

Přehledný referát

SLINOVANIE MgO

ŠTEFAN PALČO

Výskumný ústav hutníckej keramiky, Februárového víťazstva 71, 832 49 Bratislava

ÚVOD

Súčasnú metódu výroby ocele vyvolali prudké zvýšenie požiadaviek na kvalitu žiaruvzdorných materiálov. Týka sa to aj základných materiálov, ktorých hlavnou zložkou je slinutá magnézia. Vysoká trvanlivosť žiaruvzdorných materiálov v službe je daná hlavne ich chemickým zložením a pórovitosťou. Vyžaduje sa, aby slinutá magnézia mala popri vysokom obsahu MgO, nízku pórovitosť, vyjadrenú objemovou hmotnosťou vyššou ako $3,4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Preto sa v súčasnosti venuje veľká pozornosť procesu slinovania veľmi čistého MgO.

Cieľom tejto práce je podať stručný prehľad o poznatkoch v tejto oblasti, ako aj o cestách, ktoré vedú k získaniu slinutej magnézie s nízkou pórovitosťou.

APLIKÁCIA TEORETICKÝCH ZÁKLADOV PROCESU SLINOVANIA NA OXID HOREČNATÝ

Veľký počet prác, hlavne v 60. a 70. rokoch, sa zaoberal skúmaním riadiaceho mechanizmu v procese slinovania MgO. Vychádzali pri tom z teoretických úvah Kuczvnského [1], Kingeryho [2] a iných, ktorí odvodili kinetické rovnice popisujúce počiatočnú fázu slinovania pre modelové systémy častíc guľovitého tvaru.

Proces slinovania môže prebiehať v sústavách v prítomnosti taveniny, ako aj bez nej. Je známych viacero mechanizmov transportu hmoty, ktorými môže byť proces riadený. Sú to povrchová difúzia, objemová difúzia, difúzia po hraniciach zŕn, vyparovanie a kondenzácia, prípadne viskózne tečenie. Všetky uvedené mechanizmy prispievajú k rastu kŕčkov medzi časticami.

Vznikom hraníc zŕn, spájaním častíc a rastom kŕčkov medzi nimi, sa vyznačuje prvé štádium slinovania. V súčasnosti sa prijíma názor, že u keramických materiálov je za bežných podmienok pri slinovaní bez prítomnosti tekutej fázy prevládajúcim mechanizmom prenosu látky difúzia v tuhej fáze. Zakrivené konkávne plochy kŕčkov sa vyznačujú vyššou koncentráciou vakancií ako rovné plochy hraníc zŕn. Zvýšenie koncentrácie vakancií na zakrivenom povrchu udáva vzťah:

$$\Delta C = C_0 \cdot \frac{2\gamma a^3}{rkT}, \quad (1)$$

kde C_0 — koncentrácia vakancií v blízkosti rovného povrchu; γ — plošná hustota povrchovej energie; a — mriežkový parameter; r — polomer krivosti; k — Boltzmannova konštanta; T — absolútna teplota.

Vakancie difundujú zo zakrivených povrchov kŕčkov resp. látka je transportovaná opačným smerom. V prípade, že transport látky nastáva povrchovou difúziou a vyparovaním — kondenzáciou, nedochádza k zmršťovaniu sústavy. V ostatných

prípadoch platí v počiatočnej fáze slinovania pre lineárne zmrštenie veľkého súboru homogénne usporiadaných rovnako veľkých guľovitých častíc, kinetická rovnica

$$\frac{\Delta l}{l_0} = \frac{K}{r^m} t^n, \quad (2)$$

kde n , m , K — sú konštanty, r — polomer častíc, t — čas, $\Delta l/l_0$ — lineárne zmrštenie. Hodnota konštanty n závisí od toho, či je riadiacim mechanizmom prenosu látky objemová difúzia, alebo difúzia po hraniciach zrn, resp. viskózný tok.

Prechodné štádium procesu slinovania (druhé štádium) je spojené s takými štruktúrami, v ktorých póry tvoria kontinuálne „tunely“ pozdĺž hrán polygonálnych zrn. Pre kinetiku tohoto štádia bolo odvodených viacero rovníc [3, 4, 5]. Všetky majú obmedzenú platnosť, pretože geometria reálnych sústav má väčšie, alebo menšie odchýlky od modelových, z ktorých sa vychádzalo pri odvodení rovníc.

Konečné štádium procesu slinovania sa vyznačuje hlavne rastom zrn. Hybnou silou tohto procesu je povrchová energia hranice zrn. Štúdium mikroštruktúry látok z nábrusov ukazuje, že zrná sa stýkajú po troch v jednom bode. Keďže zrná majú rôzny počet hrán, je nevyhnutelné, aby väčšina hraníc zrn bola zakrivená. Aby zrná zmenšili svoj povrch, budú sa hranice pohybovať smerom do svojho stredu krivosti. To znamená že zrná s konkávnymi hranami budú rásť, zatiaľ čo zrná s konvexnými hranami sa budú znižovať. Typický príklad nadmerného rastu zrna s konkávnymi hranami je na obr. 1. Pre kinetiku rastu zrn platí empirická rovnica:

$$D^n - D_0^n = Kt, \quad (3)$$

kde D je veľkosť zrna v čase t , D_0 veľkosť zrna na počiatku. Exponent n má obvykle hodnoty v intervale 2 až 3. Zrná by mohli teda rásť dovtedy, kým by nevznikol monokryštál. Takýto jav sa však v praxi nepozoruje. Smith [20] v roku 1948 uverejnil výpočty Zenera, podľa ktorých je maximálna veľkosť zrna daná vzorcom:

$$D_m = \frac{Kd}{f}, \quad (4)$$

kde d je veľkosť častíc cudzích prímiesí, f je ich objemový zlomok v danej sústave a K je konštanta.

Podľa [13, 14] je v MgO pomalšie difundujúcim kyslíkový anión. Berežnoj [15] uvádza, že do teploty 1 600 K je pomalším Mg^{2+} ako O^{2-} , a až nad touto teplotou sa pomer mení na opačný. Kingery [16] zistil, že v polykryštalickom MgO dochádza k prednostnej difúzii kyslíka po hraniciach zrn. Predpokladá sa, že kyslíkový anión je v prebytku v blízkosti hraníc zrn.

Wermuth a Knapp [6] uvádzajú, že pri izotermickom slinovaní MgO pri teplotách 814–1 060 °C v atmosfére suchého dusíka je lineárne zmrštenie úmerné 0,34 — mocnине času, čo súhlasí s modelom, v ktorom je difúzia po hraniciach zrn riadiacim mechanizmom prenosu látky. Stanovili aktivačnú energiu procesu 252 kJ/mol, ktorá je blízka hodnote nájdennej pre samodifúziu kyslíka v MgO [7]. Podľa Browna [8] je pórovitosť pri slinovaní veľmi čistého MgO lineárne závislá na logaritme času a aktivačná energia procesu je 113 kJ/mol. Z toho usúdil, že pravdepodobnejšou je v tomto prípade difúzia po hraniciach zrn, ako objemová difúzia. Reeve a Clarc [9] prehodnotili jeho údaje a zistili, že skutočná hodnota

aktivačnej energie procesu mala byť 362 kJ/mol. Táto hodnota je v dobrej zhode s aktivačnou energiou pre samodifúziu Mg^{2+} v MgO [10]. Wong a Pask [11] rozdelili proces slinovania na dva deje. Pri prvom nastáva transport látky z hraníc zŕn do oblastí kŕčkov medzi časticami a pri druhom ďalší transport látky z kŕčkov na susediace voľné povrchy. Pri slinovaní MgO v atmosfére suchého vzduchu bola rýchlosť procesu limitovaná transportom látky z kŕčkov. V práci [12] stanovili, že pri slinovaní MgO v počiatočných fázach je pri teplote cca 900 °C dominantným procesom pri tvorbe kŕčkov medzi časticami povrchová difúzia. Nedochádza pri tom k zmršťovaniu sústavy a k eliminácii pórovitosti.

