

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

VYHOŘÍVÁNÍ TVÁŘECÍCH PŘÍRAD V PRŮBĚHU TEPELNÉHO ZPRACOVÁNÍ TECHNICKÉ KERAMIKY

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

KAREL KOCIÁN

BRNO 2013



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

VYHOŘÍVÁNÍ TVÁŘECÍCH PŘÍRAD V PRŮBĚHU TEPELNÉHO ZPRACOVÁNÍ TECHNICKÉ KERAMIKY

THE STUDY OF DEGASING PROCESS DURING THERMAL TREATMENT OF ADVANCED
CERAMIC

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

KAREL KOCIÁN

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

doc. Ing. PETR PTÁČEK, Ph.D.

BRNO 2013



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

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	FCH-BAK0695/2012	Akademický rok: 2012/2013
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	Karel Kocián	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808R016)	
Vedoucí práce	doc. Ing. Petr Ptáček, Ph.D.	
Konzultanti:		

Název bakalářské práce:

Vyhořívání tvářecích přísad v průběhu tepelného zpracování technické keramiky

Zadání bakalářské práce:

Studium průběhu rozkladu a vyhořívání organických tvářecích přísad v průběhu tepelného zpracování technické keramiky.

Termín odevzdání bakalářské práce: 10.5.2013

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

Karel Kocián
Student

doc. Ing. Petr Ptáček, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2013

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá studiem mechanismu a kinetiky vyhořívání tvářecích přísad v průběhu tepelného zpracování feritové keramiky. Pro stanovení průběhu tohoto procesu bylo využito termických analýz, konkrétně: simultánní termogravimetrické stanovení, diferenční termická analýza a termická analýza s detekcí uvolněných plynů (TG-DTA a EGA), žárová mikroskopie (HM), pálicí zkoušky v peci s řízenou atmosférou a vysokoteplotní rentgenová difrakční analýza (HT-XRD). Pro stanovení prvkového složení po výpalu a charakterizaci vzorku byla využita skenovací elektronová mikroskopie (SEM).

Abstract

This bachelor thesis deals with mechanism and kinetics of the burnout of additives during thermal treatment of ferrite ceramics. In order to establish this process thermal analysis were used, specifically: simultaneous thermogravimetric determination, differential thermal analysis and thermal analysis with evolved gas analysis (TG-DTA and EGA), high-temperature microscopy (HM), burning test in kiln with controlled atmosphere and high-temperature X-ray diffraction (HT-XRD). To determine the elemental composition after sintering and characterization of the sample, scanning electron microscopy (SEM) was used.

Klíčová slova

ferit, vyhoření pojiva, polyvinylalkohol, termická analýza

Keywords

ferrite, binder burn-out, polyvinylalcohol, thermal analysis

KOCIÁN, K. *Vyhořívání tvářecích přísad v průběhu tepelného zpracování technické keramiky*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická 2013, 42 s. Vedoucí bakalářské práce: doc. Ing. Petr Ptáček, PhD.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
Karel Kocián

Poděkování

Rád bych poděkoval vedoucímu práce panu doc. Ing. Petru Ptáčkoví, PhD. za pomoc a cenné rady při práci.

Obsah

1	Úvod.....	6
2	Teoretická část	7
2.1	Feritová keramika.....	7
2.1.1	Magneticky měkké ferity	7
2.1.2	Magneticky tvrdé ferity.....	7
2.1.3	Příprava feritů	8
2.2	Organická pojiva	9
2.2.1	Vyhořívání pojiv	9
2.2.2	Polyvinylalkohol	11
2.3	Rozklad pojiva ve feritech.....	14
3	Experimentální část.....	16
3.1	Vzorek	16
3.1.1	Granulát.....	16
3.1.2	Lisovaná jádra	16
3.2	Metody a zkoušky	17
3.2.1	Skenovací elektrovaná mikroskopie	17
3.2.2	Stanovení základních vlastností vzorku.....	17
3.2.3	Zrnitostní složení	18
3.2.4	Termická analýza	18
3.2.5	Infračervená spektroskopie	20
3.3	Metodika vyhodnocení průběhu rozkladného děje	21
3.3.1	Metody nezávisající na mechanismu	21
3.3.2	Metody využívající morfologických modelů.....	22
4	Výsledky a diskuse	24
4.1	Granulát.....	24
4.2	Lisovaná jádra	30
4.3	Mechanismus a kinetika.....	35
4.3.1	Granulát.....	35
4.3.2	Jádro	36
5	Závěr	37
6	Literatura.....	38
7	Seznam použitých zkratk a symbolů	41
8	Seznam příloh	42

1 ÚVOD

V dnešní době jsou na výrobky kladeny vysoké nároky ohledně kvality v důsledku zavedených norem a konkurence. Jinak tomu není ani u keramiky, především u druhů používaných v elektrotechnice. Keramické materiály vytvářené podle přísných kritérií z převážně syntetických surovin jsou označovány pojmem pokročilá či technická keramika.

Každý z jednotlivých procesů při výrobě keramiky, od přípravy surovinových směsí mletím až po výpal, hraje důležitou roli, a projevuje se jinak v konečných vlastnostech produktu. Proces, který zajišťuje tvar a měrnou hmotnost výrobku je lisování. Pro zvýšení efektivity lisování keramických práškových směsí jsou přidávány organická pojiva, která nahrazují účinek jílové suroviny, tedy plastičnost [1] a zvyšují také mechanickou pevnost výlisku, která je potřebná při manipulaci s ním, před jeho výpalem [2]. Tyto pojiva jsou tvořeny vodným roztokem několika organických látek, z nichž největší zastoupení má polyvinylalkohol [3].

Výpal výlisku, který obsahuje organické pojivo je nejdůležitější proces výroby keramického materiálu. Je proto třeba pečlivě nastavovat především teplotní program a atmosféru výpalu abychom se vyvarovali dvěma hlavním nežádoucím situacím způsobeným nedostatečným odstraněním pojiva [4]:

- při vyšší teplotě mohou plynné produkty z rozkladu pojiva mechanicky poškodit keramický produkt (popraskání)
- k uvolnění zbytků nedojde a jejich přítomnost v keramickém střepu tento produkt znehodnotí, což může mít vliv na konečné vlastnosti produktu (černé jádro)

Cílem této práce je charakterizace mechanismu vyhořívání organických přísad přidávaných k výchozím keramickým surovinám.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Feritová keramika

Ferity jsou látky, které mají podobné vlastnosti jako feromagnetika. Typickým představitelem feromagnetik je minerál magnetit, což je podvojný oxid železnato-železitý ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$). Ferity vznikly záměnou FeO v magnetitu za oxidy jiných kovů, konkrétně manganu (MnO), zinku (ZnO), hořčíku (MgO), mědi (CuO), niklu (NiO), případně dalších [5]. Tento materiál má proti feromagnetickým kovům výhodu v řádově vyšším elektrickém odporu a lze je proto použít v oblastech s vyššími frekvencemi [1].

Ferity můžeme dělit na magneticky měkké, které se snadno odmagnetují a znova zmagnetují, a magneticky tvrdé, které jsou permanentními magnety [3].

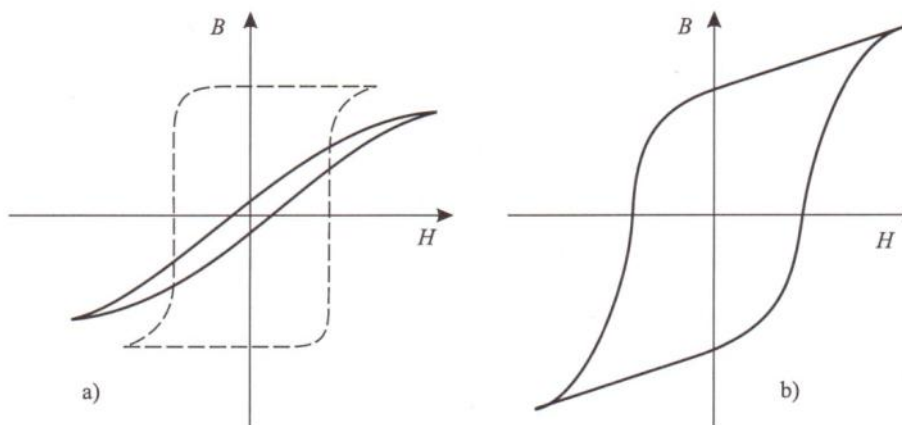
2.1.1 Magneticky měkké ferity

Chemické složení magneticky měkkých feritů lze vyjádřit vzorcem $\text{MeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, kde Me reprezentují výše uvedené kovy a kobalt. Tyto ferity mají kubickou, perovskitovskou a granátovou strukturu. Jsou používány jako elektromagnety v automobilovém a elektronickém průmyslu a fotovoltaice.

Kromě chemického složení feritů záleží také na strukturním uspořádání. Důležité je rozdělení kovových kationtů v kubicky nejtěsnější mřížce kyslíkových iontů na tetraedrické a oktaedrické a na úhlu mezi těmito polohami a iontem kyslíku, který může být od 90° do 180° . U magneticky měkkých feritů je závislost magnetické indukce na intenzitě magnetického pole charakterizována úzkou hysterezní smyčkou (obr. 2.1), jejíž tvar lze ovlivnit přísadami různých oxidů [3,6,7].

2.1.2 Magneticky tvrdé ferity

Magneticky tvrdé ferity jsou materiály obecného vzorce $\text{MeO} \cdot 6 \text{Fe}_2\text{O}_3$, kde $\text{Me} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Pb}$ a ze 40 % mohou být tyto kovy zastoupeny Ca. Jsou označovány jako permanentní magnety s vysokou zbytkovou indukcí. Také u těchto feritů tvoří základní mřížku kyslíkové anionty, ale v nejtěsnějším hexagonálním uspořádání. V každé páté rovině je jeden kyslíkový aniont nahrazen dvojnásobným kationtem kovu. V mezi mřížkových prostorech jsou umístěny kationty Fe^{3+} , a to na pěti krystalograficky neekvivalentních místech. I přestože tvrdé ferity nemohou prakticky dosáhnout magnetických parametrů příměsí dopovaných kovových permanentních magnetů, zachovávají si pro své specifické vlastnosti rozsáhlé aplikační možnosti. Hysterezní smyčka magneticky tvrdých feritů je oproti magneticky měkkým feritům široká jak je možno vidět na obr. 2.1 [3,6,7].



