



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**ŽÁROVZDORNÉ MATERIÁLY NA BÁZI OXIDU
HLINITÉHO PRO BEZCEMENTOVÉ APLIKACE**

ALUMINA BASED REFRACTORIES FOR NONCEMENT APPLICATION

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Petr Böhm

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Jiří Švec, Ph.D.

BRNO 2020

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1490/2019 Akademický rok: 2019/20
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Bc. Petr Böhm**
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **Ing. Jiří Švec, Ph.D.**

Název diplomové práce:

Žárovzdomé materiály na bázi oxidu hlinitého pro bezcementové aplikace

Zadání diplomové práce:

Cílem práce je studium systému pojivo–ostřivo na bázi oxidů a hydroxidů hliníku pro vysokoteplotní aplikace bez přídavku pojiv na bázi cementu.

Termín odevzdání diplomové práce: 29.5.2020:

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

Bc. Petr Böhm
student(ka)

Ing. Jiří Švec, Ph.D.
vedoucí práce

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2020

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Práce se zabývá možností pojení keramické směsi metodou sol-gel, za použití koloidní aluminu principem změny iontové síly nebo pH. Byl porovnáván vliv různých gelačních činidel (NaCl, NH₄Cl, NH₃, MgO a CO(NH₂)₂) na průběh a dobu gelace. Cílem práce je příprava žáromonolitu s co nejhutnější strukturou, což bylo řešeno modelováním granulometrické křivky pevného podílu keramické směsi na bázi oxidu hlinitého. V práci bylo také testováno chování připravených gelů během tepeleného zpracování keramiky. Následně byly připraveny keramické trámečky, na kterých byla sledována výsledná struktura.

ABSTRACT

The thesis deals with the possibility of bonding the ceramic mixture by a sol-gel method, Colloidal alumina was used as the sol and the gelation was performed by changing the ionic strength or pH. The influence of different gelling agents (NaCl, NH₄Cl, NH₃, MgO a CO(NH₂)₂) on the gellation time and on the course of the gelation was compared. The aim of the work is the preparation of refractory monolith with the highest packing density possible, which was solved by modeling the granulometric curve of the solid part of the ceramic mixture based on alumina. The thesis also describes the behavior of prepared gels during thermal processing of ceramics. Subsequently the resulting structure of prepared ceramic bodies was monitored.

KLÍČOVÁ SLOVA

boehmit, gelační činidlo, koloidní alumina, zaplnění prostoru, vysocehlinitá keramika

KEYWORDS

boehmit, gelling agent, colloidal alumina, packing density, high-aluminum ceramics

BÖHM, Petr. *Žárovzborné materiály na bázi oxidu hlinitého pro bezcementové aplikace*. Brno, 2020. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/124013>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Jiří Švec.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. 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

.....
podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Chtěl bych poděkovat vedoucímu diplomové práce Ing. Jiřímu Švecovi, PhD., za jeho ochotu, trpělivost, vstřícnost a čas, který mi poskytl při psaní této diplomové práce. Dále bych chtěl také poděkovat Ing. Vlastimilu Bílkovi, PhD., Ing. Janu Koplíkovi, PhD., Ing. Janu Hajzlerovi a Ing. Janu Kotrlovi za měření a konzultaci výsledků.

OBSAH

Úvod	7
1 Teoretická část	8
1.1 Keramika	8
1.1.1 Rozdělení	8
1.1.2 Suroviny	8
1.1.3 Struktura a fázové složení	9
1.2 Žárovzdorné materiály	12
1.2.1 Klasifikace	13
1.2.2 Ostřiva	15
1.2.3 Pojiva	18
1.2.4 Technologie výroby	22
1.2.5 Tepelné vlastnosti	25
1.2.6 Koroze	25
1.3 Distribuce a velikost částic	27
1.3.1 Kontinuální teorie	28
1.3.2 Diskrétní teorie	28
2 Experimentální část	30
2.1 Přehled surovin	30
2.2 Příprava pojiva	31
2.3 Výběr gelačních činidel	31
2.4 Optimalizace gelace	31
2.5 Tvorba keramické směsi	31
2.6 Příprava keramických těles	32
2.7 Sušení keramické směsi	32
2.8 Vysokoteplotní zpracování gelu a keramické směsi	32
2.9 Analytické metody	32
2.9.2 Žárová mikroskopie	33
2.9.3 TG- DSC	33
2.9.4 XRD	33
2.9.5 FTIR	34
2.9.6 Velikost částic	34
2.9.7 Porozimetrie	34
2.9.8 Elektronová mikroskopie	34

3	Výsledky a diskuze	35
3.1	Gelace změnou pH.....	35
3.2	Gelace změnou iontové síly.....	37
3.3	Sušení připravených gelů.....	42
3.4	Charakterizace gelu	46
3.5	Reometrie	47
3.6	Charakterizace změn v xerogelu během tepelného zpracování.....	51
3.6.1	Analýza žárovou mikroskopií.....	51
3.6.2	Termická analýza TG- DSC	52
3.1	Modelování granulometrické křivky	53
3.2	Příprava keramických těles.....	56
3.3	Popis fyzikálních změn vzorku keramické směsi při sušení a výpalu....	57
3.4	Studium porozity	58
3.5	Studium mikrostruktury vypálených vzorků keramiky pomocí SEM....	59
4	Závěr	66
5	Zdroje	67
6	Seznam použitých zkratk	70

ÚVOD

Oxid hlinitý má jako žárovzdorný materiál širokou oblast využití, a to díky svým žárovzdorným vlastnostem, jako je zejména pevnost za tepla, odolnost proti teplotním šokům a odolnost proti korozi. Vývoj žárovzdorných materiálů s vysokým obsahem oxidu hlinitého se rozvíjí již od roku 1965 s příchodem syntetických oxidů hliníku s vysokou čistotou.

V dnešní době nachází v žárovzdorné technologii vysoké uplatnění zejména materiály na bázi cementu. Nicméně tradiční žárobetony mají vzhledem ke svému složení řadu nedostatků. Hlavní složkou je hydraulické pojivo hlinitanový cement, který je odpovědný za vysokou pórovitost, sníženou pevnost za vysokých teplot, zhoršenou odolnost proti korozi a mnohé další nežádoucí vlastnosti. Z tohoto důvodu je kladen důraz na vývoj pojiv bez obsahu cementu. Jednou z možností, jak nahradit hydraulické pojivo je použití metody sol-gel. Bylo prokázáno, že koloidní způsoby zpracování mohou mít velký vliv na spolehlivost pokročilé strukturální keramiky snížením koncentrace defektů a zlepšením chemické homogenity při submikrometrickém rozložení.

Dalším klíčovým faktorem žárovzdorných materiálů je hutnost čili obsah pórů. Hutný materiál disponuje vysokou rozměrovou stabilitou, vyšší odolností vůči agresivnímu prostředí, zvýšenou pevností a odolností vůči abrazi.

Cílem této práce je vytvoření žáromonolitu na bázi oxidu hlinitého s co nejnižším obsahem pórů, což je řešeno studiem granulometrických charakteristik ostřiv, výběrem a kombinací ostřiv pro co nejefektivnější zaplnění prostoru. Způsob pojení ostřiv je prováděn metodou sol-gel, za použití koloidních roztoků oxidů-hydroxidů hliníku. Jelikož jsou různé formy oxidu hlinitého použity jak v pojivové složce, tak v pevném podílu, výsledkem tepelného zpracování je v podstatě čistý korund.

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Keramika

Keramiku lze obecně definovat jako pevnou anorganickou polykrystalickou látku s heterogenní strukturou a s určitým podílem pórů, která je vyrobená keramickým výrobním postupem z minerálních surovin, vytvarována a potom vypálená na vysokou teplotu.

Výrobní postup zahrnuje vytvarování polotovaru z práškových materiálů společně s pojivem. Výrobek se vysušením a výpalem na vysokou teplotu zpevní a získá požadované vlastnosti. Vzniká tak vypálený keramický střep, který se vyznačuje vysokou chemickou a tepelnou odolností, trvanlivostí, ale také křehkostí [1].

1.1.1 Rozdělení

Keramické výrobky můžeme dělit podle:

- vlastností keramického střepu na: pórovitý, polohutný, hutný, slinutý,
- použití na: cihlářské, pórovinové, kameninové, žárovzdorné, porcelánové,
- technologie výroby na: hrubou keramiku, kde je okem zřetelný podíl zrn nad 100 μm a na jemnou keramiku, kde stavba střepu je zřetelná pouze pod mikroskopem a všechny zrna jsou do 100 μm [1].

1.1.2 Suroviny

Suroviny použité na výrobu keramických produktů se podle původu dělí na přírodní, syntetické a druhotné (odpadní).

Přírodní suroviny tvoří zejména horniny a zeminy. Horniny se využívají jako taviva a ostřiva a zeminy tvoří základ plastických surovin.

Syntetické suroviny jsou v keramické technologii používány stále ve větším množství. Mezi nejčastěji používané výchozí látky řadíme oxid hlinitý (Al_2O_3), oxid titaničitý (TiO_2) a oxid zirkoničitý (ZrO_2). Vlastnosti těchto oxidů jsou uvedeny v Tab. 1 [2].

Tab. 1 Vlastnosti vybraných oxidů [2]

oxid	hustota ρ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	teplota tání t ($^{\circ}\text{C}$)	modul pružnosti E (GPa)
Al_2O_3	3,99	2054+-6	410
TiO_2	3,6-4,3	1830	-
ZrO_2	5,56-6,10	2710+-35	240

1.1.2.1 Neplastické suroviny

Neplastické suroviny ovlivňují výsledné vlastnosti keramického střepu v závislosti na obsahu, granulometrickém složení a tvaru částic. Vlastnosti závislé na obsahu těchto surovin jsou například smrštění při sušení a výpalu, pórovitost, optimální teplota výpalu a mechanické vlastnosti. Ostřiva se dělí na křemičitá, hlinitokřemičitá a zvláštní. Nejběžnějším křemičitým ostřivem je křemen, který představuje nejčtenější modifikaci SiO_2 . Z hlinitokřemičitých ostřiv nachází uplatnění kalcinovaný kaolin a pálený lupek.

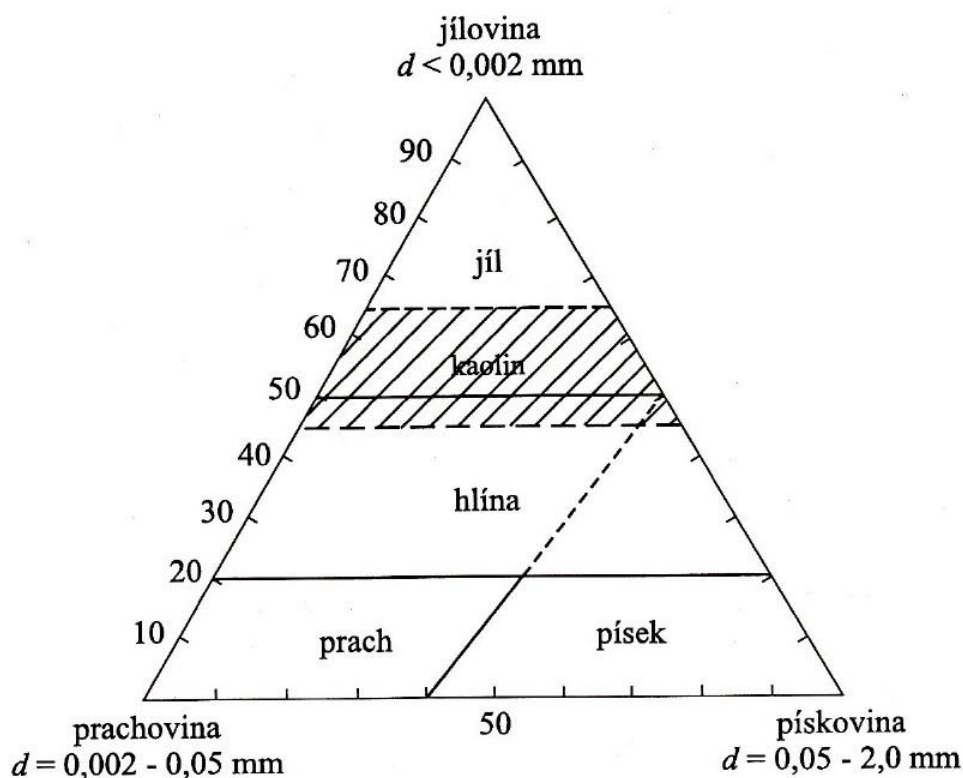
Pro zvláštní aplikace jako je například technický porcelán nebo žárovzdorná keramika byla přechozí zminěná ostřiva nahrazena zejména korundem, karbidem křemíku nebo cordieritem.

Taviva tvoří při výpalu taveninu, která spojuje krystalické fáze a spolupůsobí při tvorbě nových krystalických fází. Po ochlazení tvoří skelnou fázi (matrix). Nejběžněji používanými tavivy jsou draselné a sodné živce, fonolity, skelná taviva a frity [2].

1.1.2.2 Plastické suroviny

K typickým plastickým surovinám se řadí jílové suroviny. Jejich klíčovou vlastností je schopnost poskytovat snadno tvarovatelné těsto při přidavku určitého podílu vody. Plastičnost jílových surovin je dána schopností vody vázat se na povrch částic, které disponují destičkovitým charakterem, vysokou disperzností a schopností iontové výměny na jejich povrchu. V tradiční keramice jsou to především minerály kaolinit ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$), halloysit ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 6H_2O$), illit a montmorillonit.

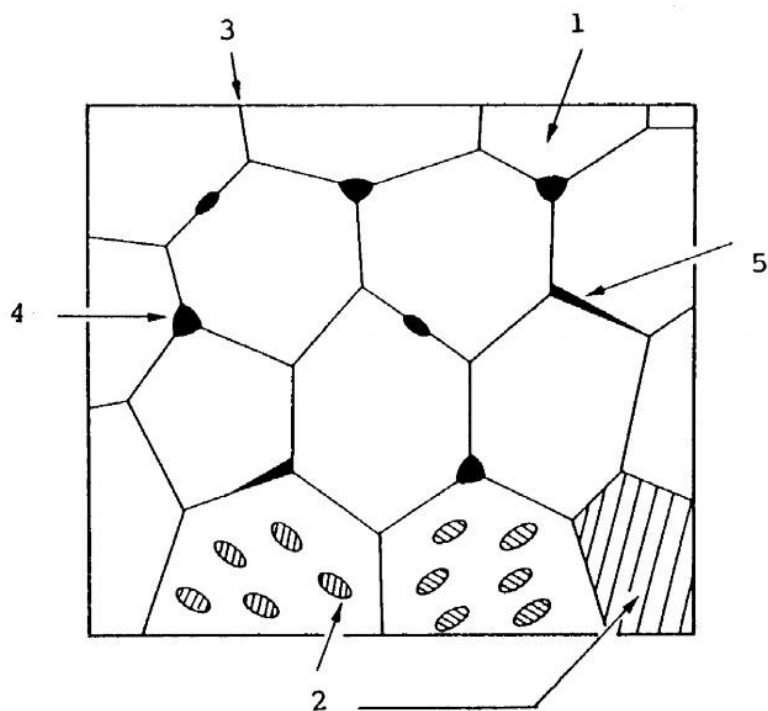
Tyto minerály jsou součástí tzv. jemnozemí, které se třídí podle granulometrického složení na jílovinu, prachovinu a pískovinu. Toto rozdělení je znázorněno v trojúhelníkovém diagramu na Obr. 1 [2].



Obr. 1 Schematicky znázorněné rozdělení jemnozemí podle ČSN 72 1330 (d je střední velikost částic) [2]

1.1.3 Struktura a fázové složení

U keramických materiálů je třeba rozlišovat mezi atomární strukturou a strukturou v mikroskopickém měřítku. Mikrostruktura představuje velikost, tvar a uspořádání krystalických zrn, distribuci a podíl pórů, což je utvářeno během vysokoteplotních procesů při výrobě keramiky. Základní prvky mikrostruktury jsou znázorněny na Obr. 2.

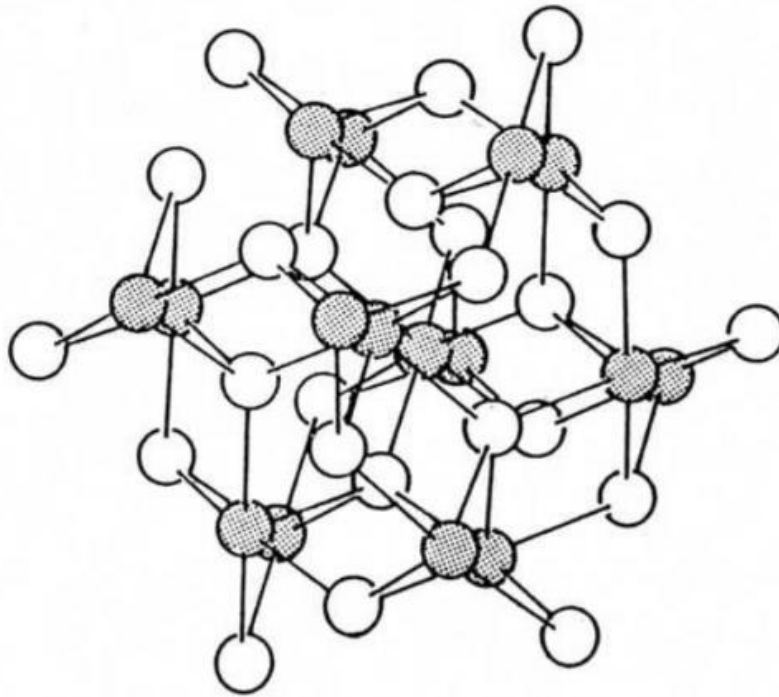


Obr. 2 Schematické znázornění mikrostruktury keramického materiálu (1- zrna krystalické fáze, 2- zrna sekundární fáze, 3- rozhraní krystalické fáze, 4- póry, 5- mikrotrhliny) [3]

Dalším kritériem ovlivňujícím strukturu keramických materiálů je typ převládajícího druhu vazby. Rozlišujeme iontovou a kovalentní keramiku. Sloučeniny s iontovou vazbou odvozují svoji strukturu od krystalického chloridu sodného. Každý atom Na poskytuje elektron atomu chloru a tím vzniká elektrostatická přitažlivá síla mezi kationty Na^+ a Cl^- , a také nejtěsnější uspořádání, které zajišťuje vysokou stabilitu takovýchto krystalických látek (MgO , CaO , BaO). Základní stavební jednotkou je kubická plošně centrovaná mřížka. Další oxidy (např. ZrO_2 , ThO_2) se rovněž u vysokoteplotních modifikací vyznačují kubickou plošně centrovanou mřížkou. Oproti předcházejícímu typu jsou atomy uspořádány analogicky jako v krystalu CaF_2 . Tento typ mřížky je označován jako fluoridový a intenzita elektrostatické interakce mezi opačně nabitými ionty je opět velmi vysoká a oxidy s tímto typem struktury jsou pro svoji stabilitu rovněž vhodné pro žárovzdorné aplikace.

Nejrozšířenějším typem oxidové keramiky je keramika korundová ($\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$), což je také jediná termodynamicky stabilní krystalografická modifikace oxidu hlinitého. Korund má hexagonální krystalovou mřížku, kde jsou anionty O^{2-} uspořádány v těsném šestiúhelníku, přičemž kationty Al^{3+} zaujímají dvě třetiny oktaedrálních intersticiálních pozic (Obr. 3). Každý kyslík je sdílen mezi čtyřmi oktaedry. Přítomnost kyslíku v oktaedrálních pozicích způsobuje vznik silných vazeb a tím jsou dány charakteristické vlastnosti korundu [11].

Kromě termodynamicky stabilní α modifikace, existuje i několik metastabilních modifikací (γ , χ , η , ϵ atd.). Tyto metastabilní modifikace se často využívají jako nosiče pro katalyzátory. Všechny mají částečně deformovanou těsně uspořádanou hexagonální kyslíkovou mřížku s různými konfiguracemi intersticiálních atomů hliníku. Po dosažení rovnováhy se krystalová mřížka stává více uspořádanou, a nakonec přechází na stabilní modifikaci α [3], [4].



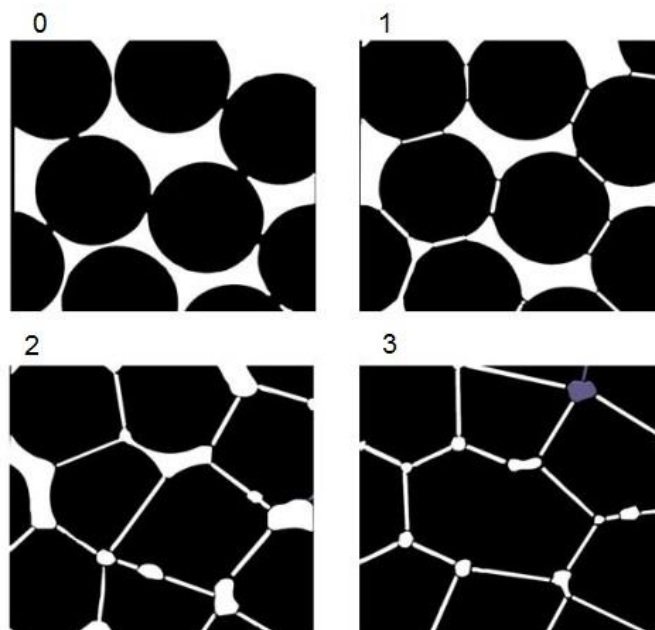
Obr. 3 Schematicky znázorněná struktura korundu (tmavě atomy hliníku) [3]

Struktura keramiky s kovalentní vazbou (zejména SiC a Si_3N_4) se velmi podobá struktuře diamantu. Diamant má kubickou mřížku, v níž je každý atom uhlíku v centru tetraedru vázán ke čtyřem sousedním atomům uhlíku. S podobností struktury souvisí i podobnost vlastností, proto např. karbid křemíku dosahuje pevností blížících se pevnosti diamantu [3].

1.1.3.1 Slinování

K utváření konečné struktury keramického střepu dochází během výpalu, jehož podstatou je získání konečného tvaru procesem slinování. Jedná se o děj, který probíhá za vysoké teploty, přičemž dochází ke zhutnění a zpevnění materiálu díky srůstu zrn pevné fáze. Děj je nevratný a může probíhat několika mechanismy- povrchovou difúzí, difúzí po hranicích zrn, objemovou difúzí vypařováním, kondenzací a viskózním tokem. Proces slinování můžeme rozdělit do 3 stádií (znázorněno na Obr. 4):

- první stádium je charakterizováno vznikem krčku mezi částicemi a vznikem hranic zrn,
- druhé stádium se vyznačuje zhutněním a smršťováním pórů,
- třetí stádium představuje růst zrn a oddělení pórů [16], [17].

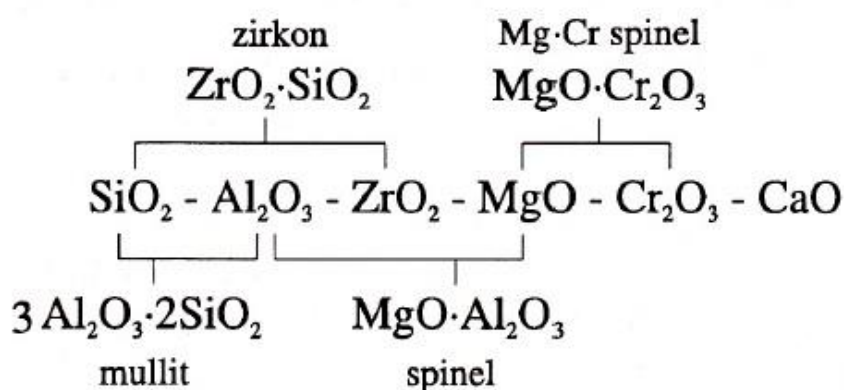


Obr. 4 Schematické znázornění stádií slinování [18]

1.2 Žárovzdorné materiály

Žárovzdorné materiály (dále ŽVM) představují skupinu materiálů používanou zejména pro vyzdívkou vysokoteplotních agregátů. Jsou definovány jako materiály, jejichž žárovzdornost je rovna nebo vyšší než žároměrka 150, což odpovídá teplotě 1500 °C (ČSN 7260 - Žárovzdorné výrobky, všeobecně).

Z chemického hlediska se tato hodnota odvíjí od bodu tání, tudíž se ŽVM vyrábějí převážně z oxidů jejichž body tání převyšují uvedenou teplotu. Podmínkou pro jejich použití v masovém měřítku je nejen dostatečná žárovzdornost, ale také dostatečný výskyt a dostupnost surovin. Těmto kritériím vyhovují v zásadě oxidy a sloučeniny uvedené na Obr. 5. Z neoxidových sloučenin, nachází uplatnění karbidy, nitridy, boridy a uhlík v různých formách [2], [10].



Obr. 5 Běžné oxidy užívané v žárovzdorném průmyslu a jejich sloučeniny [2]

Žárovzdornost je vlastnost materiálů odolávat působení vysokých teplot. Takovéto materiály charakterizujeme pomocí vlastností, které popisují chování příslušných systémů při jejich tepelné expozici. Patří sem zejména tečení a deformace v žáru, odolnost

proti deformaci v žáru při zatížení, objemová stálost v žáru, koeficient teplotní roztažnosti a odolnost proti náhlým změnám teploty [10].

1.2.1 Klasifikace

ŽVM dělíme zejména na tvarové a netvarové, které můžeme dále dělit podle hutnosti a dále podle dalších specifických vlastností.

1.2.1.1 Tvarová žárovzdorná keramika

Podle ČSN EN 12475 (ČSN EN ISO 10081-1 (726014)) Klasifikace žárovzdorných výrobků tvarových hutných se rozdělují žárovzdorné výrobky do 4 skupin: hlinitokřemičité výrobky, zásadité výrobky obsahující méně než 7 % zbytkového uhlíku, zásadité výrobky obsahující 7 % až 30 % zbytkového uhlíku a zvláštní výrobky.

Hlinitokřemičité ŽVM se dále třídí podle obsahu oxidu hlinitého a oxidu křemičitého, rozdělení uvádí Tab. 2 [27].

Tab. 2 Rozdělení hlinitokřemičitých materiálů [27]

Druh výrobku	Označení	Obsah (hm. %)	
		Al ₂ O ₃	SiO ₂
Materiály vysocehlinité	HA98	Al ₂ O ₃ ≥ 98	-
	HA95	95 ≤ Al ₂ O ₃ < 98	-
	HA85	85 ≤ Al ₂ O ₃ < 95	-
	HA75	75 ≤ Al ₂ O ₃ < 85	-
	HA65	65 ≤ Al ₂ O ₃ < 75	-
	HA55	55 ≤ Al ₂ O ₃ < 65	-
	HA45	45 ≤ Al ₂ O ₃ < 55	-
Materiály šamotové	FC40	40 ≤ Al ₂ O ₃ < 45	-
	FC35	35 ≤ Al ₂ O ₃ < 40	-
	FC30	30 ≤ Al ₂ O ₃ < 35	-
Šamot s nízkým obsahem Al ₂ O ₃	LF10	10 ≤ Al ₂ O ₃ < 30	SiO ₂ < 85
Kyselý šamot	SS85		85 ≤ SiO ₂ < 93
Dinas	SL93		SiO ₂ ≥ 93

Zásadité ŽVM představují materiály s vysokým obsahem oxidu hořečnatého. Zbytek tvoří oxidy: Fe₂O₃, SiO₂, CaO a Al₂O₃ [27].

1.2.1.2 Netvarová žárovzdorná keramika

Netvarové žárovzdorné materiály se dodávají v sypkém stavu a ke zpracování a tvarování dochází až po smísení s pojivem v místě použití materiálu. Dělí se podle zdánlivé porozity na hutné, obyčejné a lehké. Jejich podíl na trhu stoupá, neboť při jejich výrobě nedochází ke konečnému výpalu, ten se provádí až při aplikaci těchto materiálů [27].

1.2.1.3 Oxidová žárovzdorná keramika

Do kategorie oxidové keramiky se řadí materiály tvořené jedním oxidem nebo směsí několika málo oxidů. Příprava směsí probíhá suchým či mokřým mletím, s požadavkem na co nejnižší kontaminaci a na minimum nežádoucích příměsí. Tvarování probíhá suchým lisováním, litím do sádrových či polymerních forem, plastickým způsobem s použitím plastifikátorů, izostatickým lisováním nebo injekčním vstřikováním. Slinování probíhá většinou při teplotách vyšších než 1500 °C a často jsou využívány netradiční postupy jako je žárové lisování nebo izostatické žárové lisování [2].

Nejpoužívanější oxidovou keramikou je keramika korundová. Dělí se většinou do čtyř skupin, a to podle obsahu Al_2O_3 , přičemž obsah oxidu hlinitého, a tedy i příměsí v materiálu výrazně ovlivňuje vlastnosti keramického střeptu. Vlastnosti skupin korundové keramiky jsou uvedeny v Tab. 3.

Tab. 3 Vlastnosti korundové keramiky podle obsahu Al_2O_3

Vlastnost	Symbol	Jednotka	Hodnota při obsahu Al_2O_3 (hm. %)			
			80- 86	87-95	96- 99	>99
hustota	ρ	$g \cdot cm^{-3}$	3,5-3,6	3,6-3,7	3,7-3,8	3,8-3,9
Objemová hmotnost	ρ_a	$g \cdot cm^{-3}$	3,2	3,4	3,5	3,7
Modul pružnosti	E	GPa	200	300	400	400
Pevnost v ohybu	R_f	MPa	200	250	280	300
Pevnost v tahu	R_{pt}	MPa	120	130	140	150
Pevnost v tlaku	R_{pd}	MPa	2000	2000	2000	3000
Tvrdość dle Vickerse	H_v	MPa	1500	1500	1600	2000
Koeficient délkové teplotní roztažnosti	$\alpha_{30-300\text{ }^\circ C} \cdot 10^{-6}$	K^{-1}	6	7	7,5	8
Tepelná vodivost	$\lambda_{30-300\text{ }^\circ C}$	$Wm^{-1}K^{-1}$	10-16	14-24	16-28	19-30

Z tab. 3 je zřejmé, že se zvyšujícím se obsahem oxidu hlinitého roste tvrdost, mechanická pevnost, tepelná vodivost a koeficient délkové teplotní roztažnosti korundové keramiky. Podle obsahu příměsí ve směsi dochází ke slinování korundové keramiky buď v přítomnosti kapalně fáze nebo v pevné fázi. Směsi s vysokým obsahem oxidu hlinitého (nad 99 hm. %) slinují s přísadou 0,1 až 0,5 hm. % oxidu hořečnatého. Tím se blokuje nežádoucí růst velkých krystalů na úkor malých, čímž se dosahuje zvýšení mechanické pevnosti materiálu. Při výpalu ve vakuu je, při vhodné velikosti zrn korundu, možnost docílení vymizení všech pórů a získání průhledného korundu. Materiály s nižším

obsahem oxidu hlinitého mají ve vsázce plavený kaolin či vysoce kaolinitický jíl, mastek nebo uhličitany alkalických zemin.