Z krátkoho prehľadu je vidieť, že existujú veľké rozdiely v údajoch jednotlivých autorov. Je to spôsobené tým, že modely na základe ktorých boli odvodené kinetické rovnice pre slinovanie sú veľmi zjednodušené a nevystihujú zďaleka reálne systémy. K tomu je viac dôvodov. Jednotlivé fázy procesu slinovania môžu byť riadené rôznym mechanizmom prenosu látky a naopak, transport látky môže prebiehať niekoľkými spôsobmi súčasne. Prímеси, aj v nízkych koncentráciách, môžu ovplyvniť slinovanie MgO. Ich účinok je veľmi rôzny a bude podrobnejšie popísaný v ďalšej kapitole. A nakoniec, ale nie v poslednom rade, je to geometria reálnych systémov, ktorá sa obvykle značne líši od teoretických modelov, založených na predstave dokonale symetricky usporiadaných častíc rovnakej veľkosti a tvaru.

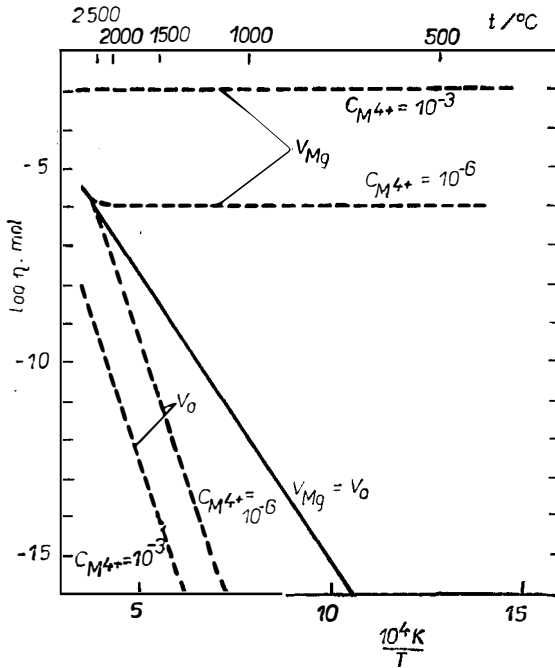
VPLYV PRÍMESÍ NA SLINOVANIE MgO

Prímеси v MgO môžu ovplyvňovať proces slinovania rôznym spôsobom. Iné ióny ako dvojmocné, ktoré vstupujú do kryštálovej mriežky MgO, zvyšujú koncentráciu katiónových, alebo aniónových vakancií. Rovnovážna koncentrácia „vlastných“ vakancií v mriežke MgO, ktorý neobsahuje žiadne prímеси, je daná vzťahom:

$$\eta_a \cdot \eta_c = \exp \frac{-E}{kT}, \quad (5)$$

kde E je energia potrebná na vytvorenie vakancie [16]. Zo vzťahu (5) vyplýva, že koncentrácia vakancií je závislá na E a teplote. V MgO bez prímеси sa pre zachovanie elektroneutrality musí koncentrácia katiónových a aniónových vakancií rovnať. Z obr. 2 je vidieť, že koncentrácia „vlastných“ vakancií je v MgO veľmi nízka, a že ani pri teplote 1 800 °C nepresahuje hodnotu 10^{-7} . Je to hodnota niekoľko tisíckrát menšia, ako je koncentrácia prímеси aj v tých najčistejších oxidoch, aké sa vobec podarilo pripraviť.

Z uvedeného je jasné, že koncentrácia vakancií v mriežke MgO bežnej aj keď vysokej čistoty, bude daná prímesami odlišného mocnenstva. Prísady jednomocných katiónov zvyšujú v MgO koncentráciu kyslíkových vakancií, zatiaľ čo prímеси viac ako dvojmocných katiónov a jednomocných aniónov zvyšujú koncentráciu katiónových vakancií. Na obr. 2 je znázornená teplotná závislosť koncentrácie vakancií pre prípady, keď MgO obsahuje prímеси štvormocného katiónu v množstvách 10^{-3} a 10^{-6} mólov v 1 móle MgO. Zabudovanie jedného štvormocného katiónu do mriežky MgO spôsobí vznik jednej katiónovej vakancie (V_{Mg}). Keďže súčin $\eta_a \cdot \eta_c$ musí zostať konštantný, prímеси zvyšujúce koncentráciu katiónových vakancií spôsobia pokles koncentrácie aniónových vakancií (V_o) ako je to znázornené na obr. 2. V tomto prípade koncentrácia katiónových vakancií je prakticky konštantná a nezávislá na teplote, zatiaľ čo koncentrácia aniónových vakancií je v celom teplotnom rozsahu nižšia, ako koncentrácia vakancií v MgO bez prímеси.



Obr. 2. Závislosť rovnovážnej koncentrácie vakancií (η) v MgO na teplote (T).
 V_{Mg}^{\bullet} – kationové vakancie; V_0 – aniónové vakancie; $C_{M^{4+}}$ – molárna koncentrácia
 prímеси štvormocného kationu v MgO.

Od koncentrácie vakancií závisia difúzne rýchlosti pri mriežkovej difúzii katiónov a aniónov. Ak sa prijme názor, že proces slinovania MgO je riadený rýchlosťou difúzie pomalších kyslíkových aniónov, potom jednomocné katióny vstupujúce do mriežky periklasu budú urýchľovať proces tým, že zvyšujú koncentráciu kyslíkových vakancií. Reynen [17] však ukázal, že prímеси, ktoré zvyšujú koncentráciu vakancií pomalšie difundujúceho iónu, môžu urýchľovať slinovanie len po určitú kritickú koncentráciu. Zvyšovanie koncentrácie prímеси nad túto hranicu už nemá žiadny účinok, pretože spôsobil taký pokles koncentrácie vakancií opačného znamienka, že pôvodne rýchlejšie difundujúci ión sa stane pomalším a bude kontrolovať celkovú rýchlosť procesu slinovania.

Pri týchto úvahách sa predpokladalo, že prímеси sú rovnomerne rozptýlené v celom objeme. Situácia v reálnych sústavách je zložitejšia. Hranice a objem zrn predstavujú dve možnosti difúzie a je možná difúzia dvoch rôznymi cestami. V mnohých prípadoch sa experimentálne dokázala rýchlejšia difúzia po hraniciach zrn, ako v objeme kryštálu. Kingery [16] predpokladá, že zrýchlená difúzia po hraniciach zrn prebieha v oblastiach, ktorých efektívna hrúbka môže mať veľmi rôzne hodnoty závisiace na tepelnom spracovaní materiálu, chemickom zložení prímеси a na ich segregácii. Experimentálne výsledky udávajú 10^3 až 10^6 násobnú rýchlosť difúzie po hraniciach zrn oproti objemovej difúzii. Hranice zrn v polykryštalických látkach, ako je aj oxidová keramika, zohrávajú v procese slinovania veľmi významnú úlohu. Predstavujú miesta s vysokým stupňom neusporiadania, kde nastávajú javy, ktoré v objeme zrn neexistujú. Veľký význam

hraníc zŕn v procese slinovania vyplýva už aj z toho, že sú miestom, kde môžu zaniknúť vakencie difundujúce zo zakrivených povrchov pórov. Látka difunduje opačným smerom, vyplní povrch pórov a dochádza k zmršťovaniu sústavy. Póry, ktoré stratia kontakt s hranicou zŕn sa uzavierajú vo vnútri zrna a ďalej sa nezmršťujú. Frenkel [18] a Lehovec [19] ukázali, že v dôsledku prebytku iónov jedného znamienka môže povrch a hranice zŕn iónových kryštálov získavať elektrický náboj, ktorý je kompenzovaný priestorovým nábojom opačného znamienka v blízkosti hranice. V oxide bez prímiesi takýto náboj vznikne v prípade, keď sa v blízkosti hraníc líšia energie potrebné pre vznik katiónovej a aniónovej vakencie. Veľkosť a znamienko náboja hraníc sa môže značne zmeniť, keď sú prítomné ióny odlišného mocenstva, ktoré ovplyvňujú koncentráciu mriežkových porúch v kryštále. Veľkosť a znamienko náboja je tiež závislé na teplote. Priamy experimentálny dôkaz existencie záporného náboja na hraniciach zŕn 99,999 % MgO pri teplote 1 650 °C je uvádzaný v práci [16].

