jeho surovinového i chemického složení a procesů při jednotlivých výrobních operacích. Hlavním úkolem keramické technologie je dosažení požadovaných vlastností materiálu v průběhu tepelné úpravy [1].

Keramické suroviny lze rozdělovat podle různých hledisek. Podle původu na přírodní (horniny, zeminy), syntetické (Al_2O_3 , ZrO_2 , CaO) a druhotné (strusky, popílky, kaly)[1].

Technologie keramiky zahrnuje těžbu, úpravu, skladování keramických surovin, drcení a mletí vstupní suroviny. Dále pak chemickou úpravu, tvarování, sušení keramického těsta na vhodnou vlhkost, jeho sušení a následný výpal. Výpal keramiky patří mezi základní procesy v technologii keramiky. Tělesa, která jsou vytvářena ze směsi upravených surovin získávají při výpalu své charakteristické vlastnosti. Výpal je nákladný proces, který se podílí zhruba z 30 % až 50 % na ceně výrobku. Při výpalu probíhají na hraničních plochách částic materiálu procesy tvorby jeho mikrostruktury, které jsou spojeny s fyzikálními a chemickými procesy [1].

Keramické materiály kombinují stabilitu užitných vlastností s chemickou a tepelnou odolností. Vhodným chemickým a fázovým složením lze vlastnosti keramického výrobku optimalizovat pro danou aplikaci. Podle využití finálního výrobku, které je dáno surovinovou skladbou a použitou technologií výroby, je rozlišována [2]:

- klasická keramika – keramika na bázi jílových surovin (minerály kaolinit, illit, montmorillonit)
- technická keramika – materiály určeny hlavně pro nízkoteplotní aplikace (keramika steatitová, cordieritová, forsteritová)
- technická žárovzdorná keramika
 - oxidová keramika (tvořena jedním a nebo směsí několika oxidů Al_2O_3 , ZrO_2)
 - neoxidová keramika (keramika z karbidů SiC , nitridů Si_3N_4 , boridů ZrB_2 , silicidů MoSi_2)

Keramické materiály jsou posuzovány hlavně podle mechanických (tvrdost, pevnost) a elektrických vlastností (elektrická pevnost, dielektrické vlastnosti, supravodivost). Pro žárovzdorné aplikace je důležité chování keramického materiálu v žáru (dodatečná délková změna, únosnost v žáru, modifikační přeměny, teplota taní a použití), porosita a tepelná vodivost. Tím však není výčet kritérií pro hodnocení keramických materiálů zdaleka vyčerpán. Kromě výroby užitných předmětů má keramika také estetickou a uměleckou funkci.

Mezi keramické materiály s nízkou teplotní roztažností patří především keramika cordieritová a cesianová. Velmi nízkou teplotní roztažnost do teploty cca 700 °C vykazují materiály na bázi titaničitanu hlinitého. Mezi materiály s negativním koeficientem teplotní roztažnosti patří lithná keramika. Tyto druhy keramických materiálů jsou s výhodou využívány pro aplikace v prostředí s náhlými změnami teploty [1].

2. CÍL PRÁCE:

Diplomová práce s názvem: Vliv mineralizátorů na šířku intervalu slinování a fázové transformace v soustavě $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, je zaměřena na rozšíření slinovacího intervalu lithné keramiky, který je omezujícím faktorem syntézy keramických materiálů této soustavy. Práce má za cíl:

- Přípravu a charakterizaci vzorků keramického materiálu LAS keramiky sol-gel metodou.
- Vyhodnocení vlivu slinovacích přísad na rozmezí teplot v němž probíhá slinování lithné keramiky (interval slinování).
- Vyhodnocení vlivu sol-gel procesu na strukturu a texturu keramického střepu.

3. TEORETICKÁ ČÁST:

3.1. Lithná keramika:

Jedná se o keramický materiál na bázi systému $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (LAS), který obsahuje tři základní krystalické fáze:

- eucryptit $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$,
- spodumen $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2$,
- virgilit $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$,
- petalit $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{SiO}_2$

a metastabilní tuhý roztok strukturně odvozený z hexagonální mřížky vysokoteplotního SiO_2 substitucí Al^{3+} a Li^+ iontů za Si^{4+} . Složení tohoto tuhého roztoku, který je označován jako $\beta\text{-SiO}_2$ (ss), lze zapsat formou oxidového vzorce $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot n\text{SiO}_2$, kde n nabývá hodnoty od 2 do 10 [1,15].

Tab. 3.1: Chemické složení ternárních fází v LAS systému

Minerál	Li_2O		Al_2O_3		SiO_2	
	[%hmot]	[%mol]	[%hmot]	[%mol]	[%hmot]	[%mol]
Spodumen	11,86	25,00	40,45	25,00	47,68	50,00
Eucryptit	8,03	16,70	27,40	16,70	64,58	66,60
Petalit	4,88	10,00	16,65	10,00	78,48	80,00
Virgilit	6,10	12,50	20,70	12,5	73,20	75,00

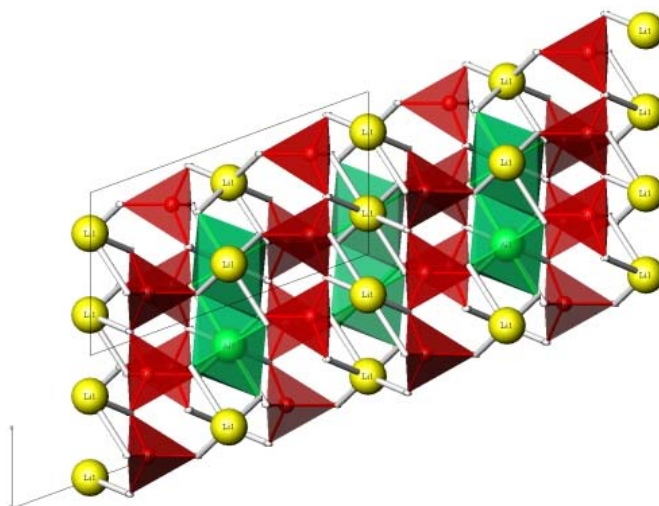
Složení uvedených minerálů je uvedeno v Tab.3.1. Všechny tyto fáze vykazují v teplotním intervalu 400 až 500 °C negativní koeficient délkové teplotní roztažnosti α a proto je tento materiál velice odolný proti teplotním rázům. Hlavní obtíží při výrobě lithné keramiky je mimořádně úzký slinovací interval (pouze několik stupňů). Teplota výpalu je 1 250 °C a lithná keramika má velice úzký slinovací interval, asi jen 5 °C. Další její nevýhodou je nízká odolnost proti korozi sloučeninami síry. S postupující korozí se tak zvyšuje i koeficient délkové teplotní roztažnosti. Některé vlastnosti lithné keramiky jsou uvedené v Tab.3.2 [1,2].

Tab. 3.2: Vybrané vlastnosti lithné keramiky

Vlastnost	Symbol	Jednotka	Hodnota
teplota výpalu	T	°C	1250
obsah spodumenu	—	hmot.%	95
nasákavost hmotnostní	NH	%	25 – 27
pevnost v ohybu	R_f	Mpa	40 – 50
koeficient délkové teplotní roztažnosti	$\alpha_{20-100^\circ\text{C}} \cdot 10^{-6}$	K^{-1}	-0,25 až -0,6
	$\alpha_{20-700^\circ\text{C}} \cdot 10^{-6}$		0,2 až 0,5
Odolnost proto teplotním šokům	ΔT_c	K	1130
smrštění výpalem	S_p	%	<1

Spodumen je šedý, růžový až fialový, zelený, žlutý i čirý, průhledný až průsvitný. Vyskytuje se výhradně v lithiem bohatých pegmatitech. Je zdrojem lithia a cesia, které obvykle obsahuje jako příměs. Bývá označován jako lithný živec. Průhledný růžový až fialový spodumen bývá označován jako kunzit, zelený hiddenit. Pokud obsahují náležité kvality, tj. průhlednost a barevnosti, bývají broušeny jako drahé kameny. Hlavní ložiska spodumenu jsou v Austrálii a v Kanadě. Teoretické složení je $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ a bývá doplněno malou izomorfní příměsí železa, sodíku nebo draslíku.

Spodumen je v mineralogii řazen mezi silikáty (třída 8), oddělení inosilikátů (F), do skupiny pyroxenů a podskupiny Li-pyroxenů. V inosilikátech jsou tetraedry SiO_4 spojovány protilehlými vrcholovými kyslíky do lineárních nekonečných řetězců. Tyto řetězce mohou být mezi sebou rovnoběžně propojeny, takže kromě forem jednoduchých vznikají rovněž formy dvojité i více násobné. Mezi nejvýznamnější typy struktur inosilikátů patří struktury s jednoduchými dvoučlankovými silikátovými řetězci, kde poměr Si:O je 1:3 a aniontová část je obvykle prezentována jako $(\text{Si}_2\text{O}_6)^{4-}$ (příklad pyroxenů) [3].



Obr 3.1: Poloha oktaedrů Al (zelené) a atomů Li (žluté) mezi řetězci tetraedrů SiO_4 ve struktuře spodumenu řez v rovině (010)

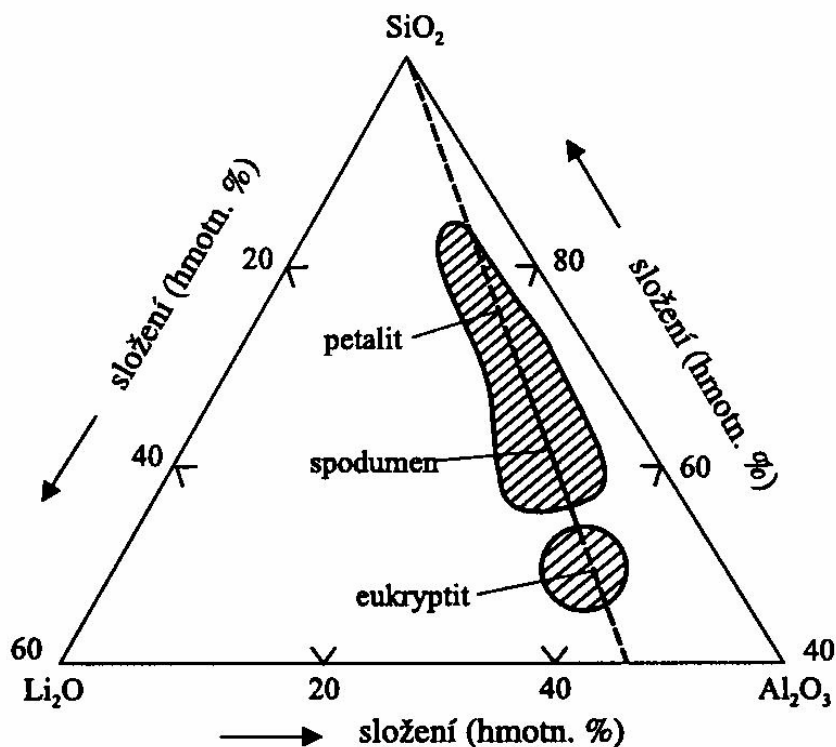
Při teplotě 408 °C přechází α -spodumen na β -spodumen a ten je stabilní až do teploty tání 1 420 °C. Během fázové přeměny vzrůstá objem a klesá hustota.

Eucryptit je mineralogicky zařazen mezi silikáty (třída 8), do oddělení Nesosilikátů (A), do skupiny fenakitu. Nesosilikáty mají ve své struktuře izolované tetraedry SiO_4 , které jsou v prostoru propojeny přes koordinační polyedry jiných kationů hlavně (Fe, Mg, Ca, Al, Mn). Uspořádání atomů ve skupinách nesosilikátů je poměrně těsné, proto mají relativně vysokou hustotu a tvrdost. Eucryptit je jeden z mála minerálů ve skupině silikátů, které mají trigonální symetrii. Eucryptit lze pospat vzorcem $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

Třetí fází v tomto ternárním systému je petalit, který lze popsat vzorcem $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{SiO}_2$. Tento nerost byl objeven ke konci 18. století brazilským vědcem José Bonifácio de Andrada e Silva ve Švédsku. Systematická mineralogie řadí petalit mezi silikáty (třída 8), oddělení tektosilikátů (J), skupina zeolitů. Tektosilikáty se strukturně vyznačují prostorovou vazbou tetraedrů SiO_4 . V této struktuře propojuje každý kyslík dva tetraedry a poměr Si:O je 1:2. Vzniká tak pevná a stabilní struktura. Jestliže se ve struktuře nachází jen tetraedry SiO_4^{4-} (SiO_2) celková struktura je elektricky neutrální. Struktura tektaalumosilikátů obsahuje ionty (Na, K, Ca...) kompenzující záporný náboj, který je důsledkem substituce Al^{3+} za Si^{4+} v tetraedru.

Petalit patří do skupiny zeolitů, které stejně jako všechny tektosilikáty mají trojrozměrnou vazbu tetraedrů SiO_4 a AlO_4 , které jsou navzájem propojené sdílením vrcholových kyslíků. Negativní náboj na mřížce zeolitů vyrovnávají kationy. Hlavním rozdílem mezi zeolity a ostatními tektosilikáty je to, že zeolity mají větší rozměry mřížkových dutin. Molekulová voda i jiné látky mohou proto vstupovat do struktury a taky se uvolňovat, aniž by byla poškozena původní mřížka. Při zahřívání je zeolitová voda snadno vypuzována ze struktury a bezvodý materiál může absorbovat jiné molekuly. Tato specifická schopnost struktur zeolitů umožňuje je využít jako molekulární síta. Barva petalitu může být bílá, šedá i narůžovělá nebo žlutá. Ložiska petalitu lze najít v Austrálii, Brazílii nebo v Nabimii.

Na Obr. 3.2 lze vidět, oblasti složení, ze kterého mohou být tyto fáze syntetizovány. V ternárním diagramu $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ jsou tyto oblasti vyznačeny vyšrafovanou plochou.



Obr.3.2: Rovnovážný fázový diagram soustavy $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ s vyznačenými oblastmi krystalických fází s nízkou teplotní roztažností.

V keramické technologii se lithné minerály syntetizují reakcí v pevném stavu, a to ze směsi plaveného kaolinu, křemene a uhličitanu lithného Li_2CO_3 . Reakci, která probíhá ve směsi v molárním poměru $\text{Li}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 1 : 4$ (složení spodumenu), lze popsat rovnicí 3.1. Reakce probíhá v teplotním intervalu $900 - 1\,200\text{ }^\circ\text{C}$, kdy meziproduktem je eucryptit a ze směsi je uvolňována voda a oxid uhličitý.



V dalším kroku vzniká spodumen reakcí eucryptitu s oxidem křemičitým při teplotě $1\,300\text{ }^\circ\text{C}$. Reakci popisuje rovnice 3.2. Popsané reakce neprobíhají až do konce, protože reálným produktem reakce výchozí směsi po výpalu na tepotu $1\,350\text{ }^\circ\text{C}$ je kalcinát, jenž obsahuje tuhý roztok spodumenu, oxidu křemičitého a mulitu.



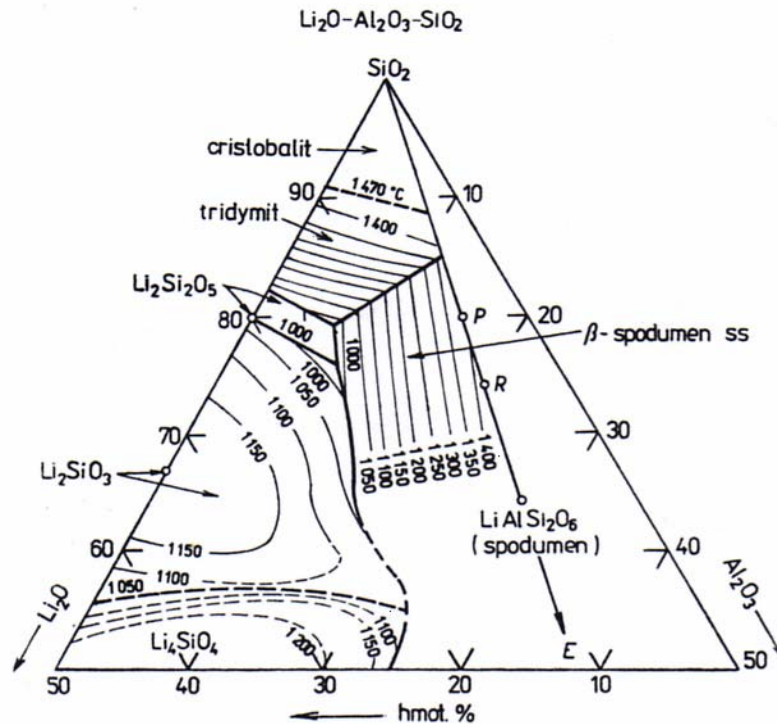
Tepoty tání u lithným minerálů se pohybují v rozmezí $1\,410$ až $1\,430\text{ }^\circ\text{C}$. Směsi pro výrobu LAS keramiky se připravují mletím za mokra směsi lithného kalcinátu s jílovými surovinami. Směs se pak tvaruje z plastického těsta a nebo lisováním [1].

3.2. Sklokeramika v soustavě $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Sklokeramika je polykrystalický materiál, který je vyráběn řízenou krystalizací skla [3]. Krystalizace probíhá v celém objemu skla za definovaných podmínek a za účasti látek, které mají schopnost urychlovat nukleaci, jejímž účinkem se v celém objemu skla tvoří síť zárodků. Vznikají tak produkty se stejnoměrnou a jemnozrnnou strukturou. Výhodou tohoto materiálu je jeho stejnosměrná neporézní struktura s vysokou pevností a různými specifickými vlastnostmi (velice nízká teplotní roztažnost α).

Tepelné zpracování sklokeramiky probíhá ve dvou stupních. V prvním stupni vzniká dostatečný počet zárodků a ve druhém dochází k téměř úplné přeměně skla v krystaly požadovaného druhu. Rozhodující význam má teplota a čas obou prodlev.

Jedním z nejrozšířenějších typů průmyslově vyráběné sklokeramiky je materiál soustavy $\text{LiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, jenž se řadí mezi nízkoroztažné materiály. Podle firmy Corning je oblast složení, ve které je $\alpha < 15 \cdot 10^{-7}$ vymezena takto: 53 až 75 hmot.% SiO_2 , 12 až 36 hmot.% Al_2O_3 , 3 až 15 hmot.% Li_2O a jako nukleátor se používá TiO_2 s obsahem 3 až 7 hmot.% nebo P_2O_5 [2].



Obr.3.3: Soustava $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (Epolet, 1963, s doplňky podle Roye a Osborna, 1949)
 P – Petalit $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{SiO}_2$, R – Lithný živec $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$, E – Eucryptit
 $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$, ss – pevný roztok

Nízkoroztažné materiály vyráběné průmyslově se složením blíží lithným živcům. Obsahují nejčastěji 65 až 75 hmot.% SiO_2 , 20 až 22 % Al_2O_3 , 3 až 5 % Li_2O . Jako nukleátor se používá TiO_2 (4 hmot. %). Aby se v systému zlepšila tavitelnost, tak se část SiO_2 nahrazuje B_2O_3 . Při krystalizaci skelné fáze se při 830 °C vylučuje β -eucryptit ($\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$), resp. jeho pevný roztok s křemenem, mezi 20 až 1 000 °C je jeho koeficient teplotní roztažnosti $\alpha = -64\cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Při teplotě 1 150 °C se vylučuje β -spodumen ($\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2$), jehož koeficient teplotní roztažnosti při výše uvedených teplotách je $\alpha = -9\cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Vhodným podílem těchto fází pak lze dosáhnout toho, že požadovaný materiál má nulovou nebo negativní teplotní roztažnost. Tyto materiály jsou pak odolné proti teplotním rázům, protože jejich rozměr se s teplotou nemění.

Vysokoteplotní křemen, který se také vyznačuje nízkou hodnotou teplotní roztažnosti, tvoří s eucryptitem pevné roztoky a to substitucí $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{Al}^{3+}$. Tetraedry (SiO_4) jsou v systému nahrazovány (AlO_4); ale Li^+ , který je uložený v dutinách mřížky, kompenzuje nižší náboj Al^{3+} . Velice podobná substituce je možná také kombinací $2\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{Al}^{3+}$. Pokud se v systému zvyšuje obsah cizích složek, tak se snižuje teplota modifikační přeměny z $\alpha \rightarrow \beta$ -křemen (573 °C) a stabilizuje se vysokoteplotní forma s nízkou roztažností. Pevné roztoky vysokoteplotního křemene stabilizované dostatečným množstvím příměsí jsou nositelem nízké teplotní roztažnosti sklokeramiky. Tyto materiály vznikají za nízkých teplot asi do 900 °C. Pokud jsou velikosti krystalků menší než vlnová délka světla (400 nm), tak je produkt průhledný. Za vyšších teplot (nad 900 °C) se pevný roztok rozkládá na stabilní spodumen a eucryptit a tím se průhledná sklokeramika stává neprůhlednou.

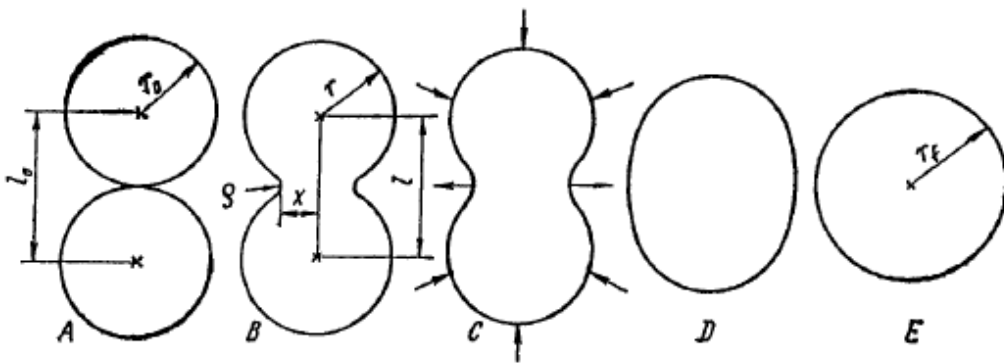
Při krystalizaci skel v soustavě $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ se tvoří pevné roztoky mezi jednotlivými sloučeninami v řadě SiO_2 – petalit – spodumen – eucryptit a na konci této řady je pak LiAlO_2 . Podle fázového diagramu Obr.3.3. se ze skel s nižším obsahem Al_2O_3 (4 %) a vyšším Li_2O (12 až 13 %) vylučuje jako hlavní krystalická fáze $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$. Tento typ sklokeramiky se vyznačuje vysokou mechanickou pevností a nízkou elektrickou vodivostí. Odvozeným typem je sklokeramika, která dále obsahuje až 15 % MgO nebo ZnO . Takový materiál se vyznačuje výbornou odolností proti obrusu, teplotní roztažnost je vyšší a je závislá na obsahu MgO [2].

3.3. Výpal LAS keramiky a sklokeramiky:

3.3.1. Slinování:

Slinování (spékání) je významným procesem v technologii keramiky, který probíhá při jejím výpalu. Jedná se o samovolné spojování jemných částic zrnitých soustav za zvýšených teplot, jež vede ke zmenšování povrchu a zpevňování soustavy. Obvykle je doprovázeno objemovou kontrakcí a zhutňováním. Může probíhat v pevném stavu nebo za účasti taveniny. Slinování je základním procesem tvorby keramického materiálu, termín spékání je obvyklý v práškové metalurgii. [13]

Při slinování dochází k samovolnému zpevnění disperzní látky za zvýšené teploty. Hnací silou slinování je snížení Gibbsovy energie (volné entalpie). Vzniká tak polykrystalická hmota, ve které jsou původní částice pevně spojeny. Proces slinování je většinou sledován měřeními změn pevnosti nebo objemové hmotnosti výlisků.



Obr 3.4: Model slinování v jednosložkové soustavě

Počáteční stádia slinování byla studována na jednoduchých kulových modelech. Znázorněno na Obr.3.4. Při počátečním stádiu slinování dochází k tvorbě a růstu styčných míst tzv. krčků. V tomto stádiu zrna nemění svůj počet, velikost a ani strukturu. Následně dochází k růstu styčné plochy a přibližování středů částic. Celý proces se vysvětluje tak, že vakance difundují od povrchu krčku, kde je silné negativní zakřivení a tedy i zvýšená koncentrace vakancí, do poruchového rozhraní mezi dvěma kulovými částicemi.

