

Laboratorní a výpočetní technika

POUŽITÍ EMANAČNÍ TERMICKÉ ANALÝZY K HODNOCENÍ SLINOVATELNOSTI KERAMICKÝCH PRÁŠKŮ

VLADIMÍR BALEK

Ústav jaderného výzkumu, 250 68 Řež

Došlo 15. 7. 1982

Jsou ukázány možnosti použití emanační termické analýzy při charakterizaci procesů slinování keramických prášků v požadovaných experimentálních podmínkách. Tato metoda, založená na měření rychlosti uvolňování radonu ze vzorků radioaktivně značkových, citlivě indikuje změny povrchu v počáteční fázi slinování a změny textury, resp. mikrostruktury vzorků v důsledku jejich kompaktizace při vyšších teplotách.

U vzorků práškového oxidu thoričitého je charakterizována počáteční fáze slinování v oblasti teplot 660—850 °C, včetně izotermální kinetiky tohoto procesu. U vzorků oxidu železitého (α -Fe₂O₃) je ukázána možnost studia neizotermální kinetiky slinování v oblasti teplot 1100—1200 °C a možnost kvantitativního rozlišení slinovatelnosti práškových vzorků různě kompaktizovaných. Jsou naznačeny možnosti aplikace metody při hodnocení výchozích materiálů pro výrobu elektrotechnické a jiné speciální keramiky a meziproduktů výroby.

ÚVOD

Jednotlivé metody používané k hodnocení slinovatelnosti práškových vzorků, jako např. měření měrného povrchu, tvaru a distribuce částic, objemové hmotnosti vzorků nebo jejich rozměrů před ohřevem a po něm, či dilatometrické měření smrštění výlisků v celém průběhu ohřevu, poskytují charakteristiku slinovatelnosti vzorků z hlediska změn různých vlastností materiálu.

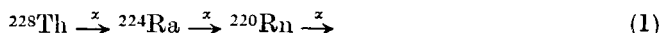
Proto je nutno výsledky hodnocení slinovatelnosti materiálů uvádět vždy ve vztahu k použité metodě, přičemž volba metody závisí na charakteru studovaného materiálu, experimentálních podmínkách stanovených pro měření i na konečném cíli prováděných měření. Je zřejmé, že ne každá metoda je stejně vhodná k hodnocení slinovatelnosti určitého materiálu. V současné době se pro hodnocení slinovatelnosti práškových materiálů stále více používá jako parametr tzv. stav neuspořádanosti struktury materiálu nebo koncentrace nedokonalostí či defektů krystalické mřížky. Tento parametr postihuje samotnou podstatu rozdílů ve slinovatelnosti materiálů, zejména tam, kde řídicím mechanismem je difúze.

Cílem této práce je ukázat možnosti emanační termické analýzy při hodnocení slinovatelnosti keramických prášků. Tato metoda vyniká mimořádnou citlivostí právě ke změnám povrchu a koncentrace nerovnovážných defektů a struktury materiálů.

PRINCIP POUŽITÍ EMANAČNÍ TERMICKÉ ANALÝZY

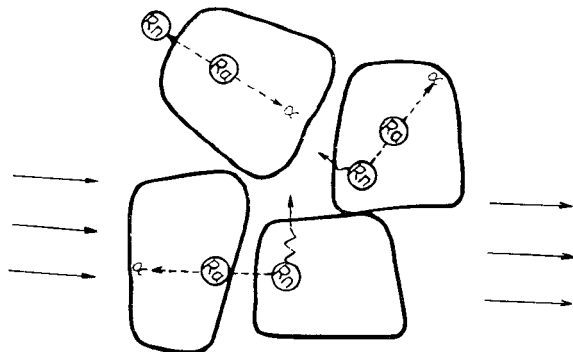
Mechanismus uvolňování radonu z disperzních materiálů

Emanační termická analýza [1, 2] (ETA) je založena na měření rychlosti uvolňování atomů inertních radioaktivních plynů předem včleněných do studovaných látek. Zpravidla se používá radonu vznikajícího rozpadem svých mateřských radioizotopů Th-228 a Ra-224 podle schématu:



Mateřské izotopy radonu se včleňují do studovaných látek buď při jejich přípravě, např. spolusrážením nebo impregnací povrchu látek již předem připravených roztokem obsahujícím tyto radionuklidy.

Rychlost uvolňování radonu ze vzorku disperzní pevné látky je ovlivňována celou řadou procesů. Jsou to strukturní a chemické přeměny, změny mikrostruktury vzorku apod. Rychlost uvolňování radonu závisí rovněž na mechanismu procesu uvolňování, tj. na difúzi radonu v látce a na tzv. zpětném odrazu atomů radonu



Obr. 1. Schematické znázornění mechanismů zpětného odrazu a difúze radonu uplatňujících se při uvolňování radonu ze zrn disperzního vzorku pevné látky značkové atomy rádia.

v důsledku energie (85 keV/atom), kterou každý atom radonu získá v okamžiku svého vzniku rozpadem atomů rádia. Na obr. 1 jsou schematicky znázorněny dva základní procesy (difúze a zpětný odraz), uplatňující se při uvolňování atomů radonu ze vzorku disperzního materiálu značkové atomy rádia.

Rychlost uvolňování atomů radonu z pevné látky se charakterizuje pomocí tzv. emanační schopnosti E , definované jako poměr počtu atomů radonu uvolněných ze vzorku v jednotce času a počtu atomů radonu v tomto vzorku vznikajících v jednotce času.