Existencia náboja na hraniciach zŕn MgO spôsobená prebytkom vakancií jedného druhu, ovplyvniteľná iónmi odlišného mocenstva a teplotou, môže významne urýchľovať difúziu katiónov, alebo aniónov po hraniciach zŕn, čo sa výrazne prejaví v kinetike procesu slinovania. Ďalšou významnou črtou hraníc zŕn je, že dochádza v ich blízkosti k segregácii prímiesi. Pritom Kingery [16] používa pojem segregácia v ohraničenom slova zmysle na vyjadrenie zvýšenia, alebo zníženia koncentrácie v oblasti hraníc zŕn bez toho, aby došlo k separácii novej fázy.

Pre oxidy je hlavným faktorom, ktorý ovplyvňuje segregáciu elektrostatický potenciál rozhrania. Na hrúbku vrstvy, v ktorej dochádza k segregácii je veľmi nejednotný názor a uvádzajú sa údaje od 10^{-6} do 10^{-8} m.

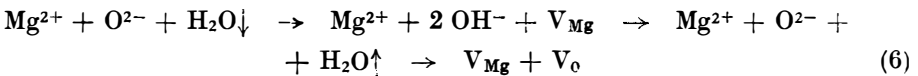
Prímiesi, ktoré sa v MgO nerozpúšťajú, alebo ich koncentrácia presahuje hranicu rozpustnosti pri danej teplote, vytvárajú druhú fázu a môžu byť prítomné pri slinovaní ako tuhé, alebo kvapalné. Podľa toho je ich účinok rozdielny. Tuhé prímiesi tvoriace druhú fázu brzdia rast zŕn MgO pri slinovaní, ako to vyplýva z rovnice (4) a zabraňujú tvorbe uzavretých pórov, ktoré vznikajú pri veľmi rýchlom raste zŕn, pri ktorom póry strácajú kontakt s hranicami zŕn. Prímiesi, ktoré pri teplotách slinovania tvoria taveninu, môžu tiež pozitívne ovplyvňovať proces, ale z hľadiska použitia MgO ako žiaruvzdorného materiálu, obvykle zhoršujú jeho vlastnosti a preto sú nežiadúce.

Je jasné, že rôzne prímiesi môžu veľmi rozmanitým spôsobom ovplyvniť proces slinovania a rast zŕn MgO. Aby bolo možné určiť, ako tá, ktorá prímies bude účinkovať, je nutné úplne exaktne definovať jej povahu, lokalizáciu, koncentráciu, interakcie s ostatnými prímiesami, teplotu pri ktorej sa proces slinovania realizuje a väčšinou aj plynnú fázu (hlavne PO_2 a PH_2O), ktorá je v kontakte s tuhú fázou. V mnohých prácach tieto údaje vôbec nie sú k dispozícii a preto sa stáva, že rôzni autori dochádzajú k rôznym výsledkom. Hamano [21] zhrnul publikované údaje o vplyve katiónových prímiesí na slinovanie MgO a Green [22] ich uvádza vo svojej práci vo forme tabuľky. Z údajov vyplýva, že jednoznačne pozitívny účinok majú katióny Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} a Mn^{4+} . Všetky, okrem Fe^{2+} , zvyšujú v kryštálovej mriežke MgO koncentráciu katiónových (V_{Mg}) vakancií, znižujú koncentráciu aniónových (V_0) vakancií a mali by teda negatívne ovplyvňovať rýchlosť procesu slinovania. Aj v prípade FeO, ako prímiesi, ktorá sa rozpúšťa v MgO za vzniku magnéziowüstitu, je potrebné uvažovať s rovnováhou $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ závislou na parciálnom tlaku O_2 a teplote a k tomu proporcionálnou koncentráciou katiónových vakancií.

Vo väčšine prác [21, 23, 24, 25, 26, 27], v ktorých zistili pozitívny účinok hore uvedených prímiesí na slinovanie MgO, ostávajú získané kvalitatívne údaje viac menej neobjasnené. Vplyv Zr^{4+} na slinovanie MgO sa pokúsili vysvetliť v prácach [28, 29]. Figusch [29] vysvetľuje urýchlenie procesu spekania MgO v prítomnosti Zr^{4+} tvorbou kontinuálnej fázy s vysokou aniónovou vodivosťou na hraniciach zŕn MgO. Urýchlenie difúzie aniónov po hraniciach zŕn vedie k zvýšeniu rýchlosti transportu látky pri spekaní. Reynen [28] predpokladá vznik zvláštného vakantného páru ($V_{Mg} + V_o$), ktorý umožňuje umiestnenie rozmerného iónu Zr^{4+} v mriežke MgO. V dôsledku toho sa zvýši v narušenej oblasti pohyblivosť iónov kyslíka. Ani v jednej práci však nebol podaný exaktný dôkaz hypotéz. Je veľmi pravdepodobné, že prímiesi pridávané v nízkych koncentráciách sú segregované na hraniciach zŕn MgO a urýchľujú difúziu pomalších kyslíkových aniónov.

Aniónové prísady tiež môžu ovplyvňovať proces slinovania. V prácach [30, 31] zistili pozitívny účinok F^- , Cl^- a OH^- na proces slinovania a rast zŕn MgO. Efektívnosť pôsobenia prísad je v rade $OH^- > F^- > Cl^-$. Ich účinok je značne ovplyvnený veľkosťou častíc a pórovitosťou MgO a výsledky sú jednoznačné. Môžu byť ovplyvnené a vo väčšine prípadov aj sú ovplyvnené interakciou aniónových prímiesí s kationmi, ktoré MgO obsahoval. Hlavne chloridy a fluoridy alkalických kovov a vápnika sú najčastejšími prímiesami v MgO a zvyšujú jeho pórovitosť po slinovaní [37]. Ich vplyv veľmi závisí od toho ako homogénne sú rozptýlené. Preto sú údaje uvádzané v literatúre často veľmi rozporné.

V tejto časti je potrebné spomenúť tiež výrazný účinok vodnej pary na rast zŕn a elimináciu pórovitosti, hlavne v počiatočných fázach procesu [32–36]. Vysvetľuje sa interakciou medzi molekulami H_2O a povrchom MgO podľa nasledovnej reakcie [22]:



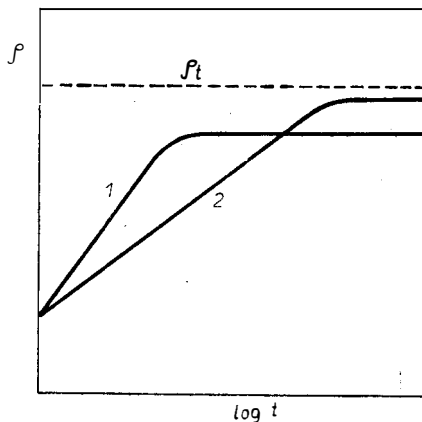
Podľa tohoto mechanizmu dochádza v dôsledku reakcií v povrchových vrstvách MgO k zmene koncentrácie vakancií a tým aj k urýchleniu prenosu látky, čo je pre proces slinovania rozhodujúce.