Střední stádium slinování se vyznačuje tím, že dochází ke smrštění slinovaného tělesa asi o 6 % a pórovitost tohoto materiálu se s níží zhruba z 20 % otevřené pórovitosti na 8 %. Během této fáze klesá v materiálu počet pórů a začíná růst zrna.

Stádium slinování je u konce, pokud se původní kontinuální póry už uzavřely. Smršťování pórů pak vede k dalšímu zhutňování.

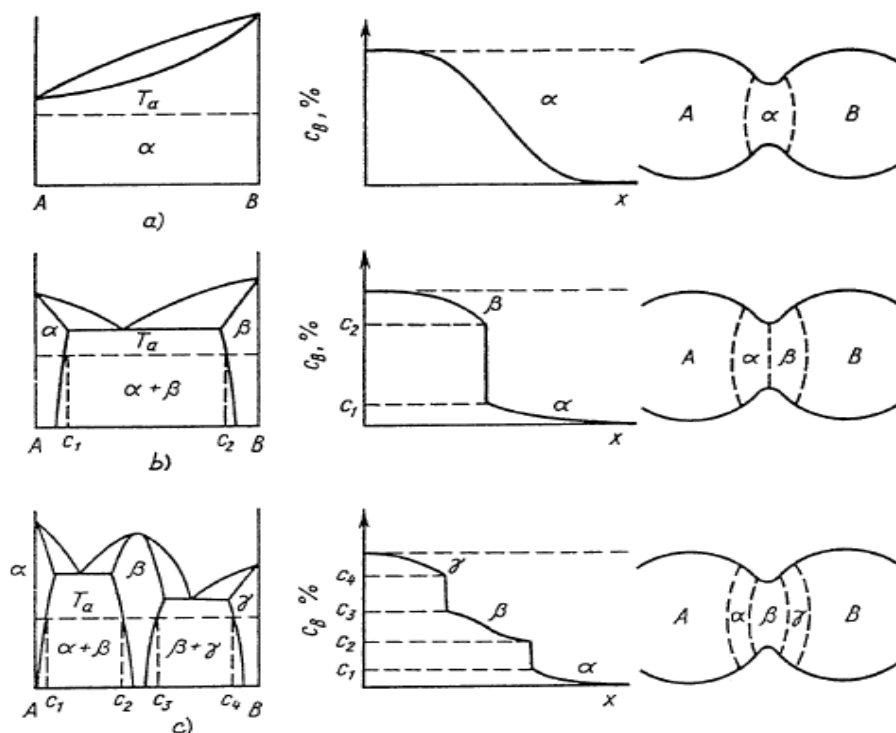
Mechanismy slinování:

- *Zhutňující mechanismy:* povrchová difúze, objemová difúze z povrchu, vypařování – kondenzace
- *Nezhtutňující mechanismy:* hraniční difúze, objemová difúze z hranic zrn,
- *Růst zrn a pórů:* rozpouštění malých objektů na úkor velkých

Kinetiku první fáze slinování za konstantní teploty pro jednosložkové systémy vystihuje vztah 3.1.

$$\frac{x^n}{a^m} = kt \quad (3.1)$$

x je poloměr kontaktní plochy, a je poloměr kulové částice, exponenty n a m charakterizují mechanismus transportu hmoty. k je teplotně závislá konstanta a t je čas [2].



Obr. 3.5: Slinování ve vícesložkových soustavách

3.3.2. Procesy probíhající při výpalu:

Reakce provázející tvorbu střepe neprobíhají stechiometricky, neboť suroviny obsahují nejen základní oxidy (Al_2O_3 , SiO_2 aj.), ale také řadu dalších oxidů a příměsí. Tím se nedosahuje rovnovážný stav a mnoho sloučenin v surovině nevstupuje při pálení do chemických reakcí. Přehled chemických procesů probíhajících ve střepe v průběhu výpalu je uveden v Tab.3.3. Silikátová chemie je popisována vysokoteplotními reakcemi v tuhém stavu, tavícími procesy, tvorbou skla a krystalizací, tj. dílčími reakcemi ve vypalovaném střepe. Přes tyto odlišnosti jsou pro pochopení tvorby mikrostruktury vypáleného střepe nutné znalosti chemické termodynamiky a fázové rovnováhy.

Informace převzaté z fázových diagramů nejsou vždy jednoznačné, neboť některé reakce jsou možné jen termodynamicky a v provozních podmínkách buď neprobíhají, anebo probíhají tak pomalu, že neovlivňují vlastnosti systému. Rychlost reakcí ovlivňuje velikost, tvar a hustota skladby zrn v reagující směsi (pórovitost směsi za syrova). Čím větší dotyková plocha zrn, tím jsou reakční podmínky výhodnější. Podmínkou je granulometrické složení jednotlivých frakcí zrn, které tvoří největší hustotu skladby zrn. Nevýhodné jsou destičkovité nebo jehličkovité tvary zrn. Na kinetiku také působí poměr míšení výchozích složek a homogenita směsi. Krystalové mřížky s malou stabilitou poskytují ionty o velké difúzní rychlosti a tím urychlují reakční rychlost podle poměru míšení.

Na průběh reakce mohou působit nečistoty ve směsi, které lze považovat za mineralizátory ovlivňující pozitivně nebo negativně průběh reakce. Projevují se při tvorbě nízkotavitelných eutektik. Podobně se chovají i různé příměsí. Reakce jsou také ovlivněny přítomností plynů (pecní prostředí) a podmínkami při zahřívání i reakční teplota. Chování jílovitých minerálů při zahřívání je složité, neboť mají defektní strukturu a nemají stechiometrické složení [14].

Tab. 3.3: Reakční modely chemických procesů při výpalu keramiky

Popis procesu	Symbolické označení
Dehydratace (odvodnění)	$A_t \rightarrow A_t' + (\text{H}_2\text{O})$
Změna modifikace	$\alpha A_t \leftrightarrow \beta A_t ; \beta A_t \rightarrow \alpha A_t$
Tepelná disociace solí a oxidů	$(\text{AB})_t \rightarrow A_t + B_p$
Primární tvorba minerálů rozkladem	$(\text{AB})_t \rightarrow A_t + B_t$
Tvorba sloučenin reakcí v tuhé fázi	$A_t + B_t \rightarrow \text{AB}_t$
Primární tavení	$A_t \rightarrow A_k$ nebo $A_t + B_t \rightarrow (\text{A} + \text{B})_{\text{eut}}$
Sklovité silikátové taveniny	$A_t + B_t + (\text{SiO}_2)_t \rightarrow (\text{AB} \cdot \text{SiO}_2)_{\text{sklo}}$
Tvorba sekundárních minerálů	$A_t + B_t \rightarrow \text{AB}_k \rightarrow \text{A}'\text{B}'_k + \text{C}_t$
Reaktivní krystalizující taveniny	$A_t + B_t \rightarrow A_t' + \text{AB}_k \rightarrow A_t' + B_t' + \text{AB}_t$
Reakce působením – plynů	$A_t + B_p \rightarrow \text{AB}_t$
– rekarbonizace	$A_t + \text{CO}_2 \rightarrow \text{ACO}_3$
– rehydratace	$A_t + n \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{A}(\text{OH})_n$
Indexy skupenství: t – pevné, k – kapalné, p – plynné, eut – eutektická tavenina, sklo – skelná tavenina. A, B, C – oxidy, AB – sloučeniny oxidů, A'B' – reakcí změněné A, B; α – vysokoteplotní modifikace, β – nízkoteplotní modifikace	

Podle charakteru změn probíhajících při výpalu jsou rozlišována charakteristická údobí výpalu:

- *údobí dosušení*: do 300 °C, střep se zbavuje fyzikálně vázané vody
- *údobí reakcí v pevném stavu*: zahrnuje oblast dehydroxylace (450 – 650 °C), reakcí v tuhém stavu (800 – 900 °C) a úsek vyhořívání organických látek;
- *údobí zhutňování*: doprovázeno smršťováním střepu, probíhá od teploty (800 – 1200 °C)
- *údobí slinování*: vyznačuje se značným zhutněním až slinutím střepu, končí dosažení požadované vypalovací teploty a dobou isothermické prodlevy.
- *údobí chlazení*: začíná snížení teploty výpalu, do 800 °C se střep nachází v pyroplastickém stavu a pod uvedenou teplotou nastává vlastní chlazení.

3.3.3. Vliv mineralizátorů:

Vlivem ZrO₂ na syntézu nízkoroztažné keramiky v soustavě Li₂O–Al₂O₃–SiO₂ se zabývali S. Mandal a kol. [15]. V přítomnosti ZrO₂ dochází k nukleaci eucryptitu již při teplotě 750 °C, který zůstává majoritní fází i při teplotách 1 100 – 1 350 °C. Ve vzorcích bez přídavku ZrO₂ byly v daném rozmezí teploty metodou rentgenové difrakce identifikován spodumen (Li₂O·Al₂O₃·4SiO₂), pentaaluminát lithný (Li₂O·5Al₂O₃), SiO₂ a malé množství eucryptitu (Li₂O·Al₂O₃·2SiO₂). Vliv ZrO₂ na fázové složení se projeví na hodnotě koeficientu tepelné roztažnosti. S jeho rostoucím zastoupením hodnota α roste. Naopak s rostoucí teplotou výpalu koeficient α klesá. Kromě toho, že ZrO₂ usnadní nukleaci eucryptitu, má vliv také velikost zrn. Průměrná hodnota ekvivalentního průměru zrn u vzorků obsahujících ZrO₂ je menší než 5 μ m, zatímco v nepřítomnosti mineralizátoru byla stanovena hodnota 41,52 μ m (1 100 °C) a 50,15 μ m.

Různé množství mineralizátoru ZrO₂ přidávaného do systému LAS ovlivňuje přeměnu β -křemenu na β -spodumen. Tento fakt popsal ve své práci Wu S. a kol. [16]. Prekurzor LAS byl připravován sol-gel metodou v polyakrylamidové matrici. Prekurzor LAS s přídavkem 4 hmot.% ZrO₂ byl analyzován TG-DTA. Exotermický děj pozorovaný při 357 °C je přisuzován rozkladu postranního řetězce PAM matrice. Další exotermický pík (480 °C) značí rozklad páteře PAM řetězce. Exotermický pík (870 °C) byl identifikován rentgenovou difrakcí jako krystalizace β -křemenu. Při 1 000 °C se začíná přeměňovat β -křemen na tetragonální β -spodumen a jeho kompletní transformace je dokončena při 1 200 °C.

Podle Guo X. a kol. jsou velice populární nukleační činidla Ti₂O, ZrO₂, P₂O₅ a fluor. Urychlují nukleaci a krystalizaci LAS keramiky. P₂O₅ je vhodné jako nukleační činidlo nejen pro LAS, ale také pro sklokeramiku o složení Li₂O–MgO–SiO₂, MgO–Al₂O₃–SiO₂. Podle DTA analýzy vzorky s přídavkem P₂O₅ a s přídavkem P₂O₅ + F mají o 200 – 300 °C vyšší teplotu skelného (T_g) přechodu než vzorek bez přídavku mineralizátoru. Naopak vzorek s přídavkem F⁻ má nižší teplotu skelného přechodu než vzorek bez přídavku mineralizátoru. Na DTA křivce vzorků s přídavkem P₂O₅ a P₂O₅ + F⁻ jsou výrazné krystalizační píky při teplotách 849 °C a 837 °C, U vzorku bez přídavku je tento výrazný pík při teplotě 860 °C. Z toho plyne, že P₂O₅ a F⁻ podporují krystalizaci LAS [17].

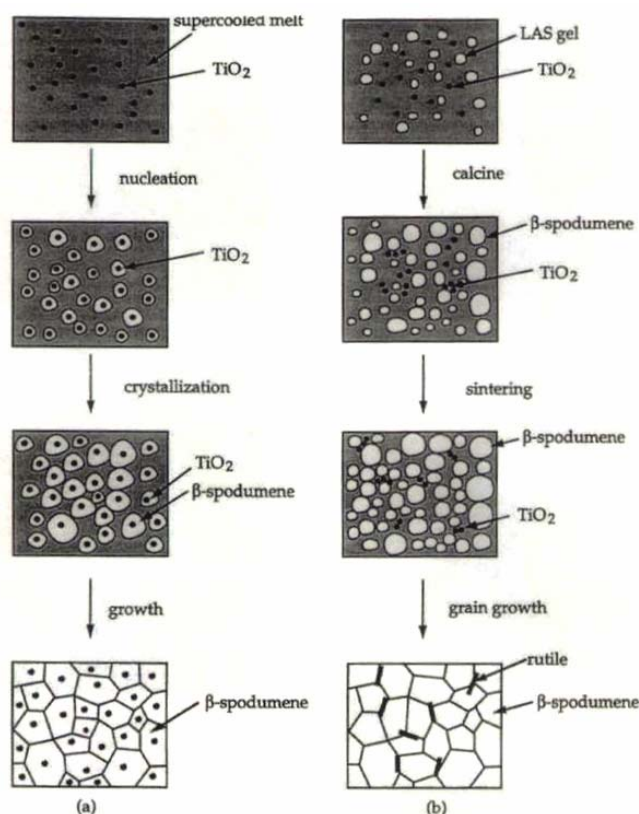
Vlivem Y_2O_3 na viskozitu a krystalizaci se ve své práci zabývali Zheng W. a kol. Materiály o složení LAS mají vysokou teplotu tavení a viskozitu, je tedy obtížné je připravit. Ke směsi se přidávají oxidy alkalických zemin, alkalické oxidy nebo B_2O_3 , BaO a SrO , které snižují viskozitu a teplotu tavení. Tyto přísady však sebou nesou problémy v tom, že zvyšují koeficient teplotní roztažnosti α a zhoršují mechanické vlastnosti. Přídavek Y_2O_3 4 a 8,33 mol.% zvyšují teplotu přeměny β -křemene na β -spodumen z $900\text{ }^\circ\text{C}$ na $1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$ a teplota tavení se zvyšuje na $1\ 650\text{ }^\circ\text{C}$. Vliv Y_2O_3 na krystalizaci byl popsán na DTA. U vzorku bez přísady Y_2O_3 byl na DTA křivce pozorován malý endotermický pík ($554\text{ }^\circ\text{C}$) a dva významnější píky při $820\text{ }^\circ\text{C}$ a $910\text{ }^\circ\text{C}$. Na DTA křivce u vzorku s přísadou 3,35 hmot.% Y_2O_3 lze pozorovat endotermický pík při $740\text{ }^\circ\text{C}$ a dva významnější při $842\text{ }^\circ\text{C}$ a $915\text{ }^\circ\text{C}$. První pík naznačuje teplotu skleného přechodu (T_g) a druhý a třetí pík je připisán krystalizaci (T_p) nebo přeměně krystalické struktury.

V této práci byla věnována pozornost také mikrostruktuře zkoumaných vzorků. Krystalická zrna u vzorku bez přísady Y_2O_3 měly kulový tvar o velikosti $0,5 - 1,5\ \mu\text{m}$ po vypálení na $820 - 920\text{ }^\circ\text{C}$. Částice u vzorků s přísadou Y_2O_3 měly tvar koule nebo kvádrů. Jeho velikost se pohybovala okolo 500 nm a $50 - 200\text{ nm}$ po vypálení na 842 a $856\text{ }^\circ\text{C}$ [18].

CeO_2 značně snižuje viskozitu u sklokeramiky v soustavě $MgO-Al_2O_3-SiO_2$, méně ovlivňuje teplotní roztažnost, mechanické vlastnosti a chemickou stálost těchto skel. Mimo jiné CeO_2 by mohlo plnit funkci nukleačního činidla v soustavě $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$. Vliv přísady CeO_2 na fázovou transformaci LAS keramiky studoval Hu A.M. a kol. [22]. Na DTA křivce byl pozorován pouze jeden exotermní pík, který je spojován s vysrážením β -křemene. Teplota skleného přechodu klesla z 725 na $674\text{ }^\circ\text{C}$ a pík připisovaný krystalizaci se posunul z 872 na $851\text{ }^\circ\text{C}$. Lze tedy dodat, že přísada CeO_2 nesnižuje pouze viskozitu, ale také podporuje krystalizaci.

V rentgenogramu vzorku zahřátého na $800\text{ }^\circ\text{C}$ bez přísady CeO_2 mají difrakční linie vysokoteplotního křemene velmi slabou intenzitu, tj. skelná fáze obsahuje pouze malý podíl α - SiO_2 . Při $850\text{ }^\circ\text{C}$ však jejich intenzita značně vzrůstá. Při teplotě $950\text{ }^\circ\text{C}$ se objevuje β -spodumen a snižuje se množství vysokoteplotního křemene a při $1\ 050\text{ }^\circ\text{C}$ vysokoteplotní křemen úplně vymizí a zvýší se množství β -spodumenu. Vzorek s přísadou 5 hmot.% CeO_2 , které je zahřátý na $800\text{ }^\circ\text{C}$ obsahuje větší množství β -křemene. Při $850\text{ }^\circ\text{C}$ roste množství β -spodumenu na úkor vysokoteplotního křemene a při $950\text{ }^\circ\text{C}$ β -křemen úplně vymizí a lze identifikovat pouze β -spodumen.

Nukleace $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ keramiky v tradičních procesech je dosažena použitím malých přísadů oxidů [19]. Nejčastěji to bývají TiO_2 , ZrO_2 nebo kombinace obou druhů oxidů. Sack a Scheidler uvedli, že ZrO_2 má ve srovnání s TiO_2 tendenci bránit transformaci β -křemene (ss) na β -spodumen. Stewart uvedl, že kombinace TiO_2 a ZrO_2 zlepšuje formování transparentní sklokeramiky a značně ovlivní kinetiku a ostatní vlastnosti. Na obrázku 3.6 je schéma krystalizačního procesu $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ sklokeramiky obsahující TiO_2 .



Obr.3.6: Schéma krystalizačního procesu $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ obsahujícího TiO_2 . (a) Tradiční proces, TiO_2 jako nukleační činidlo. (b) Slinování prekurzoru, TiO_2 brání vykrystalizování β -spodumenu z amorfního LAS prekurzoru

3.3.4. Kinetika krystalizace

Termální analýza je široce užívána pro výzkum kinetiky krystalizace [21]. Je možné použít isothermickou a neisothermickou metodu. Při isothermické metodě je vzorek rychle zahříván a teplota je držena nad teplotu skleného přechodu. Krystalizace nastane při konstantní teplotě. V druhém případě je vzorek zahříván a je udržována rychlost ohřevu, krystalizace nastane během analýzy. Data získaná při isothermické metodě, jsou dobře interpretována Kolmogorov – Johnson – Mehl – Avrami rovnicí,

$$\alpha = 1 - \exp[-(kt)^n] \quad (3.2)$$

kde α je stupeň přeměny, n je Avramiho exponent, k je rychlostní konstanta, která je funkcí aktivační energií E a Z frekvenční faktor z Arrheniovy teplotní závislosti,

$$k = Z \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3.3)$$

kde R je plynová konstanta.

Experimentálním problémem při izotermické metodě je fakt, že dřív než vzorek dosáhne zvolenou izotermickou teplotu, proběhne začátek zkoumané reakce, což může mít vliv na hodnotu vypočítané kinetické konstanty. Pouze v případě, že pozorovaný rozklad probíhá podle kinetické rovnice prvního řádu a rychlostní konstanta je nezávislá na velikosti vzorku, se tato metodická chyba neprojeví.

Neizotermická metoda je vhodnější na získání informací o kinetice sledované reakce v celém teplotním intervalu TG měření. Výhodou je, že u reakcí s vysokou rychlostí, se dá vyhnout již diskutovanému předčasnému rozkladu vzorku v případě izotermické metody. Další výhodou je, že při ní vystačíme s menším počtem experimentálních dat a na měření postačí jediný vzorek. Na druhé straně je nevyhnutelné získání experimentálních dat s maximální možnou přesností, řádně se musí zvolit experimentální podmínky a to tak, aby TG měření probíhalo za podmínek žádoucího řídicího děje. Řídicím dějem je z kinetického hlediska děj nejpomalejší.

Všeobecný postup je založený na matematickém vyjádření časové závislosti stupně přeměny na základě experimentálních údajů získaných z TG křivky. Při matematickém zpracování se vychází obvykle z konkrétních představ o reakčním mechanismu (difúze, nukleace, reakce na fázovém rozhraní) a volí se hypotetické rovnice časové závislosti stupně přeměny a pak zjišťuje souhlas s experimentálně získanými údaji z TG křivky. Řídicí děj určuje rovnice, která nejlépe souhlasí s naměřenými hodnotami.

Z hlediska matematického řešení základní diferenciální rovnice pro zpracování experimentálních hodnot je k dispozici několik postupů: diferenciální, integrální a aproximativní.

Pravděpodobně nejpoužívanější je metoda diferenciální, kde se pro každý bod TG křivky získá jediná hodnota rychlostní konstanty, Postup je zhruba takový, že se vychází z diferenciálního tvaru rovnice:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot (1 - \alpha)^n \quad (3.4)$$

Do této rovnice se zavede závislost konstanty reakční rychlosti na teplotě a získá se rovnice,

$$\frac{d\alpha}{dt} = Z \cdot e^{-\frac{Ea}{RT}} (1 - \alpha)^n \quad (3.5)$$

kde k je rychlostní konstanta reakce, α je stupeň přeměny, n je pořádek reakce, Z je frekvenční faktor a Ea je aktivační energie.

Každému stupni přeměny α odpovídá na TG křivce jiná teplota, kterou lze vyjádřit pomocí konstantní rychlosti ohřevu Φ vztahem:

$$dT = \Phi dt \quad (3.6)$$

A dosazení tohoto vzatu do rovnice 3.5 dostaneme rovnici:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{Z}{\Phi} \cdot e^{-\frac{Ea}{RT}} (1-\alpha)^n \quad (3.7)$$

Po zlogaritmování, derivaci a algebraické úpravě dostaneme konečný vztah pro určení kinetických hodnot:

$$y = -\frac{Ea}{R} \cdot x + n \quad (3.8)$$

Kde hodnota y je daná podílem $d \ln \frac{d\alpha}{dT}$ a $d \ln(1-\alpha)$ a hodnoty x je vyjádřena podílem $d \frac{1}{T}$ a $d \ln(1-\alpha)$.

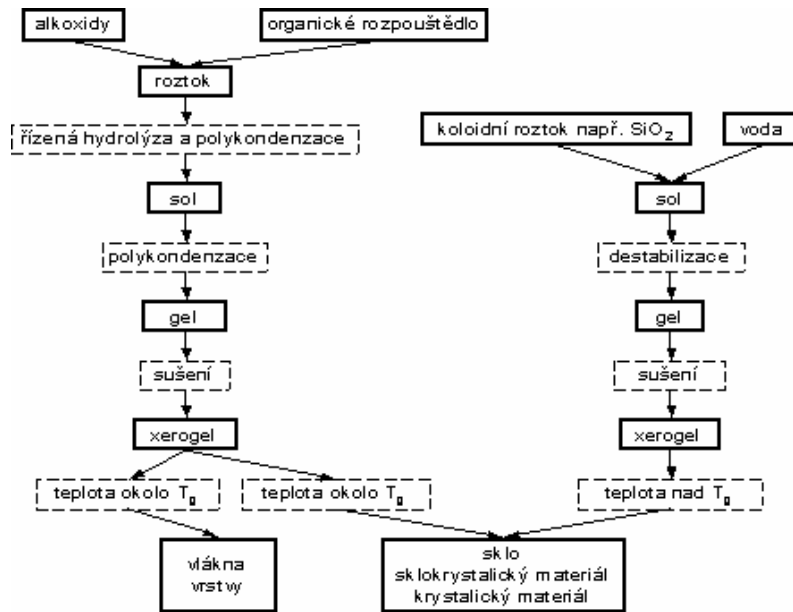
Jedná se o rovnici přímky, která se zpracovává graficky vynesemím závislosti y oproti x ze směrnice přímky se určí hodnota aktivační energie Ea z úseku osy hodnoty reakčního pořádku n [10].