Pro případ, že v pevné látce nedochází ke strukturním či chemickým přeměnám, lze celkovou emanační schopnost vzorku látky považovat za součet tří částí E_o , E_p a E_s , reprezentujících jednotlivé mechanismy, které se podílejí na uvolňování atomů radonu — zpětný odraz (část E_o), difúze radonu v pórech a prostoru mezi zrny disperzní látky (část E_p) a difúze radonu v matici pevné látky (část E_s).

Pro část E_o , odpovídající mechanismu zpětného odrazu, platí vztah

$$E_o = K_1 \cdot S_1, \quad (2)$$

kde K_1 je konstanta nezávislá na teplotě, ale závisící na morfologii vzorku a dosahu zpětně odražených atomů radonu v materiálu vzorku, S_1 je vnější povrch vzorku vztahovaný na jednotku hmoty. Pro výpočet dosahu zpětně odražených atomů radonu lze použít empirických vzorků i vztahů teoreticky odvozených z teorie interakce těžkých nabitých částic s okolním médiem [2]. V oxidu thoričitém činí dolet atomů radonu vzniklých rozpadem rádia 40 nm, v oxidu křemičitém činí 65 nm a ve vzduchu 83 μm .

Pro část E_p — odpovídající difúzi radonu v plynu vyplňujícím póry a prostor mezi zrny vzorku disperzní látky — platí

$$E_p = K_2 \cdot S_2, \quad (3)$$

kde K_2 je konstanta závislá na teplotě a na disperzitě, resp. morfologii vzorku, S_2 je vnitřní povrch látky vztahovaný k hmotnosti vzorku.

Pro část E_s , odpovídající difúzi radonu v matici materiálu, platí

$$E_s = K_3 \cdot S_3 \cdot \exp(-\Delta H/2RT), \quad (4)$$

kde K_3 je konstanta závislá na vlastnostech struktury pevné látky (jako je frekvenční faktor teplotní závislosti difúzního koeficientu), na vlastnostech inertního plynu (jako konstanta radioaktivního rozpadu λ), S_3 je velikost povrchu odpovídající součtu průřezů difúzních drah atomů radonu v matici pevné látky (jako difúzní dráhy se uvažují dislokace, hranice zrn apod.), ΔH je zdánlivá aktivační energie difúze radonu, R je molární plynová konstanta, T je teplota v Kelvinově, stupnici.

Nutno poznamenat, že velikost aktivační energie ΔH difúze radonu v pevné látce rozhodujícím způsobem ovlivňuje teplotní oblast, v níž dochází k uvolňování radonu difúzním mechanismem. Tento mechanismus se může lišit (např. mechanismus po hranicích zrn, mechanismus objemové difúze apod.).

Z experimentálních dat, získaných pomocí ETA, je obtížné separovat jednotlivé části E_o , E_p a E_s . Pro praktické použití metody je nezbytné provést analýzu experimentálních údajů. Měření ETA se zpravidla provádí a) při laboratorní teplotě nebo b) při teplotách vyšších, a to v režimu izotermálním nebo neizotermálním.

Měření ETA disperzních materiálů při různých teplotách Měření při laboratorní teplotě

Hodnoty emanační schopnosti E_{20} , měřené při laboratorní teplotě, zahrnují v sobě část E_o , odpovídající zpětnému odrazu atomů radonu (která je teplotně nezávislá) a část E_p , odpovídající difúzi radonu do prostoru mezi zrny a v otevřených pórech (která závisí na teplotě). Část E_s , odpovídající difúzi radonu v matici pevné látky, lze pro většinu anorganických látek iontového charakteru při měření při laboratorní teplotě zanedbat. Hodnotu emanační schopnosti keramických prášků měřenou při laboratorní teplotě lze tedy vyjádřit vztahem

$$E_{20} = E_o + (E_p)_{20} \quad (5)$$

pro monokrystaly pevné látky je $(E_p)_{20}$ zanedbatelné a $E_{20} = E_o$.

Pro emanační schopnost disperzní látky, v níž nedochází ke strukturálním či chemickým přeměnám, lze použít vztahu vyjadřujícího jednotlivé části, které se na hodnotě E_T odrážejí.

$$E_T = E_o + (E_p)_T + (E_s)_T. \quad (6)$$

Je-li třeba charakterizovat teplotní závislost emanační schopnosti materiálu, odpovídající různým mechanismům uvolňování, používá se zpravidla závislosti

$$E - E_{20} = f(T), \quad (7)$$

která je exponenciální nebo její linearizovaná forma $\log(E - E_{20}) = f(1/T)$.

Změny povrchu a morfologie disperzních materiálů

Proces slinování práškových materiálů je výrazně ovlivňován nedokonalostí (defekty) struktury. Odstraňování (nebo temperace) těchto defektů během ohřevu materiálu lze považovat za jeden z procesů řídicích úvodní stadiu slinování. Emaniční termická analýza citlivě indikuje změny povrchu a morfologie disperzních materiálů i změny koncentrace nerovnovážných defektů. Hodnoty emaniční schopnosti měřené jak při laboratorní teplotě, tak při zvýšených teplotách, závisí na velikosti povrchu a morfologii vzorku. Proto je ETA zvláště vhodná pro studium počátečních stadií procesu slinování.

