



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

## ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

# VYUŽITÍ METOD TERMICKÉ ANALÝZY PRO STUDIUM POJIVOVÉHO SYSTÉMU SOL-GEL PRO KERAMICKÉ MATERIÁLY

THERMAL ANALYSIS METHODS APPLICATION FOR CHARACTERISATION OF SOL-GEL BINDING SYSTEM FOR  
CERAMIC MATERIALS

## DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

## AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Ľuboš Cesnek

## VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Jiří Švec, Ph.D.

BRNO 2022

## Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1742/2021 Akademický rok: 2021/22  
Ústav: Ústav chemie materiálů  
Student: **Bc. Ľuboš Cesnek**  
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů  
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů  
Vedoucí práce: **Ing. Jiří Švec, Ph.D.**

### Název diplomové práce:

Využití metod termické analýzy pro studium pojivového systému sol–gel pro keramické materiály

### Zadání diplomové práce:

Studium literatury týkající se použití sol–gel metod pro přípravu keramiky se zaměřením na metody termické analýzy popisující tyto procesy. Na základě literárních rešerší a požadavků keramického průmyslu navržení a testování metod pro charakterizaci komerčně dostupných solů používaných v keramické výrobní technologii. Ověření využitelnosti dostupných termických analýz pro studium stěžejních procesů v technologii sol–gel. Především tedy proces gelace či koagulace, proces sušení za vzniku xerogelu a poté vysokoteplotní procesy při výpalu.

### Termín odevzdání diplomové práce: 13.5.2022:

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

-----  
Bc. Ľuboš Cesnek  
student

-----  
Ing. Jiří Švec, Ph.D.  
vedoucí práce

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

V Brně dne 1.2.2022

-----  
prof. Ing. Michal Veselý, CSc.  
děkan

## **ABSTRAKT**

Diplomová sa zaoberá štúdiom spojivového systému solu oxidu kremičitého a jeho charakterizáciou predovšetkým pomocou metód termickej analýzy. V diplomovej práci je tiež využitá metóda reologie na stanovenie času gelatinácie, metóda TG/DTA na stanovenie exo a endotermických efektov pri zahrievaní, metóda FT-IR na rýchle stanovenie zloženia vzoriek, XRD na stanovenie fázového zloženia vzoriek a metóda SEM na pozorovanie topografie vzoriek. Ako gelatinačné činidlo je použitý MgO, ako plnivo reaktívna alumina.

## **ABSTRACT**

The master thesis deals with the study of the binder system of silica sol and its characterization mainly by methods of thermal analysis. The master thesis also uses method of rheology to determine the gelatinization time, method of TG/DTA do analyse the exo and endothermic effects during heating, the method of FT-IR to quickly determine the composition of samples, method of XRD to analyze phase composition of the samples and the method of SEM to observe the topography of the samples. MgO is used as a gelling agent, reactive alimina is used as a filler.

## **KLÚČOVÉ SLOVÁ**

Koloidný oxid kremičitý; Sol-gel; Nanoviazané; Žiaruvzdorné materiály; Fázové zloženie; Bez cementové žiaruvzdorné materiály

## **KEY WORDS**

Colloidal silica; Sol-gel; Nano-bonded; Refractory castables; Phase composition; No cement castable

CESNEK, Ľuboš. *Využití metod termické analýzy pro studium pojivového systému sol-gel pro keramické materiály*. Brno, 2022. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/138930>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Jiří Švec.

## **PREHLÁSENIE**

Prehlasujem, že som diplomovú prácu vypracoval samostatne a že všetky použité literárne zdroje som správne a úplne citoval. Diplomová práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty chemickej VUT v Brne a môže byť použitá ku komerčným účelom iba so súhlasom vedúceho diplomovej práce a dekana FCH VUT.

.....

Podpis študenta

## **POĎAKOVANIE**

Rád by som sa poďakoval vedúcemu diplomovej práce Ing. Jiřímu Švecovi, Ph.D. za jeho odborné rady a ochotu posúvať túto prácu dopredu. Tiež by som veľmi rád poďakoval všetkým, ktorí mi pomáhali s touto prácou, či už obsluhou prístrojov, alebo pri vyhodnocovaní výsledkov meraní, a to: Ing. Jiřímu Másilkovi, Ph.D., Ing. Vlastimilovi Bílkovi, Ph.D., Ing. Janovi Koplíkovi, Ph.D.

## OBSAH

<b>1</b>	<b>ÚVOD</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>TEORETICKÁ ČASŤ</b>	<b>6</b>
2.1	Kremík	6
2.2	Vodné kremičitany	9
2.2.1	Proces polymerizácie v závislosti od pH	10
2.2.1.1	<i>Polymerizácia pH 2-7</i>	11
2.2.1.2	<i>Polymerizácia pH nad 7</i>	11
2.2.1.3	<i>Polymerizácia pH pod 2</i>	11
2.3	Hydrolýza a kondenzácia kremičitých alkoxidov	12
2.3.1	Hydrolýza	12
2.3.2	Kondenzácia	12
2.3.3	Účinky katalyzátorov	13
2.3.4	Sférické a indukčné efekty	13
2.3.5	Prekurzorové molekuly	14
2.4	Gelatizácia	15
2.5	Starnutie gélov	18
2.6	Sušenie	21
2.6.1	Sušenie vymrazovaním	22
2.6.2	Superkritické sušenie	22
2.6.3	Sušenie odparovaním	23
2.6.4	Predchádzanie poškodeniu gélu	23
2.6.5	Chemické prísady na kontrolu sušenia	24
2.7	Výpal	26
2.7.1	Teória viskózneho toku	26
2.7.2	Teória difúzneho toku	28
2.8	Žiaruvzdorné materiály	31
2.8.1	Žiaruvzdorné materiály sústavy SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31
2.8.2	Nové možnosti nano-sieťovaných žiaruvzdorných materiálov	33
<b>3</b>	<b>EXPERIMENTÁLNA ČASŤ</b>	<b>34</b>
3.1	Chemikálie	34
3.2	Laboratórne skúšky čistých systémov	35
3.3	Reológia	36

<b>3.4</b>	<b>Žiarový mikroskop</b>	<b>37</b>
<b>3.5</b>	<b>Termogravimetria a diferenciálna termická analýza – TG/DTA</b>	<b>38</b>
<b>3.6</b>	<b>Infračervená spektroskopia – FT-IR</b>	<b>39</b>
<b>3.7</b>	<b>Röntgenová difrakčná analýza – XRD</b>	<b>40</b>
<b>3.8</b>	<b>Rastrovací elektrónový mikroskop – SEM</b>	<b>41</b>
<b>4</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUSIA</b>	<b>42</b>
<b>4.1</b>	<b>Laboratórne skúšky čistých systémov</b>	<b>42</b>
<b>4.2</b>	<b>Reológia</b>	<b>44</b>
<b>4.3</b>	<b>Žiarový mikroskop</b>	<b>47</b>
<b>4.4</b>	<b>Termogravimetria a diferenciálna termická analýza – TG/DTA</b>	<b>50</b>
<b>4.5</b>	<b>Infračervená spektroskopia – FT-IR</b>	<b>53</b>
<b>4.6</b>	<b>Röntgenová difrakčná analýza – XRD</b>	<b>55</b>
<b>4.7</b>	<b>Rastrovací elektrónový mikroskop – SEM</b>	<b>57</b>
<b>5</b>	<b>ZÁVER</b>	<b>61</b>
<b>6</b>	<b>SKRATKY A ZNAČKY</b>	<b>62</b>
<b>7</b>	<b>ZOZNAM POUŽITÝCH ZDROJOV</b>	<b>63</b>
<b>8</b>	<b>PRÍLOHY</b>	<b>66</b>

# 1 ÚVOD

Koloidný oxid kremičitý ako nanoštruktúrne spojivo priťahuje v posledných rokoch veľa pozornosti. Žiaruvzdorné materiály používané vo vysokoteplotnom priemysle majú nespočetné výhody, medzi ktoré patrí úspora energie, šetrnosť k životnému prostrediu, ľahké možnosti inštalácie a cenová efektívnosť. Spojivové systémy súvisia s výkonom a životnosťou žiaruvzdorných materiálov. Cement ako konvenčné spojivo sa používa v žiaruvzdorných materiáloch už dlhú dobu. Poskytuje dobré vlastnosti a pevnosť za studena. Oxid vápenatý prítomný v cemente a mikrooxid kremičitý obsiahnutý v žiaruvzdorných materiáloch môže vytvárať nízkotaviace fázy ako anortit a gehlenit, ktoré zhoršujú mechanické vlastnosti systému pri zahrievaní a výpale. Cement tiež ochotne reaguje s  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , kedy vytvára dialuminát vápenatý ( $\text{CA}_2$ ) a hexaaluminát vápenatý ( $\text{CA}_6$ ), ktorý spôsobuje objemové expanzie a vytvára trhliny.

S cieľom minimalizácie týchto nevýhod sa vlastnosti žiaruvzdorných materiálov zlepšujú znižovaním obsahu cementu, čo vedie k posunu od bežného obsahu cementu k LCC (nízkocementové odliatky), ULCC (ultranízkocementové odliatky) k výrobkom bez cementu. K tejto aplikácii boli vyvinuté rôzne väzbové systémy bez obsahu vápniky, ako sú hydratovateľný oxid hlinitý (HA), koloidný oxid hlinitý (CA) a koloidný oxid kremičitý (CS).

Diplomová práca sa zaoberá štúdiou spojivového systému koloidného oxidu kremičitého. Cieľom práce je využitie metód termických analýz na charakterizáciu systému sol-gel pre keramické materiály. Na základe požiadavok keramického priemyslu bol zostavený systém solu oxidu kremičitého a reaktívnej aluminy. Na základe literárnych rešerší boli navrhnuté experimenty a testovacie metódy, ktoré umožňujú skúmať tento systém pri vysokých teplotách.

## 2 TEORETICKÁ ČASŤ

Teoretická časť práce sa zaoberá literárnou rešeršou spojivového systému kremičitého solu. Jednotlivé podkapitoly postupne preberajú procesy, prebiehajúce pri gelatinácii, starnutí, sušení a výpale tohto systému. Posledná podkapitola sa zaoberá štúdiou žiaruvzdorných materiálov a využití nových možností v oblasti keramického priemyslu.

### 2.1 Kremík

Kremík disponuje bohatou variabilitou chemických vlastností a leží v srdci každej modernej technológie. Skutočnosť ukazuje, že prítomnosť kremíka siaha k takým objemným komoditám ako sú betón, íly a keramika, ale tiež k chemicky modifikovaným systémom ako rozpustné kremičitany, sklá a glazúry. Kremík je tiež prítomný v mnohých moderných technológiách založených na silikónových polyméroch a polovodičových elektronických zariadeniach. Dômyselná technológia ultračistého kremíku je najlepším príkladom blízkeho vzťahu medzi chémiou a fyzikou tuhých látok a viedla k mnohým vynálezom ako tranzistor, tlačené obvody a mikroelektronika [1].

Kremík je súčasťou 14 skupiny periodickej tabuľky prvkov, ale sú tu určité odlišnosti od uhlíku a od ťažších kovov v skupine. Väzobné možnosti uhlíka a kremíka sú rovnaké, avšak sa líši ich afinita k iným prvkom. Kremík nachádza len malé uplatnenie v rozsiahlej kovalentnej chémii uhlíka. Na druhej strane kremík tvorí rozsiahle komplexy silikátových minerálov, v ktorých nemá uplatnenie uhlík. Kremík pozostáva predovšetkým z izotopu  $^{28}\text{Si}$ , ktorý tvorí až 92,23 %. Ďalšími v poradí sú izotopy  $^{29}\text{Si}$  s 4,67 % a  $^{30}\text{Si}$  s 3,10 %. Žiadne ďalšie izotopy niesú stabilné. Izotop  $^{29}\text{Si}$  (podobne ako protón) má jadrový spin  $I = \frac{1}{2}$  a je častejšie používaný v jadrovej magnetickej rezonančnej spektroskopii. V základnom stave má voľný atóm Si elektrónovú konfiguráciu  $[\text{Ne}]3s^23p^2$  [1][2].

Kremík je druhým najrozšírenejším prvkom na našej planéte, tvorí 27,2 hm.%. Kyslík tvorí 45,5 hm.%. Tieto dva prvky spolu tvoria 4 z 5 atómov na zemi. To ale znamená, že pri formovaní slnečnej sústavy došlo k frakcionácii prvkov, pretože kremík je vo vesmíre až siedmy v poradí po H, He, C, N, O a Ne. K ďalšej frakcionácii teda muselo dochádzať v zemskom jadre. Jadro tvorí kompozíciu blízku  $\text{Fe}_{25}\text{Ni}_2\text{Co}_{0,1}\text{S}_3$ , zemský plášť tvoria husté oxidy typu olivín  $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$  a zemskú kôru tvoria ľahké kremičitanové minerály, ktoré plávajú na zemskom plášti [1][3].

Kryštalizácia vyvretých hornín z magmy závisí na niekoľkých faktoroch ako je zloženie, energia mriežky, bod topenia, kryštalická zložitosť jednotlivých minerálov a rýchlosť ochladzovania. Toto je zhrnuté v kryštalickej dráhe, ktorú objavil N.L. Bowen, ktorá poskytuje minerály olivín, pyroxén, amfibol, biotit, ortoklas, muskovit, kremeň, zeolity a hydrotermálne minerály. Je zrejmé, že reakčný rad vedie ku komplexnejším štruktúrnym jednotkám, a že neskoršie časti série sú charakterizované zavedením OH a F skupín do štruktúr. Tiež nie je vylúčená substitúcia kovov do štruktúry. Následné zvetrávanie, transport a depozícia vedie k vzniku sedimentačných hornín ako sú íly, bridlice a piesky. Metamorfóza pri vysokých teplotách a tlakoch môže spôsobiť zmeny, v ktorých hrá zásadnú úlohu prítomnosť alebo absencia vody [1].

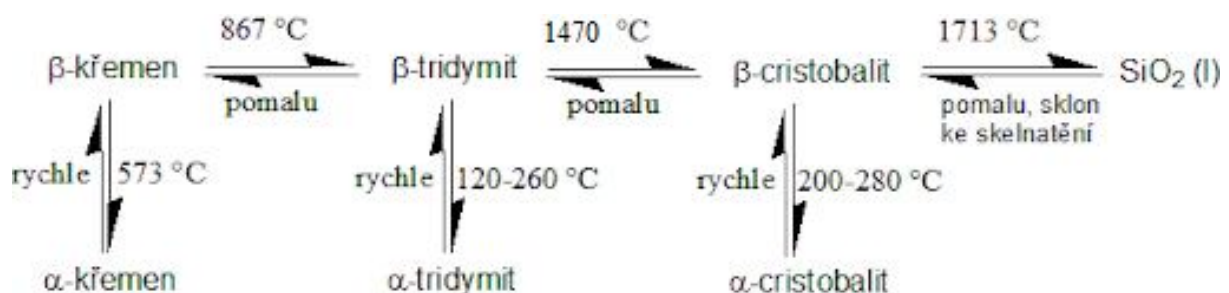


Kremík sa v prírode nikdy nevyskytuje ako voľný atóm, vždy sa vyskytuje v kombinácii s kyslíkom a väčšinou tvorí tetraedrálne jednotky. Jednotka  $\{\text{SiO}_4\}$  sa môže vyskytovať ako samostatná skupina alebo môže tvoriť dvojice, reťazce, kruhy, vlákna, listy alebo trojdimenzionálne štruktúry [1].

Oxid kremičitý je po vode zďaleka najviac študovanou zlúčeninou. Existuje viac ako 22 popísaných fáz, kde niektoré závisia na obsahu nečistôt a defektov. Štruktúrna zložitnosť a množstvo vedeckých a technických využití oxidu kremičitého zaistila neustály záujem o túto zlúčeninu. Najčastejšie sa vyskytujúcou formou  $\text{SiO}_2$  je  $\alpha$ -kremeň. Je hlavnou zložkou mnohých hornín ako je žula a pieskovec. V prírode ho tiež možno nájsť ako čistý minerál nazývaný kremeň, alebo ako nečistý ruženín (ružový), záhnedá (bledo hnedý), morión (tmavo hnedý), ametyst (fialový) a citrín (žltý). Slabo kryštalická forma kremeňa zahŕňa chalcedón, chrysopras, karneol, achát, onyx, jaspín, heliotrop a pazúrik. Menej bežné kryštalické modifikácie  $\text{SiO}_2$  sú tridymit, cristobalit a extrémne vzácny je coesit a stishovit [1][3].

Hlavná kryštalická modifikácia  $\text{SiO}_2$  pozostáva zo štvorstenov  $\{\text{SiO}_4\}$ . V  $\alpha$ -kremeni, ktorý je z termodynamického hľadiska najstabilnejší pri laboratórnej teplote, tvoria štvorsteny prepojené špirálovité reťazce, kde existujú dve rôzne vzdialenosti Si-O a to 159,7 a 161,7 pm. Väzobný uhol medzi Si-O-Si je  $144^\circ$ . Špirály môžu byť buď pravotočivé alebo ľavotočivé v jednom kryštále, z čoho vyplýva že jednotlivé kryštály netvoria zrkadlové obrazy a dajú sa jednoducho oddeliť rukou. Pri  $573^\circ\text{C}$  dochádza k modifikácii  $\alpha$ -kremeňa na  $\beta$ -kremeň, ktorý má rovnakú štruktúru, ale je o niečo menej deformovaný. Väzobný uhol medzi Si-O-Si je  $155^\circ$ . Keďže je potrebný len malý posun atómov, proces je ľahko reverzibilný a vlastnosti kryštálu sú zachované. Táto premena sa označuje ako nerekonštrukčná [1].

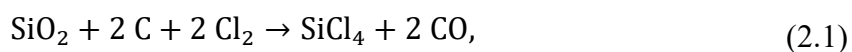
Závažnejšia zmena štruktúry nastáva pri teplote  $867^\circ\text{C}$ , kedy je  $\beta$ -kremeň transformovaný na  $\beta$ -tridymit. Táto zmena je označovaná ako rekonštrukčná premena, ktorá vyžaduje rozdelenie väzby Si-O aby bolo umožnené preskupenie štvorstenu  $\{\text{SiO}_4\}$  na jednoduchšiu otvorenejšiu hexagonálnu štruktúru o nižšej hustote. Z tohto dôvodu je zmena pomalá a umožňuje tridymitu aby sa vyskytoval ako metastabilná minerálna fáza pod teplotou fázového prechodu. Ak je  $\beta$ -tridymit rýchlo ochladený pod  $120^\circ\text{C}$  prechádza rýchlo, reverzibilnou a nerekonštrukčnou premenou na metastabilný  $\alpha$ -tridymit. Naopak ak je  $\beta$ -tridymit zahriaty na teplotu  $1470^\circ\text{C}$  podstupuje pomalú rekonštrukčnú premenu na  $\beta$ -cristobalit. Naopak pri rýchlom ochladzovaní pod teplotu  $200\text{--}280^\circ\text{C}$  si môže zachovať metastabilnú štruktúru  $\alpha$ -cristobalitu. Nad teplotou  $1713^\circ\text{C}$  sa oxid kremičitý vyskytuje vo forme taveniny. Modifikačné premeny oxidu kremičitého sú sumarizované na obrázku 1 [1].



Obrázok 1: Modifikačné premeny oxidu kremičitého za atmosférického tlaku [2]

Oxid kremičitý je chemicky odolný voči všetkým kyselinám, výnimkou je len kyselina fluorovodíková, ktorá ho rozpúšťa. SiO<sub>2</sub> je rozpustný v horúcich koncentrovaných alkáliách a rýchlejšie v kondenzovaných MOH a M<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> za vzniku M<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (M je alkalický kov). Z halogénov napáda SiO<sub>2</sub> iba fluór za vzniku SiF<sub>2</sub> a O<sub>2</sub>. Nad teplotou 1000 °C reagujú tiež vodík a uhlík.

Kremík tvorí mnoho anorganických a organických zlúčenín, ktoré neobsahujú len vodík, ale tiež síru, dusík, fosfor, kyslík a halogény. Medzi najvýznamnejšiu zlúčeninu z pohľadu sol-gél techniky oxidu kremičitého patrí prekursor SiCl<sub>4</sub>. Chlorid kremičitý je pripravovaný prechodom suchého chlóru cez zmes čistého oxidu kremičitého a uhlíku. Zmes je zahrievaná na teplotu 1675 K v porcelánovej trubici. Chlorid kremičitý tiež možno komerčne pripraviť reakciou kremíku s plynným chlorovodíkom nad teplotou 600 K. Prebiehajúce reakcie sú popísané v rovnici (2.1) a (2.2) [4].



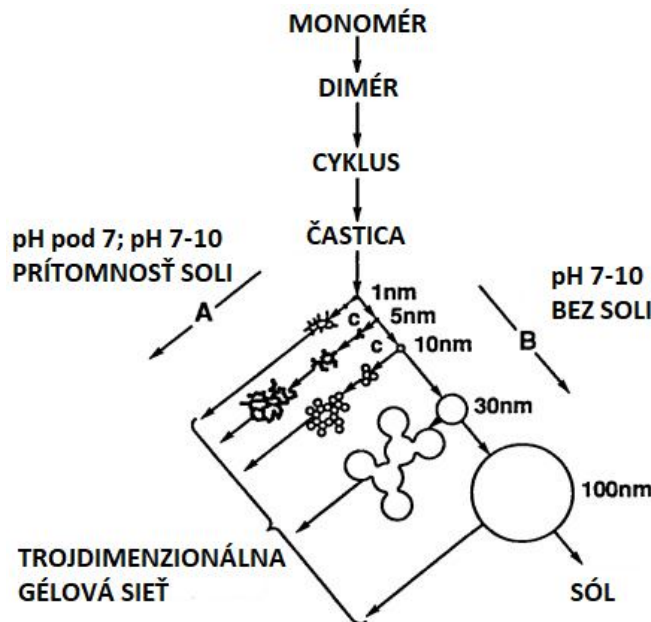
## 2.2 Vodné kremičitany

Oxidačný stav +4 ( $z=4$ ) je jedným z dôležitých stavov v chémii kremíka vyskytujúcim sa v prírode v systémoch. Koordináčnne číslo kremíka  $N$  je najčastejšie 4. V porovnaní s prechodovými kovmi je kremík spravidla menej elektropozitívny. Parciálny kladný náboj na kremíku  $\delta(\text{Si})$  v  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  je +0,32; zatiaľ čo  $\delta(\text{Ti})$  v  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$  je +0,63 a  $\delta(\text{Zr}) = 0,65$  v  $\text{Zr}(\text{OEt})_4$ . Znížený  $\delta(\text{M})$  robí kremík porovnateľne menej náchylným na nukleofilný útok a tiež že  $N=z$  spôsobuje, že nedochádza k spontánnej koordináčnej expanzii s nukleofilnými reagentmi [5].

Kremík je hydrolyzovaný v zriedenej kyseline, kvôli jeho malému iónovému polomeru (0,42Å), a  $\text{Si}(\text{OH})_4$  je dominantný v roztoku pod pH 7. Nad hodnotou pH 7 ďalšia hydrolyza produkuje aniónové druhy  $\text{SiO}_x(\text{OH})_{4-x}^{x-}$ . Produkciou hydrolyzy je teda  $\text{SiO}(\text{OH})_3^{1-}$  nad hodnotou pH 7. Pretože  $\text{SiO}(\text{OH})_3^{1-}$  je veľmi slabá kyselina,  $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$  je pozorované v značných množstvách iba nad pH 12 [5].

Roztoky kyseliny kremičitej pomaly hustnú a gélovatia, väčšina vedcov si myslela, že sa roztoky chovajú ako organické gély tak, že  $\text{Si}(\text{OH})_4$  polymerizuje do siloxánových reťazcov, ktoré sa zosieťujú ako organické polyméry. Namiesto toho však kyselina kremičitá polymerizuje na diskkrétne častice, ktoré sa agregujú do reťazcov a sietí. Polymerizácia postupne prebieha v troch fázach. Monomér polymerizuje za vzniku častíc, ktoré rastú a nakoniec sa spájajú do reťazcov, sietí, ktoré sa rozprestierajú v celom kvapalnom médiu a zahusťujú roztok na gél [5].

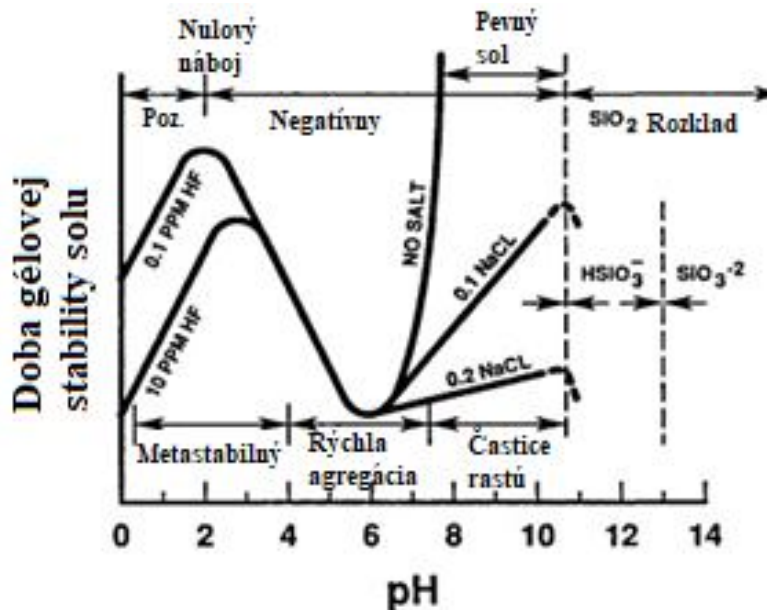
Kondenzačné reakcie prebiehajú spôsobom ktorý maximalizuje počet väzieb Si-O-Si a minimalizuje počet koncových hydroxylových skupín vnútornou kondenzáciou. Rýchlo sa teda vytvoria prstence, ku ktorým sa pridajú monoméry, čím sa vytvoria trojrozmerné častice. Tieto častice kondenzujú do najkompaktnejšieho stavu a na vonkajšej strane zanechávajú skupiny -OH. Trojrozmerné častice slúžia ako jadrá na rast. Rast prebieha mechanizmom Ostwaldového dozrievania, kde častice zväčšujú svoju veľkosť a znižuje sa ich počet. Malé častice sú rozpustené v roztoku a zrážajú sa na väčších časticiach, ktoré obsahujú menej rozpustné jadrá. Rast sa zastavuje ak je rozdiel v rozpustnosti medzi najmenšími a najväčšími časticami iba niekoľko ppm. Vďaka väčšej rozpustnosti pri vyšších teplotách rast pokračuje do väčších veľkostí, najmä nad pH 7 [5].



Obrázok 2: Polymerizačné správanie vodného oxidu kremičitého. V zásaditom roztoku (B) sa veľkosť častíc zväčšuje so znižovaním ich počtu mechanizmom Ostwaldovým dozrievaním, v kyslom roztoku alebo v prítomnosti flokulačných solí (A) častice agregujú do trojrozmerných sietí a tvoria gély [6].

### 2.2.1 Proces polymerizácie v závislosti od pH

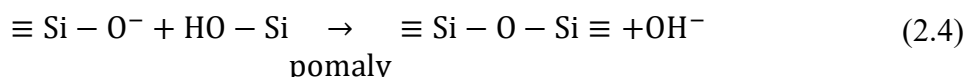
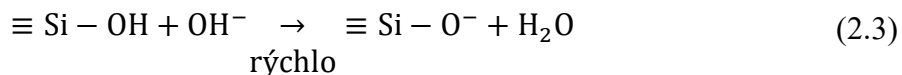
Proces polymerizácie je možné rozdeliť do troch oblastí v závislosti od pH. Hranica, kde je bod nulového náboja (Point of zero charge-PZC) je pri pH 2, kde povrchový náboj je nulový a izoelektrický bod (Isoelectric point-IEP), kde elektrická mobilita častíc oxidu kremičitého je nulová. Ďalšia hranica sa javí pH 7 kedy je rozpustnosť a rýchlosť rozpúšťania oxidu kremičitého maximálna. Nad pH 7 sú častice oxidu kremičitého ionizované, tak rast častíc prebieha bez agregácie alebo gélovaťenia [6].