Na kinetiku krystalizace má vliv také přídavek uhlíku [23]. SiC vlákna zlepšují mechanické vlastnosti LAS keramiky. Dobře se mísí s LAS keramikou a ke slinování dochází při vysokých teplotách.

3.4. Metoda sol-gel:

Pod termínem „sol-gel“ je označována skupina postupů přípravy skelných a skelně krystalických nebo krystalických materiálů. Společným znakem je homogenizace výchozích složek ve formě roztoku, jejich převod na sol a následně na gel při zachování homogenity. Proti klasickým postupům přípravy skla prakticky chybí fáze tavení a konečné tepelné zpracování, které je potřebné ke ztuhnutí, probíhá většinou hluboko pod 1 000 °C. Metoda sol-gel je nejpoužívanější pro výrobu tenkých vrstev a různých povlaků, vláken a také na výrobu velmi jemných prášků pro speciální keramiku. [5, 6]

Tento proces, kterým lze získat homogenní anorganický oxidový materiál s žádoucími vlastnostmi, jako je tvrdost, transparentnost, chemická stálost a teplotní odolnost, může být prováděn při pokojové teplotě, na rozdíl od přípravy tradičních anorganických skel, u kterých je nutná vysoká teplota [7]

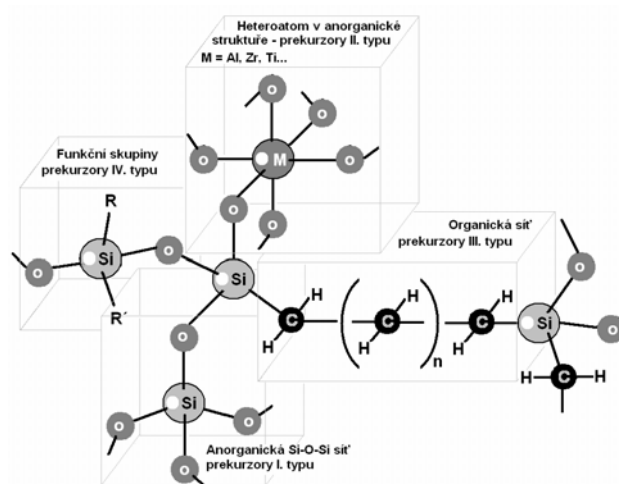


Obr.3.7: Schéma přípravy skelně krystalických materiálů a vláken na vrstvy metodou sol-gel

Složení sloučenin běžně používaných k přípravě gelu na bázi SiO_2 lze vystihnout obecným vzorcem $R'_{(4-x)}\text{Si}(\text{OR})_x$, kde $R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$; a $x = 1-4$. Materiály připravené z těchto látek jsou pro svou strukturu označovány jako ORMOCERS (**OR**ganacally **MO**dified **CER**amics). [8]

Prekuzory alkoxidového a semialkoxidového postupu podle získané mikrostruktury mohou být rozděleny do čtyř typů:

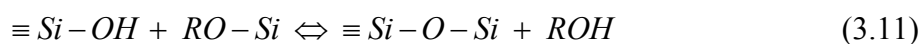
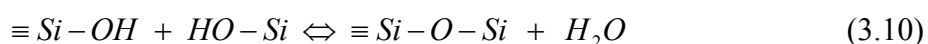
- I. typ: anorganické sítě založené na vazbě Si-O-Si (TMOS, TEOS)
- II. typ: anorganické oxidové sítě na bázi jiné vazby než Si-O-Si (TEOT, TITP)
- III. typ: anorganické sítě modifikované organickými skupinami
- IV. typ: molekuly mají funkční skupiny schopné reakce s oxidovou sítí.



Obr.3.8: Schéma struktury ORMOCER složené z prekuzorů I-IV. Typu

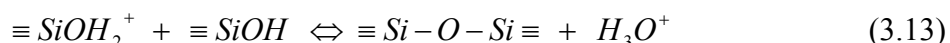
3.4.1. Reakce probíhající během gelace:

Při sol-gel procesu dochází k tvorbě anorganické sítě. Po přípravě koloidní suspenze (sol) dochází ke gelaci solu do formy sítě v kontinuální kapalně fázi (gel). Jako prekurzory pro syntézu těchto koloidů jsou používány kovové alkoxydy, protože pohotově reagují s vodou. Široce používané jsou alkoxyasilany jako se tetramethoxysilan (*TMOS*) a tetraethoxysilan (*TEOS*). Bez ohledu na pH, v průběhu hydrolyzy podléhá atom křemíku nukleofilnímu útoku kyslíku vodní molekuly a alkoxy skupiny ($-OR$) jsou nahrazovány hydroxylovými ($-OH$). Reakce, které se obecně používají k popisu sol-gel procesu jsou hydrolyza, vodu produkující kondenzace a kondenzace při které odchází alkohol. V případě alkoxyasilanů lze tento proces napsat formou obecných rovnic:



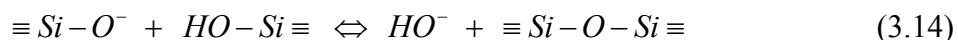
Zásadní vliv na strukturu gelu mají: látkový podíl voda/alkoxid, volba rozpouštědla a jeho množství, volba katalyzátoru hydrolyzy, kondenzace a v neposlední řadě i pH reakční směsi. Všechny tyto faktory zásadně ovlivňují průběh polykondenzace a tím v konečném efektu strukturu a tím i chemické složení a tedy i fyzikální a chemické vlastnosti gelů [4].

Mechanismus kondenzace je opět ovlivňován řadou faktorů, přičemž rozhodujícími jsou pH reakční směsi a použitý katalyzátor. Obecně platí, že s klesajícím pH reakční směsi roste rychlost hydrolyzy a naopak rychlost polykondenzace se zpomaluje. Při nízkém pH ($< 1,5$) byl pozorován velmi rychlý vznik dimerů. Naopak při vyšším pH ($pH = 3$) je počáteční rychlost kondenzace pomalejší a kondenzáty se objevují později, ale následná tvorba více kondenzovaných oligomerů už zpomalena není. Z toho je zřejmé, že s rostoucím pH rychlost kondenzačních reakcí vzrůstá, avšak nejpomalejší je při $pH = 2,5$, což je blízko izoelektrického bodu H_4SiO_4 . Silanoly jsou při $pH > 2$ ionizovány ve formě ($\equiv SiO^-$) a při $pH < 2$ ve formě ($\equiv SiOH_2^+$). Z toho vyplývá, že izoelektrický bod je hranice, kdy se mění elektrofilní mechanismus kondenzace na nukleofilní. Při pH pod izoelektrickým bodem se předpokládá elektrofilní mechanismus kondenzace [4].



Nad izoelektrickým bodem se naopak předpokládá mechanismus nukleofilní. Nukleofilní mechanismus vychází z představy, že hydroxylový anion napadá atom křemíku a stejně jako je tomu v případě nukleofilní hydrolyzy dochází ke vzniku pětivazebného komplexu, který se později rozpadá. Uvádí se, že při pH vyšším než 2,5 klesá rychlost kondenzace v řadě $TEOS > VTEOS > MTEOS$, přičemž rozdíly v rychlosti kondenzace se s rostoucím pH reakční směsi prohlubují. Tyto změny v reaktivitě odrážejí změny náboje na Si atomu, což je

při nukleofilní kondenzaci klíčový parametr [4]. Rovnice 3.14 popisuje zjednodušeně nukleofilní kondenzaci.



Při kyselé katalýze vzniká lineární nebo náhodně rozvětvený polymer, který dále splétá další větve vznikající při gelaci. Naproti tomu při bazické katalýze vzniká zesítený polymer (shluky). Jak se liší struktury vzniklé při kyselé a bazické katalyzované reakci lze vidět na obrázku 3.9.



Obr.3.9: Struktura vzniklé sítě a) při kyselé katalýze b) při bazické katalýze

3.4.2. Využití sol-gel metody v přípravě LAS keramiky a sklokeramiky:

Příprava lithium-alumosilikátového hydrogelu jako prekurzoru lithné keramiky na bázi eucrytitu z Li_2CO_3 , $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, SiO_2 s $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ je popsána v práci [15]. K roztoku Li_2CO_3 byla za zvýšené teploty přidána HNO_3 do kyselé reakce. Po ukončení vývoje CO_2 byly přidány roztoky $Al(NO_3)_3$ a $ZrOCl_2$ a odvážené množství SiO_2 . Pomocí 25 % roztoku NH_3 bylo pH suspenze nastaveno mezi hodnoty 5 – 7. Disperze byla po 24 h uložení při laboratorní teplotě sušena při 110 °C. Prekurzor byl získán kalcinací při 750 °C (2 h). Předlisovaná testovací tělíska (25 MPa) o rozměrech 60 x 10 x 8 mm byla následně izostaticky lisována pod tlakem 200 MPa a pálena na teploty 1100 – 1350 °C (2 h).

Při rozpuštění $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ vzniká $[Al(H_2O)_3]^{3+}$. Neutrální ligandy komplexního kationu jsou v alkalickém postupně nahrazovány OH^- aniony za vzniku vícejaderných komplexů (obr.3.10(A)). Aquakomplexy vytváří také reaktivní SiO_2 (B) a $ZrOCl_2$ (C). V průběhu neutralizace vzniká polymerní síť tvořená komplexy Al a polykřemičitými kyselinami. Ostatní kationy s nachází uvnitř této sítě [15].

Syntézou LAS substrátu se zabývali Sheu G.-J. a kol. Chemikálie použité pro syntézu byly Li_2CO_3 , Al_2O_3 a SiO_2 , které byly promíchány ve stechiometrickém poměru 1:1:2 [20]. Prekurzor byl kalcinován na $600\text{ }^\circ\text{C}$ a dále smíchán s TiO_2 a zpracován na kulovém mlýnu pro dobu 72 h. Teplota při které byl TiO_2 přidáván do substrátu byla $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Finální substrát byl pak zpracováván ve čtyřech teplotních cyklech. Rychlost ohřevu a chlazení jednoho cyklu byla $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ a po dobu 30 min byl substrát udržován na $600\text{ }^\circ\text{C}$. Během slinování a teplotních procesů byl substrát mezi platinovými deskami, kde byla udržována stejná teplota v daném teplotním poli.

4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST:

4.1. Příprava prekurzoru:

Na přípravu prekurzoru, se složením spodumenu $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2$ byly použity tyto chemikálie. Tosil, jenž je mléčně zbarvený koloidní roztok kyseliny křemičité, který obsahuje 30 hmot.% SiO_2 . Dále byl na přípravu použit dusičnan hlinitý ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$), hydroxid lithný (LiOH) a kyselina chlorovodíková (HCl).

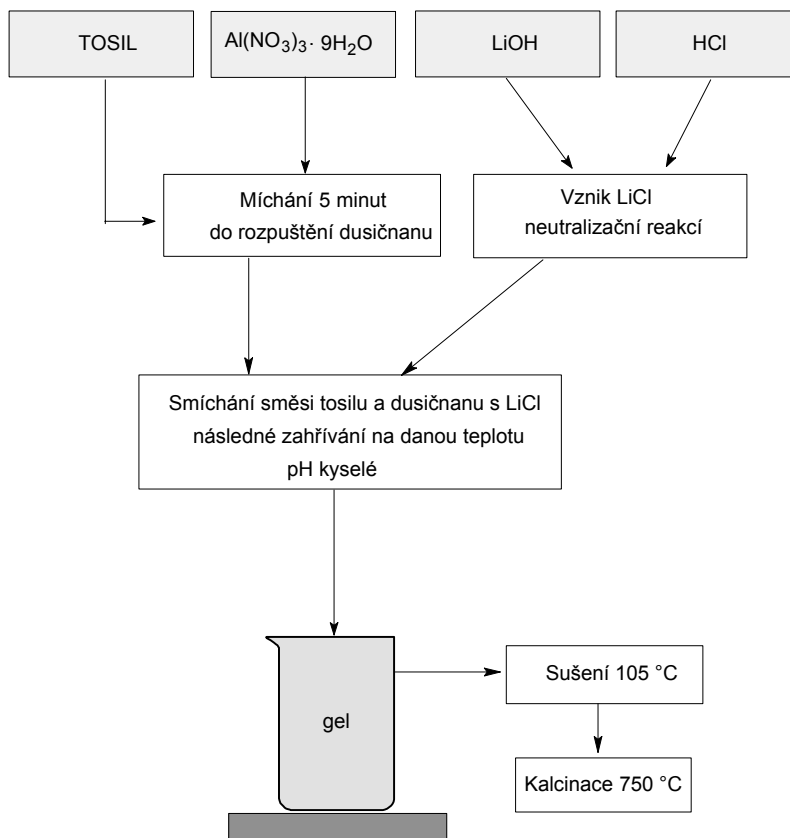
Bylo zkoušeno několik způsobů přípravy prekurzoru LAS keramiky. V prvním z nich byl jako první do Tosilu přidán LiOH . Celá směs se zamíchala a začala gelovatět. Dusičnan hlinitý byl mezitím rozpuštěn ve vodě a zahříván. Po ochlazení byl roztok přidán ke koagelu za obnovení koloidního stavu. V druhém případě, byly obě složky $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a LiOH rozpuštěny ve vodě. Rozpuštěný dusičnan hlinitý byl přidán do Tosilu, systém negelovatěl. Až po přidání rozpuštěného LiOH se směs začala koagulovat. Jako další možnost přípravy prekurzoru LAS keramiky byl zvolen postup, kdy byly $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a LiOH společně rozpuštěny ve vodě za zvýšené teploty. Po ochlazení byl roztok přidán do Tosilu. Systém za stálého míchání zgelovatěl. Tyto postupy nebyly zcela vhodné, protože docházelo ke gelaci a jednotlivé složky byly rozpouštěny ve vodě což zvyšovalo objem disperzního prostředí, které je v dalším postupu nutné odpařovat. Proto se přešlo k níže popsanému postupu přípravy prekurzoru LAS keramiky, kdy byl LiOH rozpuštěn v kyselině chlorovodíkové.

Při přípravě vzorku, který byl dále analyzován, byl nejdříve připraven chlorid lithný (LiCl), který byl použit k přípravě prekurzoru, reakcí hydroxidu lithného s kyselinou chlorovodíkovou (konc. 35%). Do tosilu byl přidán dusičnan hlinitý, který se za stálého míchání rozpustil přibližně po 5-ti minutách. Do směsi byl přidán již zmíněný chlorid lithný. V tabulce 4.1 je uvedeno množství použitých chemikálií k přípravě prekurzoru o složení spodumenu.

Celá směs byla za stálého míchání zahřívána na potřebnou teplotu (100, 90, 80, 70, 60, 50, 40, 30, °C). Všechny vzorky byly slity a vysušeny v sušárně na teplotu 105 °C. Vzorek byl dále kalcinován na teplotu 750°C s rychlostí ohřevu 10 °C·min⁻¹.

Tab. 4.1: Navážky a objemy látek použitých pro přípravu prekurzoru.

Chemikálie	Použité množství
TOSIL	50,0 ml
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$	56,1 g
LiOH	3,5 g
HCl	13,2 ml



Obr. 4.1: Schéma přípravy prekurzoru LAS keramiky

4.2. Příprava práškové suroviny LAS keramiky:

Na přípravu práškové suroviny LAS keramiky byl použit uhličitan lithný (Li_2CO_3), oxid hlinitý (Al_2O_3) a oxid křemičitý (SiO_2). Navážky jednotlivých komponent byly napočítány tak, aby připravená směs odpovídala složení spodumenu ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$). Po navážení byly jednotlivé složky smíchány.

4.3. Určení času gelace:

Během přípravy prekurzoru LAS keramiky, popsané v oddíle 4.1., byl měřen čas gelace. Prekurzor byl připravován při teplotách 100, 90, 80, 70, 60, 50, 40, 30 °C. Čas, za který volný disperzní systém (sol) přešel během gelace na vázaný systém (gel), byl měřen od té chvíle, kdy se k tosilu a dusičnanu hlinitému přidal chlorid lithný. Celá směs byla připravována za stálého míchání pomocí magnetického míchadélka. To, že volný disperzní systém přešel na gel bylo zjištěno vizuálně. Pohyb kapaliny během míchání otáčel plastovým indikátorem na povrchu kapaliny. Čas gelace udává zastavení pohybu indikátoru důsledkem vytvoření vázané struktury v disperzním systému. Časy gelace se s snižující teplotou zvyšovaly.

4.4. Žárová mikroskopie:

Žárová mikroskopie je metoda, která studuje změny vlastností zkoumaného vzorku, který je vystaven kontrolovanému teplotnímu programu (neisoternní podmínky). Společně s DTA, TG, DTG, DSC se řadí do širokého souboru metod termické analýzy. Tato metoda našla své uplatnění hlavně v materiálovém výzkumu ve sklářství, keramice a hutnictví. Lze tak přímo opticky sledovat rozdíly v chování materiálu při ohřevu a následně stanovit nebo vyhodnotit jako funkci teploty například tvarové a modifikační přeměny, tavení, strukturní změny, mechanické a tepelné vlastnosti a v neposlední řadě žáruvzdornost a odolnost keramických materiálů proti chemikáliím a struskám.

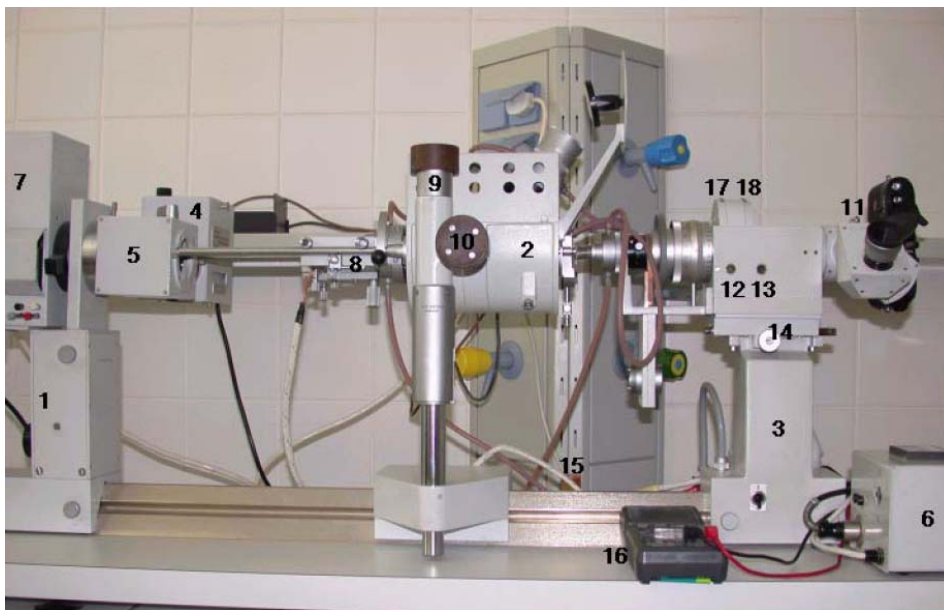
Žárové mikroskopy můžeme rozdělit podle v nich dosahovaných teplot na nízkoteplotní do 60 °C, středně teplotní do 350 °C a vysokoteplotní do 3 000 °C. Tyto mikroskopy jsou vybaveny zahřívacími komorami až do 3 000 °C. Pro pozorování teplotního chování anorganických látek byly vyvinuty žárové mikroskopy s horizontální osou. (vyšší homogenita teplotního pole v peci) Při studiu tepelného chování jsou u definovaného válcového vzorku v kontrolovaném tepelném režimu standardně určovány tyto definované teplotní body:

- *bod sintrace*: je definován jako teplota při které dochází u zkoumaného tělíška ke změně tvaru, ale nedochází k zaoblení ostrých obrysů
- *bod měknutí*: teplota, při které dochází k zaoblení tvarů a nebo k napuchování tělíška
- *bod polokoule (bod tání směsi)*: tavenina má tvar polokoule
- *bod tečení*: tavenina, poklesne na 1/3 své původní výšky

Zahřívací žárový mikroskop Leitz Wetzlar resp. Reichert typ 2A-P použitý při experimentu patří do skupiny žárových mikroskopů s vodorovnou osou. Zařízení se skládá ze tří hlavních částí [26].

1. světelný zdroj
2. elektrická pícka
3. pozorovací a fotografický mikroskop

Z prekurzoru , který byl připraven sol-gel metodou a předem vypálen v peci na 750 °C s rychlostí ohřevu 10 °C za 1 min po dobu 4 hodin, bylo připraveno testovací tělíško tvaru krychle o hraně 3 mm. Na přípravu byl použit ruční lis, jehož lisovací tlak je pomocí vložené pružiny nastaven na 1 MPa. Protože prášek byl obtížně lisovatelný, tak musel být prekurzor ovlhčen ethanolem. Vylisovaná tableta byla přenesena na korundovou podložku (10 x 10 mm) a celý vzorek byl vložen do pece mikroskopu. Na regulátoru bylo nastaveno vyhřívání pece na 15 A. Po 10 minutách se zvedal proud po 5 A až na 30 A. Po dobu celého experimentu se udržovala hodnota 32 A. Po ukončení měření se mikroskop odstavoval analogicky v opačném pořadí.



Obr. 4.2: Žárový mikroskop: 1–světelný zdroj, 2–elektrická píčka, 3–mikroskop, 4–světelná zdroj pro pozorování v procházejícím světle, 5–doostřovací mechanismus, 6–transformátor, 7–halogenová lampa, 8–vozik s držákem vzorku, 9,10–mikrometrické šrouby, 11–ovládání zrcadlového nástavce, 12–pzn. Zvoleného okuláru, 13–ozn. Zvoleného filtru, 14–posun objektivu (zaostřování), 15–multimetr, 17–volba objektivu, 18–volba okuláru

4.5. Diferenční termická analýza DTA:

Diferenční termická analýza patří mezi termické metody, které jsou založeny na sledování účinku dodávaného nebo odebíraného tepla na vlastnosti vzorku. DTA měří rozdíl mezi vzorkem a srovnávacím materiálem jako funkci teploty při zahřívání nebo ochlazování materiálu [11].

Teplota srovnávacího vzorku se mění lineárně a odpovídá teplotě pece. Křivka DTA nebo také termogram zkoušeného vzorku je křivka rozdílu teplot ΔT na teplotě. Maxima odpovídají exotermickým a minima endotermickým reakcím. Plocha píku odpovídá reakčnímu teplu. Teploty srovnávací látky odpovídají extrémům píku, tj. T_{\max} nebo T_{\min} jsou pro zkoumanou látku charakteristické.[12]

Rychlost ohřevu má výrazný vliv na teplotu maxima a plochu píku a menší vliv na teplotu extrapolovaného začátku. Nejběžněji používané rychlosti ohřevu v DTA (Θ) od 5 do 20 °C. S ohledem doporučení Standardizačního výboru ICTA (International Confederation for Thermal Analysis) [10] byla zvolena Θ 10 °C·min⁻¹.

Ke sledování průběhu kalcinace vzorku prekursoru LAS keramiky, syntézu spodumenu a vliv mineralizátorů na rozklad prekursoru LAS keramiky byla použita TG-DTA analýza (SETARAM TG-DTA 92-16). Všechny experimenty byly provedeny v atmosféře argonu (Ar) a rychlost ohřevu a chlazení byla podle doporučení 10 °C·min⁻¹.

4.6. Příprava tablet před vypálením:

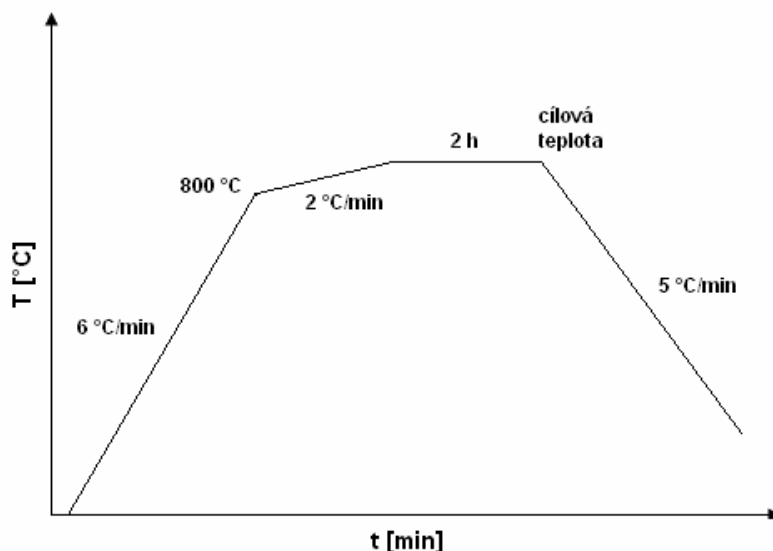
Na přípravu tablet byl použit dříve připravený prekurzor (příprava oddíl 4.1.) a prášková surovina LAS keramiky, jejíž příprava je popsána v oddíle 4.2.