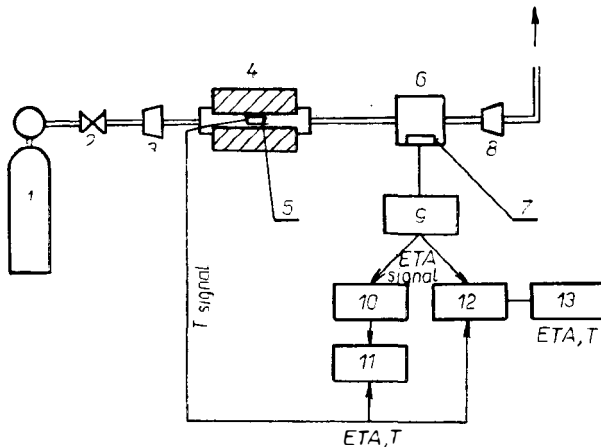
V izotermálních podmínkách se pokles velikosti povrchu projevuje snížením hodnoty emaniční schopnosti, přičemž jeho intenzita může sloužit jako charakteristika intenzity procesu řídicího pokles povrchu. Změny morfologie, optimalizace povrchu, vyskytující se v úvodních stádiích slinování a související s temperací mřížkových defektů, se mohou projevit i vzrůstem emaniční schopnosti v určité teplotní oblasti.

V podmínkách neizotermálního ohřevu vzorku konstantní rychlostí může být pokles emaniční schopnosti použit ke studiu kinetiky slinování, přičemž je možno tento proces hodnotit kvantitativně.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Zařízení pro ETA

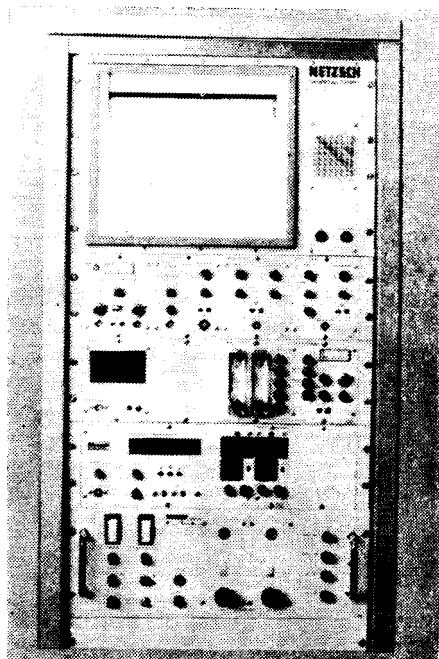
Schéma zařízení pro emaniční termickou analýzu je uvedeno na obr. 2. Skládá se z několika komponent, které zajišťují detekci radioaktivního plynu, ohřev a chlazení vzorku podle předem zvoleného režimu, konstantní průtok nosného plynu (např. vzduchu), který unáší uvolněné atomy radioaktivního plynu od vzorku do měřicí komůrky a do odtahu digestoře. Zařízení používané v Ústavu jaderného výzkumu v Řeži bylo zkonstruováno s využitím přístrojových uzlů vyráběných v ČSSR: měřiče četnosti impulsů TESLA NUZ 614 s fotonásobičem NKQ 321, tiskacího zařízení TESLA BP 4450 s tiskárnou. Současně s měřením rychlosti



Obr. 2. Schéma zařízení pro emaniční termickou analýzu: 1 — zásobník nosného plynu, 2 — regulátor průtoku plynu, 3 — průtokoměr, 4 — elektrická pec, 5 — vzorek, 6 — měřicí komůrka, 7 — detektor radioaktivního plynu, 8 — průtokoměr, 9 — čítač impulsů, 10 — měřič četnosti impulsů, 11 — zapisovač, 12 — digitální voltmetr, 13 — tiskárna.

uvolňování atomů radonu byla měřena teplota vzorku vloženého v trubkové peci. Údaje radioaktivity i teploty byly současně registrovány tiskárnou.

Komerční zařízení pro emanační termickou analýzu vyrábí firma NETZSCH, NSR, jako součást přístrojové řady pro simultánní termickou analýzu [3]. Na obr. 3 je celkový pohled na řídicí panel tohoto zařízení, umožňující simultánní měření ETA spolu s DTA, TG a detekcí neradioaktivních plynných produktů, resp. dilatometrii.



Obr. 3. Celkový pohled na řídicí panel zařízení pro simultánní ETA-DTA TG a detekci plynných produktů reakcí firmy NETZSCH (NSR).

Příprava vzorků pro ETA

Radiativně značkové vzorky oxidu thoričitého byly připraveny při syntéze výchozího šfavelanu thoričitého spolusrážením stopových množství radioizotopu Th-228 a Ra-224, vzorky oxidu železitého byly značkovány impregnací dodaných vzorků (fa BAYER, NSR) alkoholickým roztokem obsahujícím radionuklidy Th-228 a Ra-224. Takto byly získány povrchově značkové vzorky o specifické aktivitě 10^5 Bq/g. Množství vzorku použité pro jedno měření činí zpravidla 0,1–0,3 gramu.

Výsledky ETA jsou uváděny jako teplotní či časové závislosti relativní emanační schopnosti E vypočtené podle vztahu

$$E = \frac{(A_{\alpha}) \text{ vzorek } / (A_{\alpha}) \text{ standard}}{(A_{\beta}) \text{ vzorek } / (A_{\beta}) \text{ standard}}, \quad (8)$$

kde A_{α} je hodnota aktivity radonu uvolněného ze vzorku, resp. standardu
a A_{β} je hodnota aktivity vzorku úměrná rychlosti tvorby radonu ve vzorku.