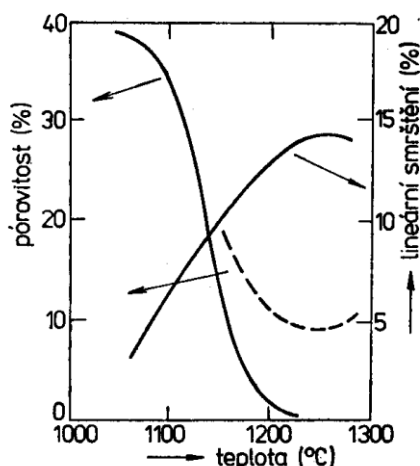
Obr. 2.1 - Porovnání hysterezní smyčky magneticky měkkých (a) a magneticky tvrdých (b) feritů [3].

2.1.3 Příprava feritů

Nejprve se podle požadovaného složení smísí oxid železitý a sloučeniny dalších kovů (oxidy, uhličitany, chloridy) a přidá se i voda. Následné sušení probíhá v kotoučových rozprašovacích sušárnách. Směs projde kalcinací při teplotě 900 až 1200 °C v rotační peci a poté následuje mokré mletí s přidávkem lisovacích příměsí. Tato suspenze je tentokrát sušena v tryskových rozprašovacích sušárnách. Před lisováním se třídí feritový prášek na sítích, především při výrobě feritových jader malých rozměrů je třeba velké částice eliminovat. Následuje lisování do požadovaných tvarů pístovým způsobem [6,7].

Nejdůležitějším krokem při výrobě feritových jader je jejich výpal, přesněji slinování. Teplota výpalu se pohybuje v rozmezí od 1000 do 1400 °C. Může probíhat ve 2 typech pecí: komorové a kontinuální. Před výpalem v komorových pecích je třeba vylišované meziprodukty zbavit organických pojiv procesem zvaným odplynění. To probíhá v předkomorových pecích, s nižší teplotou než v komorových, aby nedošlo k popraskání výrobku. V kontinuálních tunelových pecích, které jsou dlouhé v řádech desítek metrů, není třeba meziprodukt odplyňovat předem, neboť je pec délkou rozdělena na tři pásma s rozdílnou teplotou. První pásmo je předehřívací, zde dochází k odplynění. Následuje pásmo žárové, které je nejkratší a teplota zde dosahuje maxima. A nakonec je pásmo chladicí, které je nejdelší [7]. Teplota nejprve pomalu roste na maximum a poté klesá. U feritové keramiky se používají pece s kontrolovanou atmosférou, obsahující na obou koncích pece zařízení pro zabránění vniknutí vzduchu [1]. Podobně jako teplota je i atmosféra v každém místě pece jiná, a to tím způsobem, že se zvyšuje parciální tlak dusíku na úkor kyslíku. Kyslík je potřebný pro odstranění organického pojiva a dusík poté pro zabránění oxidace manganatých iontů [8]. V průběhu odplynění a samotného výpalu dojde ke smrštění produktu okolo 15 %.

Křivky závislosti pórovitosti a smrštění produktu je možno vidět na obr. 2.2. S rostoucí teplotou výpalu dochází ke zmenšování objemu až do maxima, nad nímž nastává mírná expanze spojená s vylučováním plynů vzniklých například redukcí oxidu železitého jakožto hlavní složky feritové keramiky.



Obr. 2.2 - Závislost pórovitosti respektive smrštění výrobku na teplotě výpalu [1].

2.2 Organická pojiva

Pro snadnější lisování jsou do práškové keramické směsi přidávány organické plastifikátory a pojiva. Přidané látky musí vytvořit plastické těsto s minimálním obsahem práškové směsi od 55 do 60 obj. %. Dále musí látky zajistit požadované reologické vlastnosti těsta při tvarování, dostatečnou pevnost při vysušení a při výpalu musí být beze zbytku odstraněny z výrobku [3]. Další možnou funkcí, kterou přidaná organická pojiva mohou plnit je jejich využití při výrobě porézní keramiky. Pojivo při vyhoření vytvoří v materiálu bublinky, díky vzniklému plynnému produktu rozkladu [9]. Je důležité, aby tyto látky byly při skladování stabilní a nepodléhaly biologické degradaci. Látkami splňujícími uvedené požadavky jsou vysokomolekulární látky rozpustné ve vodě za tvorby roztoků o viskozitě v rozsahu 10 až 10^4 Pa·s. Nejvhodnější látkou je polyvinylalkohol, dalšími používanými pojivy jsou roztoky škrobu, dextrinu, polyethylenoxidu (polyethylenglykol) a lignosulfonanu, pro práškové směsi jemných disperzí. Karboxymethylcelulosa, methylcelulosa a hydroxyethylcelulosa se používají pro práškové směsi středních disperzí. V nevodných roztocích se používají pro plastifikaci keramických těst pojiva na bázi polystyrenu, polyvinylbutyralu a dalších látek [3].

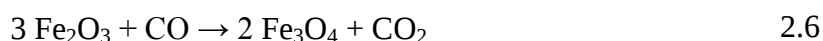
2.2.1 Vyhořívání pojiv

Průběh oxidace organických uhlíkatých látek závisí na mnoha faktorech, především na vlastnostech vypalovaného materiálu (složení, velikost), na složení plynné atmosféry, kde probíhá výpal a na teplotním programu. Za přítomnosti organických látek v keramické směsi může docházet k následujícím reakcím:



Přičemž první tři rovnice probíhají v naznačeném směru v oxidačním prostředí, zatímco rovnice poslední tzv. Boudouardova je vratná a probíhá za přítomnosti katalyzátoru v teplotním intervalu od 400 do 800 °C. Pod teplotu 400 °C jsou stabilní fáze C a CO₂ a při redukční atmosféře výpalu může dojít k vylučování uhlíku ze spalín a vzniku tzv. černých jader v keramickém střepu, které způsobují nehomogenitu produktu a tím zhoršují jeho vlastnosti. Častější příčinou vzniku černých jader je však nedokonalé vyhořívání organických přísad. U jílových minerálů dochází k dehydroxylaci jílových minerálů a unikající vodní pára zabráňuje přístupu vzduchu či kyslíku do střepu. Přítomné organické látky nezoxidují, ale naopak karbonizují na teplotně odolné formy uhlíku, které při dalším výpalu již neshoří a vznikne tzv. černé jádro [3]. V případě keramických materiálů vycházejících ze syntetických látek (oxidy, karbidy, nitridy) může také docházet k úniku vodní páry, ale ne v takové intenzitě, protože nejde o chemicky vázanou vodu z minerálů nýbrž o eliminační produkt rozkladu polyvinylalkoholu.

Na spalování organických látek mají také vliv sloučeniny železa, například oxid železitý, který je hlavní složkou feritové keramiky. Ten se může redukovat uhlíkem nebo oxidem uhelnatým za vzniku oxidu železnato-železitého a oxidu uhelnatého respektive uhličitého dle rovnic:



Pokud je obsah uhlíku vysoký, mohou se oxidy železa redukovat až na oxid železnatý:



Oxid železitý také může disociovat a uvolňovat kyslík:



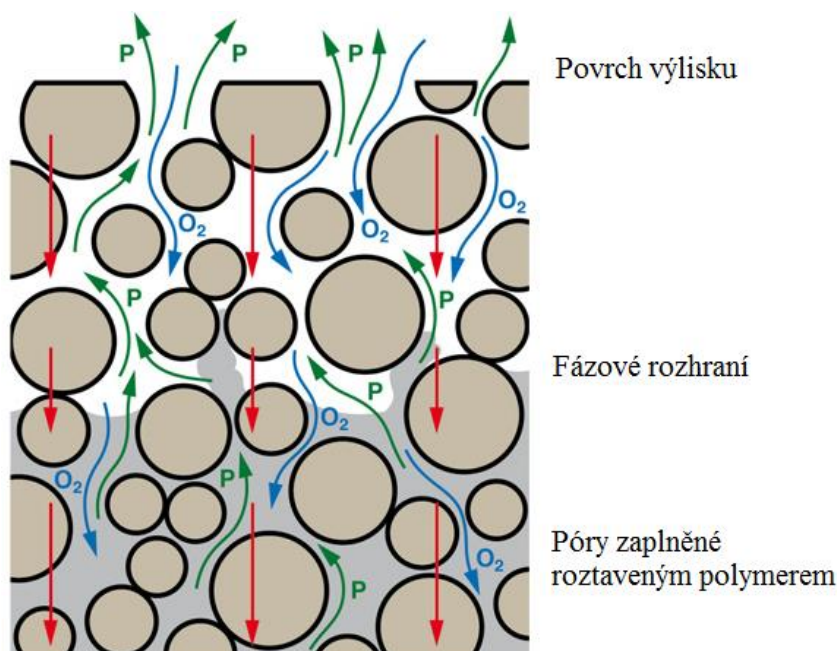
Po úplné oxidaci uhlíku na oxid uhličitý, teprve může docházet o oxidaci oxidu železnatého na železitý:



Pokud je oxid železnatý přítomen ve střepu do teplot 650 až 750 °C může dojít reakcí s dalšími oxidy ke vzniku eutektické taveniny. Pokud tato tavenina obsahuje jemně dispergovaný uhlík, mohou se vytvořit skelné oblasti tzv. skelná černá jádra [3].

Mechanismus rozkladu polymerů jsou obvykle složité reakce s několika paralelními a sekvenčními reakčními kroky, z nichž každý může být řídicím faktorem. Který z hlavních procesů, transport nebo reakce, je řídicí závisí především na velikosti vzorku.

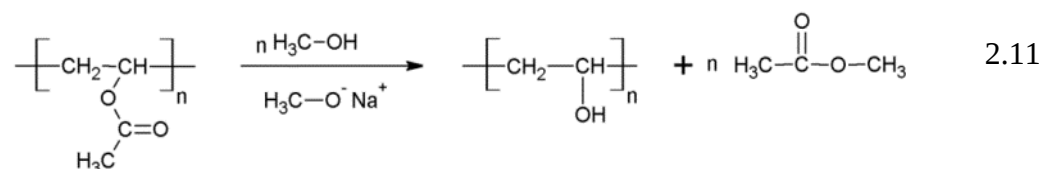
Při výpalu keramického materiálu v oxidační atmosféře může transport tepla probíhat třemi způsoby: otevřenou pórovitostí mezi zrnny, přes rozhraní a přes póry vyplněné polymerem. Všechny tyto způsoby jsou znázorněny na obr. 2.3, který také znázorňuje transportní procesy tepla a zúčastněných látek [10].