Obrázok 3: Efekt pH v systéme koloidnej siliky a vody [6]

### 2.2.1.1 Polymerizácia pH 2-7

Časy gélovatenia klesajú medzi pH 2 a pH 6, predpokladá sa že nad IEP je rýchlosť kondenzácie úmerná koncentrácii  $[\text{OH}^-]$ , ktorú vyjadrujú nasledujúce rovnice:



V akomkoľvek zložení silikátových zmesí sú najkyslejšie silanoly  $\equiv \text{Si} - \text{OH}$ , u ktorých sa predpokladá, že budú deprotonované podľa rovnice (2.3). Kondenzácia podľa rovnice (2.4) sa vyskytuje prednostne medzi vysoko kondenzovanými systémami. Z toho vyplýva, že rýchlosť dimerizácie je nízka, ale akonáhle sú diméry prítomné, tak reagujú s monomérmi za vzniku trimérov, ktoré ďalej reagujú. K ďalšiemu rastu dochádza pokračujúcim pridávaním molekúl o nízkej molekulovej hmotnosti k viac kondenzovaným druhom buď konvenčnou polymerizáciou alebo dozrievaním. Rozpustnosť oxidu kremičitého v tomto rozsahu pH je nízka, rast častíc sa zastavuje pri dosiahnutí veľkosti 2-4 nm, kde je rozpustnosť a závislosť rozpustnosti od veľkosti značne znížená [5].

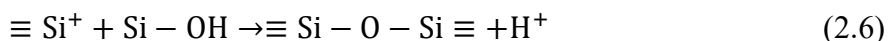
### 2.2.1.2 Polymerizácia pH nad 7

Polymerizácia prebieha rovnakým mechanizmom podľa rovníc (2.3) a (2.4). Všetky kondenzované druhy sú ionizované, čo má za následok ich odpudzovanie a primárne sa pridávajú monoméry k viac kondenzovaným časticiam. Častice s priemerom 1-2 nm sú vytvorené v priebehu niekoľkých minút. V dôsledku väčšej rozpustnosti oxidu kremičitého rast primárnych častíc pokračuje Ostwaldovým dozrievaním. Tiež teplota má vplyv na rýchlosti rastu, keďže vyššia teplota spôsobuje vyššiu rozpustnosť oxidu kremičitého a vytvára väčšie častice. Rast nastáva rozpúšťaním menších častíc na úkor väčších, rýchlosť rastu tiež závisí od distribúcie veľkosti častíc [5].

V neprítomnosti soli nedochádza k reťazeniu ani k agregácii, pretože sa častice navzájom odpudzujú. Pridanie soli znižuje hrúbku elektrickej dvoj vrstvy, čím sa skracuje doba gélovatenia.

### 2.2.1.3 Polymerizácia pH pod 2

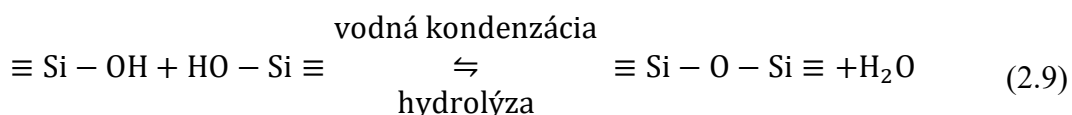
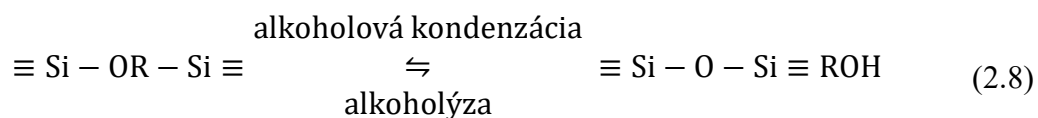
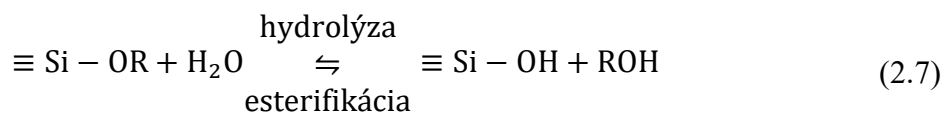
V tejto oblasti pH sú pozorované dlhé časy gélovatenia, čo je spôsobené oblasťou metastability. Rýchlosť polymerizácie je úmerná koncentrácii  $[\text{H}^+]$ , ktorú vyjadrujú nasledovné rovnice:



V neprítomnosti fluoridových iónov je rozpustnosť oxidu kremičitého nízka a silikátové molekuly nie sú vysoko ionizované. K tvorbe a agregácii častíc dochádza spoločne, dozrievanie prispieva len málo k rastu. Gélová sieť je tvorená z mimoriadne malých primárnych častíc [5].

### 2.3 Hydrolýza a kondenzácia kremičitých alkoxidov

Silikátové gély sú najčastejšie syntetizované hydrolýzou monomérnych tetrafunkčných alkoxidových prekursorov využívajúcich minerálne kyseliny alebo zásady a katalyzátor. Na základný opis postupu prípravy solu je možné použiť tri reakcie:



Hydrolytická reakcia (2.7) nahrádza alkoxidovú skupinu (OR) (R je organický radikál) za hydroxylovú skupinu (OH). Nasledujúca kondenzačná reakcia (2.8) a (2.9) zahŕňajúca silanolovú skupinu produkuje siloxánovú väzbu (Si-O-Si) a vedľajší produkt alkohol (ROH) alebo vodu. Kondenzačná reakcia prebieha už v čase, keď prebieha hydrolýza. Pretože voda a alkoxyxilány sú nemiešateľné, ako homogenizačné činidlo je bežne používané rozpúšťadlo ako napríklad alkohol. Gély je však možné pripraviť zo zmesi alkoxidu kremičitého a vody bez pridania rozpúšťadla, pretože alkohol vznikajúci ako vedľajší produkt hydrolýznej reakcie postačuje na homogenizáciu pôvodne fázovo oddeleného systému. Alkohol nie je len rozpúšťadlo, ale tiež sa môže zúčastňovať na esterifikačných a alkoholických reakciách [5].

#### 2.3.1 Hydrolýza

Hydrolýza nastáva nukleofilným útokom kyslíka obsiahnutého vo vode na atóm kremíka, čo dokazuje reakcia izotopicky značenej vody s TEOS (tetraetoxysilán), ktorá produkuje iba neznačený alkohol v kyslom aj zásaditom katalyzovanom systéme.

Hydrolýza je uľahčená v prítomnosti homogenizačných činidiel (alkoholy, dioxán, tetrahydrofurán, acetón atď.), ktoré sú obzvlášť prospešné pri podpore hydrolýzy silánov obsahujúcich objemné organické alebo alkoxy ligandy, ako je fenylfenoxysilán, ktorý, keď je čistý (neriedený), zostáva nehydrolyzovaný po vystavení vodnej pare. Pridávanie rozpúšťadiel môže podporiť esterifikačné alebo depolymerizačné reakcie podľa obrátenej rovnice (2.7) a (2.8) [5][7].

#### 2.3.2 Kondenzácia

Polymerizácia za vzniku siloxánových väzieb prebieha buď kondenzačnou reakciou produkujúcou alkohol (2.8) alebo kondenzačnou reakciou produkujúcou vodu (2.9). Ich výsledky NMR analýzy naznačujú, že typická sekvencia kondenzačných produktov je

monomér, dimér, lineárny trimér, cyklický trimér, cyklický tetramér a kruhy vyššieho rádu. Táto sekvencia kondenzácie vyžaduje tak depolymerizáciu (otvorenie kruhu), ako aj dostupnosť monomérov, ktoré sú v rovnováhe roztoku s oligomérnymi molekulami alebo sa generujú depolymerizáciou pomocou obrátených rovníc (2.8) a (2.9). Avšak v roztokoch alkohol-voda, ktoré sa bežne používajú pri spracovaní sól-gélu, je rýchlosť depolymerizácie nižšia ako vo vodných médiách, najmä pri nízkom pH. Iler navrhol, že tam, kde je najmenej pravdepodobné že bude dochádzať k depolymerizácii, nebude dochádzať k irevizibilnej kondenzácii, teda siloxánové väzby nebudú hydrolyzovateľné po ich vytvorení. Kondenzačný proces sa teda bude podobáť klasickej polykondenzačnej reakcii polyfunkčného organického monoméru. Polyfunkčný monomér vedie k tvorbe trojrozmernej molekulárnej siete. V dôsledku nerozpustnosti oxidu kremičitého nebude dochádzať ku preskupovaniu reťazca na častice [5][7].

### 2.3.3 Účinky katalyzátorov

Hydrolýza je najrýchlejšia a úplná, keď sú použijú katalyzátory. Najčastejšie používané katalyzátory pri spracovaní solu(gélu) sú minerálne kyseliny alebo amoniak, ďalšie známe katalyzátory sú kyselina octová, KOH, amíny, KF, HF, alkoxidy titánu a alkoxidy vanádu a oxidy vanádu. Mnohí autori uvádzajú, že minerálne kyseliny sú účinnejšie katalyzátory ako ekvivalentné koncentrácie zásady. Kondenzácia silanolov môže prebiehať tepelne bez použitia katalyzátorov, ich používanie je často užitočné. Vo všeobecnosti kyslo katalyzovaná hydrolýza a kondenzácia vedú k slabo rozvetveným a mikroporéznym štruktúram, zatiaľ čo zásadité podmienky alebo dvojstupňové acidobázické procesy zvyšujú zosieťovanie, čo vedie k zníženiu mikroporéznosti a širšej distribúcii väčších pórov v silikagéli [5][7][8].

Skúmaním hydrolýzy TEOS bolo zistené, že rýchlosť a rozsah hydrolytickej reakcie najviac ovplyvňuje sila a koncentrácia kyslého alebo zásaditého katalyzátora. Teplota a rozpúšťadlo je druhoradá podmienka. Bolo zistené, že všetky silné kyseliny sa správajú podobne, zatiaľ čo slabé kyseliny vyžadujú dlhší reakčný čas na dosiahnutie rovnakého rozsahu reakcie. Tiež bolo zistené, že hydrolýza v zásaditých podmienkach je funkciou koncentrácie katalyzátora [5].

V systémoch alkohol-voda má prítomnosť HF pozoruhodný katalytický účinok na rýchlosť kondenzácie. Anión fluóru dočasne zvyšuje koordináciu kremíka zo 4 na 5 alebo 6, čo spôsobuje lokálnu príťažlivosť k iným silanolovým skupinám, čím sa zvyšuje rýchlosť kondenzácie [5].

### 2.3.4 Sféricke a indukčné efekty

Najväčší vplyv na hydrolytickú stabilitu organosilánov majú sféricke (priestorové) faktory. Komplikovanejšie alkoxy skupiny spomaľujú hydrolýzu, najviac ju však spomaľujú rozvetvené alkoxy skupiny. Substitúcia alkylových skupín za alkoxy skupiny zvyšuje hustotu elektrónov na kremíku. Naopak, hydrolýza (náhrada OH za OR) alebo kondenzácia (náhrada OSi za OR alebo OH) znižuje hustotu elektrónov na kremíku. Alkylová a hydroxylová substitúcia a tiež premostujúca kyslíková substitúcia preto zvyšujú stabilitu kladne a záporne nabitých prechodných stavov [5].

Indukčné efekty boli vyšetované hydrolýznou reakciou methylethoxysilánu s rôznym pomerom funkčných skupín. Bolo zistené, že za kyslých podmienok (HCl) sa rýchlosť

hydrolyzy zvyšovala so stupňom substitúcie, zatiaľ čo v základných podmienkach ( $\text{NH}_3$ ) sa rýchlosť znižovala. Je teda zrejmé, že mechanizmus hydrolyzy je citlivý na indukčné účinky. Zvýšená stabilita prechodového stavu zvýši rýchlosť reakcie, indukčné účinky sú dôkazom pre kladne alebo záporne nabitú prechodnú stavu za kyslých a zásaditých podmienok [5].

Rýchlosť kondenzácie tetrafunkčných alkoxidov klesá so zvyšujúcou sa dĺžkou alebo rozvetvenosťou alkylového reťazca, prípadne so zvyšujúcim sa počtom aromatických skupín. Substituenty, ktoré zvyšujú sférické zhľukovanie v prechodnom stave spomaľujú hydrolyzu [5].

### 2.3.5 Prekurzorové molekuly

Najbežnejšie používanými tetraalkoxysilánmi v procese sol-gél sú tetraetoxysilán ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ) TEOS a tetrametoxysilán ( $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ ) TMOS. Tetraalkoxysilány sú pripravované reakciou tetrachlór-silánu s alkoholom. S použitím bezvodého etanolu je produktom TEOS a vedľajší produkt chlorovodík [5][7].

Na zníženie funkčnosti alkoxidového prekurzora je možné použiť organotrialkoxysilánové alebo diorganodialkoxysilánové prekurzory. S použitím týchto modifikátorov je možné dodať organický charakter siloxánovej siete alebo derivatizovať siloxánovú sieť. Prekurzory obsahujú nehydrolyzovateľný organický substituent [5].

Silikátové gély je tiež možné syntetizovať pomocou oligomérnych prekurzorov, medzi ktoré patrí etylsilikát 40. Je to etoxypolysiloxán, ktorý vzniká ak etanol použitý pri výrobe TEOS obsahuje určité množstvo vody. Voda a vedľajší produkt chlorovodík čiastočne hydrolyzujú a kondenzujú tetraetoxysilán. V praxi sa volia také reakčné podmienky, aby bol dosiahnutý 40% hmotnostný podiel  $\text{SiO}_2$ , čo predstavuje v priemere 5 atómov kremíka na oligomér [5].

Taktiež boli študované a propagované špecifické oligoméry ako molekulárne stavebné bloky, ktoré mali za cieľ vytvoriť silikátovú sieť s presne riadenou architektúrou. Ako prekurzory boli študované hexametoxydisiloxán, oktametoxytrisiloxán, a metoxylovaný kubický oktamér ( $\text{Si}_8\text{O}_{12}$ )( $\text{OCH}_3$ )<sub>8</sub> [5].

Organicky modifikované kremičitany pod názvami ORMOSIL a CERAMER predstavujú hybridný systém, v ktorých sa kombinuje niekoľko typov prekurzorov. Boli vyvinuté silikátové výrobky s jedinečnými vlastnosťami, ktoré kombinovali tetraalkoxysilány so substituovanými alkyl a organofunkčnými alkoxysilánmi. V princípe hybridné systémy umožňujú vykonávať neobmedzený počet chemických a štruktúrnych modifikácií. Voľbou špecifických prekurzorov je možné predurčiť rozpustnosť alebo tepelnú stabilitu [5].



## 2.4 Gelatizácia

Reakcie hydrolýzy a kondenzácie vedú k raste zhlukov, ktoré sa nakoniec zrazia a spoja do gélu. Medzi zhlukmi sa vytvárajú väzby, ktoré neskôr vytvárajú obrovský zhluk nazývaný gél, ktorý siaha cez celý objem. V momente vytvorenia gélu je veľa zhlukov prítomných vo fáze sólu, ktoré sú navzájom prepletené do veľkého klastra. Časom sa zhluky pripájajú k sebe, a vytvárajú sieť a tuhosť gélu sa zvyšuje. Gél sa objaví, ak je vytvorené posledné spojenie medzi dvoma veľkými zhlukmi, ktoré vytvorí jeden klaster. Väzba, ktorou sa zhluky spájajú sa nelíši od nespočetných väzieb, ktoré sa tvoria pred a po gélovom bode. Táto väzba je zodpovedná za nárast elasticity vytvorením súvislej pevnej siete. V bode gélovatenia sa nevyvíja žiadne latentné teplo, ale viskozita prudko stúpa a objavuje sa elastická odozva na napätie [5][9].

Náhla zmena v reologickom chovaní sa všeobecne používa na identifikáciu bodu gelatinácie hrubým spôsobom. Čas gélovatenia  $t_{gel}$  je niekedy definovaný ako čas, zodpovedajúci určitej hodnote viskozity  $\eta$ , alebo tiež ako bod kedy sonda roztrhne gél. Informatívnejšie je meranie visko-elastického správania gélu ako funkcie šmykovej rýchlosti. Meria sa komplexný šmykový modul  $G^*$  s použitím viskozimetra s úzkou medzerou, aby bola zaistená dobre definovaná šmyková rýchlosť, valec kmitá malou amplitúdou  $\gamma$  pri frekvencii  $\omega$ . Šmykový modul pozostáva z viskózneho príspevku (stratový modul  $G''$ ) a elastického príspevku (akumulačný modul  $G'$ ), ktorých relatívna dôležitosť je indikovaná stratovou tangentou  $\tan\delta=G''/G'$  [10].

Pre silikagély vyrobené z TEOS pri rôznych pomeroch voda:alkoxid bolo zistené, že ich vlastnosti sa vyvíjajú spoločnou cestou. Sól vykazuje newtonskú viskozitu, čo znamená, že šmyková rýchlosť rastie úmerne k šmykovému napätiu, kde viskozita je konštantná. Viskozita sa zvyšuje s rastom polymérov, pretože na tok sólu je potrebné vykonať viac práce. Ak sa zhluky dostatočne zväčšia, môžu byť rozbité rotujúcim valcom viskozimetra, teda viskozita klesá so zvyšujúcou sa rýchlosťou šmyku. Pri formovaní siete môže sól uniesť statické zaťaženie bez toku. Toto sa vyznačuje elastickým správaním, až po určitú úroveň, ktorá sa nazýva medz klzu. Pri približujúcom sa bode gelácie sa elastický charakter siete zvyšuje rýchlejšie ako viskozita, takže stratová tangenta prechádza maximom. Najlepšie sa teda bod gelácie určuje z maximálnej alebo konkrétnej hodnoty stratovej tangenty [5].

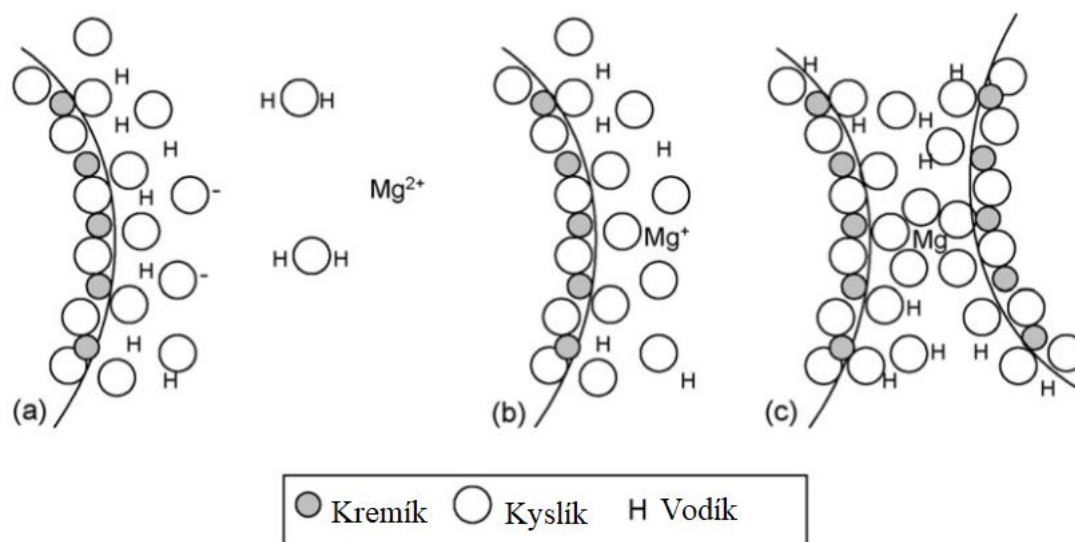
Závislosť stratovej tangenty nebola úplne preukázaná, ale bolo zistené, že krivka závislosti stratovej tangenty na pH má zvonovitý tvar. Gélovatenie môže byť takmer okamžité pre veľmi kyslé alebo zásadité roztoky alkoxidov kovov. Toto správanie sa odlišuje od gélov pripravených destabilizáciou kremičitého sólu, kedy má krivka tvar písmena S. Maximum tejto krivky je okolo IZP (pH=2) a minimum pri pH 5-6,15. Treba však poznamenať, že dva roztoky s rovnakým pH môžu mať rôzne časy gélovatenia v závislosti od povahy protiiónu. Kinetika gélovatenia tiež závisí od koncentrácie rozpúšťadla. Čím väčšia je molekula rozpúšťadla, tým je čas gélovatenia dlhší. Podobný trend je zaznamenaný aj pri veľkosti alkoxy skupiny, kedy s jej veľkosťou rastie čas gélovatenia. Najväčší vplyv na gelačný čas má množstvo vody na hydrolýzu. Pri nízkych molárnych obsahoch vody sa skraca doba gélovatenia napriek faktu že dochádza k efektu riedenia hydrolyzovaných skupín. Pri vyššom molárnom pomere vody k alkoxy skupinám sa doba gelatinácie zvyšuje s množstvom vody [11].

Sóly oxidu kremičitého vykazujú dva rozličné typy reologického správania. Prvým typom je prechod z Newtonského do šmykového zriedenia a tixotropného chovania, a druhým je konzistentné Newtonské správanie aj do relatívne vysokej viskozity. Sóly katalyzované kyselinou v uzatvorených systémoch a kyslo katalyzovaný sól s vysokým molárnym obsahom vody v otvorenom systéme vykazujú prechod z Newtonského správania na tixotropné. Avšak kysle katalyzovaný sól pripravený s vysokým molárnym obsahom vody v otvorenom systéme nevykazoval žiadne tixotropné chovanie ani pri vysokej viskozite. Tixotropné správanie má za následok vytváranie sieťovej štruktúry, ktorá sa pri šmyku ľahko rozbije. Predpokladá sa, že kyslý roztok s nízkym molárnym obsahom vody vytvára nerozvetvené polyméry, zatiaľ čo pri vysokom obsahu vody sa vytvára trojrozmerná sieť [12].

V keramickom priemysle sa v odliatkoch spájaných pomocou koloidného oxidu kremičitého najčastejšie používa ako tužidlo MgO. MgO podporuje aniónovú reakciu tvorbou  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  a odoberaním vodíkových iónov zo skupín Si-OH. Tento proces vedie k vyššej tvorbe siloxánových väzieb, čím sa zvyšuje rýchlosť gelácie koloidného silikagélu [13].

Účinok MgO na tuhnutie kremičitého sólu je taký rýchly, že príprava homogénnej suspenzie v odliatkoch s vysokým obsahom MgO a kremičitého sólu je náročná. Počas miešania častice oxid kremičitého okamžite géľujú okolo častíc MgO a vytvárajú nepriepustnú vonkajšiu vrstvu, ktorá bráni dispergácii prášku do objemu kremičitého sólu. Na dosiahnutie vhodného reologického stavu je možné prídanie ďalšej vody do systému, čo sa však nejaví ako vhodné riešenie, nakoľko prídavom vody ovplyvňuje vlastnosti liatych materiálov ako je mechanická pevnosť a pórovitosť [13].

Ako ďalšie možné vytvrdzovacie činidlá možno použiť oxidy CaO vrátane MgO, hydroxidy ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$  a  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) a soli ( $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$  a  $\text{CaSO}_4$ ). Všetky spomínané činidlá dostatočne urýchľujú konsolidáciu oxidu kremičitého, ale MgO sa javí ako najvhodnejší. CaO je silnejším zásaditým oxidom pri porovnaní MgO, ktorý je ale menej rozpustný vo vode, čo zvyšuje jeho väčšiu účinnosť. Soli ako rozpustné zlúčeniny uvoľňujú ióny, ktoré pôsobia koagulačné činidlá podľa obrázku 3. Čím je väčšia rozpustnosť soli, tým viacej katiónu sa uvoľňuje, ktorý pôsobí ako koagulačné činidlo.  $\text{CaSO}_4$  má však malý účinok na zvýšenie rýchlosti, čo sa vysvetľuje jeho nerozpustnosťou vo vode [14][15].



Obrázok 4: Schematická prezentácia koagulačného mechanizmu koloidnej siliky: (a) pridanie častice rozpustnej soli magnézia na časticu koloidnej siliky, (b) reakcia medzi kationom a povrchom siliky, (c)  $Mg^{2+}$  tvorí reakčný mostík medzi dvomi časticami [14]

U hydroxidov katalyzuje tvorbu siloxánových väzieb anión  $OH^-$ , ktorý urýchľuje gélovanie.  $Ca(OH)_2$  vedie k vyššej rýchlosti, pretože jeho zásaditosť je väčšia ako  $Mg(OH)_2$  [14].

Ako gélovacie činidlo sa uvádza aj CAC, ktorý pri zmiešaní s koloidným oxidom kremičitým uvoľňuje ióny  $Ca^{2+}$  a  $Al^{3+}$ , ktoré sa uvoľňujú pri rozpúšťaní cementu. Ióny fungujú podobným mechanizmom ako  $Mg^{2+}$ , a to znížením odpudzujúceho účinku [13].

Gélovanie je možné tiež vyvolať bez pomoci špeciálnych prísad a to sušením suspenzie. Počas odparovania vody, sa zvyšuje koncentráciu oxidu kremičitého, čo núti častice priblížiť sa k sebe. Stupne akými je sól premieňaný na vysušený gél sú: (a) tuhnutie sólu na trojrozmernú gélovú sieť rozvetvených reťazcov častíc oxidu kremičitého, kde je kvapalina zadržovaná kapilárnymi silami; (b) posilnenie väzieb medzi časticami v ich kontakte koalescenciou; (c) zmršťovanie trojrozmernej siete pri odparovaní vody; (d) vývoj napätia v sieti postupovaním zmršťovania; (e) rozpad vysušeného silikagélu na fragmenty [13].

## 2.5 Starnutie gélov

Gelácia je dej, pri ktorom roztok stráca svoju tekutosť a nadobúda vzhľad elastickej pevnej látky. Bod gelácie predstavuje moment, kedy je vytvorený posledný článok v reťazci väzieb a vytvorí sa sieť. Sieť obmedzuje tok pórovitej kvapaliny, kde ale nedochádza k exotermicky alebo endotermicky zafarbeným procesom. Procesy prebiehajúce počas starnutia sú nazývané ako polymerizácia, hrubnutie a fázová transformácia [5].

Starnutie ovplyvňuje tiež štruktúru pórov v silikagély. Z vyšetrovania nukleárnej magnetickej rezonancii a Ramanovej spektrometrii vyplýva, že kondenzácia v silikagéli pokračuje dlho po gélovaní v dôsledku veľkej koncentrácie labilných hydroxylových skupín. Vytvorením nových väzieb premostujúcich oddelené reťazce polymerizačné reakcie spevňujú a posilňujú sieť. Zmeny štruktúry pokračujú mesiace pri izbovej teplote, rýchlosť reakcie závisí od teploty a koncentrácie a pH roztoku v ktorom starne silikagél [5][8].

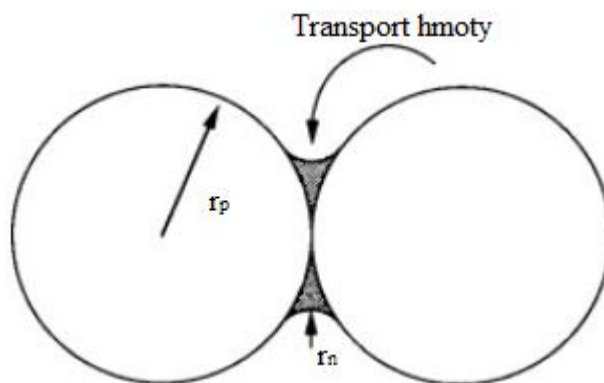
Syneréza je zmršťovanie gélovej siete, čo vedie k vypudeniu tekutiny z pórov. Proces je spôsobovaný rovnakými kondenzačnými reakciami ako pri vzniku gélu. Je to proces fázovej separácie, pri ktorej sa polyméry zhľukujú a vytvárajú oblasti voľnej kvapaliny. Hnacou silou separácie je väčšia afinita polyméru k sebe samému než ku kvapaline v póroch [5].

Hrubnutie alebo zrenie je proces rozpúšťania a opätovného vyzrážania poháňaný rozdielmi v rozpustnosti  $s$ , medzi povrchni s rôznymi polomermi zakrivenia  $r$  podľa rovnice :

$$s = s_0 \exp\left(\frac{2\gamma_{SL}V_m}{R_g T}\right), \quad (2.10)$$

kde  $s_0$  je rozpustnosť plochej platne tuhej fáze,  $\gamma_{SL}$  je medzifázová energia tuhá látka-kvapalina,  $V_m$  je molárny objem tuhej látky,  $R_g$  je ideálna plynová konštanta a  $T$  je teplota.