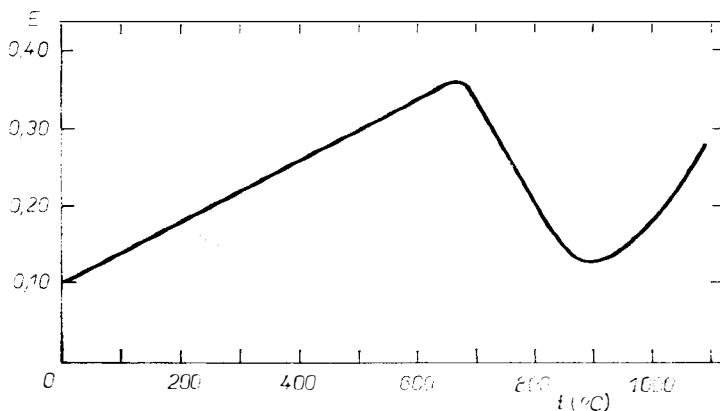
Doplňková měření

Měrný povrch byl stanoven metodou plynové chromatografie ve směsi vodík-dusík dle Nelsena—Eggertseny. Dilatometrická měření byla prováděna pomocí optického dilatometru, umožňujícího bezkontaktní sledování lineárních změn rozměrů vzorku pomocí katetometru. Rtg. difrakční analýza vzorků byla prováděna pomocí přístroje MIKROMETA (CHIRANA) s použitím CuK_α -záření.

VÝSLEDKY A DISKUSE

Chování prášku oxidu thoričitého během ohřevu do 1100°C ve vzduchu v neizotermním režimu

Křivka ETA na obr. 4 charakterizuje chování práškového vzorku oxidu thoričitého během neizotermního ohřevu konstantní rychlostí $10^\circ\text{C}/\text{min}$, ve vzduchu. Vzrůst emanační schopnosti v teplotní oblasti $20\text{--}600^\circ\text{C}$ je podmíněn difúzí radonu v povrchových vrstvách vzorku a temperací defektů povrchu zrn prášku. Skutečnost, že během ohřevu v této oblasti teplot se velikost měrného povrchu sníží z 18 na $15\text{ m}^2/\text{g}$, je důkazem, že dochází k optimalizaci povrchu. V oblasti teplot $660\text{--}880^\circ\text{C}$ se na křivce projevuje výrazný pokles emanační schopnosti, který indikuje intenzivní snížení měrného povrchu vzorku. Hodnoty měrného povrchu vzorků jsou: vzorek žíhaný do 600°C — $15\text{ m}^2/\text{g}$, do 730°C — $4,2\text{ m}^2/\text{g}$ a do 1100°C — $2,4\text{ m}^2/\text{g}$. I když hodnoty měrného povrchu svědčí o tom, že proces



Obr. 4. Křivka ETA práškového vzorku ThO_2 měřená během ohřevu na vzduchu rychlostí $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

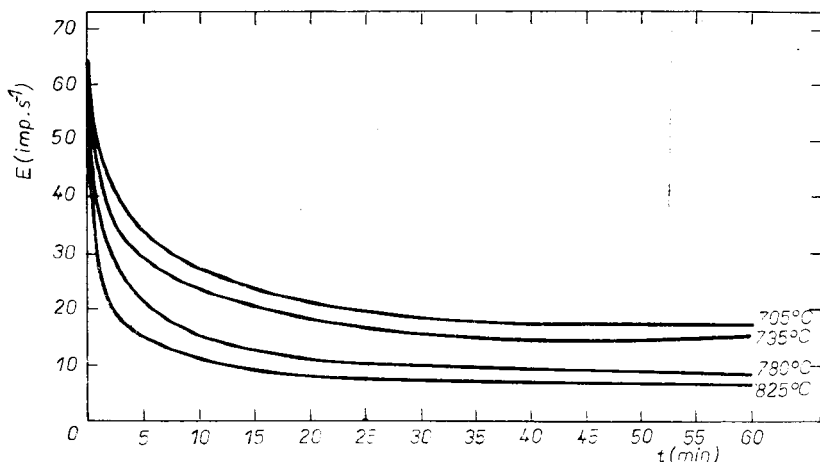
slinování pokračuje až do 1100°C , od teplot kolem 900°C nastává vzrůst emanační schopnosti, dokumentující skutečnost, že v této oblasti teplot se uplatňuje výrazně difúze radonu v materiálu.

Pokles emanační schopnosti vzorku v teplotní oblasti $660\text{--}880^\circ\text{C}$ indikuje počáteční fázi slinování vzorku, v níž dochází především k snižování velikosti povrchu a poklesu koncentrace nerovnovážných defektů struktury. To potvrzuje morfologická charakteristika vzorků, žíhaných do teplot 705 , 780 a 825°C a výsledky rtg. difrakční analýzy.

Velikost elementárních krystalitů, zjištěná pomocí rtg. difrakční analýzy vzorků žíhaných do 705 a 825°C po dobu 5 min, je 60 , resp. 90 nm . Velikost elementárních

krystalitů pro vzorek před tepelným zpracováním činí 40 nm. To potvrzuje uvedené předpoklady, neboť čím je menší velikost elementárních krystalitů, tím lze předpokládat větší počet hranic zrn a jejich nerovnovážných defektů v jednotce objemu vzorku.