Obr. 2.3 - Transportní procesy v průběhu odstraňování pojiva: červené šipky - transport tepla, zelené šipky - difuze produktů rozkladu pojiva, modré šipky - difuze kyslíku [10].

2.2.2 Polyvinylalkohol

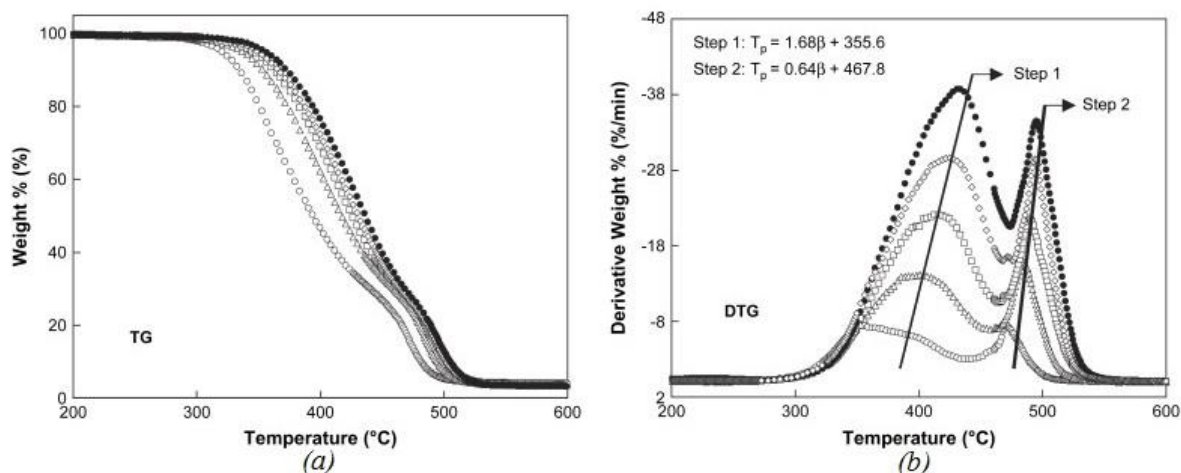
Polyvinylalkohol neboli PVAI, je polymer připravovaný hydratací polyvinylesterů. Nelze připravit polymerací neboť monomerní jednotka vinylalkohol existuje pouze ve své tautomerní formě acetaldehydu. Nejvýhodnější je zmýdelňování neboli reesterifikace polyvinylacetátu v methanolu v alkalickém nebo kyselém prostředí [11], dle následující rovnice:



Je možné jej připravit o molekulových hmotnostech od 20 000 do 200 000 a již při 4% koncentraci mají jeho roztoky viskozitu $\eta = 0,04$ až $1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$. Jako pojivo se používá 10 až 22 % roztok [3]. Teplota tání zcela hydratovaného PVAI je 228°C , přičemž se zvyšujícím se pozůstatkem acetalových skupin, jeho teplota tání klesá [11].

Tepelný rozklad polyvinylalkoholu

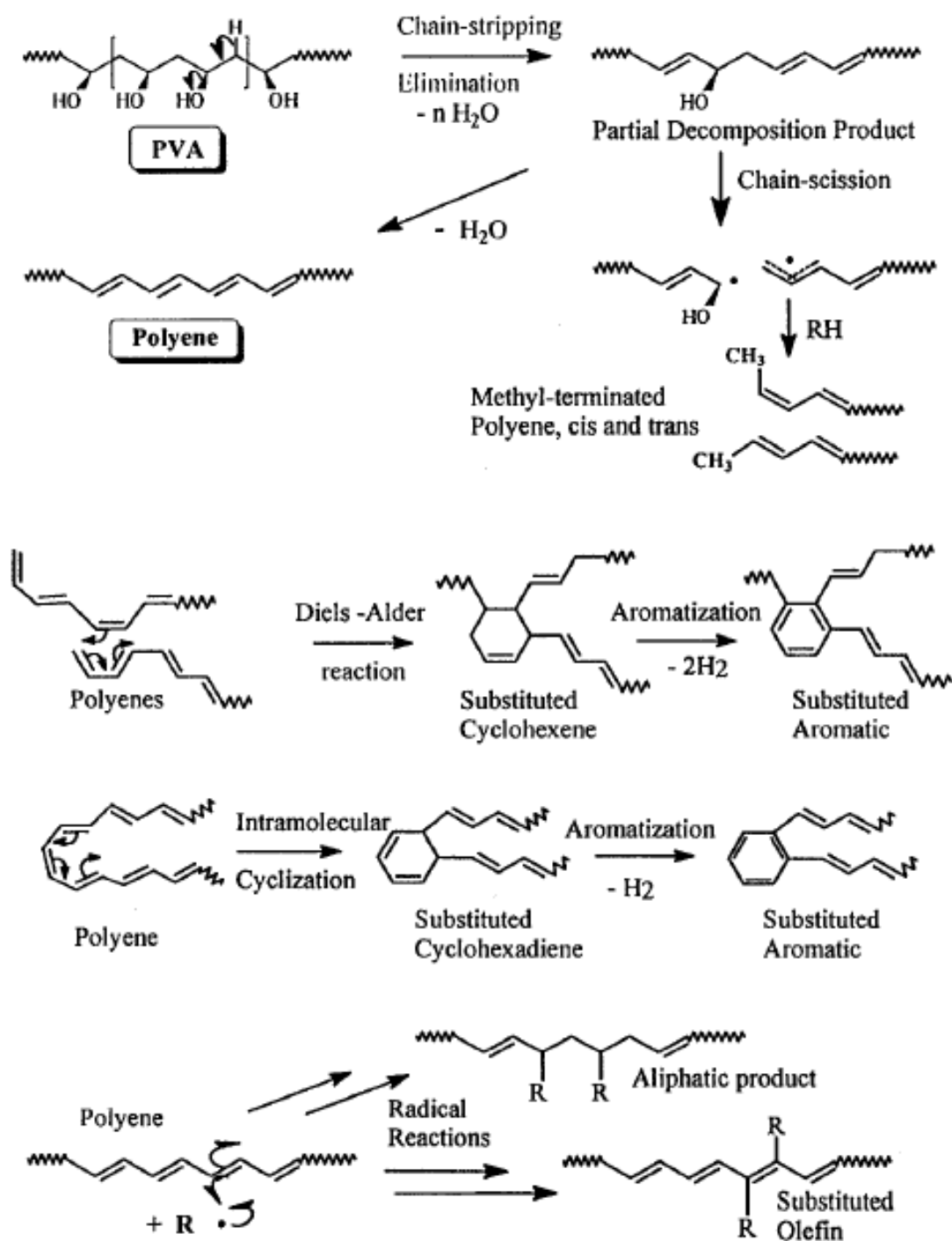
Tepelný rozklad PVAI v inertní atmosféře dusíku probíhá ve dvou krocích. První krok probíhá v rozmezí teplot od 300 do 450 °C a druhý pak v intervalu od 450 do 550 °C [12]. Oba tyto kroky je možno vidět na termogravimetrické (TG), lépe pak na derivační termogravimetrické (DTG) křivce na obr. 2.4.



Obr. 2.4 - TG (a) a DTG (b) křivky PVAI v atmosféře dusíku při rychlostech: $\circ$ 10, Δ 20, $\square$ 30, $\diamond$ 40 a $\bullet$ 50 °C·min⁻¹ [12].

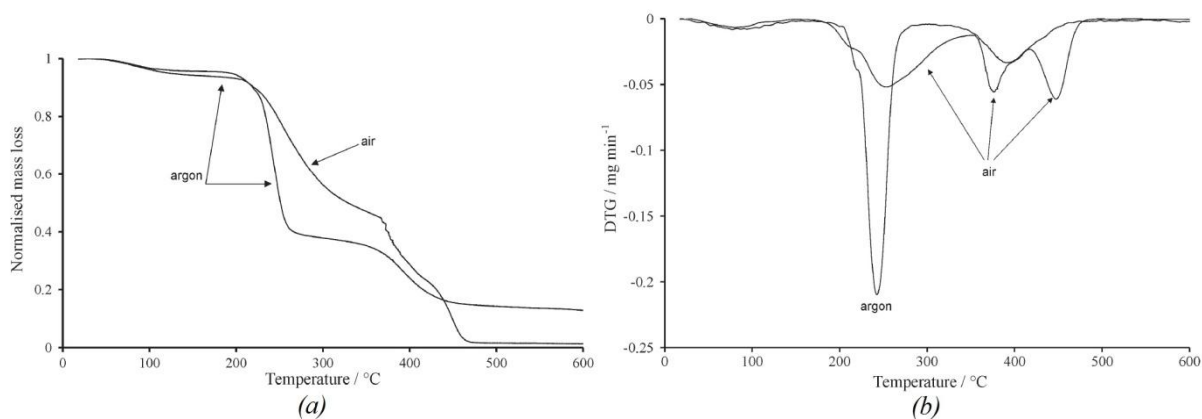
V prvním kroku dochází k eliminaci vody, případně acetalových skupin [12], jelikož připravený PVAI mívá stupeň hydrolýzy 87-89 % a obsahuje nehydratované acetalové skupiny [11], které jej stabilizují před depolymerizační reakcí [13]. Produkty těchto eliminačních reakcí jsou voda, konjugované polyeny a z eliminovaných acetalových skupin vznikají acetaldehyd, aceton či octová kyselina [12].

V kroku druhém dochází převážně ke štěpení řetězců na řetězce menší a také k cyklizaci. Z neúplně dehydratovaných polyenů vznikají za vyšších teplot radikály, ze kterých můžou vzniknout kratší polyeny eliminací vody nebo alifatické produkty adicí radikálu na polyen. Z polyenů mohou vzniknout také substituované aromatické produkty a to dvěma způsoby. Intramolekulární cyklizací nebo Diels-Alderovou reakcí [14]. Reakce obou kroků znázorňuje schéma na obr. 2.5. Podobné produkty vzniklé ve druhém kroku jsou přítomny také při rozkladu polyvinylacetátu (PVAc) a polyvinylchloridu (PVC), což značí jistou podobnost v mechanismu jejich rozkladu [15].



Obr. 2.5 - Schéma reakcí probíhajících při tepelné degradaci PVAI v inertní atmosféře [14].