Z práškové suroviny LAS keramiky byly vylisovány 3 tablety o vlhkosti 10 %, 15 %, 20 %. Lisovací tlak byl nastaven nejprve na 100 kN a udržován po dobu 5 minut a pak navýšen na 150 kN a na této hodnotě udržován po dobu 3 minuty. Z prekurzoru LAS keramiky byly připraveny dvě tablety s vlhkostí 10 % a 15 %. Obě tablety byly vylisovány podle výše uvedeného postupu. Po vylisování byly jednotlivé vzorky zváženy a změřeny jejich rozměry.

4.7. Zkoušky vypálených vzorků:

4.7.1. Zkoušení surovin po výpalu:

Připravené vzorky byly vypáleny podle normy (ČSN 72 1082) na předepsanou rychlost do 800 °C rychlostí výpalu 6 °C·min⁻¹ a dále pak rychlostí 2 °C·min⁻¹, výdrž 2 hodiny. Vzorky byly vypáleny na teploty 1 100 a 1 300 °C. Po výpalu byly stanoveny technologické vlastnosti tělísek vypálených na určenou teplotu [14]. Na obrázku 4.3 je znázorněna pálící křivka.



Obr.4.3: Pálící křivka

4.7.2. Ztráta hmotnosti pálením ZP:

Jedná se o úbytek hmotnosti v % vypalovaného vzorku, předem vysušeného do konstantní hmotnosti, během výpalu. Je vypočítána z rozdílu hmotnosti vzorku před a po výpalu děleného hmotností vysušeného vzorku a násobeno stem.

4.7.3. Smrštění pálením DP:

Je to délková změna pálením, definována jako rozdíl délek označených na zkušebním tělísku po vypálení a po vysušení podělený délkou značky vysušeného tělíska násobeno stem. Je udáváno v %. Celkové smrštění DC v % (délková změna celková) je rozdíl délek po výpalu a před počátkem sušení (po vyformování) dělený základní délkou ($50 \pm 0,05$ mm) a násobeno stem.

4.7.4. Nasákavost N:

Je to poměr hmotnosti vody pohlcené vypáleným vzorkem ku hmotnosti vzorku po vysušení na 110 ± 5 °C. Vyjadřuje se v % hmotnosti vzorku. Hodnota nasákavosti závisí na době (hodiny) ponoření zkušebního tělíska ve vodě, na teplotě vody a tlaku. Nasákavost je zkoušena podle normy ČSN 72 1565-6. Voda se vzorkem je přivedena k varu, který je udržován dvě hodiny. Potom se vzorek ponechá ve vodě 24 hodiny při 20 °C. Nasákavost se vypočítá podle vztahu 4.1.

$$N = \frac{m_n - m_s}{m_s} \cdot 100 \text{ [%]} \quad (4.1)$$

m_s , m_n – hmotnost vzorku suchého a nasáknutého v g.

4.7.5. Objemová hmotnost ρ_v :

Udává hmotnost vysušeného vzorku včetně otevřených i uzavřených pórů vztaženou na jednotku objemu. Vyjadřuje se v $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Stanovuje se vážením na hydrostatických vahách na vytárovaném tenkém závěsu ve vytárovaném košíčku ve vodě při 20 °C. Je vypočítána podle vzorce 4.2.

$$\rho_v = \frac{m_s}{m_n - m_{nv}} \cdot 10^3 \text{ [kg} \cdot \text{m}^{-3}] \quad (4.2)$$

m_s , m_n , m_{nv} – hmotnost vzorku suchého, nasáknutého, nasáknutého a zváženého ve vodě na hydrostatických vahách v g.

4.7.6. Měrná hmotnost ρ :

Jedná se o poměr hmotnosti látky k jejímu objemu, tj. bez otevřených i uzavřených pórů. Pokud má látka uzavřené póry hovoříme o zdánlivé měrné hmotnosti. Stanovuje se pyknometricky pomocí kapalinového pyknometru a vzorek je odvzdušňován vývěvou anebo varem kapaliny se vzorkem podle normy (ČSN 72 5011). Měrná hmotnost se pak vypočítá dle vztahu 4.3.

$$\rho = \frac{m_s \cdot \rho_v}{m_v - (m_{\rho v} - m_p)} \quad [\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}] \quad (4.3)$$

- m_s – hmotnost vysušeného vzorku v g,
- m_v – hmotnost vody v pyknometru v g,
- $m_{\rho v}$ – hmotnost pyknometru se vzorkem a s vodou v g,
- m_p – hmotnost pyknometru s navážkou vzorku m_s v g,
- ρ_v – objemová hmotnost vody při 20 °C (998 kg·m⁻³).

4.7.7. Stupeň a teplota slinutí SL:

Vyjadřuje poměr objemové hmotnosti ρ_v k měrné hmotnosti ρ vypáleného střeptu a charakterizuje slinovací proces v závislosti na teplotě. Zvyšováním teploty až do 1 400 °C dochází k postupnému snižování pórovitosti (nejčastěji vyjádřené nasákavostí).

4.8. Difrakční rentgenová analýza XRD

Principem metody je termoemise elektronů, které jsou velkým rozdílem napětí urychleny a dopadají na vodou chlazenou anodu. Jedním z výsledků této srážky je vznik charakteristického rentgenového záření, jehož vlnová délka je určena materiálem anody [24].

Pro stanovení fázového složení lithné keramiky připravené slinování práškového prekurzoru a sol-gel metodou byla použita prášková rentgenová difrakční analýza (XRD), použitím difraktometru X'Pert firmy PHILIPS. Jedná se o difraktometr s Cu K α zářením a gradovaným vrstveným (Goebelovým) zrcadlem proti kolimátoru na tenké vrstvy s využitím („univerzálního“) statického držáku vzorku. Proces měření byl kontrolován a naměřená data byla zpracována na počítačích s podporou různých databází (PDF1, PDF3, ICSD...).

5. VÝSLEDKY A DISKUZE:

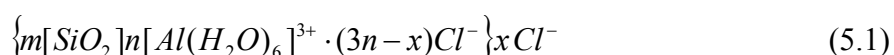
5.1. Sol-gel proces

Přídavek elektrolytů ovlivní stabilitu koloidně disperzního systému, tu je při určitém zjednodušení vztáhnout k hodnotě elektrokinetického (ζ) potenciálu. Původní částice má s ohledem na pH solu (~ 9) záporné znaménko povrchového potenciálu (φ_0), zatímco vrstva protiontů je nabitá kladně. K tosilu je nejprve přidán $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, který se vzhledem izomorfii Si^{4+} a Al^{3+} chová jako neindiferentní elektrolyt. Při rozpuštění prvních podílů dusičnanu, obsahuje disperzní prostředí aniony $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^-$, které adsorpcí do potenciál určující vrstvy zvýší povrchový potenciál jádra micely. Vliv NO_3^- na stabilitu soustavy je v této fázi malý, obecně však má tendenci ζ potenciál snižovat zvýšením iontové síly roztoku.

S ohledem na nízký obsah stabilizující alkálie se pH disperzního systému snižuje a dochází ke spojování částic následované vyloučením hydroxidu. To má za následek gelaci, která je provázena objevením mléčného zákalu. Čerstvě vysrážený hydroxid $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$ je však snadno rozpustný [9]. Probíhající hydrolyza dalších přidávaných podílů dusičnanu hlinitého způsobuje kyselou reakci disperzního prostředí neboť $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ kation je Brönstedtovou kyselinou. Rozpuštěním hydroxidu hlinitého se obnovuje koloidní stav soustavy za současné reverze znaménka povrchového potenciálu, tj. částice má kladný náboj.

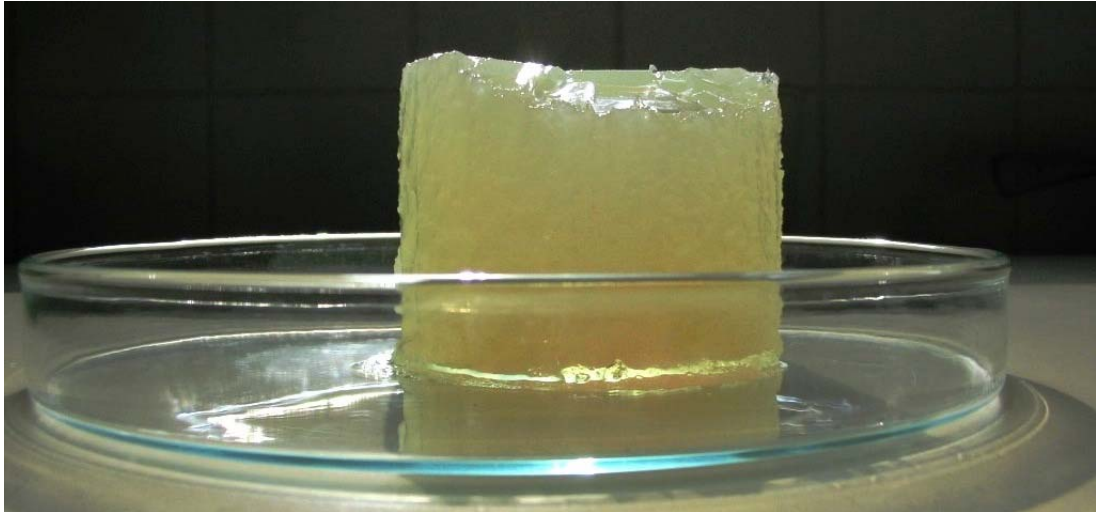
Amfoterní charakter hydroxidu hlinitého způsobuje, že se vlastnosti solu v mnohém podobají roztokům vysokomolekulárních látek. Z hlediska koloidní chemie se jedná o intermediární soustavu. Tyto systémy nelze podle Zsigmodyho a Freundlichovy klasice zařadit mezi vratné nebo nevratné koloidní roztoky. Lze u nich dosáhnout dostatečně velké koncentrace disperzní fáze a jsou méně citlivé na přídavky elektrolytů [25]. To umožní zachování koloidního stavu i po přidání roztoku LiCl (indiferentní elektrolyt) připraveného rozpuštěním LiOH v nadbytku HCl . Obě tyto látky by jinak vyvolaly rychlou koagulaci tosilu. Pokles pH způsobený s LiCl přídáním kyselinou chlorovodíkovou může z počátku zvyšovat povrchový potenciál koloidní částice.

Micelární strukturu připraveného solu je možné schématicky zapsat vzorcem:



kde m je počet molekul v agregátu, n je počet potenciál určujících iontů na povrchu agregátu, a x je počet protiiontů.

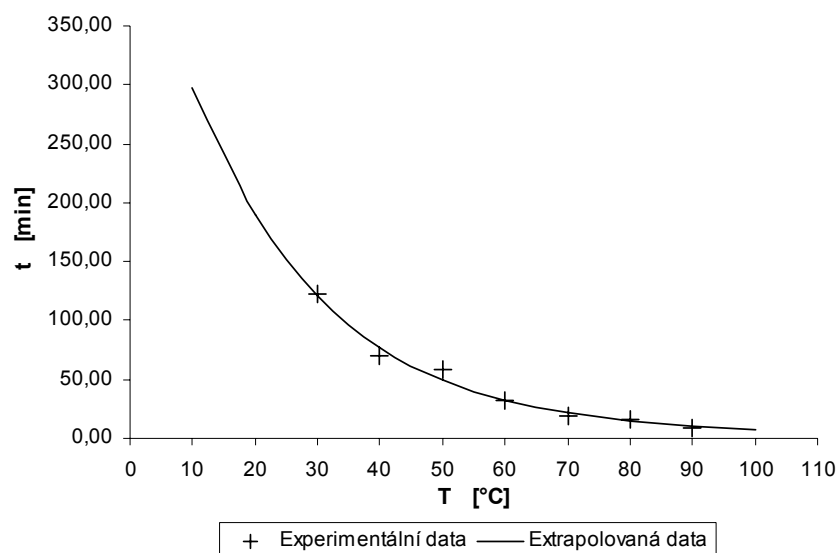
Gelace připraveného solu byla urychlena zvýšením teploty. Vliv teploty na čas gelace je uveden v oddílu 5.2. Vznik lyogelu naznačuje, že gelace probíhá zřetěžením molekul a pospojováním těchto řetězců do prostorové sítě, která v sobě uzavře prakticky veškerý objem mezimicelární kapaliny. V průběhu sinereze dochází k mírné objemové kontrakci gelu a roste rigidita soustavy.



Obr.5.1: Gel prekurzoru LAS keramiky.

5.2. Čas gelace:

Čas gelace (t_g) představuje relaxační čas koloidně disperzních soustav, tj. dobu za kterou dojde k ustavení rovnovážného stavu. Koloidní soustavy (nevratné) mají značný specifický povrch a jsou tak principiálně nerovnovážné. Volný disperzní systém (sol) přechází v průběhu gelace na vázaný (gel). Rovnovážného stavu, který představuje rozdělení soustavy na makrofáze však nelze prakticky dosáhnout. Hnací sílu procesu představuje snižování mezifázové Gibbsovi energie. Mechanismus gelace solu, který v daném případě zahrnuje zřetězení částic do strukturní sítě (skeletu), odpovídá vzniku lyogelu.



Obr. 5.2: Graf závislosti času gelace na teplotě

Závislost času gelace solu použitého k přípravě prekursoru LAS keramiky na teplotě je na obr. 5.2. Při teplotě 30 °C byla stanovena hodnota $t_g = 123,1$ min, zatímco při 90 °C se lyogel vytvoří již za 8,5 min. Experimentální data lze s dobrou přesností ($R^2 = 0,9854$) proložit exponenciální funkcí. Lze tak uzavřít, že pod pH isoelektrického bodu SiO_2 hodnota t_g solu exponenciálně klesá podle rovnice (5.2).

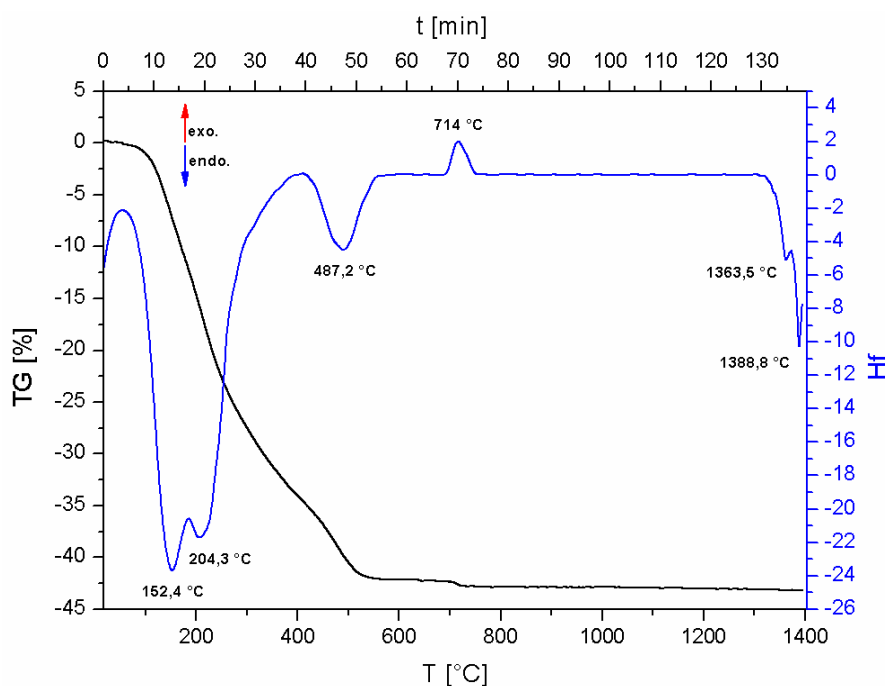
$$t_g = 465,6 \cdot \exp(-T/22) + 2,2 \quad (5.2)$$

Extrapolací této závislosti byl stanovený čas gelace při laboratorní teplotě (20 °C) na 189,5 min.

5.3. Diferenční termická analýza:

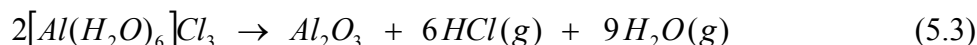
5.3.1. Prekursor LAS:

Termogram na obr. 5.3 zachycuje průběh kalcinace vzorku prekursoru LAS keramiky a syntézu spodumenu. Na křivce tepelného toku lze pozorovat pět endotermních a jeden exotermní efekt.



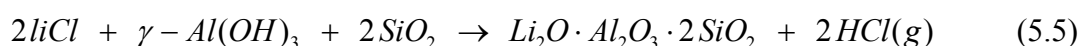
Obr 5.3: Termogram vzorku prekursoru LAS keramiky (ohřev)

První pík (152 °C) je důsledkem odpařování kapilární vlhkosti xerogelu. Rozkladu $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ přísluší endoterma s teplotou maxima (T_{max}) 204 °C. Zahříváním hydrátu nelze připravit bezvodou sůl, protože síla interakce Al-O zabráňuje vytvořit vazby Al-Cl [9]. Rozklad lze popsat chemickou reakcí (5.3).



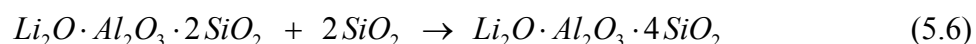
Zvýšení parciálního tlaku vodní páry ($p_{\text{H}_2\text{O}}$) zvyšuje rovnovážnou teplotu rozkladu $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ (rov. 5.3) z 166 na 204 °C.

Dalším proces pozorovatelný na křivce tepelného toku je endotermní efekt s T_{max} 487 °C na jehož vzniku se podílí několik simultánních procesů. Vedle vzniku kubického $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dehydratací gibbsitu ($\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$) se tvoří spodumen reakcí chloridu lithného, gibbsitu a oxidu křemičitého (od 440 °C, rov. 5.4). S rostoucí teplotou začíná probíhat energeticky náročnější syntéza eucryptitu (rov. 5.5).



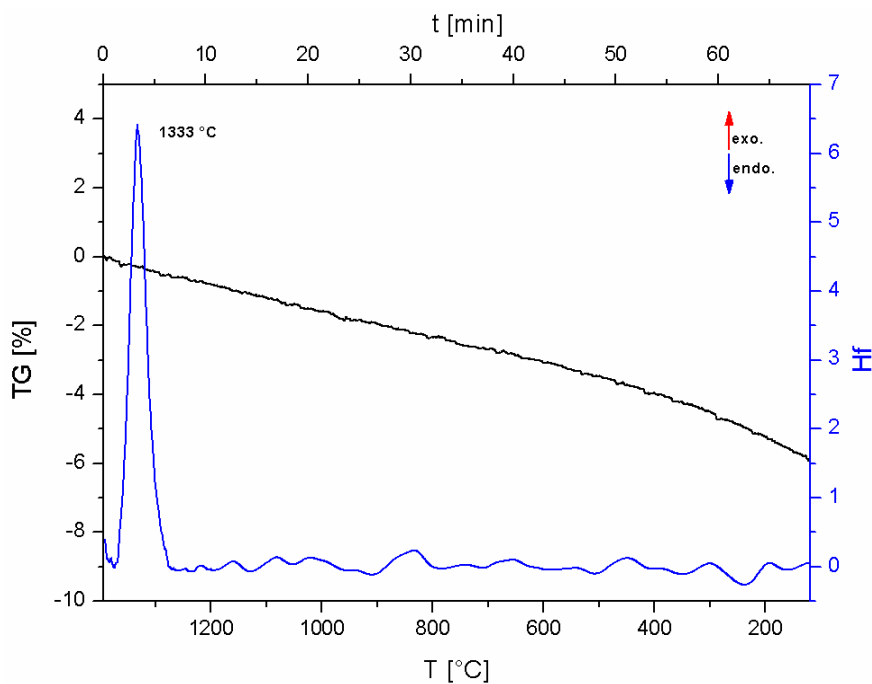
Termogravimetrickou analýzou bylo zjištěno, že rozklad prekurzoru LAS keramiky, který zahrnuje odpařování kapilární vlhkosti, rozklad $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, syntézu $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ a $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, je ukončen při 550 °C.

Eucryptit reaguje s křemičitou fází na spodumen podle rovnice (5.6). Vzniku spodumenu ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$) pak odpovídá exotermní pík při 714 °C.



Pokles hmotnosti vzorku o 0,3 %, je důsledkem vzniku spodumenu reakcí křemičité složky, Al_2O_3 a Li_2CO_3 , který se vysrážel v průběhu sol-gel procesu atmosférickým CO_2 . Vznik spodumenu (rov. 5.6) odpovídá exotermnímu průběhu reakce, zatímco syntéza eucryptitu je za těchto podmínek výrazně endotermní proces.

Dva endotermní píky s T_{max} 1 364 a 1 389 °C nasvědčují inkongruentnímu tání spodumenu. Nejprve dochází k rozkladu spodumenu na eucryptit a křemičitou taveninu. Při teplotě 1 389 °C taje samotný eucryptit.

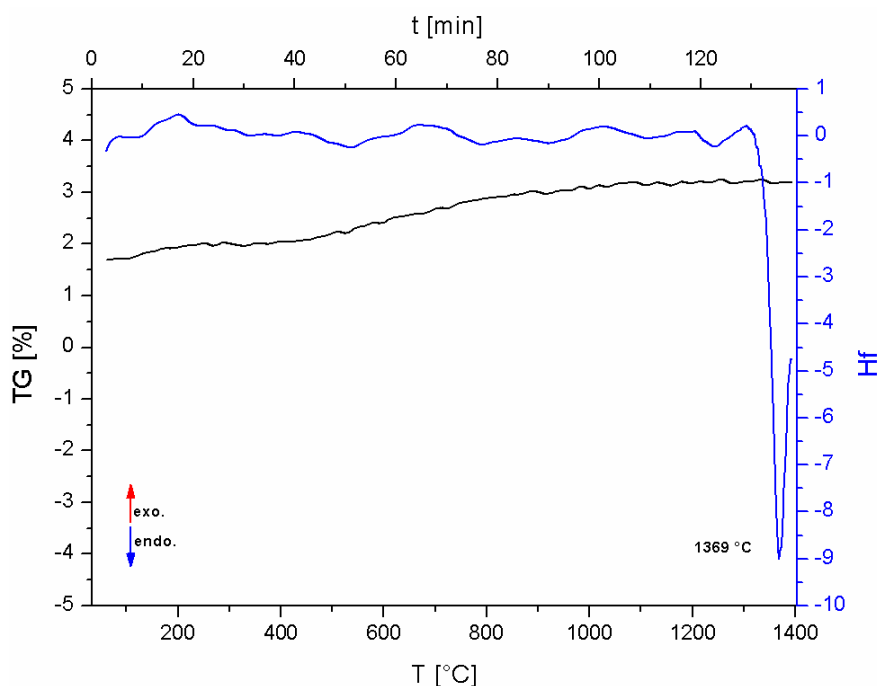


Obr. 5.4: Termogram vzorku prekursoru LAS keramiky (chlazení)

TG-DTA taveniny ochlazované ze 1 400 °C rychlostí 10 °C·min⁻¹ je na Obr. 5.4. S výjimkou krystalizace spodumenu z přechlazené taveniny, ke které dochází při teplotě 1 333 °C, se na křivce Hf nenachází další tepelné efekty.

5.3.2. Vliv Ca₅(PO₄)₃OH na slinování LAS keramiky:

Termogram prekursoru LAS kalcinovaného na teplotu 750 °C s přidavkem 0,25 hmot.% Ca₅(PO₄)₃OH je na obr. 5.5. Při tomto množství přidaného orthofosforečnanu vápenatého dochází ve shodě s ostatními mineralizátory (viz. oddíl 5.3.3 a 5.3.4) ke stabilizaci spodumenu v tuhém roztoku. Systém taje kongruentně při teplotě 1 369 °C, tj. při teplotě o 5 °C vyšší než odpovídá čistému prekursoru. Teplota tání se s rostoucím množstvím Ca₅(PO₄)₃OH snižuje až do 0,75 hmot.%. Odečtené hodnoty teploty tání (T_{max}) a extrapolovaného počátku píku (T_{ex}), který odpovídá teplotě objevení taveniny, jsou uvedeny v Tab. 5.1.