Častice majú kladný polomer zakrivenia ( $r > 0$ ), takže ich rozpustnosť je väčšia ako plochej dosky z rovnakého materiálu, čím je častica menšia, tým je jej rozpustnosť väčšia. Preto sa menšie častice rozpúšťajú na úkor väčších, na ktorých povrchu dochádza k vyzrážaniu rozpustenej látky. Štrbiny a hrdlá medzi časticami majú záporný polomer zakrivenia ( $r < 0$ ), teda ich rozpustnosť je nízka a na týchto miestach dochádza k ukladaniu materiálu. Definícia kladných a záporných polomerov zakrivenia je uvedená na obrázku 4. Výsledkom rozpúšťania a nasledovného zrážania je zníženie čistého zakrivenia tuhej fáze, malé častice miznú a malé póry sú vyplňané. Znižuje sa medzifázová plocha a priemerná veľkosť pórov sa zvyšuje. Proces nevyvoláva zmršťovanie, pretože stredy častíc sa navzájom nepohybujú. Aby dochádzalo k zmršťovaniu je potrebné aby sa odstraňoval materiál z oblastí krčkov [5].



Obrázok 5: Definícia kladných a záporných polomerov zakrivenia. Polomer hrdla  $r_n$  je záporný, pretože stred zakrivenia je mimo tuhej fázy; polomer častice  $r_p$  je pozitívny. Materiál má tendenciu rozpúšťať sa z povrchov s pozitívnym zakrivením a usadzovať sa v oblastiach s negatívnym zakrivením [5].

Rast krčkov pridáva na sile a tuhosti siete. Rýchlosť zhrubnutia je ovplyvnená faktormi, ktoré ovplyvňujú rozpustnosť, ako je teplota, pH, koncentrácia a typ rozpúšťadla. Ak gél starne v podmienkach vysokej rozpustnosti, sieť môže počas sušenia odolávať stláčaniu kapilárnymi silami. Štrukturálne zmeny, ktoré sa vyskytujú počas starnutia, majú dôležitý vplyv na proces sušenia. Kapilárny tlak, ktorý vzniká počas sušenia, je úmerný medzifázovej ploche v géli. Ak sa táto plocha znižuje hrubnutím, maximálny tlak vytvorený počas sušenia je menší. Čím tuhšia a pevnejšia je gélová sieť, tým lepšie odoláva kapilárnemu tlaku, takže starnúce gély sa menej zmršťujú a praskajú. Štruktúra gélu tiež ovplyvňuje správanie pri spekaní, pretože proces zahusťovania je poháňaný medzifázovou energiou. Kryštalické gély sa spekajú oveľa pomalšie ako amorfné gély s rovnakým zložením, takže fázová transformácia počas starnutia je veľmi dôležitá [5].

Počas starnutia môže dôjsť k niekoľkým typom fázových premen. Pri syneréze sa tuhá fáza oddeľuje od kvapaliny, rozlišujeme mikrosynerézu (prebieha v lokálnom meradle medzi kľbkami polyméru) a makrosynerézu (prebieha v celom objeme reakčnej nádoby kedy gél vypudzuje veľké množstvo kvapaliny). Môže tiež dôjsť k segregácii kvapaliny do dvoch alebo viacerých fáz. Pri hydrolyze alkoxydov kremíka katalyzovanej zásadou môžu existovať izolované oblasti nezreagovaného alkoxydu. Keď je gél tohto typu namočený v čistej vode, zmení sa na biely a nepriehľadný v dôsledku segregácie kvapôčok čiastočne zreagovaného alkoxydu. Starnutie môže tiež viesť ku kryštalizácii, ako pri vyzrážaní kryštálov dusičnanov z gélu oxidu hlinitého vyrobeného z  $\text{Al}(\text{NO})_3$ , alebo kryštály oxidu zirkoničitého z  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Zr}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  gélu. Mnohé gély a precipitáty hydratovaných oxidov sú amorfné pri ich vzniku, ale starnutie roztoku umožňuje reorganizáciu štruktúry rozpustením a opätovným vyzrážaním, výsledkom čoho môže vzniknúť kryštalický produkt. Napríklad starnutie hydrosolov oxidu hlinitého umožňuje kryštalizáciu hydroxidu hlinitého. Podobne, amorfný gél oxidu zirkónia môže byť vyrobený zrážaním  $\text{ZrCl}_2$ , ale vznikajú kryštalické častice  $\text{ZrO}_2$ , keď vodný roztok soli starne pri 90 až 116 °C. Gély titánu vyrobené hydrolyzou  $\text{TiCl}_4$  sú tiež amorfné, pokiaľ nestarnú v roztoku. Tieto premeny môžu byť urýchlené za hydrotermálnych podmienok [5].

V chémii pevných látok nemožno opomenúť existenciu pórov. Tento fakt umocňuje štruktúra gélu, ktorá sa po vysušení javí ako porézna. Preto je nutné tieto rozdiely v jednotlivých štruktúrach zadefinovať podľa IUPAC [16]:

- mikropóry majú šírku menšie ako 2 nm,
- mezopóry majú šírku medzi 2 a 50 nm,
- makropóry majú šírku väčšiu ako 50 nm.

Ako bolo spomínané v kapitole o vodných kremičitánoch, rýchlosť rozpúšťania oxidu kremičitého sa zvyšuje pri vysokom pH, teda rýchlosť hrubnutia gélov je podobne závislá od pH. Vplyv prostredia, v ktorom gél starne je vyjadrený na dvoch géloch. Mikroporézny gél bol vyrobený za podmienok nízkeho molárneho obsahu vody a nízkeho pH, naopak, mezoporézny gél bol vyrobený za podmienok väčšieho množstva vody a väčšieho pH. Oba gély boli vyrobené z prekursoru TEOS a boli ponechané dozrievať v silne zásaditom roztoku. Z pokusu vyplynulo, že po starnutí mal odvodnený mikroporézny gél väčšie póry ako pôvodne mezoporézny gél. Podobný pokus bol urobený aj s vplyvom teploty, kde sa skúmal objem pórom. Gél, ktorý dozrieval pri vyšších teplotách, mal tieto póry väčšie. Rozdiely odrážajú zmeny vzniknuté v roztoku a rozdiely v správaní sa pri sušení. Vplyvom rozpúšťania a prezrážania sa znižuje plocha povrchu, výsledkom je väčší objem pórov. Tuhší gél, ktorý vzniká starnutím sa vplyvom kapilárneho tlaku toľko nezmršťuje [5][17].

Cieľom iného výskumu bolo starnutie gélu v etanole alebo amoniaku s cieľom štúdie štruktúry a pórovitosti silikagélu. Morfológia závisela od podmienok starnutia. Xerogél zrejúci v etanole bol priehľadný, zatiaľ čo xerogél zrejúci v amoniaku bol priesvitný. Tento jav je pravdepodobne spôsobený tým, v akom pH gél zreje, pretože k opätovnému rozpúšťaniu oxidu kremičitého dochádza pri alkalickom pH. Podmienky starnutia silne ovplyvnili poréznu textúru silikagélu. Xerogély zrejúce v etanole boli prevažne mikroporézne, kým xerogély zrejúce v amoniaku boli mezoporézne. Zvýšenie koncentrácie amoniaku v starnúcom roztoku malo za následok väčší objem a priemer mezopórov [8].

Organické kvapaliny môžu spomaliť starnutie naadsorbovaním sa na silanolových skupinách a inhibíciou kondenzačných reakcií. U gélov, ktoré boli vyrobené z roztokov alkalického kremičitanu a boli neutralizované minerálnou kyselinou (čerstvý gél je v agresívnom prostredí), bolo pozorované značné starnutie (kondenzácia) počas sušenia. Preto je zmrštenie sušením väčšie pre gély namočené v organických kvapalinách pred sušením ako pre kontrolnú vzorku sušenú bezprostredne po gélovaní [5].

Rýchlosť hrubnutia oxidu kremičitého sa zvyšuje s teplotou a tlakom. Keď je teplota nad bodom varu vody, vzorka je vystavená pare pri vysokom tlaku a proces sa nazýva hydrotermálne starnutie. Kremičité xerogély vystavené prehriatej pare (nie vode) nevykazujú žiadnu stratu objemu pórov. Keďže póry nie sú plné tekutiny, vysychanie nespôsobuje žiadne stiahnutie. Plocha povrchu sa v pare znižuje, pretože povrchová difúzia prenáša materiál do oblastí s väčším negatívnym zakrivením [5].

## 2.6 Sušenie

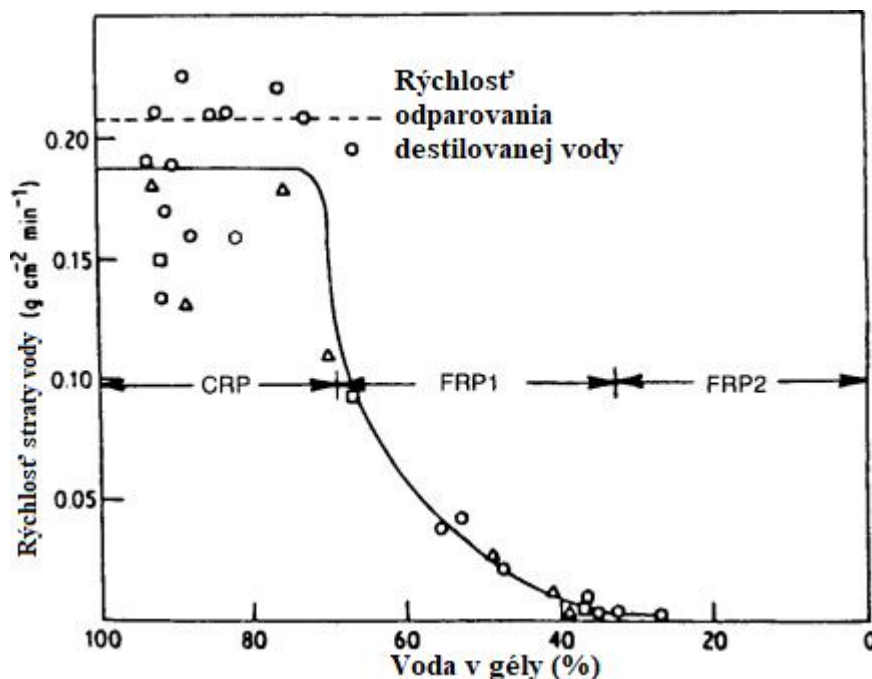
Proces sušenia porézneho materiálu možno rozdeliť do niekoľkých etáp. Dôsledky vysychania na štruktúre možno rozdeliť na statický alebo dynamický prípad: niektoré javy sú nezávislé od kinetiky sušenia, zatiaľ čo iné sú úzko spojené s prúdením odparovania. Najprv sa teleso zmrští o množstvo rovnajúce sa objemu kvapaliny, ktorá sa vyparí, a rozhranie kvapalina-para zostáva na vonkajšom povrchu telesa. Druhá fáza začína, keď je telo príliš tuhé na to, aby sa zmršťovalo, a kvapalina ustupuje do vnútra a zanecháva vzduchom naplnené póry blízko povrchu. Aj keď vzduch preniká do pórov, súvislý tekutý film podporuje prúdenie do exteriéru, takže odparovanie pokračuje z povrchu tela. Nakoniec sa kvapalina izoluje do vreciek a sušenie môže pokračovať iba odparovaním kvapaliny v telese a difúziou pary von [5][18].

Prvý stupeň sušenia sa nazýva perióda konštantnej rýchlosti (Constant rate period-CRP), pretože rýchlosť vyparovania na jednotku plochy je nezávislá od času. Rýchlosť vyparovania je podobná ako rýchlosť odparovania kvapaliny z otvorenej misky. Štruktúru gélu tvoria póry, v ktorých sa nachádza kvapalina. V týchto meniskoch je v počiatkovej fáze sušenia rovnaký chemický potenciál ako v adsorbovanom filme na povrchu gélu. Podobné rýchlosti vyparovania kvapaliny z gélu ako z otvorenej misky naznačujú, že povrch telesa je pokrytý filmom kvapaliny, pretože rýchlosť vyparovania by sa znižovala ako by sa teleso zmršťovalo, ak by k vyparovaniu dochádzalo iba z meniskov [5].

Pri vyparovaní adsorpčné a kapilárne sily bránia expozícii tuhej fázy, teda kvapalina prúdi zo stredu telesa a nahrádza už vyparenú kvapalinu. Napätie v kvapaline podporuje tuhú fázu, ktorá prechádza do kompresie. Tlakové sily spôsobujú, že sa sieť gélu vťahuje do kvapaliny. S postupujúcim sušením sa sieť stáva tuhšou, pretože sú vytvárané nové väzby a znižuje sa pórovitosť. Akonáhle sa polomer pórov v gély rovná polomeru menisku, tak kvapalina vytvára maximálnu možnú silu. Tento bod značí koniec fázy CRP, teda zmrštenie sa rovná objemu odparenej kvapaliny [5][18].

Po konci fázy CRP nastáva prvá perióda klesajúcej rýchlosti (First falling rate period-FRP1), kde sa rýchlosť vyparovania znižuje. Kvapalina v póroch je blízko povrchu gélu, takže existujú súvislé cesty cez ktoré môže prebiehať prúdenie. Nehomogenita gélu môže viesť k tomu, že tok kvapaliny môže unášať rozpustené látky smerom k povrchu, kde sa môžu vyzrážať alebo tvoriť výkvety. Vyparená kvapalina sa v nenasýtených póroch transportuje ako para difúziou. Prúdenie tekutiny je poháňané gradientom kapilárneho napätia. K odparovaniu dochádza na vonkajšom povrchu, kde je tlak pary nižší ako vo vnútri pórov [5].

So zväčšujúcou sa vzdialenosťou od povrchu gélu klesá kapilárny tlakový gradient a teda aj tok tekutiny. V dostatočne veľkej vzdialenosti sa tok postupne spomalí až zastaví a kvapalina sa z telesa gélu odstraňuje iba difúziou pár. V tejto fáze sušeni vstúpuje do druhej periódy klesajúcej rýchlosti (Second falling rate period-FRP2) [5]. Krivky straty vody je vyjadrená na obrázku 6.



Obrázok 6: Rýchlosť straty vody z gélu oxidu hlinitého pre rôzne hrúbky gélu. Počiatočná fáza CRP je približne rovnaká ako odparovanie z otvorenej misky s vodou [19]

### 2.6.1 Sušenie vymrazovaním

Technika je známa najmä z oblastí potravinárskeho priemyslu a zahŕňa sublimáciu rozpúšťadla. Počas prvého kroku prípravy je v materiály zmrazené tekuté rozpúšťadlo, čo spôsobuje niekoľko problémov v oblasti nanoštruktúry gélu. Rastúce kryštály rozpúšťadla a rast napätia spojený s ich vznikom môžu spôsobiť poškodenie pevnej siete počas kroku mrazenia. Ak je rozpúšťadlo etanol, vznikajú tiež technické ťažkosti kvôli nízkej teplote mrazenia (bod tuhnutia etanolu je 160 K). Tiež je potrebné dosiahnuť podchladenie na zmrazenie kvapaliny obsiahnutej v ultra malých póroch [18].

Počas druhého kroku, keď je rozpúšťadlo zmrazené, sa tlak zníži, aby bola umožnená sublimácia. Pri tomto kroku nie sú počas odstraňovania rozpúšťadla prítomné žiadne menisky. Sublimácia je však časovo náročná, keďže difúzia pár prebieha pri nízkej teplote a tlak pary je nízky, takže tlakový gradient neposkytuje vysoký hmotnostný prietok. Lyofilizácia aplikovaná na nanoštruktúrne silikagély sa zatiaľ nejaví ako účinná na výrobu monolitov, nakoľko dochádza k tvorbe prasklín ba dokonca k tvorbe prášku [18].

### 2.6.2 Superkritické sušenie

Jednoduché odparovacie sušenie môže viesť u nanoštruktúrovaných materiálov k výrazne modifikovaným silikagélom, a to najmä kvôli vysokému kapilárnemu napätiu. Kapilárne napätie je úmerné povrchovému napätiu vnútorného rozpúšťadla, ktoré klesá so zvyšujúcou sa teplotou. Povrchové napätie rozpúšťadla v kritických podmienkach je nulové. Technika bola vyvinutá v roku 1931 a prešla niekoľkými vylepšeniami [18].

Pri supekritickom sušení dochádza k zahrievaniu gélu v uzatvorenej tlakovej komore nad kritickými podmienkami gélového rozpúšťadla. V tomto stave rozhranie kvapalina-plyn prestáva existovať, takže kapilárne napätie zmizne. Na dosiahnutie kritického stavu je potrebné



dodržiavať pomalú rýchlosť zahrievania aby sa predišlo namáhaniu, ktoré pochádza z rozdielnej dilatácie medzi vnútorným rozpúšťadlom a pevnou sieťou. Po dosiahnutí rovnováhy v superkritickom stave dochádza k uvoľňovaniu rozpúšťadla v nadkritickom stave a neskôr v plynnej fáze. Fáza uvoľňovania rozpúšťadla musí byť izotermická aby sa zabránilo vzniku kvapaliny. Po odstránení rozpúšťadla z gélovej siete difúziou dochádza k poklesu tlaku na nižšie hodnoty [18].

Ako nevýhody superkritického sušenia sú ekonomické prekážky, ktoré sú spôsobené vysokými investíciami do zariadenia. Priemyselné superkritické sušenie je možné realizovať iba vsádzkovo, s časovo náročnými procesmi. Tiež treba brať do úvahy potencionálne nebezpečné aspekty, ktoré súvisia so zariadením pracujúcim pod vysokým tlakom. Preto sa záujem smeruje predovšetkým na bežné techniky sušenia pomocou jednoduchého odparovania. Superkritické sušenie je však jedinou existujúcou technikou, ktorá dokáže produkovať transparentné monolyty aerogélov bez trhlín s vynikajúcimi izolačnými vlastnosťami [18].

### **2.6.3 Sušenie odparovaním**

Technika je najvhodnejšia na výrobu veľkého množstva výrobkov pri malých nákladoch. Umožňuje nepretržitý proces, ktorý je podporený technickým zázemím. Získané suché materiály sú označované ako xerogély [18].

Najčastejšie metódy pozostávajú v zahrievaní gélu na danú teplotu v sušiarňi a riadení rýchlosti vyparovania pomalým uvoľňovaním pary alebo jednoducho prirodzenou konvekciou. Voľba sušiaceho zariadenia a prevádzkových podmienok by mala reprezentovať špeciálne vlastnosti silikagélov. Ak je venovaná pozornosť zachovaniu pôvodného tvaru gélu, používa sa nízka kinetika sušenia, aby sa zabránilo praskaniu. Sušeniu musí byť taktiež homogénne aby sa zachovávali podmienky kvázi ustáleného stavu. Ďalšia možnosť spočíva v umiestnení gélu do turbulentného prúdu plynu a znížením odparovacieho prúdu udržiavaním vysokej relatívnej vlhkosti [18].

Vnútorný tlakový gradient, ktorý je zodpovedný za praskliny, je úmerný charakteristickým rozmerom. Geometria tiež prispieva k odolnosti gélu voči operácii sušenia. Je jednoduchšie sušiť malé guľôčky bez prasknutia než teleso hrubej platne [18].

Použitie kontinuálneho procesu sušenia indikuje transportné kroky, ktoré musí materiál vykonávať. Silikagély sú krehké materiály náchylné na odieranie, je cieľom vylúčiť bubnové sušičky alebo sušiarne s fluidným lože, ktoré by mohli výrobok poškodiť. Ako výhodnejšie sa javia pásové sušiarne alebo sušiarne s pulzným lože, ktoré poskytujú jemnejšiu prevádzku [18].

### **2.6.4 Predchádzanie poškodeniu gélu**

Počas sušenia je v kvapalnej fáze gélu vytváraný tlakový gradient, ktorý vedie k rozdielnemu zmršťovaniu siete. Vonkajší povrch gélu sa pokúša zmršťovať rýchlejšie ako vnútro, čím vznikajú ťahové napätia, ktoré narúšajú sieť na vonkajšej strane. Materiál na oboch stranách trhliny sa môže sťahovať voľnejšie, čím dáva priestor aby trhlina prerastala do sušiaceho povrchu. K praskaniu dochádza ak napätie v sieti presiahne jej silu. Lom krehkých materiálov závisí od prítomnosti defektov. Akonáhle trhlina vznikne, dochádza ku katastrofálnemu šíreniu trhlín, pretože intenzita napätia sa zvyšuje s veľkosťou trhliny [5].

Praskanie je tiež pripisované existencii distribúcie veľkosti pórov v gély. Keďže sa väčšie póry vyprázdňujú odparovaním, tak stena medzi susednými pórmí je vystavená nerovnomernému namáhaniu, ktoré môže spôsobiť praskanie. Tento aspekt vysvetľuje fakt, že k praskaniu dochádza často v kritickom bode, kedy sa póry začnú vyprázdňovať. Pomalšie sušenie má za následok, že predná strana sušenej oblasti má nepravidelnejšie rozloženie veľkosti pórov, kedy vznikajú bodové poruchy približne o veľkosti ako je priemer pórov. Tieto poruchy sú príliš malé nato, aby spôsobili katastrofický lom, takže je možné predpokladať, že dochádza k ich spájaniu a tým vzniku katastrofického lomu. Ak však k prasknutiu nedochádza, je pomaly sušené teleso plné podkritických trhlín, ktoré nemusia spôsobovať vznik makroskopických trhlín [5].

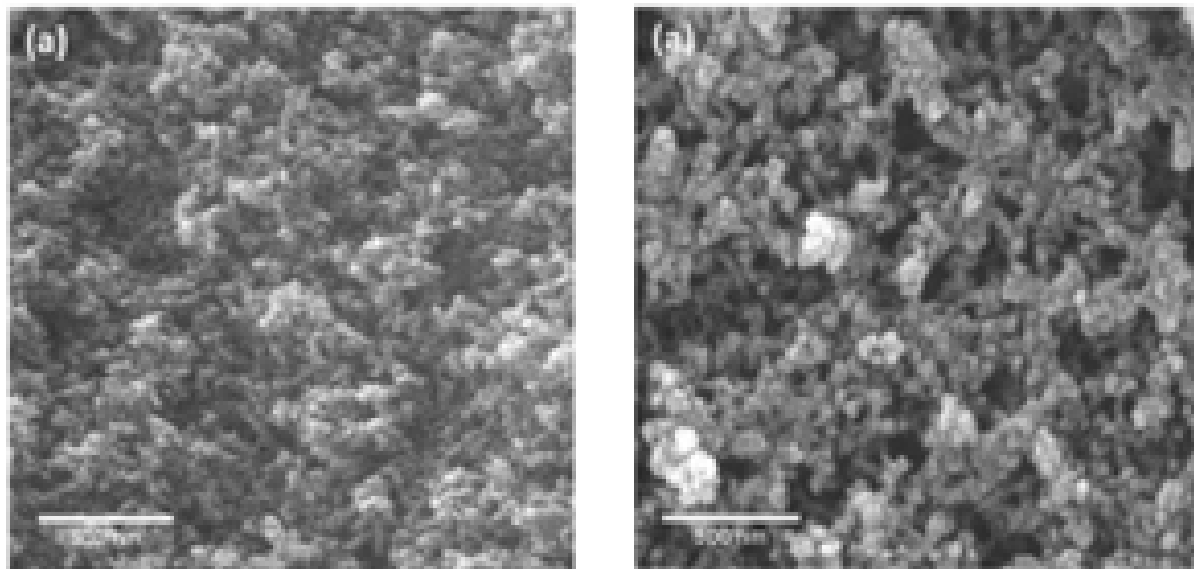
### 2.6.5 Chemické prísady na kontrolu sušenia

Povrchovo aktívne látky, ktoré sú pridávané do pórového gélu znižujú medzifázovú energiu a tým znižujú kapilárne napätie. Pre gély odvodené od alkoxidov bolo preukázané, že praskanie je znížené pridaním povrchovo aktívnymi látkami, avšak nieje úplne eliminované. Povrchovo aktívne látky tiež znižujú zmrštenie v kritickom bode, čo má za následok zníženie stresu počas CRP [5].

Chemické prísady na kontrolu sušenia (Drying control chemical additives-DCCA) umožňujú rýchlejšie sušenie. Medzi takéto látky patrí formamid, ktorý nahrádza približne polovicu rozpúšťadla používaného pri výrobe silikagélu. Bolo zistené, že výsledný gél je tvrdší a má väčšiu a jednotnejšiu veľkosť pórov. Tieto vlastnosti aktívne pomáhajú znižovať praskanie. Prísada sa pri zahrievaní ťažko odstraňuje, takže výsledkom je nadúvanie a praskanie. Kyselina šťaveľová vytvára užšiu a väčšiu distribúciu pórov. Ako DCCA môžu byť tiež použité N,N-dimetylformamid, N,N-dimetylacetamid a etylén glykol [5][20].

Gélovú sieť je tiež možné modifikovať pomocou začlenenia nanočastíc kaučukovitého latexu, ako flexibilnej zložky, ktorá by prekonávala kapilárny tlak počas sušenia. Gumové častice pôsobia ako modifikátor nárazu a bránia šíreniu trhlín v krehkej štruktúre siete. Cieľom výskumu bolo porovnať štruktúrne a morfológické zmeny hybridných kremičito-polybutadiénových monolitov, ktoré boli sušené za atmosférického tlaku a tiež za superkritických podmienok. Obsah polybutadiénového kaučuku sa pohyboval v rozmedzí 0 až 50 hm.%. Xerogély, ktoré boli sušené v sušiarňi počas 24 hodín pri teplote 60 °C a neskôr 4 hodiny pri teplote 80 °C vykazovali lineárne zmrštenie v rozsahu 36,2 až 39,2 %. Aerogély sušené za kritických podmienok vykazovali maximálne zmrštenie do 12 %. Je teda zrejmé, že superkritické sušenie má menší vplyv na zmršťovanie ako sušenie za atmosférického tlaku. Aerogély vykazovali tiež vyššiu pórovitosť v rozmedzí 96,1 až 79,6 %, zatiaľ čo xerogély bola pórovitosť s rozsahom 82,9 až 52,1 %. S množstvom pórov tiež súvisí hustota gélovej siete, ktorá bola vyššia u odtiatkov pripravených pomocou sušenia za atmosférického tlaku [21].

Morfológiu lomového povrchu je možné pozorovať na snímkach zo SEM, ktoré sú uvedené na obrázku 7. Je tu možné pozorovať jemnú poréznu štruktúru gélov obsahujúcich makro a mezopóry. Rozšírenejšia štruktúra s veľkými pórnami bola pozorovaná v aerogéloch, zatiaľ čo v xerogéloch bola detegovaná hustejšia textúra [21].



Obrázok 7: Snímky z elektrónového rastrovacieho mikroskopu (Scanning electron microscope-SEM) povrchu xerogélu (vľavo) a aerogélu (vpravo). Mierka je biela účečka veľkosti 500 nm [21]

## 2.7 Výpal

Spekanie je proces zhust'ovania poháňaný medzifázovou energiou. Materiál sa pohybuje viskóznym tokom alebo difúziou takým spôsobom, aby sa eliminovala pórovitosť a tým sa zmenšila plocha rozhrania tuhá látka – para. V géloch je medzifázová oblasť obrovská, takže hnacia sila je dostatočne veľká na to, aby došlo k spekaniu pri výnimočne nízkych teplotách, kde sú transportné procesy relatívne pomalé [5].

Amorfne materiály sa spekajú viskóznym tokom a kryštalické materiály sa spekajú difúziou. Analýza viskózneho spekania je v princípe relatívne jednoduchá, ale presným úpravám bráni zložitá geometria porézneho telesa. Viskózne spekanie je poháňané energiou získanou zmenšením plochy povrchu porézneho telesa. Vzhľadom na mikroštruktúrny model je možné priradiť zmenu povrchovej plochy k celkovej zmene rozmerov - deformácii. Energia získaná pri tomto namáhaní je výsledkom špecifickej povrchovej energie a zmeny povrchovej plochy. Prúdením viskózneho telesa sa vynakladá energia, ktorej rýchlosť rozptylu energie je úmerná druhej mocnине rýchlosti deformácie. Podľa Frenkela rýchlosť deformácie (alebo zhustenia) možno nájsť porovnaním rýchlosti zmeny povrchovej energie s rýchlosťou disipácie energie. Tento pohľad je základom pre všetky analýzy viskózneho spekania, ktoré sa líšia iba modelmi, v ktorých sa ktorými reprezentujú geometriu telesa [5].