Pokud se týká rozkladu PVAI v atmosféře vzduchu, jde o proces třístupňový. První krok je podobný a jde o eliminaci vody také však o částečnou oxidaci polymeru, v následujících dvou krocích však dochází pouze k oxidaci. Při teplotě 600 °C je pozůstatkem rozkladu amorfni uhlík, v inertní atmosféře je zbytek asi 13,5 % v atmosféře vzduchu 1,6 %. Tento zbývající uhlík lze odstranit oxidací vzduchem při teplotách nad 1000 °C [16].



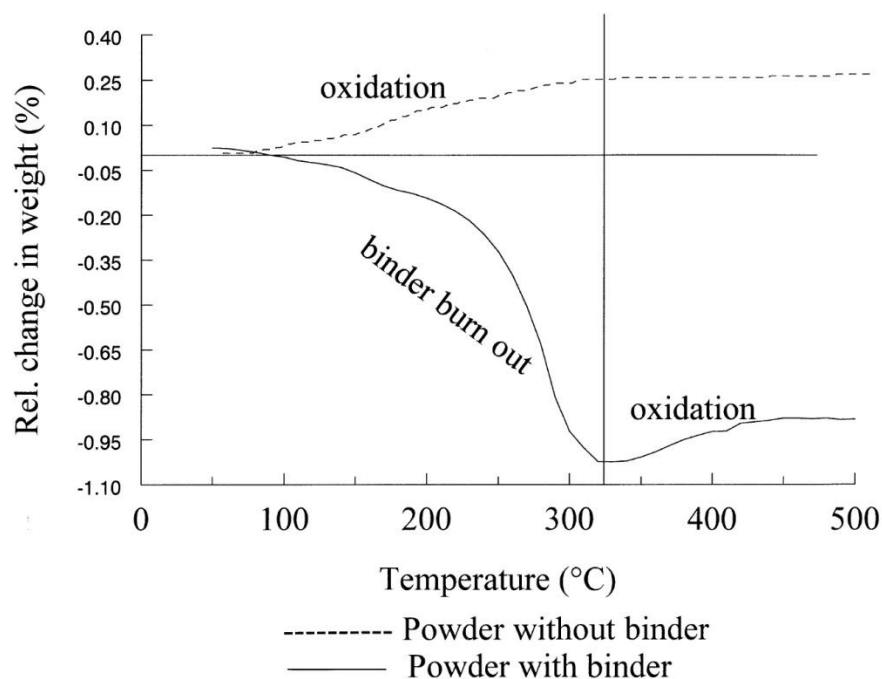
Obr. 2.6 - TG (a) a DTG (b) křivky rozkladu PVAI v atmosféře argonu a vzduchu [16].

Z obr. 2.6 je patrné, že při tepelném rozkladu v inertní atmosféře argonu dochází v prvním kroku, tedy u eliminace k rychlejšímu úbytku hmotnosti. Naopak při vyšších teplotách v inertní atmosféře dochází k nižšímu celkovému poklesu hmotnosti, což je způsobeno nedokonalým vyhořením uhlíkatých zbytků. V oxidační atmosféře jsou uhlíkové zbytky oxidovány za vzniku oxidu uhličitého [16]. Proto je v dnešní době běžné užívání pecí s řízenou atmosférou [17].

2.3 Rozklad pojiva ve feritech

Předchozí kapitoly se zabývají feritovým keramickým materiálem, organickými pojivy a jejich tepelným rozkladem. Tato kapitola kombinuje předchozí dvě dohromady a pojednává o některých zákonitostech vyhořívání pojiva ve feritové keramice, které nejsou rozebírány v experimentální části.

V průběhu výpalu je oxidace feritového materiálu potlačena oxidací (rozkladem) pojiva a probíhá, až při vyšších teplotách větší rychlostí (obr. 2.7), což má za následek náhlé rozměrové změny uvnitř feritových jader. Každý dostupný kyslík je nejprve spotřebován na oxidaci pojiva a až poté na oxidaci feritu. Při nedostatku kyslíku může být dokonce kyslík odebírán ze spinelové mřížky. Rozsah oxidační retardace feritu může být řízen řízením všech faktorů, které ovlivňují rychlost reakce vyhoření pojiva a určují tedy teplotu jeho úplného rozkladu. Těmito faktory může být složení a obsah pojiva, obsah kyslíku v atmosféře, rychlost ohřevu, ale také transport tepla a hmoty [17]. Některé tyto faktory jsou znázorněny na obr. 2.8.

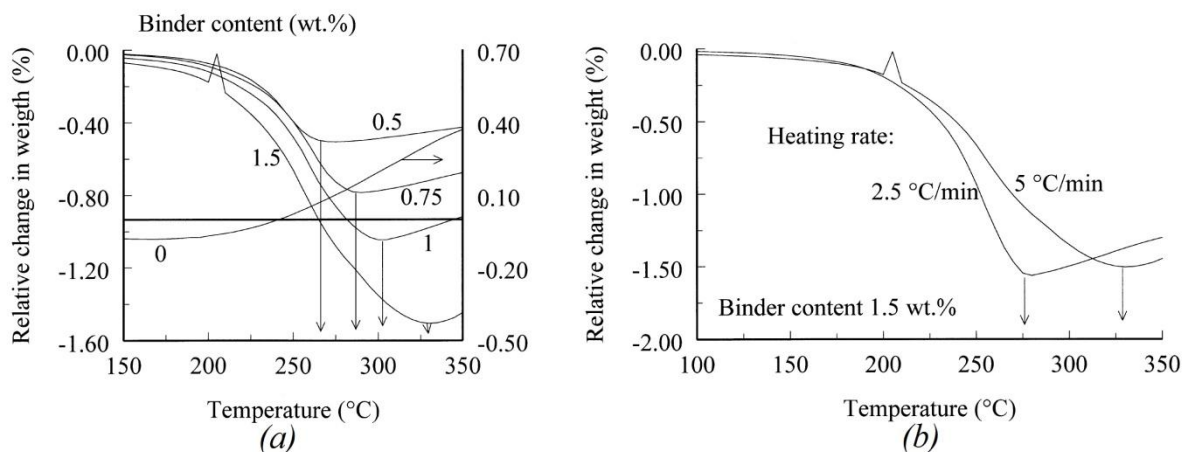


Obr. 2.7 - TGA feritového granulátu s pojivem a bez pojiva [17].

Nárůst hmotnosti po vyhoření pojiva viditelný na obr. 2.7 je způsoben oxidací manganatých kationtů na kationty manganičité, které jsou při této teplotě termodynamicky stabilní.

Rychlost oxidace feritů je také ovlivněna řízením předvypalovacího procesu při výrobě feritových granulátů a na oxidačním stupni jeho komponent. Při možném průběhu obou oxidačních reakcí (vyhořívání pojiva a oxidace feritů) najednou dochází ke vzniku napětí v materiálu v důsledku současného smrštění a expanze v jádru. Většinou však dochází nejprve ke smrštění a následně k expanzi [17].

Na obr. 2.8 je znázorněn vliv obsahu pojiva a rychlosti ohřevu na teplotu úplného rozkladu pojiva. Je vidět, že s přibývajícím obsahem pojiva a vyšší rychlostí ohřevu teplota rozkladu roste.



Obr. 2.8 - TGA feritového granulátu při různém obsahu pojiva (a) a rychlosti ohřevu (b) [17].

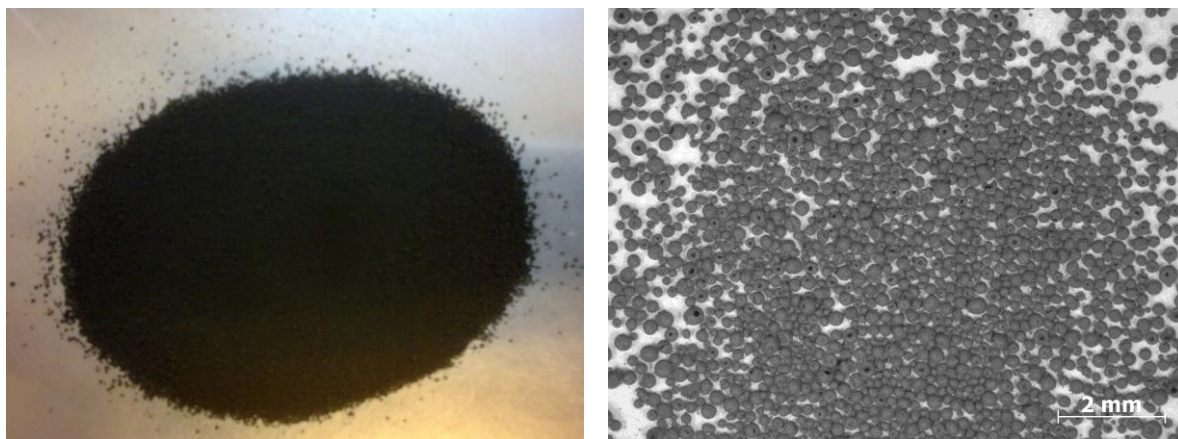
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Vzorek

Pro stanovení průběhu vyhořívání tvářecích přísad byly využity dva typy vzorku, a to feritového granulátu a feritových jader, z tohoto granulátu lisovaných.

3.1.1 Granulát

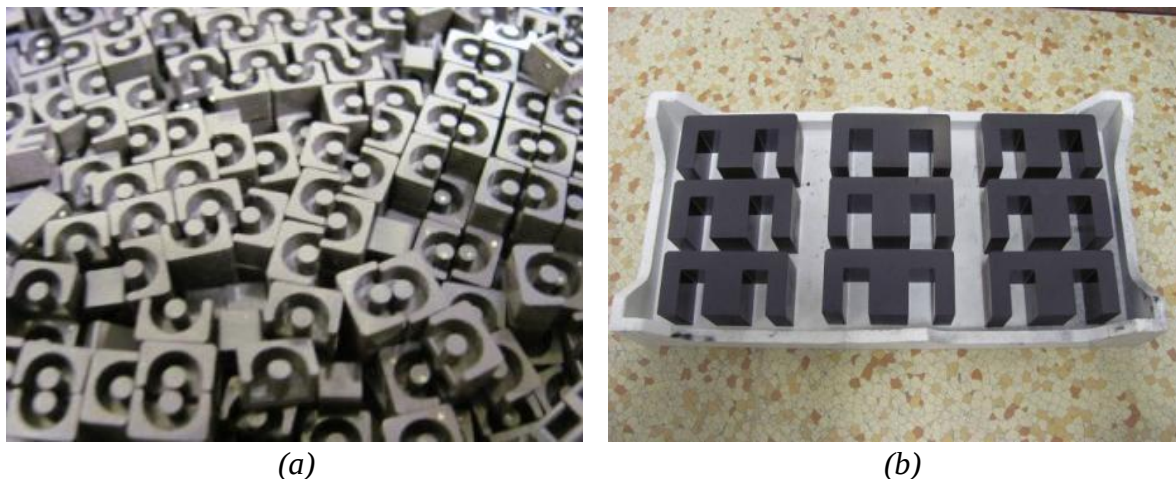
Vzorek použitý v této práci je feritový granulát TDK – APC40N – AS pro přípravu feritospinelové keramiky. Granulát je směs oxidů a uhličitánů kovů s pojivem, připravený postupem popsaným v kapitole 2.1.3. Pojivový systém obsahuje 0,9 hmot. % PVAI (MH 1788). Granulát je určený pro tvarování lisováním. Jako podpůrné lisovací prostředky se používá stearanu zinečnatého, zusoplastu a nafty.