Podrobnejší rozbor účinku jednotlivých prímiesí na proces slinovania MgO by si vyžiadal väčší priestor, ako to dovoľuje rozsah a zámer tejto práce. Vo väčšine prípadov, keď nie sú presne definované podmienky, môže byť zistený účinok kvantitatívne, ale aj kvalitatívne rôzny až protichodný. Cieľom tohto stručného prehľadu bolo upozorniť na niektoré javy a faktory, ktoré môžu význačným spôsobom ovplyvňovať proces slinovania MgO za prítomnosti rôznych prímiesí.

FAKTORY OVPLYVŇUJÚCE KONEČNÚ HUTNOSŤ SLINUTEJ MAGNÉZIE

Z praxe je známe, že medzi práškovými materiálmi rovnakého chemického zloženia, môžu byť veľké rozdiely v slinovateľnosti. Existuje pre to veľa dôvodov, relatívne jednoduchých, ale vo vzájomných súvislostiach veľmi komplexných. Predpovedať, že ako sa bude chovať pri slinovaní ten-ktorý prášok, je na základe niekoľkých laboratórnych meraní veľmi obtiažne. Preto mnohokrát technológovia považujú celú oblasť týkajúcu sa charakterizácie práškov za veľmi nejasnú a neprehľadnú. Často sa používajú pojmy „aktívnosť prášku“, alebo „slinovateľnosť prášku“. Tu je potrebné si objasniť, čo sa považuje za „lepšie“ slinujúce. Podľa

rovnice (2) jednoznačne vyplýva, že zmrštenie v počiatočnej fáze slinovania veľkého súboru častíc je nepriamo úmerné m-tej mocnine polomeru častíc. Ak sa posudzuje aktívnosť práškov z merania rýchlosti zmršťovania v počiatočnej fáze slinovania, potom vychádza, že drobnozrnejšie prášky sú aktívnejšie. Z hľadiska technológa je však dôležitejším parametrom konečná hutnosť slinutého telesa. „Lepšie“ slinujúci je ten prášok, ktorý umožňuje po slinovaní, pri podmienkach realizovateľných v praxi, získať produkt s nižšou pórovitosťou (vyššou hutnosťou). Ako je to vidieť z obr. 3, vzorka označená č. 2 má z hľadiska technológa lepšiu slinovateľnosť ako vzorka č. 1, pretože dosiahne vyššiu konečnú hutnosť, a to aj napriek tomu, že jej rýchlosť zmršťovania bola menšia. Vzorka č. 1 veľmi rýchlo dosiahla konečnú hodnotu hutnosti, tá je však v porovnaní so vzorkou č. 2 nižšia a zachováva si vysokú „permanentnú“ pórovitosť. Dôvodov k takémuto javu môže byť viac. Jedným je príliš rýchly rast zŕn, pri ktorom póry strácajú kontakt s hranicami zŕn a uzatvárajú sa v zrnách. Tieto póry už nie je možné odstrániť ani po veľmi dlhej dobe slinovania. Zabrániť veľmi rýchlemu a nadmernému rastu zŕn môžu prímеси, ktoré vytvárajú druhú fázu a sú jemne rozptýlené medzi zrnami slinujúceho materiálu (viď rovnicu 4 v tejto práci). Iným dôvodom pre vysokú „permanentnú“ pórovitosť slinutého telesa je morfológia východzieho prášku a od nej závislý vývoj mikroštruktúry v procese slinovania. Pre tieto účely je potrebné chápať pojem „morfológia“ v tom najširšom slova zmysle. Nielen tvar častíc, ale aj vzájomné väzby medzi nimi, ich usporiadanie, distribúciu veľkosti častíc a stupeň ich aglomerácie.



Obr. 3. Schématické znázornenie závislosti objemovej hmotnosti (ρ) na čase (t) pri slinovaní pri konštantnej teplote, ρ_0 — hustota.

Oxid horečnatý získaný termickým rozkladom zlúčenín horčíka ako $Mg(OH)_2$, $MgCO_3$, MgC_2O_4 , $MgCl_2$ a pod. sa skladá z kryštálov, ktorých veľkosť sa pohybuje obvykle v rozmedzí 0,01 až 1,0 μm . Sú to bezpórovité častice v odbornej literatúre často označované ako kryštality, alebo primárne častice [38]. Vždy tvoria aglomeráty, v ktorých sú kryštality viazané navzájom povrchovými silami fyzikálnej, alebo chemickej povahy. Aglomeráty sa obvykle delia na „hard“, v ktorých sú častice spojené relatívne pevnými silami a „soft“ aglomeráty kde

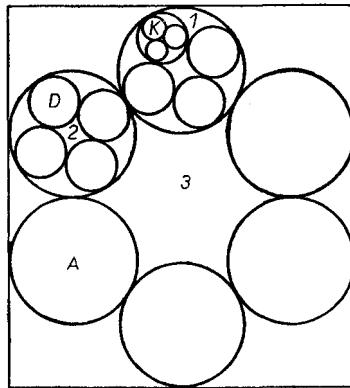
väzba vzniká pôsobením Van der Waalsových síl. Často sa pre vyjadrenie stupňa aglomerácie využíva aglomeračný faktor (AF), ktorý je definovaný takto:

$$AF = \frac{\text{medián priemerov aglomerátov}}{\text{ekvivalentný priemer kryštalitov}}, \quad (7)$$

príčom sa veľkosť aglomerátov meria napr. sedimentačnou metódou a veľkosť kryštalitov sa vyráta z merného povrchu BET. Aglomeračný faktor má hodnotu 1 pre neaglomerovaný prášok. Pre ostatné prípady nadobúda hodnoty > 1 .

Veľký počet prác sa zaoberá reláciami medzi východzími zlučeninami a vlastnosťami MgO, ktorý sa z nich získava termickým rozkladom napr. [39–49]. Väčšinou sa sleduje slinovitnosť MgO, a to z hľadiska konečnej pórovitosti. Najpodrobnejšie je prebádaný termický rozklad $Mg(OH)_2$. Kryštály hydroxidu horečnatého (brucit) majú pre ne typický tvar hexagonálnych platničiek. Oxid horečnatý, ktorý vzniká termickým rozkladom $Mg(OH)_2$ si zachováva tvar kryštálov prekursora. Tieto pseudomorfózy $Mg(OH)_2$ sú v odbornej literatúre tiež označované ako „relikty“. Pozostávajú z drobných kubických kryštalitov MgO, ktoré sa dotýkajú navzájom hranami a rohmi a vytvárajú aglomerát tvaru východiskového kryštálu. Aglomeráty sú pórovité, pričom rozmery pórov v nich rádove zodpovedajú veľkosti kryštalitov MgO, ktoré sa pohybujú v závislosti na podmienkach termického rozkladu $Mg(OH)_2$ (teplota, čas, pecná atmosféra) bežne v rozmedzí 10–100 nm [36, 49]. Aglomeráty (pseudomorfózy) zodpovedajú na obr. 4 časticiam označeným ako D. Kryštály $Mg(OH)_2$ majú sklon

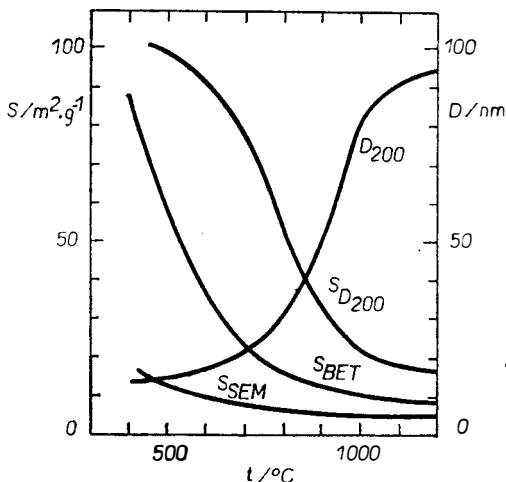
Číslo 1 je označený pór medzi tromi časticami K