Teoretické hustoty $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ je možné dosáhnout pouze u keramiky s obsahem oxidu hlinitého vyšším než 99 hm. % s přídatkem 0,25 hm. % MgO, která je vypalována buď ve vakuu, ve vodíku nebo v kyslíku. Při výpalu v atmosféře vzduchu nebo v dusíku není dosažení teoretické hustoty možné, a to z důvodu rozdílné rozpustnosti a rychlosti difúze těchto plynů v oxidu hlinitém, která hraje podstatnou roli v konečném stádiu slinování [2].

Dopování MgO je obecně vnímáno jako platné pro úplné odstranění pórů z korundové keramiky. Nicméně existují studie, které neukazují žádný vliv MgO na růst zrn nebo dokonce popisují, že MgO inhibuje růst zrna, což umožňuje, aby póry zůstaly připojeny k pohybujiícím se hranicím zrn. Ačkoliv hnací silou slinování a zahušťování je povrchové napětí, existuje jen málo dokladů o empirickém vztahu mezi hustotou a povrchovým napětím. Dosud nebyl popsán žádný vztah mezi povrchovým napětím Al_2O_3 a dopingem MgO [12].

Při počátečním růstu zrn mají povrchové energie zásadní význam, protože relativní měrný povrch malých zrn je velký. Pro měrný povrch nad $125 \text{ m}^2/\text{g}$ je fáze $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ energeticky zvýhodněna díky mnohem nižší povrchové energii (pro sférické zrno $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ tato hodnota měrného povrchu odpovídá zhruba průměru 13 nm). Při počátečním růstu se tedy tvoří zejména metastabilní fáze, jelikož jsou termodynamicky stabilní, pokud je velikost zrn dostatečně malá. Aby došlo k transformaci na fázi $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, musí být zvýšena růstová teplota, čímž dojde k objemové difúzi [13].

1.2.1.4 Neoxidová žárovzdorná keramika

Mezi neoxidové materiály se řadí zejména výrobky na bázi karbidů, nitridů a boridů. Tyto materiály mají vysoké teploty tání až $1800 \text{ }^\circ\text{C}$ a vyznačují se vysokou tvrdostí [2]. Na rozdíl od oxidové keramiky, kde převládá iontová vazba, u nekyslíkaté keramiky převažuje kovalentní a kovová vazba.

Významnou skupinu tvoří karbidy, které se vyznačují vysokou tvrdostí, elektrickou i tepelnou vodivostí a dosahují nejvyšších teplot tání ze známých látek. Z karbidů má technický význam karbid křemíku (SiC). Vyrábí se redukcí oxidu křemičitého koksem v elektrických pecích. Díky své vysoké tvrdosti se používá jako brusivo. SiC vázaný jíly nebo oxidy se používá na méně náročné žárovzdorné aplikace. Z nitridů nachází uplatnění nitrid boru (BN) a konkrétně jeho hexagonální forma, která se vyznačuje dobrými izolačními vlastnostmi. Vyrábí se reakcí oxidu boritého s amoniakem při $1000 \text{ }^\circ\text{C}$.

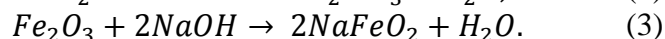
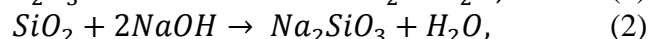
Pro vysokoteplotní účely jsou vhodné i grafitové materiály, které se vyznačují extrémní žárovzdorností a stabilitou [16].

1.2.2 Ostřiva

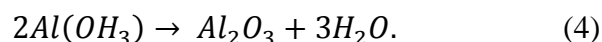
1.2.2.1 Oxid hlinitý

Oxid hlinitý je průmyslově vyráběn z přírodního bauxitu tzv. Bayerovým postupem. Bauxit je hornina, která obsahuje různý podíl hydroxidů a oxidů hlinitých, zejména gibbsit ($\text{Al}(\text{OH})_3$), boehmit ($\gamma\text{-AlOOH}$) a diaspor ($\alpha\text{-AlOOH}$). Další sloučeniny, které mohou být ve větší či menší míře obsaženy v této hornině jsou kaolinit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), goethit ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), hematit (Fe_2O_3), oxid sodný, oxid křemičitý a oxid titaničitý.

Při Bayerově procesu se jemně mletý bauxit rozkládá hydroxidem sodným v autoklávu při teplotě $250 \text{ }^\circ\text{C}$ a tlaku až $0,8 \text{ MPa}$. Během procesu probíhají nejprve reakce, kdy nerozpustné oxidy reagují s NaOH na rozpustné sodné soli:



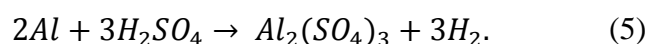
Následně se filtrací oddělí hlinitanový roztok a zůstává tzv. červený kal, jehož typická barva je způsobena právě přítomností oxidů železa. Poté se ke zředěnému roztoku přidají zárodečné krystaly $Al(OH)_3$ a po krystalizaci se odfiltruje vykrystalizovaný hydrargillit ($\alpha - Al(OH)_3$). Ten se následně kalcinuje při teplotě 1200 °C na Al_2O_3 podle rovnice [2], [11]:



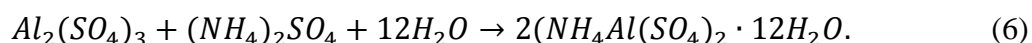
Obecně oxidy hlinité připravené Bayerovým procesem obsahují přibližně 0,5 % Na_2O , což může způsobovat zhoršení některých vlastností. Ion Na^+ je mobilní v elektrickém poli, tudíž dochází ke zhoršení elektrických vlastností, může být vyluhován během mokrého zpracování, což nepříznivě ovlivňuje reologii, pH a stabilitu. Při slinování se mohou tvořit sloučeniny jako např. $Na_2O \cdot 11Al_2O_3$, které mají negativní vliv na hustotu, pevnost, odolnost proti teplotnímu šoku a proti korozi. V důsledku toho existuje vysoká poptávka po oxidu hlinitém s nízkým obsahem sodíku. Toho lze docílit například přidáním halogenidů, síranů nebo boritanů během procesu, které reagují za vzniku těkavých nebo rozpustných sodných solí, které lze poté snadno odstranit [5].

Hlavní část produkce Al_2O_3 se využívá při výrobě kovů, keramiky, žárovzdorných materiálů a brusiv. Odlišné požadavky na kvalitu Al_2O_3 , zejména v žárovzdorných aplikacích nicméně vyžadují speciální přípravu. Jednou z úprav výroby oxidu hlinitého je příprava, která zajišťuje vysoký obsah korundu. Jedná se o tzv. mineralizaci, což je kalcinace oxidu za přídavku hydratovaného fluoridu hlinitého ($AlF_3 \cdot H_2O$). Ten způsobí urychlení přeměny právě na korund, jehož krystaly mají destičkovitý tvar a jejichž velikost se pohybuje v rozsahu $d = 5$ až $10 \mu m$.

Další metoda přípravy je tepelný rozklad podvojného síranu hlinito-amonného, přičemž výsledným produktem je velmi čistý oxid hlinitý. Výchozí látkou je velmi čistý kovový hliník, který se rozpouští v kyselině sírové na síran hlinitý podle rovnice:



Krystalizace podvojného síranu hlinito-amonného se dosáhne přídavkem roztoku síranu amonného [2]:



Dalším krokem je kalcinace podvojného síranu hlinito-amonného, jejíž produktem je $\gamma - Al_2O_3$, s vysokým měrným povrchem a velmi malou velikostí částic $d = 0,011$ až $0,014 \mu m$. Takto připravené oxidy hlinité představují přesně definované čisté nanoprášky, které již v této podobě vykazují mnoho charakteristik, jako je schopnost slinování při nízké teplotě, vysoká chemická reaktivita a zvýšená plasticita.

Pro přípravu takovýchto prášků s přesně definovanými vlastnosti byla vyvinuta řada metod: 1. syntéza za vysoké teploty, 2. chemická syntéza včetně metody sol-gel, 3. mechanické procesy jako je vysokoenergetické mletí.

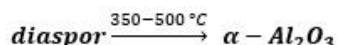
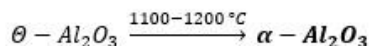
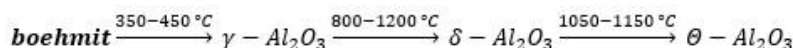
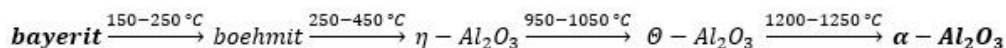
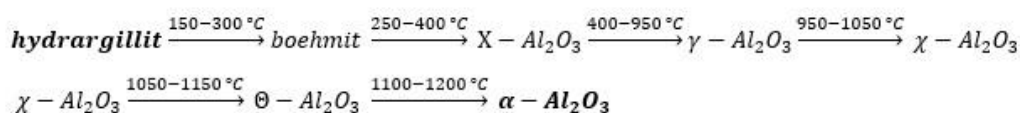
Syntéza za vysoké teploty spočívá ve vstříkávání vhodného plynného nebo kapalného prekurzoru obsahujícího hliník do zdroje intenzivního tepla (laser, plazma, acetylenový nebo vodíkový plamen). Zde se prekurzor rozkládá a přechází na oxid. Ve většině případů se takto tvoří přechodné aluminy a pro získání $\alpha - Al_2O_3$ je nutné další

vysokoteplotní zpracování. Mezi používané prekurzory patří kovové organické sloučeniny např. trimethylaluminium. Tímto způsobem lze připravit metastabilní prášky oxidu hlinitého s velikostí částic $d = 5$ až 70 nm.

Chemické metody přípravy využívají většinou rozklad anorganických solí hliníku a hydroxidů hliníku nebo organokovových sloučenin hliníku při nízkých či středních teplotách. Mezi typické prekurzory patří dusičnan hlinitý a hydroxidy hlinité. V posledních letech byly rozsáhle studovány metody přípravy sol-gel, jejichž cílem bylo snížení velikosti částic a snížení teploty při které se tvoří $\alpha - Al_2O_3$ z přechodných alumin pod 1000 °C. Zde jsou obvykle jako prekurzory používány kovové alkoxidy. Uplatnění této metody však omezuje vysoká cena alkoxidů a dlouhá gelační perioda. Další metoda přípravy pomocí procesu sol-gel je založená na generování ve vodě rozpustných kovových komplexů s dusičnanem hlinitým a kyselinou citrónovou (citrátů). Výsledné vlastnosti Al_2O_3 získaného metodou sol-gel, se řídí několika faktory, jako je například teplota, která řídí fázové transformace a na které závisí výsledná velikost částic. Další roli hraje například molární poměr výchozích surovin. Bylo zjištěno, že zvyšující se poměr kyseliny citrónové ku dusičnanu hlinitému přispívá k fázové transformaci $\gamma - AlOOH$ na $\alpha - Al_2O_3$, přičemž molární poměr 1:1 poskytuje dobře dispergovaný prášek $\alpha - Al_2O_3$, s velikostí částic 200 nm [33].

Mechanické procesy výroby prášků oxidu hlinitého jsou založeny na rozměňování hrubozrnných prášků vysokoenergetickým mletím. V tomto případě se dosahuje minimální velikosti částic pouze 40 nm. Další mechanické namáhání totiž může vést k agregaci zrn a zahuštění. Bylo zjištěno, že vysokoenergetické kulové mletí $\gamma - Al_2O_3$ s malou frakcí nanokrystalů $\alpha - Al_2O_3$ usnadňuje přeměnu mletého prášku na $\alpha - Al_2O_3$ [2], [4].

Sled modifikačních přeměn Al_2O_3 závisí na druhu výchozího hydroxidu (Obr. 6). Konečným stupněm je každopádně ve všech případech $\alpha - Al_2O_3$. Dehydratace hydroxidů probíhá vždy nejsnadněji cestou, tak aby docházelo k co nejmenším změnám v kyslíkové mřížce. Ku příkladu diaspor přechází v $\alpha - Al_2O_3$ již při 500 °C, neboť obě modifikace mají kyslíky v hutném hexagonálním uspořádání. Nicméně boehmit nejprve přechází na některou z γ - modifikací, protože má podobné kubické uspořádání kyslíků. Tato podobnost mezi strukturou výchozí látky a produktu se nazývá topotaxe [16].



Obr. 6 Schéma modifikačních přeměn Al_2O_3 (převzato z [16])

Reaktivní alumina (RA) je označení pro jemně rozemletý, kalcinovaný oxid hlinitý, jehož podstatná část (20 až 90 %) je tvořena z částic menších než 1 μm . Při výrobě RA je zapotřebí velmi intenzivní mletí, což je prováděno zejména suchým mletím v kuličkovém

mlýně s keramickými tělesy po dobu delší než 24 hodin. Reaktivita je chápána ve smyslu snadnějšího slinování na nejvyšší dosažitelnou hustotu při teplotě nižší o 100 až 200 °C, než je běžná teplota slinování nereaktivních prášků. RA také snadno reaguje a slinuje s dalšími složkami v agregátu a matrici, což je doloženo tvorbou mullitové vazby s jílem, tvorbou CA_6 s hlinitanovým cementem nebo tvorbou spinelu s MgO in situ.

Podle teorie slinování je rychlost slinování v počáteční fázi (tvorba krčku a růst krystalů) silně ovlivněna velikostí krystalů. Snížení velikosti krystalů na 1/10 původní velikosti (např. z 5 na 0,5 μm) usnadňuje slinování 1000 \times až 10 000 \times . To odpovídá vysoké tepelné reaktivitě RA. Vývoj RA a moderních žárobetonů rozšířil možnosti použití až nad 1600 °C.

Prášky RA lze obecně rozdělit do dvou skupin, které se liší způsobem distribuce velikosti částic. První skupina disponuje monomodální distribucí velikosti částic, což znamená jeden hlavní pík v distribuci kolem konkrétní hodnoty velikosti částic (hodnoty blízké, ale ne nutně rovné D50). Druhá skupina se vyznačuje multimodální distribucí velikosti částic což odpovídá více píkům. Ať už se jedná o jakoukoliv skupinu, v zásadě platí, že čím je širší pík distribuce velikosti částic, tím je vyšší hustota uspořádání částic. Naopak nejnižší hustoty v uspořádání částic je dosahováno při monomodální distribuci s velmi úzkým píkem. Monomodální RA se vyznačují tím, že více než 80 % částic má velikost nižší než 1 μm , což je činí velice reaktivní. Jejich velikost částic se pohybuje okolo 0,3- 0,5 μm . Jejich hustota před slinutím je nízká, obvykle 54- 55 % teoretické hustoty $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (3,98 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), nicméně hustota po výpalu dosahuje až 98 %. Multimodální RA mají různé obsahy (20- 70 %) reaktivních částic (<1 μm). Poměr mezi množstvím reaktivních částic a množstvím větších částic určuje rovnováhu mezi schopností vyplnění dutin a reaktivitou. U multimodálních RA není střední velikost D50 charakteristickým parametrem, nýbrž pouze ukazatelem jejich jemnosti. Jejich hustota před slinutím je obvykle vyšší než u monomodálních RA a pohybuje se v rozmezí 62- 68 % teoretické hustoty. Dosažitelná hustota po výpalu závisí na stupni reaktivity a pokud jsou tyto prášky lisovány a vypalovány samostatně, její hodnota může být až 96 % teoretické hustoty. Teplota slinování je o 100- 150 °C vyšší než teplota potřebná k úplnému zahuštění monomodální RA [14].

1.2.3 Pojiva

V keramické technologii jsou jako pojiva označována aditiva, které zajišťují spojování částic, a to jakýmkoliv mechanismem. Po smíchání pojiva s ostřivem následují další kroky zpracování a tvarování vedoucí k výslednému produktu [19]. Jako pojiva jsou používány:

- plastické jíly, k jejichž zpevnění dochází zejména při výpalu tzv. keramickou vazbou,
- cementy, k jejichž zpevnění dochází reakcí s vodou – hydraulickou vazbou,
- organické látky- organicko- chemická vazba
- anorganické sloučeniny, ke zpevnění dochází za pokojových teplot vlivem různých chemických reakcí- anorganicko- chemická vazba [27].

Teplotní rozmezí působení jednotlivých pojiv je uvedeno v Tab. 4.

Tab. 4 Teplotní rozmezí pojiv podle typu vazby [27]

Typ vazby	Teplotní rozsah působení [°C]	
	začátek	konec
Keramická	1000	tavení
Hydraulická	20	600
Organicko- chemická	50	250
Anorganicko- chemická	20	1400

1.2.3.1 Plastické jíly

Plastické jíly dosahují svých pojivových vlastností po rozdělení s vodou. Ke zpevnění systému dochází již při vysušení, kdy dochází o fyzikální spojování jemných částic. Finálních pevností se ale dosahuje při výpalu, kdy dochází k odštěpení chemicky vázané vody a k dalším chemickým reakcím, které vedou k tvorbě keramické vazby [2].

1.2.3.2 Cementová pojiva

Nejpoužívanějším hydraulickým pojivem pro ŽVM je hlinitanový cement (CAC). Rozpouštěním bezvodých fází cementu se zvyšuje koncentrace Ca^{2+} a $Al(OH)_4^-$ v roztoku až do doby, než koncentrace dosáhne limitu rozpustnosti, po kterém následuje vysrážení hlinitanu vápenatého, což umožňuje další rozpouštění bezvodých fází. V důsledku toho probíhá cyklický proces srážení iontů a rozpouštění, dokud není spotřebována většina částic bezvodého cementu. Komerční hlinitanové cementy se skládají zejména z bezvodých fází: CA ($CaO \cdot Al_2O_3$, 40- 70 hm. %), CA₂ ($CaO \cdot 2Al_2O_3$, <25 hm. %), C₁₂A₇ ($12CaO \cdot 7Al_2O_3$, <3 hm. %). CA₂ představuje nejvíce žárovzdornou fázi na rozdíl od C₁₂A₇ [23].

Cementová pojiva se obvykle skládají z bezvodých oxidů, které v přítomnosti vody tvoří hydratované fáze, které poskytují materiálu soudržnost. Reologické chování a vývoj pevností během hydratace jsou silně ovlivněny typem hydraulického pojiva a jeho kinetikou hydratace.

1.2.3.3 Fosforečná vazba

Fosforečná vazba se využívá u ostřiv na bázi hlinitokřemičitanů, přičemž se do systému přidává kyselina fosforečná nebo fosforečnany sodné a draselné. Působením fosforečnanů vznikají především fosforečnany hlinité. Při působení zvýšenou teplotou dochází nejprve k dehydrataci a vzniku polyfosforečnanů, poté ke vzniku $AlPO_4$, který se při teplotách nad 1500 °C rozkládá, ze systému odchází P_2O_5 a utváří se keramická vazba [2].

1.2.3.4 Vazba s vodním sklem

Vodní sklo představují ve vodě rozpustné křemičitany sodné a draselné. Vzhledem k přítomnosti alkálií jsou směsi používány spíše jako ohnivzdorné. Alkalinita způsobuje taktéž další nežádoucí efekt, a to vznik výkvětů na vyzdívce [2].

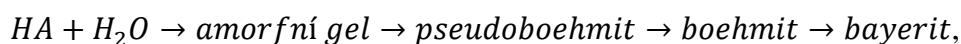
1.2.3.5 Hydratovatelný oxid hlinitý

Hydratovatelný oxid hlinitý (HA) se používá jako pojivo v bezcementových aplikacích.

Hlavní výhody oproti cementům jsou lepší tepelné vlastnosti v žárovzdorných aplikacích a lepší odolnost taveninám. Nachází uplatnění ve speciálních žárovzdorných vyzdívkách, kde je požadavek na nulový obsah CaO. Nevýhodou oproti cementovým pojivům může být nutnost delší doby míchání a použití většího obsahu vody v záměsi. Tato skutečnost vede k používání tohoto pojiva zejména pro předem odlité výrobky, nikoliv pro aplikace přímo v místě použití [20].

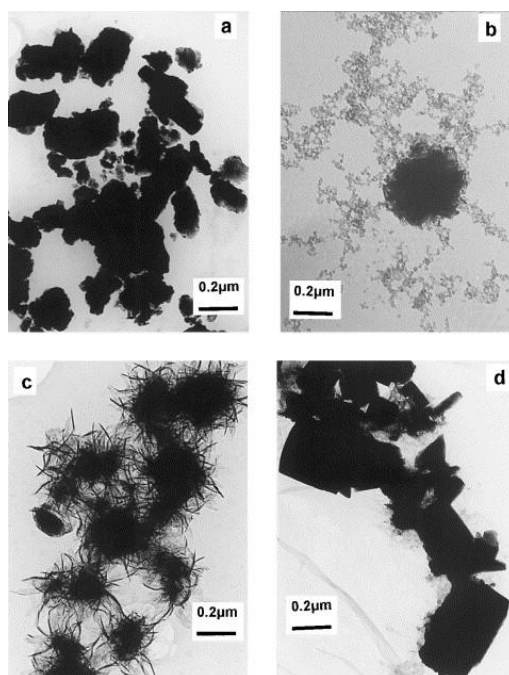
HA se používá jako anorganické pojivo pro lící techniky díky své schopnosti rehydratace. HA s vhodným množstvím vody vykazují dostatečnou tekutost a tuhost, která je velmi podobná přírodním jílům [21].

HA se získává rychlou kalcinací gibbsitu při 400- 800 °C po dobu kratší než 1 s. Výsledkem je kvazi- amorfni produkt s obecným složením $Al_2O_3 \cdot x H_2O$ (kde $0,2 < x < 1$). Takto získané HA se zásadně liší od produktů získaných postupnou kalcinací gibbsitu. Jsou silně defektní, mají zvýšenou povrchovou energii a vykazují vyšší chemickou reaktivitu. Při kontaktu s vodou rehydratují a částečně se přeměňují na soly a gely a dále krystalizují za vzniku hydroxidů hliníku. Během rehydratace dochází ke značným morfologickým změnám, a to v závislosti na teplotě, čase a pH. Dochází k následujícím transformacím [22]:



během hydratace se tvoří silná vrstva gelu okolo zrna HA, následně část gelu krystalizuje na bayerit a v menší míře na boehmit. Zbývající gelové fáze obsahují pseudoboehmit a amorfni fázi. V závislosti na pH a hydratační teplotě mohou dosahovat zbývající gelové fáze až 60 %. Mechanickou pevnost získává materiál prorůstáním krystalů bayeritu a gelu, čímž dochází k vyplnění pórů a ke snížení mezifázových defektů. Dochází k vytvoření nových krystalových struktur na povrchu agregátů, které spojují sousední zrna s okolní maticí (Obr. 7).

Hydratační proces lze rozdělit do čtyř stádií: 1. perioda intenzivní hydratace zrn vodou, 2. indukční perioda, 3. perioda s maximální rychlostí vývinu tepla a 4. perioda se snižujícím se množstvím vývoje tepla [22], [23].



Obr. 7 Rehydratace HA (a- původní HA, b- 30 minut po rehydrataci, c- 20 hodin po rehydrataci, d- 100 hodin po rehydrataci) [22]

1.2.3.6 Metoda Sol- gel

Sol- gel proces je metoda přípravy keramických materiálů chemickou syntézou. Výhodou pojení metodou sol- gel je oproti tradičním metodám především vyšší dosažitelná čistota a homogenita produktu, a také nižší teplota zpracování. Touto metodou lze připravit jak částice s definovanou velikostí a tvarem, tak i monolitické objekty. Metoda poskytuje možnost řídit strukturu materiálu v měřítku nanometrů.

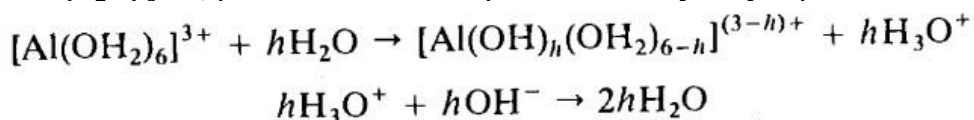
K přípravě monolitů se používají tři přístupy: gelovatění roztoku koloidních prášků, hydrolyza a polykondenzace alkoxidových nebo dusičnanových prekurzorů s hyperkritickým sušením gelů, hydrolyza a polykondenzace alkoxidových prekurzorů s následným sušením v okolní atmosféře. Pod pojmem sol se rozumí disperze koloidních částic v kapalině, přičemž koloidy jsou pevné částice o průměru 1- 100 nm. Gel je propojená pevná síť s póry mikrometrických rozměrů a polymerními řetězci, jejichž průměrná délka je větší než mikrometr.

Pokud se kapalina z propojené pevné gelové sítě odstraní jako plynná fáze za hyperkritických podmínek (sušení v kritickém bodě), síť se nerozpadá a vzniká aerogel o nízké hustotě. Aerogely mohou mít objem pórů až 98 %. Pokud je kapalina z gelové sítě odstraněna sušením při tlaku shodujícím se s tlakem okolí, dochází v určité míře ke smrštění a monolit se nazývá xerogel.

Podstatou sol- gel procesu je vznik vazby mezi kovem a kyslíkem (Me- O- Me). Dochází v podstatě k polykondenzační reakci mezi hydroxidy kovů, přičemž dochází ke vzniku lineárních nebo prostorových polymerních útvarů a ze solu se stává gel. Samotná gelace je pozvolný proces, který může trvat až několik hodin. Koloidní metoda, která vychází z koloidních vodních roztoků oxidů kovů je vhodná zejména pro oxidy: SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, ZrO₂ [28].

Koloidní alumina (dále KA) je stabilní sol koloidních částic boehmitu, případně dalších hydroxidů a oxo-hydroxidů hlinitých. Již v 70. letech 20. století došel Yoldas k závěru, že hydrolyzou a kondenzací hlinitých alkoxidů je možné připravit monolitické gely aluminy.

Iont Al³⁺ má koordinační číslo pro vodu 6 a existuje při pH < 3 jako nehydrolyzovaná spécie [Al(H₂O)₆]³⁺, přičemž s rostoucím pH dochází k hydrolyze podle rovnice:



kde h je molární poměr hydrolyzy, který odpovídá poměru OH:Al. Následná kondenzace dává za vznik polynukleárním hydroxidům nebo oxo- hydroxidům, které mohou být stabilní, nicméně jsou metastabilní s ohledem na srážení bayeritu. Metastabilní hydroxidy a oxo-hydroxidy mohou vznikat a následně se opět rozpouštět. Distribuce různých forem závisí na podmínkách hydrolyzy, přičemž při nižším pH vznikají polynukleární formy [Al₂(OH)₂(H₂O)₄]⁴⁺ a [Al₃(OH)₄(H₂O)₉]⁵⁺ a při vyšším pH vzniká takzvaný velký Al₁₃ iont [AlO₄Al₁₂(OH)₂₄(H₂O)₁₂]⁷⁺. Při molárním poměru hydrolyzy h > 2,46 (teoretická hodnota pro vznik iontu Al₁₃) dochází k rychlé kondenzaci amorfních nebo slabě krystalických fází. Běžná krystalická fáze je pseudobohmit. Stupeň krystalinity, velikost částic a chemické složení gelových alumin závisí na teplotě, finálním pH, iontovém složení a koncentraci výchozích roztoků [34].

Právě změnou iontové síly či pH lze narušit stabilitu hlinitého solu a docílit tak zgelovatění. K přechodu solu na gel dochází při působení monovalentních aniontů po dosažení kritické iontové síly, jejíž hodnota se zvyšuje s rostoucí velikostí aniontu. Působení dvojmocných aniontů je složitější proces, který zahrnuje specifickou adsorpci a tvorbu komplexů s rozpuštěnými hlinitanovými spéciemi [35].

Částice oxidu hlinitého ve vodě mají izoelektrický bod pH ≈ 9. Jsou-li částice v solu

stabilizované na $\text{pH} \approx 4$ pomocí kyseliny, lze použít močovinu k posunu pH směrem k 9, což vede ke koagulaci solu. Pro praktické využití je zásadní doba gelace čili doba, za kterou po přidání gelačního činidla přejde sol v gel. Při změně pH dochází k rychlé koagulaci, zatímco při změně iontové síly k pomalejší koagulaci, která je způsobena přeuspořádáním částic. Při změně pH k tomuto přeuspořádání nedochází, jelikož uspořádání částic je nevratně zafixováno [36].

1.2.4 Technologie výroby

Výroba ŽVM se zakládá na tepelné úpravě surovin, ze kterých se následně připravují netvarové výrobky nebo směsi na zhotovení tvarových výrobků, které svůj tvar a konečné vlastnosti získávají výpalem nebo použitím vhodných pojiv.

Důležitým prvkem při výrobě je kontrola zrnitosti surovin, přičemž záměrem je docílit co nejtěsnějšího uspořádání a tím pádem vysokého stupně vyplnění prostoru [17].

1.2.4.1 Lisování

Lisování patří mezi nejčastější způsoby tvarování ŽVM a je definováno jako zhutnění tvarovacích směsí ve formách pomocí tlaku. Mezi výhody této metody patří zejména rozměrová přesnost výrobku, úspora energie při sušení a možnost snadné automatizace. Plastické směsi se lisují ovlhčené 5 až 12 % vody a tlaky se pohybují od 20 do 60 MPa. K neplastickým směsím se přidávají látky pro usnadnění slinování, např. polyvinylalkohol.

Cílem lisování je dosáhnout co nejvyšší hustoty vylisku, což zaručí nižší smrštění během výpalu. Velikost tlaku během lisování klesá se vzdáleností od pístu, a protože pórovitost v kterémkoliv bodě vylisku závisí na působícím tlaku, zvětšuje se tím pádem se vzdáleností od pístu. Tato nerovnoměrná hutnost výrobku způsobuje vznik trhlin při uvolnění tlaku. Pro lepší rozložení tlaků se tedy využívá oboustranné lisování, kde dno formy působí stejným tlakem jako vrchní píst. Další možností je izostatické lisování neboli lisování všestranným tlakem, které je vhodné i pro výrobky větších tvarů. Lisovaná látka je umístěna do deformovatelné formy, nejčastěji pryžové, uložené v tlakovém médiu, ve kterém dochází k působení tlaku ze všech stran prostřednictvím kapaliny. Odpadá tření o stěny formy a účinku tlaku je vystavená větší plocha, což má za následek vyšší konečné hutnosti.

Speciálním typem je lisování žárové, které probíhá v elektrických pecích s vysokofrekvenčním nebo odporovým ohřevem. Jelikož dochází k lisování při vysokých teplotách, dochází zároveň i ke slinování přímo ve formě při konstantním tlaku. Formy a razníky jsou většinou z grafitu [16], [17].