Všeobecnú teóriu analýzy možno aplikovať na niekoľko geometrických modelov. Pri riešení teoretických modelov sa objavuje vždy rovnaká bezrozmerná skupina,  $\tau = \gamma_{sv}t/d\eta$ , kde  $d$  je charakteristický rozmer štruktúry. Zhust'ovanie je dokončené, ak je  $\tau$  približne rovné 1. Rýchlosť spekania je teda rýchlejšia pre telesá s menšími časticami alebo pórmí. V géloch sú priemery pórov zvyčajne rádovo 2 až 10 nm, takže zahusťujú rádovo rýchlejšie ako telesá vyrobené s použitím konvenčne drvených práškov [5].

### 2.7.1 Teória viskózneho toku

Viskozita má silnú závislosť na teplote. Pre silikátový materiál sa  $\eta$  mení rádovo pri každej zmene teploty o 20–40 °C, pričom teplotná závislosť je najstrmšia v blízkosti skleneného prechodu. Viskozita sodnovápenato kremičitého skla je popísaná Vogel-Fucherovou rovnicou podľa:

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{A}{T - T_0}\right), \quad (2.11)$$

kde  $A$ ,  $T_0$ ,  $\eta_0$  sú konštanty,  $T$  je teplota. V úzkom rozsahu teplôt (50–100°C) je  $\eta$  je reprezentovaná Arrheniovou rovnicou podľa:

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{Q}{RT}\right), \quad (2.12)$$

kde  $Q$  je aktivačná energia a  $R$  je ideálna plynová konštanta [5].

Viskozita oxidu kremičitého je anomálny jav v tom, že sa riadi Arrheniovou rovnicou od likvidu po  $T_g$ . Aktivačná energia klesá so zvyšujúcim sa obsahom hydroxylových skupín; pre oxid kremičitý  $120 \leq Q \leq 170$  kcal/mol. Zníženie viskozity a  $Q$  je výsledkom vytvorenia

nepremostujúcich väzieb, keďže silanolové (Si–OH) skupiny nahrádzajú siloxánové (Si–O–Si) väzby [5].

Vo Frenkelovom klasickom článku predstavil analýzu koalescencie dvojice guľôčok, ktorá predstavuje spekanie telesa zbaleného prášku. Stredy guľ sa k sebe približujú, keď sa krčok medzi nimi rozširuje; predpokladá sa, že zmena vzdialenosti medzi stredmi dvoch guľ sa rovná lineárnej kontrakcii výlisku takýchto častíc. Tvar hrdla medzi časticami sa značne mení v čase, keď sa stredy výrazne pohybujú. Matematický popis tvaru krku je preto náročný a je riešený prísnyimi zjednodušujúcimi predpokladmi. Frenkel vytvoril jednoduchý vzťah pre rast v polomere  $Z$  krčka medzi guľami s polomerom  $a$ :

$$\left(\frac{Z}{a}\right)^2 = \frac{3 \gamma_{sv} t}{8 \eta a} \quad (2.13)$$

Ak je hrdlo relatívne malé, existuje geometrický vzťah medzi  $Z$  a vzdialenosťou medzi stredmi guľ, ktorý sa používa na získanie vyjadrenia pre zmenu lineárneho rozmeru  $L$  spekaného telesa:

$$\frac{L(t)}{L(0)} = 1 - \frac{3 \gamma_{sv} t}{8 \eta a} \quad (2.14)$$

Rovnica je široko používaná, avšak jej obmedzenie je použitie na niekoľko prvých percent lineárneho zmršťovania. Frenkelov model teda popisuje počiatočnú fázu spekania, počas ktorej dochádza k značnému rastu hrdla, ale k malému zahusteniu [22].

Mackenzie s Shuttleworth použili model Frenkelovej metódy a analyzovali rýchlosť zmršťovania guľového obalu na modely zmršťujúceho sa jadra, ktoré reprezentuje sférické póry. Rozmery plášťa sú zvolené tak, aby stredová dutina zaberala rovnaký objemový podiel ako póry v spekanom telese. Tento model je elegantnejší než model koalescencie guľôčok, pretože škrupina zostáva sférická pri zmršťovaní. Model bol tiež rošírený o účinky aplikovaného tlaku alebo plynu zachyteného v póroch. Dosiahlo sa to zahrnutím ďalšieho člena do energetickej bilancie, ktorý predstavuje mechanickú prácu vykonanú tlakom. Zvažovali prípad nerozpustného plynu a plynu, ktorý sa rozpúšťa v pevnej fáze takou rýchlosťou, že tlak v bubline zostáva konštantný [23].

V prípadoch gélu oxidu kremičitého sa zo spekaného telesa môže uvoľňovať plyn. Plyn môže spôsobiť rozšírenie pórov namiesto ich zrútenia. Vzorky obsahujúce veľké množstvo hydroxyly (3000 ppm OH) sa najskôr zmršťovali, potom expandovali (plyn nemohol unikáť). Naproti tomu vzorky s menším množstvom hydroxyly (500 ppm OH) sa spekali na plnú hustotu [24].

Štruktúra xerogélov je silne závislá od podmienok prevládajúcich počas hydrolýzy. Bázicky katalyzované kremičitany vytvárajú gély, ktoré majú zrnitú štruktúru a zadržávajú menej organického materiálu. Kyslá katalýza vedie k géloom s jemnejšou a hustejšou štruktúrou, ktorá nie je časticová, ale pozostáva z porovnateľne lineárnych, ľahko zosieťovaných polymérnych zhlukov. Aj keď kyselinou katalyzované gély sú úplne hydrolyzované v roztoku, vysušené gély môžu obsahovať veľké množstvo chemicky viazaných alkoxy skupín. Keď sa gély zahrejú, alkoxylové a hydroxylové skupiny sa odstránia kondenzačnými reakciami. Tieto reakcie

vytvárajú nové priečne väzby, ktoré spevňujú štruktúru. Silikagély odvodené od alkoxydu vykazujú veľký koeficient tepelnej rozťažnosti ( $1-4 \times 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ) do teploty  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  [5].

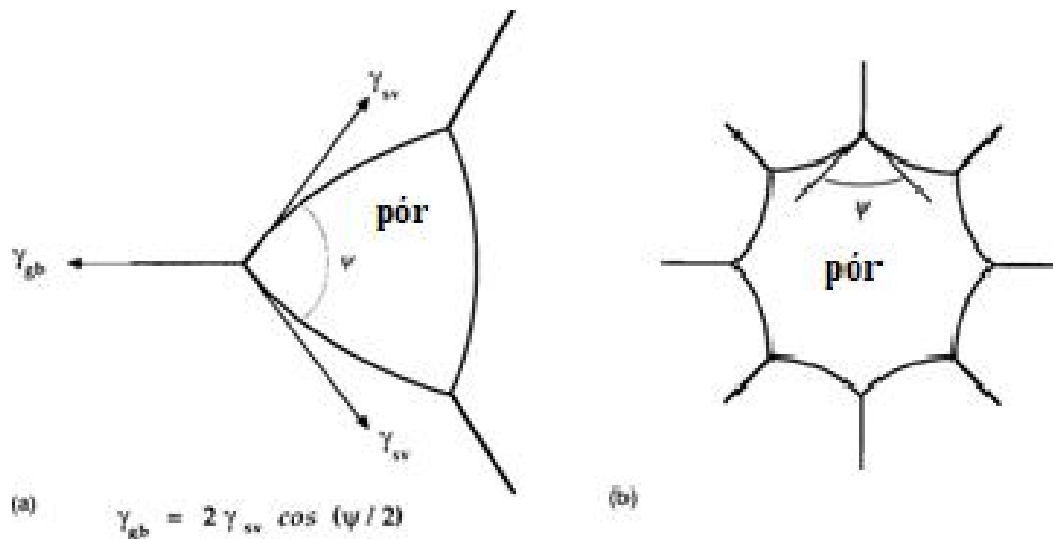
Kondenzačné a pyrolýzne reakcie, ku ktorým dochádza počas zahrievania xerogélu, uvoľňujú veľký objem plynu, ktorý môže vytvárať vysoký tlak v dôsledku nízkej permeability malých pórov v sieti. V dôsledku toho môžu xerogély praskať pri zahrievaní medzi izbovou teplotou a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ . Zvyčajne sa poškodeniu predchádza pomalými rýchlosťami zahrievania alebo zahrievaním v sérii krokov [5].

### 2.7.2 Teória difúzneho toku

Pokiaľ ide o viskózne spekanie, hnacou silou zahusťovania kryštalických materiálov je povrchová energia. Materiál má tendenciu pohybovať sa z oblastí pozitívneho (konvexného) zakrivenia do oblastí negatívneho (konkávneho) zakrivenia a to vedie k vyplneniu hrdiel medzi časticami. Jedným z dôležitých aspektov v ktorých sa kryštalické a amorfné materiály líšia, je to, že rovina kontaktu medzi kryštálmi, nazývaná hranica zrn , má špecifickú medzifázovú energiu  $\gamma_{gb}$ . Táto energia odráža skutočnosť, že kryštalové roviny v príslušných časticiach sa na hranici dokonale nezhodujú. Existencia energie na hranici zrn znamená, že energia získaná odstránením pórovitosti je čiastočne kompenzovaná energiou investovanou do vytvárania krčkov medzi zrnami. Znamená to tiež, že zrná majú tendenciu rásť, aby sa znížila ich energia znížením ich pomeru povrchu k objemu. Energia hranice zrn určuje tvary pórov, ako je znázornené na obrázku 8: rovnováha síl vyžaduje, aby sa povrchy zrn stretli na hranici zrn pod určitým uhlom  $\psi$ :

$$\psi = 2 \cos^{-1} \left( \frac{\gamma_{gb}}{2\gamma_{sv}} \right) \quad (2.15)$$

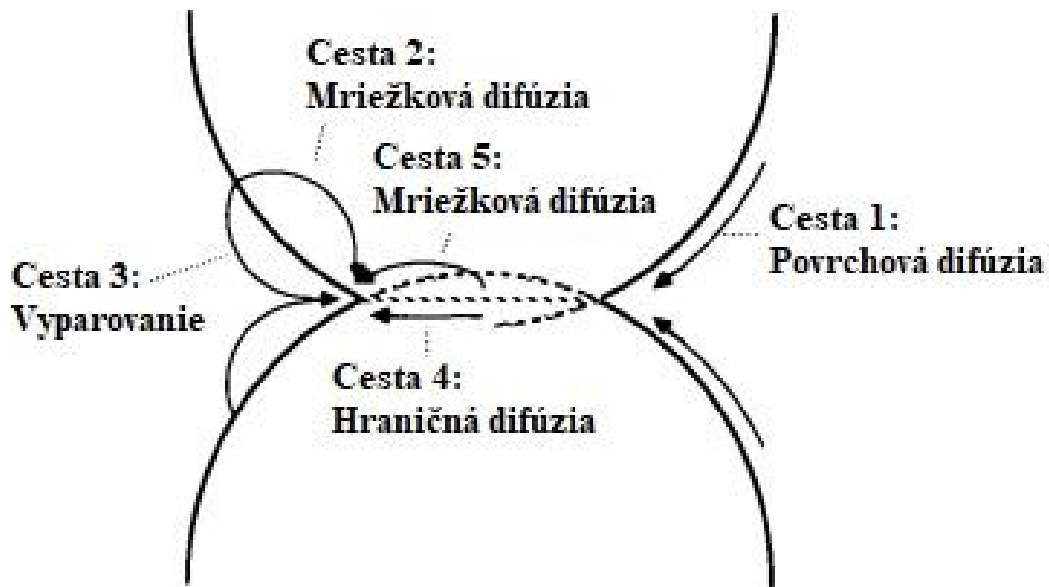
Pór na obrázku 8 (a) sa zmenší, pretože povrch zrna je smerom k póru konkávny. Napätie vytvorené zakrivením vytvára vyššiu koncentráciu voľných miest, takže atómy majú tendenciu difundovať z hranice zrn na povrch póru. Keď pór obklopuje veľa zrn (v tomto prípade sa hovorí, že pór má vysoké koordinačné číslo), požiadavka zachovania  $\psi$  na hranici zrn núti zrná, aby mali kladné zakrivenie, ako na obrázku 8 (b). To znižuje koncentráciu voľných miest na povrchu póru, čo vedie k difúzii preč z póru, čo spôsobuje jeho rast. Či sa pór zmenší alebo zväčší, závisí od hodnoty  $\psi$  a počtu zrn obklopujúcich pór. Ani stabilné, ani rastúce póry nie sú termodynamicky stabilné v amorfných systémoch, čo čiastočne zodpovedá za relatívne ľahké spekanie sklovitých materiálov [5].



Obrázok 8: Dihedrálny uhol určený relatívnymi veľkosťami energií na hranici zŕn  $\gamma_{gb}$  a povrchovej energie tuhá látka – para  $\gamma_{sv}$ . Póry vytvorené na hranici troch zŕn (a) sa zmršťujú, póry obklopené mnohými zrnami (b) budú rásť [5].

Existuje niekoľko mechanizmov a ciest, ktorými môže byť materiál transportovaný pri spekaní, je znázornených na obrázku 9. Najjednoduchšie cesty sú (1) pozdĺž povrchu častice a (3) cez parnú fázu. Povrchová difúzia aj odparovanie - kondenzácia prenášajú materiál do hrdla a tým znižujú energiu systému, ale ani jeden mechanizmus nevytvára zhutňovanie. To isté platí pre dráhu (2), ktorá privádza materiál z konvexného povrchu do hrdla difúziou cez kryštalovú mriežku. Takéto procesy zhrubnú telo tým, že zväčšia krčky a póry. Zmrštenie môže nastať len vtedy, ak sa materiál odstráni z bodu kontaktu (tj. od hranice zŕn), takže stredy častíc sa môžu pohybovať jeden k druhému. Dráhy (4) a (5) vedú materiál od hranice zŕn k obvodu hrdla, takže tieto mechanizmy spôsobujú zmršťovanie. Mobilita atómov je vysoká v rámci hranice zŕn, ale tok atómov je malý, pretože hranica zŕn je veľmi tenká ( $\sim 1$  nm). Difúzia cez mriežku je oveľa pomalšia, ale tok môže prechádzať oveľa väčšou oblasťou, takže čistá rýchlosť transportu mriežkovou difúziou môže byť väčšia. Veľkosť častíc ovplyvňuje, či je dôležitejšia difúzia po hraniciach zŕn alebo mriežková difúzia (nazývaná aj objemová difúzia), čím menšie je zrno, tým väčší je objemový zlomok, ktorý zaberá hranica zŕn. Aktivačná energia pre koeficient mriežkovej difúzie  $D_L$  je vyššia ako pre koeficient difúzie na hranici zŕn  $D_{GB}$ , takže  $D_L$  rastie rýchlejšie s teplotou a má tendenciu byť dôležitejšia pri vyšších teplotách. Koeficient povrchovej difúzie  $D_s$  má tiež relatívne nízku aktivačnú energiu, takže zhrubnutie často uprednostňuje pred zhutňovaním pri nízkych teplotách z dôvodu relatívnej dôležitosti  $D_s$  [5].

Kinetika spekania závisí od toho, ktorá z týchto ciest a transportných mechanizmov je dominantná. Význam hraníc zŕn pri spekaní kryštalických materiálov možno len ťažko preceňovať. Pór, ktorý nepretína hranica zrna, je zo všetkých praktických dôvodov zachytený. To znamená, že pór vo vnútri zrna sa nemôže zmenšiť bez difúzie atómov cez zrno z nejakej vzdialenej hranice [5].



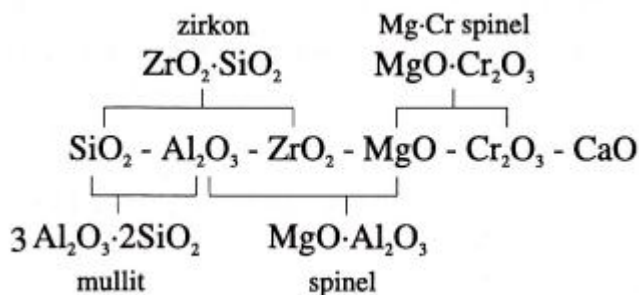
Obrázok 9: Cesty transportu materiálu pri spekaní kryštalických materiálov [5]

Teória jasne uvádza parametre, ktoré musia byť kontrolované, aby sa dosiahlo rýchle zahustenie. Malé častice poskytujú krátke difúzne cesty z póru do bodu kontaktu medzi časticami, takže rýchlosť spekania sa zvyšuje. Najdôležitejšie je, že častice musia byť husto a rovnomerne zbalené, aby sa minimalizoval objem pórov a zároveň sa maximalizoval počet kontaktov častíc. To vytvára situáciu, v ktorej existuje veľa hraníc zrn, ktoré privádzajú atómy do relatívne malého priestoru pórov pozdĺž krátkych difúzných dráh. Kinetika zhutňovania dobre zabaleného prášku naznačuje, že difúzia na hranici zrn je riadiacim mechanizmom. Pri vytvorení hustého a rovnomerného obalu je práškom umožnené spekanie pri výnimočne nízkych teplotách. Kryštalické gély sa nespokajú dobre napriek ich veľmi malej veľkosti pórov. Gély sú po vysušení väčšinou amorfné, čo môže pri zahrievaní vytvárať veľké kryštály, ktoré ťažko reagujú [5].



## 2.8 Žiaruvzdorné materiály

Žiaruvzdorné materiály sú definované ako materiály, ktorých žiaruvzdornosť je rovná alebo vyššia ako žiaromerka 150, čo predstavuje teplotu 1500 °C [26]. Sú vyrábané prevažne na základe zmesi oxidov a ich zlúčenín. Podmienkou pre použitie oxidu je jeho dostatočná žiaruvzdornosť a ekonomická výhodnosť, možno teda tvrdiť, že týmto kritériám vyhovujú nasledovné oxidy a ich najdôležitejšie žiaruvzdorné zlúčeniny uvedené na obrázku 10 [25].



Obrázok 10: Oxidy a ich žiaruvzdorné ekvivalenty [25]

Z ostatných neoxidových látok je možné na hromadnú výrobu použiť karbid kremíku a uhlík v rôznych formách [25].

V posledných rokoch rastie dopyt po netvarových žiaruvzdorných materiáloch, ktorých výhodou je, že odpadá konečný výpal výrobku vo výrobnom závode. K výpalu dochádza pri uvádzaní tepelného agregátu do chodu. Netvarové materiály sa obecné skladajú zo žiaruvzdorných vypálených surovín o definovanej zrnitosti a zložení a spojiva. Sú dodávané v sypkom stave a spracovávajú sa na mieste ako výmurovka agregátu. Dôležitú úlohu u netvarových materiálov tvorí druh väzby spojiva. Podľa druhu delíme materiály na väzbu keramickú, hydraulickú, organo-chemickú a anorgano-chemickú [25].

Keramickú väzbu tvoria hlavne plastické íly. K spevneniu dochádza už po vysušení, ale pevnosť je relatívne nízka. V ílových mineráloch dochádza so zvyšujúcou sa teplotou k značným zmenám [25].

Hydraulickú väzbu tvoria cementy, ktoré tuhnú a spevňujú teleso za normálnej teploty. Vzniknuté hydráty sa následne rozkladajú v rozmedzí teplôt 200 až 600 °C a pevnosť klesá na menej než 50 % pôvodnej hodnoty. K nárastu pevnosti dochádza vznikom keramickej väzby [25].

Organickú väzbu tvoria organické látky ako deriváty celulózy, sulfidový lúh a podobné. Pri zahrievaní sa rozkladajú a vyhorejú do 250 °C bez zbytku, čím dochádza k poklesu pevnosti. Preto sú kombinované anorganickou väzbou, ktorá je tvorená anorganickými zlúčeninami, ktoré spevňujú výrobok od pokojových teplôt do približne 300 °C. Najčastejšie sú tieto väzby tvorené fosforečnanmi rôznych prvkov [25].

### 2.8.1 Žiaruvzdorné materiály sústavy SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Najväčší objem výroby žiaruvzdorných materiálov zaberá šamot. Obsah Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> v šamote sa pohybuje v rozmedzí 15 až 46 %. Horná medza odpovedá obsahu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> v čistom dehydrovanom kaolinite. Väčšie množstvo Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> poukazuje na zavedenie inej než ílovej

surovinou. Vyšší obsah  $\text{SiO}_2$  pochádza buď z ílovej suroviny alebo bol zavedený ako kremeň [27].

Základnou surovinou na výrobu šamotu sú žiaruvzdorné íly a lupky. Hlavným ílovým minerálom je kaolinit. Lupek určený k výrobe ostriva sa vypaľuje v ťahtových alebo rotačných peciach na teploty 1250 až 1450 °C. Produkt je hutný, aby sa zabránilo zmršťovanie, nasleduje drvenie a mletie. Cieľom je zrnitosť zmesi aby sa dosiahla maximálnej hustoty výrobku pri tvarovaní. Tým sa zaistí malé zmršťovanie pri výpale a zabráni sa tvorbe trhlín. V podstate ide o to aby medzery medzi väčšími časticami boli čo najlepšie vyplnené časticami menšími. Vhodnou voľbou ostriva sa tiež môžu ovplyvňovať vlastnosti ako korózia (jemnejšie ostrivo-produkt je hutnejší a koroduje rovnomerne), a pórovitú štruktúru s menším zmršťovaním a lepšou tepelnou odolnosťou (hrubšie ostrivo) [27].

Druhú hlavnú zložku tvorí plastický íl, ktorý udeľuje zmesi tvarovacie vlastnosti. Íl je potrebné rozpojiť mletím a potom sa mieša s ostrivom. Obsah ostriva v zmesi je od 50 do 80 %, v zmesiach určených k suchému lisovaniu až do 95 %. Jemné podiely ostriva a väzobného ílu je nutné čo najlepšie premiešať aby mohli spolu vytvoriť spekanú fázu. Veľké zrná sa procesu spekania nezúčastňujú [27].

Z fázového diagramu  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  vyplýva, že pri teplote 1600 °C je podiel taveniny 40-80 % za predpokladu dosiahnutia rovnováhy zmesi obsahujúcej 46-20 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Toto množstvo musí viesť k deformácii takmer viskóznym tokom. V skutočnosti sa rovnováha ustáľuje pomaly, pretože systém je hrubozrnný. Nutné je tiež započítať isté percento nečistôt, ktoré tvoria značné množstvo taveniny s nižšou teplotou topenia, než je tá ktorá prislúchy eutektiku systému. Do taveniny prechádza tiež  $\text{SiO}_2$  uvoľnený pri tvorbe mullitu vo veľmi jemnej forme. Ako jediná preukázateľná kryštalická fáza v šamotu je mullit v mikrokryštalickej forme nerozlúštiteľný optickým mikroskopom. Pri röntgenovej difrakčnej analýze je zistený vysoký podiel amorfnej fázy 30 až 60 % [27].

Hranicou obsahu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  je 46 %, čo odpovedá teoretického obsahu v kaolinitu so žiaruvzdornosťou 1770 °C. Zvýšením obsahu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nad túto hodnotu žiaruvzdornosť ďalej stúpa a dostávame ďalšie typy výrobkov. Prvou z nich je šamot obohatený kalcinovaným alebo taveným  $\text{Al}_2\text{O}_3$  do 56 až 60 %.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reaguje na mullit a spotrebovávajú  $\text{SiO}_2$  z taveniny. Tieto výrobky majú žiaruvzdornosť 1800 °C s teplotou použitia do 1500 °C [27].

Ďalším typom sú vysoko hlinité silimanitové a mullitové s obsahom 60 až 75  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Obsah  $\text{Al}_2\text{O}_3$  v skupine minerálov sillimanitu je teoreticky 63 hm.%, čo odpovedá výťažku mullitu 86 %. K zvýšeniu obsahu mullitu je možné použiť syntetický mullit, pripravený zo zmesi ílu a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reakciou pri 1600 až 1700 °C. Najkvalitnejšie výrobky sú z čistého syntetického mullitu s minimálnym obsahom skelnej fázy. Nad 72 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  je v rovnováhe mullit a korund. Žiaruvzdornosť takýchto materiálov je 1770 až 1850 °C [27].

Tretím typom sú korundové žiaruvzdorné materiály. Tavený alebo vysoko kalcinovaný  $\text{Al}_2\text{O}_3$  je spájaný ílom alebo kaolínom. Obsah  $\text{Al}_2\text{O}_3$  je nad 80 % s teplotou použitia do 1600 °C. Posledným možným výrobkom je korund spájaný jemným kalcinovaným  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Obsahuje 99 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  so žiaruvzdornosťou 1980 °C [27].

## 2.8.2 Nové možnosti nano-sieťovaných žiaruvzdorných materiálov

Hlinitanový cement (CAC) je najpoužívanejším spojivom v žiaruvzdorných materiáloch, pretože vedie k výrobkom s vhodnými reologickými vlastnosťami a vynikajúcou mechanickou pevnosťou v surovom stave. Napriek tomu existujú určité nevýhody ako rozklad hydrátov, ktoré pri sušení a počiatku výpalu spôsobujú zníženie pevností súvisiace s jeho použitím vo výrobkoch obsahujúcich mikrooxid kremičitý, pretože prítomnosť CaO spojeného so SiO<sub>2</sub> má za následok tvorbu fázy s nízkou teplotou topenia. Problémy týkajúce sa liateho materiálu na báze cementu v priemyselných aplikáciách vznikajú počas krokov vytvrdzovania a odvodňovania, ktoré sa musia vykonávať opatrne, aby sa znížila pravdepodobnosť odlupovania. S cieľom minimalizovať tieto nevýhody sa vlastnosti žiaruvzdorných materiálov zlepšili znížením obsahu cementu, čo viedlo k posunu od bežného cementu k LCC (nízkocementové odliatky), ULCC (ultranízkocementové odliatky) a nakoniec k výrobkom bez cementu. (<0,2 hm.% CaO) [28]. Obsah cementu v žiaruvzdorných materiáloch je definovaný podľa normy [29].

Boli vyvinuté rôzne väzbové systémy bez obsahu vápnika, ako je hydratovateľný oxid hlinitý (HA), koloidný oxid kremičitý (CS) a koloidný oxid hlinitý (CA). HA možno zvyčajne charakterizovať ako amorfný oxid hlinitý produkovaný rýchlou kalcináciou gibbsitu Al(OH)<sub>3</sub>, výsledkom čoho je prechodná fáza s vysokým špecifickým povrchom (ρ-oxid hlinitý). Pri kontakte s vodou sa tento oxid rehydratuje za vzniku pseudo-boehmitu (slabo kryštalizovaného boehmitu) a bayeritu, ktorý poskytuje štruktúre vhodnú mechanickú pevnosť. Hoci hydratovateľný oxid hlinitý prekonáva aspekt vytvárania fázy s nízkou teplotou topenia odliatkov s CAC, stále existujú určité nevýhody spojené s týmto spojivom. V porovnaní s ekvivalentnými výrobami s CAC vyžadujú žiaruvzdorné materiály s väzbou HA dlhší čas miešania a vysoký obsah vody kvôli ich veľkému špecifickému povrchu. Okrem toho konsolidácia výrobkov obsahujúcich HA (≥ 2 hm.% tohto spojiva) vedie k oveľa menej priepustnej štruktúre, čo vedie k vyššej pravdepodobnosti odlupovania počas vysychania vody [28].

Na základe toho boli prezentované systémy viazané koloidným oxidom kremičitým ako alternatíva na prekonanie nevýhod iných systémov spojív. Tuhnutie nano-väzbových žiaruvzdorných materiálov je vyvolané CS gélovaním, ktoré môže byť vyvolané odberom vody, zmenami pH alebo pridaním soli. Počas tuhnutia hydroxylové skupiny (Si–OH) na povrchu koloidných častíc generujú siloxánové väzby (Si–O–Si), čím vzniká trojrozmerná sieť [28].

Napriek výhodám koloidného oxidu kremičitého stále existujú určité problémy, ktoré bránia potenciálnym aplikáciám tohto spojiva. Aj keď je možné použiť rôzne gelatínačné činidlá, dostupné časy tuhnutia sú stále príliš dlhé a úrovne mechanickej pevnosti v surovom stave sú nižšie ako tie, ktoré sa dosahujú pre systémy na báze CAC [28].

### 3 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Experimentálna časť sa zaoberá teoretickou podstatou používaných analýz a postupov, používaných pri skúmaní systému kremičitého solu. Cieľom práce je overiť využitie metód termických analýz na štúdium spojivového systému v technológii sol-gel.