Obr. 4. Schématické znázornenie usporiadania častíc a pórov v aglomerovanom prášku. K – primárne častice (kryštalíty), D – aglomeráty primárnych častíc (domény) A – aglomeráty zložené z domén, 1 – póry medzi primárnymi časticami, 2 – póry medzi doménami, 3 – póry medzi aglomerátmi.

orientovať sa navzájom veľkými plochami k sebe už v procese sedimentácie a filtrácie suspenzie (v chemickom procese výroby $Mg(OH)_2$) a tak vytvárajú väčšie agregáty. Tieto ostávajú zachované aj po termickom rozklade $Mg(OH)_2$ vo forme veľkých aglomerátov, ktoré zodpovedajú časticiam A pri schématickom znázornení na obr. 4. V dôsledku vysokého stupňa vzájomnej usporiadanosti kryštálov $Mg(OH)_2$ môžu chýbať v produkte termického rozkladu póry kategórie

označenej číslom 2 na obr. 4. Keď sa produkt rozkladu $Mg(OH)_2$ kalcinuje pri teplotách v rozmedzí 900–1 000 °C, dochádza už k slinovaniu primárnych častíc (K na obr. 4) a k eliminácii pórov označených 1. Pseudomorfózy sa rozrušujú a vznikajú častice s ďaleko nižšou pórovitosťou a prášok vykazuje oveľa nižší stupeň aglomerácie. Horeuvedené dobre dokumentujú závislosti merného povrchu oxidu horečnatého z $Mg(OH)_2$ na teplote kalcinácie (obr. 5), stanovené rôznym spôsobom. Merný povrch vypočítaný z priemernej veľkosti kryštálov, stanovenej z rozšírenia rtg. difrakčných línií, je najväčší. Merný povrch BET reprezentuje povrch kryštálov zmenšený o ich stykové plochy. Zo snímkov SEM je možné určiť priemernú veľkosť aglomerátov a vypočítať tomu zodpovedajúci merný povrch. Tento je najmenší. Z rozdielu medzi S_{BET} a S_{SEM} sa dá posúdiť pórovitosť aglomerátov. Rozdiel S_{D200} a S_{BET} udáva stupeň usporiadanosti kryštálov v pseudomorfózach, resp. veľkosť styčných plôch, ktorými sa kryštality dotýkajú. Z týchto údajov je možné tiež vypočítať aglomeračný faktor prášku.



Obr. 5. Závislosť merného povrchu (S) a veľkosti kryštálov MgO (D), pripraveného z $Mg(OH)_2$, na teplote kalcinácie (t),

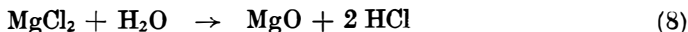
D_{200} – priemerná veľkosť kryštálov stanovená z rozšírenia rtg. difrakčných línií

S_{D200} – merný povrch vypočítaný z priemernej veľkosti kryštálov,

S_{BET} – merný povrch stanovený metódou BET.

S_{SEM} – merný povrch vypočítaný z priemernej veľkosti aglomerátov zmeraných z obrázkov SEM.

Oxid horečnatý s inými vlastnosťami sa získa termickým rozkladom roztoku chloridu horečnatého. Ide o proces realizovaný v priemyselnom merítke, kde sa roztok rozprašuje do reaktora vyhrievaného spalinami zemného plynu a rozklad prebieha v jemne rozprašených kvapkách, zjednodušene podľa reakcie:



Typickým morfológickým znakom tohoto produktu je výskyt guľovitých častíc, ktoré sú pozostatkami veľkých kvapiek v ktorých prebiehal rozklad za spoluúčasti taveniny. Tieto guľovité častice s rozmermi až do 20 μm sú obklopené drobnokryštálickým matrixom, ktorý tvoria kryštality MgO o veľkosti 100 až 500 nm.

Kryštalítý majú sklon k aglomerácii, pričom aglomeráty sú veľké až 200 μm . Samotné kryštalítý nie sú pórovité. Vypočítaný merný povrch sa veľmi dobre zhoduje s merným povrchom BET.

Ak sa východzí materiál pred slinovaním pripraví tak, že pozostáva z rovnakých, drobných častíc, homogénne rozptýlených, potom proces slinovania prebieha rovnomerne v celom objeme. Za takýchto podmienok je možné slinovaním získať takmer úplne zhutnenie na nulovú pórovitosť. Reálne materiály však majú veľké množstvo odchýliek od modelových sústav, ako to bolo popísané vyššie. Rozdiely vo veľkostiach častíc, ktoré môžu dosahovať až niekoľko poriadkov a nehomogenity v distribúcii látky vo výlisku, majú veľký vplyv na rezultujúcu mikroštruktúru po slinovaní. V procese slinovania sa nehomogenity obvykle ešte viac prehľbujú. Usporiadanie častíc vo výlisku je parameter často zanedbávaný, ale v skutočnosti významne ovplyvňuje slinovateľnosť prášku.

Dva rovnako veľké póry, s rovnako veľkými dihedrálnymi uhlami na priesečníku hranice zfn a póru, môžu byť obklopené rôznym počtom častíc, tj. majú rôzne koordinačné číslo [54]. Dihedrálny uhol je definovaný:

$$\cos(\Phi/2) = \gamma_{gb}/2\gamma_s, \quad (9)$$

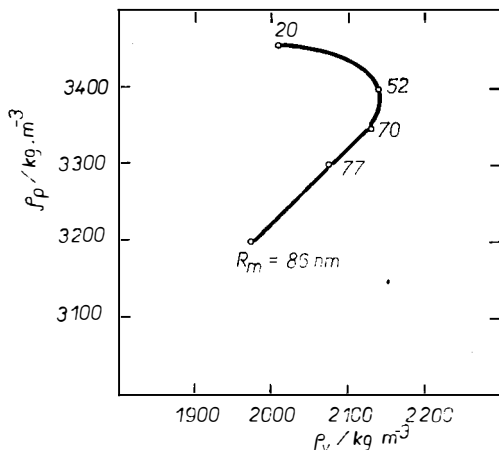
kde γ_{gb} — plošná hustota energie hranice zfn, γ_s — plošná hustota energie povrchu póru. Častice obklopujúce pór s vysokým koordinačným číslom majú konvexný povrch a pór s nízkym koordinačným číslom konkávny. Pór s konvexným povrchom má termodynamické predpoklady, že bude rásť a naopak. Pri danom dihedrálnom uhle existuje kritické koordinačné číslo R_c , ktoré určuje zmenu z konvexného ($R > R_c$) na konkávny ($R < R_c$) povrch [55, 56]. Keď je $R < R_c$ pór sa bude zmršťovať a môže úplne vymiznúť. R_c je funkciou dihedrálneho uhla, tj. rastie so stúpajúcou hodnotou Φ .

V aglomerovanom prášku existujú obvykle tri kategórie pórov: a) Póry s najnižším koordinačným číslom sú medzi primárnymi časticami — kryštalítmi, ktoré majú súčasne aj najmenšie rozmery (viď obr. 4.); b) Póry s vyššími koordinačnými číslami medzi doménami; c) Póry s najvyššími koordinačnými číslami medzi aglomerátmi. Zvyšovaním lisovacieho tlaku pri príprave výliskov je možné „soft“ aglomeráty rozdzufiť, čo znamená, že sa rozpadnú na domény, ktoré vyplnia priestory medzi nimi. Podobne je to s rozrušením domén pri vyšších lisovacích tlakoch. To znamená, že zvýšením lisovacieho tlaku sa zvyšuje hutnosť výliskov. Ale samotná hutnosť nie je rozhodujúca. Dôležité je, že sa likvidujú veľké póry s najvyššími koordinačnými číslami. Teda koordinačné čísla pórov vo výlisku budú závisieť okrem pórovitosti na distribúcii veľkosti častíc, ktoré ich obklopujú (domény, aglomeráty) a môžu byť znížené zvýšením hutnosti a/alebo zmenšením rozmerov domén a aglomerátov. Zistenie distribúcie pórov vo výlisku je jednou z metód, dôležitých pre posúdenie stupňa aglomerácie východiskového prášku a pre posúdenie slinovateľnosti materiálu.