1.2.4.2 Tvarování plastického těsta

Tvarování plastických těst se provádí různými technikami, od jednoduchých ručních tvarování až po kompletně mechanizované procesy. K homogenizaci a odvzdušnění dochází zpravidla na pásmovém lisu, ze kterého se odřezává konečný tvar. Využívá se zejména pro výrobu cihel a tyčí a jako výchozí látky mohou být použity i směsi neplastické, modifikované organickými plastifikátory (methylcelulóza nebo polyvinylalkohol). Odřezáváním z pásmového lisu lze také vyrábět pouze předběžný hrubý tvar, který se pak lisuje v ocelových formách [16].

1.2.4.3 Sušení

Sušení je podstatný proces, při kterém se v keramické technologii z materiálu odstraňuje volná i kapilární vlhkost, přičemž je požadováno, vzhledem k energetické náročnosti

děje, aby tento proces proběhl v co nejkratší době. Nicméně nesprávně zvolená rychlost sušení může vést ke vzniku trhlin a defektů ve výrobku. Rozlišují se nejméně dvě stádia sušení, které se liší mechanismem průběhu. První stádium probíhá konstantní rychlostí sušení za konstantní teploty a druhé vykazuje klesající rychlost sušení při konstantní teplotě. Nezávadného sušení je dosaženo takovou rychlostí vypařování vody z povrchu, kdy se kapilárně vázaná voda stihne dostat k povrchu. Pokud se kapilárně vázaná voda nestihne přivádět na povrch, dochází na povrchu k většímu smrštění než uprostřed materiálu. Tím pádem dochází k vnitřnímu pnutí, které může vést až ke vzniku trhlin.

Rychlost objemového úbytku vlhkosti z povrchu lze vyjádřit vztahem:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{AK\Delta c}{\eta l}, \quad (9)$$

kde A je konstanta, K je permeabilní koeficient, Δc je rozdíl koncentrací vlhkosti na povrchu a uvnitř výrobku, η je viskozita vody a l je tloušťka (v případě sušení z obou stran je l - poloviční tloušťka). Rychlost odpařování vody z výrobku se reguluje vlhkostí, teplotou a rychlostí proudění okolního vzduchu. Nejeftektivnějšího sušení se dosahuje tzv. vlhkostním sušením. Výrobky se umístí do vlhké atmosféry a zahřejí na určitou teplotu, přičemž ještě neprobíhá odpařování vody. V momentě, kdy má výrobek požadovanou teplotu v celém objemu se začne postupně snižovat vlhkost prostředí, přičemž se z materiálu uvolňuje vlhkost. Sušení tímto způsobem probíhá výrazně rychleji než při zvyšování teploty v suchém prostředí [2], [16].

1.2.4.4 Výpal

Teploty výpalu ŽVM se pohybují okolo 1700 °C a celková doba výpalu může trvat několik hodin. Značnou část této doby nicméně zaujme vyhřátí a chlazení materiálu. Samotný proces slinování, který probíhá při nejvyšší dosažené teplotě, zaujímá pouze zlomek z celkové doby výpalu.

Během výpalu také dochází k řadě doprovodných procesů, jako jsou rozklad hydrátů, uhličitánů a modifikační přeměny. Důležitost je také kladena na optimalizaci rychlosti chlazení, která je limitována vznikem tahových napětí na povrchu materiálu. Řízeným ochlazením lze dosáhnout zlepšení zejména mechanických vlastností.

Během slinovací fáze platí exponenciální vztah mezi teplotou a dobou potřebnou k výpalu (rychlostí slinování):

$$\log \frac{t_1}{t_2} = A \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (10)$$

kde t_1 je čas potřebný k dosažení požadovaného stupně slinutí při teplotě T_1 a t_2 při teplotě T_2 , A je konstanta, která se pro různé materiály liší. Celkovou dobu výpalu nicméně limituje zejména rychlost ohřevu a ochlazení, při kterém nedochází k porušení výrobku [16].

1.2.4.5 Lehčení

Lehčené keramické materiály jsou tvarové výrobky, které ve své struktuře obsahují určitý podíl pórů. Snížení objemové hmotnosti se dosahuje různými způsoby, a to napěněním, přidávkem vyhořívajících nebo těkavých látek, zplyněním chemickou reakcí, přidávkem lehčeného plniva nebo kombinací těchto postupů [16].

Napěňování vzduchem

Princip napěňování vzduchem spočívá v odlévání suspenze do forem s přídavkem pěnotvorné látky. Tímto způsobem lze dosáhnout pórovitosti až 90 %. Napěnění keramických suspenzí zavedením vzduchových bublin je efektivní a levný způsob, při kterém lze účinně řídit strukturu a rozložení pórů. Důležitým faktorem je stabilizace pěny, jelikož mikrostrukturální vlastnosti keramických pěn, jako je morfologie, pórovitost a velikost pórů mají rozhodující vliv na konečné vlastnosti produktu. Ke stabilizaci se používají povrchově aktivní látky, povrchově modifikované částice nebo částečně hydrofobní částice [2], [24].

Na rozhraní fází plyn- kapalina, se polární skupiny stabilizátoru orientují k vodní fázi a nepolární k plynné fázi. Po nasycení této vrstvy směs tuhne a vzniká gel nebo polymer. S rostoucí teplotou a s dobou se stálost systému zhoršuje. Největší vliv na stabilitu systému má hustota keramické fáze, vlhkost výchozí suspenze, obsah pěny vzhledem k tuhé fázi a pH suspenze [25].

Přídavek vyhořívajících příměsí

K základní keramické směsi, která je tvořena zejména ostřivem a pojivem, se u tohoto typu lehčení přidává navíc vyhořívající příměs. Jsou to zejména organické látky jako koks, rozemleté uhlí, piliny nebo škrob. Nejvhodnější příměsi jsou takové, které neobsahují ideálně žádné popeloviny. Je nežádoucí, aby v těchto příměsích byly přítomny alkalické kovy a kovy alkalických zemin, na druhou stranu přítomnost oxidů, které jsou již součástí lehčeného materiálu není škodlivá [2].

Pórovitost materiálu nemusí nutně vzrůstat rovnoměrně se vzrůstajícím podílem vyhořívající příměsi. Jejich přídavky jsou účinné max. do 50 %, další přídavky způsobují výrazné zhoršení mechanických vlastností. Během tepelného procesu dochází k vyhořívání příměsí celkem ve třech stádiích:

- hoření těkavých složek,
- reakce zbytků uhlíku s redukovatelnými oxidy keramického materiálu
- oxidace uhlíku v pecní atmosféře [25].

Vývin plynných komponent chemickou reakcí

K lehčení materiálu dochází chemickou reakcí, při které vzniká plyn a dochází k tvorbě bublinek. Mohou to být reakce mezi karbonáty a kyselinami za uvolňování CO_2 , reakce kyselin a zásad se solemi, reakce mezi kovy a kyselinami za vývoje vodíku, oxidace a rozklad v tavenině. U vysoce hlinitých keramických materiálů nachází uplatnění přídavek hliníku a hydroxidu sodného, které spolu reagují za vzniku vodíku a nedochází ke zhoršení žárovzdorných vlastností [25].

Přídavek těkavé látky

Těkavé látky představují sloučeniny, které se za zvýšené teploty odpařují nebo sublimují. Jsou to nejčastěji organické látky (pěnový polystyren, parafin, naftalen) a na rozdíl od vyhořívání příměsí přímo v keramickém materiálu, těkavé látky nejprve vytěkají a shoří až mimo výrobek [2].

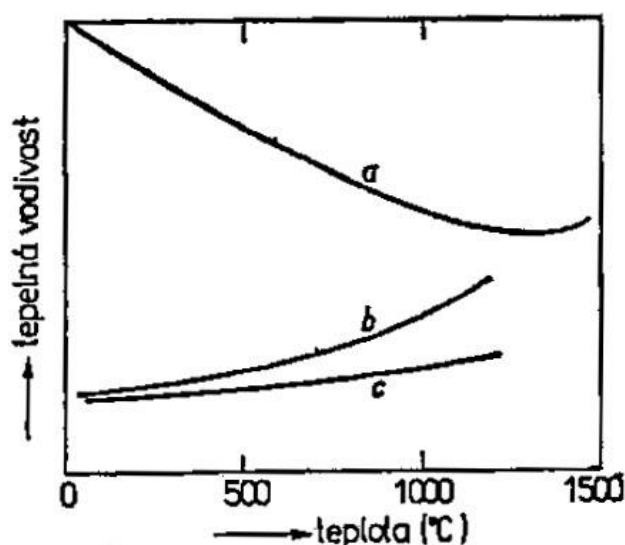
Přídavek lehčeného plniva

Lehčená plniva nachází uplatnění spíše u netvarových žárovzdorných materiálů. Používá se zejména expandovaný perlit a dutý kuličkový korund, který disponuje vynikajícími žárovými vlastnostmi [25].

1.2.5 Tepelné vlastnosti

Mezi nejdůležitější tepelné vlastnosti ŽVM patří teplotní roztažnost a tepelná vodivost. Teplotní roztažnost je charakteristická vlastnost ŽVM, která popisuje jejich deformaci při zvýšené teplotě. Obecně můžeme ŽVM podle teplotní roztažnosti rozdělit do tří skupin. Vysokou roztažnost vykazují materiály dolomitové a magnezitové, střední roztažnost materiály korundové a nízkou například šamot a karbid křemíku. Teplotní roztažnost patří ke vratným objemovým změnám, které probíhají při zahřívání ŽVM.

Tepelná vodivost dává informaci o tepelných ztrátách během procesů v peci a vypovídá také o odolnosti materiálu ke změnám teploty. Tepelná vodivost keramických materiálů může být přímo úměrná i nepřímo úměrná teplotě. Je závislá na prostorovém uspořádání, fázovém složení a na porositě. Vliv pórů na tepelnou vodivost je zobrazen graficky na Obr. 8 [10], [16].



Obr. 8 Graf závislosti tepelné vodivosti na teplotě (a- hutná keramika, b- velké póry, c- malé póry) [16]

Další důležitou vlastností ŽVM je odolnost proti náhlým změnám teploty. Při náhlé změně teploty vznikají v materiálu teplotní gradienty mezi povrchem a vnitřní částí, což vede k vnitřnímu napětí a v mezním případě až ke vzniku trhlin. U izolačních ŽVM může tímto způsobem docházet ke vzniku trhlin, nicméně její šíření z povrchu do hloubky je zastaveno v momentě, kdy narazí na pór nebo na fázové rozhraní. Nedochozí tím pádem k lomu, dochází pouze ke snížení mechanických pevností. Odolnost vůči náhlým změnám teploty také závisí na podílu a velikosti ostřiva. Lepších vlastností se tedy dosahuje, pokud je materiál pórovitý a obsahuje hrubá zrna ostřiva [16].

1.2.6 Koroze

Koroze ŽVM znamená chemické nebo fyzické poškození způsobené okolním prostředím, kdy dochází ke ztrátě tloušťky a hmotnosti materiálu. Toto korozivní prostředí obvykle zahrnuje roztavené fáze, které s ŽVM reagují při zvýšených teplotách, což má za následek opotřebení ŽVM. K poškození může docházet i působením plynů, které jsou s ŽVM také v kontaktu. Tato působení nemusí být okamžitě zřetelná, nicméně mají vliv na procesy, které při aplikacích probíhají. Vzhledem ke komplexnosti a složitosti procesů vedoucích ke korozi, neexistuje způsob odhadu odolnosti materiálu vůči korozi.

Existují dvě možnosti posuzování míry koroze. První nahlíží na korozi jako na chemický a fyzikální proces bez podrobného použití fázových rovnovážných diagramů,

tzv. fenomenologický přístup. Druhým je použití informací z fenomenologického přístupu a použití fázových rovnovážných diagramů, což je nutné k úplnému pochopení žárovzdorné koroze.

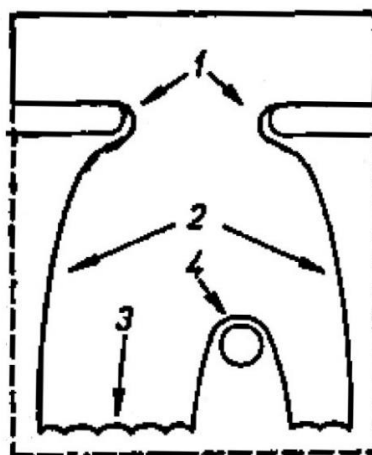
Prvním základním principem je, že kyselé ŽVM odolávají lépe kyselým prostředím, a naopak bazické mají tendenci odolávat lépe bazickým prostředím (stejně se stejným nereaguje). To znamená, že při splnění této podmínky mezi sebou nereagují minerální fáze a pouze vedle sebe koexistují, aniž by reagovali za vzniku nové fáze.

To, zdali je materiál kyselý nebo zásaditý vyplývá z jakých je složen oxidů a jak jsou v něm zastoupeny. Lze to vyjádřit například tzv. V- poměrem:

$$V = \frac{CaO+MgO+FeO+MnO}{SiO_2+P_2O_5+Al_2O_3+Fe_2O_3} \quad (11)$$

Pokud $V < 1$, materiál je charakterizován jako kyselý a pokud $V > 1$, materiál je zásaditý.

Působením taveniny na ŽVM dochází primárně ke třem typům koroze, a to ke korozi důlkové, hladinové a pod hladinové (Obr. 9). Hnací silou pod hladinové koroze je rozdíl hustoty taveniny a ŽVM a hnací silou hladinové a důlkové koroze je rozdíl povrchového napětí původní taveniny a taveniny kontaminované rozpuštěným ŽVM [10], [15].



Obr. 9 Schematické znázornění třech druhů koroze (1- hladinová koroze, 2- koroze vyvolaná volnou konvekcí, 3- pod hladinová koroze, 4- důlková koroze) [10]

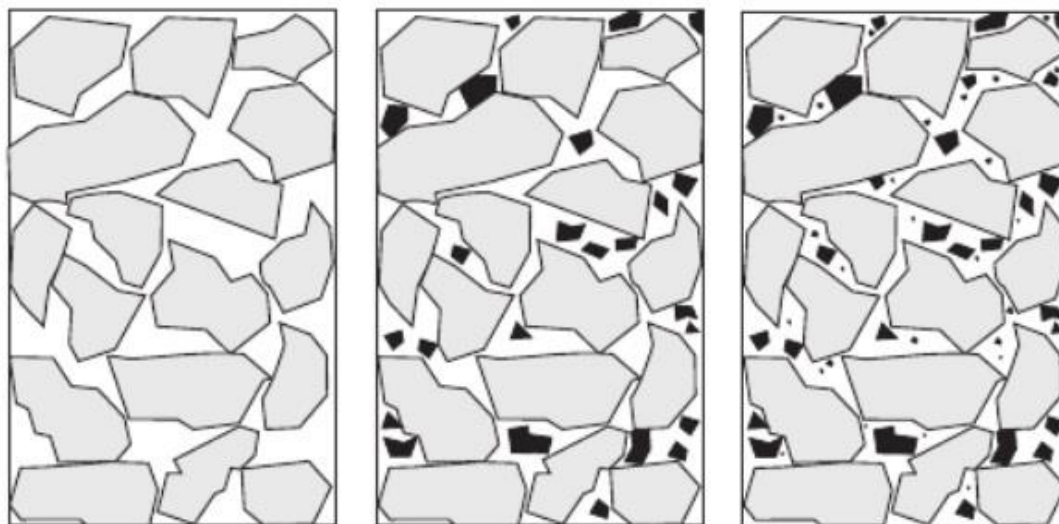
1.3 Distribuce a velikost částic

Velikost částic a jejich uspořádání v rámci materiálu je jedním z nejdůležitějších parametrů v materiálové vědě a technologii. Uspořádání a velikost částic tvoří důležitou vstupní informaci k řízení vysokoteplotních procesů, ovlivňuje reologické vlastnosti (zpracovatelnost), hutnost (pevnost) a rozměrovou stabilitu. Mírou velikosti je lineární rozměr, který je jednoznačně definován pouze pro kulovité částice, kdy jejich velikost odpovídá průměru, respektive poloměru. Pro částice jiných než kulovitých tvarů, se velikosti částic definují s ohledem na metodu měření. Nejrozšířenější jsou tzv. ekvivalentní průměry, které vyjadřují velikost nepravidelné částice jako průměr ekvivalentní koule [6], [7].

Stejně tak jako velikost, má podstatný vliv na výsledné vlastnosti nejen keramických materiálů také uspořádání částic, které značnou měrou ovlivňuje řízení vysokoteplotních a vysokotlakých procesů. Pokud uvažujeme kulovité částice stejné velikosti, pak nejhutnější možné uspořádání je s relativní hustotou 0,74, což odpovídá kubickému uspořádání (struktura hcp, fcc). Tyto částice mají koordinační číslo 12, čili 12 sousedů v přímém bodovém kontaktu. Na druhé straně nejjednodušší kubické uspořádání má relativní hustotu 0,52 a koordinační číslo 6. Pokud v systému dochází k nahodilému uspořádání, relativní hustota odpovídá hodnotě 0,64 a průměrné koordinační číslo je 7.

V keramické technologii je pro dosažení lepších vlastností nutné zaplnění prostou maximalizovat či definovaně předpovědět a ovlivnit. Vyšší hutnosti uspořádání je možno docílit použitím polydisperzních soustav nebo nekulovitých částic.

Pro dosažení optimální granulometrie bylo navrženo několik modelů, které popisují a předpovídají míru zaplnění prostoru částicového systému. Hlavním principem je zvolení částic správných velikostí a proporcí, kdy malé částice vyplňují dutiny mezi většími částicemi. Tyto malé částice opět obsahují dutiny, které jsou vyplněny menšími částicemi atd. (Obr. 10). Na základě těchto předpokladů rozlišujeme dvě hlavní teorie modelování částicových systémů, a to teorii kontinuální a diskrétní [6], [7].



Obr. 10 Schematicky znázorněné vyplňování dutin mezi částicemi [6]

1.3.1 Kontinuální teorie

Kontinuální přístup předpokládá, že v systému jsou přítomny všechny možné velikosti částic a že mezi částicemi neexistují žádné mezery. Již v roce 1907 byl navržen Fullerův-Thomsonův model, který odpovídá maximální hustotě zaplnění prostoru. Navržená distribuce je známá jako Fullerova ideální křivka, která je popsána rovnicí:

$$CPFT = \left(\frac{d}{D}\right)^n \cdot 100, \quad (7)$$

kde *CPFT* (cumulative percent finer than) je kumulativní distribuce částic, *n* odpovídá hodnotě 0,5, *d* je velikost částic a *D* je velikost největšího zrna. V současné době je kontinuální teorie využívána nejčastěji v podobě modifikovaného Andreassenova modelu. Klasický Andreassenův model předpokládá nekonečně malé částice, tento předpoklad zpřesnili Dinger a Funk pro částice konečné velikosti a upravili Andreassenovu rovnici s ohledem na minimální velikost částic v distribuci. Tento modifikovaný Andreassenův model je popisován rovnicí:

$$CPFT = \left(\frac{d-d_0}{D-d_0}\right)^q \cdot 100, \quad (8)$$

kde *CPFT* je kumulativní distribuce částic, *d* je velikost částic, *d*₀ je velikost nejmenší částice, *D* je velikost největší částice a *q* je distribuční koeficient. Exponent *q* může nabývat hodnot od 0,21 do 0,37 a to v závislosti na požadavcích na zpracovatelnost. Obecně platí, že se zvyšující se jemností zrn hodnota koeficientu *q* odpovídající křivky klesá.

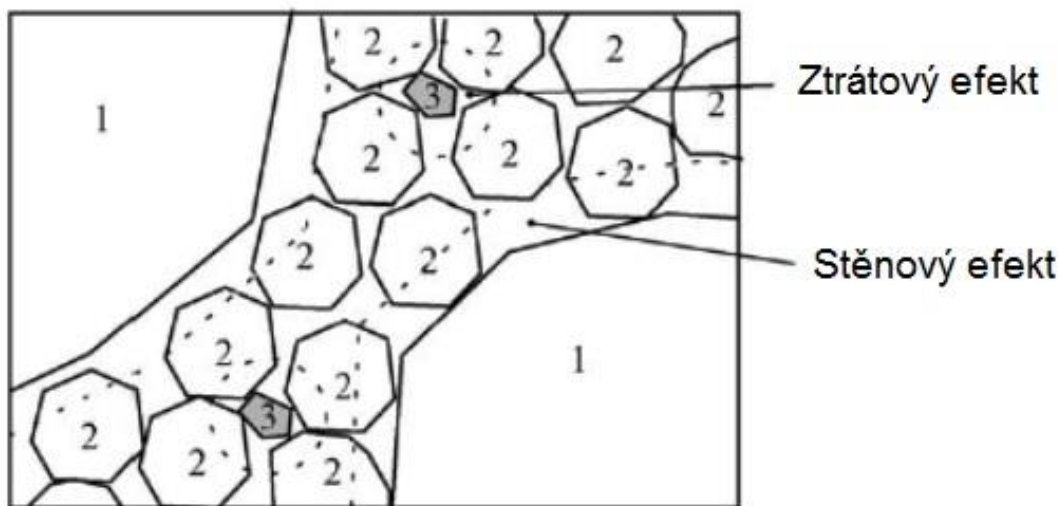
Využití modelů kontinuální teorie při návrhu receptury v praxi spočívá v proporcionaci dostupných surovin tak, aby reálná granulometrická křivka co nejvíce odpovídala křivce modelové [7], [8].

1.3.2 Diskrétní teorie

Diskrétní teorie granulometrie předpokládá rozdělení částic do jednotlivých tříd podle velikosti a také, že každá třída částic zaujme svoji maximální možnou hustotu v dostupném objemu. Minimálně jedna třída velikosti částic tvoří dominantní část, která je uspořádávána přednostně a mezery mezi částicemi jsou vyplněny částicemi menšími. Diskrétní modely se dělí na binární, ternární a multimodální.

Binární model vychází již z výzkumu Furnase [9]. Jeho teorie byla vytvořena pro částice kulovitěho tvaru a uvažuje předpoklad, že malé částice vyplňují prostor mezi většími částicemi, aniž by narušovaly jejich uspořádání. Furnas uvažoval ideální vyplnění prostoru dvěma velikostními třídami. V závislosti na objemovém podílu jemné a hrubé frakce lze uvažovat dva případy, kdy dominantní složku tvoří buď jemná frakce nebo hrubá. K ideálnímu vyplnění dojde pouze tehdy když průměr hrubých částic bude mnohonásobně vyšší než průměr jemných částic.

Model vyvinutý Furnasem nicméně nezohledňuje vzájemné interakce mezi částicemi, ke kterým může docházet, pokud nejsou průměry jemné a hrubé frakce výrazně odlišné. V zásadě dochází ke dvěma efektům, které snižují měrné zaplnění prostoru, a to ke stěnovému efektu a ztrátovému efektu (Obr. 11). Stěnový efekt nastává v případě, kdy izolovaná hrubá částice narušuje hustotu uspořádání jemné frakce a způsobuje zvýšení dutin. Ztrátový efekt lze pozorovat v případě, kdy se izolovaná jemná částice vklíní mezi hrubou frakci. Míra účasti těchto efektů v celkové distribuci částic je daná poměrem velikostí částic [7].



Obr. 11 Schematicky znázorněný stěnový a ztrátový efekt (převzato z [7])

Základní koncept ternárního modelu spočívá v tom, že menší částice (pro poměry průměrů malých a větších částic $>0,22$) jsou ve skutečnosti příliš velké na to, aby vyplnily mezery mezi částicemi většími. Tato skutečnost způsobuje vznik dvou oblastí ve výsledném uspořádání, oblasti sestávající se pouze převážně z velkých částic a oblasti, které jsou tvořeny zejména z menších částic, mezi kterými jsou diskrétně rozloženy částice větší.

U vícesložkového systému se předpokládá, že jakékoliv dvě přítomné složky tvoří binární směs. Pak se hustota distribuce pro celou vícesložkovou soustavu vypočítá součtem příspěvků všech binárních směsí [7], [8].

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Cílem experimentální části bylo připravit žáromonolit metodou sol-gel s definovaným složením ostřiv pro co nejhutnější složení.

V úvodu byl testován vliv různých gelačních činidel na dobu zpracovatelnosti boehmitového solu, přičemž cílem bylo optimalizovat množství gelačního činidla pro přechod solu na gel během přibližně 30 minut. Reologické chování bylo zároveň studováno reometricky. Po optimalizaci doby gelace byl připravený gel vysušen na xerogel a studován z hlediska složení pomocí rentgenové difrakční analýzy (XRD) a infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací (FT-IR). Žárovým mikroskopem bylo studováno smrštění xerogelu při výpalu a také byly určeny vhodné podmínky pro výpal. Pro charakterizování rozkladů různých forem oxidů-hydroxidů hlinitých a dalších fázových přeměn v materiálu byla provedena diferenční skenovací kalorimetrie (TG- DSC). U finálního xerogelu byla po tepelném namáhání provedena XRD analýza pro ověření konečného fázového složení a struktura byla pozorována pomocí rastrovací elektronové mikroskopie (SEM).

V další fázi bylo optimalizováno složení keramické směsi, a to zejména z hlediska maximálního zaplnění prostoru. Poté byl zkoumán vliv vybraných pevných složek keramické směsi na reologii a dobu samotné gelace. V dalším kroku byla připravena testovací tělesa v podobě trámečků, které byly vypáleny na teplotu 1600 °C. Výsledná hutnost připravených trámečků byla ověřena metodou porozimetrie a výsledná struktura, popřípadě účinnost procesu slinování byly sledovány pomocí SEM.

2.1 Přehled surovin

- práškový boehmit- Dispal 23N4-80,
- komerční koloidní alumina- Nyacol AL20, 20-25 % obsah sušiny (boehmitu),
- koloidní alumina- Dispal 14N4-80, 15 % obsah sušiny (boehmitu),
- Oxid hlinitý:
 - NO 115 TC- mletá alumina, Nabaltec, obsah $\text{Al}_2\text{O}_3 > 99,6 \%$,
 - NO 625-31- reaktivní alumina, Nabaltec, obsah $\text{Al}_2\text{O}_3 > 99,7 \%$,
 - tabulární alumina (0- 0,2 mm), Almatís tabular alumina T60, obsah $\text{Al}_2\text{O}_3 > 99,5 \%$,
 - tabulární alumina (0,2- 0,6 mm), Almatís tabular alumina T60, obsah $\text{Al}_2\text{O}_3 > 99,5 \%$,
 - Alfabond AB 300, Almatís, obsah $\text{Al}_2\text{O}_3 > 88 \%$,
- Gelační činidla - komerční chemikálie s čistotou p.a.:
 - NH_3 , 25% roztok,
 - NaCl,
 - NH_4Cl ,
 - $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$,
 - MgO, připravený kalcinací sráženého komerčního MgCO_3 p.a., při 900 °C po dobu 3 hodin,
- demineralizovaná voda.

2.2 Příprava pojiva

K přípravě pojiva byl nejprve použit práškový Dispal 23N4-80. Cílem bylo vytvořit stabilní koloidní roztok aluminy. V kádince o objemu 50 cm³ bylo připraveno 5 roztoků o objemu 20 cm³ a různých koncentracích sušiny v solu (1 %, 5 %, 10 %, 15 %, 20 %). Každý roztok byl nejprve rozmíchán tyčinkou a následně míchán na magnetické míchače rychlostí 1000 rpm po dobu 30 min. Roztoky byly ponechány v kádince 24 hodin. Vzhledem ke vzniku usazeniny ve všech připravených koncentracích byl pro další experimenty použit komerční koloidní roztok aluminy Nyacol AL20, který byl nicméně příliš koncentrovaný pro směsi s pevným podílem. Roztok koloidní aluminy Nyacol AL20 bylo nutné ředit pro přijatelnou zpracovatelnost, a proto byl v dalších experimentech nahrazen koloidní aluminou Dispal 14N4-80 (15 %).

2.3 Výběr gelačních činidel

Na základě literární rešerše byla vybrána gelační činidla podle mechanismu průběhu gelace. Gelace změnou pH byla testována pomocí vodného roztoku amoniaku, oxidu hořečnatého a močoviny. Roztok amoniaku a močovina byla vybrána s ohledem na dostupnost, cenu a skutečnost, že při tepelných procesech tyto složky vyhoří. Oxid hořečnatý má podle literatury příznivý vliv na slinování Al₂O₃ [12].

Gelace změnou iontové síly byla testována solemi chloridem sodným a chloridem amonným, a to opět z důvodu dostupnosti, ceny, ale i účinnosti na změny iontové síly.

2.4 Optimalizace gelace

Byl sledován průběh gelace a zároveň byly proměřeny časy gelace koloidního roztoku aluminy o různých koncentracích, přičemž směs byla označena za gel, pokud při naklonění kádinky nedocházelo k toku. Gelace byla prováděna v kádince o objemu 50 cm³ s použitím 20 cm³ solu a přídatkem roztoku NaCl, NH₄Cl, NH₃, popřípadě práškového MgO. Připravené roztoky byly průběžně míchány na magnetické míchače rychlostí 1000 rpm po dobu 3 min. Průběh gelace byl ověřován na vybraných vzorcích na reometru, přičemž bylo použito 25 cm³ solu, který byl společně s gelačním činidlem míchán na magnetické míchače po dobu 3 min, rychlostí 1000 rpm a poté byl sol s činidlem převeden do reometru a započalo měření. Pro měření byla použita geometrie soustředných válců, s mezerou 1 mm. Měření probíhalo v oscilačním módu.

Dále bylo pomocí vpichové elektrody měřeno pH, při kterém ke gelaci dochází. Následně byl připravený gel ponechán v Petriho misce a bylo sledováno, zda dochází ke smrštění, vysychání či popraskání po dobu 24 hodin volně na vzduchu a poté v sušárně při teplotě 80 °C po dobu 2 hodin. Následně byl xerogel rozetřen v třecí misce a dále použit na analýzy XRD a FT-IR. Pro analýzu SEM byl gel vysušen přímo v kádince.

2.5 Tvorba keramické směsi

Optimalizace zaplnění prostoru byla prováděna pomocí programu EMMA mix analyzer. Kombinací ostřiv s rozdílnou velikostí částic byla celková granulometrická křivka upravena tak, aby se co nejvíce blížila modelu modifikovaného Andreassena. Vzhledem ke vzniku prasklin byla nutnost k původním ostřivům přidat ostřiva s větší velikostí částic. Pevný podíl směsi byl následně homogenizován v plastové nádobě (obsah nádoby zaplněn z 1/4), pomocí několika zirkonových mlecích koulí, prudkým pohybem na třepače hlava pata po dobu 4 hodin.