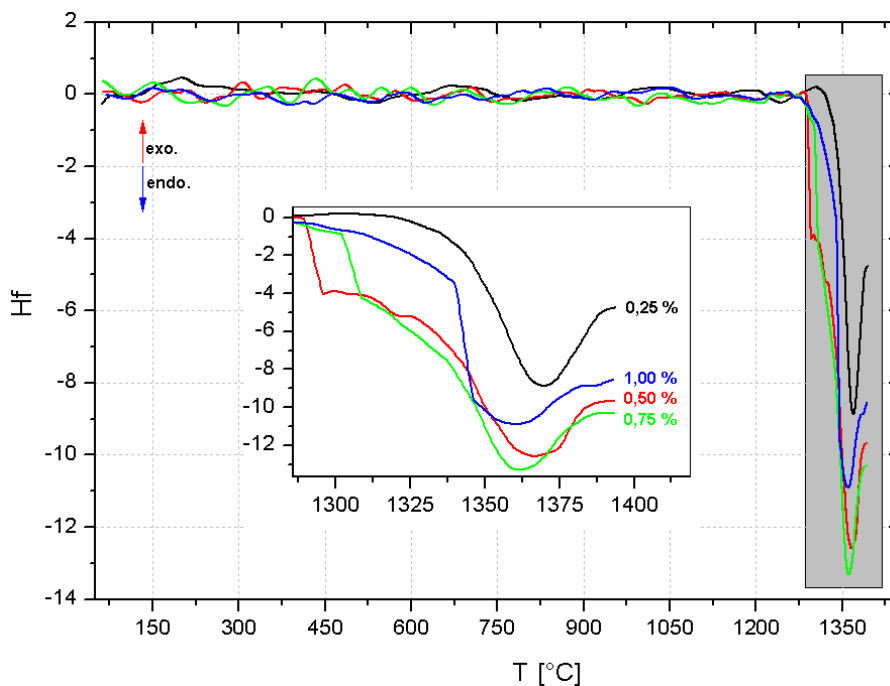


Obr. 5.5: Termogram prekurzoru LAS kalcinovaného na teplotu 750 °C s přidavkem 0,25 hmot.% $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$

Při 0,5 hmot.% $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ se výrazněji začíná projevovat substituce tetraedrů SiO_4^{4-} za PO_4^{3-} v cristobalitové mřížce křemičité fáze. Odmišení tuhého roztoku disilikátu lithného a cristobalitu se projeví posunem základní linie, který lze pozorovat při teplotě 1 293 °C (obr. 5.5). S rostoucím obsahem $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ se teplota odmišení zvyšuje (Tab. 5.1.)

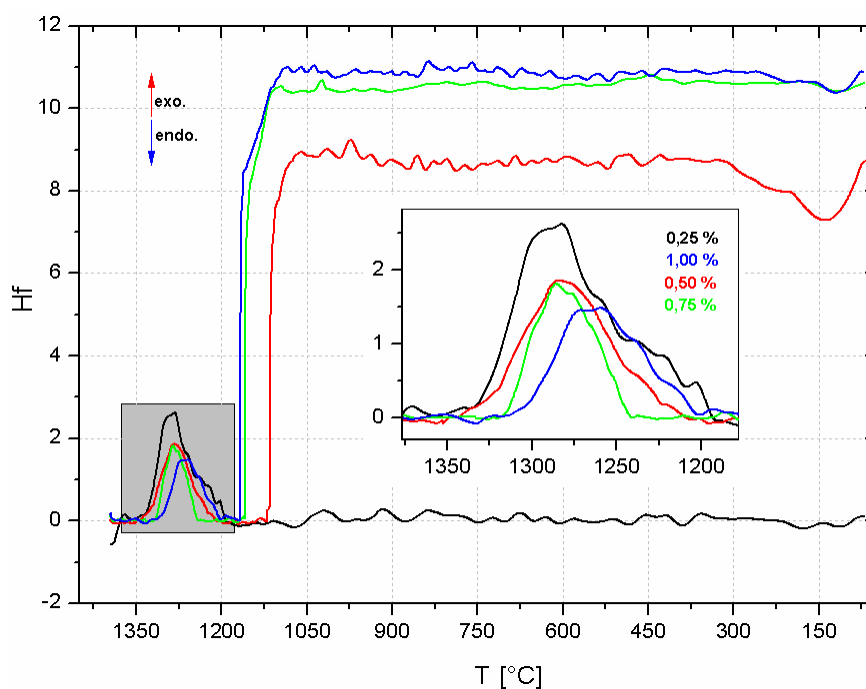
Tab. 5.1: Vliv slinovací přísady na tepelné efekty DTA

$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	ohřev				chladnutí		
	T_{ex}	T_{max}	skok	$dT_{(\text{max})}$	skok	T_{max}	$dT_{(\text{max})}$
[%w]	[°C]	[°C]	[°C]		[°C]	[°C]	
0,00	1338	1364	—	0	—	1333	0
0,25	1340	1369	—	5	—	1293	-40
0,50	1332	1367	1293	3	1113	1282	-51
0,75	1327	1361	1306	-3	1157	1283	-50
1,00	1343	1363	1343	-1	1166	1268	-65

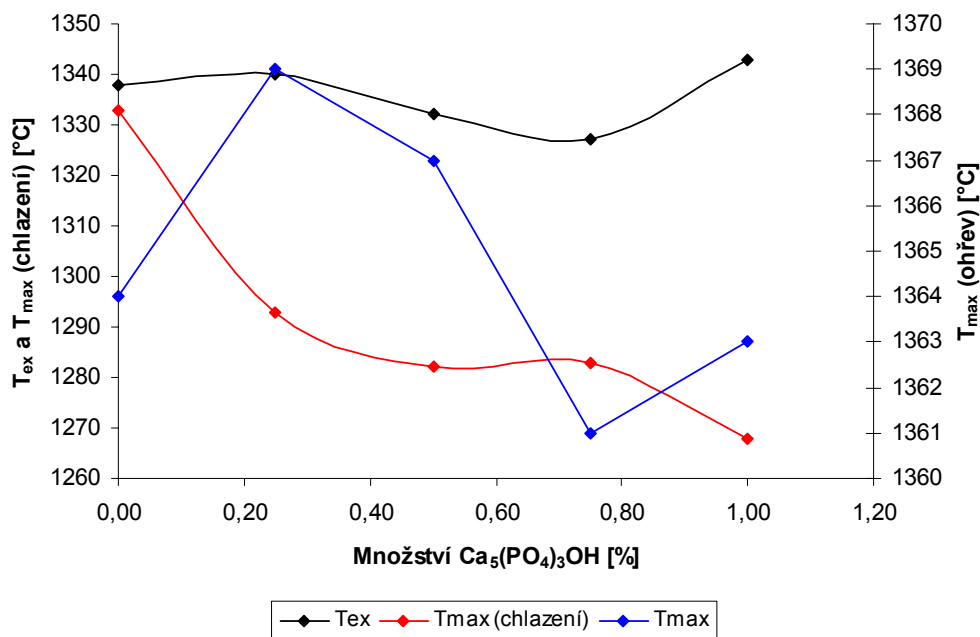


Obr. 5.6: Termogram prekurzoru LAS kalcinovaného na teplotu 750 °C s přidavkem 0,25 ; 0,5 ; 0,75 a 1 hmot.% $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ (ohřev)

TG-DTA taveniny ochlazované ze 1 400 °C rychlostí 10 °C·min⁻¹ je na Obr. 5.7. Přidavek výrazně snižuje teplotu maxima exotermního píku krystalizace spodumenu. S rostoucím obsahem $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ se T_{max} snižuje (Tab. 5.1). Opětovné smíšení tuhého roztoku disilikátu lithného a cristobalitu, které se projeví posunem základní line, probíhá při teplotě o 150 – 180 °C nižší. Posun krystalizace spodumenu a vzniku tuhého roztoku k nižší teplotě lze vysvětlit rostoucí viskozitou taveniny.



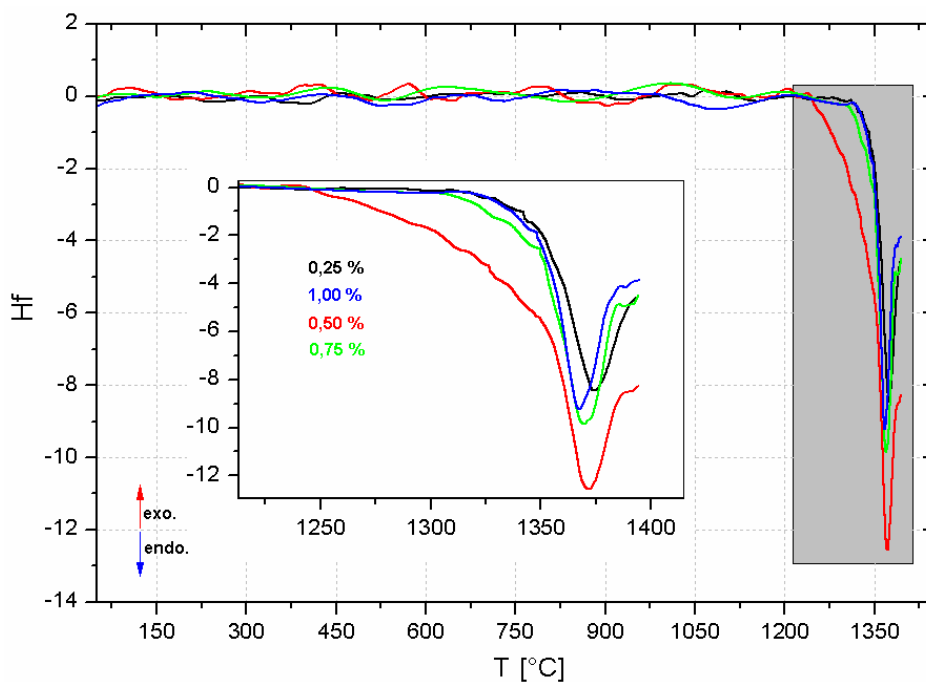
Obr. 5.7: DTA taveniny prekurzoru LAS s přidavkem 0,25; 0,5; 0,75; 1 hmot.% $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ochlazované ze 1 400 °C rychlostí 10 °C·min⁻¹



Obr. 5.8: Graf závislosti teplot extrapolovaného začátku a teplot maxima při ohřevu a chlazení na množství $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$

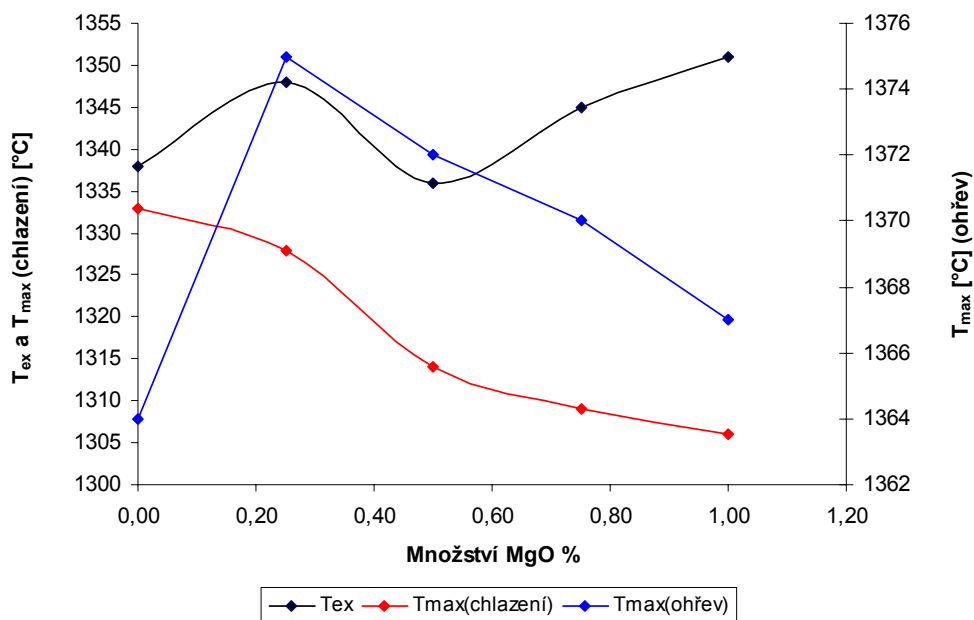
5.3.3. Vliv MgO na slinování LAS keramiky:

Na Obr. 5.9 je znázorněn termogram prekurzoru LAS, který byl kalcinován na teplotu 750 °C, s přidavky 0,25; 0,5; 0,75; 1 hmot.% MgO.



Obr. 5.9: Termogram prekurzoru LAS keramiky, kalcinované na 750°C, s přidavky 0,25; 0,5; 0,75; 1 hmot.% MgO (ohřev)

Jak už bylo zmíněno (viz. oddíl 5.3.2), tak MgO stejně jako ostatní použité mineralizátory stabilizoval spodumen v tuhém roztoku, systém tak tál kongruentně a to při teplotách o 3–11 °C vyšších než je tomu u čistého prekurzoru (obr.5.10). Z obr. 5.10 plyne, že teplota tání klesá lineárně s přidávkem MgO.



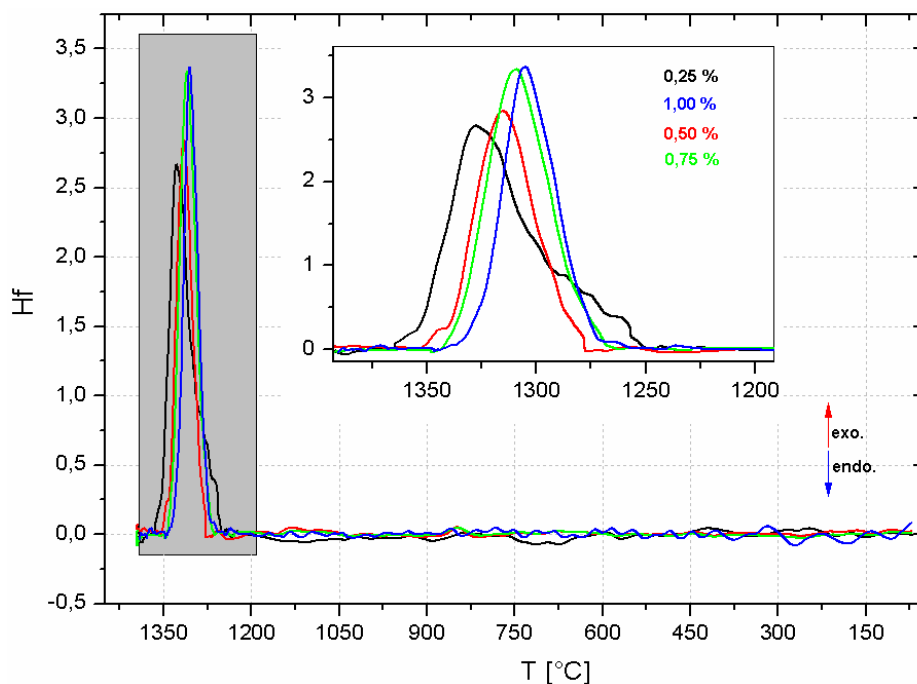
Obr.5.10: Graf závislosti teplot extrapolovaného začátku a teplot maxima při ohřevu a chlazení na množství MgO.

Největší posun extrapolované počátku endotermu tání byl pozorován u vzorku s 0,25 % MgO (Obr.5.10). S rostoucím obsahem mineralizátoru se T_{ex} posunuje k vyšším teplotám. V Tab. 5.2 jsou uvedeny teploty tání (T_{max}) a teploty extrapolovaného začátku (T_{ex}) pro jednotlivé přidávky MgO.

Tab.5.2: Vliv slinovací přísady na tepelné efekty DTA

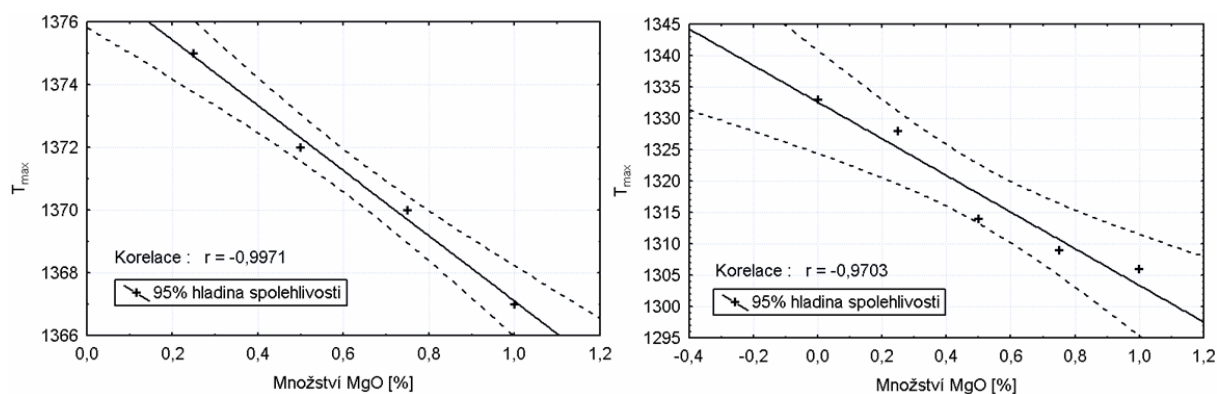
MgO [%w]	ohřev			chlazení	
	T_{ex} [°C]	T_{max} [°C]	$dT_{(max)}$	T_{max} [°C]	$dT_{(max)}$
0,00	1338	1364	0	1333	0
0,25	1348	1375	11	1328	-5
0,50	1336	1372	8	1314	-19
0,75	1345	1370	6	1309	-24
1,00	1351	1367	3	1306	-27

Průběh chlazení taveniny prekurzoru LAS s přidávkou oxidu hořečnatého je znázorněn na Obr. 5.11.



Obr. 5.11: DTA taveniny prekurzoru LAS s přidavkem 0,25; 0,5; 0,75; 1 hmot.% MgO ochlazované ze 1 400 °C rychlostí 10 °C·min⁻¹

Z DTA na obr.5.11 je patrné, že snížení teploty maxima exotermního píku krystalizace spodumenu je lineárně úměrné obsahu oxidu hořečnatého (Obr.5.10 a 5.12b). U vzorku s přidavkem 1 hmot.% MgO byla teplota maxima nižší o 27 °C. Teploty maxima exotermního píku u ostatních vzorků s přidavkem oxidu hořečnatého jsou uvedeny v Tab. 5.2.



Obr. 5.12a: Ohřev

Obr.5.12b: Chlazení

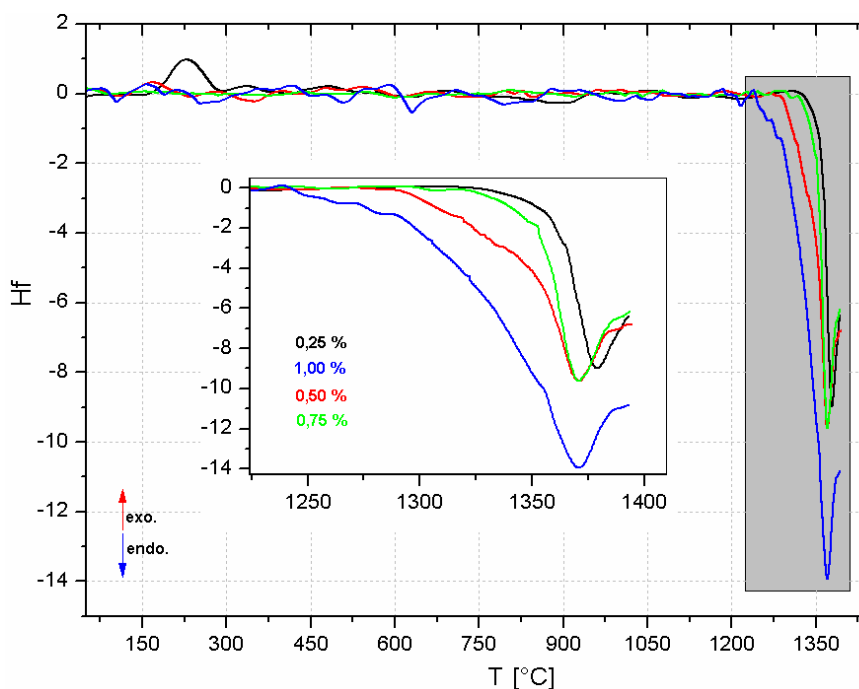
5.3.4. Vliv ZnO na slinování LAS keramiky:

Oxid zinečnatý přidáný k prekurzoru LAS keramiky, měl obdobně jako oxid hořečnatý a orthofosforečnan vápenatý za následek stabilizaci spodumenu v tuhém roztoku a kongruentní tání systému. Na obr. 5.13 je znázorněn termogram prekurzoru LAS keramiky, kalcinovaného na 750 °C s přidavky 0,25; 0,5; 0,75; 1 hmot.% ZnO.

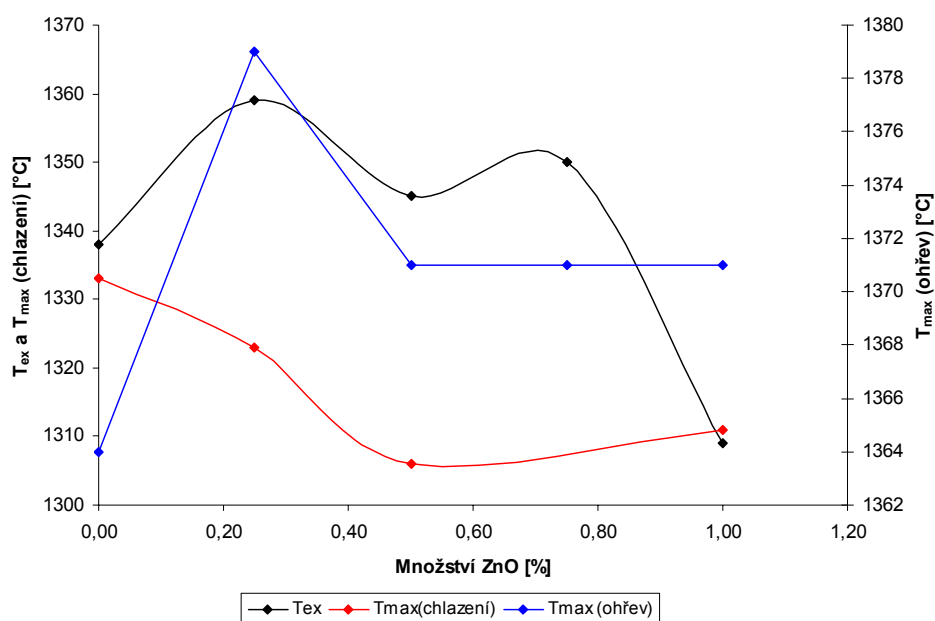
Tab. 5.3: Vliv slinovací přísady na tepelné efekty DTA

ZnO	ohřev			chlazení	
	T _{ex}	T _{max}	dT _(max)	T _{max}	dT _(max)
[%w]	[°C]	[°C]		[°C]	
0,00	1338	1364	0	1333	0
0,25	1359	1379	15	1323	-10
0,50	1345	1371	7	1306	-27
0,75	1350	1371	7	—	—
1,00	1309	1371	7	1311	-22

Teploty tání a teploty extrapolovaného začátku jsou uvedeny v Tab. 5.3. S přidavkem mineralizátoru ZnO se teploty tání zvyšovaly oproti čistému prekurzoru. S přidavkem 0,25 hmot.% ZnO byla teplota maxima 1 379 °C. Se zvyšujícím se množstvím oxidu zinečnatého se teplota tání snížila na 1 371 °C a zůstala konstantní, jak je patrné z Obr. 5.14.