Typický príklad, keď hutnosť MgO pripraveného z MgCl_2 po slinovaní nezávisela na pórovitosti výliskov, ale hlavne na veľkosti pórov, je dokumentovaný na obr. 6. Zmena pórovitosti výliskov u skúmanej vzorky pri použití konštantného lisovacieho tlaku je dôsledkom zmeny morfológie prášku, dosiahnutej rýchlou hydratáciou MgO a následnou kalcináciou [37].

Spočiatku so stúpajúcou hutnosťou výliskov v závislosti na stupni hydratácie MgO, klesal medián polomerov pórov a stúpala objemová hmotnosť po slinovaní lineárne. Vo výlisku z úplne zhydratovanej vzorky prudko klesol medián polomerov pórov a po slinovaní sa docielila najvyššia objemová hmotnosť napriek tomu, že

pórovitosť výlisku bola vyššia ako u predchádzajúcich vzoriek. Hydratáciou MgO a následnou kalcináciou došlo k výraznej kvalitatívnej zmene prášku z hľadiska jeho slinovacej schopnosti. Získal sa produkt s ďaleko nižším stupňom aglomerácie a s menšími kryštalitmi, čo sa prejavilo v homogénnosti výliskov a vo vývoji mikroštruktúry pri slinovaní.



Obr. 6. Závislosť objemovej hmotnosti po výpale (ρ_p) na objemovej hmotnosti výliskov (ρ_v) z MgO R_m – medián polomerov pórov vo výliskoch.

V priebehu procesu slinovania vznikajú vysoko zhutnené oblasti, napr. domény, alebo aglomeráty, v ktorých lokálne prebieha zmršťovanie veľkou rýchlosťou. V týchto oblastiach dochádza k rastu zŕn, pretože sa v nich eliminujú póry, ktoré sú brzdiacim faktorom rastu zŕn. Toto má za následok zníženie koordinačného čísla pórov medzi doménami a/alebo aglomerátmi. Čiže rast zŕn môže takto kontrolovať celú kinetiku slinovania a môže napomáhať procesu slinovania.

Na druhej strane sa koordinačné číslo pórov zvyšuje, keď nárast veľkosti pórov prevyšuje rast zŕn. Tento prípad nastane napr. ak dôjde k separácii aglomerátov, alebo domén v priebehu procesu slinovania, v dôsledku veľkých lokálnych zmrštení, alebo preskupenia častíc [52–54]. K separácii dochádza medzi oblasťami s vyššie koordinovanými časticami (póry s nižším koordinačným číslom) pri procese tvorby a rastu kŕčkov. Počiatok separácie veľkých guľovitých útvarov v produkte termického rozkladu MgCl₂ zachytáva obr. 7. Týmto sa objasňuje nárast pórov v počiatkovej fáze slinovania bez toho, aby sa teleso ako celok zmršťovalo. Pri tomto procese vznikajú póry s vysokým koordinačným číslom, ktoré môžu ďalej rásť a vytvárať ešte vyššie koordinované póry, pokiaľ nedošlo k rastu zŕn periklasu (obr. 8, 9). V ďalšom priebehu procesu slinovania už tieto veľké póry nezaniknú a zväčšujú celkovú pórovitosť kompaktu (obr. 10).

Keď je lokálna riadiaca sila zmršťovania väčšia ako priemerná, potom sa môžu oblasti, len slabo spojené niekoľkými kŕčkami, oddeliť. Ťahové napätie potrebné a spôsobujúce túto separáciu sa dá vyjadriť:

$$\sigma_t = (\bar{n} - n) \gamma dA', \quad (10)$$

\bar{n} – priemerná hustota kŕčkov pre celú sústavu náhodne usporiadaných častíc,

n — hustota kŕčkov v nejakej oblasti, vyššia než \bar{n} , γ — plošná hustota povrchovej energie, dA' — zmena povrchu pri vzniku jedného kŕčku

Na obr. 11 je vidieť, že došlo k úplnej separácii veľkého aglomerátu v dôsledku rozdielnej rýchlosti zmršťovania v porovnaní s okolitým matrixom. Výsledkom nemusí byť vždy úplná separácia, ale hutné oblasti môžu byť od seba oddelené pórovitými (obr. 12).

V prípade, že východzí prášok je homogénny, bez výskytu väčších aglomerátov, potom je aj vývoj mikroštruktúry v procese slinovania homogénny a výsledkom je hutný produkt s nízkou pórovitosťou (obr. 13).

ZÁVER

Slinovanie všeobecne, ako aj špeciálne slinovanie MgO zahrňuje veľmi širokú problematiku. Samotná kinetika procesu je ovplyvnená toľkými faktormi, že jej kvantitatívne spracovanie je veľmi obtiažne. Bez poznania takých parametrov, ako je presná definícia prímies a ich lokalizácia, distribúcia veľkosti častíc prášku a zloženie okolitej plynnnej fázy, nie je prakticky možné vyvodiť z experimentálnych výsledkov zodpovedajúce závery.

Konečná pórovitosť slinutej magnézie je významne ovplyvnená vývojom mikroštruktúry v procese slinovania. Ten závisí od morfológických znakov východzieho prášku. Je potrebné aby východzí prášok MgO bol homogénny, s nízkym stupňom aglomerácie častíc, ktoré musia mať dostatočne malé rozmery, aby si materiál zachoval vysokú aktívnosť.

Literatúra

- [1] Kuczynski G. C.: Trans. AIME 185, 169 (1949).
- [2] Kingery W. D., Berg M.: J. Appl. Phys. 26, 1205 (1955).
- [3] Coble R. L.: J. Appl. Phys. 32, 793 (1961).
- [4] Kuczynski G. C.: Science of Sintering 9, 3, (1977).
- [5] Rosolowski J. H., Greskovich C.: Jour. Am. Cer. Soc. 54, 55 (1971).
- [6] Wermuth F. R., Knapp W. J.: Jour. Am. Cer. Soc. 56, 401 (1973).
- [7] Oishi Y., Kingery W. D.: J. Chem. Phys. 33, 480 (1960).
- [8] Brown R. A.: Am. Cer. Soc. Bull. 44, 6 (1965).
- [9] Reeve K. D., Clare T. E.: Jour. Am. Cer. Soc. 49, 7 (1966).
- [10] Harding B. C., Price D. M.: Phil. Mag. 26, 253 (1972).
- [11] Wong B., Pask J. A.: Jour. Am. Cer. Soc. 62, 141 (1979).
- [12] Haviar M., Figusich V., Pánek Z.: Silikáty 29, 21 (1985).
- [13] Narayan J., Washburn J.: Acta Met. 21, 533 (1973).
- [14] Gauthier M.: J. Sol. St. Chem. 9, 15 (1974).
- [15] Berežnoj A. S.: *Mnogokomponentnyje sistemy okislov*, Naukova dumka 1970.
- [16] Kingery W. D.: Jour. Am. Cer. Soc. 57, 1 a 2 (1974).
- [17] Reynen P.: *Reactivity of Solids* (red. Mitchell J. W.), New York 1969.
- [18] Frenkel J.: *Kinetic Theory of Liquids*, McGraw-Hill, New York 1946.
- [19] Lehovec K.: Jour. Chem. Phys. 21, 1123 (1953).
- [20] Smith C. S.: Trans. AIME 175, 15 (1948).
- [21] Hamano K.: Report of the Research Laboratories for Engineering Materials (Tokyo Inst. of Technology), Tokyo 1979.
- [22] Green J.: Jour. of Materials Science 13, 637 (1983).
- [23] Nelson J. W., Cutler J. B.: Jour. Am. Cer. Soc. 41 406 (1958).
- [24] Kriek H. J. S., Ford W. F., White J.: Trans. Brit. Cer. Soc. 53, 1 (1959).
- [25] Guilliat J. F., Brett N. H.: J. Chem. Soc. Faraday Trans. 68, 429 (1972).
- [26] Layden G. K., McQuarrie M. C.: Jour. Am. Cer. Soc. 42, 89 (1959).
- [27] Budnikov P. P.: DAN SSSR 138, 2 (1961).
- [28] Reynen P.: Mater. Sci. Res. 13, 368 (1980).