2.6 Příprava keramických těles

Keramická tělesa byla připravována ve formě trámečků o rozměru $8 \times 2 \times 2$ cm. K 15% koloidnímu roztoku aluminy byla přidána směs ostřiv v hmotnostním poměru 1:2. Tento poměr představuje nejvyšší možný obsah ostřiva v roztoku, při kterém je zachována dostatečná tekutost směsi. Směs koloidní aluminy a ostřiv byla míchána pomocí vhodně vybrané magnetické míchačky a míchadla po dobu 10 minut rychlostí 900 rpm. Následně bylo přidáno gelační činidlo a roztok byl nadále míchán 5 minut. Poté byl roztok odlit do forem a homogenizován na vibračním stole po dobu 30 sekund. Odlitá směs byla ponechána ve formě, volně na vzduchu po dobu 24 hodin.

2.7 Sušení keramické směsi

Po 24 hodinách volně na vzduchu byly trámečky vyjmuty z formy a vloženy do sušárny vyhřáté na $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu 8 hodin. Po ukončení sušení byla část trámečku odlomena a dále zpracována pro měření porozimetrie. Před výpalem byla část trámečku upravena ručně na kvádr o rozměrech $0,5 \times 0,5 \times 1,5$ cm a po výpalu byla část trámečku upravena přesnou kotoučovou pilou na kvádr o rozměrech opět $0,5 \times 0,5 \times 1,5$ cm.

2.8 Vysokoteplotní zpracování gelu a keramické směsi

Nejprve byl termickým analýzám podroben samotný gel. Maximální teplota dosažená při žárové mikroskopii odpovídala $1530\text{ }^{\circ}\text{C}$ (kvůli smrštění, či popraskání vzorku). Následovala TG- DSC analýza pro studium rozkladu hydratovaných forem oxidu hlinitého a pro studium fázového složení. Poté byl gel studován z hlediska fázového složení pomocí metody XRD a na základě výsledků byla stanovena výsledná pálicí křivka.

Výpal samotných trámečků byl prováděn v superkanthalové peci rychlostí $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ do $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ a poté rychlostí $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ do $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$, se setrváním na této teplotě 3 hodiny. Poté následovalo řízené chlazení rychlostí $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ do $500\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Po výpalu byly vzorky podrobeny porozimetrii pro ověření míry slinutí a následně elektronové mikroskopii pro pozorování struktury. Pro SEM analýzu byly vzorky čerstvě ulomeny z kusu trámečku a byl pozorován čerstvý lom.

2.9 Analytické metody

2.9.1 Reometrie

Reometrie je metoda používaná zejména pro charakterizaci mechanických vlastností, popřípadě zesítěné struktury gelů. Ke sledování viskoelastických změn gelů se používá převážně oscilační reometrie. Oscilační reometry vyvolávají ve vzorcích smykovou deformaci, přičemž měří výslednou napěťovou odezvu materiálu. Výsledná odezva je funkcí úhlové frekvence a frekvence deformačního namáhání. Viskoelastické chování materiálu je charakterizováno elastickým modulem (G') a ztrátovým modulem (G''), které představují „pevné“ a „kapalné“ příspěvky k viskozitě. Změny modulů představují velikost a rychlost odezvy gelů na vkládanou deformaci [37].

Reologické chování během gelace bylo pozorováno na přístroji Discovery HR-2, hybrid rheometer.

2.9.2 Žárová mikroskopie

Žárová mikroskopie je metoda, která je kombinací mikroskopie s termickou analýzou. Slouží ke studiu vlastností materiálů jako funkci teploty a času. Kromě získávání informací o velikosti a morfologii částic, poskytuje tato vizuální zkouška cenné informace o materiálu s ohledem na teplotu tání a další transformace během zahřívání.

Charakteristiky, které mohou být analyzované žárovou mikroskopií jsou rozmezí teploty tání (které závisí na čistotě), nukleace, růst krystalů a jejich transformace, slinování nebo případná dezintegrace vzorku praskáním.

Zařízení disponuje zahřívací komorou s držákem vzorku, světelným mikroskopem a systémem umožňujícím zaznamenávání snímků a teploty [32].

Měření probíhalo na žárovém mikroskopu Hesse Instruments EM201. Vzorek prášku byl slisován do válečku 3×4 mm byl podroben teplotnímu namáhání rychlostí 5 °C/min do 1530 °C.

2.9.3 TG-DSC

Termické metody sledují účinek dodávaného nebo odebíraného tepla na vlastnosti vzorku. Hlavním prvkem zařízení jsou velmi citlivé termováhy, umístěné v pícce ve zvolené atmosféře. Na termováhách jsou kelímky spojené s teplotními čidly. V pícce se nachází srovnávací vzorek, ve kterém během teplotních změn nenastávají žádné fyzikální či chemické přeměny.

Diferenční kompenzační kalorimetrie je metoda, při které je sledován tepelný tok vzorku v závislosti na teplotě nebo čase. V praxi je monitorován rozdíl mezi tepelným tokem vzorku a prázdnou pánvičkou. Metoda spočívá v konstantní rychlosti ohřívání dvou nádob, přičemž v jedné je vzorek a druhá je prázdná. Pro udržení konstantní rychlosti ohřívání se vlivem složení vzorku a jeho fázových změn liší tepelný tok v těchto nádobách. Měří se tedy rozdíl v tepelných tocích [41].

Měření bylo provedeno v atmosféře tlakového vzduchu, rafinovaného od zbytků vody a CO₂, na přístroji SETSYS Evolution TGA-DTA/DSC, Setaram Instrumentation. Měření probíhalo z laboratorní teploty rychlostí 5 °C/min do 1400 °C (změny nad teploty 1300 °C nebyly dle žárové mikroskopie patrné a zároveň se jedná o limit termočlánku DSC).

2.9.4 XRD

Rentgenová difrakční analýza se používá zejména na identifikaci krystalických fází materiálu. Každá krystalická látka má jedinečný difraktogram, podle kterého jsme schopni ji identifikovat. Metoda je založená na interakci röntgenova záření s elektrony atomu. Díky pravidelnému uspořádání atomů v krystalické fázi, dochází ke vzniku difrakčních maxim. Poloha, tvar a intenzita difrakčních maxim závisí na druhu atomu a také na uspořádání atomů v 3D struktuře. Tento děj se řídí Braggovým zákonem

$$2 \cdot d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda, \quad (9)$$

kde d je mezirovinná vzdálenost, θ je úhel dopadu röntgenova záření, n je difrakční řád a λ je vlnová délka röntgenova záření [30].

K rentgenové difrakční analýze připravených gelů byl použit rentgenový difraktometr Panalytical Empyrean.

2.9.5 FT-IR

Principem infračervené spektrometrie je absorpce infračerveného záření molekulárních látek. Zahrnuje část elektromagnetického spektra v intervalu 0,78 až 1000 μm . Energie infračerveného záření způsobuje pouze změny vibračních a rotačních stavů molekul. Ke změnám elektronových stavů nedochází. Rotace představuje pohyb molekuly kolem svého těžiště, přičemž energie rotace závisí na hmotnosti atomů a délce vazby. Vazba mezi atomy se chová jako pružina, na které atomy mohou vibrovat. Energie vibrace závisí na hmotnosti atomů a na pevnosti vazby.

Infračervené spektrum představuje závislost transmitance nebo absorbance na vlnočtu absorbovaného záření. Spektrum je pásové a jednotlivé pásy odpovídají různým typům vibračních přechodů. Spektrum se měří v infračerveném spektrometru s Fourierovou transformací (FT-IR). Spektrometry FT-IR využívají Michelsonova interferometru, který na principu interference zesiluje nebo zeslabuje záření z polychromatického zdroje [29].

Infračervená spektra byla měřena na přístroji FT-IR spektrometr Nicolet iS50.

2.9.6 Velikost částic

Principem laserové difrakce je interakce laserového paprsku s částicemi vzorku, přičemž záření interaguje s částicemi a dochází k lomu, odrazu, ohybu nebo absorpci. Velké částice rozptylují světlo pod malými úhly a malé částice pod úhly velkými. Údaje o intenzitě úhlového rozptylu se analyzují a výsledkem měření je distribuce velikosti částic vyjádřena pomocí diferenciální nebo integrální křivky [42].

Distribuce velikosti částic ostřív byla stanovena laserovou difrakcí na difrakčním analyzátoru HELOS KR od firmy Sympatec.

2.9.7 Porozimetrie

Rtuťová porozimetrie je metoda, která se používá k měření pórovitosti materiálu aplikováním tlaku na vzorek ponořený do rtuti. Díky vynaloženému tlaku se rtuť dostane do pórů, přičemž velikost tlaku potřebného k vniknutí do pórů je nepřímo úměrná velikosti pórů [31].

Porozita byla analyzována pomocí rtuťového prozimetru Po-remaster (Quantachrome). Tlak použitý k vniknutí rtuti do pórů odpovídal 227,5 MPa.

2.9.8 Elektronová mikroskopie

SEM je metoda, která se používá na analýzu mikrostruktury pevných látek. Dochází zde k interakci svazku elektronů s povrchem měřeného vzorku. Při interakci primárních elektronů dochází k elastickým a neelastickým kolizím. Při neelastické kolizi dochází předání energie primárního elektronu atomu vzorku, přičemž se uvolní sekundární elektron a dojde k vyzáření röntgenova záření. Svazek elektronů řádkuje povrch materiálu a podle jeho charakteru se mění úroveň signálu v detektoru, čímž vzniká finální obraz. Při elastické kolizi nedochází k předání energie na atom vzorku, ale elektron pouze mění svoji trajektorii a stává se z něj zpětně odražený elektron.

Jako zdroj primárních elektronů se nejčastěji používá rozžhavené wolframové vlákno. Aby se zvýšila vodivost vzorku, pokrývá se povrch tenkou vrstvou kovu, nejčastěji zlatem nebo platinou [38].

Analýza byla provedena na přístroji EVO LS 10 od firmy Zeiss. Urychlovací napětí odpovídalo 15 kV. Měření probíhalo v módu snímání sekundárních elektronů. Pro zvýšení vodivosti byly vzorky pozlaceny.

3 VÝSLEDKY A DISKUZE

3.1 Gelace změnou pH

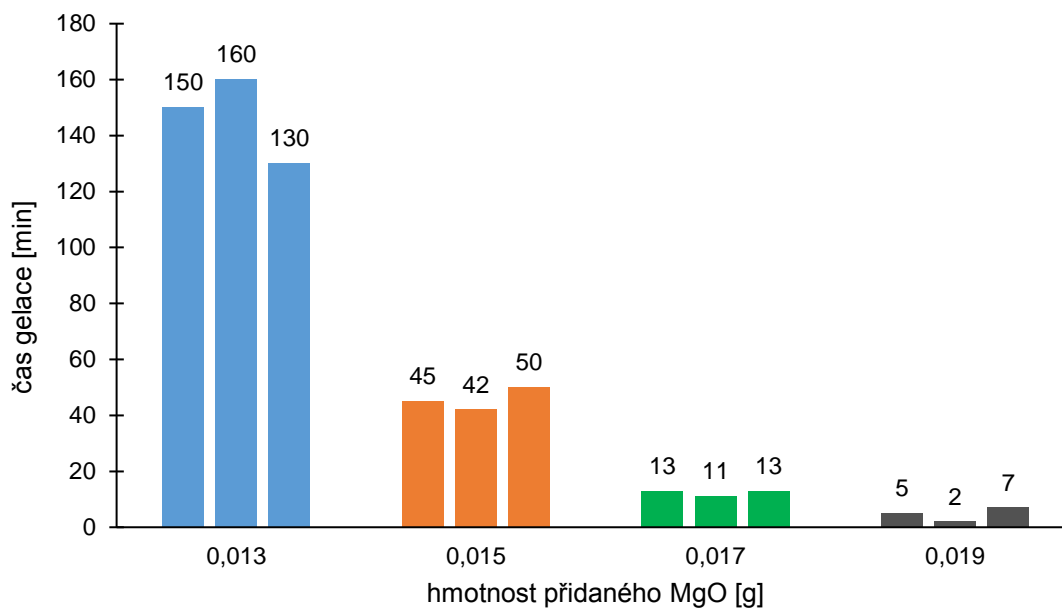
Byl sledován průběh gelace koloidní aluminy s přidavkem koncentrovaného roztoku amoniaku. Z naměřených výsledků je patrné, že tvorba gelu pomocí amoniaku není časově závislá. Při kontaktu kapalin byla ztracena homogenita a docházelo okamžitě ke koagulaci částic, tudíž se částice amoniaku nedostaly do kontaktu s celým objemem koloidního roztoku. K tomuto jevu docházelo i při použití zředěného roztoku amoniaku. Ke zgelovatění docházelo pouze při překročení určité koncentrace amoniaku čili po dosažení určitého pH (Tab. 5).

Z důvodu okamžité ztráty homogenity byl koloidní roztok naředěn na 10 %. Po nakápnutí roztoku amoniaku dochází opět při menším množství amoniaku pouze k oddělení dvou fází a jediným rozdílem při gelaci u vyšších množství amoniaku je nižší viskozita výsledného gelu.

Tab. 5 Naměřené hodnoty pH při gelaci solu (25 %) roztokem amoniaku

Koncentrace amoniaku ve výsledném solu [$\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$]	0,14	0,14	0,12	0,12
pH	8,60	8,80	7,69	8,14

V dalším kroku byl sledován průběh gelace koloidní aluminy s přidavkem oxidu hořečnatého. Měření bylo započato přidavkem 0,1 g MgO, přičemž sol začal ihned gelovat. Postupně bylo snižováno množství přidávaného MgO nejprve vždy o polovinu a poté při delší době gelace bylo množství přidavků snižováno o 0,002 g. Naměřené časy gelace jsou uvedeny na Obr. 12 a výsledné koncentrace jsou uvedeny v Tab. 6. Průběh gelace vykazoval homogenní charakter. Nedošlo ke koagulaci částic, nicméně část MgO se vždy usadila na dně kádinky. Z tohoto důvodu bylo MgO jako gelační činidlo dále testováno až společně s pevným podílem keramické směsi, kde vlivem dispergace MgO v pevném podílu bylo zabráněno sedimentaci. Množství MgO použitého na gelaci bylo optimalizováno snižováním hmotnosti tohoto činidla, což znamenalo delší průběh gelace. Ideální koncentrace MgO, pro gelaci koloidní aluminy, ve výsledném solu byla stanovena na $0,018 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ a to z důvodu optimální doby zpracovatelnosti.



Obr. 12 Graf naměřených časů gelace pro koloidní aluminu Dispal 14N4-80 o koncentraci 15 % za použití gelačního činidla MgO

Tab. 6 Výsledná koncentrace MgO v solu

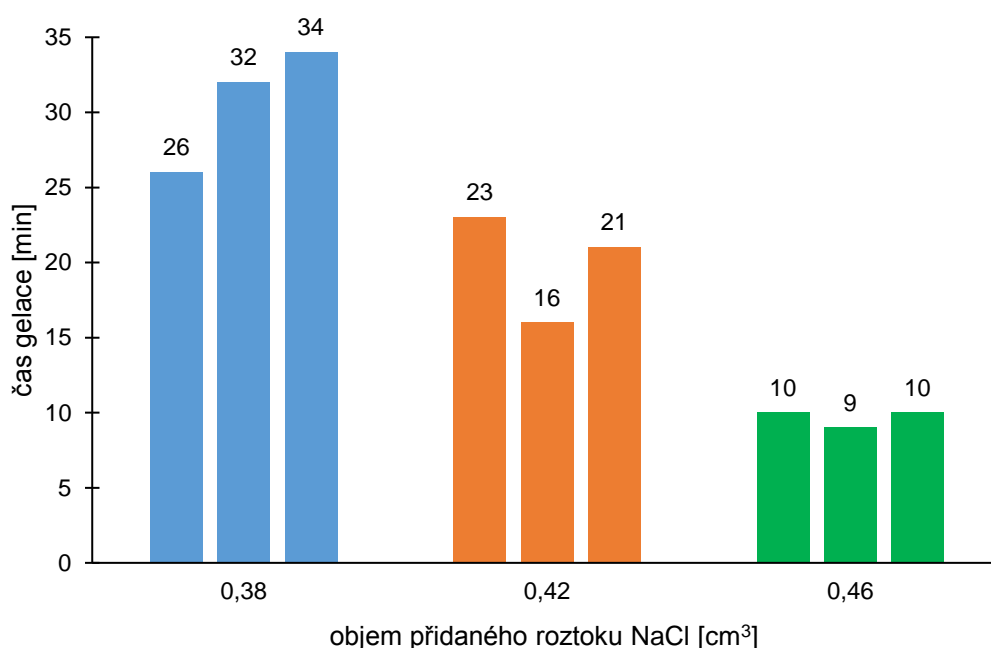
Přídavek MgO [g]	0,013	0,015	0,017	0,019
Výsledná koncentrace v solu [$\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$]	0,016	0,018	0,021	0,024

Dále byl připraven roztok močoviny rozpuštěním 100 g močoviny ve 100 g H_2O . Po nakápnutí močoviny ke koloidnímu roztoku nedošlo ke gelaci nebo ke změně viskozity ani po 5 hodinách. Na rozdíl od článku [26] nebylo dosaženo přechodu na gel ani po úpravě pH pomocí amoniaku na hodnotu 7, což bylo pravděpodobně způsobeno použitím odlišného solu.

Ze získaných výsledků bylo v dalších experimentech upuštěno od používání roztoku amoniaku a močoviny jako gelačního činidla.

3.2 Gelace změnou iontové síly

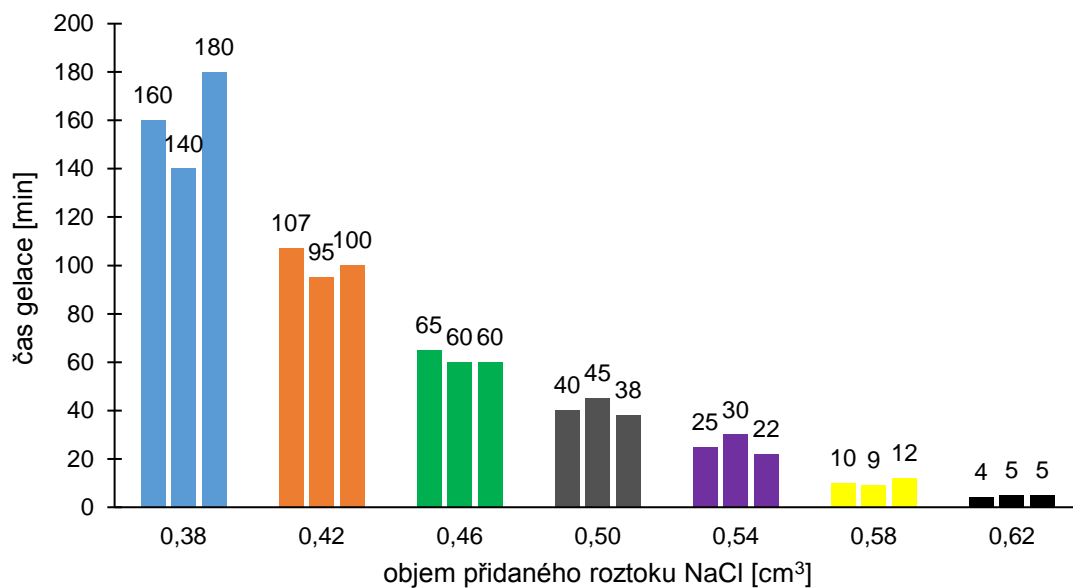
Byl připraven nasycený roztok NaCl ve vodě ($6,8 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) a byla testována odezva solu na určité množství gelačního činidla. Jelikož ke gelaci docházelo ihned po nakápnutí pár kapek činidla do solu, byl roztok NaCl naředěn o polovinu na koncentraci $3,4 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Při kontaktu roztoku NaCl s koloidní aluminou dochází, stejně jako v případě použití amoniaku, ihned ke koagulaci částic, nicméně v mnohem menší míře a na rozdíl od roztoku amoniaku se po rozmíchání stává roztok homogenní a čas gelace je závislý na množství přidané soli. Byly proměřeny časy gelace pro koloidní roztok Nyacol AL20 o koncentraci 25 % a 20 % a koloidní roztok Dispal 14N4-80 o koncentraci 15 %. Naměřené časy jsou uvedeny na Obr. 13, Obr. 14, Obr. 15 a výsledná koncentrace v solu je uvedena v Tab. 7, 8, 9. K nejnižší tvorbě shluků bylo dosaženo při použití koloidní aluminy Dispal 14N4-80 o koncentraci 15 %. Koncentrace činidla v solu, která zaručuje potřebnou dobu zpracovatelnosti (30 minut) odpovídá $0,090 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$.



Obr. 13 Graf naměřených časů gelace pro 25% koloidní roztok aluminu a roztok NaCl ($3,4 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)

Tab. 7 Výsledná koncentrace NaCl v solu Nyacol AL20, 25 %

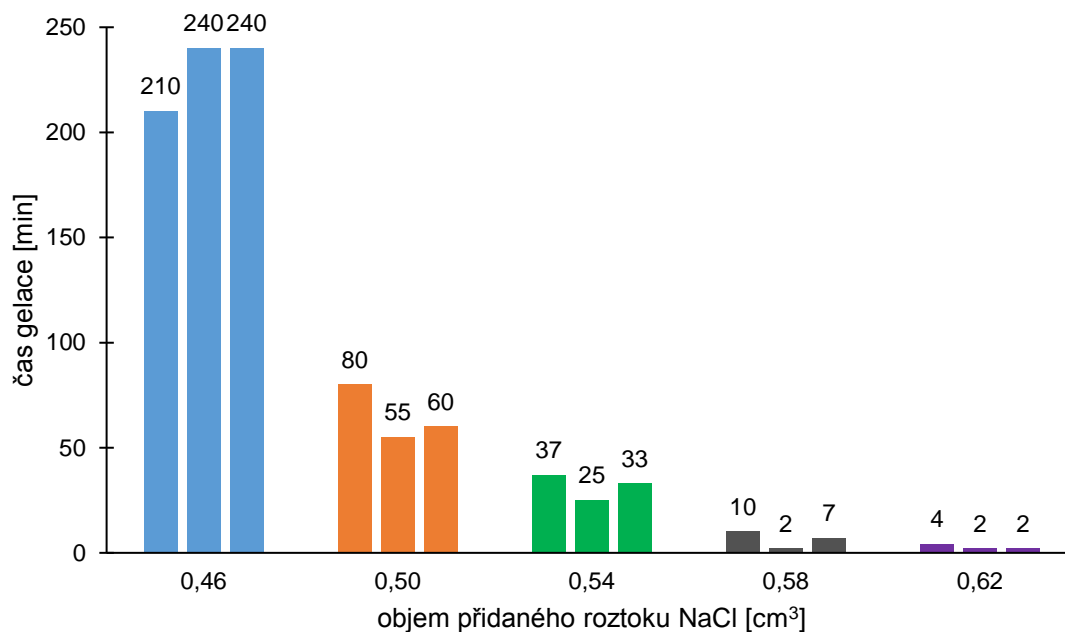
Přídavek roztoku NaCl [cm ³]	0,38	0,42	0,46
Výsledná koncentrace v solu [mol·dm ⁻³]	0,063	0,070	0,077



Obr. 14 Graf naměřených časů gelace pro 20% koloidní roztok aluminu a roztok NaCl(3,4 mol·dm⁻³)

Tab. 8 Výsledná koncentrace NaCl v solu Nyacol AL20, 20 %

Přídavek roztoku NaCl [cm ³]	0,38	0,42	0,46	0,50	0,54	0,58	0,62
Výsledná koncentrace v solu [mol·dm ⁻³]	0,063	0,070	0,077	0,083	0,090	0,097	0,103



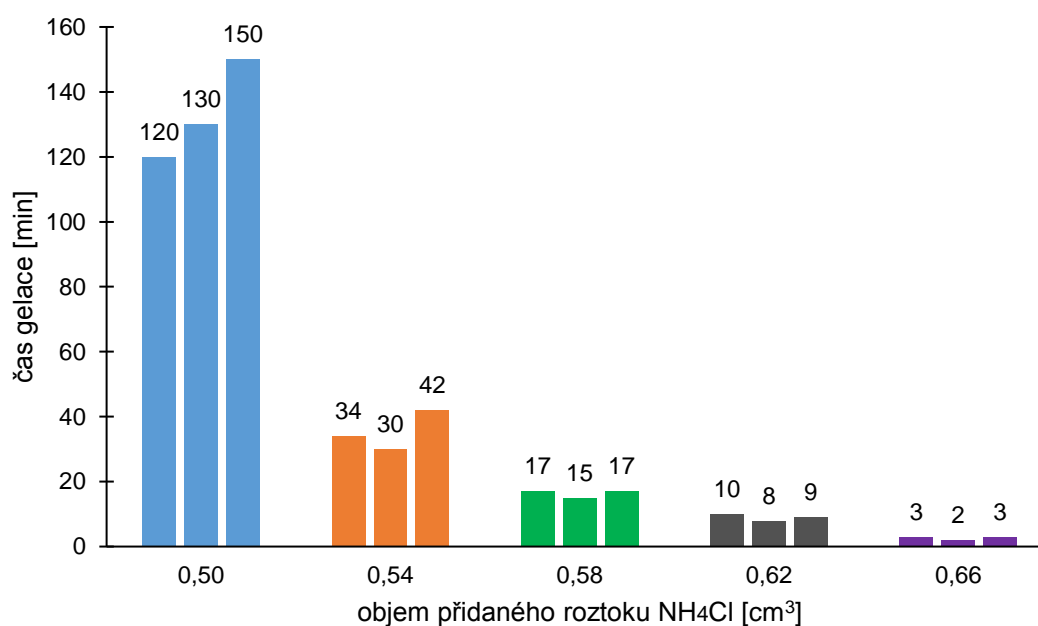
Obr. 15 Graf naměřených časů gelace pro 15% koloidní roztok aluminu a roztok NaCl (3,4 mol·dm⁻³)

Tab. 9 Výsledná koncentrace NaCl v solu Dispal 14N4-80 o koncentraci 15 %

Přídavek roztoku NaCl [cm ³]	0,46	0,50	0,54	0,58	0,62
Výsledná koncentrace v solu [mol·dm ⁻³]	0,077	0,083	0,090	0,097	0,103

V případě gelace pomocí NaCl docházelo ke zdánlivému ztuhnutí již dříve, než jsou uvedeny časy na obr. 13, 14 a 15 nicméně po promíchání tyčinkou roztok vykazoval opět viskozitu shodnou s výchozím koloidním roztokem. Naměřené časy tedy uvádí stav gelu, kdy nedochází k toku ani při naklonění kádinky o 180 °.

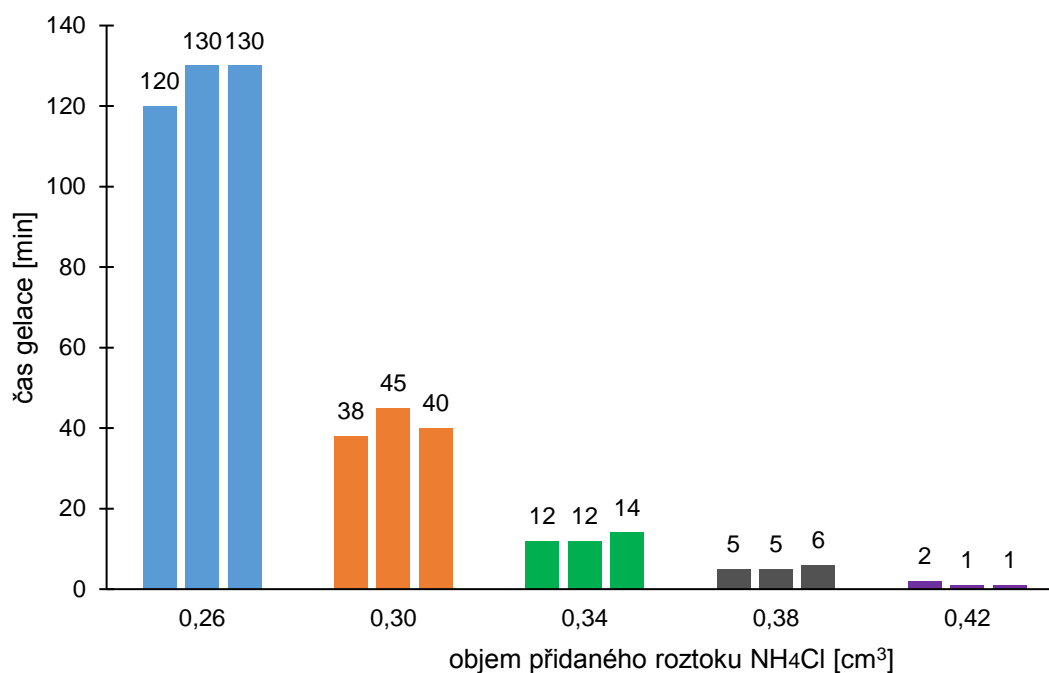
Následně byl připraven nasycený roztok gelačního činidla NH₄Cl ve vodě (7,3 mol·dm⁻³) a roztok zředěný o polovinu (3,7 mol·dm⁻³). Při kontaktu roztoku činidla s koloidní aluminou dochází ke koagulaci částic. Tyto koaguláty nelze rozmíchat a roztok se stává homogenní téměř až těsně před samotnou gelací. Byly proměřeny časy gelace pro koloidní roztok aluminu Dispal 14N4- 80, o koncentraci 15 %. Naměřené časy jsou uvedeny na Obr. 16 a Obr. 17. Výsledné koncentrace činidla v solu jsou uvedeny v Tab. 10 a v Tab. 11. V případě použití roztoku NH₄Cl o koncentraci 3,7 mol·dm⁻³ docházelo ke shlukování částic ihned po nakápnutí činidla v mnohem menší míře než v případě koncentrovanějšího roztoku. Pro další experiment byl tedy použit méně koncentrovaný roztok a koncentrace činidla v solu pro dostatečnou dobu zpracovatelnosti byla stanovena na 0,098 mol·dm⁻³.