Ako prvá bola použitá jednoduchá metóda prípravy slepých vzoriek, ktorá mala za cieľ sa zoznámiť so systémom. V tejto metóde bol stanovený približný prídavok gelačného činidla k solu ako aj samotné gelačné činidlo. Rýchlosť gelatinácie bola následne overená pomocou reometrie. Termické analýzy nie sú vhodné na stanovenie času gelatinácie, pretože v bode gelatinácie nedochádza k vývinu latentného tepla [9]. V nasledujúcej časti práce bolo na sol pozerané z vysokoteplotného hľadiska. Ako prvá bola použitá metóda žiarovej mikroskopie, na stanovenie rozpínavosti alebo kontrakcie systému. Sol sa javil ako bezpečný na použitie metódy TG-DTA, ktorá poskytla informácie o exo a endotermických procesoch vo vzorke.

Následne boli stanovené oblasti teplôt, ktoré poslúžia na bližšiu charakterizáciu systému. Vzorky solu samotného a zmiešaného s aluminou boli vypálené na niekoľko teplôt, ktoré mali za cieľ charakterizovať systém z mineralogického zloženia pomocou XRD a tiež bola skúmaná morfológia vzorku pomocou SEM. Počas práce bola tiež použitá metóda FT-IR, ktorá je veľmi rýchla bez nutnosti zložitejšej prípravy vzorku. Táto metóda poskytla rýchle informácie o zmenách naprieč všetkými vypálenými vzorkami, ktoré bolo nutné overiť pomocou XRD.

#### 3.1 Chemikálie

Sol oxidu kremičitého, Lithosol 15/30 Zschimmer & Schwarz z PD REFRACTORIES

Oxid horečnatý MgO, Styromag OK 10

Roztok chloridu sodného NaCl 2M roztok

Oxid hlinitý Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NO 625 (NABALTEC NABALOX® NO 625-31 REACTIVE ALUMINA)

### 3.2 Laboratórne skúšky čistých systémov

Na prvotné overenie použitých charakteristík koloidného systému bol použitý sol oxidu kremičitého Lithosol 1530, ďalej v práci označovaný ako sol. Sol sa skladá z častíc s priemerom 15 nm, obsah sušiny je 30 hm.%. Namiešané boli roztoky bez prídavku gelačného činidla a s prídavkom gelačného činidla. Ako gelačné činidlá boli použité komerčne dostupný MgO a 2M roztok NaCl. Na prípravu každej vzorky bolo navážené 20 g kremičitého solu, do ktorého bol MgO pridaný v množstve 0,3; 0,2 a 0,1 g. Roztok 2M NaCl bol do iných vzoriek pridávaný v objeme 4,0; 3,0 a 1,0 ml. Roztoky boli miešané na magnetickej miechačke pri 550 ot/min 10 minút. Po zmiešaní boli vzorky uložené v PE nádobe, ktorá bola uzatvorená, bez prístupu vzduchu a vlhkosti. Výsledné soli boli ponechané 24 hodín procesu gelatinácie. Z každej zmesi boli namiešané 4 vzorky, dovedna 24 vzoriek + 2 vzorky solu oxidu kremičitého bez prídavku gelatizačného činidla. Po 24 hodinách starnutia boli z jednotlivých zmesí oddelené 2 vzorky, ktoré zreli ďalších 7 dní, tieto vzorky boli uzatvorené parafilmom aby sa zabránilo úniku vlhkosti z gélu. Po procese starnutia u polovice vzoriek prebiehal proces sušenia za laboratórnych podmienok, a u druhej polovice vzoriek sušenie prebiehalo v sušiarňi pri 105 °C. Vysušené vzorky boli zabalené do uzatvárateľného PE vrečka a umiestnené do exsikátoru. U pripravovaných vzoriek bol meraný približný čas gelatinácie, ktorá bola stanovená ako čas, kedy pripravovaná suspenzia prestala tiecť.

### 3.3 Reológia

Pri príprave slepých vzoriek bol zistený približný čas gelatinácie v modelovom systéme, ktorý obsahoval iba zložku solu oxidu kremičitého. Sol oxidu kremičitého sa v keramickom priemysle používa ako spojivo systému na báze  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Preto na simuláciu reálnych vlastností solu oxidu kremičitého v zmesi spolu s plnivom bol použitý pomer  $\text{mSiO}_2:\text{mAl}_2\text{O}_3$  1:10. Alumina bola v systéme použitá, aby sa dosiahlo lepšieho rozdispergovania MgO ako gelačného činidla. V prípade pokusu so slepými vzorkami sa gelačné činidlo usadzovalo a neposkytovalo reálne údaje o časoch gelatinácie. Ako gelačné činidlo bol použitý MgO v rôznych pomeroch k obsahu solu. Za cieľ tohto merania je overenie rýchlosti gelatinácie spolu s prídavkom plniva a tiež stanovenie optimálneho obsahu gelačného činidla.

Meranie prebiehalo na reometre Discovery HR-2 (TA Instruments). Meranie prebiehalo na usporiadaní geometrie sústredných valcov, pričom senzorom bol namiesto valca lopatkový rotor (Vane concentric cylinders). Priemer senzoru bol 28 mm, priemer meracej cely 30,4 mm. Meranie prebiehalo pri teplote 25 °C riadenej peltierovým článkom. Vzorka bola miešaná pomocou ručného mixéru. Na začiatku bolo dôkladne zhomogenizované gelačné činidlo s reaktívnou aluminou. Zmes práškov bola pridaná k solu oxidu kremičitého a miešaná po dobu 4 minút. Počas 1 minúty bola zmes premiestnená do cely reometra. Najskôr bola vzorka miešaná v reometri pri stálej šmykovej rýchlosti  $100 \text{ s}^{-1}$  počas 30 sekúnd. Nasledovne prebiehalo samostatné meranie oscilačných testov. Časový oscilačný test bol nastavený na deformáciu 0,005 % (v lineárne viskoelastickej oblasti), s uhlovou frekvenciou 10,0 rad/s. Cieľom bolo sledovanie vývoja štruktúry vzorku a vyhodnotenie bodu gelácie. Test bol zastavený na približnej hodnote komplexného modulu 0,3 MPa. Nasledujúci amplitúdový oscilačný test bol nastavený na zväčšujúcu sa výchylku aparatúry od 0,0005 % do 500 %. Tento test bol použitý ako kontrola správneho nastavenia výchylky pri predchádzajúcom meraní, frekvencia bola znova 10,0 rad/s. Kritická amplitúda odpovedajúca hranici lineárne viskoelastickej oblasti bola vyhodnotená ako pokles pamäťového modulu na 98 % jeho priemerovaných najvyšších hodnôt.

### 3.4 Žiarový mikroskop

Metóda žiarovej mikroskopie je bezkontaktná metóda, slúžiaca na termooptickú analýzu materiálov. Pomocou tejto metódy je možné pozorovať siluety testovaných telies a určovať geometrické parametre a charakteristické teploty spekania, mäknutia, topenia a vlastnosti zmáčania. Prístroj pozostáva z optickej sústavy ktorá začína lampou a končí kamerou. Medzi nimi je umiestnená pec so vzorkou. Kamerový systém zaznamenáva meniaci sa obrys vzorku. Prístroj zaznamenáva pomocou kamery obrys vzorku, z ktorého je možné vyhodnotiť tvarový faktor (Shape factor) - pomer výšky s šírky. Touto metódou je možné študovať materiály ako keramika, sklo, kovy a prášky až do teploty 1600 °C [30].

Metóda bola využitá na analýzu kompaktnosti vzorku a jeho charakteristické objemové zmeny. Meranie prebiehalo na žiarovom mikroskope EMI1 (Hesse-Instruments), s rýchlosťou ohrevu 5 °C/min do teploty 1600 °C. Kremičitý sol je amorfný materiál, pri ktorom bola predpokladaná kryštalizácia pri vyšších teplotách, ktorá je spojená s objemovými zmenami. Materiál na analýzu pozostával zo solu oxidu kremičitého, ku ktorému nebolo pridané gelačné činidlo. Sol bol vysušený pri teplotách 25 a 105 °C. Vzorky xerogelu po vysušení boli mechanicky upravené iba krehkým lomom, aby sa dosiahlo zachovanie mikroštruktúry. Tiež bola zmeraná vzorka reaktívnej aluminy. Pomocou metódy bol tiež testovaný systém sol zmiešaný s aluminou v pomere 2:1 a 2:3. Na simuláciu reálnej zmesi boli testované zmesi solu a aluminy . Pre túto analýzu boli vzorky lisované z rozomletého prášku.

### 3.5 Termogravimetria a diferenciálna termická analýza – TG/DTA

Termogravimetria je základnou metódou termickej analýzy, ktorá študuje zmeny hmotnosti prebiehajúce vo vzorke v závislosti na teplote. Výsledkom termogravimetrie je termogravimetrická krivka, ktorá znázorňuje závislosť hmotnosti na teplote, prípadne čase. Experiment prebieha na termováhach v jednom z troch základných usporiadaní, a to vertikálnom so vzorkou položenou na termováhach, vertikálnom so vzorkou zavesenou na termováhach alebo horizontálnom usporiadaní. Študovaná vzorka musí byť v kelímku umiestnená na termočlánku, ktorý zaznamenáva aktuálnu teplotu. Na výsledky merania má vplyv niekoľko faktorov ako množstvo navážky, veľkosť častíc, homogenita, tvar a materiál kelímku, atmosféra, teplotný program, tlak a vlhkosť v peci. Derivačná termogravimetrická krivka-DTG je softwarovo vypočítavaná z experimentálnych dát termogravimetrickej analýzy ako jej prvá derivácia. Oblasti termickej stability študovanej látky sa prejavujú na DTG krivke ako nulové hodnoty, zatiaľ čo oblasti zmien hmotnosti sa na DTG krivke prejavujú ako peaky, kde kladné hodnoty odpovedajú hmotnostnému úbytku a hodnoty záporné hmotnostnému nárastu [31].

Diferenciálna termická analýza-DTA je ďalšou zo základných metód termickej analýzy. Princípom tejto metódy je meranie rozdielu teploty medzi študovaným a referenčným vzorkom. Je nutné aby boli obe vzorky vystavené rovnakým podmienkam pod rovnakým teplotným gradientom. Prístroj má dva držiaky vzoriek s termočlánkom, na ktorých sú umiestnené vzorky. Ako referenčnú vzorku volíme taký materiál, ktorý nepodstupuje žiadne zmeny v študovanom rozsahu teplôt. Najčastejšie sa používa oxid hlinitý a karbid kremíku. Výsledkom DTA je krivka, ktorá znázorňuje závislosť rozdielu teplôt medzi študovaným a referenčným vzorkom v jednotkách elektrického napätia. Na DTA krivke pozorujeme oblasti nulových hodnôt kde neprebíha žiadny dej a peaky, ktorých kladné hodnoty sú dané exotermickými a záporné endotermickými efektmi. Deje spôsobujúce exoefekty sú napríklad oxidácia, kryštalizácia a reakcie v pevnej fáze. Ako endoefekty sú dehydratácia, termický rozklad, topenie, rozpúšťanie, zmena modifikácií a polymorfne premeny [31].

Simultánna termická analýza predstavuje pokročilý typ termickej analýzy, kde je na jednej vzorke študované viacej vlastností. V prípade práce bola použitá urobená metóda termogravimetrie a diferenciálnej termickej analýzy-TG/DTA [31].

Metóda TG/DTA je efektívna na stanovenie exotermických a endotermických efektov pri výpale a tiež sledovanie hmotnostných zmien pri výpale. Kremičitý sol pripravený pomocou technológie sol-gél je amorfný, takže v prípade TG/DTA sú očakávané kryštalizačné efekty, rozklady vody, prípadne pri zmesi solu a aluminu multizácia. Meranie prebiehalo na prístroji SDT650 (TA Instruments). Teplotný program bol nastavený v oxidačnej atmosfére na rýchlosť ohrevu 5 °C/min až do teploty 1500 °C. Meranie prebiehalo v platinových kelímkoch. V kelímkoch aluminových meranie nemohlo prebiehať v dôsledku možnej reakcie s oxidom kremičitým.



### 3.6 Infračervená spektroskopia – FT-IR

Infračervená spektroskopia sa používa v kvalitatívnej aj kvantitatívnej analýze. Najdôležitejšie je použitie v štruktúrnej analýze a k identifikácii organických a anorganických zlúčenín. Jednotlivé pásy sa priradujú vibráciám funkčných skupín podľa svojich vlnočtov, skúmajú sa rôzne vplyvy štruktúry molekuly a charakteru vzorky na polohu a tvar pásov [36].

V infračervenom spektrometri s Fourierovou transformáciou (FT-IR) nieje žiadny monochromátor na rozptýlenie alebo oddelenie žiarenia podľa vlnovej dĺžky. Namiesto toho sa generuje celé spektrum naraz. Intenzity všetkých prvkov vlnovej dĺžky sa analyzujú súčasne. Pretože všetky frekvencie žiarenia prichádzajú na detektor v rovnakom čase, je tu veľký pomer signálu k šumu [37].

Infračervená absorpcia minerálmi závisí od ich atómovej hmotnosti, charakteristík medziatómových väzieb v minerálnej štruktúre, celkovej symetrie jednotkovej bunky, ako aj od lokálnej symetrie atómov v jednotkovej bunke. Táto technika reaguje na usporiadanie minerálov na veľké aj krátke vzdialenosti a v tomto ohľade má výhodu oproti röntgenovej difrakcii. IR spektrá sa preto môžu použiť na charakterizáciu a identifikáciu kryštalických aj amorfných materiálov [41].

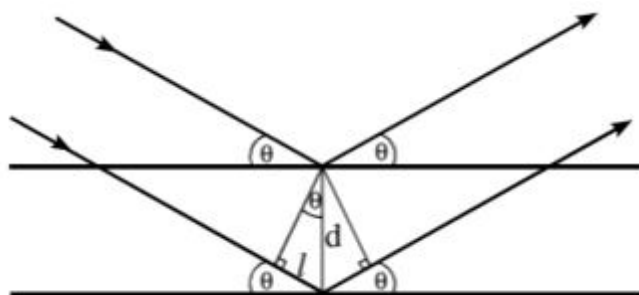
Meranie prebiehalo na Nicolet IS10 s diamantovým nástavcom ATR na meranie viacnásobného odrazu. Rozsah vlnočtov je  $4000\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ . Na analýzu FT-IR boli použité vzorky čistého solú, bez použitia gelačného činidla a tiež bez použitia plniva. Zmesi boli vypálené na teploty, ktoré vychádzali z vyšetovania žiarového mikroskopu a TG/DTA, a tiež z rešerší literatúry podľa An [39]. Vzorky boli vypaľované v oxidačnej atmosfére, rýchlosťou  $5\text{ °C/min}$ , s výdržou pri najvyššej teplote 5 hodín. Vzorky po výpale boli rozomleté na vibračnom mlyne so zirkóniovým mlecím ústrojenstvom, ktoré boli rozdrtené na požadovanú finálnu jemnosť. Rovnaké vzorky boli použité pri analýze XRD.

### 3.7 Röntgenová difrakčná analýza – XRD

Metóda röntgenovej difrakčnej analýzy je založená na interferencii vznikajúcej pri interakcii röntgenového žiarenia s kryštalickou látkou. Pri dopade monochromatického röntgenového žiarenia na kryštál dochádza k difrakcii sekundárneho zväzku. V prípade splnenia Braggovej podmienky (3.1) dochádza k interferencii, teda k zvýšeniu intenzity vznikajúceho žiarenia.

$$n \cdot \lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin\theta, \quad (3.1)$$

kde  $\lambda$  je vlnová dĺžka röntgenového žiarenia,  $n$  je celé číslo poradia difrakcie,  $d_{hkl}$  je medzirovinná vzdialenosť kryštálu a  $\theta$  je uhol difrakcie žiarenia [34]. Vyjadrenie Braggovej podmienky je ilustrované na obrázku 11.



Obrázok 11: Vyjadrenie Braggovej podmienky [35]

Metóda má svoje počiatky v analýze monokryštálu, ktorým bolo otáčané. Dnes sa využíva analýza jemne rozotretého prášku, ktorý obsahuje veľké množstvo rôzne natočených kryštalických rovín. Metóda je zo štatistického hľadiska vysoko presná, nakoľko analyzuje jemný prášok, kde sa predpokladá dokonalá homogenita natočených kryštalických rovín. Metóda analyzuje iba kryštalickú fázu. Fázu amorfnú je možné dopočítať pomocou metódy vnútorného štandardu, na ktorú je možné využiť vysoko kryštalickú látku, napríklad kazivec. Výstup z merania tvorí difraktogram, kde na ose x je uhol  $2\theta$  a na ose y je počet zaznamenaných signálov [34].

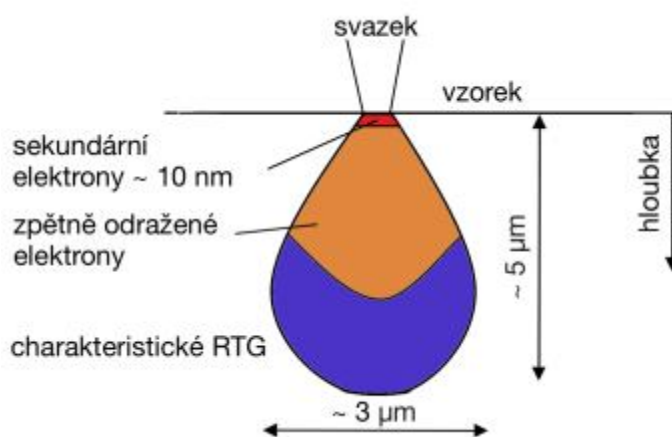
Meranie prebiehalo na prístroji Empyrean (PANalytical) s goniometrickým usporiadaním. Príprava vzorky prebiehala na vibračnom mlyne s korundovým mlecím ústrojenstvom. Vyhodnocovanie difraktogramov prebiehalo semikvantitatívnou metódou. Chybovosť pri tomto vyhodnotení môže dosahovať odchýlku do 10 hm.%.

Na analýzu XRD boli použité vzorky čistého solu, bez použitia gelačného činidla a tiež bez použitia plniva. Ako vypaľovacie teploty boli použité rovnaké charakteristické teploty, ako v prípade FT-IR. Vzorky boli vypaľované v oxidačnej atmosfére, rýchlosťou 5 °C/min, s výdržou pri najvyššej teplote 5 hodín. Vzorky po výpale boli rozomleté na vibračnom mlyne so zirkóniovým mlecím ústrojenstvom, ktoré boli rozdrtené na požadovanú finálnu jemnosť.

### 3.8 Rastrovací elektrónový mikroskop – SEM

Rastrovaní elektrónový mikroskop dovoľuje pozorovať a charakterizovať organické a anorganické materiály. Z elektrónového zdroja prechádza zväzok elektrónov sústavou kondenzorov a šošoviek. Šošovky sú umiestnené nad vzorkou. Funkciou šošoviek je sústreďovať elektrónový zväzok do úzkej stopy na vzorke. Zväzok elektrónov sa pohybuje po povrchu vzorku v pravouhlom rastru. Pri interakcii elektrónov v povrchovej vrstve dochádza ku generovaniu signálu [32].

Rozlišujeme štyri skupiny elektrónov opúšťajúce povrch vzorku a to: späťne odrazené elektróny, ktoré poskytujú informácie o topografii vzorku a o materiálovom zložení; sekundárne elektróny, ktoré poskytujú informáciu prevažne topografickú; augerové elektróny sú vyrazené z materiálu a zisťovaním ich energie je možné robiť prvkovú analýzu; primárne elektróny. Ďalej je možné detegovať RTG žiarenie alebo aj viditeľné svetlo. Vzorka musí byť kvalitne pokovená, aby dokázala odvádzať elektróny v povrchu. Hĺbka zasiahnutého objemu klesá s rastúcim atómovým číslom a rastie so zväčšujúcou sa energiou vzorkou. Interakciu zväzku elektrónov ilustruje obrázok 12 [32].



Obrázok 12: Interakcia zväzku elektrónov so vzorkou [33]

Meranie prebiehalo na prístroji EVO LS 10 (ZEISS), v režime sekundárnych elektrónov. Vzorky boli pred samotným meraním pozlatené, aby sa zabezpečila vodivosť vzoriek. Vzorky, ktoré boli použité na SEM analýzu vychádzali z reálneho systému a zistených výstupov analýz reológie. Pomer  $m\text{SiO}_2:m\text{Al}_2\text{O}_3$  1:10 bol rovnaký ako v prípade reologického vyšetřovania, a ako ideálny prídavok gelačného činidla bol použitý obsah 0,05 % MgO na obsah solu. Vzorky boli vypaľované v oxidačnej atmosfére, rýchlosťou 5 °C/min, s výdržou pri najvyššej teplote 5 hodín. Na meranie boli vzorky mechanicky upravené, aby bolo možné pozorovať čerstvú lomovú plochu.

## 4 VÝSLEDKY A DISKUSIA

### 4.1 Laboratórne skúšky čistých systémov

U pripravovaných čistých systémov boli pozorované rôzne časy gelatinácie, ktoré záviseli na obsahu gelatinačného činidla. Vzorky slúžili ako referencia, podľa ktorej sa ľahko stanovovala spracovateľnosť systému solu oxidu kremičitého. Vzorky nepredstavovali reálnu zmes keramickej suroviny a výsledky času gelatinácie sú na charakter odčítavania približné. Rozdiely času gelatinácie s rovnakým obsahom MgO ako gelatinačného činidla sú pripisované nemožnosti dispergácie MgO vo forme prášku, ktorý sa veľmi ťažko dispergoval do celého objemu solu. Z tohto dôvodu nemožno pokladať časy gelatinácie ako relevantné, a pri použití plniva možno s istotou predpokladať, že časy gelatinácie budú posunuté k nižším hodnotám, pretože MgO bude lepšie rozdispergovaný do celého objemu rovnomerne. Pri vzorkách s gelatinačným činidlom 2M NaCl tento problém nebol zaznamenaný, nakoľko sa dané roztoky soli a oxidu kremičitého dokonale miešajú.

Každá vzorka sa pri sušení rozpraskala. V tabuľke 1 sú rozlíšené frakcie na koľko kusov vzorka rozpraskala a to nasledovne: Hrubé-frakcia obsahuje maximálne 10 úlomkov, jemné-frakcia obsahuje viac než 10 úlomkov. Ďalej bola rozlišovaná tvrdosť vzorky, ktorá bola simulovaná pomocou špachtle: Tvrdé-vzorka sa trieštila aplikovaním väčšej sily, krehké-vzorka sa trieštila aplikovaním minimálnej sily.

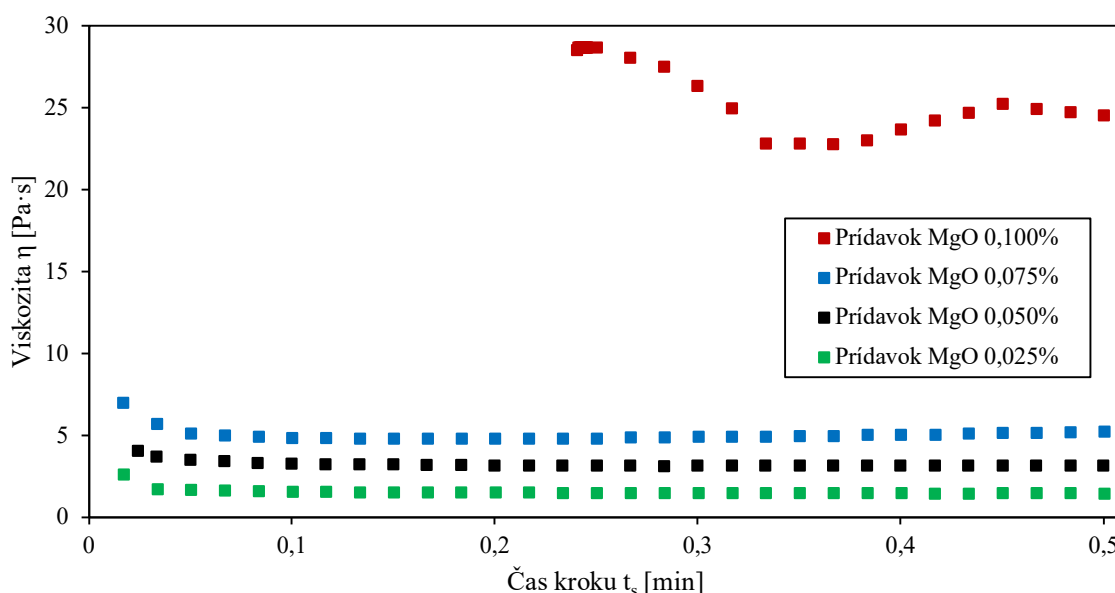
Zo získaných výsledkom merania času gelatinácie vyplýva, že ideálne množstvo gelačného činidla MgO je 0,2 g na 20 g solu oxidu kremičitého, čo predstavuje prídavok 1,0 % gelačného činidla. Ako zaujímavé gelačné činidlo sa javí použitie roztoku NaCl, avšak vnášanie NaCl do reálneho keramickeho systému prináša komplikácie v podobe vytekania NaCl do priestoru pece, kde môže spôsobovať koróziu. Použitie MgO nepredstavuje v tomto ohľade riziko, pretože nepôsobí korozívne na výmurovku pece [14]. V práci budú ďalej diskutované vzorky, ktoré zreli 7 dní z dôvodu formovania pevnejšej štruktúry.

Tabuľka 1: Výsledky vzoriek pripravovaných v rámci prvotného pokusu

Činidlo	Obsah činidla	Čas gelatinácie [min]	Zranie	Sušenie	Charakter produktu
MgO	0,3 g	15	nie	voľné	hrubé, tvrdé (1,0×1,0 cm)
	0,2 g	47			hrubé, tvrdé (1,5×1,5 cm)
	0,1 g	nenastala			jemné, krehké (0,5×0,5 cm)
	0,3 g	14		105 °C	hrubé, tvrdé (0,5×0,5 cm)
	0,2 g	44			hrubé, tvrdé (0,5×0,5 cm)
	0,1 g	nenastala			jemné, krehké (0,2×0,2 cm)
	0,3 g	15	áno	voľné	hrubé, tvrdé (1,0×1,0 cm)
	0,2 g	51			hrubé, tvrdé (1,5×1,5 cm)
	0,1 g	nenastala			jemné, krehké (0,5×0,5 cm)
	0,3 g	16		105 °C	hrubé, tvrdé (0,5×0,5 cm)
	0,2 g	41			hrubé, tvrdé (0,5×0,5 cm)
	0,1 g	nenastala			jemné, krehké (0,5×0,5 cm)
NaCl	4,0 ml	115	nie	voľné	hrubé, krehké (2,5×2,5 cm)
	3,0 ml	53			hrubé, krehké (2,0×2,0 cm)
	1,0 ml	nenastala			jemné, krehké (0,5×0,5 cm)
	4,0 ml	110		105 °C	hrubé, krehké (1,5×1,5 cm)
	3,0 ml	51			jemné, krehké (0,5×0,5 cm)
	1,0 ml	nenastala			jemné, krehké (0,5×0,5 cm)
	4,0 ml	110	áno	voľné	hrubé, krehké (2,0×2,0 cm)
	3,0 ml	56			hrubé, krehké (1,5×1,5 cm)
	1,0 ml	nenastala			jemné, krehké (0,2×0,2 cm)
	4,0 ml	113		105 °C	hrubé, krehké (2,0×2,0 cm)
	3,0 ml	55			jemné, krehké (0,5×0,5 cm)
	1,0 ml	nenastala			jemné, krehké (0,2×0,2 cm)

## 4.2 Reológia

Cieľom reologického merania bolo zistenie času gelatinácie s použitím gelačného činidla MgO v rôznych pomeroch od 0,025-0,100 % k obsahu solu oxidu kremičitého. Preto na simuláciu reálnych vlastností solu oxidu kremičitého v zmesi spolu s plnivom bol použitý pomer  $m\text{SiO}_2:m\text{Al}_2\text{O}_3$  1:10. Alumina pomáha dokonale rozdispergovať MgO do celého objemu vzorky. Počas prvého testu, ktorý bol meraný pri stálej šmykovej rýchlosti  $100\text{ s}^{-1}$  počas 30 sekúnd bolo zistené podobné chovanie vzoriek v rozmedzí prídavku 0,075-0,025%. Tieto vzorky vykazovali viskozitu menšiu ako  $5\text{ Pa}\cdot\text{s}$ . Výnimku tvorila vzorka s prídavkom 0,100 % MgO, ktorá vykazovala výrazne vyššie hodnoty viskozity. Tieto vyššie hodnoty indikujú pravdepodobne formovanie gélu, ktoré začalo už pri miešaní s ručným mixérom. Záznam z merania je prezentovaný na obrázku 13 ako závislosť viskozity na čase meracieho kroku. V nasledujúcom časovo oscilačnom teste bolo cieľom zistenie času formovania gélu. Za bod gelácie bol považovaný inflexný bod komplexného modulu, ktorý bol vyhodnotený ako maximálna derivácia komplexného modulu.