Obr. 3.1 - Fotografie feritového granulátu z makroskopického pohledu a stereomikroskopu.

3.1.2 Lisovaná jádra

Jako vzorků bylo také využito malých (typ EP6/T57) o hmotnosti 305 mg a velkých feritových jader (typ EP65/MZ24) o hmotnosti 207,6 g. Oproti granulátu lze zhodnotit vliv tváření (lisování).



Obr. 3.2 - Fotografie využitých feritových jader typu EP6/T57 (a) a EP65/MZ24 (b).

3.2 Metody a zkoušky

V této části práce jsou popsány metody a zkoušky použité pro stanovení vlastností a průběhu vyhořívání pojivové fáze z feritového granulátu a feritového jádra.

3.2.1 Skenovací elektrovaná mikroskopie

Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) s použitím elektronového mikroskopu JEOL JSM-7600 F byla použita pro vyhodnocení morfologie a prvkového složení vzorku v závislosti na rostoucí teplotě výpalu. Snímky byly pořízeny v LEI módu při urychlovacím napětí 10 kV v rozmezí zvětšení od 50 do 5000krát. Pro sledování složení vzorku byla použita WDS analýza.



- 1) Senzor magnetického pole
- 2) Shottkyho katoda
- 3) Tubus s elektromagnetickými čočkami
- 4) EDS detektor
- 5) WDS detektor
- 6) Evatron
- 7) BSD detektor
- 8) Komora na vzorek
- 9) Vakuový systém

Obr. 3.3 - Skenovací elektronový mikroskop JEOL JSM-7600 F.

3.2.2 Stanovení základních vlastností vzorku

Mezi základní stanovené vlastnosti vzorku granulátu patří: sypná hmotnost (SH), sypná hmotnost setřesená (SHS), objemová hmotnost (OH), vlhkost a ztráta žíháním (ZZ). Stanovení těchto vlastností vychází z norem.

Sypná hmotnost

Sypná hmotnost byla stanovena změřením objemu vzorku v odměrném válci a následným zvážením [18]. Stanovení sypné hmotnosti setřesené bylo provedeno opakovaným setřesením vzorku při plnění a toto množství bylo opět zváženo [19].

Objemová hmotnost

Stanovení objemové hmotnosti bylo provedeno pyknometricky vázkovou metodou [20]. Vychází se z principu, že poměr hmotností vzorku a srovnávací kapaliny (destilovaná voda) o stejném objemu je stejný, jako poměr jejich hustot [21].

Vlhkost

Vlhkost byla stanovena vlhkostním analyzátozem KERN MLS 50-3, zahřáním vzorku na teplotu 105 °C, při které je udržován po dobu jedné minuty, dokud není ztráta hmotnosti menší než 2 mg [22].

Ztráta žíháním

Ztráta žíháním byla stanovena navážením přibližně 1,2 g vzorku granulátu do korundových kelímků, které byly umístěny do laboratorní muflové pece se statickou atmosférou a teplotou výpalu 1000 °C. Po vyžíhání do konstantní hmotnosti byly kelímky zváženy na analytických vahách. Z naměřeného úbytku hmotnosti byl poté stanoven relativní úbytek hmotnosti [23].

3.2.3 Zrnitostní složení

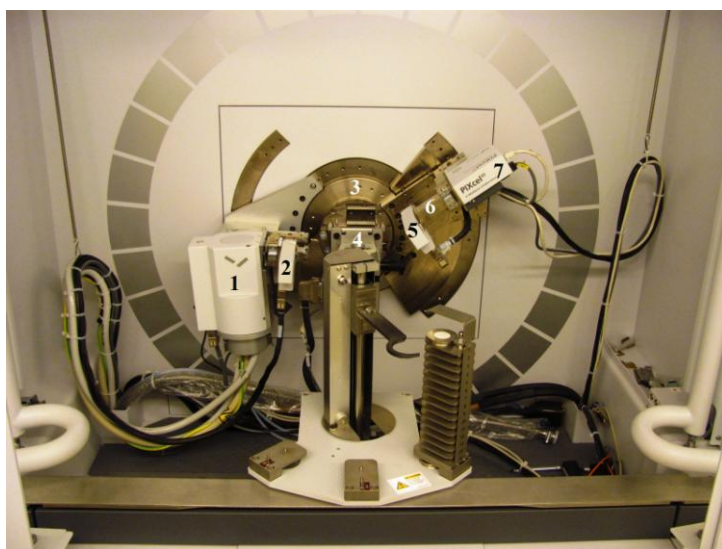
Distribuce velikostí částic ve vzorku používaného feritového granulátu byla měřena suchou cestou na analyzátoru velikosti částic Helos (Sympatec).

3.2.4 Termická analýza

Zahrnuje vysokoteplotní rentgenovou difrakční analýzu (HT-XRD), žárovou mikroskopii (HM), stanovení úbytku hmotnosti při různé teplotě výpalu, simultánní termogravimetrické stanovení, diferenční termickou analýzu a termickou analýzu s detekcí uvolněných plynů (TG-DTA a EGA) a pálicí zkoušky v peci s řízenou atmosférou.

Vysokoteplotní rentgenová difrakční analýza

Stanovení bylo provedeno s použitím difraktometru X'Pert Empyrean (PANalytical) s vysokoteplotní komorou HTK 16 (Anton Paar) do teploty 1000 °C s krokem 25 °C. Vzorek feritového granulátu rozetřený v achátové třecí misce byl umístěn na platinovém topném elementu a byl zahříván rychlostí 10 °C·min⁻¹.



- 1) Zdroj RTG záření
- 2) Polykapilára
- 3) Goniometr
- 4) Držák vzorku
- 5) Kolimátor
- 6) Monochromátor
- 7) Detektor

Obr. 3.4 - Rentgenový difraktogram X'Pert Empyrean (PANalytical).

Žárová mikroskopie

Stanovení bylo provedeno s použitím vysokoteplotního žárového mikroskopu EM-201-17K (Hesse Instruments). Tato metoda sleduje změny výšky, plochy, tvaru zkušební tělíska nebo úhlu, který zkušební tělíska svírá s podložkou v závislosti na teplotě [24].



- 1) Osvětlení
- 2) Zdroj osvětlení
- 3) Pec
- 4) CCD kamera
- 5) Řídící jednotka
- 6) Zdroj
- 7) Indikátor průtoku vody
- 8) Regulace průtoku chladicí vody

Obr. 3.5 - Žárový mikroskop EM 201 (Hesse Instruments).

Ze vzorku feritového granulátu bylo na ručním lisu vytvarováno zkušební tělíska ve tvaru válce o výšce a průměru podstavy 3 mm, které bylo po přenesení na korundovou podložku umístěno na držák vzorku. Tepelný režim stanovení zahrnuje rychlost ohřevu zkušební tělíska zvolenou rychlostí $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ na teplotu $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$ a oxidační atmosféru nad vzorkem během stanovení.

Úbytek hmotnosti při výpalu

Do deseti korundových kelímků bylo postupně naváženo přibližně po třech gramech vzorku granulátu. Kelímky byly umístěny do pece Clasic se statickou atmosférou, byla nastavena teplota $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ s krokem $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Kelímky byly postupně vyjímány z pece při různé teplotě. Po vychladnutí byly zváženy na analytických vahách.

Simultánní TG-DTA a EGA

Stanovení bylo provedeno na termickém analyzátoru SDT Q600 (TA Instruments), který byl vyhřívanou kapilárou propojený s měřicí celou infračerveného spektrometru iS10 (Thermo Scientific). Kapilára i měřící celá infračerveného spektrometru byla vyhřívána na teplotu $200\text{ }^{\circ}\text{C}$.



- 1) IR spektrometr (iS10)
 - 2) Vyhříváná měřící cela
 - 3) Vyhříváná kapilára
 - 4) TG-DTA (SDT Q600)
 - 5) Pec
 - 6) Váhy (horizontální)
- Regulace průtoků:
- 7) Vzduch - proplach IR
 - 8) Vzduch - chlazení DTA
 - 9) Argon - proplach DTA
 - 10) Vzduch - proplach DTA

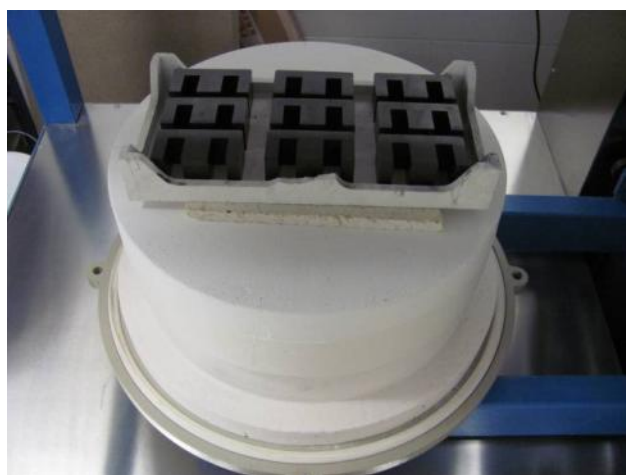
Obr. 3.6 - IR spektrometr iS10 (Thermo Scientific) s TG-DTA SDT Q600 (TA Instruments).

K vlastnímu stanovení bylo do platinového kelímku naváženo 10 mg feritového granulátu, který byl sklepnutím rovnoměrně rozprostřen po jeho dně a umístěn do píčky termického analyzátoru vedle reference (korund). Tepelný režim stanovení zahrnuje ohřev na 1000 °C vzorku v oxidační atmosféře (vzduch bez oxidu uhličitého a vodní páry, 100 ml·min⁻¹) rychlostí (Θ) 1, 5, 8 a 10 °C·min⁻¹.