Obr. 16 Graf naměřených časů gelace pro koloidní aluminu Dispal 14N4-80 o koncentraci 15 % a NH₄Cl o koncentraci 3,7 mol·dm⁻³

Tab. 10 Výsledná koncentrace NH_4Cl v solu Dispal 14N4-80 o koncentraci 15 %

Přídavek roztoku NH_4Cl [cm^3]	0,50	0,54	0,58	0,62	0,66
Výsledná koncentrace v solu [$\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$]	0,090	0,098	0,105	0,113	0,120



Obr. 17 Graf naměřených časů gelace pro koloidní aluminu Dispal 14N4-80 o koncentraci 15 % a NH_4Cl o koncentraci $7,3 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

Tab. 11 Výsledná koncentrace NH_4Cl v solu Dispal 14N4-80 o koncentraci 15 %

Přídavek roztoku NH_4Cl [cm^3]	0,26	0,30	0,34	0,38	0,42
Výsledná koncentrace v solu [$\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$]	0,093	0,107	0,122	0,136	0,150

Tab. 12 Výsledné porovnání koncentrací činidel v solu, vybraných pro další experimenty

Gelační činidlo	Výsledná koncentrace v solu [$\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$]
MgO	0,018
NaCl	0,090
NH_4Cl	0,098

V Tab. 12 je uvedena výsledná koncentrace gelačních činidel v solu pro dosažení doby zpracovatelnosti solu přibližně 30 min.

Pro ověření mechanismu gelace bylo změřeno pH po gelaci pro gelační činidla MgO, NaCl a NH₄Cl. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v Tab. 13.

Tab. 13 Naměřené hodnoty pH po gelaci solu Dispal 14N4-80 o koncentraci 15 %

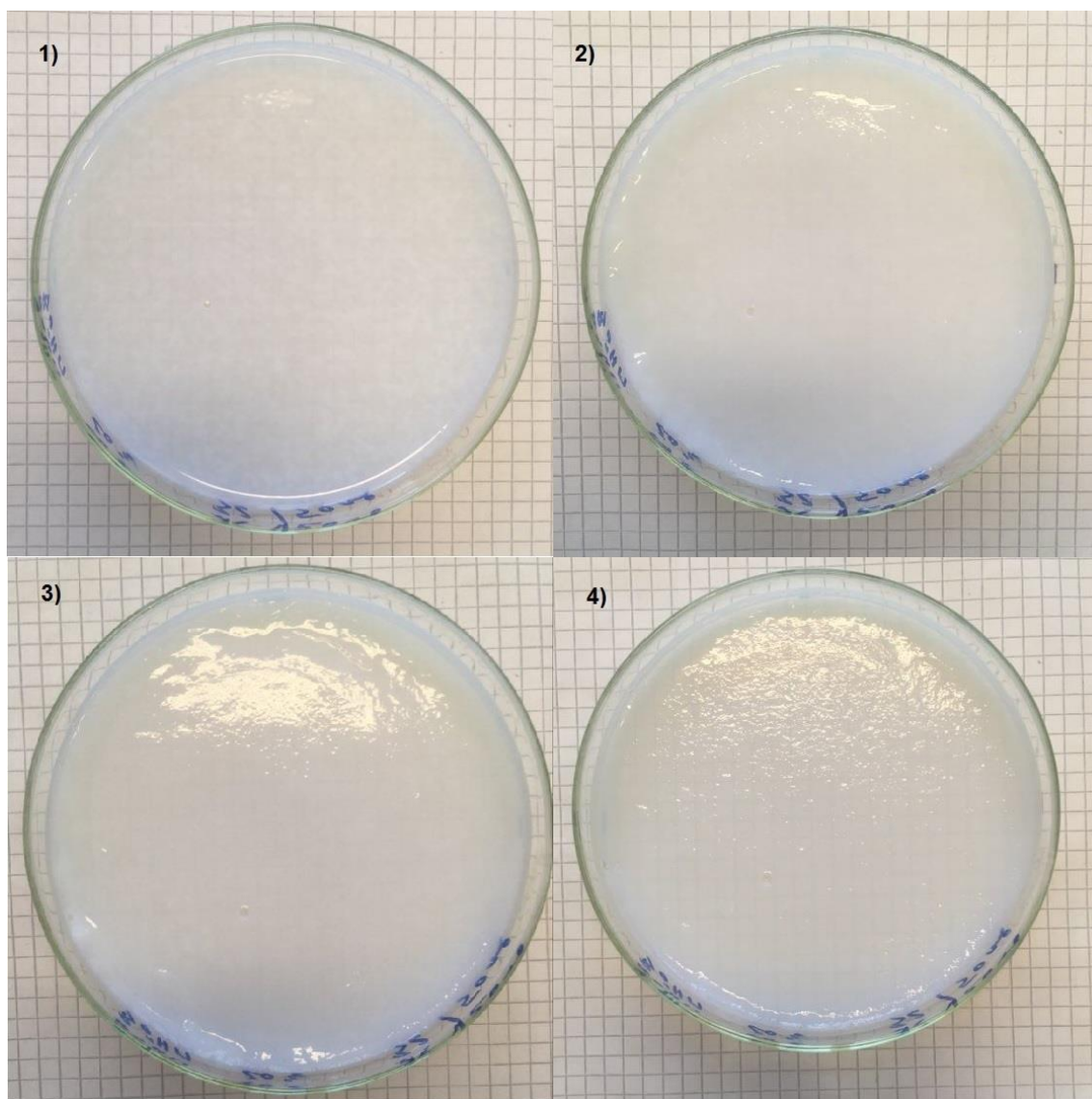
gelační činidlo	pH		
MgO	8,68	8,60	8,75
NaCl	3,85	3,97	3,86
NH ₄ Cl	4,08	3,98	4,02

Z naměřených hodnot je zřejmé, že v případě MgO dochází ke gelaci změnou pH, jelikož oxid hlinitý ve vodě má izoelektrický bod pH \approx 9. V případě NaCl a NH₄Cl zůstala hodnota pH \approx 4, tudíž ke gelaci dochází změnou iontové síly. Výsledné grafy závislosti množství gelačního činidla na času gelace vykazují exponenciální závislost.

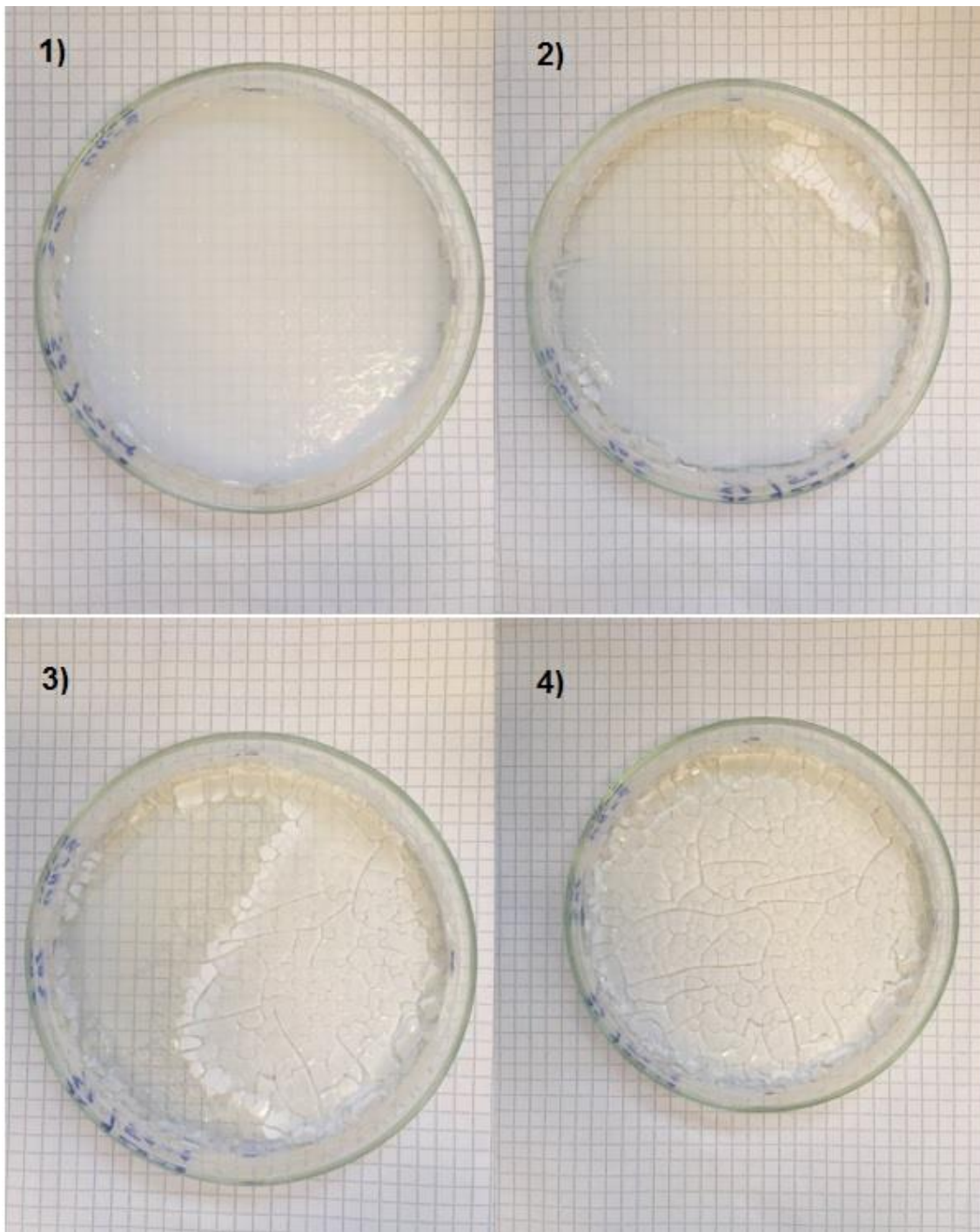
Při volbě gelačního činidla pro přípravu trámečků byla zohledněna skutečnost, že při gelaci způsobené změnou iontové síly dochází k přeuspořádání částic, a tudíž k lepší hutnosti výsledného materiálu [36]. Jelikož přítomnost alkalického iontu Na⁺ by mohla způsobit zhoršené žárové vlastnosti bylo použito jako finální gelační činidlo pro další experimenty NH₄Cl. Pro potvrzení, anebo vyvrácení vlivu na hutnost a také z důvodu žárovzdornosti bylo pro přípravu trámečků použito také gelační činidlo MgO.

3.3 Sušení připravených gelů

Pro zjištění chování gelů na vzduchu a při sušení byly použity jako gelační činidla NaCl a NH₄Cl. Byly pořízeny fotografie zachycující případné smrštění a praskliny v čase volně na vzduchu (Obr. 18) a v sušárně (Obr. 19). Gel pro tento účel byl připraven ze 40 cm³ 20% koloidní aluminu a 1,08 cm³ roztoku NaCl (3,4 mol·dm⁻³). Ihned po nakápnutí roztoku NaCl byl koloidní roztok promíchán na magnetické míchačce po dobu 3 minut a převeden do Petriho misky, kde vytvořil vrstvu o výšce 5 mm. Z fotografií je patrné, že při ponechání gelu volně na vzduchu nedochází ke smrštění, popraskání a vysychání gelu ani po 24 hodinách. Gel si po tuto dobu zachoval tvar i viskozitu. Nicméně při vložení do sušárny na 80 °C, je vidět již po 30 min mírné smrštění. Po 1 hodině sušení začínal gel vysychat a prskat, po 2 hodinách sušení byl již zcela zbaven vlhkosti.

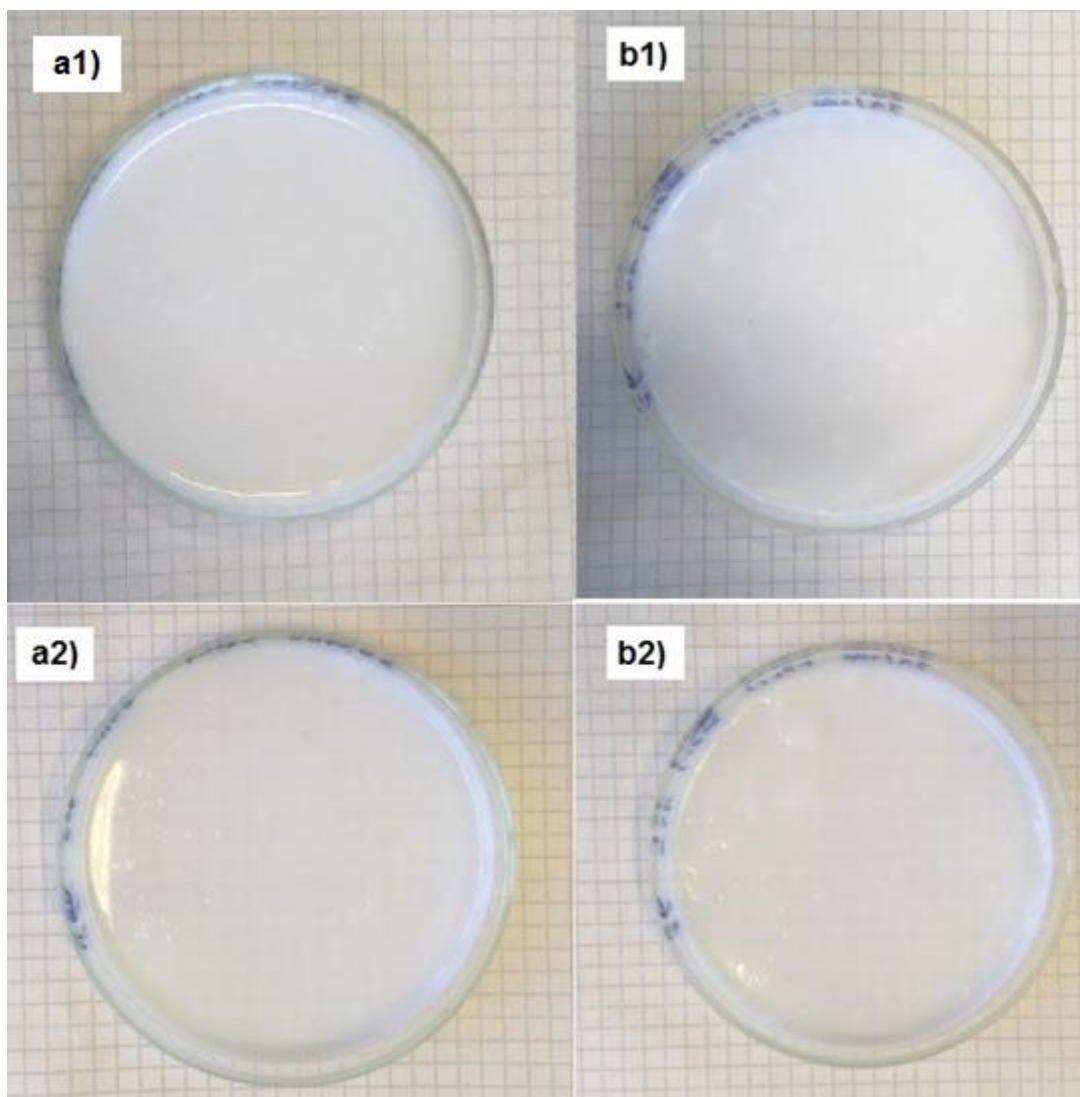


Obr. 18 Fotografie gelu ponechaného volně na vzduchu 1) ihned po namíchání, 2) 30 min po namíchání, 3) 60 min po namíchání, 4) 24 hodin po namíchání



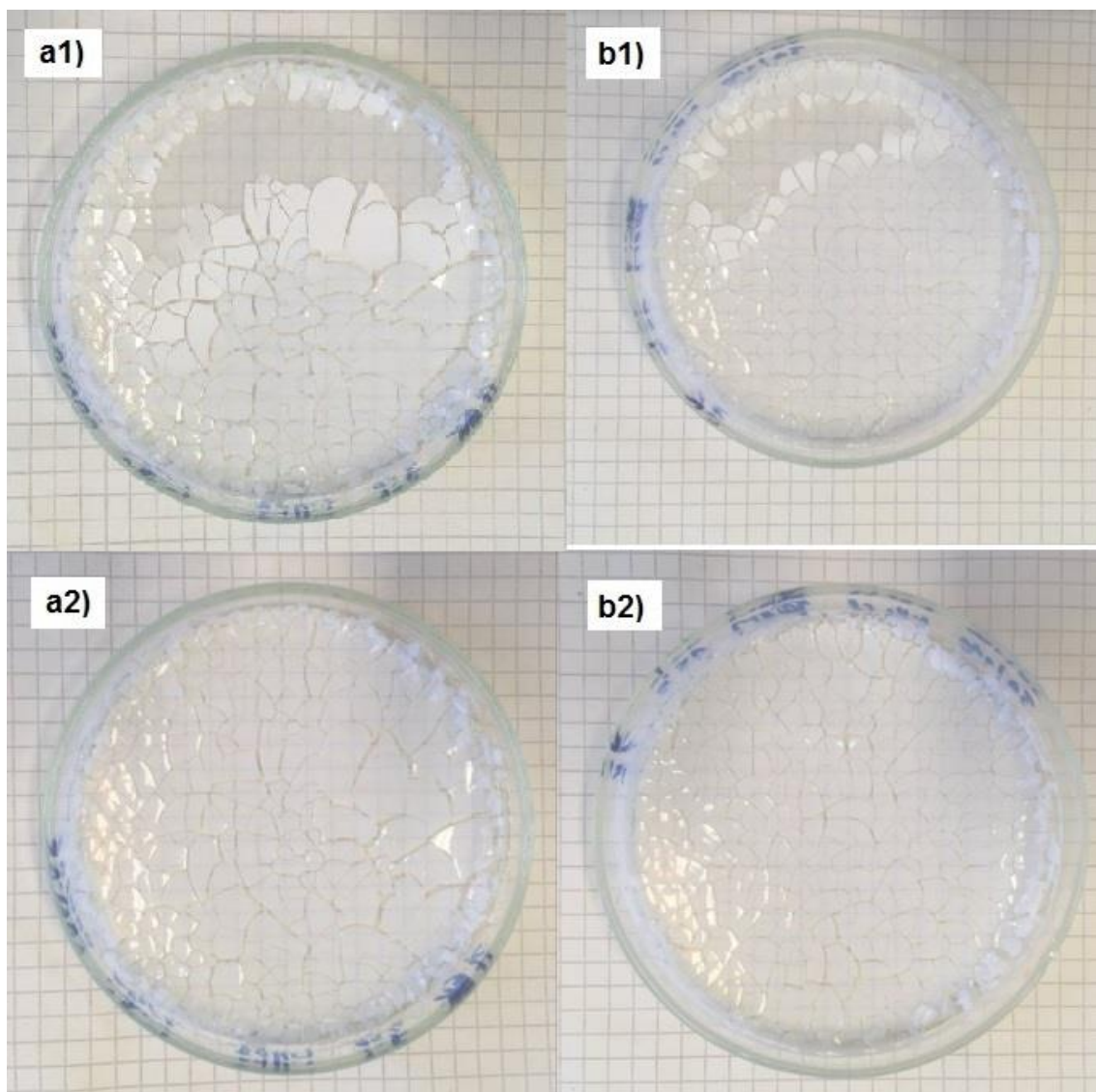
Obr. 19 Fotografie gelu ponechaného v sušárně 1) 30 min, 2) 60 min, 3) 90 min, 4) 120 min

Bylo pozorováno chování gelu vzniklého kombinací gelačního činidla NH_4Cl ($3,7 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) a koloidní aluminu Dispal 14 N4-80 nejprve na vzduchu, a poté při sušení při $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Bylo použito 20 cm^3 solu, ke kterému bylo přidáno $0,54 \text{ cm}^3$ gelačního činidla. Pro srovnání byla připravena totožná směs koloidní aluminu a gelačního činidla s rozdílem koncentrace NH_4Cl . V tomto případě byl použit NH_4Cl o koncentraci $7,3 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ a gelace byla provedena přidávkem $0,30 \text{ cm}^3$ tohoto činidla. Roztoky byly převedeny do Petriho misek a bylo sledováno smrštění v čase. Pořízené fotografie jsou na Obr. 20.



Obr. 20 Fotografie gelu ponechaného volně na vzduchu a1) ihned po namíchání (NH_4Cl , $c = 3,7 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$), a2) 24 h po namíchání (NH_4Cl , $c = 3,7 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$), b1) ihned po namíchání (NH_4Cl , $c = 7,3 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) b2) 24 h po namíchání (NH_4Cl , $c = 7,3 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)

Z fotografií je zřejmé, že k vysychání, či smrštění nebo popraskání gelu ponechaného 24 h volně na vzduchu nedochází. Zároveň lze také vyzorovat, že při použití koncentrovanějšího gelačního činidla dochází ve větší míře ke koagulaci čili ke shlukování částic před samotnou gelací. Nicméně po 24 h tyto shluky vymizely a srovnávané gely jsou téměř totožné. Gely byly následně vloženy do sušárny na $80 \text{ }^\circ\text{C}$ a bylo pozorováno smrštění sušením. Pořízené fotografie z průběhu sušení jsou na Obr. 21.



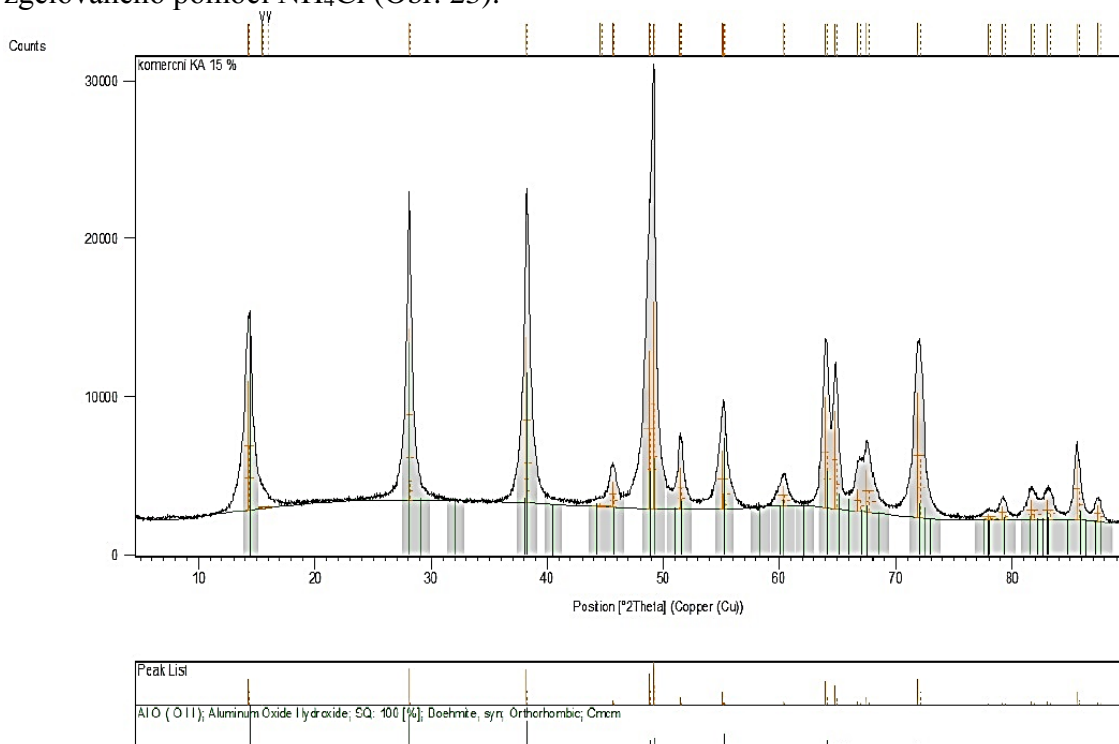
Obr. 21 Fotografie gelu ponechaného v sušárně a1) 30 min (NH_4Cl , $c = 3,7 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$), a2) 40 min (NH_4Cl , $c = 3,7 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$), b1) 30 min (NH_4Cl , $c = 7,3 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$), b2) 40 min (NH_4Cl , $c = 7,3 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)

Z fotografií lze vypožorovat, že docházelo k intenzivnímu vysychání gelu již po 30 min v sušárně. Po 40 min došlo ke kompletnímu zbavení vlhkosti. Použití odlišné koncentrace NH_4Cl k dosažení gelace nemělo na průběh sušení žádný vliv. V porovnání s chováním při sušení koloidní aluminy Nyacol AL20 (20 %) pozorujeme 3krát rychlejší vysychání, nicméně charakter prasklin je téměř shodný.

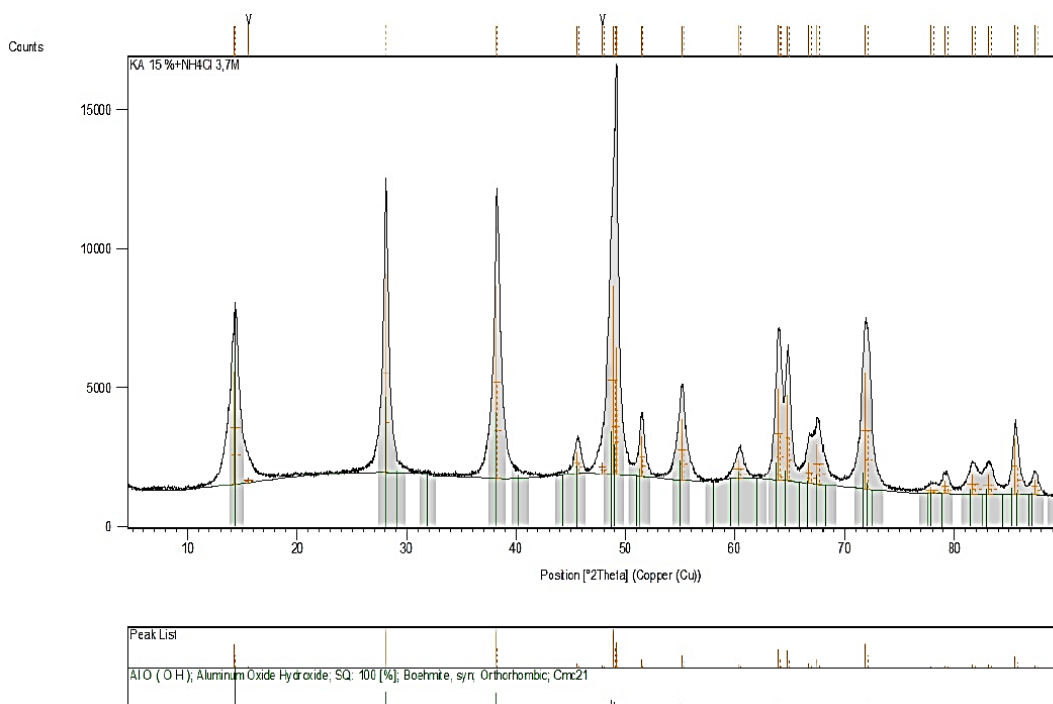
Vzorky použité pro sledování smrštění v Petriho miskách byly následně použity v dalších experimentech (XRD, FT-IR).

3.4 Charakterizace gelu

Byly připraveny gely pomocí gelačního činidla NH_4Cl . Roztoky byly před gelací převedeny do Petriho misky a po proběhnutí gelace vloženy do sušárny na $80\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 2 hodin. Vysušené xerogely byly rozetřeny v třecí misce a podrobeny metodám FTIR a XRD pro ověření přítomných fází. Stejný postup byl proveden pro nezgelované soly. Pro srovnání je uveden XRD záznam čistého vysušeného solu (Obr. 22) a xerogelu zgelovaného pomocí NH_4Cl (Obr. 23).

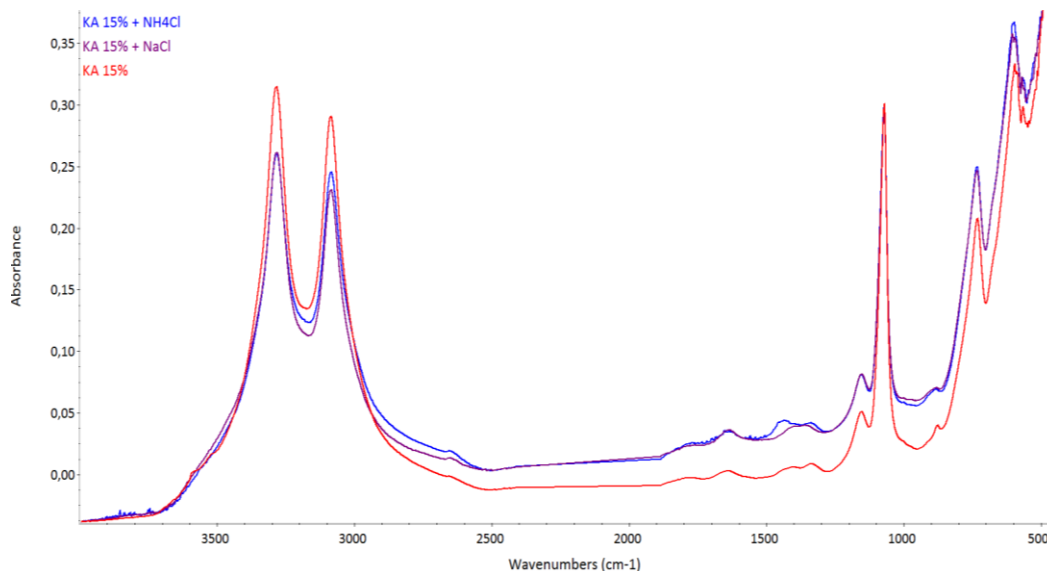


Obr. 22 XRD difraktogram vysušené koloidní aluminu (15 %)



Obr. 23 XRD difraktogram xerogelu gelovaného pomocí NH_4Cl ($3,7\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)

Z výsledků XRD je zřejmé, že ve výsledném xerogelu ani po odpaření rozpouštědla nevznikají jiné fáze než boehmit. Nedochozí ke vzniku hydrátů, což odpovídá [39] a jediná přítomná krystalická fáze je boehmit (γ -AlO(OH)). Z difraktogramů je také patrné, že po vysušení vzorek obsahuje i amorfní podíl. Přítomnost boehmitu jakožto jediné složky byla potvrzena i pomocí metody FT-IR (Obr. 24).