S cílem získat informace o kinetice procesu slinování ThO_2 v uvedené teplotní oblasti byly změřeny křivky ETA v izotermálním režimu. Na obr. 5 jsou tyto křivky znázorněny, teploty pro izotermální výdrž byly zvoleny 705, 735, 780 a 825 °C. Se vzrůstající teplotou izotermální výdrže se zvyšuje intenzita procesu



Obr. 5. Izotermní křivky práškových vzorků ThO_2 během ohřevu na vzduchu při teplotách 705, 735, 780 a 825 °C.

slinování. Z hodnot měřených při uvedených teplotách a laboratorní teplotě byly vypočteny hodnoty emanační schopnosti $E - E_{20}$, které jsou na obr. 6 znázorněny jako závislost $\log(E - E_{20})$ versus log času. Podle vztahů (3) a (5) lze hodnoty $E - E_{20}$ považovat za úměrné hodnotě vnitřního měrného povrchu S_2 , pro který ze zjištěné experimentální závislosti plyne

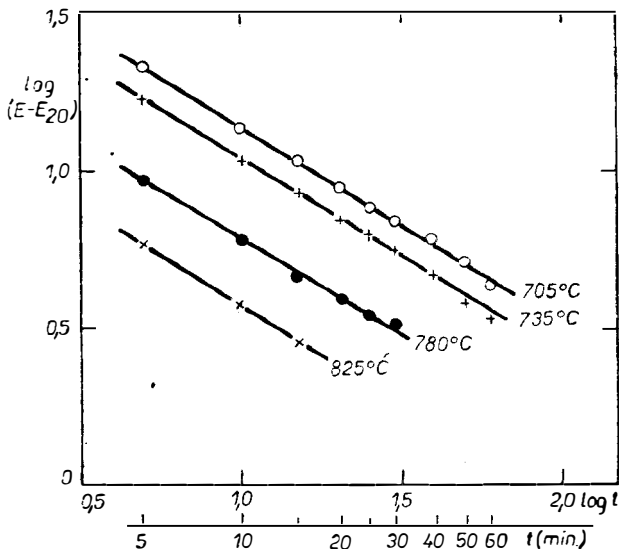
$$(E - E_{20}) \sim S_2 = \text{const} \cdot t^n, \quad (9)$$

kde S_2 je vnitřní měrný povrch vzorku, t — čas, n — je kinetická charakteristika procesu dané fáze slinování, hodnota n činí 0,64.

Z kinetických křivek vyplývá, že počáteční fáze slinování oxidu thoričitého v oblasti 705—825 °C je řízena jedním mechanismem. Vzhledem k tomu, že uvedený teplotní interval odpovídá 0,29—0,32 absolutní teploty tání oxidu thoria (bod tání oxidu thoria je 3050 °C) lze předpokládat, že se jedná o mechanismus difúze po hranicích zrn, resp. difúze povrchové.

Výhoda použití emanační termické analýzy ke sledování počátečních fází procesu slinování disperzních materiálů spočívá především v možnosti kontinuálně sledovat změny povrchu vzorků v daných experimentálních podmínkách, bez nutnosti přerušit proces tepelného zpracování. Oproti diskontinuálním metodám (jako např. adsorpční metoda stanovení měrného povrchu) nejsou výsledky ETA zatíženy systematickými chybami způsobenými přerušováním tepelného zpracování vzorku a jeho ochlazováním, při čemž mohou nastat i nevratné změny vlast-

ností vzorku. Jestliže adsorpční metody odrážejí stav povrchu při relativně nízkých teplotách (např. teplota kapalného dusíku), metoda ETA charakterizuje stav povrchu při teplotách, v nichž dochází k vlastnímu procesu změn povrchu v důsledku slinování. Z toho vyplývá význam výsledků získaných pomocí ETA pro doplnění výsledků běžných metod, používaných k hodnocení slinovatelnosti práškových materiálů.



Obr. 6. Závislosti $\log(E-E_{20})$ versus \log času pro izotermální ohřevy práškových vzorků ThO_2 (viz křivky na obr. 5).

Neizotermální kinetika procesu slinování oxidu železitého

Při neizotermálním ohřevu disperzního vzorku materiálu, v němž ve zvoleném teplotním oboru nedochází k chemickým či strukturním změnám, se získají zpravidla teplotní závislosti emanační schopnosti exponenciálního tvaru. Přítomnost procesů ovlivňujících strukturu či texturu materiálu vzorku se projeví efekty na křivkách, které se superponují na základní exponenciální průběh.

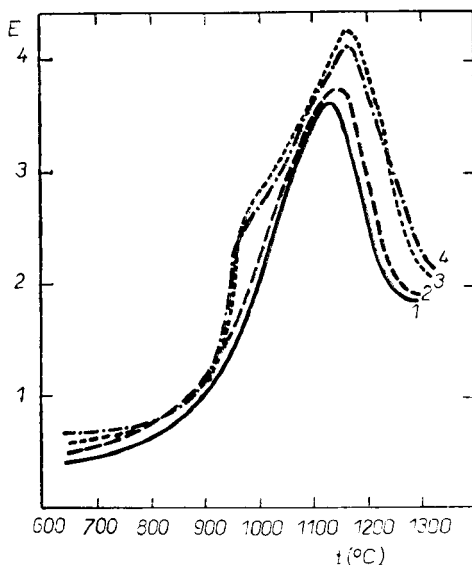
V případě slinování při relativně vysoké teplotě, kdy se uplatňuje difúze radonu v materiálu, dochází ke zpomalení exponenciálního růstu emanační schopnosti a následujícímu více či méně intenzivnímu poklesu. Na základě vypracovaného [4] modelu chování disperzní látky během tepelného ohřevu v neizotermálních podmínkách a možnosti sledovat toto chování pomocí emanační termické analýzy, lze metodu doporučit jako vhodnou k ocenění neizotermální kinetiky procesu slinování disperzních materiálů. V případě, že probíhá proces slinování difúzním mechanismem je průběh emanační schopnosti E charakterizován vztahem