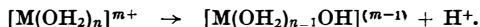
- [29] Figusch V., Haviar M., Pánek Z.: Správa z úlohy ŠPZV IV-4-1/02, AnCH CCHV SAV, Bratislava 1983.
- [30] Takayasu Ikegami: Jour. Am. Cer. Soc. 57, 11 (1974).
- [31] Kapadia G. M., Leipold M. H.: *Surfaces and Interfaces Glass and Ceram.*, Plenum Press, New York, London 1974.
- [32] Eastman P. F., Cutler I. B.: Jour. Am. Cer. Soc. 49, 10 (1966).
- [33] White J.: Jour. Austral. Cer. Soc. 2, 60 (1973).
- [34] Shelley R. D., Nicholson P. S.: Jour. Am. Cer. Soc. 54, 365 (1971).
- [35] Ito Tomoyasu, Tokuda Taneki: J. Chem. Soc. Jap. 2, 248 (1974).
- [36] Palčo Š.: Kandidátska práca VÚHK Bratislava 1979.
- [37] Palčo Š., Staroň J., Lacová M.: Výskumná správa, VÚHK Bratislava 1985.
- [38] Onoda G. Y., Hench L. L.: *Ceramic processing before firing*, A Wiley—Interscience Publication, John Wiley and Sons, New York 1978.
- [39] Norton: *Kinetics of high temperature processes*, (red. W. D. Kingery) New York 1959.
- [40] Mansour N. A. L.: *Ceramurgia Int.* 2, 2 (1976).
- [41] Berežnoj A. S.: Trudy 3-go sovešč. po ogneupornym materialam, Izv. AN SSSR 1947.
- [42] Badijan E. E., Pirogov J. A.: *Neorgan. materialy* 11, 3, (1975).
- [43] Librant Z., Pampuch R.: Jour. Am. Cer. Soc. 51, 109 (1968).
- [44] Pampuch R., Tomaszewski H., Haberko K.: *Ceramurgia Int.* 1, 2 (1975).
- [45] Pampuch R., Librant Z., Piekarczyk J.: *Ceramurgia Int.* 1, 1 (1975).
- [46] Dequenne J., Duvigneaud P. H.: *Bull. Soc. Franc. Ceram.* 100, 77 (1973).
- [47] Rhodes W. H., Wuensch B. J.: Jour. Am. Cer. Soc. 56, 495 (1973).
- [48] Staroň J., Eichner A.: *Silikáty* 22, 179 (1978).
- [49] Staroň J., Palčo Š.: *Silikattechnik* 33, 323 (1982).
- [50] Phillips V. A., Opperhauser H., molbe J. L.: Jour. Am. Cer. Soc. 61, 75 (1978).
- [51] Evans A. G.: Jour. Am. Cer. Soc. 65, 497 (1982).
- [52] Petzow G., Exner H. E.: *Z. für Metallkunde* 67, 611 (1976).
- [53] Lange F. F.: Jour. Am. Cer. Soc. 67, 83 (1984).
- [54] Varela J. A., Whitemore D. J.: Jour. Am. Cer. Soc. 66 77 (1983).
- [55] Kingery W. D., Francois B.: *Sintering and related phenomena*, (red. Kuczynski G. C.) New York 1967.
- [56] Kingery W. D.: *Ceramic processing before firing*, John Wiley and Sons, New York 1978.

Konference

Informace o sekci II — „CHEMIE POVRCHU A KATALÝZA JÍLOVÝCH MINE-
RÁL“ na 6. EUROCLAY v Seville, 7. – 10. 9. 1987.

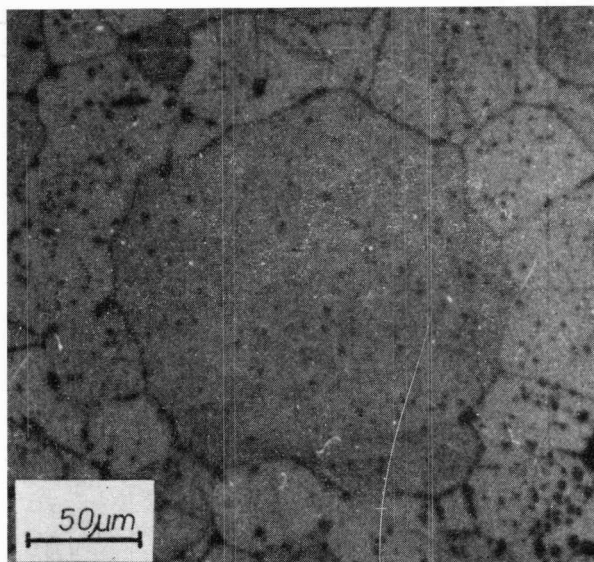
Katalyzátory na bázi montmorillonitu a jiných jílových minerálů jsou užívány v laboratorních i v průmyslových provezech. Slouží při četných syntézách nebo rozkladech již několik desítek let, jako např. při průmyslové dimerizaci nenasycených mastných kyselin (Newton, 1984) nebo při laboratorní syntéze α , β -nenasycených aldehydů (Fishman et al., 1981). Většina reakcí je katalyzována pomocí montmorillonitů s určitými výměnnými kationty nebo po aktivaci kyselinou.

Lewisova aktivita pochází z hlinitých nebo železem bohatých montmorillonitů a působí na hranách krystalů. Brenstedova aktivita pochází buď z volné kyseliny, což platí pro některé jíly aktivované kyselinou, nebo z disociace mezivrstevních molekul vody, koordinovaných k polarizujícím mezivrstevním výměnným kationtům (Adams, 1987). Různí autoři ukázali, že kyselost způsobená tímto druhým způsobem vzrůstá při nízkých obsazích vody a zvětšuje se při užití mezivrstevních kationtů o vysokém náboji a malém poloměru. K nim patří zejména Al^{3+} , Fe^{3+} nebo Cr^{3+} (=M). Proton se uvolňuje podle vztahu (Adams, 1987)

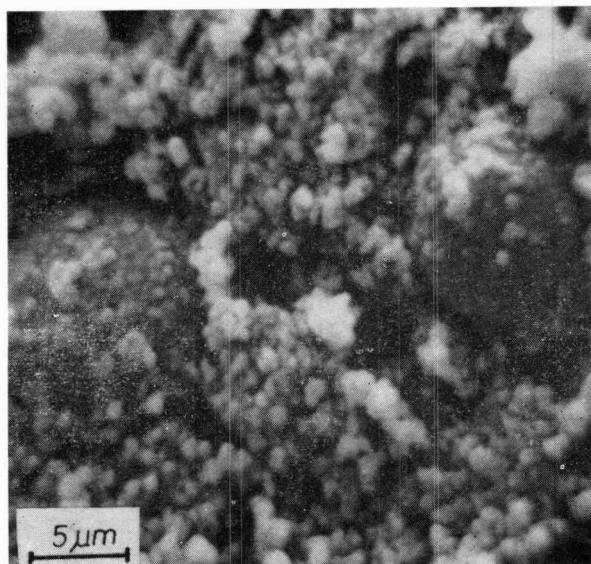


Uvolněný proton je okamžitě přitažen k jakékoliv volné molekule vody nebo organické sloučeniny v mezivrstevním prostoru a je zde k dispozici pro další reakci. Weiss (1981) předpokládá, že koncentrace vodíkových iontů mezi strukturálními vrstvami jílových minerálů může dosáhnout hodnoty až 10 molů dm^{-3} .