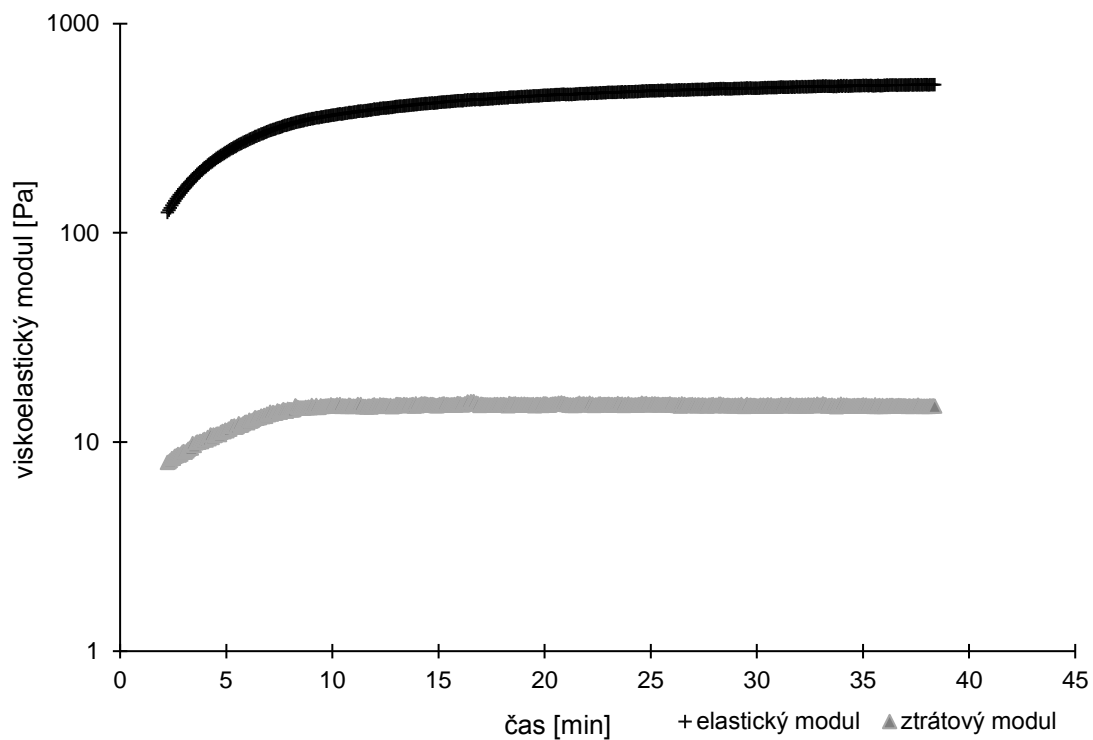
Obr. 24 Porovnání infračervených spekter

Z porovnání infračervených spekter je zřejmé, že ve výsledné sušině solu i gelu není pozorován žádný rozdíl. Spektrum odpovídá infračervenému spektru boehmitu. Pás 3000–3500 cm^{-1} odpovídá vibraci skupiny OH připojené k Al kationtu. Pás 1060–1080 cm^{-1} přísluší ohybové vibraci Al–OH [43].

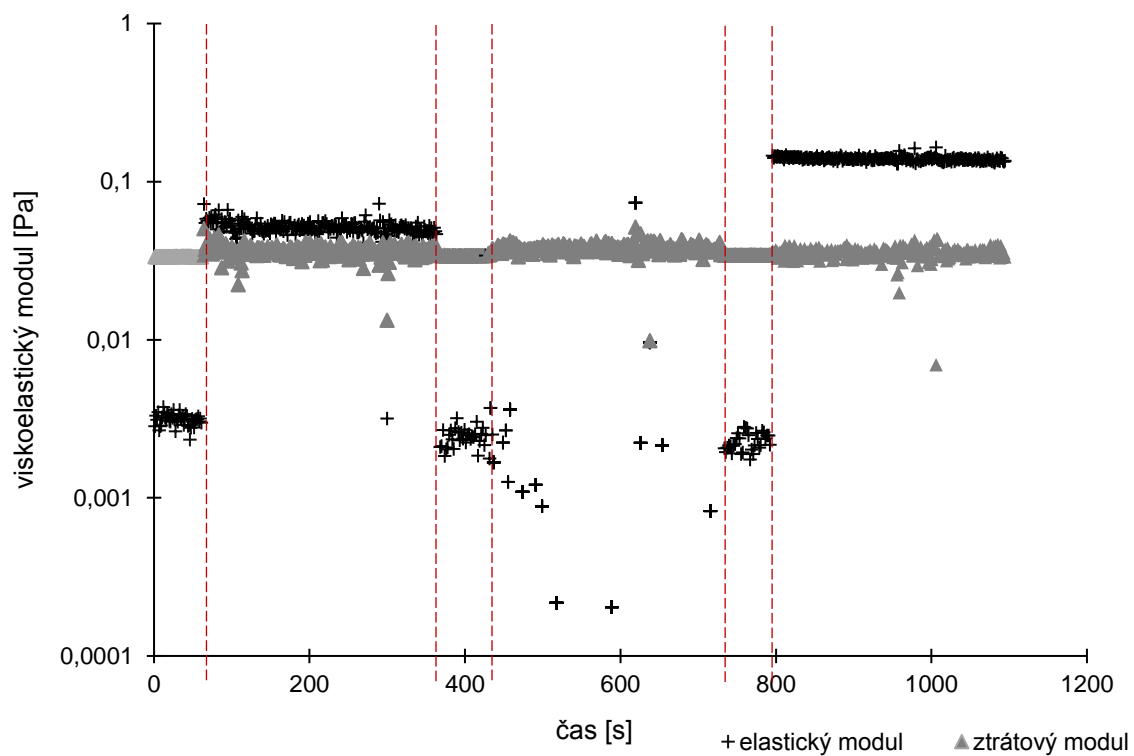
3.5 Reometrie

Byla provedena gelace koloidní aluminy (15 %) pomocí gelačního činidla NH_4Cl ($3,7 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) a její průběh byl sledován na reometru oscilačními testy s amplitudou 0,1 % (v lineárně viskoelastické oblasti) a úhlovou frekvencí 10 rad/s po dobu 40 minut. Byl očekáván přechod z kapalného skupenství na gel během zhruba 30 minut, čemuž odpovídalo předešlé měření časů gelace. Tento jev by se projevil překřížením hodnot ztrátového a elastického modulu v čase. K tomuto jevu nedocházelo a směs se od začátku měření chovala jako gel, což představují vyšší hodnoty elastického modulu (storage modulus) oproti modulu ztrátovému (loss modulus). Výsledek měření je na Obr. 25.

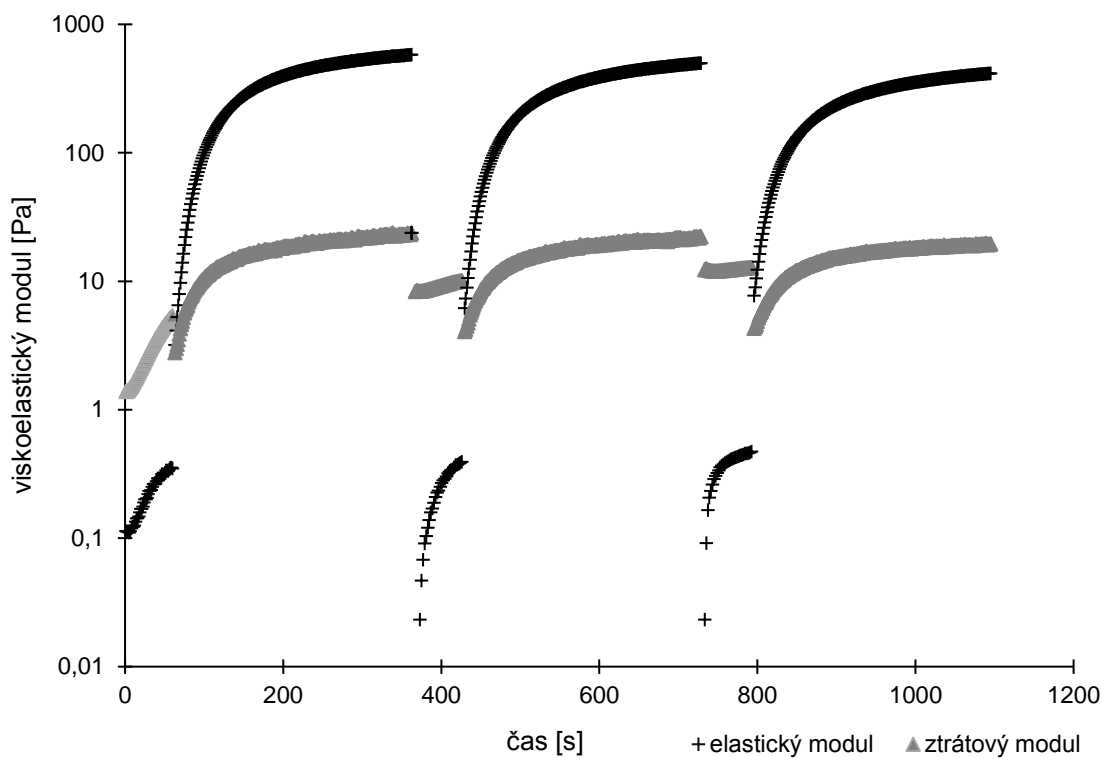
Vzhledem k této skutečnosti byla následující měření prováděná aplikací 6 oscilačních cyklů, přičemž docházelo ke střídání amplitud 1000 % a 0,1 %. Vyšší amplituda byla aplikována po dobu 60 s s cílem porušit strukturu systému, zatímco při nižší amplitudě byla sledována následná regenerace, a to po dobu 300 s. Tomuto měření byly podrobeny 4 vzorky. Samotný koloidní roztok aluminy (15 %), koloidní roztok gelovaný NH_4Cl , koloidní roztok s ostřivem a koloidní roztok s ostřivem gelovaný NH_4Cl . Výsledné hodnoty elastických a ztrátových modulů jsou uvedeny na Obr. 26–Obr. 29.



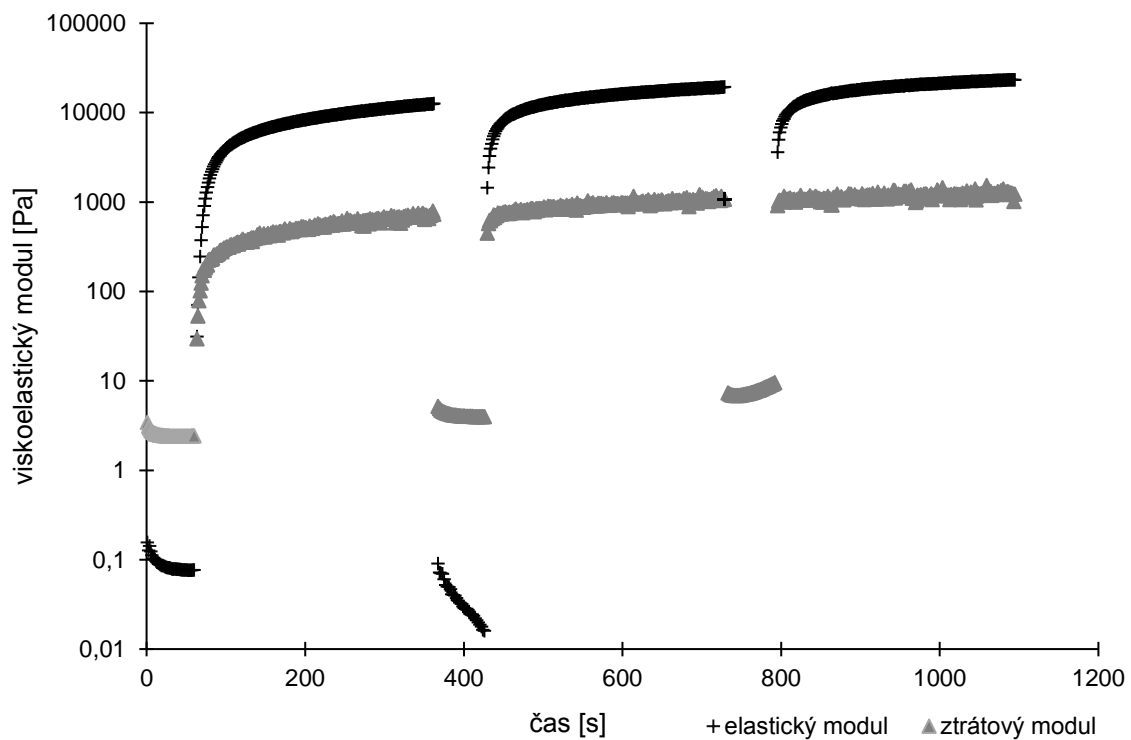
Obr. 25 Graf závislosti elastických a ztrátových modulů na čase pro koloidní aluminu (15 %) gelovanou NH_4Cl



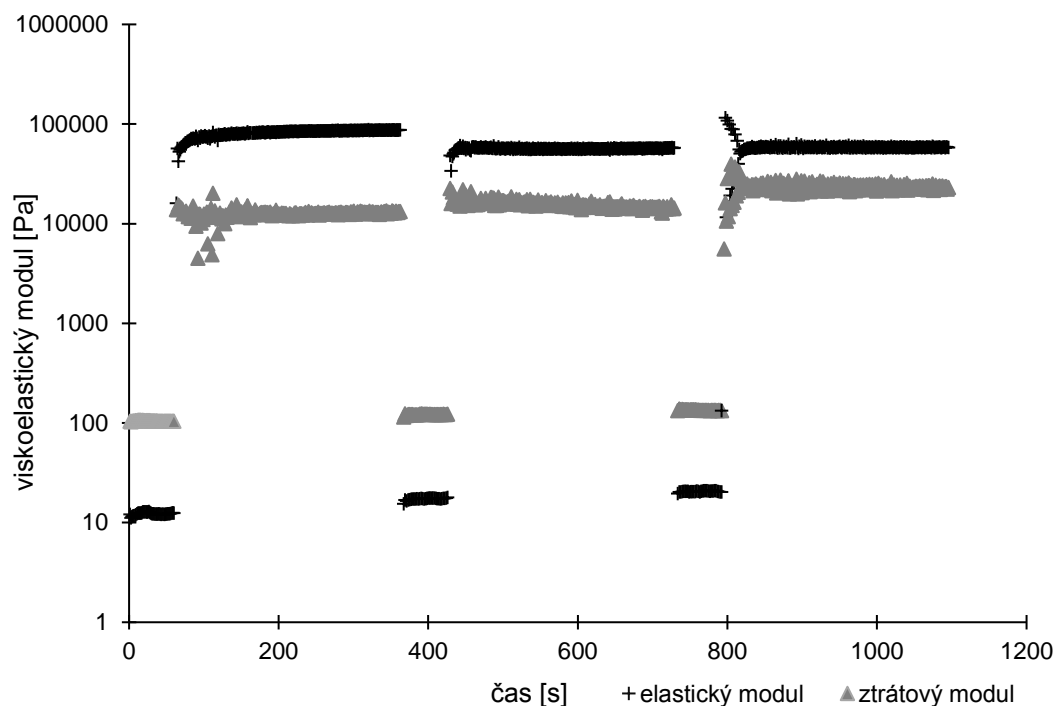
Obr. 26 Graf závislosti elastických a ztrátových modulů na čase ve střídajících se cyklech pro koloidní aluminu (15 %)



Obr. 27 Graf závislosti elastických a ztrátových modulů na čase ve střídajících se cyklech pro koloidní aluminu (15 %) gelovanou NH_4Cl



Obr. 28 Graf závislosti elastických a ztrátových modulů ve střídajících se cyklech pro koloidní aluminu (15 %) s ostřívem



Obr. 29 Graf elastických a ztrátových modulů ve střídajících se cyklech pro koloidní aluminu (15 %) s ostřivem gelovanou NH_4Cl

Z výsledků je zřejmé, že po provedené gelaci vykazuje směs tixotropní chování. Což znamená, že se zvyšující se oscilační amplitudou se chová jako viskoelastická kapalina (ztrátový modul převažuje přibližně desetkrát nad elastickým) a ihned po snížení amplitudy na 0,1 % se začne chovat jako pevná látka a dochází k nárůstu elastického modulu v čase. Tato vlastnost je vratná a po opakování cyklů nabývají moduly téměř totožných hodnot. Nedochozí tedy ke gelaci tvorbou trojrozměrné sítě, nicméně koagulací suspenze zvýšením iontové síly, což má za následek kompresi elektrické dvojvrstvy částic. Reologie je tedy dána interakcí koagulovaných částic.

Změnou iontové síly dochází k přeuspořádání částic, mezi kterými se tvoří přitažlivé síly. To evokuje zdánlivé ztuhnutí, které lze narušit mechanickým namáháním a gel snadno přechází opět v sol. Při snížení namáhání dochází k reversibilní agregaci a sol přechází v gel. Tyto výsledky jsou shodné s těmi v článku [40]. Při reometrickém měření v článku [36] taktéž nebyly detekovány body křížení elastického a ztrátového modulu při gelaci koloidní aluminu mechanismem změny iontové síly. Zvyšováním koncentrace gelačního činidla vedlo k rychlejšímu nárůstu modulů, nicméně konečný elastický modul byl vždy shodný.

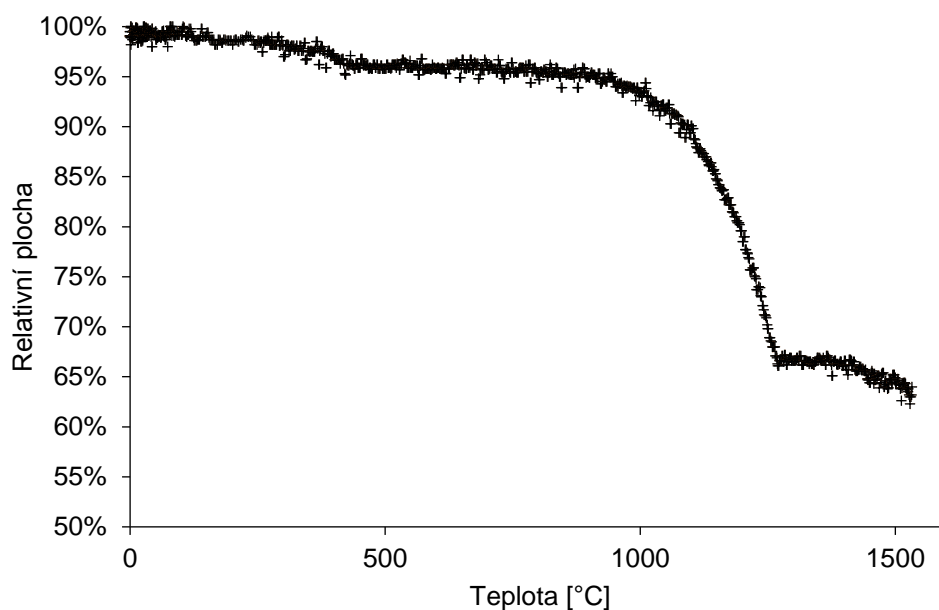
V případě vzorků s ostřivem bylo zaznamenáno tixotropní chování již u negelovaného solu s ostřivem. S přidáním gelačního činidla došlo pouze k navýšení hodnot elastického modulu přibližně o jeden řád.

3.6 Charakterizace změn v xerogelu během tepelného zpracování

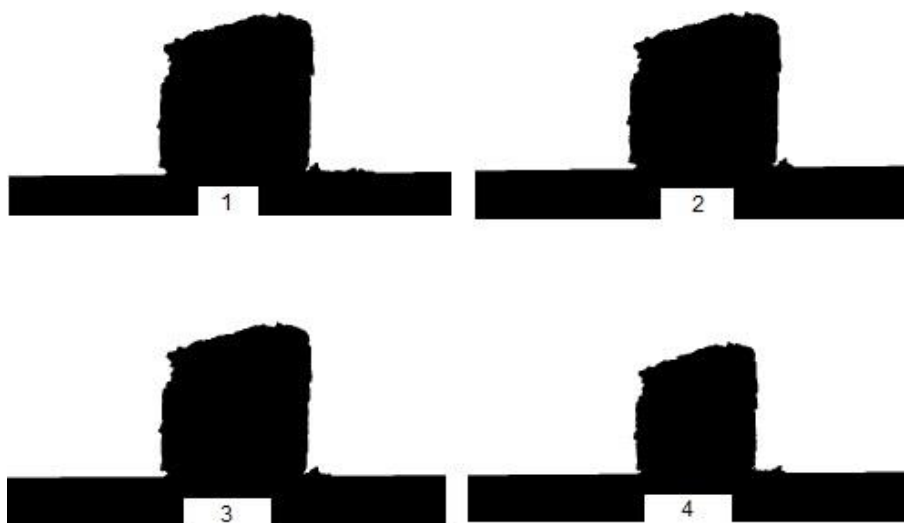
3.6.1 Analýza žárovou mikroskopií

Na žárovém mikroskopu byl pozorován vzorek vysušeného, ale nevypáleného gelu koloidní aluminu. Z Obr. 30 je patrné, že proces slinování probíhal v rozmezí teplot 1000–1250 °C, kdy docházelo ke smrštění o 25 %. K dalšímu smrštění docházelo v rozmezí teplot 400–500 °C, což odpovídá rozkladu oxidů-hydroxidů hliníku. Celkové smrštění po dosažení teploty 1533 °C činí 36 %.

Průběh tvarových změn během teplotního působení je vyobrazen na Obr. 31. Z obr. 31 je zřejmé, že dochází pouze ke smrštění vzorku se zvyšující se teplotou, nikoliv k tvarovým změnám či poruchám.



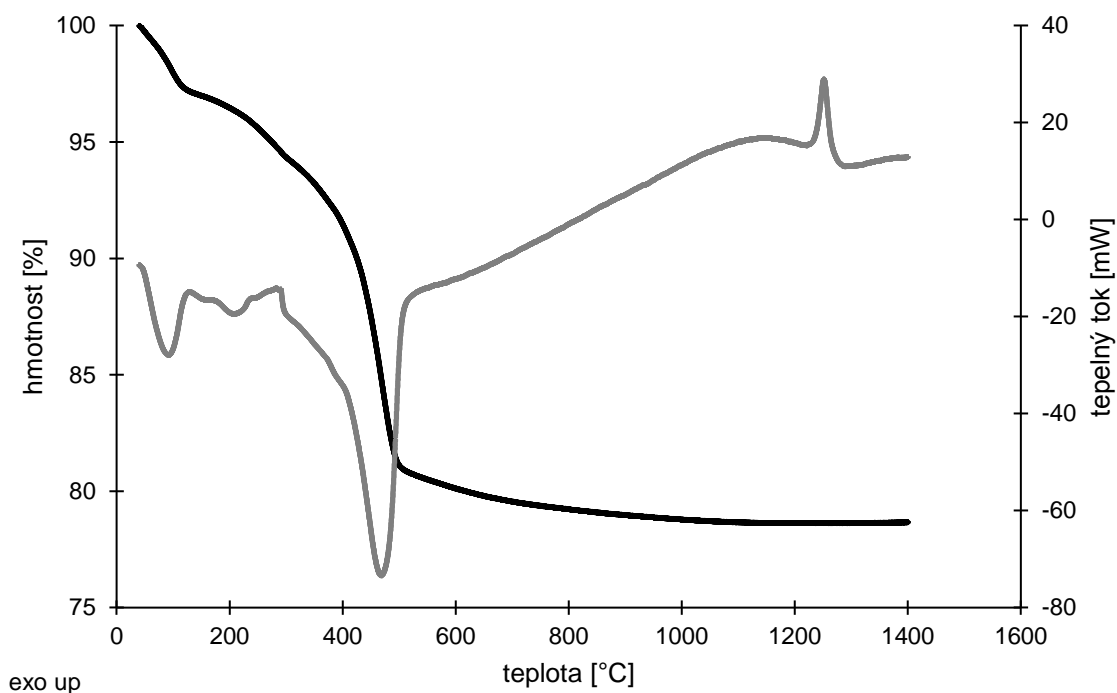
Obr. 30 Graf závislosti relativní plochy siluety vzorku na teplotě



Obr. 31 Snímky vzorku z žárového mikroskopu 1) začátek měření, 2) 500 °C, 3) 1000 °C, 4) 1500 °C

3.6.2 Termická analýza TG- DSC

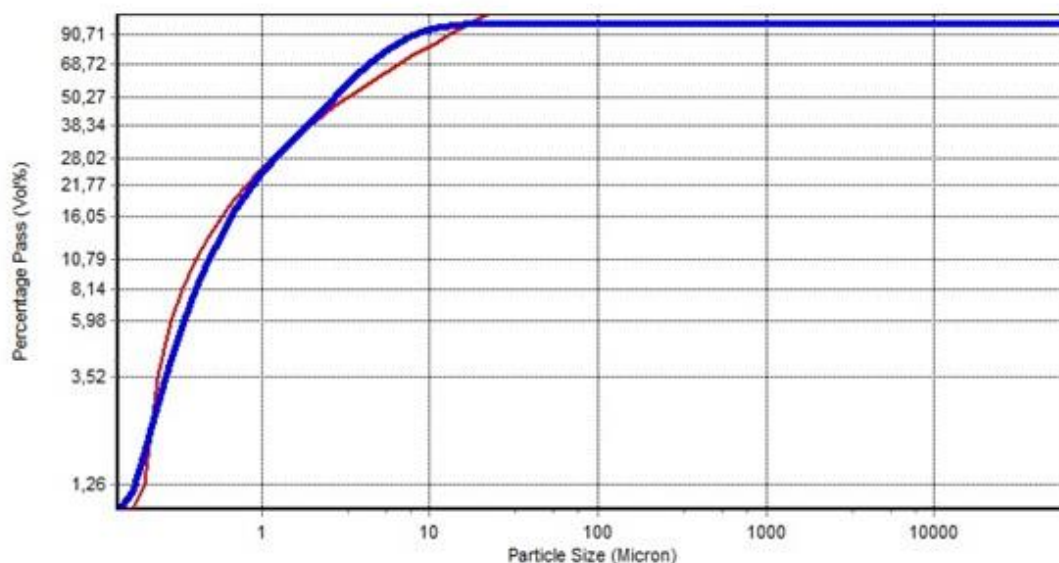
Na Obr. 32 jsou znázorněny TG a DSC křivky vysušené zgelované koloidní aluminy. Celkový úbytek hmotnosti byl stanoven na 21,3 %. Z křivky DSC (šedá) lze vypočítat několik procesů, ke kterým dochází během teplotního působení. V teplotním rozmezí do 140 °C dochází k odpaření fyzikálně vázané vody. Do 500 °C dochází k rozkladu hydrátů včetně boehmitu na γ - Al_2O_3 [16]. Exotermní pík v oblasti 1200–1300 °C odpovídá krystalizaci korundu. Přítomnost korundu byla potvrzena následnou XRD analýzou, přičemž difraktogram obsahoval pouze difrakce α - Al_2O_3 , bez zřetelného vlivu amorfního podílu.



Obr. 32 TG a DSC křivky zgelované vysušené KA (15 %)

3.1 Modelování granulometrické křivky

Pomocí programu EMMA Mix Analyzer bylo modelováno zaplnění prostoru ostřivem. Byly kombinovány čtyři ostřiva (NO 115 TC, NO 625-31, NO 325, NO 625-10) pro dosažení optimální granulometrické křivky. Pro co nejvyšší vyplnění prostoru byl použit model modifikovaného Andreassena. Prvním předpokladem byla přítomnost jak reaktivní, tak mleté nereaktivní aluminy, a to z důvodu předejití vzniku prasklin při výpalu. K největší shodě s křivkou modifikovaného Andreassena se dospělo kombinací 39,88 % reaktivní aluminy NO 625-31 a 60,12 % nereaktivní mleté aluminy NO 115 TC. Výsledná granulometrická křivka spolu s křivkou modifikovaného Andreassena je jako výstup z programu vyobrazena na Obr. 33.

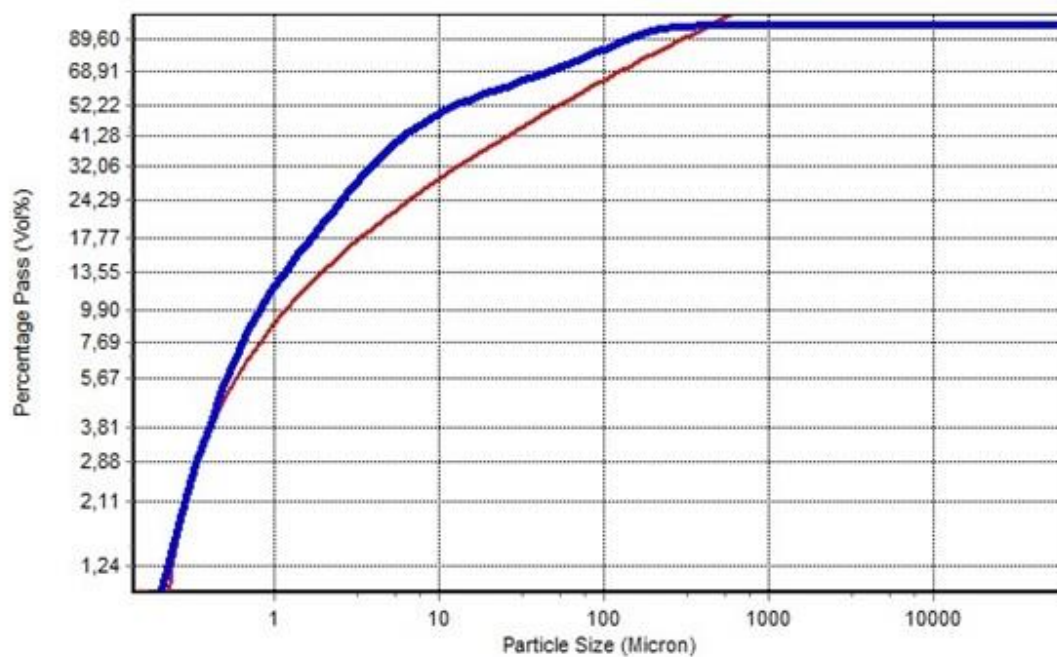


Obr. 33 Grafické znázornění granulometrické křivky ostřiv (modrá) a křivky modifikovaného Andreassena (červená)

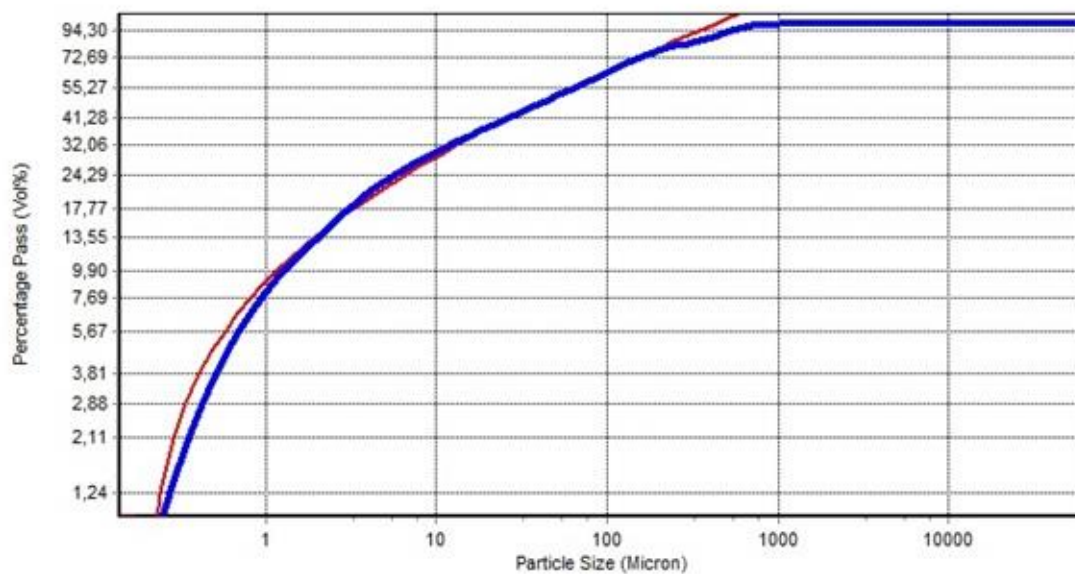
Pro distribuční koeficient q byla zvolena hodnota 0,25, a to z důvodu zpracovatelnosti směsi. Platí pravidlo, čím nižší distribuční koeficient, tím lepší zpracovatelnost (nižší viskozita), nicméně horší hutnost a naopak. Jelikož kapacitu vody ve směsi udává množství jemné frakce, hodnota exponentu q poskytuje základ pro výběr množství vody, případně činidel modifikujících reologii jako jsou superplastifikátory [7].