U vzorků jader byly provedeny zkoušky v inertní atmosféře argonu (100 ml·min⁻¹) za účelem identifikace složitějších organických látek vznikajících v průběhu pyrolýzy pojiva za nedostatku kyslíku.

Pálící zkoušky v peci s řízenou atmosférou

Stanovení průběhu vyhořívání tvářecí přísady z lisovaných feritových jader byl sledován analýzou plynné fáze na feritovém jádru (typ E65/MZ24) za použití pece Clasic s řízenou atmosférou, která byla propojena s měřicí celou infračerveného spektrometru iS10 (Thermo Scientific). Jádra byla v průběhu stanovení rozložena na pálicí pomůcce způsobem analogickým, jako při jejich provozním výpalu (obr. 3.7). Výpal byl prováděn na teplotu 1000 °C rychlostí 5 °C·min⁻¹ v oxidační atmosféře (vzduch) o průtoku 10 dm³·min⁻¹.



Obr. 3.7 - Feritová jádra E65/MZ24 rozložena na pálicí pomůcce a pec Clasic s řízenou atmosférou, propojená s infračerveným spektrometrem iS10.

3.2.5 Infračervená spektroskopie

Pomocí infračervené spektroskopie (IR) byla sledována změna složení feritového granulátu v průběhu tepelného zpracování. Na analytických vahách bylo naváženo 400 mg bromidu draselného a 4 mg vzorku po výpalu při různých teplotách. Směs byla rozetřena a zhomogenizována v achátové třecí misce. Bylo odebráno 120 mg této směsi, ze které byla připravena tableta lisováním při tlaku nejprve 40 kN a poté 80 kN po dobu 1 minuty. U všech připravených tablet bylo proměřeno IR spektrum počtem 64 skenů s rozlišením 8 cm⁻¹ na infračerveném spektrometru iS10 (Thermo Scientific) v atmosféře vzduchu bez vodních par a oxidu uhličitého.

3.3 Metodika vyhodnocení průběhu rozkladného děje

Při vyhodnocení kinetických dat bylo použito metod nevyžadujících znalost mechanismu procesu (Kissingerova metoda) i metody vyžadující určení tzv. morfologického modelu, který reprezentuje řídicí mechanismus děje. Pro stanovení teploty maximální rychlosti probíhajícího děje bylo použito křivky DTG nebo její derivace a DTA.

3.3.1 Metody nezávislé na mechanismu

Kissingerova metoda využívající rovnici 3.1 patří mezi tzv. „*mechanism free methods*“, které nevyžadují znalosti o mechanismu studovaného děje [25].

$$\ln \left[\frac{\Theta}{T_m^2} \right] = \ln \left[\frac{AR}{E_a} n (1-\alpha)^{n-1} \right] - \frac{E_a}{RT_m} = \text{konst.} - \frac{E_a}{RT_m} \quad 3.1$$

V rovnici 3.1 udává T_m [K] teplotu maxima (a tedy i maximální rychlosti průběhu děje) efektu (DTA, DTG, DSC, DTGA, aj. píku) na termoanalytické křivce, Θ rychlost nárůstu teploty [$^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$], R univerzální plynová konstanta ($8,314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$), A frekvenční neboli předexponenciální faktor, n je tzv. kinetický či Avramiho faktor, α stupeň konverze dosažený při teplotě T_m . Stupeň konverze odpovídá poměru libovolné aditivní veličiny, nejčastěji objemu nebo hmotnosti, fáze přeměněné její k celkové změně během děje (může záviset na podmínkách).

Vynesáním $\ln (\Theta / T_m^2)$ [$\text{K}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$] vůči reciproké teplotě T_m^{-1} [K^{-1}] se sestrojí tzv. Kissingerův graf, kde směrnice přímky má hodnotu $-E_a/R$ a průsečík s osou y je konstantou umožňující výpočet A . Výpočet frekvenčního faktoru pro reakce prvního nebo pseudo-prvního řádu je velmi snadný neboť výraz $n(1-\alpha)^{n-1} = 1$. Pro ostatní reakce byla nalezena celá řada metod umožňující nalezení hodnoty kinetického faktoru n . V této práci bylo n stanoveno podle vztahu [26]:

$$n = \frac{2.5 R T_m^2}{w_{1/2} E_a} \quad 3.2$$

kde symbol $w_{1/2}$ [$^{\circ}\text{C}$] označuje tzv. pološířku píku, tj. šířku píku v polovině výšky.

Výhodou je, že hodnota aktivační energie a frekvenčního faktoru není ovlivněna použitým morfologickým modelem řídicího děje, který často způsobuje značné odchylky a v závislosti na podmínkách se může změnit. Na druhou stranu bez znalosti kompletního kinetického triplete včetně mechanismu probíhajícího procesu, nelze průběh procesu rekonstruovat.

3.3.2 Metody využívající morfologických modelů

V případě neizotermních procesů je možné kinetiku studovaného děje vyjádřit formou konstitutivní Arrheniovy rovnice:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) f(\alpha) = A \exp\left[-\frac{E_A}{RT}\right] f(\alpha) \quad 3.3$$

Při konstantní rychlosti ohřevu, kdy:

$$dT = \Theta dt \quad 3.4$$

se získá vztah:

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\Theta} \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) dT \quad 3.5$$

Integrace rovnice 3.5 vede k rovnici:

$$g(\alpha) \cong \frac{AE_A}{\Theta R} p(x) \quad 3.6$$

Kde funkce $g(\alpha)$ reprezentuje pravděpodobný mechanismus děje. Stanovení funkce $p(x)$ je základním problémem neizotermní kinetiky.

V této práci je použito Coat-Redfernovy aproximace, která po dosazení a úpravě vede k výrazu:

$$\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right) = \left[\ln \frac{AR}{\Theta E_A} \left(1 - \frac{2RT}{E_A}\right) \right] - \frac{E_A}{R} \frac{1}{T} \cong \ln\left(\frac{AR}{\Theta E_A}\right) - \frac{E_A}{R} \frac{1}{T} \quad 3.7$$

Pro vhodný mechanismus děje je závislost $\ln [g(\alpha)/T^2]$ na T^{-1} přímka se směrnici $-E_A/R$. Frekvenční faktor lze vypočítat z průsečíku s osou y . Přehled různých tvarů kinetické rovnice $g(\alpha)$ je uvedený v tab. 3.1.

Tab. 3.1: Přehled známých tvarů kinetické rovnice $g(\alpha)$.