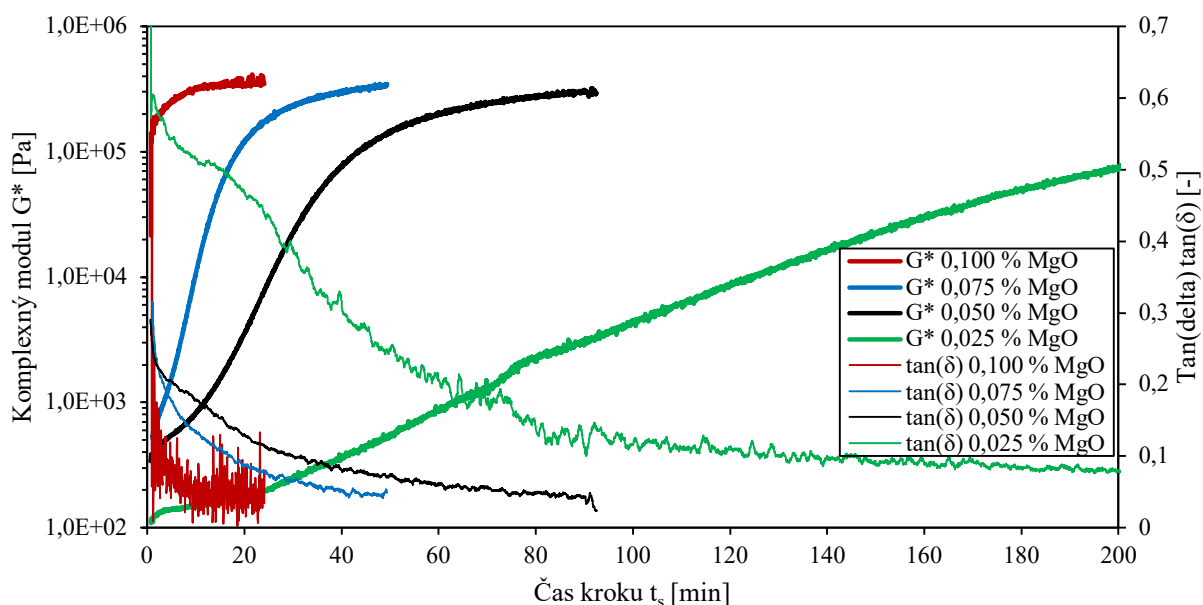


Obrázok 13: Premiešavací test: závislosť viskozity na čase kroku

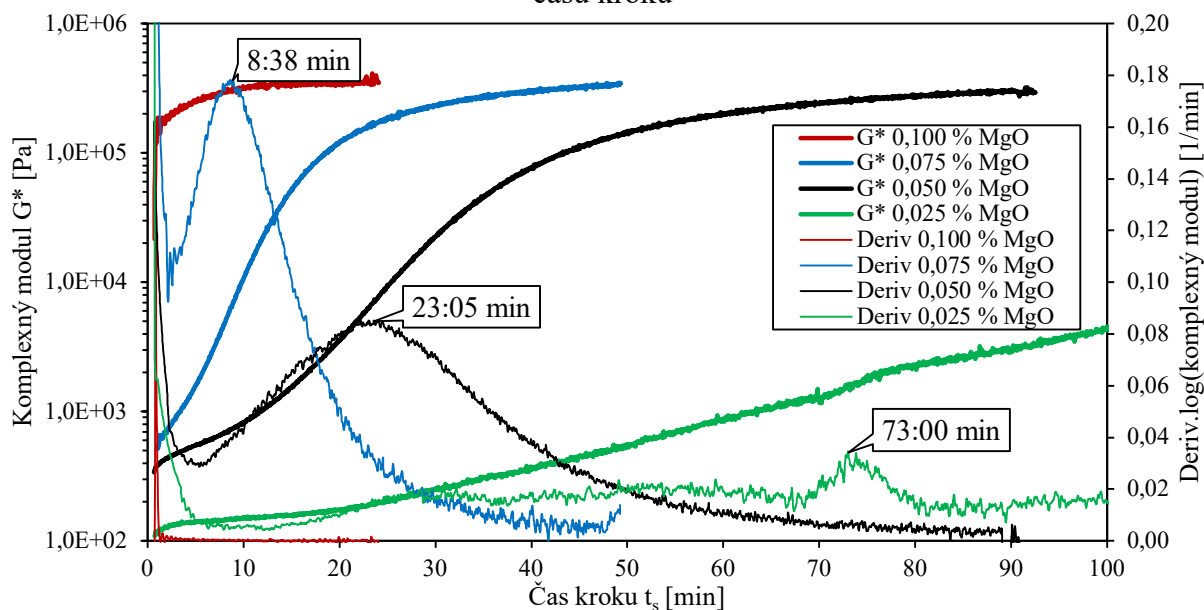
Akumulačný modul  $G'$  udáva časť mechanickej práce, ktorá je počas testu reverzibilne uložená ako elastická energia. Stratový modul  $G''$  poukazuje na zlomok, ktorý je nenávratne stratený ako šmykové zahrievanie vo viskóznom toku. Ak  $G'' > G'$  znamená to, že materiál sa chová prevažne ako viskózna kvapalina, zatiaľ čo v prípade  $G' > G''$  prevláda elastické správanie tuhej látky. Ako pomer stratového a akumuláčného modulu sa vyjadruje  $\tan(\delta)$ . Môže nadobúdať hodnoty od 0 do 1. Ak tú hodnoty blízke, alebo rovné 1, vzorka vykazuje ideálne tokové správanie, a je podobná tekutinám. Zatiaľ čo ak je  $\tan(\delta)$  blízke 0 vzorka vykazuje ideálne elastické správanie a je podobná pevným látkam [28].

U pripravovaných vzoriek boli pozorované poklesy hodnoty  $\tan(\delta)$ , čo znamená, že pripravovaný gél sa stával tuhším. Zo strmosti kriviek možno pozorovať rýchlosť tohto procesu. Najrýchlejší pokles  $\tan(\delta)$  bol u najvyššieho prídavku, ktorý je možno pozorovať na obrázku 14. Na obrázku 15 je možné pozorovať vyhodnotenie času gelácie zo získaných

derivácií. Časy uvedené na obrázku sú časy meracieho kroku, ku ktorým je potrebné započítať čas od počiatočného zamiešania, teda rovný 5,5 min. Výsledné hodnoty času gelatinácie sú uvedené v prehľadovej tabuľke. Pri vzorke s najvyšším obsahom gelačného činidla nebolo možné vyhodnotiť derivácie, pretože nebol zaznamenaný inflexný bod. Tento fakt dopĺňa informáciu z prvého testu. U spomínanej vzorky začalo meranie pri hodnote komplexného modulu vyššej ako 100 000 Pa, zatiaľ čo ostatné merania začínali na hodnotách menších ako 600 Pa. Je teda možné tvrdiť, že gelatinácia s týmto obsahom gelačného činidla trvá menej ako 5:30 min.

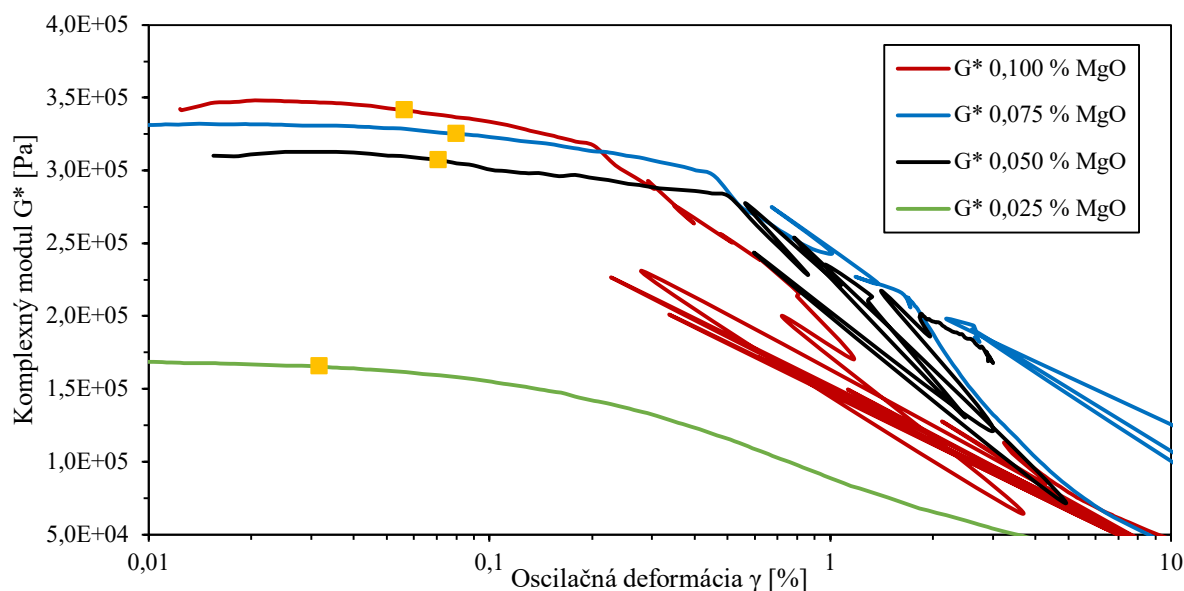


Obrázok 14: Časovo oscilačný test: závislosť komplexného modulu a stratovej tangenty na čase kroku



Obrázok 15: Časovo oscilačný test: závislosť komplexného modulu a derivácie na čase kroku-vyhodnotenie

Z analýzy merania amplitúdovo oscilačného merania vyplýva, že všetky vzorky boli merané vo viskoelastickej oblasti. Pri meraní teda nebola prekročená hodnota kritickej amplitúdy. Ak by dochádzalo ku prekročeniu kritickej amplitúdy pri časovo oscilačnom teste, tak by bol gél porušovaný už pri samostatnom meraní, čo by malo za výsledok nižšie hodnoty komplexného modulu. Na obrázku 16 je možné pozorovať grafické znázornenie momentu roztrhnutia gélu. Meranie časovo oscilačného testu prebiehalo pri deformácii 0,005 %, čo je približne 10-krát menej než deformácia potrebná na roztrhanie gélu.



Obrázok 16: Amplitúdovo oscilačný test: závislosť komplexného modulu na oscilačnej deformácii – body na krivkách znázorňujú porušenie gélu

Tabuľka 2: Prehľad jednotlivých meraní s výsledkami najdôležitejších hodnôt

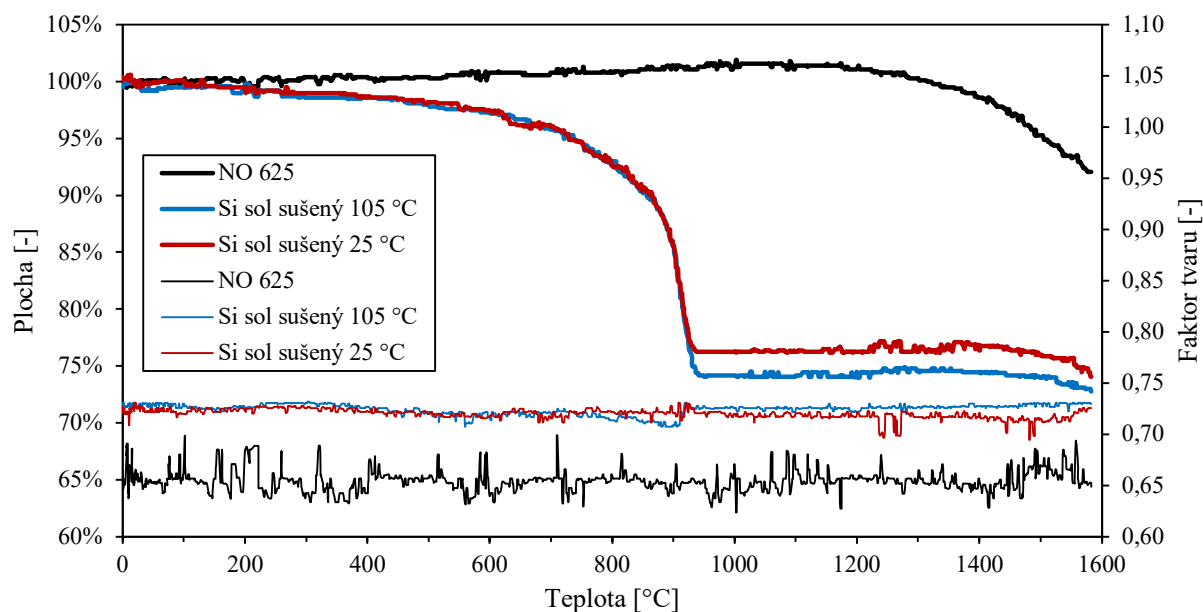
Obsah gelačného činidla [%]	0,100	0,075	0,050	0,025
Komplexný modul [MPa]	0,348	0,346	0,320	0,171
Čas gelácie [min]	pod 5:30	14:08	28:35	78:30
Kritická amplitúda [%]	0,0564	0,0798	0,0708	0,0316

Z vyhodnotených časov gelatinácie sa javí ako najlepší prídavok gelačného činidla k solu oxidu kremičitého 0,05 %. Čas spracovateľnosti tejto zmesi je približne rovný 30 minútam, čo je ideálny čas na prípravu zámesu a zaformovanie keramických telies v priemysle. Preto bol na ďalšie analýzy používaný práve tento pomer.

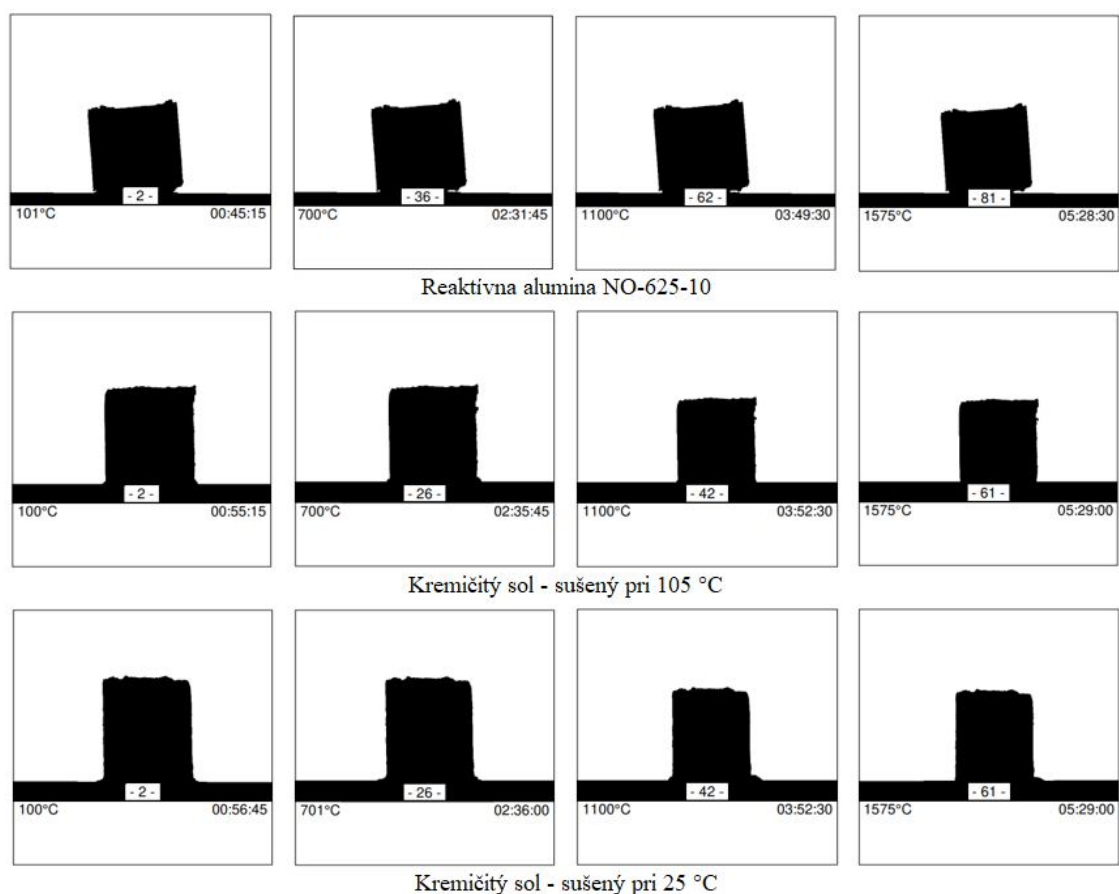


### 4.3 Žiarový mikroskop

Cieľom testovania pomocou metódy žiarovej mikroskopie bolo sledovanie charakteristických teplôt spekania pri zvyšujúcej sa teplote. Ako prvé bol porovnávaný sol vysušený pri 25 °C a pri 105 °C. Bolo zistené, že sol vysušený pri 25 °C, prekonal menšie zmrštenie ako sol sušený pri teplote 105 °C. Tento jav je pravdepodobne spôsobený tým, že voľne sušený sol má dostatok času na vytvorenie pevnejšej štruktúry s väčším množstvom väzieb medzi atómami kremíku, ktoré bránia štruktúre pri spekaní, teda štruktúra siete je pevnejšia [18]. Od počiatočného zahrievania dochádza v štruktúre k malým zmenám objemu až do teploty približne 700 °C, kedy dochádza k rapídному zmršťovaniu štruktúry. Do teploty 700 °C nastáva zníženie plochy obrysu vzorky približne o 4 %. Od teploty 700 °C nastáva zmršťovanie až do teploty 920 °C, ktoré je sprevádzané zmenou plochy o 20 % v prípade solu vysušeného pri 25 °C a 22 % v prípade solu sušeného pri 105 °C. Tvarový faktor sleduje a porovnáva výšku a šírku analyzovaného telesa. V prípade, že tvarový faktor narastá, dochádza k natavovaniu vzorky, naopak, ak je tvarový faktor bezo zmeny dochádza iba k lineárnemu zmršťovaniu. Taktiež bola testovaná vzorka aluminy, ktorá je použitá ako plnivo. Do teploty 1100 °C je reaktívna alumina bezo zmeny, s veľmi malými kladnými objemovými zmenami do približne 1,5 %, ktoré môžu byť spôsobené odparovaním Na<sub>2</sub>O. Ako je uvedené v technickom liste, NO 625 stráca do teploty 1100 °C približne 0,3 hm.% [43]. Od teploty 1100 °C nastáva pozvoľné spekanie.

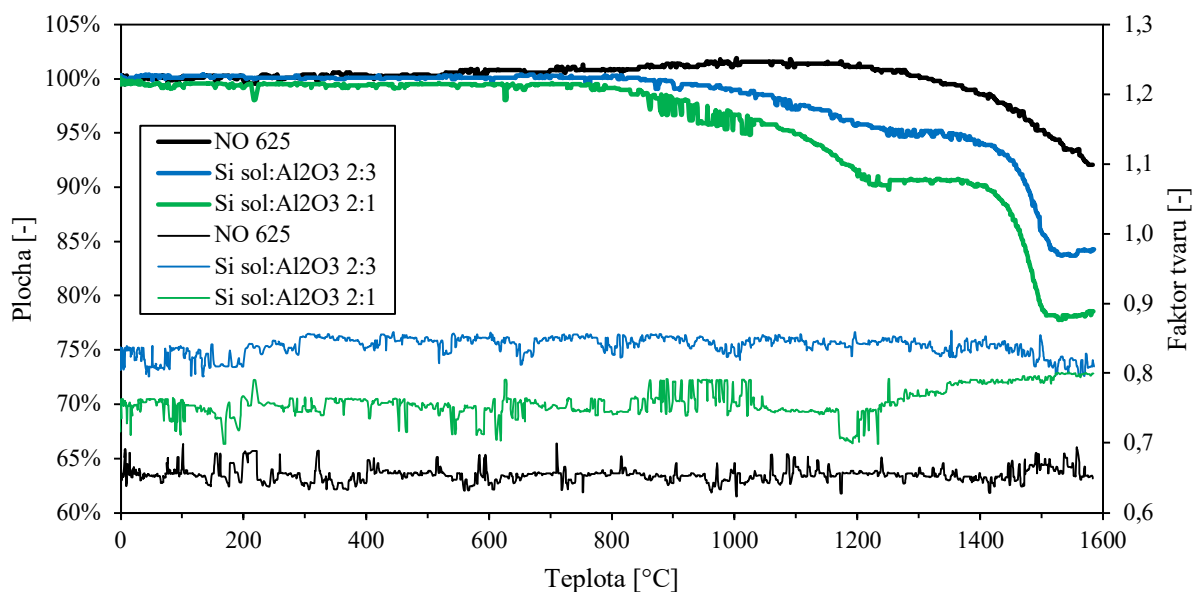


Obrázok 17: Žiarový mikroskop: Sledovanie zmien plochy kremičitého solu vysušeného pri 25 a 105 °C a reaktívnej aluminy. Hrubou čiarou je uvedená závislosť plochy na teplote, tenkou závislosť tvarového faktoru na teplote.



Obrázok 18: Žiarový mikroskop-výstup z pozorovania obrysu vzorky. Pri zvyšujúcej sa teplote je pozorované lineárne zmršťovanie vzorky

Druhou časťou analýzy pomocou žiarového mikroskopu je porovnanie vplyvu zmršťovania po prídavku plniva aluminy v pomeroch k solu 2:1 a 2:3. Tento pomer bol zvolený tak, aby bolo možné pozorovať vlastnosti solu, pretože pri zachovaní pomeru 1:10 ako v prípade reologického merania by tento efekt solu zanikol. Z merania je možné vyčítať, že zmes je stabilná až do teploty približne 800 °C. Nasleduje pozvoľná transformácia medzi teplotami 800 až 1200 °C. Tento efekt je pravdepodobne rovnaký ako na obrázku 17, avšak vplyvom aluminy ako plniva je posunutý k vyšším teplotám. Zmes solu a aluminy prekonalá do teploty 1200 °C zníženie plochy o 9 % v prípade pomeru 2:1 a o 5 % v prípade pomeru 2:3. Od teploty 1200 °C až po teplotu 1400 °C zmes neprekováva žiadne zmeny. Od teploty 1400 °C nastáva zmršťovanie o oboch vzorkách, ktoré je sprevádzané zmenou plochy o 13 % (2:1) a 12 % (2:3). Táto zmena je spôsobená formovaním novej fázy a to mullitu. U zmesi 2:1 je možné pozorovať aj navýšenie tvarového faktoru, ktorého nárast je spojený so zaoblňovaním hrán vzorky, a tým pádom je možné hovoriť o slinovaní.

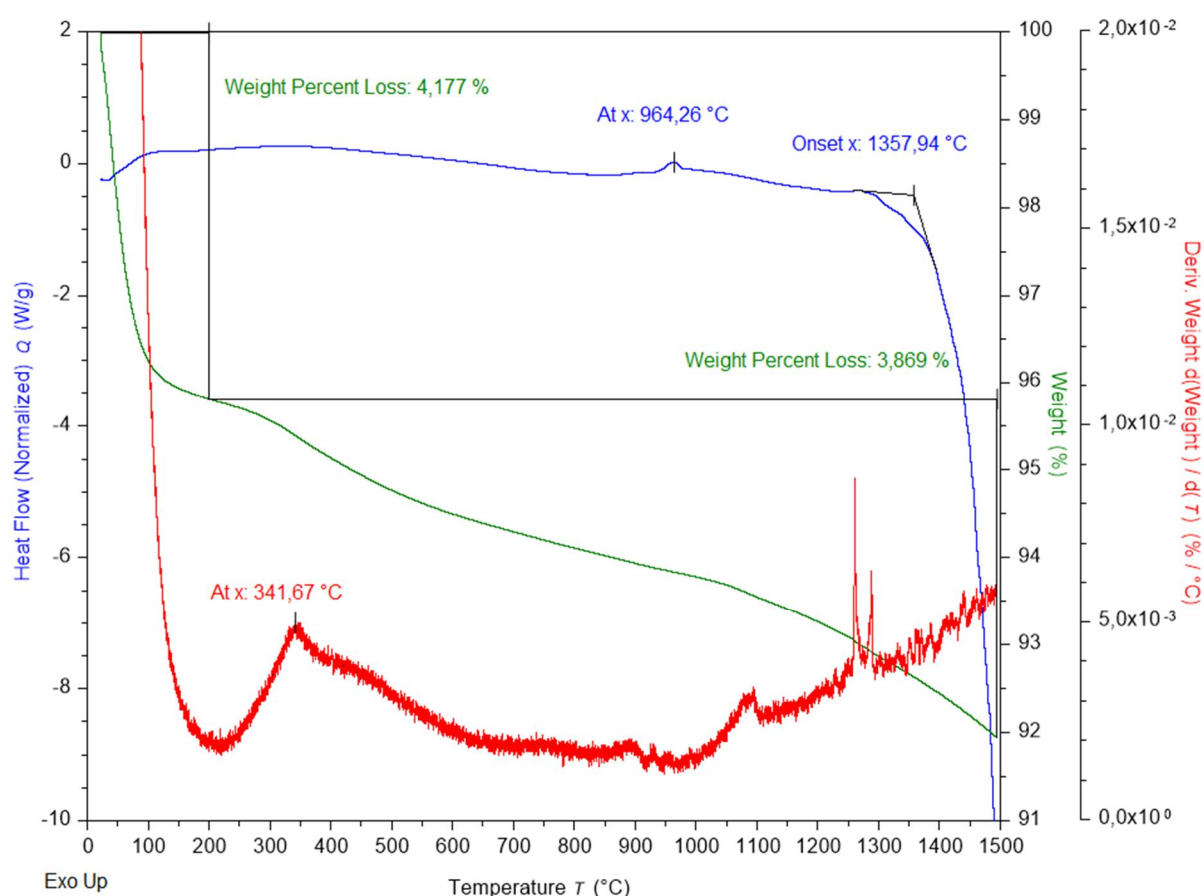


Obrázok 19: Žiarový mikroskop: Sledovanie zmien plochy kremičitého solu plneného alumínou v pomeroch 2:3 a 2:1. Hrubou čiarou je uvedená závislosť plochy na teplote, tenkou závislosť tvarového faktoru na teplote.

Z výsledkov merania čistého solu vyplýva, že do teploty 800 °C nastáva minimálna zmena v štruktúre. Od teploty 800 °C nastáva zmršťovanie do teploty 1000 °C, kedy je zmena úplná. Ďalšie zaujímavé teploty sú v zmesi solu a alumíny, kedy od 800 °C do teploty 1200 °C prebieha zmršťovanie, nasleduje teplota 1400 °C, kedy nastáva zmršťovanie znova až na finálny výpal výrobku do teploty 1500 °C.