Jelikož v původní směsi byla maximální velikost částic 16 μm , docházelo ještě před sušením trámeček k jejich popraskání. Z tohoto důvodu byla směs ostřiv doplněna tabulárním korundem (0- 0,2 mm). Výsledná granulometrická křivka modifikované směsi ostřiv spolu s křivkou modifikovaného Andreassena je jako výstup z programu vyobrazena na Obr. 34.

I v případě přídavku tabulárního korundu (0- 0,2 mm) došlo k popraskání, přesněji k rozdělení trámečku na 3 kusy. Ke směsi byl přidán tabulární korund (0,2- 0,6 mm), který zajistil, že už k popraskání nedocházelo. Výsledné složení směsi: 14,84 % reaktivní aluminy NO 625-31, 4,97 % nereaktivní mleté aluminy NO 115 TC, 60,75 % tabulárního korundu (0- 0,2 mm) a 19,44 tabulárního korundu (0,2- 0,6 mm). Výsledná granulometrická křivka konečné směsi ostřiv spolu s křivkou modifikovaného Andreassena je jako výstup z programu vyobrazena na Obr. 35.



Obr. 34 Grafické znázornění granulometrické křivky ostřiv (modrá) a křivky modifikovaného Andreassena (červená)



Obr. 35 Grafické znázornění granulometrické křivky ostřiv (modrá) a křivky modifikovaného Andreassena (červená)

V Tab. 14 je znázorněno porovnání výsledných směsí z pohledu obsahu jednotlivých pevných podílů.

Tab. 14 Procentuální složení jednotlivých směsí

Směs	NO 625-31 [%]	NO 115 TC [%]	tabulární alumina (0- 0,2 mm) [%]	tabulární alumina (0,2- 0,6 mm) [%]
A	39,88	60,12	0	0
B	20,19	20,30	59,51	0
C	14,84	4,97	60,75	19,44

3.2 Příprava keramických těles

V případě gelace solu s ostřivem docházelo ke ztuhnutí směsi mnohem dříve než v případě gelace čistého solu. Odhadem bylo stanoveno, že v přítomnosti ostřiva dochází ke ztuhnutí 6× rychleji, což je způsobeno přítomností právě částic ostřiva, které znemožňují přeuspořádání částic, ke kterému dochází v případě mechanismu gelace změnou iontové síly. Koloidní částice solu tedy interagují s částicemi ostřiva, koagulují a dochází mezi nimi ke vzniku atraktivních sil. Vliv na zkrácení doby gelace má také přítomnost RA, která obsahuje částice s velikostí pod 1 μm a v podstatě způsobí zakonzentrování solu. Vliv přídatku RA na čas gelace solu je znázorněn v Tab. 15. Jako čas gelace byla opět označena doba, ve které při naklonění kádinky nedocházelo k toku.

Pro dosažení zpracovatelnosti po dobu cca 30 minut bylo použito pro gelaci 25 cm^3 solu a 50 g ostřiva 0,09 cm^3 gelačního činidla NH_4Cl (3,7 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$). V případě gelace pomocí MgO bylo na gelaci stejné směsi použito 0,0033 g. Byly připraveny 4 typy trámečků. První tři byly gelované pomocí NH_4Cl a lišili se složením ostřiv, první obsahoval tabulární korund 0- 0,2 mm (směs B+ NH_4Cl), druhý tabulární korundy 0- 0,2 mm a 0,2- 0,6 mm (směs C+ NH_4Cl), třetí měl shodné složení jako druhý trámeček, pouze bylo ke směsi přidáno 5 hm. % (z pevného podílu) alfabondu 300, přičemž toto množství bylo odvozeno z prostých laboratorních testů zpracovatelnosti směsi pevného podílu se solem (směs C+ alfabond+ NH_4Cl). Čtvrtý byl gelovaný pomocí MgO a složení ostřiv odpovídalo druhému trámečku (směs C+ MgO). Výsledné složení keramických směsí je uvedeno v Tab. 16.

Tab. 15 Naměřené časy gelace pro různé přídatky RA, gelace solu (KA 15 %, 20 cm^3) pomocí NH_4Cl (3,7 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, výsledná koncentrace v solu 0,090 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)

Hmotnost RA [g]	Čas gelace [min]
0	34
0,25	30
0,5	18
0,75	8
1	4
3	2
6	1

Tab. 16 Výsledné složení keramických směsí

Směs	Množství pevných složek [g]	Množství solu (15 %) [cm^3]	Množství gelačního činidla	Celkové množství vody (sol+ gelační činidlo) [cm^3]
směs B+ NH_4Cl	100	50	0,18 cm^3	41,15
směs C+ NH_4Cl	100	50	0,18 cm^3	41,15
směs C+ alfabond+ NH_4Cl	105	50	0,18 cm^3	41,15
směs C+ MgO	100	50	0,0066 g	41,00

3.3 Popis fyzikálních změn vzorku keramické směsi při sušení a výpalu

Byly změřeny rozměry trámečků a jejich hmotnosti před sušením v sušárně, po sušení a po výpalu. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v Tab. 17 a v Tab. 18. Rozměry jsou pouze přibližné z důvodu deformace vzorků.

Tab. 17 Naměřené hodnoty rozměrů a hmotností trámečků pro směs C+ NH₄Cl

Pořadí vzorků	Rozměr před sušením v sušárně [cm]	Rozměr po sušení v sušárně [cm]	Rozměr po výpalu [cm]	Hmotnost před sušením [g]	Hmotnost po sušení [g]	Hmotnost po výpalu [g]
1.	7,4×1,8×1,8	7,0×1,7×1,7	6,7×1,5×1,5	56,10	39,65	38,61
2.	7,4×1,8×1,8	7,0×1,7×1,7	6,7×1,5×1,5	56,02	39,52	38,55

Tab. 18 Naměřené hodnoty rozměrů a hmotností trámečku pro směs C+ MgO

Vzorek	Rozměr po sušení v sušárně [cm]	Rozměr po výpalu [cm]	Hmotnost po výpalu [g]
1.	7,2×1,7×1,7	7,0×1,6×1,6	38,32

V případě gelace NH₄Cl došlo ke smrštění sušením o 15,6 %. Výpalem trámečku došlo k dalšímu smrštění o 25,5 %. Sušením došlo ke ztrátě hmotnosti o 16,45 g a výpalem dále o 1,04 g. Konečná objemová hmotnost vypálených trámečků činí 2,56 g·cm³ pro případ gelace pomocí NH₄Cl a 2,14 g·cm³ pro případ gelace pomocí MgO, což dokazuje, že při způsobu gelace změnou iontové síly dochází k přeuspořádání částic, tudíž k hutnějšímu uspořádání než u způsobu gelace změnou pH [36]. Rozměry a hmotnosti směsi C+ MgO před sušením nejsou zaznamenány z důvodu nemožnosti odformování trámečků po volném sušení.

Po provedeném výpalu nebyly trámečky smrštěny homogenně v celém objemu, a proto docházelo k deformaci jejich tvaru. Při vysokých teplotách hraje vliv pozice materiálu vůči topným tělesům pece a projevila se nehomogenita způsobená vysycháním ve formě, různě velkým smrštěním v odlišných částech vzorku. Z tohoto důvodu nemělo význam provádět měření mechanických vlastností.

3.4 Studium porozity

Byla proměřena porozita připravených trámečků, před výpalem a po výpalu. Výsledky jsou uvedené v Tab. 19. Nejnižších hodnot porozity dosahoval trámeček gelovaný pomocí MgO. Nesouhlasí s článkem [36], protože při gelaci změnou iontové síly by vlivem přeuspořádání částic měla být hutnější struktura. Důvod lepší hutnosti směsi C gelované pomocí MgO je pravděpodobně dán formou přídavku gelačního činidla. Chlorid amonný je přidáván ve formě roztoku, tudíž do systému vnáší určitý podíl vody, která je odpovědná za vznik pórů. MgO je vmíchán přímo do pevného podílu keramické směsi, nevnáší žádnou vodu a je dobře homogenizován.

Tab. 19 Naměřené hodnoty porozity jednotlivých vzorků

porozita	před výpalem [%]	po výpalu [%]
Směs B+ NH ₄ Cl	28,88	10,03
		10,93
Směs C+ NH ₄ Cl	14,49	7,53
	13,56	7,76
Směs C+ alphabond+ NH ₄ Cl	18,80	6,82
	17,78	
Směs C+ MgO	13,35	3,80
	13,15	

3.5 Studium mikrostruktury vypálených vzorků keramiky pomocí SEM

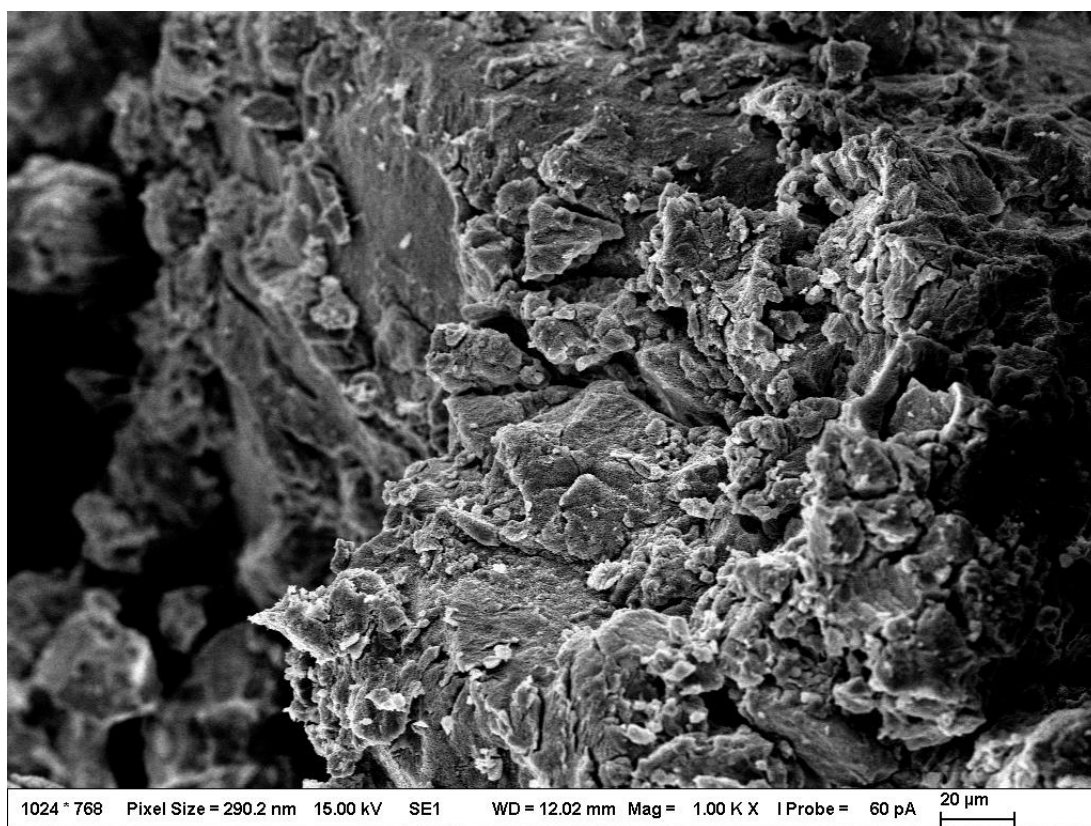
Měření probíhalo na lomové ploše výbrusů. Snímky z elektronového mikroskopu jsou vyobrazeny na Obr. 36–Obr. 47. Na Obr. 36 a Obr. 37 je zachycen xerogel, který absolvoval teplotní působení v žárovém mikroskopu do teploty 1530 °C, což znamená, že chování xerogelu při výpalu s pevným podílem na 1600 °C by mělo být totožné. Na obr. 37 můžeme pozorovat výskyt prasklin, což je způsobeno volným vysycháním gelu, nicméně vzorek má z globálního hlediska homogenní strukturu. Na obr. 38 je vidět slinutá struktura vypáleného xerogelu.

Na Obr. 38–Obr. 41 je zachycena vypálená směs B+ NH₄Cl. Na Obr. 38 můžeme opět pozorovat směs různě velikých částic, nicméně z makroskopického pohledu homogenní strukturu, která je narušena pouze výskytem pórů. Na Obr. 39 lze pozorovat slinutá struktura i směs různých neslinutých částic. Na Obr. 40 je zaznamenán aglomerát, který se ve struktuře objevuje zcela výjimečně.

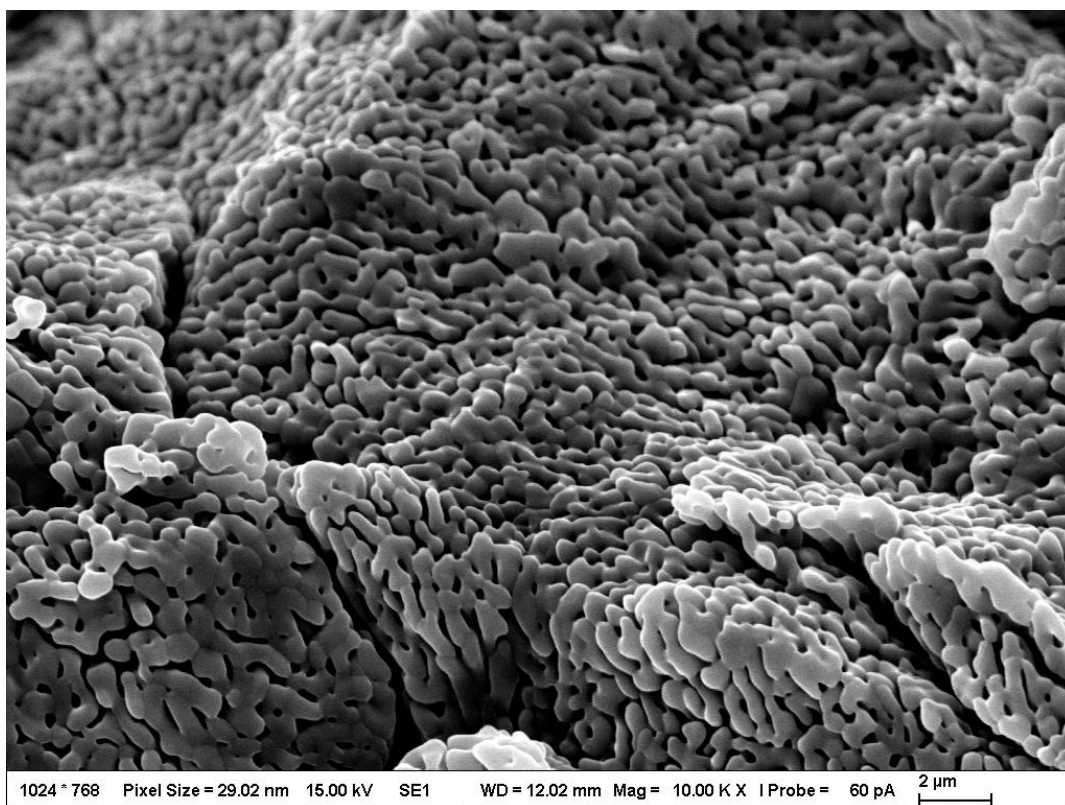
Na Obr. 42 a Obr. 43 lze pozorovat vypálená směs C+ NH₄Cl. Na těchto snímcích je struktura obsahující póry i praskliny, ale opět v celku stejnorodá, lze pozorovat obklopování velkých částic malými.

Na Obr. 44 a Obr. 45 je vypálená směs C+ MgO. Na snímcích lze pozorovat členitý reliéf s větším množstvím defektů a pórů.

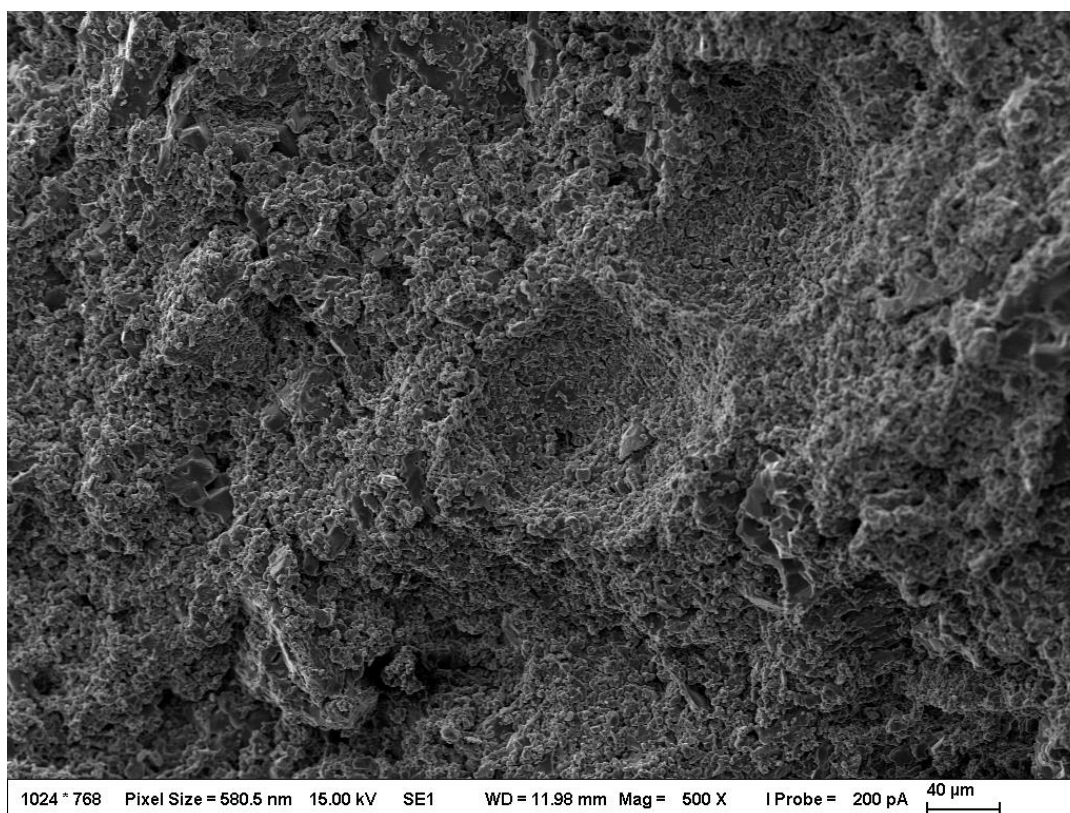
Na Obr. 46 a Obr. 47 je vypálená směs C+ aplhabond AB 300+ NH₄Cl. Lze pozorovat makroskopicky homogenní strukturu s nízkým obsahem pórů, což má za následek spotřebování vody aplhabondem AB 300 na svoji hydrataci, což potvrzuje i nejnižší naměřená porozita pro vzorky gelované roztokem NH₄Cl.



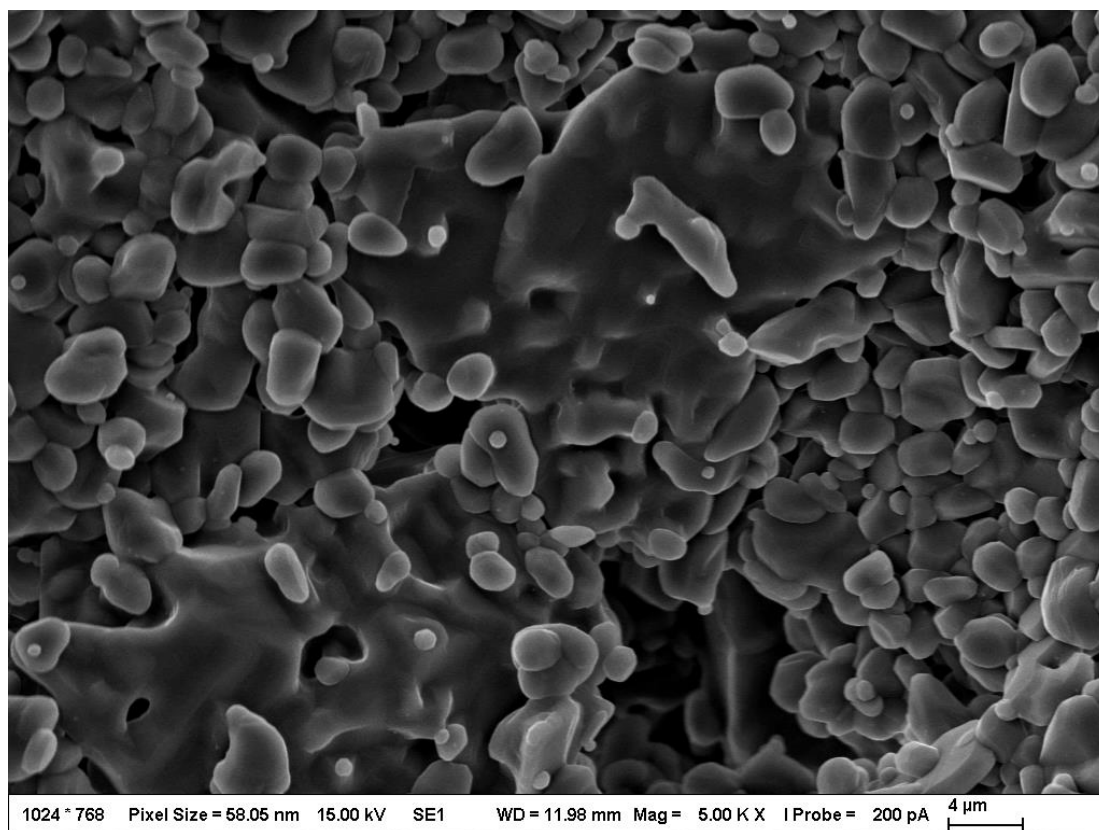
Obr. 36 Snímek z elektronového mikroskopu xerogelu KA (15%) gelované NH₄Cl (3,7 mol·dm⁻³) po žárové mikroskopii



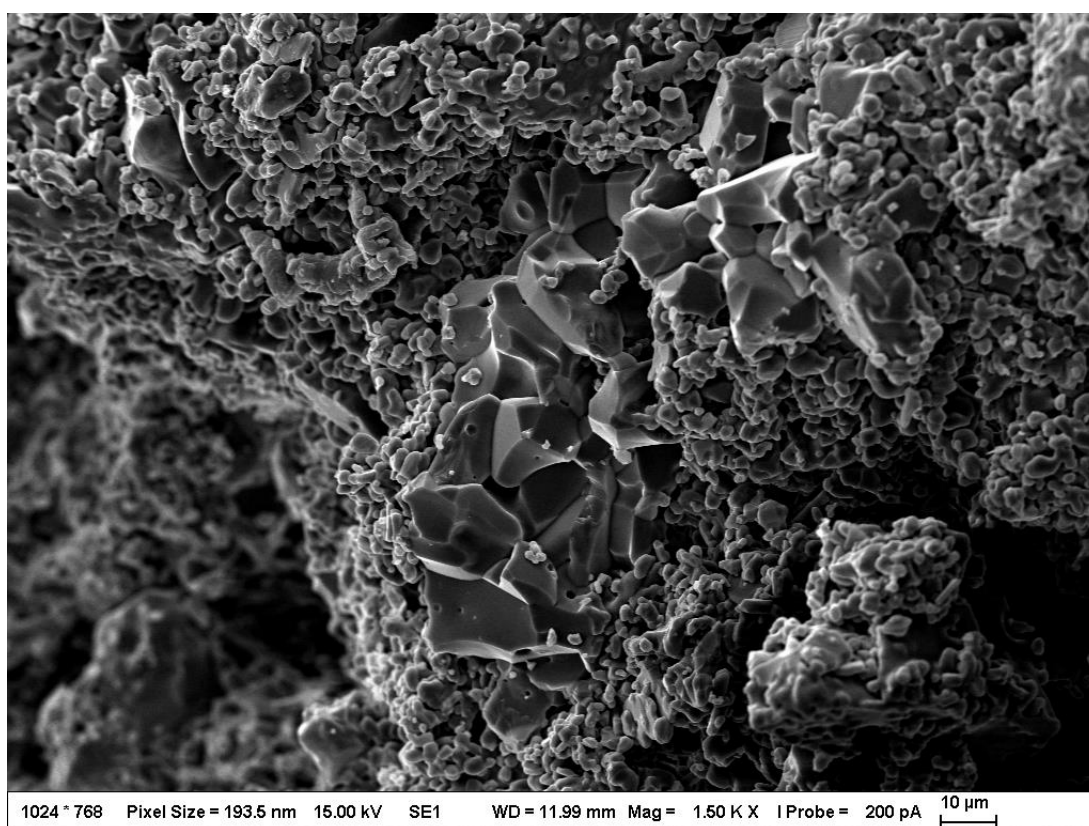
Obr. 37 Snímek z elektronového mikroskopu xerogelu KA (15%) gelované NH_4Cl ($3,7 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) po žárové mikroskopii



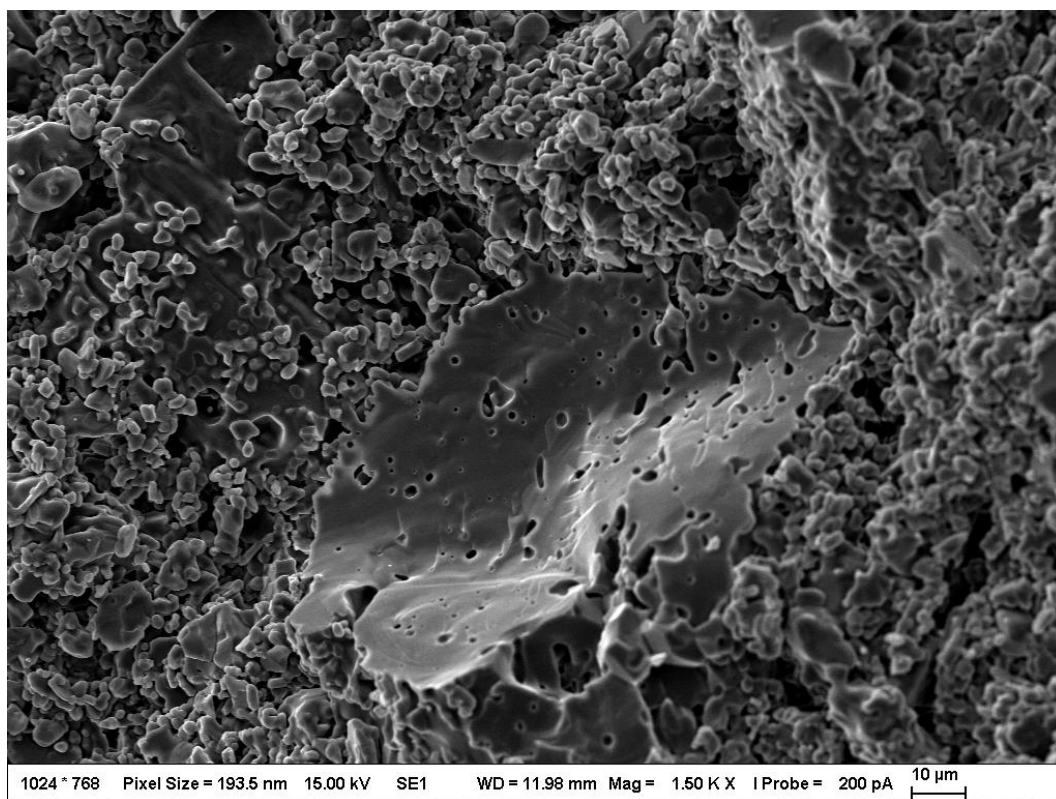
Obr. 38 Snímek z elektronového mikroskopu směsi B+ NH_4Cl



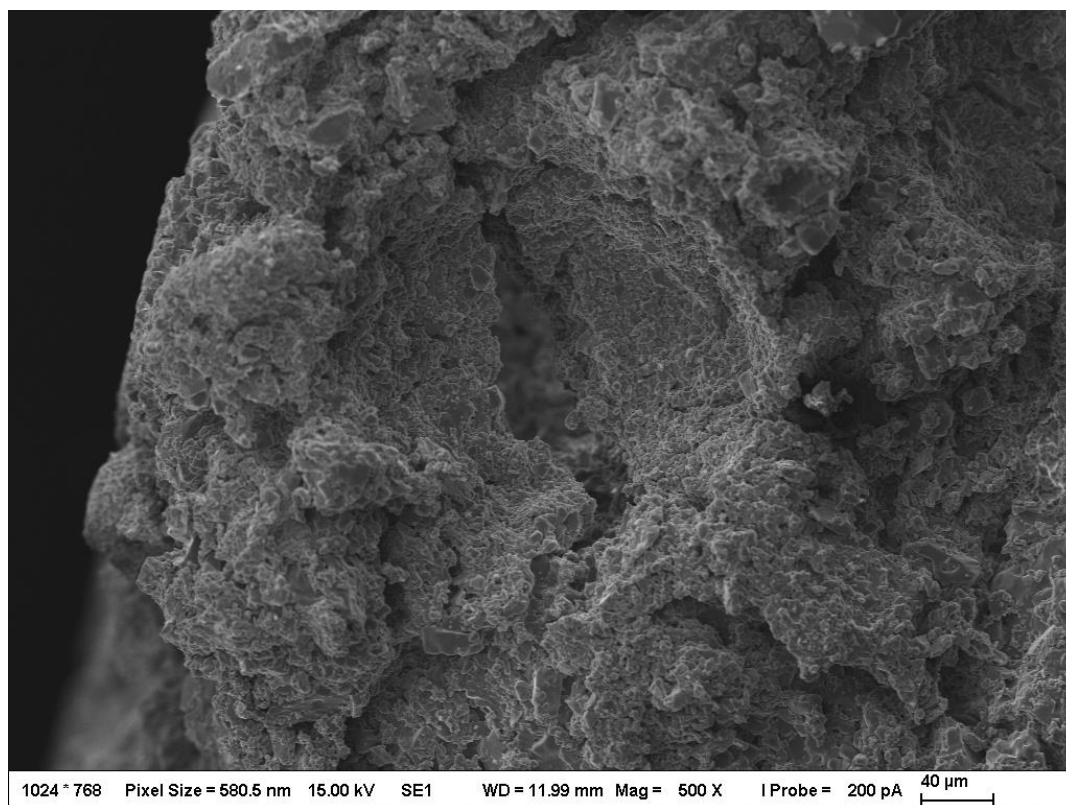
Obr. 39 Snímek z elektronového mikroskopu směsi B+ NH₄Cl