$$E = K_s S_0 T^n r_0^m \exp \left[\frac{5K_p}{2\beta} \cdot \frac{RT^2}{Q + 2RT} \exp(-Q/RT) \right], \quad (10)$$

kde E — emanační schopnost vzorku, K_s — konstanta charakterizující použitý radioaktivní plyn, dolet atomů plynu v pevné fázi, S_0 — velikost měrného povrchu před začátkem ohřevu, T — teplota ($n = 1/2$), r_0 — počáteční poloměr porů

($m = 3/2$), K_p — konstanta charakterizující proces slinování, β — rychlost ohřevu, R — molární plynová konstanta, Q — zdánlivá aktivační energie procesu slinování.

Ze vztahu (10) vyplývá, že měření průběhu teplotní závislosti emanační schopnosti vzorku při různých rychlostech ohřevu je možno získat základní kinetické charakteristiky procesu slinování. Na obr. 7 jsou znázorněny křivky ETA.



Obr. 7. Křivky ETA práškových vzorků oxidu železitého (α - Fe_2O_3 , Bayferrox, Bayer, A. G., NSR) měřené během ohřevu na vzduchu rychlostmi 2,5, 5, 10 a 16 $^\circ\text{C}/\text{min}$.

vzorků oxidu železitého (α - Fe_2O_3 , Bayferrox, BAYER, NSR) měřené při ohřevu do 1300 $^\circ\text{C}$ na vzduchu různou rychlostí. V souladu s teoretickým předpokladem dochází k posunu teploty zlomu na křivkách směrem k vyšším teplotám při vzrůstající rychlosti ohřevu. Posun je výraznější pro větší rychlosti ohřevu. Pro vyšší rychlosti ohřevu se současně na křivkách projevuje další efekt, způsobený pravděpodobně temperací mřížových defektů. Při relativně menších rychlostech ohřevu tato temperace nastává plynule.

S využitím vztahu (10) byly pro studovaný materiál stanoveny hodnoty konstanty K_p a Q , které charakterizují proces slinování. K výpočtu bylo použito upraveného vztahu

$$\ln T_{\max} + \varphi \frac{1}{T_{\max}} = \psi - \ln \beta, \quad (11)$$

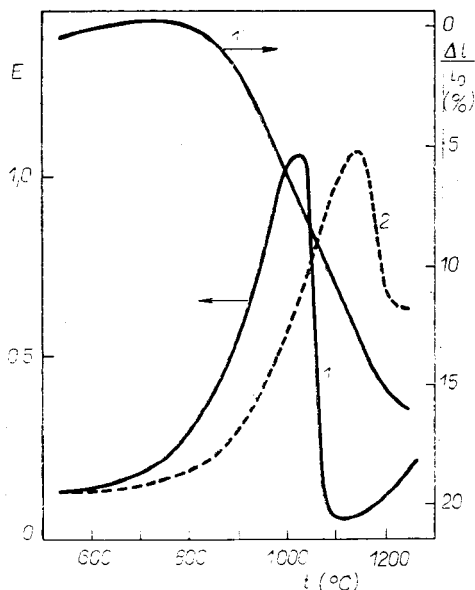
kde T_{\max} — teplota zlomu na křivce, $\varphi = Q/2R$, $\psi = \ln [10 K_p Q/R^{3/2}]$, β — rychlost ohřevu ve stupních K/min.

Hodnoty $K_p = 3,41 \cdot 10^4$, $Q = 214,5$ kJ/mol (51,246 kcal/mol)

Rozlišení slinovatelnosti sypaných a lisovaných keramických prášků

Pomocí ETA je možno studovat změny povrchu, resp. porovnat průběh slinování jak práškových vzorků, tak i lisovaných tablet. Na obr. 8 jsou znázorněny křivky ETA vzorku oxidu železitého ve formě tablety (křivka 1) a prášku (křivka 2) při ohřevu na vzduchu konstantní rychlostí 5 °C/min. Pro vzorek ve formě tablety (tlak 375 MPa/cm²) je současně uvedena křivka dilatometrická (křivka 1').

Ze srovnání křivek ETA a dilatometrické na lisované tabletě vzorku vyplývá,



Obr. 8. Křivky ETA oxidu železitého (α -Fe₂O₃, typ 1360 WF, Bayer, NSR), získané během ohřevu na vzduchu rychlostí 5 °C/min. Křivka 1 — vzorek ve formě tablety, křivka 2 — vzorek ve formě prášku, křivka 1' — dilatometrické měření vzorku ve formě tablety.

že teplota zlomu na křivce ETA souhlasí s teplotou odpovídající největší rychlosti lineárního smrštění vzorku. To dokumentuje správnost hodnocení slinovatelnosti pomocí ETA. Pomocí této metody je možno sledovat průběh slinování nejen vzorků ve formě tabletek, ale i volně sypaných prášků, kdy metody dilatometrické není možno použít. Křivky 1 a 2 na obr. 8 ukazují rozdíl mezi chováním práškového a lisovaného vzorku téhož materiálu. Posun mezi teplotami zlomu na křivkách ETA je u vzorku tablety o 155 °C směrem k nižším teplotám ve srovnání se vzorkem práškovým.