#### 4.4 Termogravimetria a diferenciálna termická analýza – TG/DTA

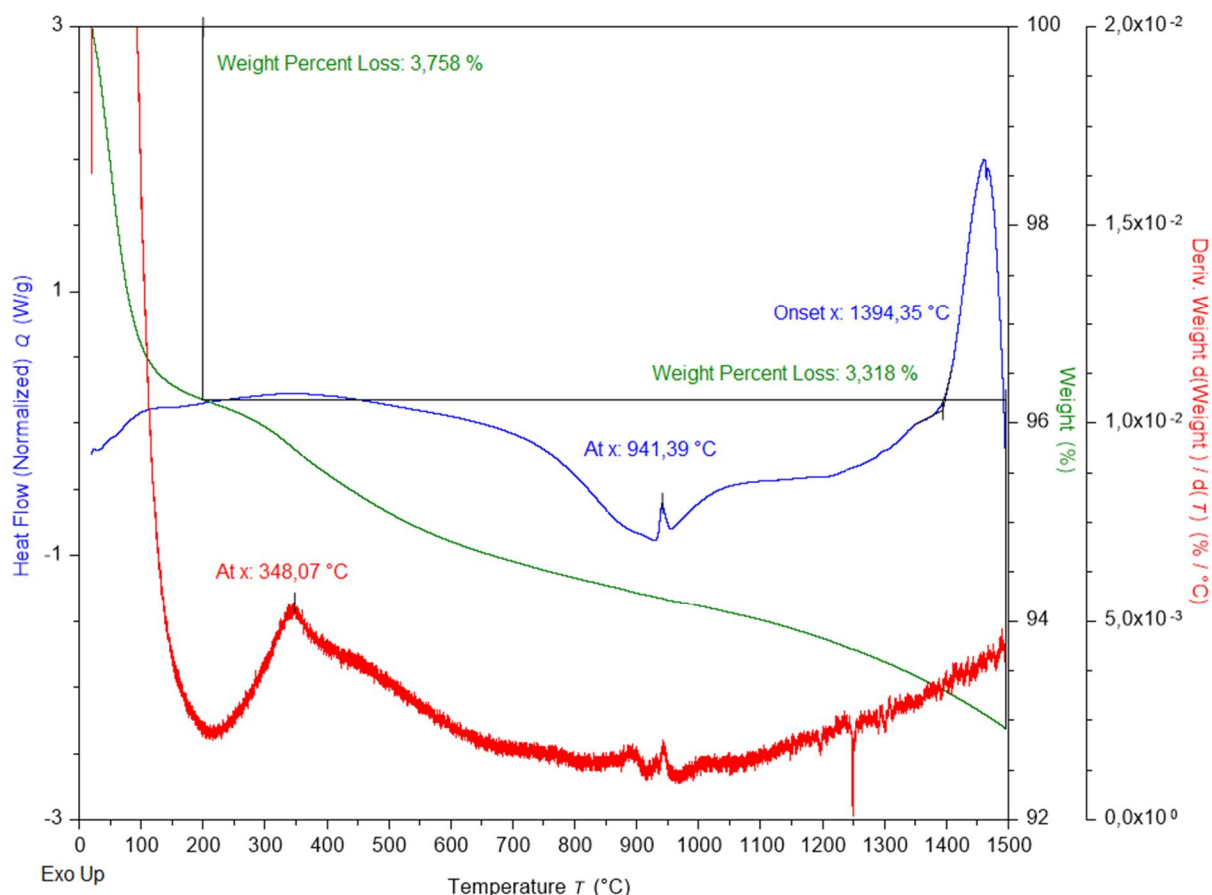
Z analýzy vzorku vysušeného pri 25 °C vyplýva, že úbytok hmotnosti do 200 °C je 4,177 %. S najväčšou pravdepodobnosťou sa jedná o fyzikálne viazanú vodu, ktorá je na vzorke prítomná vo forme prirodzenej vlhkosti a tiež obsahu vody, ktorá zostala reziduálna pri sušení pri 25 °C. Na derivovanej krivke hmotnosti podľa teploty, je možné pri teplote 342 °C pozorovať peak, ktorý odpovedá reesterifikácii Si-OH skupín, kedy dochádza k tvorbe siloxánových mostíkov Si-O-Si podľa [38]. Exotermický peak bez zmeny hmotnosti pri teplote 964 °C je prevádzaný fázovou premenou amorfného kremíku na kryštalickú fázu trydimit. Je teda možné tvrdiť, že kremičitý sol je amorfný do tejto teploty, podľa dostupných zdrojov do teploty 980 °C [39]. Od teploty 1358 °C dochádza k postupnej endotermickej fázovej preмене tridymitu na christobalit. Od teploty 200 °C do 1500 °C nastáva pozvoľný rozklad solu sprevádzaný úbytkom hmotnosti 3,869 %.



Obrázok 20: TG/DTA: Si sol vysušený pri 25 °C

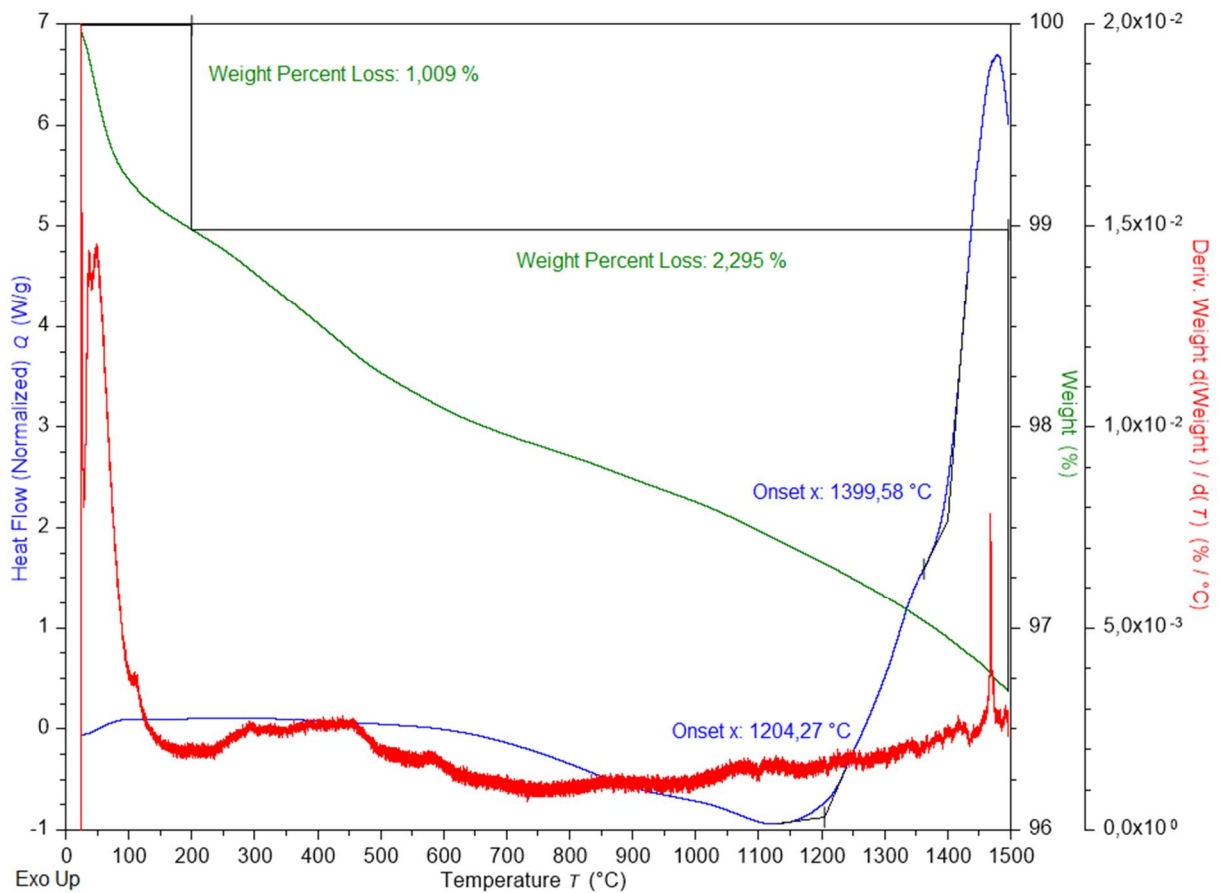
TG/DTA krivka solu vysušeného pri 25 a 105 °C je veľmi podobná. Hmotnostný úbytok do teploty 200 °C je 3,758 %, čo je menej než v prípade solu vysušeného pri 25 °C. Keďže bol sol vysušený pri vyššej teplote, obsahuje minimálne množstvo reziduálnej vody, ktorá tvorí tento hmotnostný úbytok. Od teploty 200 °C až do 1500 °C nastáva podobný hmotnostný úbytok ako pri sole vysušenom pri 25 °C, a to 3,318 %. Porovnaním derivácií hmotností podľa teploty je možné usudzovať, že v oboch vzorkách dochádzalo k reesterifikácii v totožnom množstve pri približne rovnakej teplote v okolí 345 °C. Ako zaujímavejšie sa javí posunutie exotermického peaku z teploty 964 °C v prípade solu vysušeného pri 25 °C na teplotu 941 °C v prípade solu

vysušeného pri 105 °C. Tento posun môže byť pravdepodobne spôsobený odlišným charakterom vzorky, keďže aj pri metóde žiarového mikroskopu boli určené malé odchýlky v zmršťovaní. Štruktúra má možnosť lepšej usporiadanosti v prípade sušenia pri 25 °C, kedy dochádza k lepšiemu previazaniu gélu na nanoštruktúrálnej úrovni. Tieto zmeny v možnostiach sušenia môžu byť dôsledkom zmien medzi solmi sušenými pri 25 a 105 °C.



Obrázok 21: TG/DTA: Si sol vysušený pri 105 °C

Zmes solu a reaktívnej aluminy má podobný priebeh ako sol bez prídavku plniva. Termoe efekty sú v prípade tejto analýzy viditeľné, avšak sú utlmené, čo je spôsobené menším množstvom solu, ktorý sa nachádza vo vzorke. Exoe efekty pri teplotách 1204 °C a 1399 °C nie je možné v zmesi s určitou odlišnosťou, keďže aj pri DTA vyšetrení reaktívnej aluminy dochádza k podobným hodnotám. Náhľad k analýze reaktívnej aluminy je uvedený v prílohách. Sú tu pozorované rovnaké priebehy zmeny hmotností do 200 °C a do 1500 °C. Od teploty 1400 °C dochádza k exotermickému efektu, ktorý reprezentuje reakcie v pevnej fáze. Táto teplota koreluje tiež so zmršťovaním pozorovaným pri metóde žiarového mikroskopu. V tomto momente začína dochádzať ku tvorbe mullitu.



Obrázok 22: TG/DTA: Si sol:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> v pomere 2:1

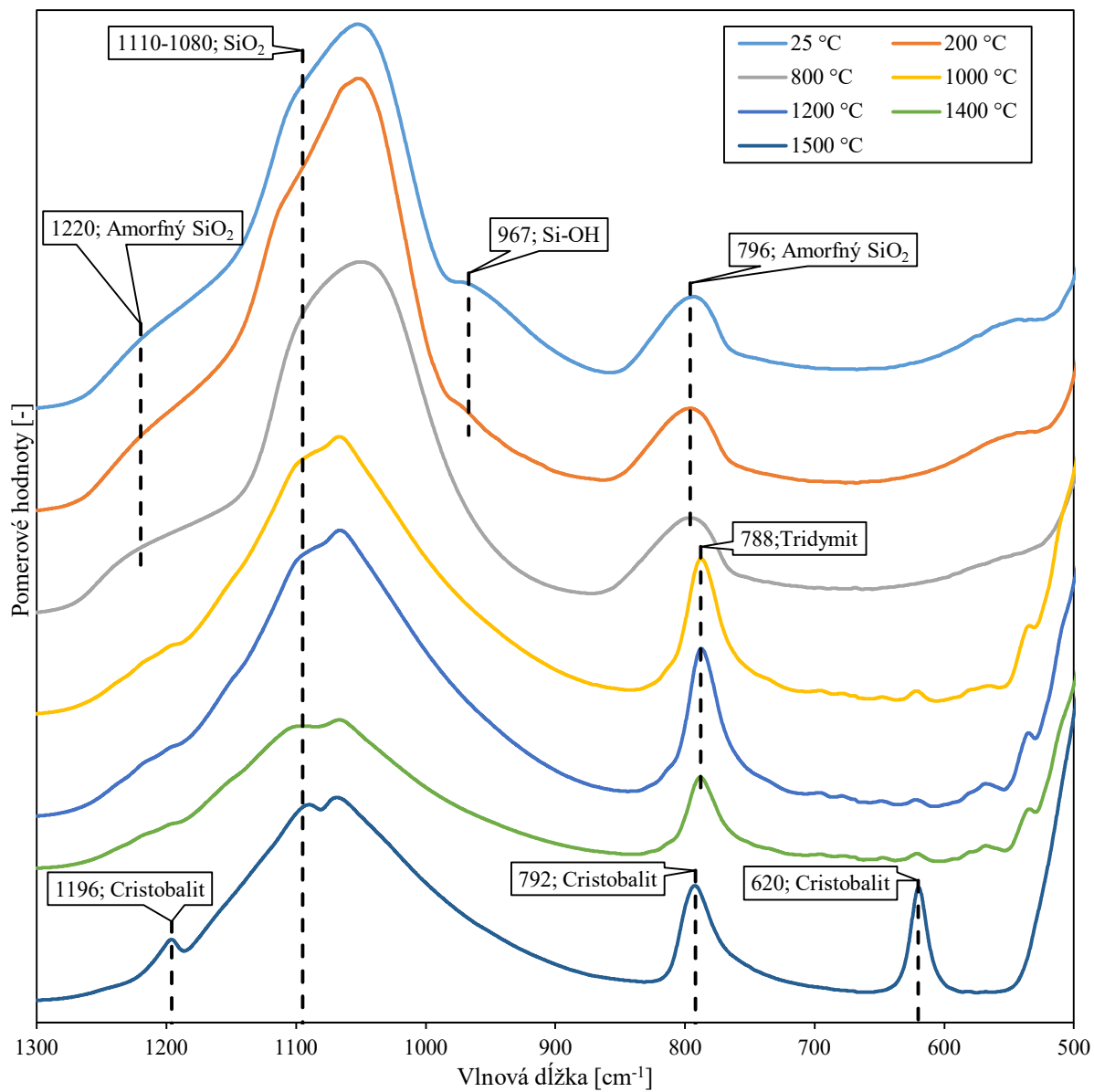
Metóda TG/DTA a tiež metóda žiarovej mikroskopie slúžia na štúdium termických vlastností vzorku. Metódy nie sú absolútne, čo znamená, že je potrebné ich dopĺňať a porovnávať s inými metódami. Na toto štúdium vysokoteplotných zmien boli vybraté nasledovné prechody teplôt: 25 a 200 na pozorovanie zmien pri sušení, 800, 1000, 1200, 1400 a 1500 °C, ktoré sú charakteristické pre sol oxidu kremičitého alebo jeho zmes s reaktívnou aluminou.

## 4.5 Infračervená spektroskopia – FT-IR

Zo záznamu merania infračervenej spektroskopie možno na prvý pohľad určiť istú podobnosť naprieč všetkým metódami, ktoré sa navzájom dopĺňajú. Všetky vzorky SiO<sub>2</sub> majú silnú väzbu v oblasti 1110-1080 cm<sup>-1</sup>. Táto väzba svedčí vo všeobecnosti o existencii SiO<sub>2</sub> v akomkoľvek materiáli. Existuje tiež niekoľko charakteristických vlnočtov, ktoré možno priradiť len jednému druhu formy SiO<sub>2</sub> [40].

Ako amorfná silika, ktorá zahŕňa skremičitý gél alebo kremičité sklo má veľmi široké rameno na vlnočte 1220 cm<sup>-1</sup> a tiež na 796 cm<sup>-1</sup>. Tieto charakteristické vlnočty sa vyskytujú pri teplotách 25 až 800 °C, ktoré sú tiež charakterizované pomocou metódy XRD ako amorfné. Oblasť vlnočtov v okolí 967 cm<sup>-1</sup> je charakteristická pre Si-OH skupinu. Tento fakt tiež potvrdzuje analýza TG/DTA, ktorá hovorí o čiastočnom úbytku vody a reesterifikácii pri teplotách v okolí 345 °C. Tento vlnočet bol vyhodnotený ako rameno pri teplotách 25 a 200 °C, v iných ďalších páliacich teplotách nebol pozorovaný [40].

Vlnočty v okolí 800-780 cm<sup>-1</sup> sú si veľmi podobné, avšak pri bližšom uvážení existuje rozdiel medzi amorfnou a kryštalickou oblasťou. Peak vlnočtu 796 cm<sup>-1</sup> amorfného kremičitého gélu je podľa literatúry charakterizovaný ako doublet, zatiaľ čo peak 788 cm<sup>-1</sup> má jasne definovaný silnú väzbu. Je pozorovaná istá podobnosť medzi peakmi 788 a 792 cm<sup>-1</sup>, avšak aj podľa malého posunu k vyšším vlnočtom v prípade cristobalitu by bolo možné odlišiť tieto fáze trydimitu a christobalitu. Fakt, že sa nejedná o tú istú kryštalickú modifikáciu dopĺňajú charakteristické vlnočty 1196 a 620 cm<sup>-1</sup>, ktoré sú jasne definované iba pre christobalit [40][41]. Výsledky FT-IR sú uvedené a vyhodnotené na obrázku 23. Z výsledkov je možné usúdiť, že nad teplotami 800 °C dochádza k vzniku kryštalických fáz, čo vysvetľuje exotermický pík na TG/DTA.



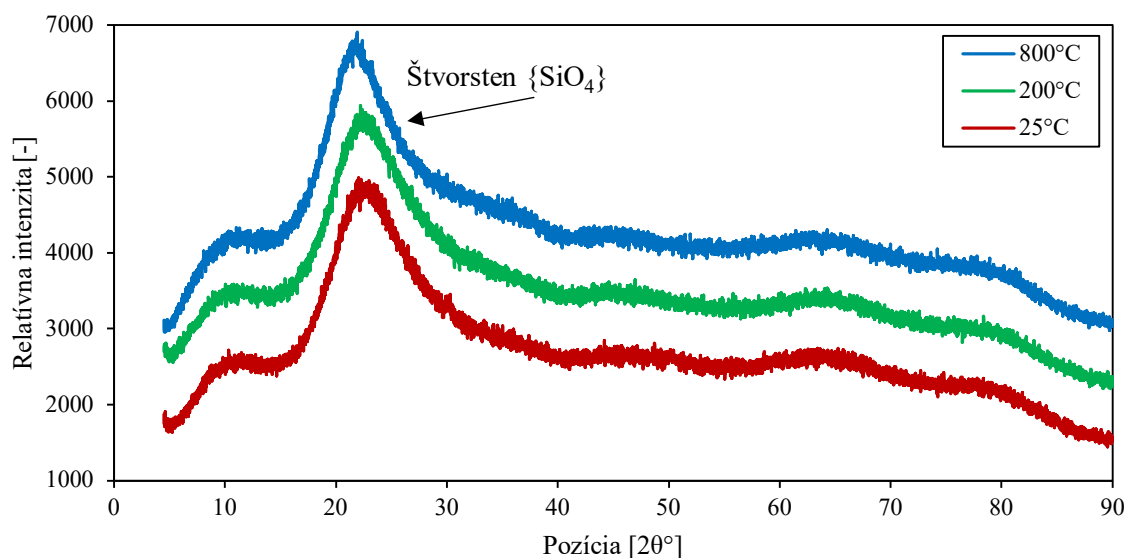
Obrázok 23: FT-IR: Si sol bez prídavku gelačného činidla vypálený na teploty od 25 do 1500 °C



#### 4.6 Röntgenová difrakčná analýza – XRD

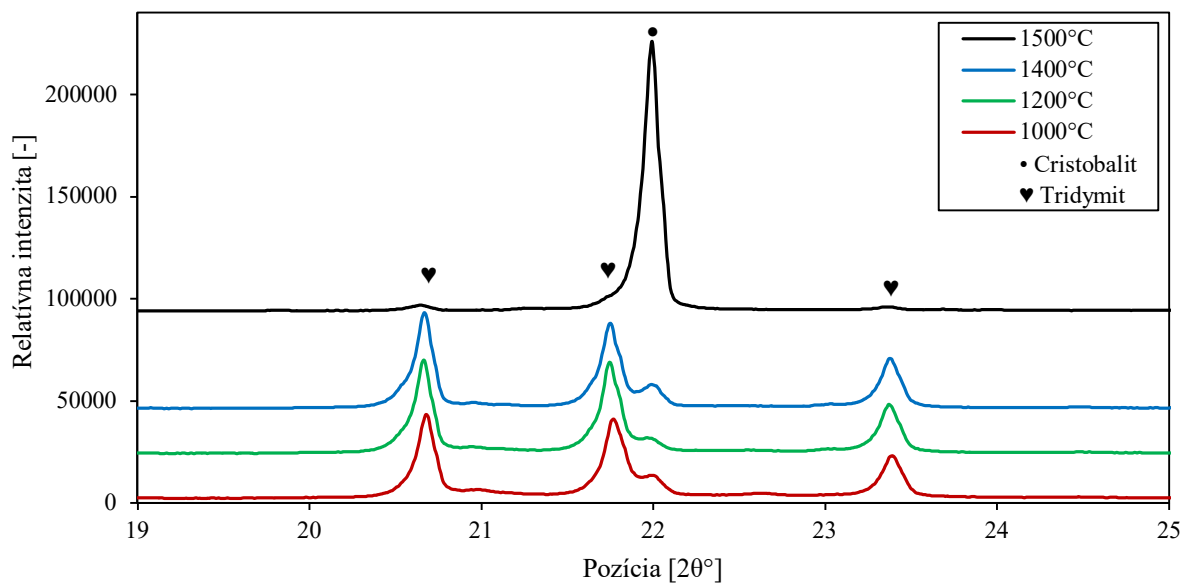
Z analýzy XRD vyplýva, že sol oxidu kremičitého je amorfný až do teploty 1000 °C. Pre prehľadnosť bola analýza rozdelená na dve časti a to porovnanie amorfnej a kryštalickej fázy.

Zo záznamu merania 25, 200 a 800 °C je možné pozorovať iba amorfný podiel solu oxidu kremičitého. Na difraktograme je možné pozorovať jeden široký peak, v oblasti 20-30° 2θ. Takto široký peak hovorí o usporiadaní na krátku vzdialenosť s veľkým počtom štruktúrnych jednotiek. Z charakteru vzorku sa bude jednať o rôzne usporiadané štvorsteny SiO<sub>4</sub>, ktorých výskyt potvrdzuje metóda FT-IR. Záznam z merania je zobrazený na obrázku 24. Výsledky dokonale súhlasia s literatúrou An [39], kde je zaznamenaný amorfný podiel SiO<sub>2</sub> na výsledkoch XRD solu, ktorý bol sušený 24 hodín pri 110 °C.



Obrázok 24: Difraktogram solu oxidu kremičitého vypáleného na teploty 25-800 °C (amorfný produkt)

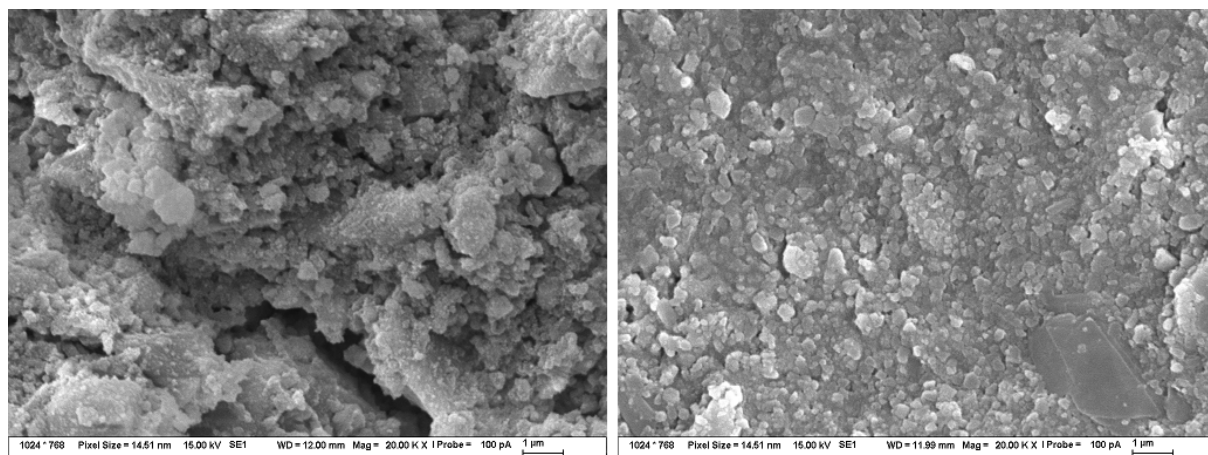
Zo záznamu merania z vyšších páliacich teplôt je možné pozorovať formovanie kryštalickej štruktúry. Pri teplotách vyšších ako 1000 °C začínajú vznikáť fázy tridymitu (majoritná) a cristobalitu (minoritná). Pomer vznikajúcich fáz je zachovaný tiež pri teplote 1200 °C až do teploty 1400 °C. Vo vzorku vypálenom pri teplote 1500 °C a následnom ochladení, je zaznamenaná takmer 99 % premena tridymitu na cristobalit. Tridymit sa v tejto vzorke nachádza v minoritnom obsahu, približne do 3 % (vyhodnotenie semikvantitatívne). Fázu tridymitu je možné rozdeliť na nízko teplotnú a vysoko teplotnú. Obe fázy sa v získaných vzorkách nachádzali, avšak neboli vyhodnocované v dôsledku nekontrolovaných procesov pri chladení, ktoré majú za následok formovanie nízko a vysoko teplotného tridymitu.



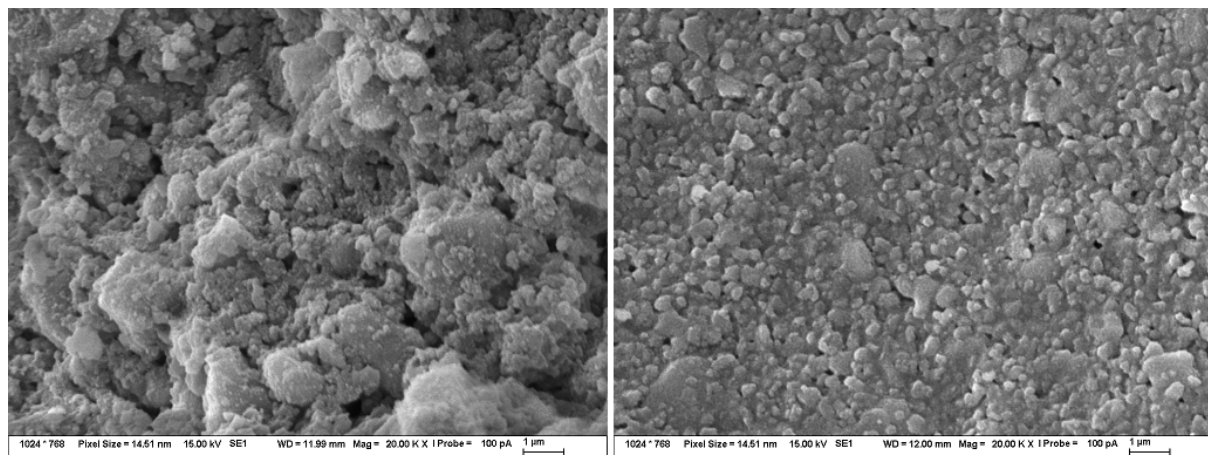
Obrázok 25: Difraktogram solu oxidu kremičitého vypáleného na teploty 1000-1500 °C (kryštalický produkt)

#### 4.7 Rastrovací elektrónový mikroskop – SEM

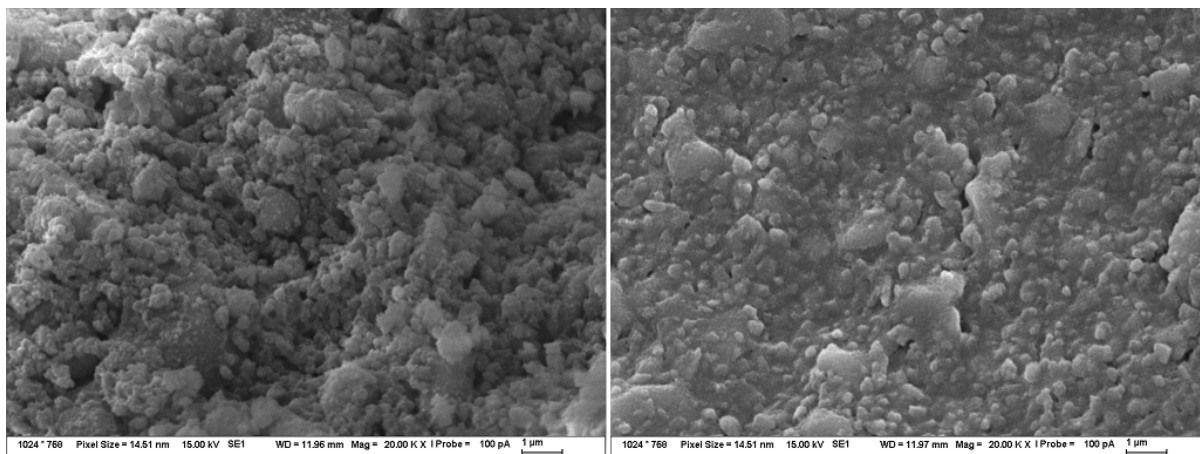
Z pozorovania povrchu pomocou metódy SEM je možné usúdiť, že medzi snímkami z teplôt 25, 200 a 800 °C nedochádza k žiadnej výraznejšej zmene. Vzorky obsahujú určité množstvo pórov, ktoré vznikli po odparení prebytočnej vody. Na snímke vzorky vypálenej pri 800 °C možno pozorovať náznak zacieľovania povrchu póru, ktorý môže byť vysvetlením zmršťovaním štruktúry vzorky podobne ako pri metóde žiarovej mikroskopie. Snímky z jednotlivých páliacich teplôt sú uvedené na obrázku 26, 27 a 28.