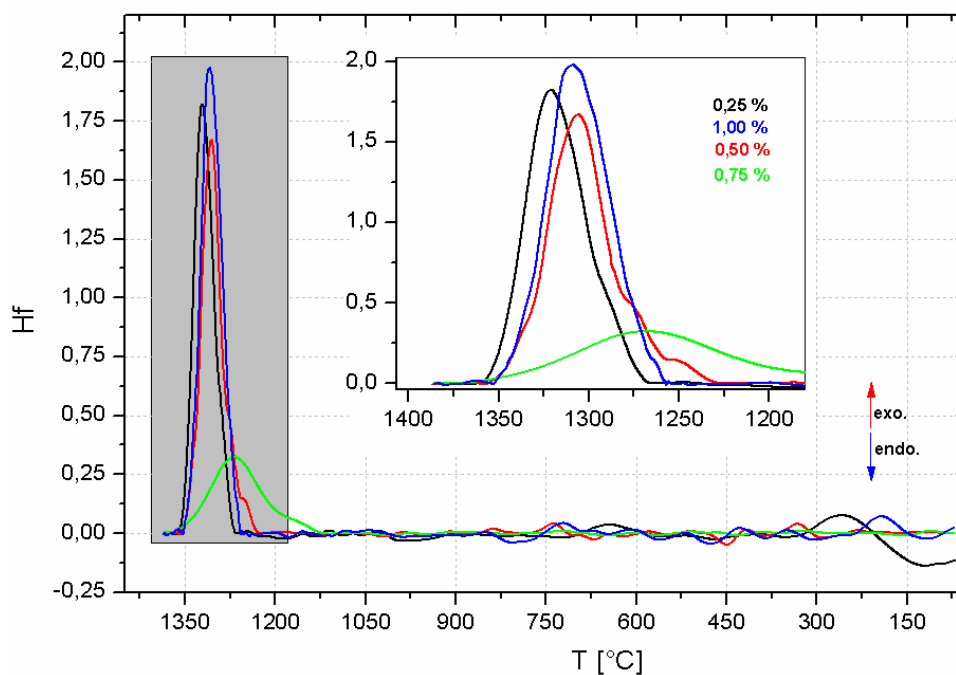


Obr. 5.13: Termogram prekurzoru LAS keramiky, kalcinovaný na 750°C s přidavky 0,25 ; 0,5 ; 0,75; 1 hmot.% ZnO.



Obr. 5.14: Graf závislosti teplot extrapolovaného začátku a teplot maxima na množství ZnO

Na Obr. 5.15 je znázorněna křivka DTA taveniny prekurzoru LAS keramiky s přidavkem 0,25; 0,5; 0,75; 1 hmot.% oxidu zinečnatého, ochlazované z 1 400 °C rychlostí 10 °C·min⁻¹. Termogram ukazuje, že teploty maxima exotermního píku krystalizace spodumenu se působením mineralizátoru ZnO snižovaly. V Tab. 5.3 jsou uvedeny tyto teploty a lze je tedy porovnat s teplotou maxima vzorku bez přidavku mineralizátoru. Na křivce tepelného toku vzorku obsahujícího 0,75 hmot.% ZnO se nenachází exotermní pík krystalizace spodumenu. Takové chování ochlazované taveniny empirickým zjištěním, podle kterého mají největší sklon k tvorbě skla taková složení, která odpovídají eutektikům, nebo alespoň hraničním čárám v příslušných fázových diagramech [2]. V daném případě se pravděpodobně jedná o binodálu omezující oblast stabilitu tuhého roztoku.

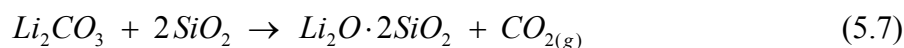


Obr. 5.15: DTA taveniny prekurzoru LAS s přidavkem 0,25; 0,5; 0,75; 1 hmot.% ZnO ochlazované ze 1 400 °C rychlostí 10 °C·min⁻¹

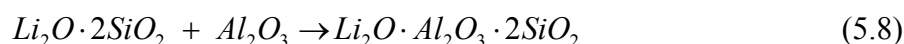
5.4. TG-DTA práškové suroviny LAS keramiky

Tepelně indukované procesy, které provází syntézu spodumenu z práškové směsi syntetických suroviny byly mapovány s využitím termické analýzy. Na termogramu (Obr.5.16) jsou patrné čtyři endotermní procesy, z nichž první dva jsou provázeny poklesem hmotnosti vzorku 1,37 a 6,14 hmot.% První endoterm s teplotou maxima 75 °C odpovídá desorpci adsorbované vlhkosti z povrchu vzorku. Vzhledem k tepelnému zabarvení efektu při teplotě 708 °C a poklesu hmotnosti vzorku lze předpokládat reakci spojenou s rozkladem Li₂CO₃.

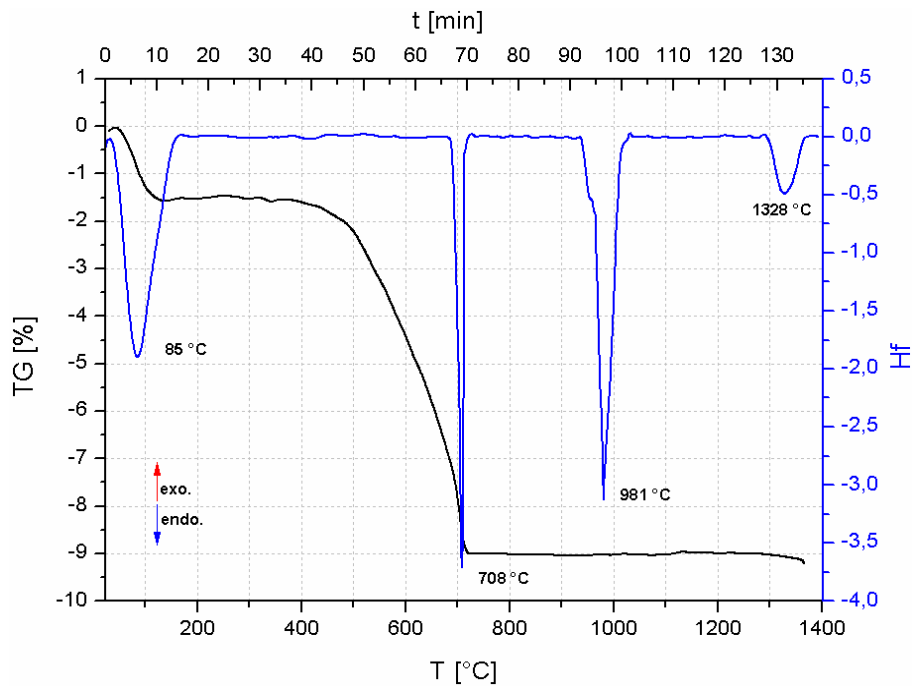
Endotermní pík lze tedy přisoudit reakci:



Třetí endotermní proces na DTA křivce s teplotou maxima 981 °C patří syntéze eucryptitu reakcí:



Poslední endoterm, který je patrný na TG-DTA křivce s teplotou maxima 1 328 °C je přisuzován vzniku spodumenu.

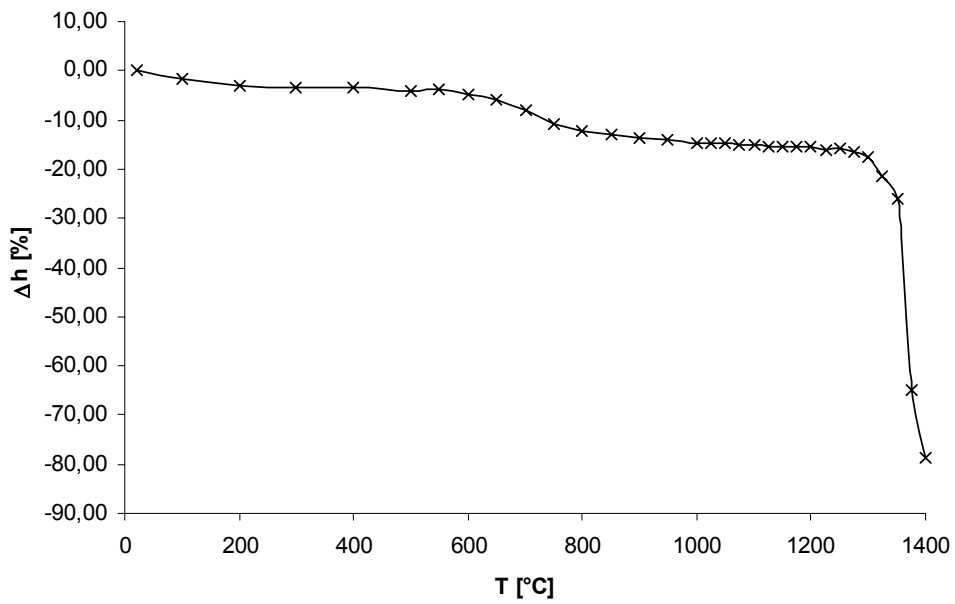


Obr.5.16: TG-DTA práškové suroviny LAS keramiky.

5.5. Žárová mikroskopie:

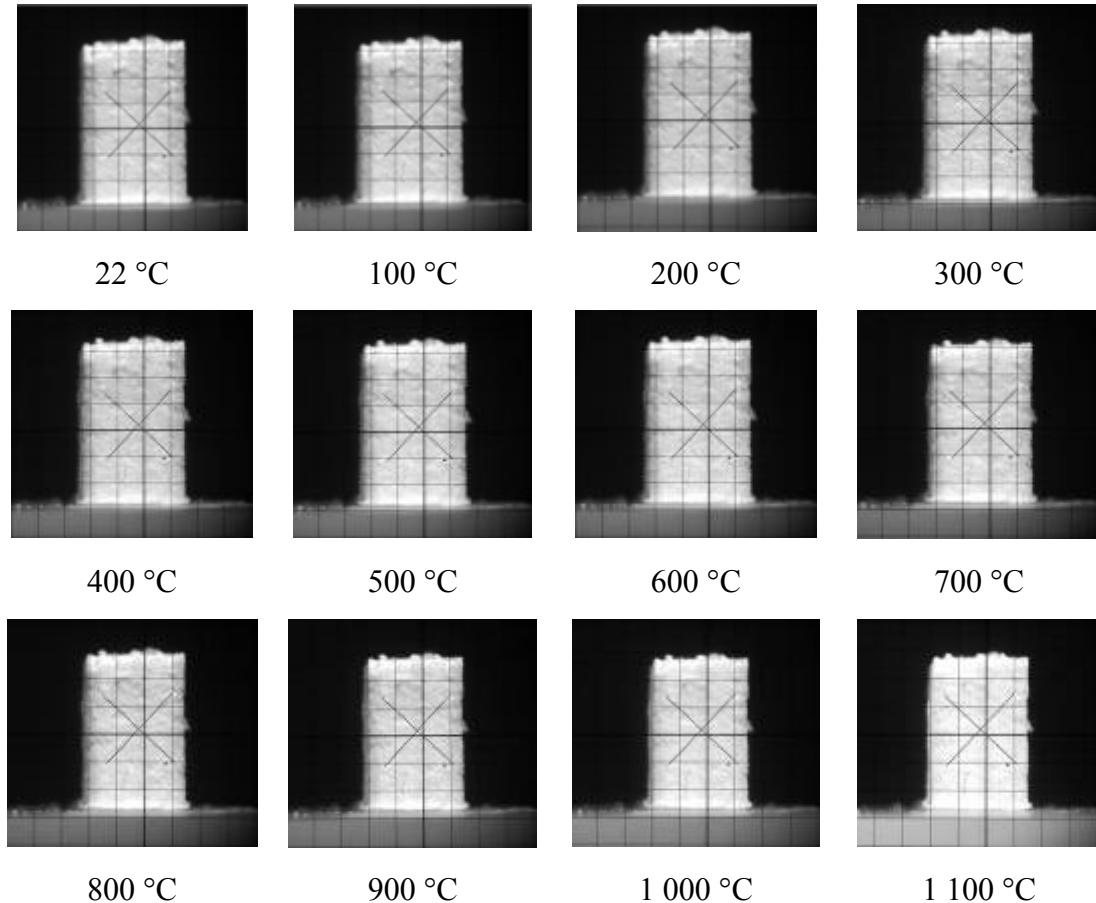
5.5.1. Prekurzor LAS:

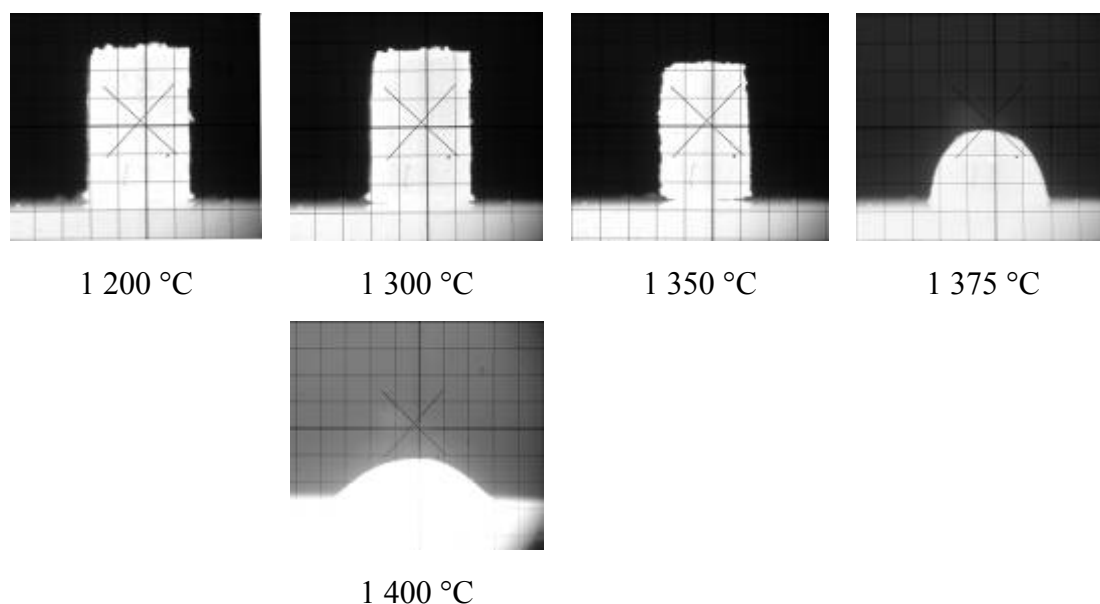
Křivka žároměrné deformace vzorku LAS prekurzoru kalcinovaného při 750 °C je obr. 5.17. V důsledku syntézy spodumenu reakcí 5.6 poklesne v rozmezí teploty od 605 do 810 °C výška testovacího tělíska o 9,91 %. Tento teplotní interval odpovídá exotermu na obr.5.3, který je následován několika dalšími exotermními píky. To naznačuje, že vznik spodumenu probíhá v několika krocích (následné reakce). Téměř lineární rozměrová kontrakce vzorku o 3,10 %, ke které dochází v oboru teplot 810 až 1 292 °C odpovídá negativnímu koeficientu tepelné roztažnosti spodumenu. Teplota počátku slinování, které odpovídá snížení výšky vzorku o 16,35 %, byla stanovena na 1 292 °C. Teploty 1 351 a 1 378 °C provázené rozměrovou kontrakcí o 26,12 a 67,22 % odpovídají počátku tavení a roztékání testovacího tělíska.



Obr.5.17: Křivka žároměrné deformace kalcinovaného prekurzoru.

Teplotní body stanované z fotodokumentace pořízené v průběhu stanovení jsou na Obr. 5.18. První pozorovatelná rozměrová změna, která je důsledkem vzniku spodumenu podle rov. 5.6, se nachází při teplotě 700 °C. Teplota sintrace (slinování), deformace, polokoule a tečení byla stanována na 1 300, 1 350, 1 375 a 1 400 °C.

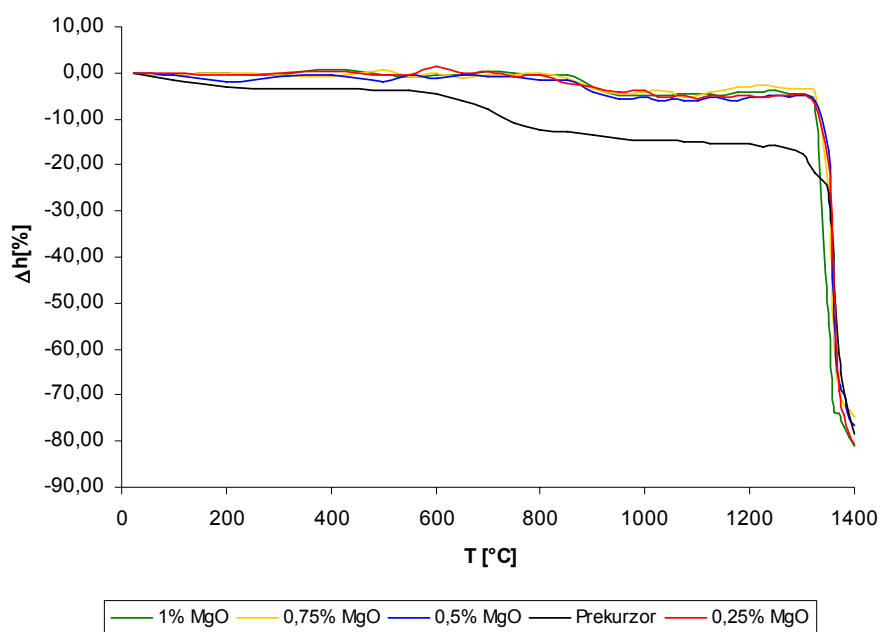




Obr. 5.18: Fotodokumentace z žárové mikroskopie pro čistý prekursor LAS keramiky

5.5.2. Vliv přídavku MgO:

Křivka žároměrné deformace vzorku LAS prekursoru kalcinovaného při 750 °C, k němuž bylo přidáno 0,25, 0,50, 0,75 a 1 hmot.% MgO je obr. 5.19. Porovnáním z ŽMT křivkou čistého prekursoru, je zřejmé, že syntéza spodumenu probíhá za vyšších teplot v užším teplotním rozmezí. Pokles výšky testovacího tělíska se s rostoucím obsahem mineralizátoru obecně zvyšuje. Šířka intervalu v kterém spodumen vzniká, teplota sintrace, tání a roztékání je včetně délkových změn uvedena v Tab. 5.4.



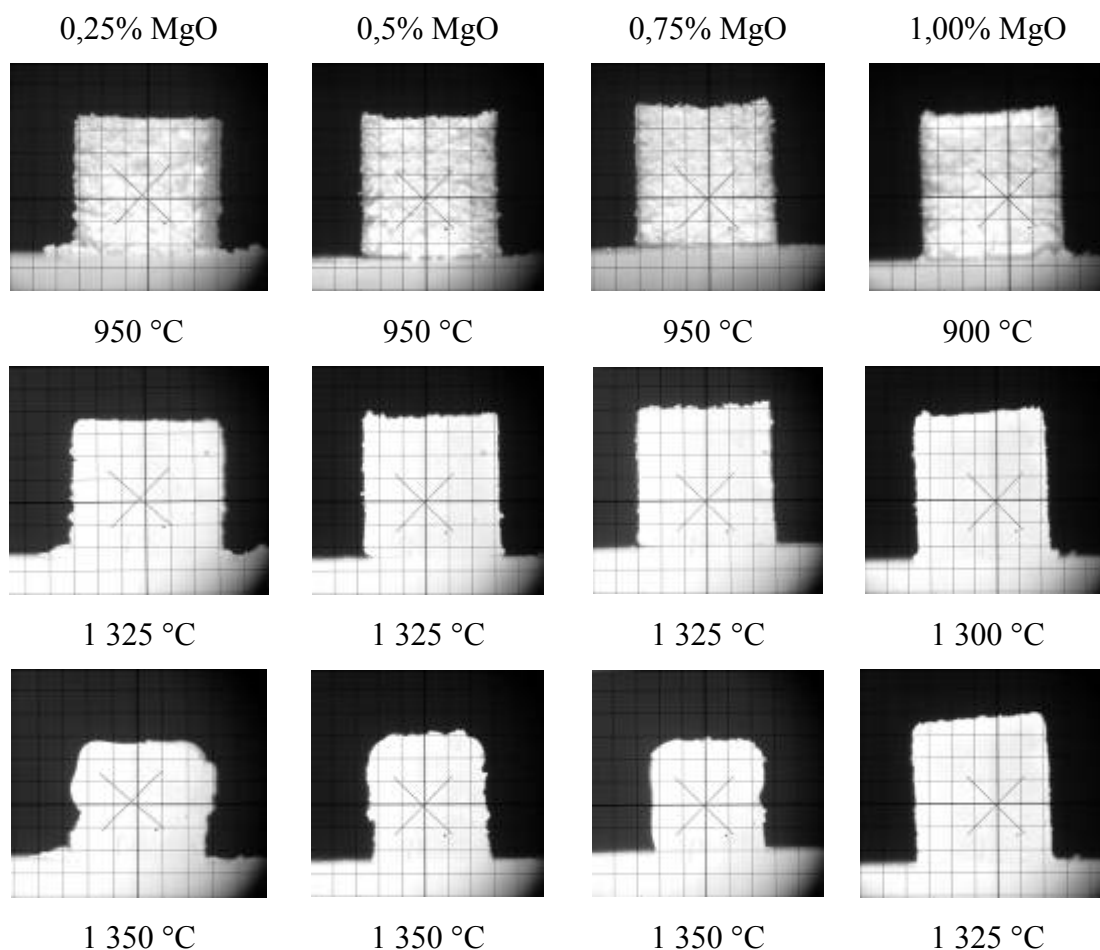
Obr. 5.19: Křivka žároměrné deformace vzorku LAS prekursoru kalcinovaného na 750 °C s přídavky 0,25; 0,50; 0,75; 1,00 hmot.% MgO.

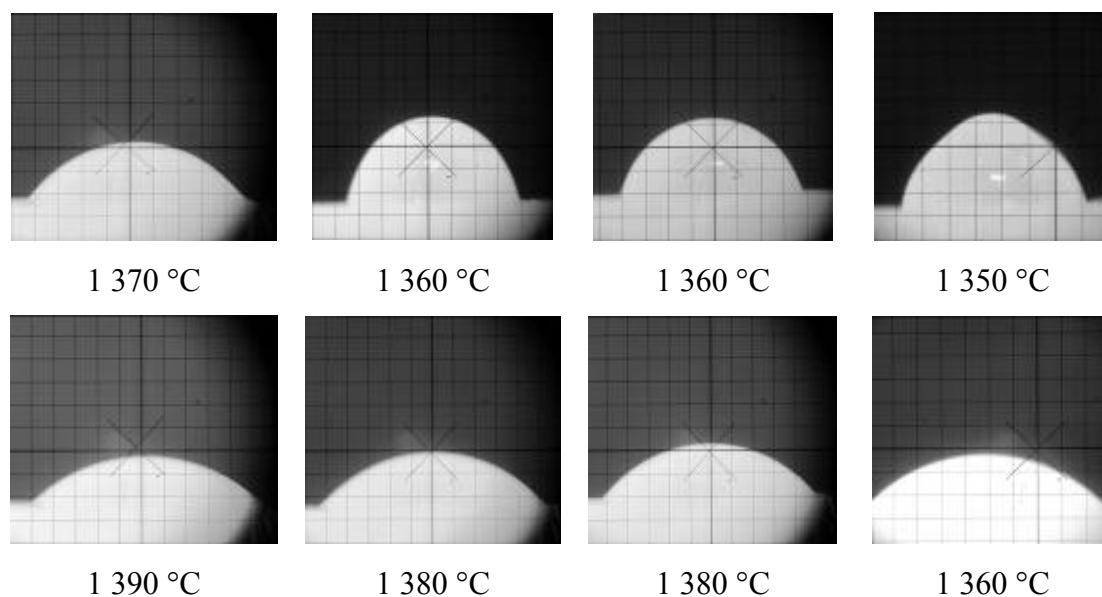
Z tab. 5.4 vyplívá, že MgO oproti čistému prekurzoru zvyšuje teplotu slinování (T_s) o cca. 20 °C, nicméně jeho rostoucí obsah již velikost T_s významně neovlivní. Vliv přidavku MgO na průběhu křivky žároměrné deformace, zejména hodnotách teploty tání (T_t) a roztékání (T_r) odpovídá výsledkům DTA Rozdíl v hodnotách stanovení mezi těmito metodami nepřesahuje 10 °C. Jedinou výjimkou je teplota tání vzorku obsahujícího 1 % MgO, která je o 28 °C nižší.