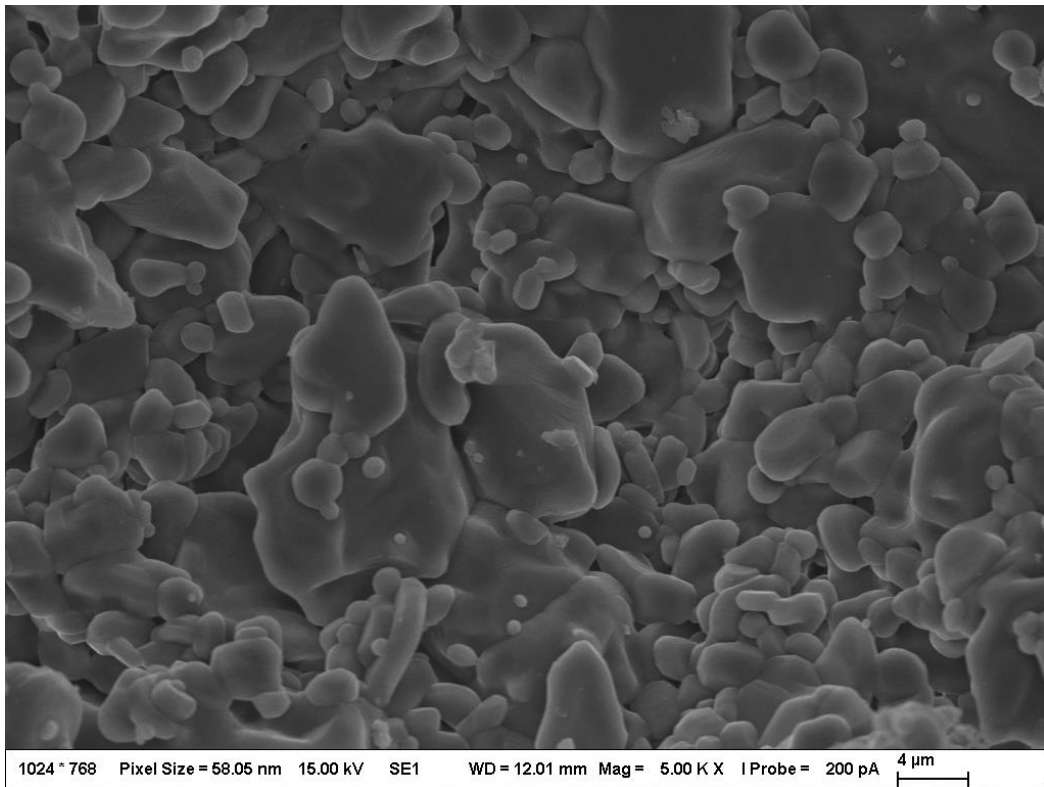
Obr. 40 Snímek z elektronového mikroskopu B+ NH₄Cl



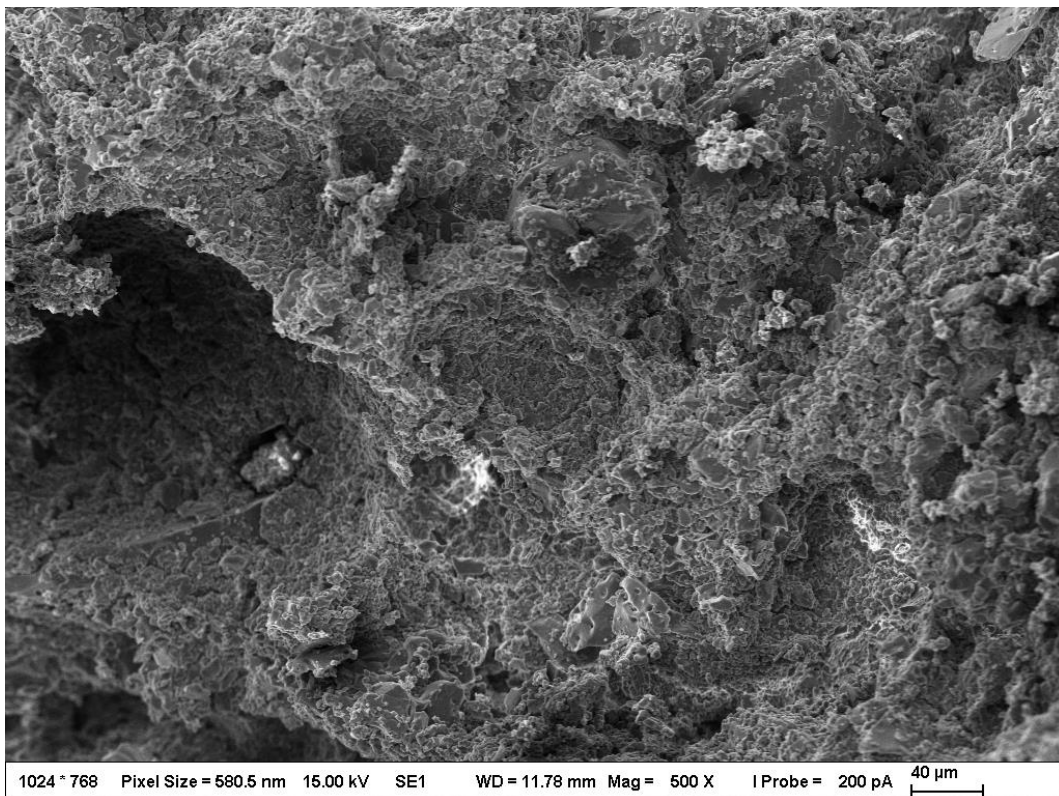
Obr. 41 Snímek z elektronového mikroskopu B + NH₄Cl



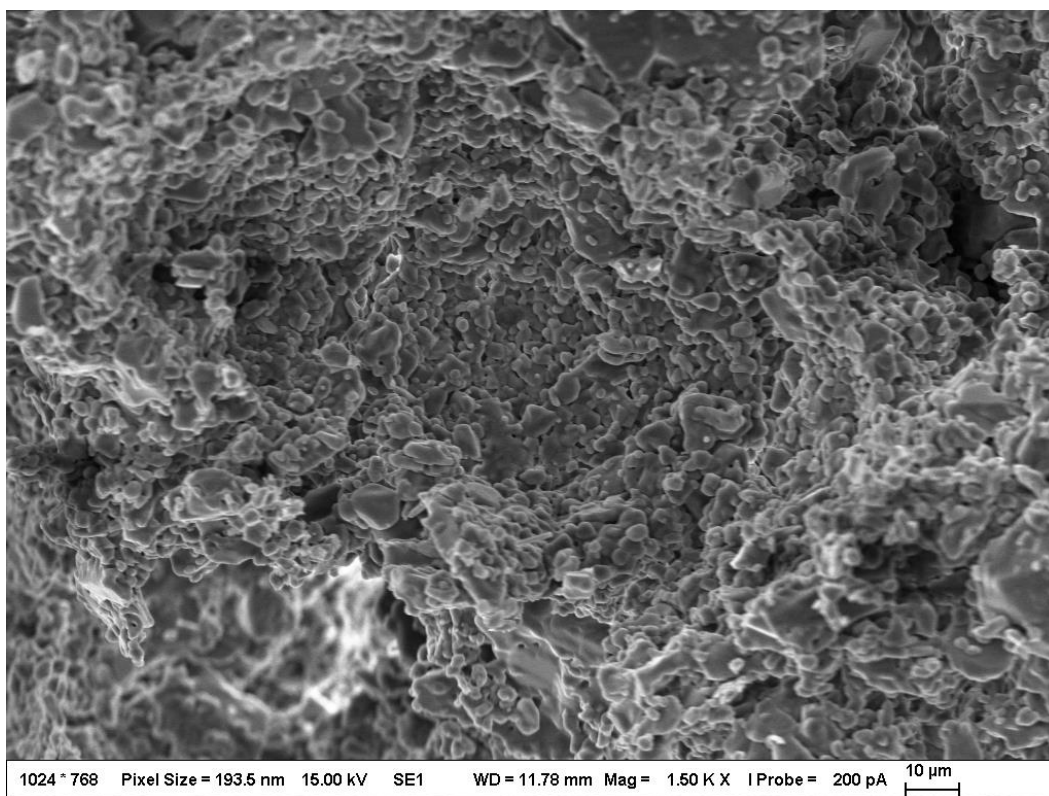
Obr. 42 Snímek z elektronového mikroskopu směs C + NH₄Cl



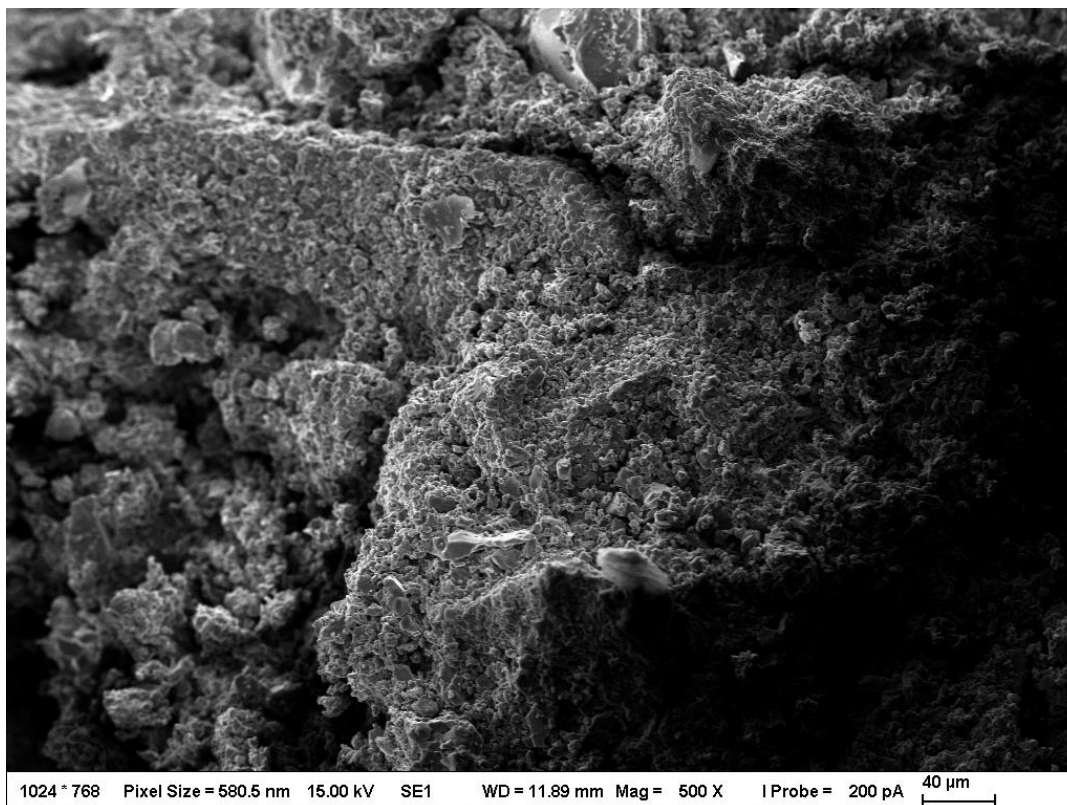
Obr. 43 Snímek z elektronového mikroskopu směs C + NH₄Cl



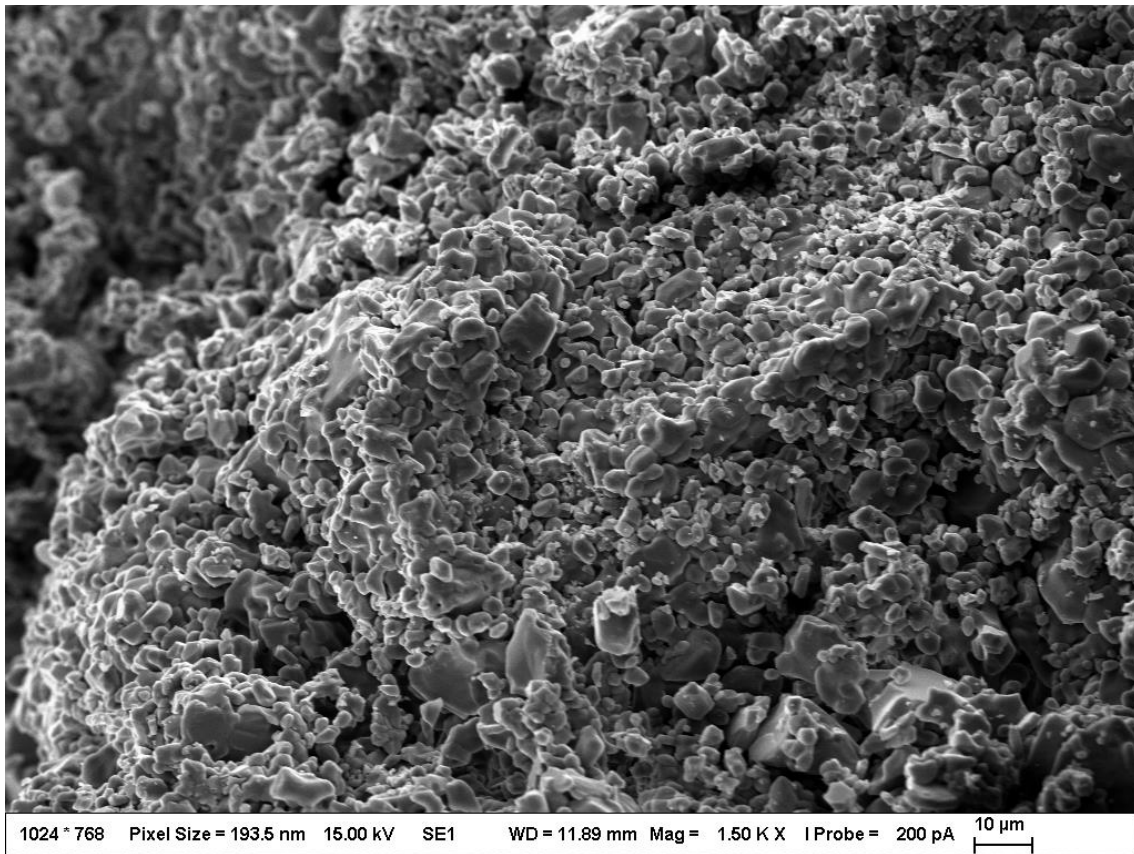
Obr. 44 Snímek z elektronového mikroskopu směsi C + MgO



Obr. 45 Snímek z elektronového mikroskopu směsi C + MgO



Obr. 46 Snímek z elektronového mikroskopu směsi C + aplhabond AB 300 + NH₄Cl



Obr. 47 Snímek z elektronového mikroskopu směsi C + aplhabond AB 300 + NH_4Cl

4 ZÁVĚR

Cílem práce byla optimalizace systému pojivo-ostřivo pro přípravu žáromonolitu na bázi Al_2O_3 .

V první části byla studována pojivová část keramické směsi, přičemž pojení bylo realizováno metodou sol-gel. Byl studován a porovnáván vliv gelačních činidel na dobu a průběh gelace koloidní aluminy. Pro přijatelnou dobu zpracovatelnosti se osvědčila gelační činidla, která fungují na principu změny iontové síly, a to zejména roztok NH_4Cl .

Rychlost gelace stoupá s rostoucím množstvím použitého činidla, nicméně pro co nejhutnější strukturu výsledné keramiky bylo zapotřebí co nejvíce snížit obsah vody přidávané do směsi spolu s gelačním činidlem. Doba gelace a co nejnižší obsah vody tedy zadávaly podmínky pro množství a koncentraci použitého gelačního činidla. Pro přípravu gelů na další analýzy byli použity gelační činidla: NH_4Cl , NaCl a MgO . Průběh gelace byl zároveň sledován pomocí reometru. Bylo zjištěno že nedochází ke gelaci vznikem trojrozměrné sítě, nicméně koagulací částic solu, přičemž docházelo k převaze přitažlivých sil nad odpudivými. Vzniklý gel si tím pádem nedokázal udržet pevnou strukturu a po působení mechanického namáhání přecházel opět v sol. Toto chování gelu se shodovalo s výsledky v literatuře.

Xerogel, připravený sušením gelu při $80\text{ }^\circ\text{C}$ v sušárně, byl studován z hlediska fázového složení, přičemž bylo prokázáno, že po tepelném působení přechází veškerá sušina v solu na $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Xerogel byl následně podroben žárové mikroskopii pro sledování smrštění, slinování a dále pro optimalizaci pálicí křivky keramické směsi.

Požadavek na co nejhutnější strukturu představoval nutnost podrobného studování granulometrického složení pevného podílu v keramické směsi. To bylo prováděno pomocí modelování optimální granulometrické křivky metodou modifikovaného Andreassena. Při přípravě keramické směsi s definovaným složením pevného podílu bylo zjištěno, že přítomnost pevných složek značně urychluje dobu gelace a proto muselo být množství gelačního činidla ve směsi upraveno, pro NH_4Cl z původních $0,098\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ve výsledném solu na $0,016\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ a pro MgO z původních $0,018\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ na $0,003\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Teplota výpalu byla stanovena na $1600\text{ }^\circ\text{C}$, což je hodnota, do které proběhly všechny fázové přeměny boehmitu na $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Nicméně sledováním struktury pomocí SEM bylo zjištěno, že nedochází ke kompletnímu slinování.

V dalším kroku byly připraveny trámečky definovaného složení. Byl testován vliv gelačních činidel na výslednou porozitu jak před výpalem, tak po výpalu. Bylo prokázáno, že nižší porozity dosahovaly trámečky připravené gelací MgO , které funguje na principu změny pH. To vyvrátilo předpoklad, že gelační činidla fungující na principu změny iontové síly dosahují vyšších hutností, a to zejména proto, že v solu dochází k přeuspořádání částic. Na výslednou pórovitost keramického materiálu měla vliv i voda přítomná v keramické směsi, která byla právě přidávána spolu s roztokem NH_4Cl . Nicméně skutečnost, že dochází k přeuspořádání částic byla prokázána metodou SEM, kdy trámečky připravené gelací pomocí NH_4Cl vykazovaly více homogenní strukturu z makroskopického pohledu. Výsledná porozita byla nicméně příliš vysoká a nejvyšší objemovou hmotnost vykazovala směs $\text{C} + \text{NH}_4\text{Cl}$ pouze $2,56\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Pro snížení množství vody ve výsledném trámečku byl ke směsi pevného podílu přidán Alfabond AB 300, který spotřebovává určité množství vody na svoji hydrataci. Porozita takto připraveného trámečku byl sice nižší než porozita ostatních trámeček připravených gelací pomocí NH_4Cl , ale i tak dosahovala hodnot okolo 7 obj. %.

Závěrem lze konstatovat, že metoda sol-gel je vhodná pro přípravu keramických monolitů, ovšem pro dosažení optimální struktury by bylo pravděpodobně zapotřebí testování plastifikátorů pro co nejnižší obsah vody ve směsi. Tato práce je něco jako úvod do problematiky a poskytla základní znalosti o pojivovém systému sol-gel pro vysocehlinitou keramiku.

5 ZDROJE

- [1] SOKOLÁŘ, Radomír. *Keramika: Modul BJ01_M01* [online]. 1. Brno [cit. 2019-11-26]. Dostupné z: <http://lences.cz/domains/lences.cz/skola/subory/Skripta/BJ01-Keramika/BJ01-Keramika%20M01-Keramika.pdf>
- [2] HANYKÝŘ, Vladimír a Jaroslav KUTZENDÖRFER. *Technologie keramiky*. 1. Hradec Králové: Vega, 2000. ISBN 80-900-8606-3.
- [3] MATOUŠEK, Josef. *Anorganické nekovové materiály*. 1. Praha: VŠCHT, 1992.
- [4] RIEDEL, Ralf a I-Wei CHEN. *Ceramics science and technology*. Weinheim: Wiley-VCH, 2013. ISBN 978-3-527-31156-9.
- [5] SWAIN, M. V., ed. *Structure and Properties of Ceramics* [online]. Materials Science and Technology, 1993 [cit. 2019-12-03]. ISBN 9783527603978. Dostupné z: <https://it.b-ok2.org/book/1313632/b31735>
- [6] PABST, W. a E. GREGOROVÁ. *Charakterizace částic a částicových soustav* [online]. 1. Praha: VŠCHT, 2007 [cit. 2019-12-02]. Dostupné z: http://old.vscht.cz/sil/keramika/Characterization_of_particles/CPPS%20_Czech%20version_.pdf
- [7] KUMAR, Senthil a Manu SANTHANAM. Particle packing theories and their application in concrete mixture proportioning: A review. *The Indian Concrete Journal* [online]. 2003, **77**(9), 1324-1331 [cit. 2019-12-02]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/286840879_Particle_packing_theories_and_their_application_in_concrete_mixture_proportioning_A_review
- [8] MANGULKAR, M. N. a S. S. JAMKAR. Review of Particle Packing Theories Used For Concrete Mix Proportioning. *INTERNATIONAL CONFERENCE ON INNOVATIONS IN CIVIL ENGINEERING* [online]. 2013, , 141-146 [cit. 2019-12-02]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/profile/S_V_Venkatesh/publication/304394801_Response_of_a_3-Dimensional_2_X_3_Bays_Ten_Storey_RC_Frame_with_Steel_Bracings_as_Lateral_Load_Resisting_Systems_Subjected_To_Seismic_Load/links/576e25c708ae10de6395d8a0/Response-of-a-3-Dimensional-2-X-3-Bays-Ten-Storey-RC-Frame-with-Steel-Bracings-as-Lateral-Load-Resisting-Systems-Subjected-To-Seismic-Load.pdf#page=157%20+
- [9] C. C. Furnas, "Grading Aggregates I-Mathematical Relations for Beds of Broken Solids of Maximum Density", U. S. Bureau of Mines. Vol. 23, No. 9. April 1931, pp 1052-1058
- [10] KUTZENDÖRFER, Antonín a Magdalena VÍDENSKÁ. *Žárovzdorné materiály*. 1. Praha: VŠCHT, 1992. ISBN 80-708-0148-4.
- [11] KAREN, Davis. Material Review: Alumina (Al₂O₃). *School of Doctoral Studies European Union Journal* [online]. 2010, (2), 109-114 [cit. 2019-12-09]. ISSN 1918-8722. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/50384651_Material_Review_Alumina_Al2O3
- [12] IKEGAMI, Takayasu, Nobuo IYI a Isao SAKAGUCHI. Influence of magnesia on sintering stress of alumina. *Ceramics International*. 2010, **36**, 1143–1146.
- [13] ANDERSSON, Jon Martin. Controlling the Formation and Stability of Alumina Phase. In: *Linköping Studies in Science and Technology* [online]. Sweden, 2005 [cit. 2019-12-09]. ISBN 91-85457-71-X. ISSN 0345-7524. Dostupné z: <https://fdocument.org/document/controlling-the-formation-and-stability-of-alumina-phases-formation-and-stability.html>

- [14] GÜREL, S. Berrin a Akin ALTUN. Reactive alumina production for the refractory industry. *Powder Technology*. 2009, **196**(2), 115-121. DOI: 10.1016/j.powtec.2009.07.007. ISSN 00325910. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032591009004082>
- [15] SCHACHT, Charles A. *Refractories handbook*. New York: Marcel Dekker, c2004. Mechanical engineering (Marcel Dekker, Inc.), 178. ISBN 08-247-5654-1.
- [16] HLAVÁČ, Jan. *Základy technologie silikátů*. Praha: SNTL, 1981.
- [17] STAROŇ, Jozef a František TOMŠŮ. *Žiaruvzdorné materiály: Výroba, vlastnosti a použitie*. 1. Bratislava: ALFA, 1992. ISBN 80-05-01023-0.
- [18] REED, Corey. *Sintering* [online]. In: . [cit. 2019-12-19]. Dostupné z: <https://slideplayer.com/slide/10453626/>
- [19] EKKA, PHILOMINA. *Effect of binders and plasticisers on alumina processing*. Rourkela, 2011. Department of ceramic engineering national institute of technology.
- [20] RACHER, Raymond P. *IMPROVEMENTS IN WORKABILITY BEHAVIOR OF CALCIA-FREE HYDRATABLE ALUMINA BINDERS*. Leetsdale/USA.
- [21] NAGAOKA, Takaaki, Cihangir DURAN, Toshihiro ISOBE, Yuji HOTTA a Koji WATARI. Hydraulic Alumina Binder for Extrusion of Alumina Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. 2007, , 070924065850005-??? DOI: 10.1111/j.1551-2916.2007.01985.x. ISSN 0002-7820. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1551-2916.2007.01985.x>
- [22] MIŠTA, W a J WRZYSZCZ. Rehydration of transition aluminas obtained by flash calcination of gibbsite. *Thermochimica Acta*. 1999, **331**(1), 67-72. DOI: 10.1016/S0040-6031(99)00052-0. ISSN 00406031. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040603199000520>
- [23] OLIVEIRA, I.R. a V.C. PANDOLFELLI. Castable matrix, additives and their role on hydraulic binder hydration. *Ceramics International*. 2009, **35**(4), 1453-1460. DOI: 10.1016/j.ceramint.2008.07.024. ISSN 02728842. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S027288420800309X>
- [24] WANG, Min, Haiyan DU, Anran GUO, Ruihua HAO a Zhenguang HOU. Microstructure control in ceramic foams via mixed cationic/anionic surfactant. *Materials Letters*. 2012, **88**, 97-100. DOI: 10.1016/j.matlet.2012.08.028. ISSN 0167577X. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167577X1201138X>
- [25] KUTZENDOERFER, Jaroslav a Zdeněk MÁŠA. *Žárovzdorné tepelně izolační materiály*. Praha: Informatorium, 1991. ISBN 80-854-2702-8.
- [26] NOURI-KHEZRABAD, M., M.A.L. BRAULIO, V.C. PANDOLFELLI, F. GOLESTANI-FARD a H.R. REZAIIE. Nano-bonded refractory castables. *Ceramics International*. 2013, **39**(4), 3479-3497. DOI: 10.1016/j.ceramint.2012.11.028. ISSN 02728842. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884212012837>
- [27] SVOBODA, Luboš. *Stavební hmoty*. Bratislava: Jaga, 2004. ISBN 80-807-6007-1.
- [28] HENCH, Larry L. a Jon K. WEST. The sol-gel process. *Chemical Reviews*. 1990, **90**(1), 33-72. DOI: 10.1021/cr00099a003. ISSN 0009-2665. Dostupné také z: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr00099a003>
- [29] KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody*. 2., upr. a dopl. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 2003. ISBN 80-863-6907-2.
- [30] X-Ray diffraction. *Particle Analytical: Analyses for the Pharmaceutical industry* [online]. [cit. 2020-03-27]. Dostupné z: <https://particle.dk/methods-analytical-laboratory/xrd-analysis/>

- [31] Mercury Porosimetry. *PennState: Material Research Institute* [online]. [cit. 2020-03-27]. Dostupné z: <https://www.mri.psu.edu/materials-characterization-lab/characterization-techniques/mercury-porosimetry>
- [32] Hot Stage Microscopy (non-GMP). *Particle Analytical: Analysis for the Pharmaceutical Industry Search for:* [online]. [cit. 2020-03-27]. Dostupné z: <https://particle.dk/methods-analytical-laboratory/hot-stage-microscopy/>
- [33] LI, Jiang, Yubai PAN, Changshu XIANG, Qiming GE a Jingkun GUO. Low temperature synthesis of ultrafine α -Al₂O₃ powder by a simple aqueous sol-gel process. *Ceramics International*. 2006, **32**(5), 587-591. DOI: 10.1016/j.ceramint.2005.04.015. ISSN 02728842. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884205001288>
- [34] BRINKER, C. Jeffrey a George W. SCHERER. *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. Boston: Academic Press, c1990. ISBN 978-0-12-134970-7.
- [35] GIESELMANN, Mary J. a Marc A. ANDERSON. Effect of Ionic Strength on Boehmite Hydrogel Formation. *Journal of the American Ceramic Society*. 1989, **72**(6), 980-985. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1989.tb06255.x. ISSN 0002-7820. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1151-2916.1989.tb06255.x>
- [36] BALZER, Beate, Martin K. M. HRUSCHKA a Ludwig J. GAUCKLER. In Situ Rheological Investigation of the Coagulation in Aqueous Alumina Suspensions. *Journal of the American Ceramic Society*. 2001, **84**(8), 1733-1739. DOI: 10.1111/j.1151-2916.2001.tb00907.x. ISSN 00027820. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1151-2916.2001.tb00907.x>
- [37] Rheometry. *ScienceDirect* [online]. 2018 [cit. 2020-05-26]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/topics/agricultural-and-biological-sciences/rheometry>
- [38] Scanning Electron Microscopy. *NanoScience Instruments* [online]. [cit. 2020-05-26]. Dostupné z: <https://www.nanoscience.com/techniques/scanning-electron-microscopy/>
- [39] TSAI, Dah-Shyang a Chien-Chung HSIEH. Controlled Gelation and Sintering of Monolithic Gels Prepared from gamma-Alumina Fume Powder. *Journal of the American Ceramic Society*. 1991, **74**(4), 830-836. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1991.tb06933.x. ISSN 0002-7820. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1151-2916.1991.tb06933.x>
- [40] FUKASAWA, Jun-Ichi a Kaoru TSUJII. Higher-order structure formation of ultrafine boehmite particles in sols, gels, and dried materials. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1988, **125**(1), 155-161. DOI: 10.1016/0021-9797(88)90064-1. ISSN 00219797. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0021979788900641>
- [41] Differential Scanning Calorimetry. *ScienceDirect* [online]. [cit. 2020-05-28]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/topics/materials-science/differential-scanning-calorimetry>
- [42] Laser Diffraction (LD): Particle size distributions from nanometers to millimeters. *Malvern Panalytical* [online]. [cit. 2020-05-28]. Dostupné z: <https://www.malvernpanalytical.com/en/products/technology/light-scattering/laser-diffraction>
- [43] PETROVIC, R., S. MILONJIC, V. JOKANOVIC, Lj. KOSTIC-GVOZDENOVIC, I. PETROVIC-PRELEVIC a Dj. JANACKOVIC. Influence of synthesis parameters on the structure of boehmite sol particles. *Powder Technology*. 2003, **133**(1-3), 185-189. DOI: 10.1016/S0032-5910(03)00091-3. ISSN 00325910. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032591003000913>

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

ŽVM	Žárovzdorné materiály
HA	Hydratovaná alumina
KA	Koloidní alumina
RA	Reaktivní alumina