Obrázok 26: SEM: Si sol vysušený pri 25 °C, zväčšenie 20 000×, vľavo lomová plocha, vpravo pór

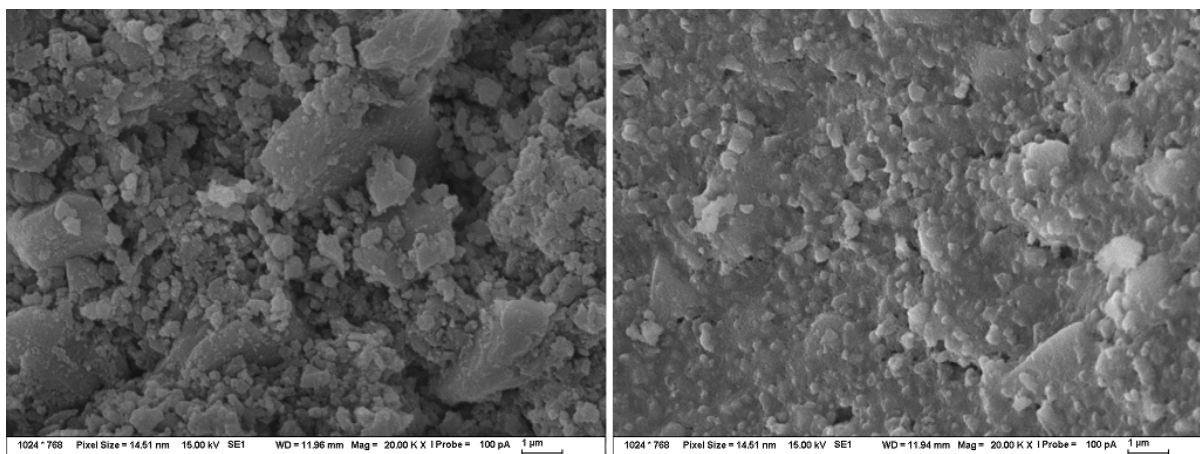


Obrázok 27: SEM: Si sol vysušený pri 200 °C, zväčšenie 20 000×, vľavo lomová plocha, vpravo pór



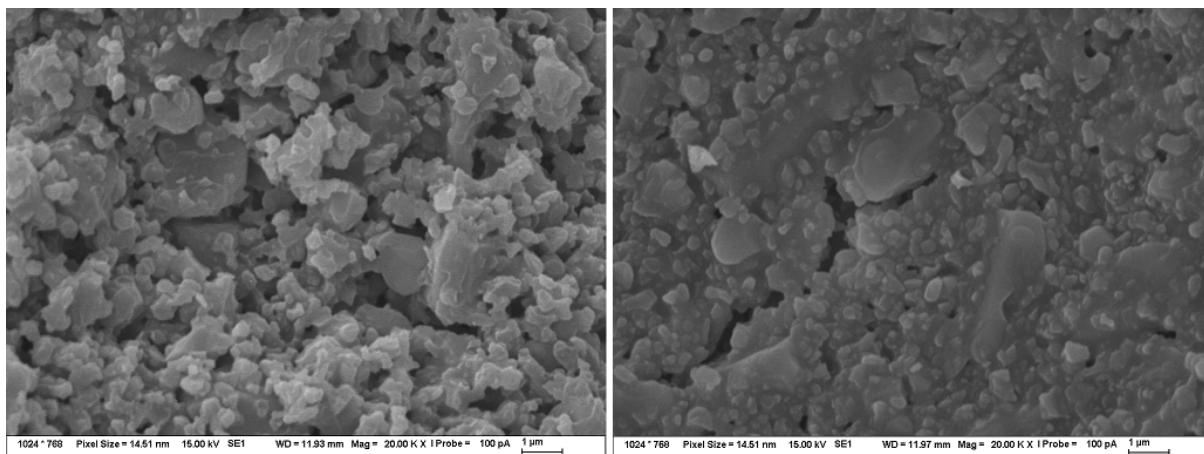
Obrázok 28: SEM: Si sol vypálený pri 800 °C, zväčšenie 20 000×, vľavo lomová plocha, vpravo pór

Z pozorovania na obrázku 29 pri teplote výpalu 1000 °C vyplýva, že lomová plocha vzorky má hlbší reliéf, čo nasvedčuje pravdepodobne prebiehajúcej kryštalizácii. Amorfný xerogél oxidu kremičitého tvorí guľičky, ktoré sa deformujú a menia svoje usporiadanie. Hrubšie útvary na Obrázok 29 tvoria kryštály vznikajúceho tridymitu.



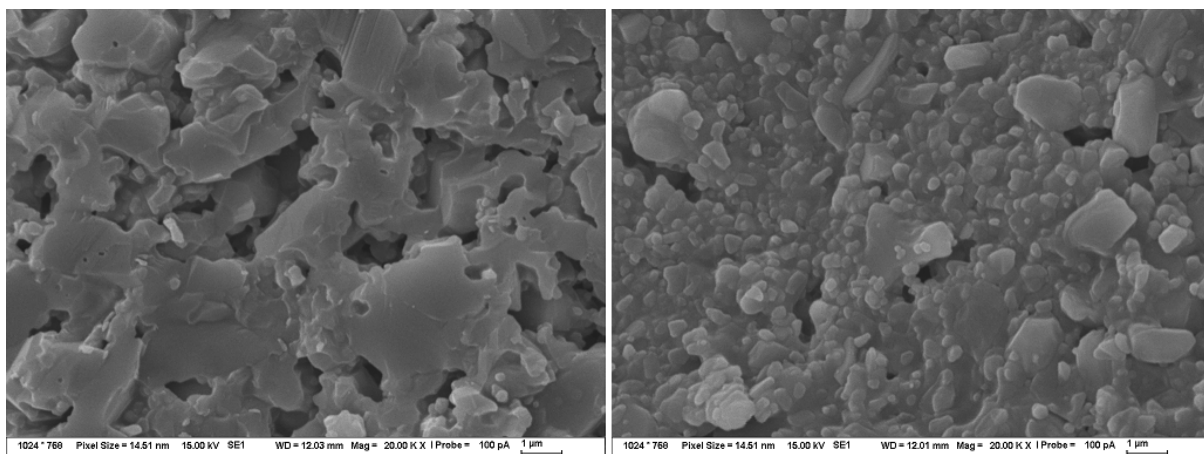
Obrázok 29: SEM: Si sol vypálený pri 1000 °C, zväčšenie 20 000×, vľavo lomová plocha, vpravo pór

Na obrázku 30 pri vypaľovacích teplotách vyšších ako 1200 °C je možné pozorovať diskrétnejšie častice a rast zŕn. Menšie zrná, tvorené amorfným podielom, zanikajú a rastú zrná väčšie. Kryštalizáciou dochádza k rastu väčších zŕn, čo vplyva na diskrétnosť systému.

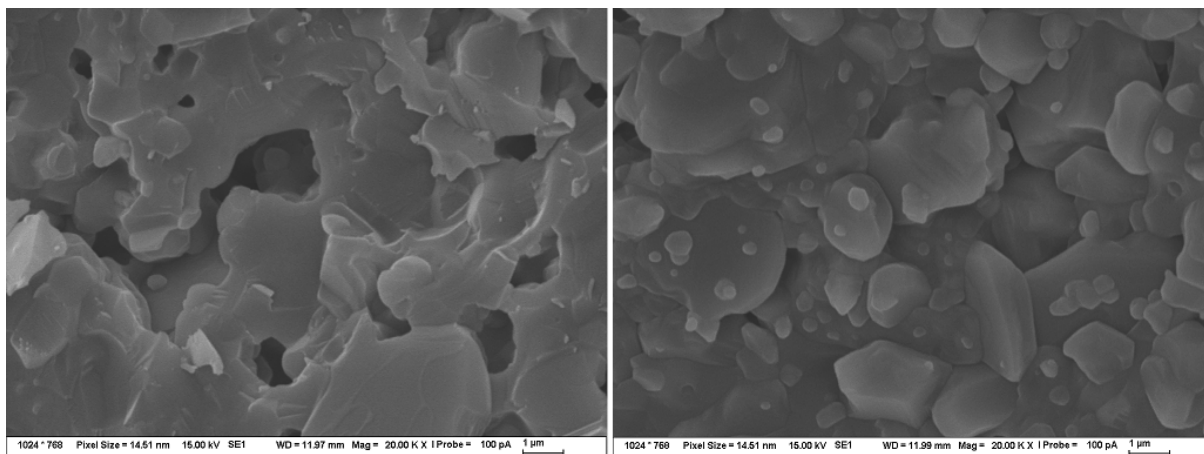


Obrázok 30: SEM: Si sol vypálený pri 1200 °C, zväčšenie 20 000×, vľavo lomová plocha, vpravo pór

Od teploty 1400 °C dochádza k podstatnému spekaniu, ktoré je možné pozorovať na obrázku 31. Diskrétné častice prechádzajú v jednu štruktúru. Tento efekt je dokončený pri teplote 1500 °C, kedy je štruktúra takmer jednoliata, ako ilustruje obrázok 32. Na týchto snímkoch už nieje možné rozlíšiť príslušnosť jednotlivých častíc ku xerogelu alebo alumine.



Obrázok 31: SEM: Si sol vypálený pri 1400 °C, zväčšenie 20 000×, vľavo lomová plocha, vpravo pór



Obrázok 32: SEM: Si sol vypálený pri 1500 °C, zväčšenie 20 000×, vľavo lomová plocha, vpravo pór

Zo SEM snímok je teda možné usudzovať, že amorfná štruktúra dokázaná pomocou XRD do teploty 800 °C zaniká pri teplotách nad 1000 °C. Nad 1000 °C tvorí sústavu kryštalický podiel, ktorý je menej reaktívny, než amorfný. Snímky korešpondujú s literatúrou podľa An [39], kedy je možné pozorovať guľičky xerogélu do teploty 800 °C. Pri teplote 1000 °C je pozorovaný rast krčkov. Nad teplotou 1200 °C dochádza k spekaniu.

## 5 ZÁVER

Diplomová práca sa zaoberá štúdiom spojivového systému kremičitého solu pripravovaného pomocou metódy sol-gel. Na štúdium boli využité predovšetkým metódy termickej analýzy, ktoré sú doplnené o ďalšie analýzy ako reológia, FT-IR, XRD a SEM. Sol oxidu kremičitého bol vysušený na teplote 25 °C, pretože v pohľadu vytvárania väzieb je to vhodnejšie a systém sa stáva pevnejším.

Z pohľadu štruktúry a z vyšetovania TG/DTA a XRD je sol oxidu kremičitého do teploty 800 °C stály, neprebíha rozklad hydrátov ako v prípade CAC. Volné sušenie tiež zabezpečuje dostatočný odvod vody zo systému, kedy nebol pozorovaný výraznejší obsah fyzikálne viazanej vody medzi štruktúrami vysušenými pri 25 a 105 °C. Vzorky zmiešané s aluminou, ktorá reprezentuje reálny systém sú teda do teploty výpalu stále a nepodliehajú výraznejšej deformácii, ktorú dokazujú výsledky z metódy žiarového mikroskopu. Modelová zmes s aluminou sa javí ako stabilná a pevná bez vyskladanej granulometrie. Systém má teda potenciál byť stabilnejší a vhodnejší pre vysokoteplotné spracovanie z pohľadu stability než cement. Na SEM snímkoch neboli pozorované žiadne makrodefekty, praskanie alebo deštrukcie celej siete do 800 °C, čo v prípade rozkladov hydrátov u cementu je nežiaduce, pretože dochádza vo výrobku k praskaniu.

Z výsledkov metód termickej analýzy vyplýva, že exotermický efekt pri teplotách v okolí 950 °C je hraničný medzi amorfnou a kryštalickou oblasťou. Amorfný systém by poskytoval vysoko reaktívny systém, kde by pravdepodobne dochádzalo k tvorbe mullitu pri teplotách nižších než 1400 °C. Avšak v prípade vyšetovania systému kremičitého solu vstupuje oxid kremičitý do reakcie mullitizácie ako kryštalický, teda menej reaktívny. Rozdiely medzi amorfným a kryštalickým modelovým systémom boli zaznamenané pomocou metódy XRD, ktoré bolo možné pozorovať na SEM ako vzorky reálne s prídavkom aluminy. Štruktúra sa v prípade vyšších teplôt spekala a dochádzalo k tvorbe mullitu. Vzorka po výpale pri teplote 1500 °C tvorila jeden systém bez možnosti rozlíšenia jednotlivých častíc.

Na štúdium spojivového systému boli využité všetky dostupné metódy, ktoré poskytli relevantné výsledky. Práca poskytuje tiež možnosti ďalšieho výskumu, ktorý by sa mohol orientovať na technológiu sušenia, ktorá by sa dala vyšetrovať pomocou SEM s možnosťou prípravy vzoriek výbrusom, kde nedochádza k tak veľkému mechanickému narušeniu vzoriek ako v prípade analýz čerstvých lomových plôch. Z pohľadu keramickej technológie by práca mala pokračovať s reálnou zmesou, ktorá by bola doplnená o ďalšie komponenty a štúdiom v oblasti medzi sušením a výpalom, kedy dochádza k vzniku keramickej väzby. Tiež by bolo možné porovnávať vplyvy počas sušenia na štruktúru vzoriek, ktoré by mohli byť porovnávané s reálnymi systémami na báze CAC a chovaním sa systému pri hodnotiacich teplotách do vzniku keramickej väzby.

## 6 SKRATKY A ZNAČKY

PZC	bod nulového náboja
IEP	izoelektrický bod
TEOS	tetraetoxysilán ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ )
TMOS	tetrametoxysilán ( $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ )
$t_{\text{gél}}$	čas gelácie
$\eta$	viskozita
G	komplexný šmykový modul
$G''$	stratový modul
$G'$	akumulačný modul
$\tan\delta$	stratová tangenta
CRP	perióda konštantnej rýchlosti
FRP1	prvá perióda klesajúcej rýchlosti
FRP2	druhá perióda klesajúcej rýchlosti
DCCA	chemické prísady na kontrolu sušenia
SEM	rastrovací elektrónový mikroskop
$T_g$	skelný prechod
TG/DTA	termogravimetria a diferenciálna termická analýza
XRD	röntgenová difrakčná analýza
FT-IR	infračervená spektroskopia



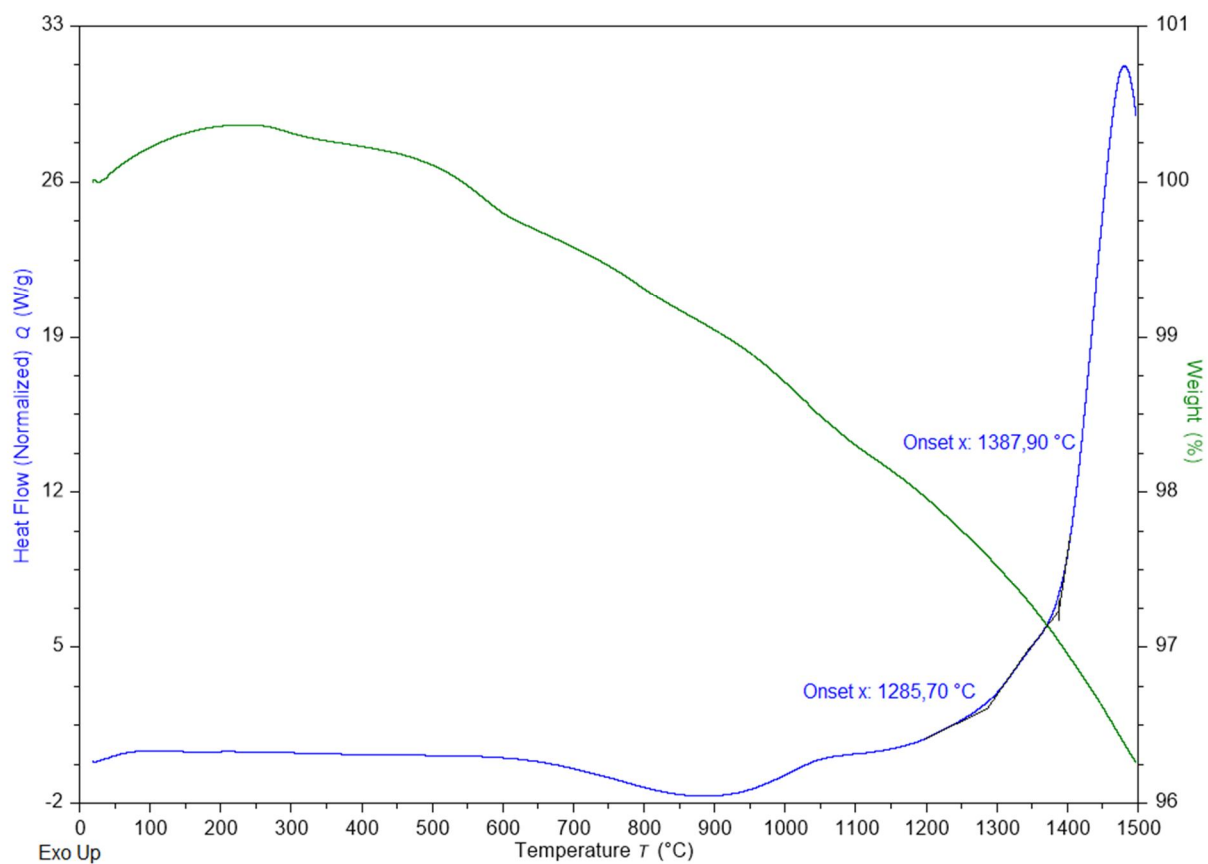
## 7 ZOZNAM POUŽITÝCH ZDROJOV

- [1] GREENWOOD, N.N. a A. EARNSHAW. Chemistry of the Elements. Second Edition. Butterworth-Heinemann, 1997. ISBN 978-0-7506-3365-9.
- [2] Web o chemii, elektronice a programování: Křemík [online]. [cit. 2022-01-06]. Dostupné z: <http://z-moravec.net/chemie/periodicka-soustava-prvku/kremik/>
- [3] Britannica: silicon [online]. [cit. 2022-01-06]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/silicon>
- [4] BrainKart.com: Silicon tetrachloride [online]. [cit. 2022-01-06]. Dostupné z: [https://www.brainkart.com/article/Silicon-tetrachloride\\_38590](https://www.brainkart.com/article/Silicon-tetrachloride_38590)
- [5] BRINKER, C. Jeffrey a George W. SCHERER. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. Academic Press, 1990. ISBN 978-0-08-057103-4.
- [6] ILER, Ralph K. The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica. Wiley, 1979. ISBN 978-0-471-02404-0.
- [7] LIVAGE, J. Basic Principles of Sol-Gel Chemistry. Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users. Boston, MA: Springer US, 2004, 2004, , 3-14. ISBN 978-1-4419-5455-8. Dostupné z: doi:10.1007/978-0-387-88953-5\_1
- [8] ESTELLA, Juncal, Jesús C. ECHEVERRÍA, Mariano LAGUNA a Julián J. GARRIDO. Effects of aging and drying conditions on the structural and textural properties of silica gels. Microporous and Mesoporous Materials. 2007, 102(1-3), 274-282. ISSN 13871811. Dostupné z: doi:10.1016/j.micromeso.2007.01.007
- [9] HURD, Charles B. Theories for the Mechanism of the Setting of Silicic Acid Gels. Chemical Reviews. 1938, 22(3), 403-422. ISSN 0009-2665. Dostupné z: doi:10.1021/cr60073a001
- [10] GAUTHIER-MANUEL, B., E. GUYON, S. ROUX, S. GITS a F. LEFAUCHEUX. Critical viscoelastic study of the gelation of silica particles. Journal de Physique. 1987, 48(5), 869-875. ISSN 0302-0738. Dostupné z: doi:10.1051/jphys:01987004805086900
- [11] Chemical Reviews. 90. 1990. ISSN 0009-2665. Dostupné také z: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr00099a003>
- [12] RO, Jae Chul a In Jae CHUNG. The rheology of silica sols during the gelation process. Journal of Non-Crystalline Solids. 1990, 126(3), 259-266. ISSN 00223093. Dostupné z: doi:10.1016/0022-3093(90)90828-A
- [13] NOURI-KHEZRABAD, M., M.A.L. BRAULIO, V.C. PANDOLFELLI, F. GOLESTANI-FARD a H.R. REZAIE. Nano-bonded refractory castables. Ceramics International. 2013, 39(4), 3479-3497. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2012.11.028
- [14] DOS ANJOS, R.D., M.R. ISMAEL, I.R. DE OLIVEIRA a V.C. PANDOLFELLI. Workability and setting parameters evaluation of colloidal silica bonded refractory suspensions. Ceramics International. 2008, 34(1), 165-171. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2006.09.004
- [15] KUSUNOKI, Aya, Kazuaki HARAGUCHI a Yasuhiro EGUCHI. Setting agent Evaluation of Non-Cement Refractory Castable. Proceedings of the Unified International Technical Conference on Refractories (UNITECR 2013). Hoboken, NJ, USA, 2014, 2014-03-07, 947-952. ISBN 9781118837009. Dostupné z: doi:10.1002/9781118837009.ch161

- [16] ROUQUEROL, J., D. AVNIR, C. W. FAIRBRIDGE, et al. Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report). Pure and Applied Chemistry. 1994, 66(8), 1739-1758. ISSN 1365-3075. Dostupné z: doi:10.1351/pac199466081739
- [17] SMITHA, S., P. SHAJESH, S. RAJESH KUMAR, P. KRISHNA PILLAI a K. G. K. WARRIER. Effect of aging temperature on the porosity characteristics of subcritically dried silica aerogels. Journal of Porous Materials. 2007, 14(1), 1-6. ISSN 1380-2224. Dostupné z: doi:10.1007/s10934-006-9000-7
- [18] BISSON, Antoine, Arnaud RIGACCI, Didier LECOMTE, Elisabeth RODIER a Patrick ACHARD. Drying of Silica Gels to Obtain Aerogels: Phenomenology and Basic Techniques. Drying Technology. 2003, 21(4), 593-628. ISSN 0737-3937. Dostupné z: doi:10.1081/DRT-120019055
- [19] DWIVEDI, R. K. Drying behaviour of alumina gels. Journal of Materials Science Letters. 1986, 5(4), 373-376. ISSN 0261-8028. Dostupné z: doi:10.1007/BF01672329
- [20] UCHIDA, N., N. ISHIYAMA, Z. KATO a K. UEMATSU. Chemical effects of DCCA to the sol-gel reaction process. Journal of Materials Science. 1994, 29(19), 5188-5192. ISSN 0022-2461. Dostupné z: doi:10.1007/BF01151115
- [21] SHAHZAMANI, Mahnaz, Rouhollah BAGHERI, Mahmood MASOOMI, Majid HAGHGOO a Akram DOURANI. Effect of drying method on the structure and porous texture of silica-polybutadiene hybrid gels: Supercritical vs. ambient pressure drying. Journal of Non-Crystalline Solids. 2017, 460, 119-124. ISSN 00223093. Dostupné z: doi:10.1016/j.jnoncrysol.2016.12.021
- [22] ŠATAVA, Vladimír. Fyzikální chemie silikátů II: určeno pro posl. fak. chem. technologie. Praha: SNTL, 1983.
- [23] MACKENZIE, J. K., SHUTTLEWORTH, R. 1949, Phys.Soc., 62, 838.
- [24] ZARZYCKI, J.; HENCH, L. L.; ULRICH, D. R. Ultrastructure processing of ceramics, glasses and composites. Eds. LL Hench and DR Ulrich, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1984, 27.
- [25] HANYKÝŘ, Vladimír a Jaroslav KUTZENDÖRFER. Technologie keramiky. Praha: Silikátový svaz, 2008. ISBN 978-80-86821-48-1.
- [26] ČSN 72 0000. Keramické názvosloví. 1987.
- [27] HLAVÁČ, Jan. Základy technologie silikátů. Praha: SNTL-Nakladatelství technické literatury, 1981.
- [28] NOURI-KHEZRABAD, M., A.P. LUZ, V.R. SALVINI, F. GOLESTANI-FARD, H.R. REZAIE a V.C. PANDOLFELLI. Developing nano-bonded refractory castables with enhanced green mechanical properties. Ceramics International. 2015, 41(2), 3051-3057. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2014.10.143
- [29] ČSN EN ISO 1927-1. Žárovzdorné výrobky netvarové (monolitické) – Část 1: Úvodní ustanovení a klasifikace. 4/2013n. 1.
- [30] Hesse Instruments: Heating Microscope [online]. 2021 [cit. 2022-04-30]. Dostupné z: <https://www.hesse-instruments.de/en/products/heating-microscope-em301.html>
- [31] ŠTARHA, Pavel a Zdeněk TRÁVNÍČEK. Termická analýza [online]. Olomouc, 2011 [cit. 2022-05-03]. Dostupné z: [https://www.prf.upol.cz/fileadmin/userdata/PrF/katedry/afc/Studijni\\_materialy/Termicka\\_a\\_analyza.pdf](https://www.prf.upol.cz/fileadmin/userdata/PrF/katedry/afc/Studijni_materialy/Termicka_a_analyza.pdf)
- [32] Elektronová mikroskopie transmisní a rastrovací [online]. [cit. 2022-05-03]. Dostupné z: [http://jointlab.upol.cz/soubusta/OSYS/El\\_mikr/El\\_mikr.html](http://jointlab.upol.cz/soubusta/OSYS/El_mikr/El_mikr.html)

- [33] Low voltage electron microscopy: principles and applications. Chichester: John Wiley, Published in association with the Royal Microscopical Society, 2013. ISBN 978-1-119-97111-5.
- [34] BRANDSTILLEROVÁ, Marie, VAVŘÍN, František. Maltoviny : Návody do cvičení. 2.přepřac. vyd. Brno : VUT Brno, 1987. 79 s. ISBN 55-620-87
- [35] KLAPKA, M. Analýza procesu mletí slínekových minerálů. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, 2017. 48 s. Vedoucí práce Ing. Karel Dvořák, Ph.D.
- [36] KLOUDA, Pavel. Moderní analytické metody. 2., upr. a dopl. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 2003. ISBN 80-863-6907-2.
- [37] COLTHUP, Norman B. Infrared Spectroscopy. Encyclopedia of Physical Science and Technology. Elsevier, 2003, 2003, 793-816. ISBN 9780122274107. Dostupné z: doi:10.1016/B0-12-227410-5/00340-9
- [38] KIM, Chang-Yeoul, A-Rum JANG, Byung-Ik KIM a Dong-Hack SUH. Surface silylation and pore structure development of silica aerogel composites from colloid and TEOS-based precursor. Journal of Sol-Gel Science and Technology. 2008, 48(3), 336-343. ISSN 0928-0707. Dostupné z: doi:10.1007/s10971-008-1814-0
- [39] AN, Jiancheng, Yuping WANG, Quanli JIA, Fei ZHAO a Xinhong LIU. Microstructure and reactivity evolution of colloidal silica binder in different systems at elevated temperatures. Ceramics International. 2020, 46(12), 20129-20137. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2020.05.088
- [40] Gelest [online]. [cit. 2022-05-05]. Dostupné z: [https://www.gelest.com/wp-content/uploads/5000A\\_Section1\\_InfraredAnalysis.pdf](https://www.gelest.com/wp-content/uploads/5000A_Section1_InfraredAnalysis.pdf)
- [41] Journal of Non-Crystalline Solids. 405. 2014. ISSN 00223093. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022309314004487>
- [42] KIM, Chang-Yeoul, A-Rum JANG, Byung-Ik KIM a Dong-Hack SUH. Surface silylation and pore structure development of silica aerogel composites from colloid and TEOS-based precursor. Journal of Sol-Gel Science and Technology. 2008, 48(3), 336-343. ISSN 0928-0707. Dostupné z: doi:10.1007/s10971-008-1814-0
- [43] Songhan: Nabaltec NABALOX® NO 625-10 Reactive Alumina [online]. [cit. 2022-05-07]. Dostupné z: [http://www.lookpolymers.com/polymer\\_Nabaltec-NABALOX-NO-625-10-Reactive-Alumina.php](http://www.lookpolymers.com/polymer_Nabaltec-NABALOX-NO-625-10-Reactive-Alumina.php)

## 8 PRÍLOHY



Príloha 1: TG/DTA analýza reaktívnej aluminy NABALOX NO 625-10