Tab. 5.4: Vliv hmotnostní koncentrace slinovací přísady na křivku žároměrné deformace.

w [%]	ΔT [°C]	Δh [%]	T_s [°C]	Δh [%]	T_t [°C]	Δh [%]	T_r [°C]	Δh [%]
0,00	205	-3,10	1292	-16,35	1351	-26,12	1378	-67,22
0,25	145	-3,37	1313	-4,72	1347	-17,14	1378	-74,92
0,50	84	-3,34	1315	-5,08	1345	-13,86	1370	-67,17
0,75	109	-4,06	1313	-2,36	1337	-13,24	1368	-70,00
1,00	129	-4,11	1304	-3,96	1323	-10,12	1361	-72,71

Teplotní body stanované z fotodokumentace pořízené v průběhu stanovení jsou na Obr. 5.20.





Obr. 5.20: Fotodokumentace z žárové mikroskopie prekurzoru LAS keramiky s přidavkem 0,25; 0,50; 0,75; 1,00 hmot.% MgO.

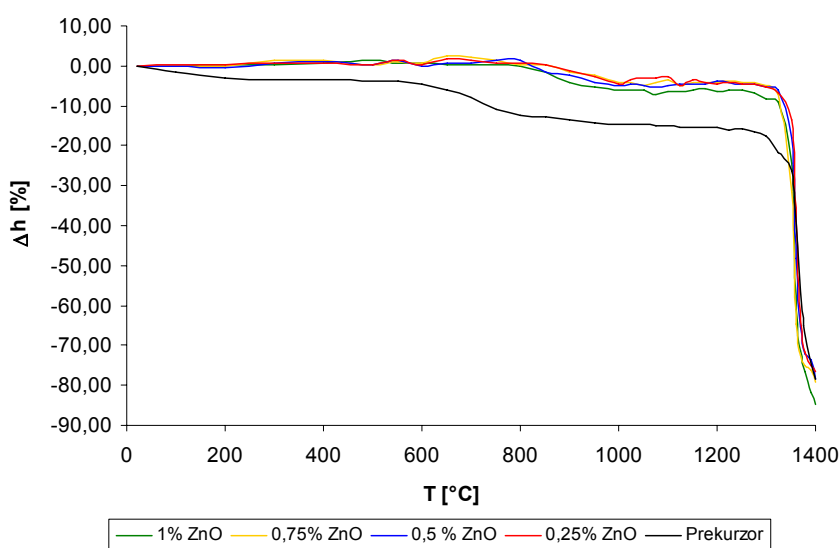
Teploty syntézy spodumenu, sintrace (slinování), deformace, polokoule a tečení jsou uvedeny v Tab. 5.5.

Tab 5.5: Změna chování LAS keramiky v žáru s rostoucím zastoupením MgO.

w [%]		0,00	0,25	0,50	0,75	1,00
Teplota [°C]	synt.spod.	700	950	950	950	900
	slinování	1 300	1 325	1 325	1 325	1 300
	deformace	1 350	1 350	1 350	1 350	1 325
	polokoule	1 375	1 370	1 360	1 360	1 350
	tečení	1 400	1 390	1 380	1 380	1 360

5.5.3. Vliv přidavku ZnO:

Křivka žároměrné deformace prekurzoru LAS keramiky kalcinovaného na 750 °C, s přidavky 0,25; 0,50; 0,75; 1,00 hmot.% ZnO je na Obr. 5.21. Přídavek oxidu zinečnatého má velice podobný vliv na syntézu spodumenu jako přidavky MgO, lze to pozorovat na ŽMT křivce čistého prekurzoru s přidavky ZnO. Lze tedy vidět, že syntéza spodumenu probíhá při vyšších teplotách než je tomu u čistého vzorku a také v užším teplotním intervalu. Teplota sintrace (slinování), tání, roztékání a teplotní interval vzniku spodumenu, spolu s poklesem výšky testovacího tělíčka, jsou uvedeny v tabulce 5.6.



Obr.5.21: Křivka žároměrné deformace vzorku LAS prekurzoru kalcinovaného na 750°C s přidavky 0,25; 0,50; 0,75; 1,00% hmot. ZnO

Z odečtených hodnot v tab. 5.6 je zřejmé, že přidavek 0,50 hmot.% ZnO zvyšuje teplotu slinování (T_s) o 24 °C. Vzorky s obsahem 0,25 a 1,00 hmot.% ZnO podle výsledků teplotu slinování naopak snižují. Se zvyšujícím se přidavkem oxidu zinečnatého klesá výška testovacího tělíska. Teploty tání a roztékání odpovídají výsledům z DTA analýzy. Rozdíl v hodnotách teplot stanovených oběma metodami je do 10 °C. Pouze u vzorků s přidavky 0,75 a 1,00 hmot.% se teploty tání liší o 14 a 28 °C.

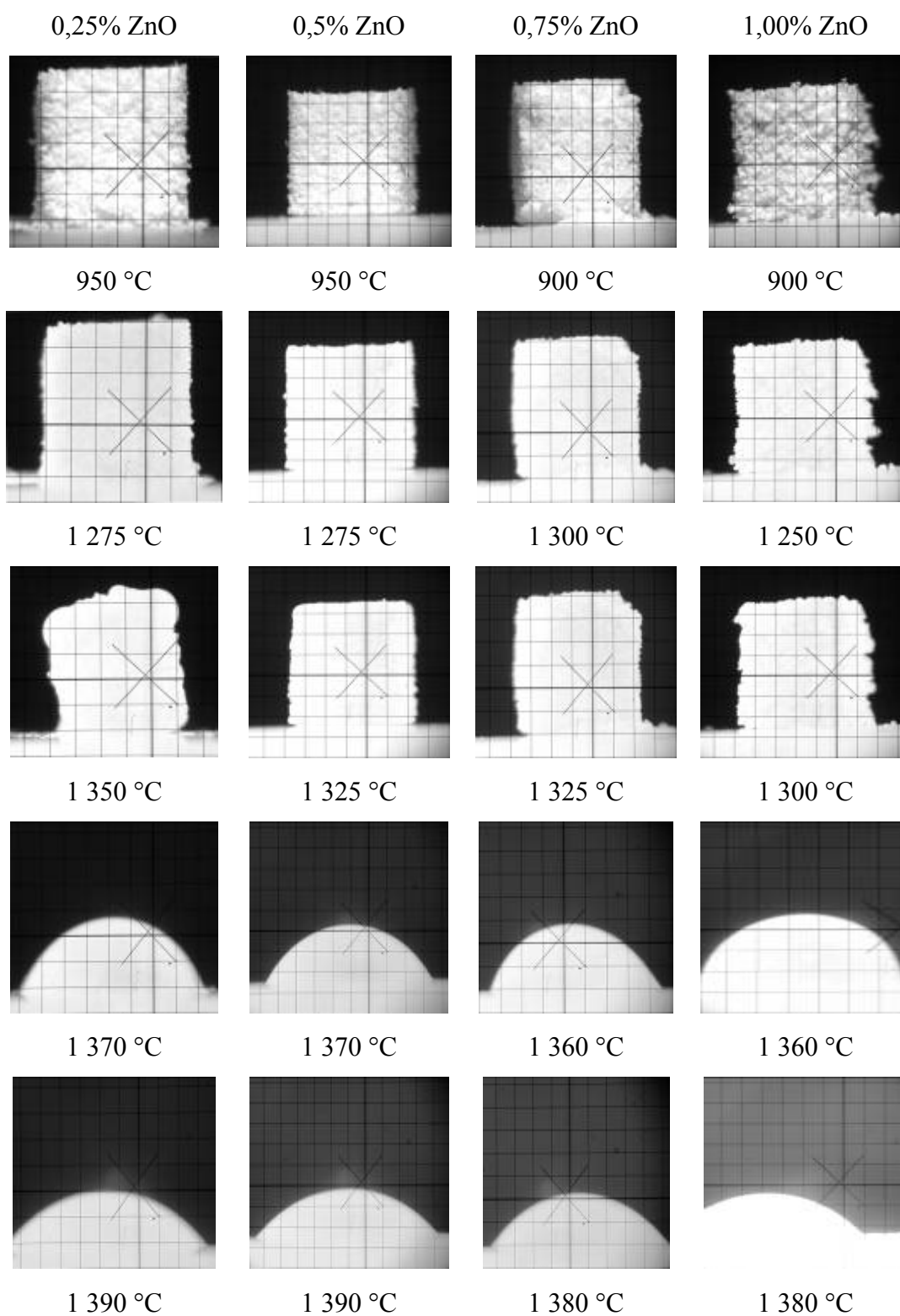
Tab 5.6: Vliv hmotnostní koncentrace slinovací přísady na křivku žároměrné deformace.

w [%]	ΔT [°C]	Δh [%]	T_s [°C]	Δh [%]	T_t [°C]	Δh [%]	T_r [°C]	Δh [%]
0,00	205	-3,10	1292	-16,35	1351	-26,12	1378	-67,22
0,25	146	-4,54	1291	-4,49	1349	-9,32	1372	-72,68
0,50	198	-6,19	1316	-5,43	1344	-13,51	1370	-70,58
0,75	198	-5,39	1294	-4,25	1336	-8,47	1367	-71,85
1,00	137	-5,91	1283	-6,10	1337	-11,00	1370	-73,55

Hodnoty uvedené v tabulce 5.7 jsou teploty syntézy spodumenu, sintrace (slinování), deformace, polokoule a tečení vzorku prekurozoru LAS keramiky s přidavky 0,25; 0,50; 0,75; 1,00 hmot.% Tyto teplotní body byly stanoveny z fotodokumentace pořízené během experimentu.

Tab. 5.7: Změna chování LAS keramiky v žáru s rostoucím zastoupením ZnO.

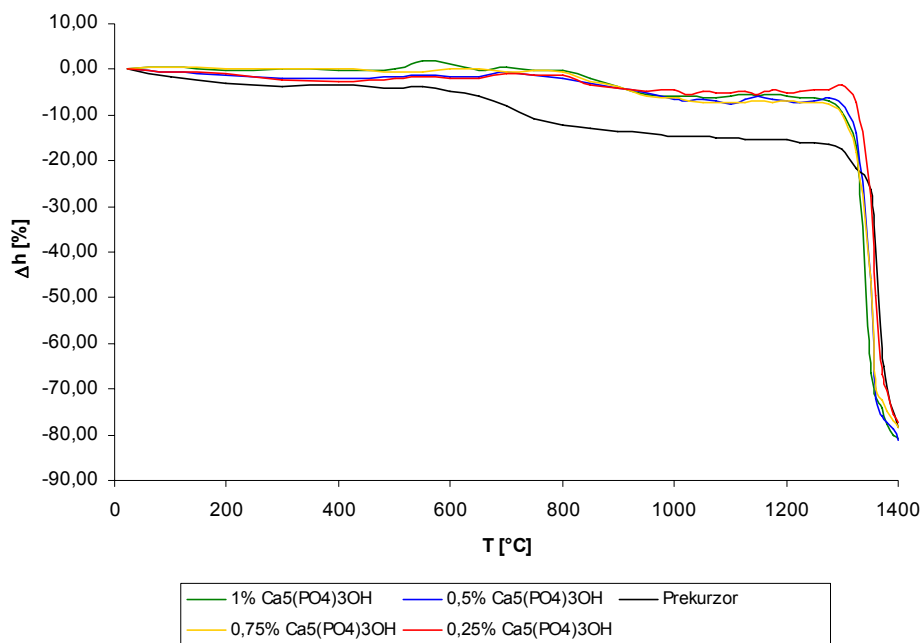
w [%]		0,00	0,25	0,50	0,75	1,00
Teplota [°C]	synt.spod.	700	950	950	900	900
	slinování	1 300	1 275	1 275	1 300	1 250
	deformace	1 350	1 350	1 325	1 325	1 300
	polokoule	1 375	1 370	1 370	1 360	1 360
	tečení	1 400	1 390	1 390	1 380	1 380



Obr. 5.22: Fotodokumentace z žárového mikroskopie prekurzoru LAS s přidavkem 0,25; 0,50; 0,75; 1,00 hmot.% ZnO.

5.5.4. Vliv přídavku $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$

Na obrázku 5.23 je znázorněna křivka žároměrné deformace vzorku prekurzoru LAS keramiky kalcinovaného na $750\text{ }^\circ\text{C}$ s přídavky 0,25; 0,50; 0,75; 1,00 hmot.% orthofosforečnanu vápenatého ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$).



Obr.5.23: Křivka žároměrné deformace vzorku LAS prekurzoru kalcinovaného na $750\text{ }^\circ\text{C}$ s přídavky 0,25; 0,50; 0,75; 1,00 hmot.% $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$

Z uvedených křivek je zřejmé, že syntéza spodumenu probíhala opět při vyšších teplotách. Podle hodnot uvedených v Tab. 5.8 nelze tvrdit, že by přídavek $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ měl vždy vliv na zúžení teplotního intervalu vzniku spodumenu. Teplotní rozmezí výrazně snižuje přídavek 0,25 hmot.% $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, naopak u vzorku prekurzoru s přídavkem 0,50 hmot.% $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ je teplotní rozmezí vzniku spodumenu širší než je tomu u čistého prekurzoru.

Tab. 5.8: Vliv hmotnostní koncentrace slinovací přísady na křivku žároměrné deformace.

w [%]	ΔT [°C]	Δh [%]	T_s [°C]	Δh [%]	T_t [°C]	Δh [%]	T_r [°C]	Δh [%]
0,00	205	-3,10	1292	-16,35	1251	-26,12	1378	-67,22
0,25	92	-2,97	1309	-4,13	1338	-14,33	1375	-69,16
0,50	243	-5,63	1295	-6,08	1329	-15,32	1361	-74,07
0,75	212	-6,72	1281	-6,91	1323	-16,41	1366	-72,00
1,00	163	-5,73	1279	-6,70	1318	-12,72	1355	-72,50

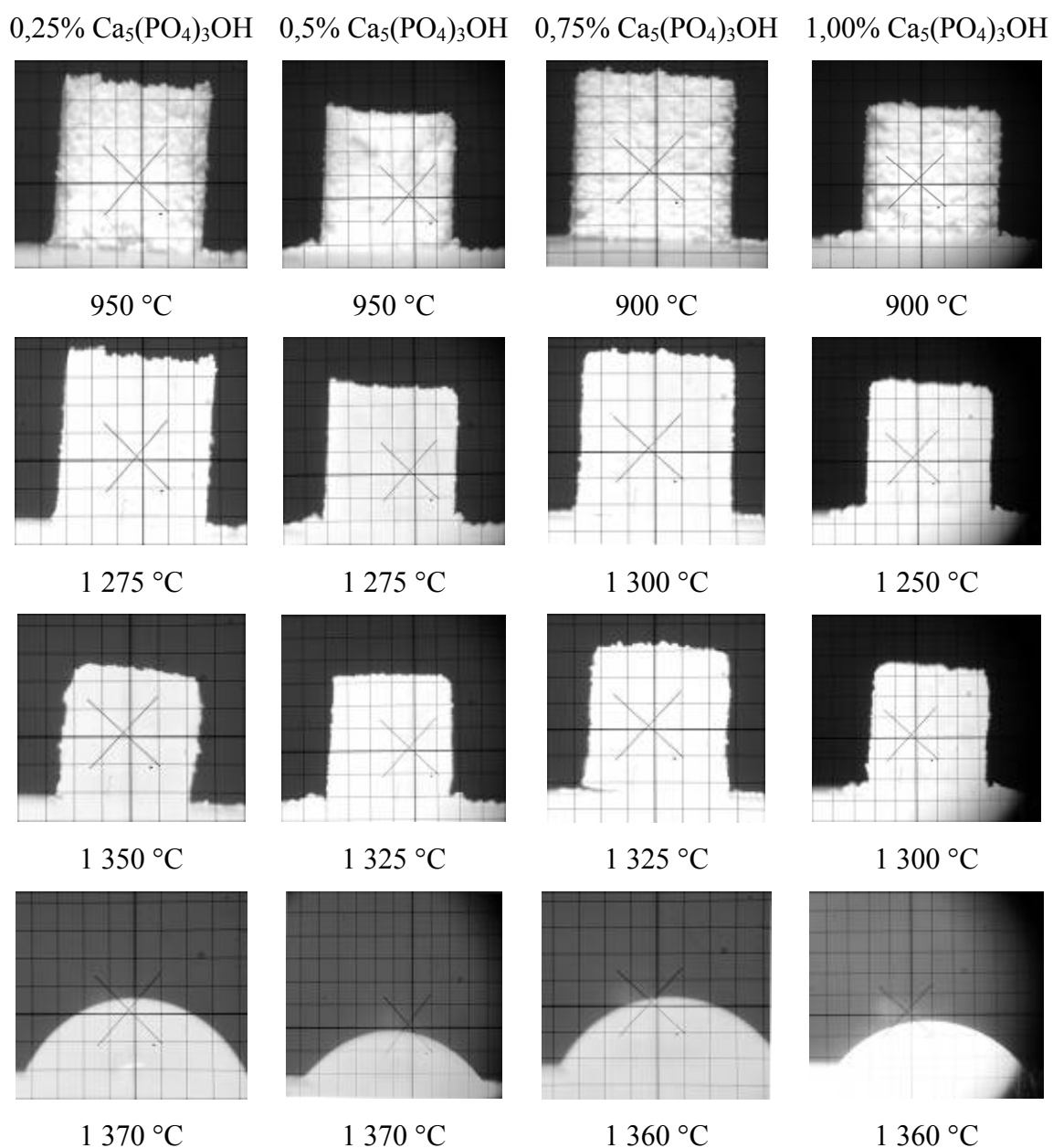
Dále jsou v Tab.5.8 uvedeny teploty sintrace (slinování), tání a roztékání. Tyto teploty téměř odpovídají výsledkům z DTA analýzy. Rozdíl teplot stanovených oběma metoda je $10\text{ }^\circ\text{C}$. Výjimkou je opět vzorek s přídavkem 1,00 hmot.% mineralizátoru $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ u něhož se teploty tání liší o $25\text{ }^\circ\text{C}$.

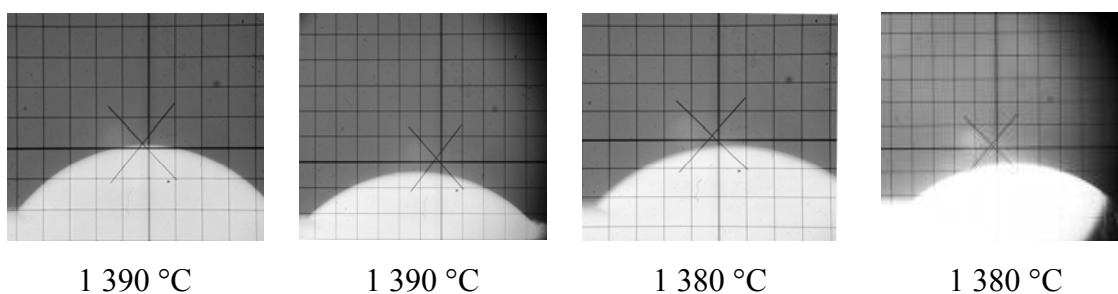
Teploty syntézy spodumenu, sintrace (slinování), deformace, polokoule a tečení jsou uvedeny v Tab. 5.9

Tab. 5.9: Změna chování LAS keramiky v žáru s rostoucím zastoupením $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$.

w [%]		0,00	0,25	0,50	0,75	1,00
Teplota [°C]	synt.spod.	700	950	900	900	900
	slinování	1300	1325	1300	1300	1250
	deformace	1350	1350	1325	1325	1300
	polokoule	1375	1360	1350	1350	1350
	tečení	1400	1380	1370	1370	1360

Teplotní body stanované z fotodokumentace pořízené v průběhu stanovení jsou na Obr. 5.24.

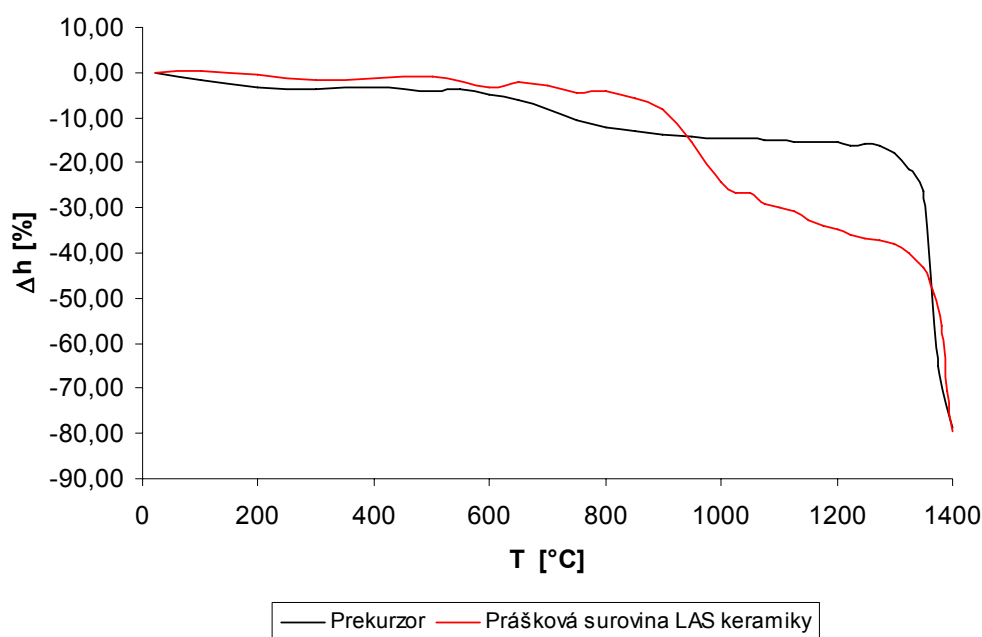




Obr. 5.24: Fotodokumentace z žárové mikroskopie prekurzoru LAS s přídavky 0,25; 0,50; 0,75; 1,00 %hmot. $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$.

5.6. Žárová mikroskopie práškové suroviny LAS keramiky

Na obrázku 5.25 je znázorněna křivka žároměrné deformace vzorků práškové suroviny LAS keramiky (Li_2CO_3 , Al_2O_3 , SiO_2) a prekurzoru LAS. Z žároměrné křivky vzorku práškové suroviny LAS keramiky je vidět, že kolem 950 °C docházelo k úbytku výšky vzorku, což na křivce u vzorku připraveného sol-gel metodou zjevné není.



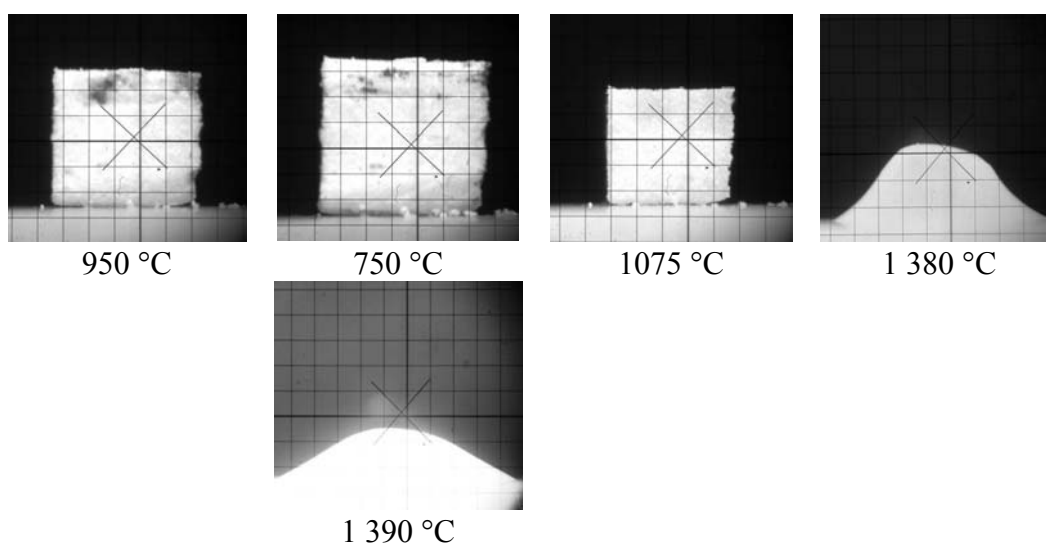
Obr.5.25: Křivka žároměrné deformace vzorku práškové suroviny a prekurzoru LAS keramiky.