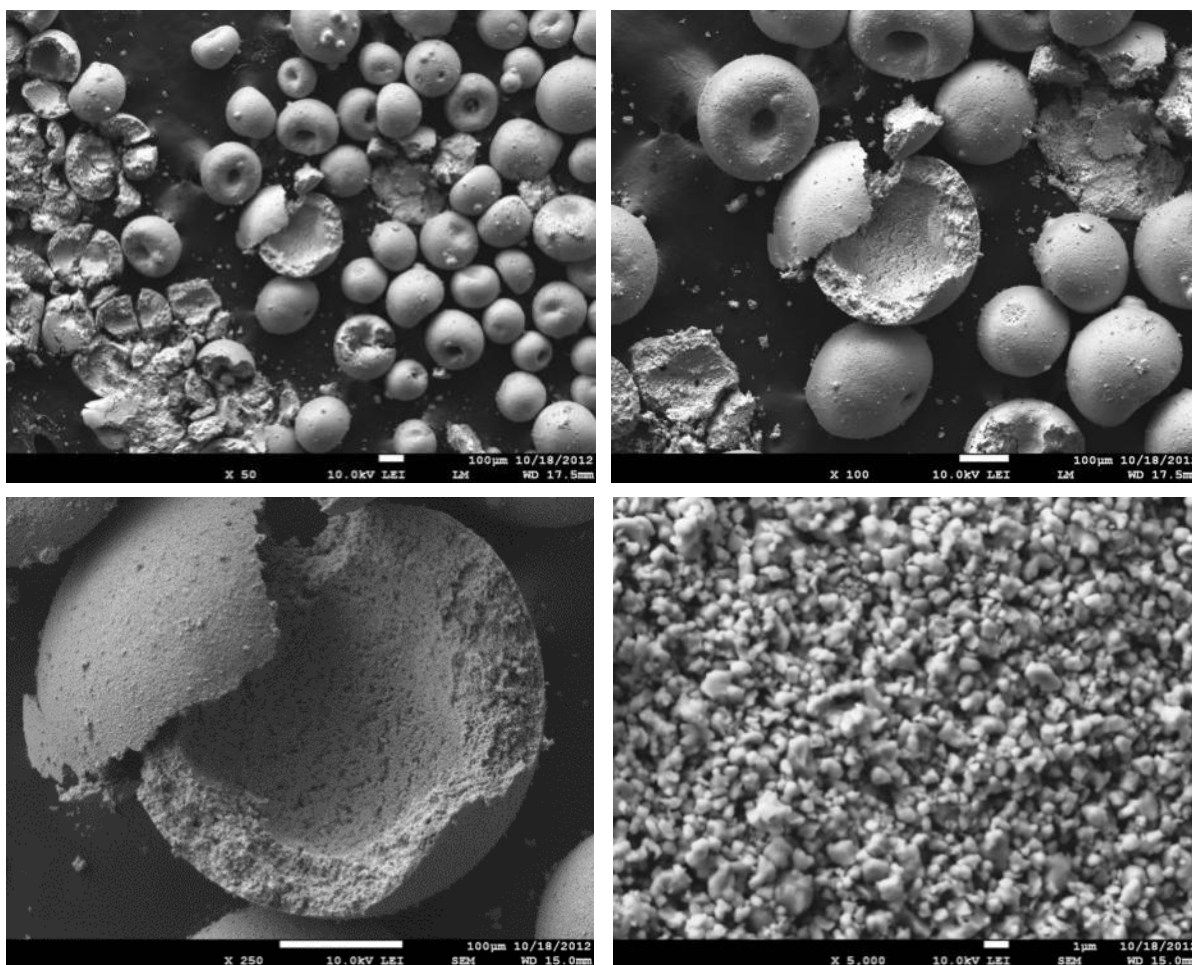
Symbol	$g(\alpha)$	$f(\alpha)$	Označení rovnice	Rychlost limitující děj procesu	
$F_{1/3}$	$1 - (1 - \alpha)^{2/3}$	$(3/2) (1 - \alpha)^{1/3}$	Reakce $1/3$ řádu	Rychlost chemické reakce.	
$F_{3/4}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/4}$	$4 (1 - \alpha)^{3/4}$	Reakce $3/4$ řádu		
$F_{2/3}$	$(1 - \alpha)^{-1/2} - 1$	$2 (1 - \alpha)^{3/2}$	Reakce $1 + 1/2$ řádu		
F_2	$(1 - \alpha)^{-1} - 1$	$(1 - \alpha)^2$	Reakce 2 řádu		
F_3	$(1 - \alpha)^{-2} - 1$	$(1/2) (1 - \alpha)^3$	Reakce 3 řádu		
$P_{3/2}$	$\alpha^{3/2}$	$(2/3) \alpha^{1/2}$	Mampelova mocninná funkce	Nukleace nové fáze. Rostoucí rychlost reakce.	
$P_{1/2}$	$\alpha^{1/2}$	$2 \alpha^{1/2}$			
$P_{1/3}$	$\alpha^{1/3}$	$3 \alpha^{2/3}$			
$P_{1/4}$	$\alpha^{1/4}$	$4 \alpha^{3/4}$			
E_1	$\ln \alpha$	α	Exponenciální funkce		
A_1, F_1	$\ln (1 - \alpha)$	$(1 - \alpha)$	J-M-A-Y-K	Rychlost náhodné nukleace a následného růstu zárodku.	$n = 1$
$A_{3/2}$	$[-\ln (1 - \alpha)]^{2/3}$	$(3/2) (1 - \alpha) [-\ln (1 - \alpha)]^{1/3}$			$n = 1/2$
A_2	$[-\ln (1 - \alpha)]^{1/2}$	$2 (1 - \alpha) [-\ln (1 - \alpha)]^{1/2}$			$n = 2$
A_3	$[-\ln (1 - \alpha)]^{1/3}$	$3 (1 - \alpha) [-\ln (1 - \alpha)]^{2/3}$			$n = 3$
A_4	$[-\ln (1 - \alpha)]^{1/4}$	$4 (1 - \alpha) [-\ln (1 - \alpha)]^{3/4}$			$n = 4$
A_0	$\ln [y/(1 - \alpha)]^{2/3}$	$\alpha (1 - \alpha)$	Prout-Tomkinova	Rozvětvená nuklea.	
R_1, F_0, P_1	α	$(1 - \alpha)^0$	Mocninná funkce	Smršťující se	disk
$R_2, F_{1/2}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$	$2 (1 - \alpha)^{1/2}$			válec
$R_3, F_{2/3}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$	$3 (1 - \alpha)^{2/3}$			částice
D_1	α^2	$1/2 \alpha$	Parabolický vztah	Jednorozměrná difúze	
D_2	$\alpha + (1 - \alpha) \ln (1 - \alpha)$	$[-\ln (1 - \alpha)]^{-1}$	Valensiho	Dvourozměrná difúze	
D_3	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$	$(3/2) (1 - \alpha)^{2/3} [1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^{-1}$	Janderova	Třírozměrná difúze	
D_4	$1 - (2\alpha/3) - (1 - \alpha)^{2/3}$	$(3/2) [(1 - \alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}$	Ginstling-Brounstein		
D_5	$[(1 + \alpha)^{-1/3} - 1]^2$	$(3/2) (1 - \alpha)^{4/3} [(1 - \alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}$	Zhuravlev-Lesokin-Templman		
D_6	$[(1 - \alpha)^{1/3} - 1]^2$	$(3/2) (1 + \alpha)^{4/3} [(1 + \alpha)^{1/3} - 1]^{-1}$	anti-Janderova		
D_7	$1 + (2\alpha/3) - (1 + \alpha)^{2/3}$	$(3/2) [(1 + \alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}$	anti-Zhuravlev-Lesokinova		
D_8	$[(1 + \alpha)^{1/3} - 1]^2$	$(3/2) (1 + \alpha)^{4/3} [(1 + \alpha)^{1/3} - 1]^{-1}$	anti-Zhuravlev-Lesokin-Templmanova		
G_1	$1 - (1 - \alpha)^2$	$1/2 (1 - \alpha)$	Kinetické rovnice bez upřesněného mechanismu.		
G_2	$1 - (1 - \alpha)^3$	$1/3 (1 - \alpha)^2$			
G_3	$1 - (1 - \alpha)^4$	$1/4 (1 - \alpha)^3$			
G_4	$[-\ln (1 - \alpha)]^2$	$(1/2) (1 - \alpha) [-\ln (1 - \alpha)]^{-1}$			
G_5	$[-\ln (1 - \alpha)]^3$	$(1/3) (1 - \alpha) [-\ln (1 - \alpha)]^{-2}$			
G_6	$[-\ln (1 - \alpha)]^4$	$(1/4) (1 - \alpha) [-\ln (1 - \alpha)]^{-3}$			
G_7	$[1 - (1 - \alpha)^{1/2}]^{1/2}$	$4 [(1 - \alpha) (1 - [1 - \alpha])^{1/2}]^{1/2}$			
G_8	$[1 - (1 - \alpha)^{1/2}]^{1/3}$	$6 [(1 - \alpha)^{2/3} (1 - [1 - \alpha])^{1/3}]^{1/2}$			

4 VÝSLEDKY A DISKUSE

V této části jsou popsány a diskutovány výsledky získané při studiu průběhu rozkladu pojiva na bázi PVAI z feritového granulátu a feritového jádra, včetně jejich charakterizace.

4.1 Granulát

Vzorek granulátu se sestává dutých částic přibližně kulového tvaru jak je vidět na obr. 4.1. V některých případech dochází ke spojení dvou i více částic. Síla stěny, kterou tvoří zrna jednotlivých komponent feritové suroviny, se řádově pohybuje v desítkách mikrometrů.



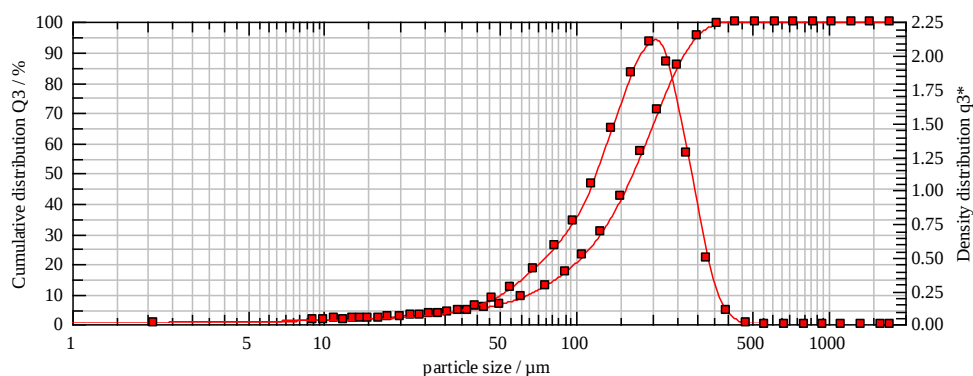
Obr. 4.1 - Elektronová mikroskopie vzorku feritového granulátu.

Některé vlastnosti vzorku feritového granulátu, jsou uvedeny v následující tabulce.

Tab. 4.1: Základní vlastnosti feritového granulátu.

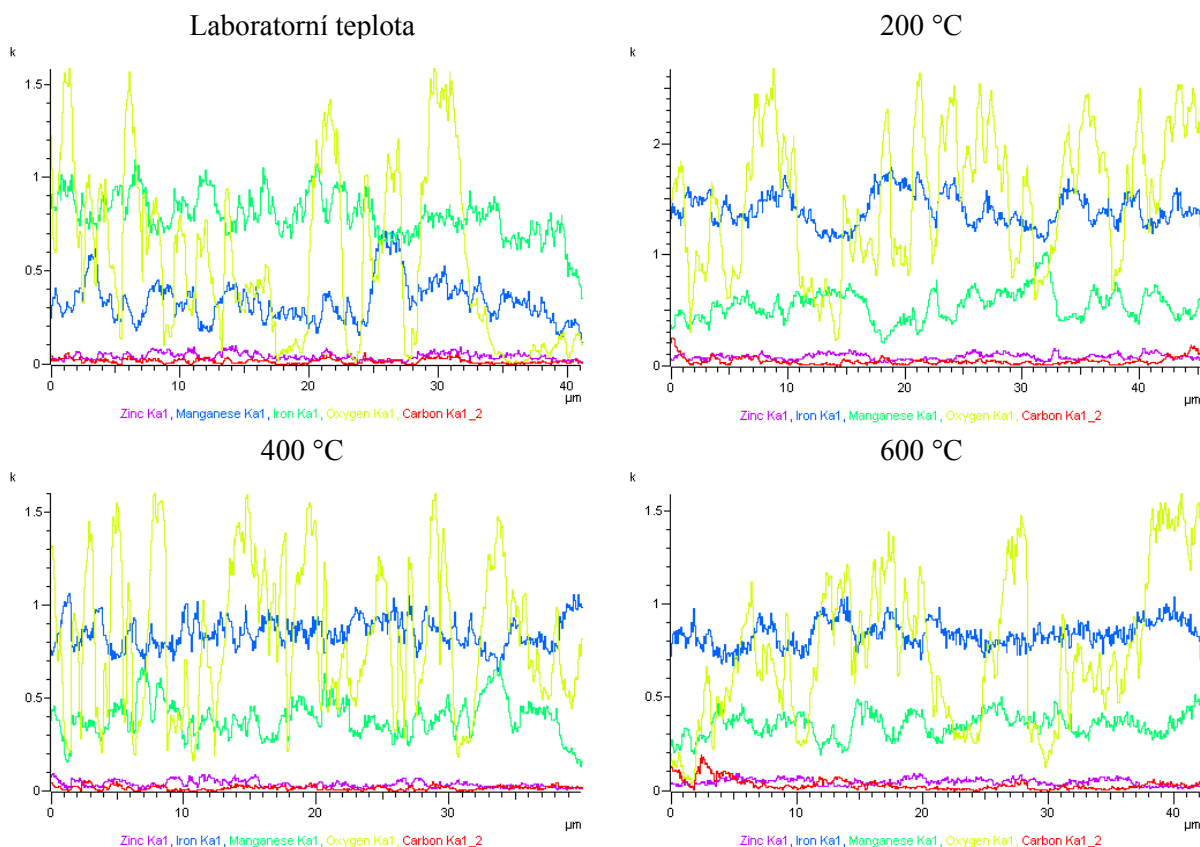
SH [g·cm ⁻³]	SHS [g·cm ⁻³]	OH [g·cm ⁻³]	vlhkost [%]	ZŽ [%]
1,591	1,625	1,916	0,52	0,60

Na obr. 4.2 je znázorněna distribuce velikostí částic ve vzorku. Medián velikosti částic má hodnotu 166,5 μm , přičemž hodnota kvantilu x_{90} a x_{99} v uvedeném pořadí činí 273,16 a 355,88 μm .