Metoda ETA umožňuje současně ocenit stupeň kompaktizace vzorků na základě intenzity poklesu emanační schopnosti v důsledku slinování. Kvantitativně je možno tuto kompaktizaci rozlišit pomocí parametru $(E_{\max} - E_{\min})/E_{\max}$, kde E_{\max} je hodnota relativní emanační schopnosti při teplotě zlomu, E_{\min} je hodnota E při teplotě minima. U studovaného vzorku oxidu železitého je hodnota tohoto parametru pro vzorek ve formě prášku 43 % hodnoty stanovené pro vzorek ve formě tablety. Rozdíly ve stupni kompaktizace dosažené slinováním vzorku oxidu železitého ve formě prášku a tablety byly potvrzeny studiem mikrostruktury slinutých vzorků.

ЗАВЕР

Z experimentálních výsledků práce vyplývá vhodnost emanační termické analýzy pro hodnocení slinovatelnosti keramických prášků. Výhoda metody spočívá v možnosti sledovat zejména počáteční stadium slinování disperzních látek (ve formě prášků i výlisků), a to přímo v podmínkách ohřevu v požadované atmosféře a kontinuálně, tj. bez nutnosti přerušování ohřevu vzorku a jeho ochlazení.

Bylo ukázáno, že na základě údajů získaných pomocí ETA je možno objektivizovat charakterizaci aktivního povrchu disperzních materiálů běžnými metodami. Použití emanační schopnosti jako parametru k hodnocení slinovatelnosti práškových materiálů je vhodné zejména v oblasti teplot, kdy dochází ke změnám kvality povrchu vzorků a teplot, kdy dochází ke změnám mikrostruktury vzorků v důsledku zhutňování. Metoda našla použití při studiu kinetiky slinování různých keramických prášků a vlivu různých faktorů na tento proces.

Velmi perspektivní může být použití metody při hodnocení výchozích surovin pro výrobu elektrotechnické a jiné speciální keramiky a hodnocení meziproductů výroby těchto materiálů. Metoda se může stát cenným pomocníkem při optimalizaci podmínek pro výrobu keramických materiálů při vysokých teplotách.

Autor je zván ing. H. Landsperskému, ÚJV Řež, za dilatometrické měření vzorků.

Literatura

- [1] Balek V.: Silikáty 13, 39 (1969).
- [2] Balek V.: Thermochim. Acta (malá monografie) 22, 1—156 (1978).
- [3] Emmerich W. D., Balek V.: High-Temp.-High Pressures 5, 67 (1973).
- [4] Kříž J., Balek V., Habersberger K.: Sborník 9. Celost. konf. THERMANAL 1982, Vysoké Tatry, str. 143.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭМАНАЦИОННОГО ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ОЦЕНКИ СПЕКАЕМОСТИ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ

Владимир Балек

Научно-исследовательский институт ядерного исследования, 250 68 Ржеж

В работе применяется эманационный термический анализ для характеристики начальных фаз спекания оксида железа (α -Fe₂O₃) и оксида четырехвалентного тория. В теоретической части показывается, что эманационный термический анализ (ЭТА), основывающийся на измерении скорости выделения радона из заранее радиоактивно меченных проб, дает возможность чувствительно исследовать именно изменения поверхности в начальной фазе спекания и изменения микроструктуры образцов в результате их компактирования при более высоких температурах.

В экспериментальной части работы описывается поведение оксида четырехвалентного тория (из оксалата) во время нагрева до 1 100 °C на воздухе в неизотермическом режиме (рис. 4). На основании кривых ЭТА (см. рис. 5), измеренных в течение изотермического нагрева порошков ThO₂ при температурах 705, 735, 780 и 825 °C характеризуется кинетика изменений поверхности отношением:

$$\Delta E \sim S_2 = \text{конст. } t^n,$$

где $\Delta E = E - E_{20}$, т. е. разность величин эманационной способности E , измеряемой при температуре эксперимента и при лабораторной температуре, которая соотносительна с величиной внутренней удельной поверхности образца S_2 ; t — время, n — кинетическая характеристика данной фазы спекания, для которой была установлена величина $n = 0,64$.

На основании кривых ЭТА порошка α -Fe₂O₃, измеряемого во время неизотермического нагрева скоростью 2,5, 5, 10 и 16 °C/мин. (рис. 7) характеризуется кинетика спекания данного образца. Процесс спекания характеризуется пониженным эманацион-

шей способности E. Кажущуюся энергию активации процесса спекания, рассчитали на основании экспериментальных кривых $Q = 214,5$ кДж/мол, т. е. 51,2 ккал/мол. В работе также показывается возможность различить спекаемость разным образом компактированных порошков Fe_2O_3 . Различие в спекаемости образцов оксида трехвалентного железа (Bayer, ФРГ) в виде таблетки, штампованной под давлением 375 МПа/см² и насыпным порошком, характеризуют кривые ЭТА на рис. 8. Предоставление возможности исследовать ход спекания насыпных порошков является одним из преимуществ эманационного термического анализа.

Рис. 1. Схематическое изображение механизмов отдачи и диффузии радона, действующих при выделении радона из зерен дисперсионного образца твердого вещества, меченного атомами радия.