V tabulce 5.10 jsou pro porovnání uvedené hodnoty teplot, při kterých docházelo k syntéze spodumenu, sintraci (slinování), deformaci, tvorbě polokoule a k tečení u vzorku připraveného sol-gel metodou a u vzorku připraveného metodou pro klasickou keramiku. Syntéza spodumenu podle výsledků probíhá u vzorku připraveného sol-gel metodou už o 250 °C níže, naopak ke slinování dochází až o 550 °C vyšší teplotě než je tomu u vzorku připraveného postupem pro klasickou keramiku.

Tab.5.10: Teplotní body při výpalu prekurzoru a práškové suroviny.

w [%]		prekurzor	prášková surovina LAS k.
Teplota [°C]	synt.spod.	700	> 1300
	slinování	1300	750
	deformace	1350	1075
	polokoule	1375	1380
	tečení	1400	1390

Fotodokumentace pořízená při experimentu na žárovém mikroskopu je zobrazena na obrázku 5.26.



Obr.5.26: Fotodokumentace z žárové mikroskopie vzorku práškové suroviny LAS keramiky

5.7. Porovnání prekurzoru a práškové suroviny LAS keramiky

U vzorků, které byly připraveny sol-gel metodou a u vzorků připravenými klasickými postupy pro přípravu keramiky, byly provedeny zkoušky vypálených vzorků. Ztráta hmotnosti pálením ZP, smrštění pálením DP, nasákavost N, objemová hmotnost ρ_v a měrná hmotnost ρ . V tabulce 5.11 jsou uvedeny výsledky jednotlivých zkoušek u vzorků, které byly vypáleny na teploty 1 100 a 1 300 °C. Z hodnot uvedených v tabulce je zřejmé, že u vzorků připravenými klasickými postupy dochází k většímu smrštění pálením a ztrátě na hmotnosti při výpalu, naopak vzorky připravené sol-gel metodou mají větší měrnou hmotnost. Nasákavost je u všech vzorků téměř stejná, výrazně se liší pouze vzorek z práškové suroviny, který byl vypálený na 1 300 °C.

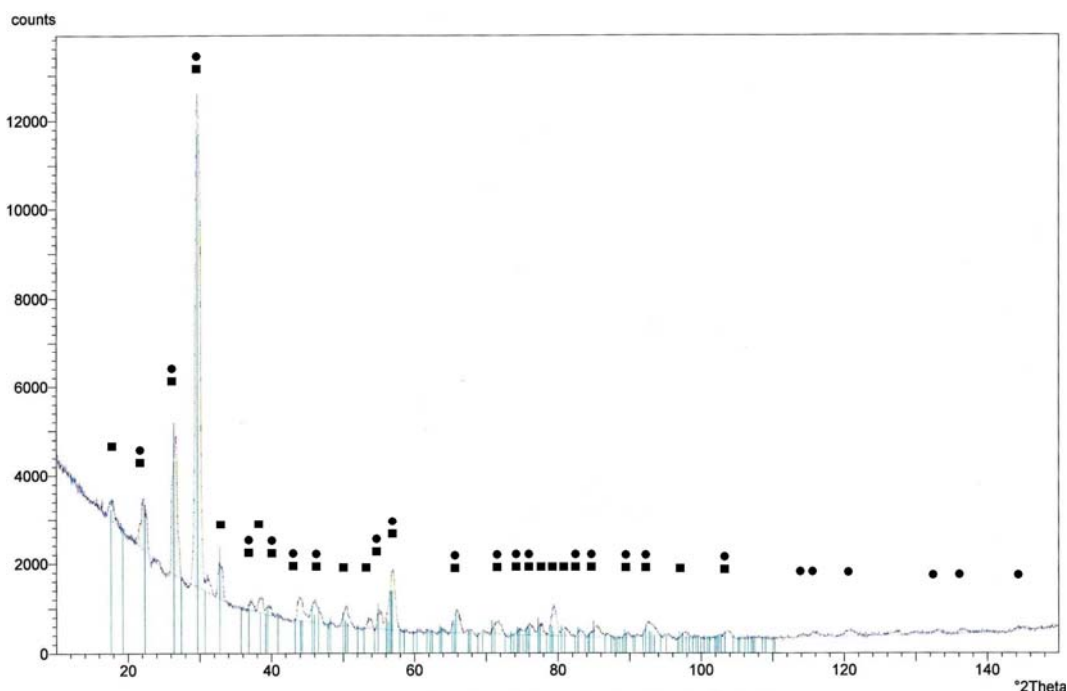
Dále byla změřena elektrická vodivost a pH vody, ve které byla prováděna zkouška nasákavosti, kdy se vzorek louhoval po dobu 24 hodin. Elektrická vodivost je u roztoku, ve kterém byla tableta vylisovaná z prekurzoru, menší než u roztoku, ve kterém se louhoval vzorek připravený klasickými postupy. pH je vyšší u roztoku, v kterém se louhoval vzorek

z práškové suroviny LAS keramiky. Je to zřejmě způsobené přítomností uhličitanu lithného (Li_2CO_3), který byl použit k přípravě vzorku.

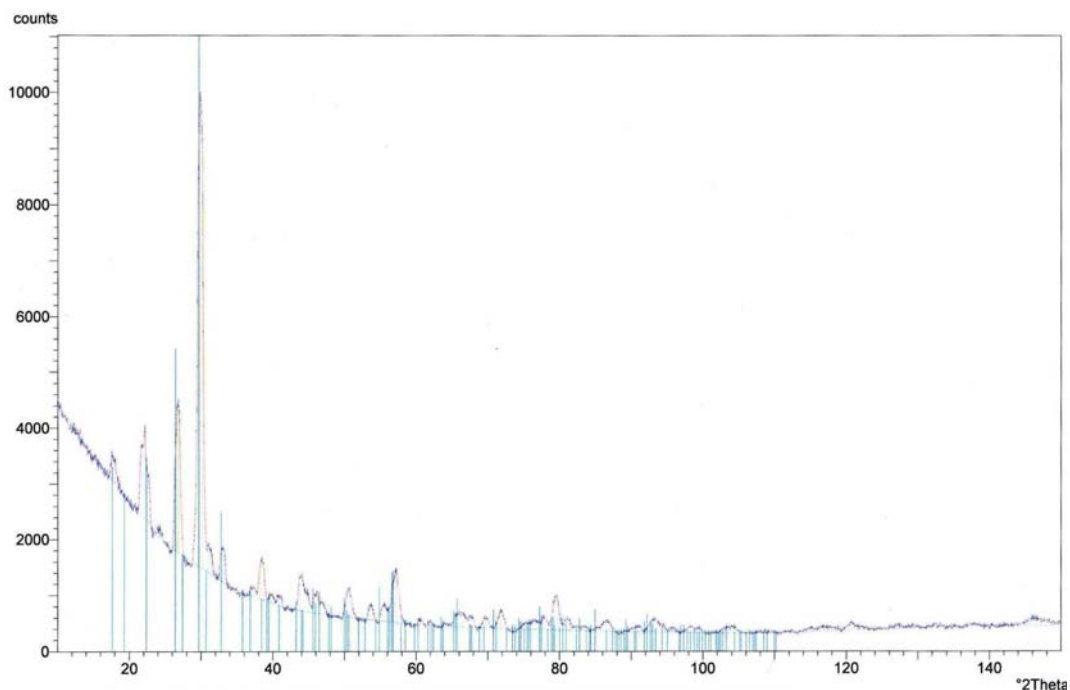
Tab. 5.11: Vlastnosti střepeu připraveného z prekurzoru a práškové suroviny.

	Jednotka	Prekurzor		Prášková surovina LAS	
Teplota výpalu	[°C]	1100	1300	1100	1300
Ztráta pálením ZP	[%]	16,1	26,2	33,8	38,2
Smrštění pálením DP	[%]	3,6	2,8	14,9	25,4
Nasákavost N	[%]	31,4	29,1	31,9	8,5
Objemová hmotnost ρ_v	[kg·m ⁻³]	1315	1382	1353	1829
Měrná hmotnost ρ	[kg·m ⁻³]	3049	2778	2056	2372
Stupeň slinutí SL		0,43	0,50	0,65	0,77
Elektrická vodivost G	[mS]	0,067	0,071	1,122	1,289
pH		6	6	8	8

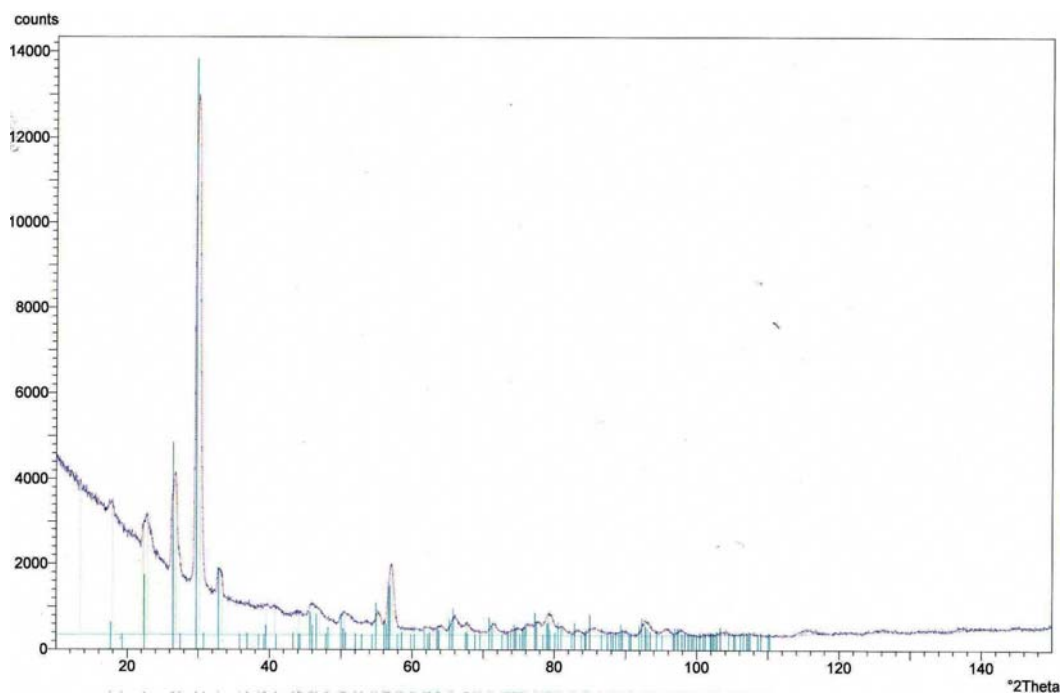
Z tab.5.11 vyplývá, že slinovaný prekurzor má při 1 100 °C přibližně poloviční ztrátu pálením, tento rozdíl se však s rostoucí teplotou snižuje. Výrazně vyšší rozměrové změny při výpalu vykazuje slinovaná prášková surovina. Důvodem je syntéza eucryptitu (rov.5.7-8) a vznik křemičité taveniny, která usnadňuje slinování. Zatímco při teplotě 1 300 °C se vypalovaná prášková surovina již nachází v intervalu slínání, t.j. nasákavost je menší než 6 %, vzorky připravené z prekurzoru se dosud nezačaly zhutňovat (interval zhutnění je definován nasákavostí 6 - 12 %). Mnohem nižší stupeň slinutí prekurzoru je důsledkem přítomnosti spodumenu již v kalcinátu, což jim uděluje vyšší odolnost vůči hydrolýze. Vodivost roztoku po 24 h vyluhování je 16 – 18 x nižší.



Obr.5.27: Rentgenogram práškové suroviny LAS keramiky po výpalu na 1 100 °C s vyznačenými difrakčními liniemi spodumenu ■ a eucryptitu ●.

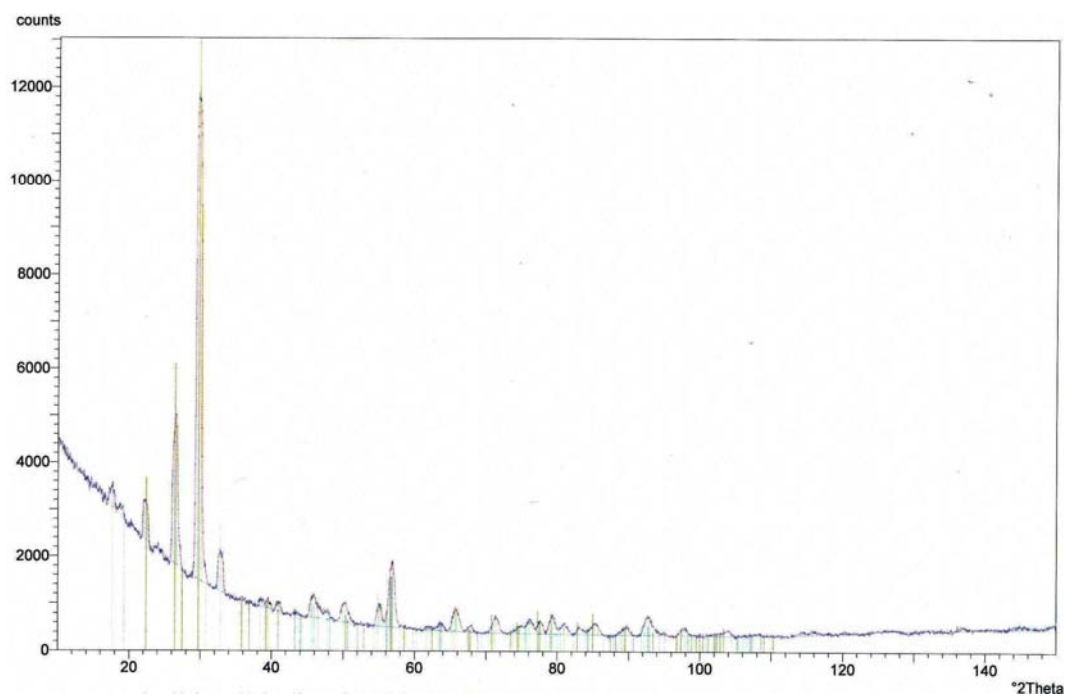


Obr.5.28: Rentgenogram práškové suroviny LAS keramiky po výpalu na 1 300 °C.



Obr.5.29: Rentgenogram vzorku prekurzoru po výpalu na 1 100 °C.

V rentgenogramu práškové suroviny LAS keramiky po výpalu na 1 100 °C (Obr.5.27) byly nalezeny difrakční linie spodumenu a eucryptitu. Zatímco ve vzorku připraveném sol-gel metodou jsou pro výpalu na tuto teplotu přítomny pouze difrakční linie spodumenu (obr.5.29). Rentgenová difrakce tak ve shodě s termickou analýzou naznačuje, že při výpalu prekurzoru vzniká přímo spodumen.



Obr.5.30: Rentgenogram vzorku prekurzoru po výpalu na 1 300 °C.

Při teplotě 1 300 °C byly ve všech vzorcích LAS keramiky připravených oběma postupy identifikovány pouze difrakční linie spodumenu (obr.5.28 a 30).

6. ZÁVĚR:

V této práci byla věnována pozornost vlivu mineralizátorů na slinovací interval a fázovou transformaci keramiky v soustavě LAS. Byla vypracována nová metoda přípravy LAS keramiky na bázi spodumenu sol-gel metodou a vyhodnocen vliv teploty na čas gelace, který exponenciálně klesá s teplotou. Dále byly porovnány vlastnosti keramiky připravené sol-gel metodou a práškové suroviny LAS, připravené postupem pro klasickou keramiku. Pomocí TG-DTA analýzy a žárové mikroskopie byl vyhodnocen vliv jednotlivých mineralizátorů na teplotu syntézy a interval slinování spodumenu.

Podle DTA analýzy všechny použité mineralizátory (MgO, ZnO, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) stabilizují spodumen v tuhém roztoku, systém pak taje kongruentně. Tavenina se tak objevuje až při vyšších teplotách než je tomu u čistého prekurzoru. $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, který nejvíce snižuje viskozitu křemičité taveniny, posunul teplotu krystalizace spodumenu k nejnižším teplotám ze všech použitých mineralizátorů. U vzorků, kde byl jako mineralizátor použit oxid hořečnatý, tak teplota tání klesá lineárně s rostoucím přídatkem a teploty maxima exotermního píku jsou lineárně úměrné obsahu MgO.

Přídavek ZnO opět zvyšoval teplotu tání oproti čistému prekurzoru. S přídavkem 0,25 hmot.% se teplota zvýšila na 1 379 °C, ale další zvyšování obsahu mineralizátorů mělo za následek snížení teploty tání na 1 371 °C, která zůstala konstantní. ZnO podobně jako $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ snižuje viskozitu křemičité taveniny a při srovnatelném obsahu posunuje krystalizaci spodumenu k nejnižším teplotám a to s přídavky 0,25 a 0,50 hmot.% ZnO. Mineralizátor MgO nejvíce zvyšuje povrchové napětí taveniny, ZnO a $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ovlivňují povrchové napětí přibližně stejným způsobem. Součin rychlosti růstu krystalů spodumenu a viskozity taveniny je přes konstantu k úměrný přechlazení, tedy přídavek MgO a $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ snižuje viskozitu taveniny, ale zvyšuje rychlost růstu krystalů spodumenu

Výsledky z žárové mikroskopie potvrdily, že syntéza spodumenu probíhá při vyšších teplotách u všech použitých mineralizátorů. Přídavky MgO a ZnO zužují také teplotní interval vzniku spodumenu, přídavek orthofosforečnanu vápenatého na zúžení tohoto teplotního intervalu vliv nemá, kromě přídavku 0,25 hmot.% $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. Přídavek MgO zvyšuje teplotu slinování o 20 °C, ale rostoucí obsah MgO teploty slinutí už nijak výrazně neovlivňuje. V případě ZnO, tam došlo ke zvýšení teploty slinutí pouze u vzorku s obsahem 0,5 hmot.% ZnO.

Z porovnání vlastností vzorků připravených sol-gel metodou a slinováním práškové suroviny vyplývá, že slinovaný prekurzor má při 1 100 °C přibližně poloviční ztrátu pálením. S rostoucí teplotou výpalu se však tento rozdíl snižuje. Rozklad uhličitánu při syntéze eucryptitu a vznik křemičité taveniny je příčinou výrazně vyšší rozměrové změny při výpalu LAS keramiky z práškové suroviny. Zatímco při teplotě 1 300 °C se vypalovaná prášková surovina již nachází v intervalu slinání. Mnohem nižší stupeň slinutí prekurzoru je důsledkem přítomnosti spodumenu již v kalcinátu zatímco výsledky termické analýzy (žárová mikroskopie, DTA a XRD) ukázaly, že ve vzorku práškové suroviny spodumen vzniká až nad teplotou 1 300 °C.

7. SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ:

LAS	– soustava $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$
R	– univerzální plynová konstanta
T_{ex}	– teplota extrapolovaného začátku
t_g	– čas gelace
T_g	– teplota skelného přechodu
T_{max}	– teplota maxima
T_{min}	– teplota minima
T_p	– teplota krystalizace
T_r	– teplota roztékání
T_s	– teplota slinování
T_t	– teplota tání
w	– hmotnostní procento
XRD	– X-ray diffraction (rentgenová difrakce)
Z	– frekvenční faktor
Δh	– úbytek výšky testovacího tělíska
ζ	– elektrokinetický potenciál
Θ	– rychlost ohřevu
α	– stupeň přeměny
φ_0	– povrchový potenciál

8. LITERATURA:

- [1] HANYKÝŘ V., KUTZENDÖRFER J.: *Technologie keramiky*. 2. opravené vyd. Hradec Králové: Vega s.r.o., 2002. ISBN 80-9008-6-3
- [2] HLAVÁČ J.: *Základy technologie silikátů*. 2. upravené vyd. Praha: STNL, 1988
- [3] http://mineralogie.sci.muni.cz/kap_7_12_inosil/kap_7_12_inosilik.htm#7.12.1.6.
- [4] BRUS, J., KOTLÍK P.: *Sol-gel polykondenzace alkoxyilanů, struktura a vlastnosti Siloxanových materiálů*, Chemické listy 1998 dostupné z http://chemicke-listy.cz/docs/full/1998_04_302-311.pdf
- [5] <http://www.vscht.cz/sil/chemtech/vyzkum/sol-gel/sol-gel.htm>
- [6] <http://www.glassrevue.com/news.asp?nid=1423&cid=6>
- [7] <http://www.psrc.usm.edu/mauritz/solgel.html>
- [8] PTÁČEK P.: *Pojednání k disertační práci, Disperzní systémy na bázi SiO₂*, Brno 2004
- [9] GREENWOOD N. N., EARNSHAW A.: *Chemie prvků, svazek 1*, Pergamon Pres plc 1984, překlad Informatorium, Praha 1993. ISBN 80-85427-38-9
- [10] FAJNOR V.: *Termická analýza*, Univerzita Komenského Bratislava 1995, ISBN 80 223-0874-9
- [11] KLOUDA P.: *Moderní analytické metody*. 2. upr. a dopl. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 2003. 132 s. ISBN 80-86369-07-2.
- [12] JARŮŠEK J.: *Metody zkoumání polymerů*. 1. vyd. Pardubice: VŠCHT, 1984. 105 s. ISBN 80-85113-01-5.
- [13] AUTORSKÝ KOLEKTIV: *Výkladový slovník z oborů keramiky, žárovzdorných materiálů, skla a maltovin*. 1. vyd.: ČSVTS – Silikátová společnost České republiky, Praha 2002, 135 s. ISBN 80-02-01504-5
- [14] PYTLÍK P. a SOKOLÁŘ R.: *Stavební keramika Technologie, vlastnosti a využití*. Akademické nakladatelství cerm s.r.o., Brno 2002. 287 s. ISBN 80-7204-234-3
- [15] 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*, 2005
- [16] WU S., YUYAN L., HE L., WANG F.: *Preparation of β -spodumene-based glass–ceramic powders by polyacrylamide gel process*, 2004, www.sciencedirect.com
- [17] GUO X., YANG H., HAN C., SONG F.: *Nucleation of lithium aluminosilicate glass containing complex nucleation agent*, 2006, www.sciencedirect.com
- [18] ZHENG W., CHENG J., TANG L., QUAN J., CAO X.: *Effect of Y₂O₃ addition on viscosity and crystallization of the lithium aluminosilicate glasses*, 2007, www.sciencedirect.com
- [19] WANG M., YANG S., WEN S., WU N.: *Sintering Li₂O–Al₂O₃–4SiO₂ precursor powders with ultrafine TiO₂ additives*, 2001, *Material Chemistry and Physics*
- [20] SHEU G.-J., CHEN J.-C., SHIU J.-Y., HU C.: *Synthesis of negative thermal expansion TiO₂-doped LAS substrates*, 2005, www.sciencedirect.com
- [21] CHENG K.: *Determining crystallization kinetic parameters of Li₂O–Al₂O₃–SiO₂ glasses from derivative differential thermal analysis curves*, 1999, *Material Science and Engineering*
- [22] HU A.M., LIANG K.M., ZHOU F., WANG G.L., PENG F.: *Phase transformations of Li₂O–Al₂O₃–SiO₂ glasses with CeO₂ addition*, 2004, *Ceramics International*

- [23] CHENG K., *Carbon effect on crystallization kinetics of Li₂O–Al₂O₃–SiO₂ glasses*, 1998, Journal of Non-Crystalline Solids
- [24] ŠMEJKAL Z.: *Anorganické experimentální metody I*. 1. vyd. Pardubice: VŠCHT, 1990. 276 s. ISBN: 8085113325.
- [25] VOJUCKIJ S.S.: *Kurs koloidní chemie*, překlad RNDr. Vladimír Karpenko, CSc. a Ing. Josef Šorb, Praha 1984, SNTL- Nakladatelství technické literatury. s.396
- [26] *Glazování keramiky, žárový mikroskop*, Návody k praktiku z preparačních a testovacích metod: dostupné z www.vutbr.cz/index.php?wapp=intraportal&gm=gm_login_elearning