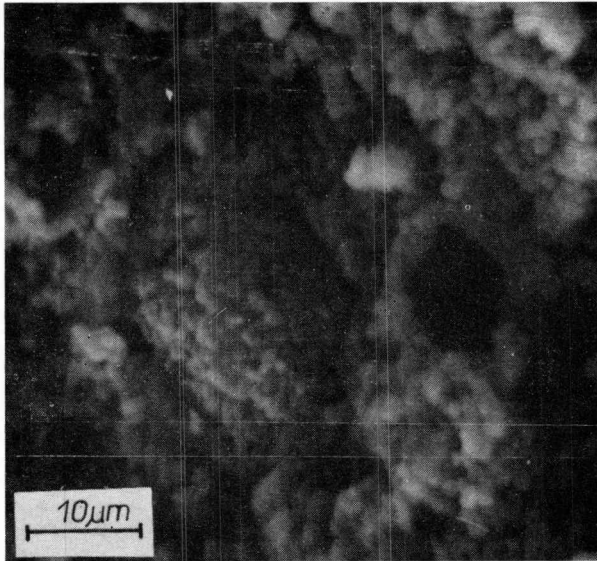
II. sekce 6. konference evropských skupin pro výzkum jílové hmoty (6. EUROCLAY) byla zahájena úvodní přednáškou Prof. G. Lagalyho (1987) (Institut für anorganische Chemie, Universität Kiel, Olshausenstr. 40, Kiel, NSR) na téma „Chemie povrchu a katalýza“. Autor nejprve



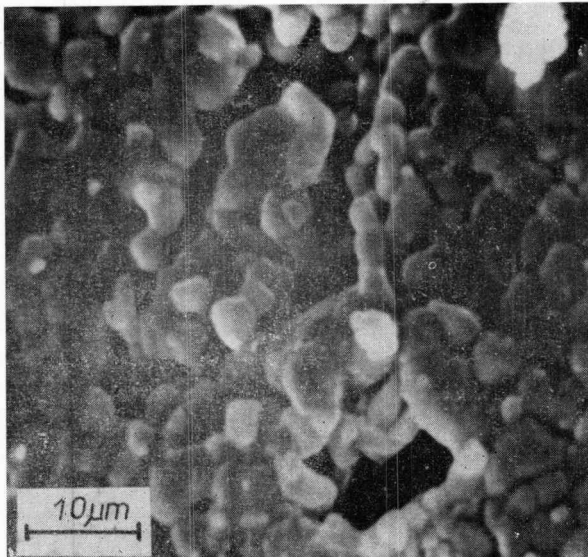
Obr. 1. Typický príklad diskontinuálneho rastu zrna v MgO (SEM).



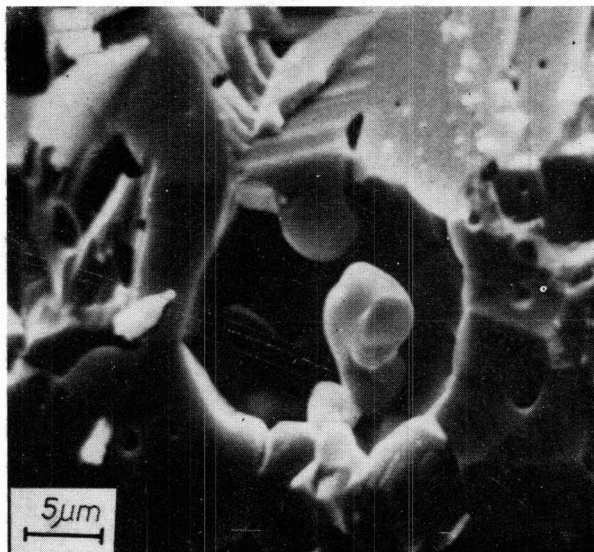
Obr. 7. Počiatok separácie veľkých guľovitých aglomerátov v MgO (SEM).



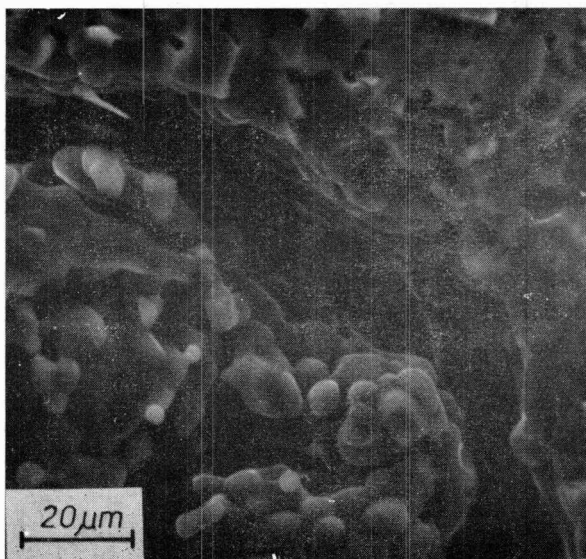
Obr. 8. Vznik pórov s vysokým koordinačným číslom v počiatocnom štádiu slinovania MgO (SEM).



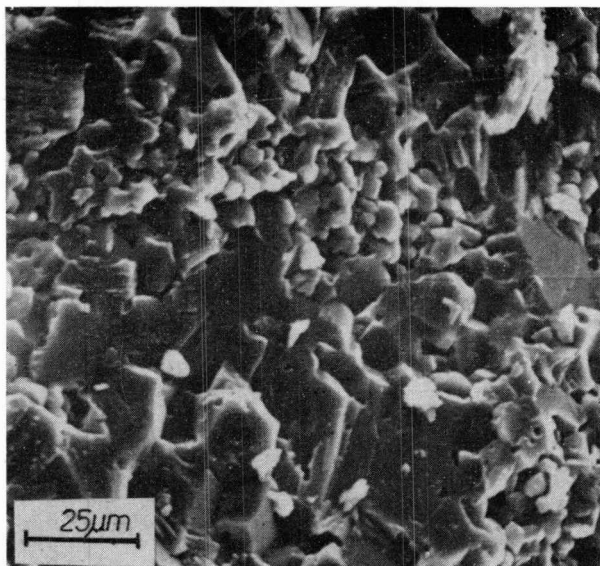
Obr. 9. Vznik pórov s vysokým koordinačným číslom v prechodnom štádiu procesu slinovania MgO. (SEM).



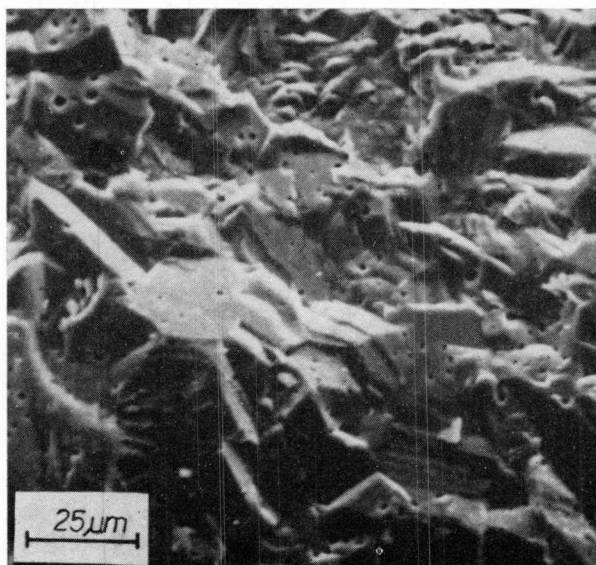
Obr. 10. Veľký pór v MgO po slinovaní (SEM).



Obr. 11. Úplná separácia veľkého aglomerátu v slinutom MgO (SEM).



Obr. 12. Hutné oblasti v slinutom MgO oddelené pórovitými (SEM).



Obr. 13. Homogénna mikroštruktúra v slinutom MgO, bez veľkých pórov (SEM).