Рис. 2. Схема установки для эманационного термического анализа; 1 — резервуар газаносителя, 2 — регулятор потока газа, 3 — измеритель потока газа, 4 — электрическая печь, 5 — образец, 6 — измерительная камера, 7 — детектор радиоактивности газа, 8 — измеритель потока газа, 9 — датчик импульсов, 10 — измеритель четности импульсов, 11 — регистрирующее устройство, 12 — цифровой вольтметр, 13 — печатающее устройство.

Рис. 3. Общий вид блока управления установки фирмы NETZSCH (ФРГ) для симульных ЭТА — ДТА, ТГ и детекции газовых продуктов реакций.

Рис. 4. Кривая ЭТА порошкового образца ThO_2 , полученная во время нагрева на воздухе скоростью 10 °С/мин.

Рис. 5. Изотермические кривые порошковых образцов ThO_2 во время нагрева на воздухе при температурах 705, 735, 780 и 825 °С.

Рис. 6. Зависимость $\log(E - E_{20})$ от \log времени для изотермических нагревов порошковых образцов ThO_2 (см. кривые на рис. 5).

Рис. 7. Кривые ЭТА порошковых образцов оксида железа ($\alpha-Fe_2O_3$, Bayferrox, Bayer, ФРГ), измеряемые во время нагрева на воздухе скоростями 2,5, 5, 10 и 16 °С/мин.

Рис. 8. Кривые ЭТА оксида железа ($\alpha-Fe_2O_3$, тип 1360 WF, Bayer, ФРГ), получаемые во время нагрева на воздухе скоростью 5 °С/мин. Кривая 1 — образец в виде таблетки, кривая 2 — образец в виде порошка, кривая 1' — dilatометрические измерения образца в виде таблетки.

USE OF EMANATION THERMAL ANALYSIS IN THE EVALUATION OF SINTERABILITY OF CERAMIC POWDERS

Vladimir Balek

Institute of Nuclear Research, 250 68 Řež

[Emanation thermal analysis (ETA) was used for characterizing the initial stages of sintering of ferric oxide ($\alpha-Fe_2O_3$) and thorium dioxide. ETA, which is based on measuring the rate of release of radon from radioactive-labelled samples, was shown to follow sensitively in particular the changes in surface area during the initial stages of sintering, and changes in the microstructure of samples resulting from their densification at higher temperatures.

The behaviour of thorium dioxide (ex-oxalate) during non-isothermal heating up to 1100 °C in air is described in the experimental section (Fig. 4). On the basis of ETA curves (Fig. 5) obtained from isothermal heating of powdered ThO_2 at 705, 735, 780 and 825 °C, the kinetics of the changes in surface area has been characterized by the relationship

$$\Delta E \sim S_2 = [\text{const.}] t^n,$$

where $\Delta E = E - E_{20}$, i. e. the difference between the emanating power values E at the experimental and at room temperature is proportional to internal specific surface area S_2 ; t is time, and n represents the kinetic characteristic of the given sintering stage; it was found that $n = 0.64$.

The kinetics of sintering of powdered $\alpha-Fe_2O_3$ during non-isothermal heating at the respective rates of 2.5, 5, 10 and 16 °C/min was characterized by means of ETA curves (Fig. 7). The sintering process is characterized by decreasing emanating power E . The apparent activation energy of the sintering process, calculated from the experimental curves, is $Q = 214.2$ kJ/mole. The study also indicates the possibility to distinguish the sintering ability of powdered Fe_2O_3 pre-compacted to

various degrees. The difference in the sinterability of pelletized ferric oxide and that of loose powdered Fe_2O_3 is demonstrated by the ETA curves in Fig. 8. The possibility to follow the course of sintering of loose powdered materials is one of the advantages of emanation thermal analysis.

- Fig. 1. Schematic illustration of the mechanisms of recoil and diffusion of radon, taking part in the release of radon from the grains of a disperse solid labelled with radium atoms.
- Fig. 2. Schematic diagram of the apparatus for emanation thermal analysis; 1 — carrier gas reservoir, 2 — gas flow control valve, 3 — flow meter, 4 — electric furnace, 5 — sample, 6 — measuring chamber, 7 — gas radioactivity detector, 8 — flow meter, 9 — pulse counter, 10 — pulse rate counter, 11 — recorder, 12 — digital voltmeter, 13 — printer.
- Fig. 3. Overall view of the control panel of the apparatus for simultaneous ETA-DTA, TG and detection of gaseous reaction products, by NETZSCH (FRG).
- Fig. 4. ETA curve of a powdered ThO_2 sample measured during heating up in air at a rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$.
- Fig. 5. Isothermal curves of powdered ThO_2 samples during heating up in air at 705, 735, 780 and 825°C .
- Fig. 6. $\log(E - E_{20})$ vs. logarithm of time for isothermal heating of powdered ThO_2 samples (cf. the curves in Fig. 5).
- Fig. 7. ETA curves of powdered iron oxide samples ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Bayferrox, Bayer, FRG) measured during heating up in air at the respective rates of 2.5, 5, 10 and $16^\circ\text{C}/\text{min}$.
- Fig. 8. ETA curves of iron oxide ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, type 1360 WF, Bayer, FRG) obtained by heating in air at a rate of $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Curve 1 — sample in pellet form. 2 — sample in powder form, curve 1' — dilatometric measurement of a sample in pellet form.
-