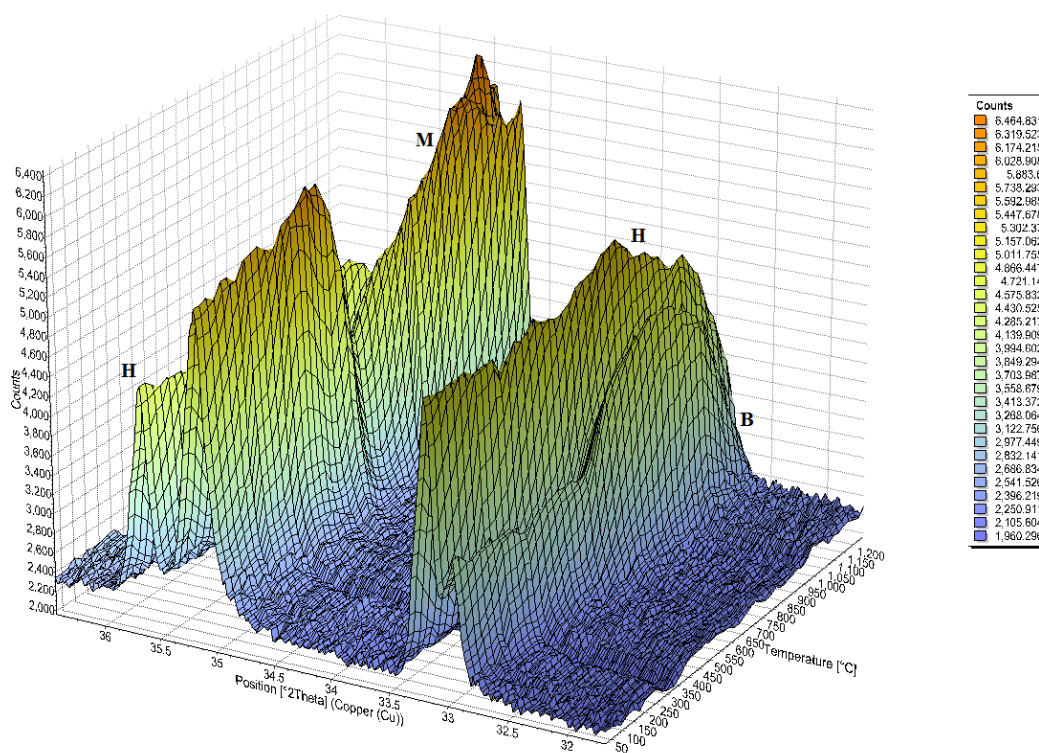
Obr. 4.2 - Rozložení distribuce velikostí částic ve vzorku feritového granulátu.

Z prvkového složení granulátu na obr. 4.3 je patrné, že intenzita manganu je reciproká k intenzitě železa což znamená, že kationty manganu nahrazují ve feritové mřížce kationty železa. Maxima i minima intenzit kyslíku a uhlíku si odpovídají, takže se jedná o nerozložené uhličitany. Obsah zinku koresponduje s obsahem manganu. Pokud se týká obsahu uhlíku v závislosti na změně teploty výpalu, je patrný mírný pokles v důsledku vyhořívání pojiva a snižování jeho obsahu ve formě oxidu uhličitého. Při pohledu na kyslík zjistíme, že se při výpalu na 200 a 400 $^{\circ}\text{C}$ se jeho obsah oproti laboratorní teplotě zvýší oxidací. Při teplotě výpalu 600 $^{\circ}\text{C}$ je již obsah kyslíku menší ze stejného důvodu jako u uhlíku.



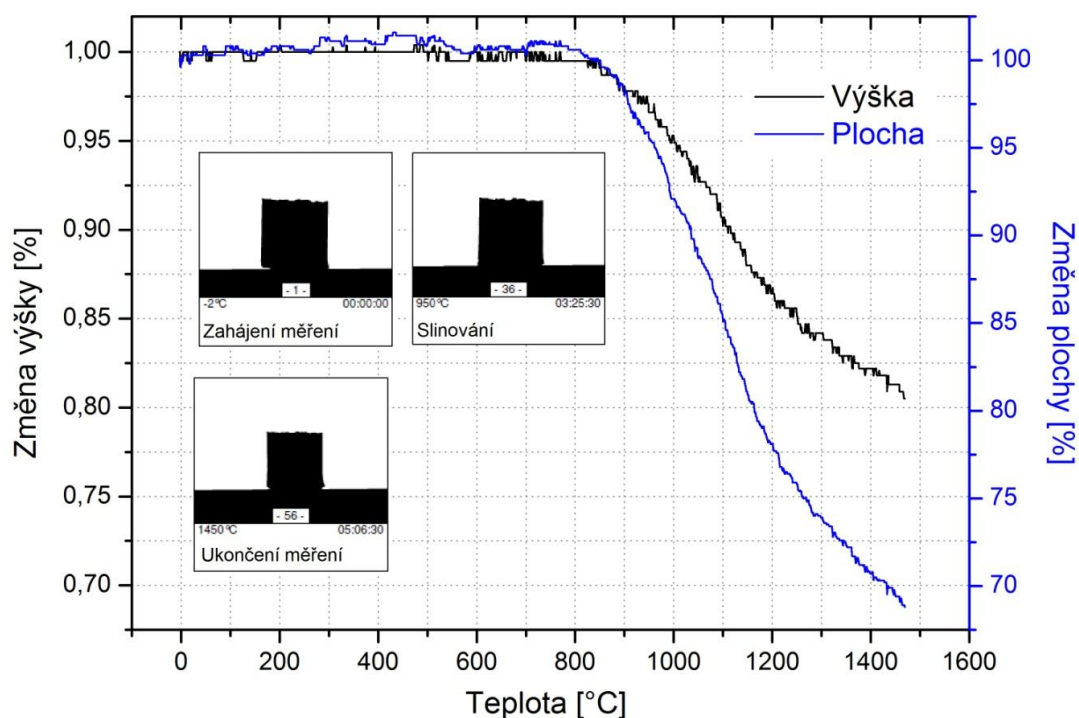
Obr. 4.3 - Prvkové složení granulátu při různých teplotách výpalu.

Z obr. 4.4 je patrné, že zahřívání vede k nárůstu obsahu magnetitu k teplotě přibližně 500 °C. Zde dochází k jeho konverzi na bixbyit, což je podvojný oxid železnato-manganičitý ($(\text{FeMn})_2\text{O}_3$), v důsledku oxidace manganatých kationtů kyslíkem na kationty manganičité, stabilnější při této teplotě. Při této teplotě je již pojivo dostatečně rozloženo a kyslík slouží k oxidaci příslušných oxidů. Při teplotě 500 °C vzniká menší množství hematitu ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), výrazněji však začíná vznikat od 700 °C ovšem pouze do teploty kolem 825 °C, kdy naopak začíná vznikat magnetit a hematitu ubývat. Od teploty 1050 °C začíná ubývat i bixbyit. Výsledkem je granulát s vyšším obsahem magnetitu na úkor bixbyitu i hematitu.



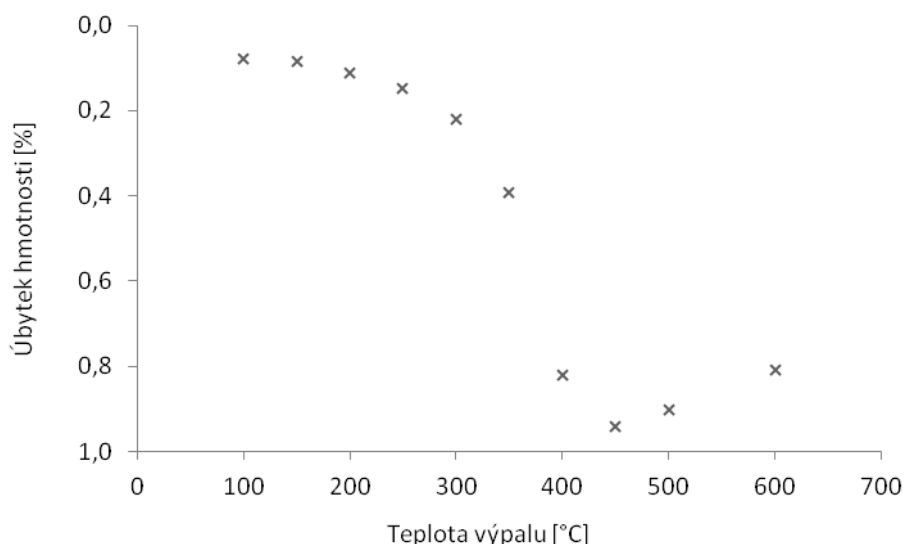
Obr. 4.4 - Část difraktogramu HT-XRD analýzy vzorku rozetřeného feritového granulátu.
H - hematit, M - magnetit a B - bixbyit.

Výsledky z žárové mikroskopie jsou uvedeny na obr. 4.5, přičemž změny plochy zkušebního tělesa korespondují s přeměnami oxidů železa popsanych výše u vysokoteplotní rentgenové difrakce. Rozměry se tedy mění v závislosti na struktuře krystalové mřížky jednotlivých oxidů. Krystalová struktura hematitu je rhomboedrická, vycházející z hexagonální nejtěsněji uspořádané (HCP), struktura magnetitu je inverzní spinelová, vycházející z kubické plošně centrované (FCC) [27] a bixbyitu deformovaná kubická, která také vychází z FCC [28]. Nárůst plochy při teplotě kolem 250 °C, kdy již probíhá rozklad pojiva, je pravděpodobně zapříčiněn expanzí plynných produktů pojiva. Následný pokles při 500 °C odpovídá teplotě počátku přeměny magnetitu na bixbyit a od hodnoty 700 °C je opět patrný mírný nárůst plochy v důsledku vzniku hematitu. Počátek smršťování začíná při 825 °C, což je spojeno s přeměnou hematitu na magnetit. Počátek slinování pak probíhá od 950 °C. V průběhu stanovení do 1470 °C poklesla výška zkušebního tělíska na 80,5 % a plocha na 68,8 %. Úplný fotografický záznam průběhu stanovení je uveden v příloze.



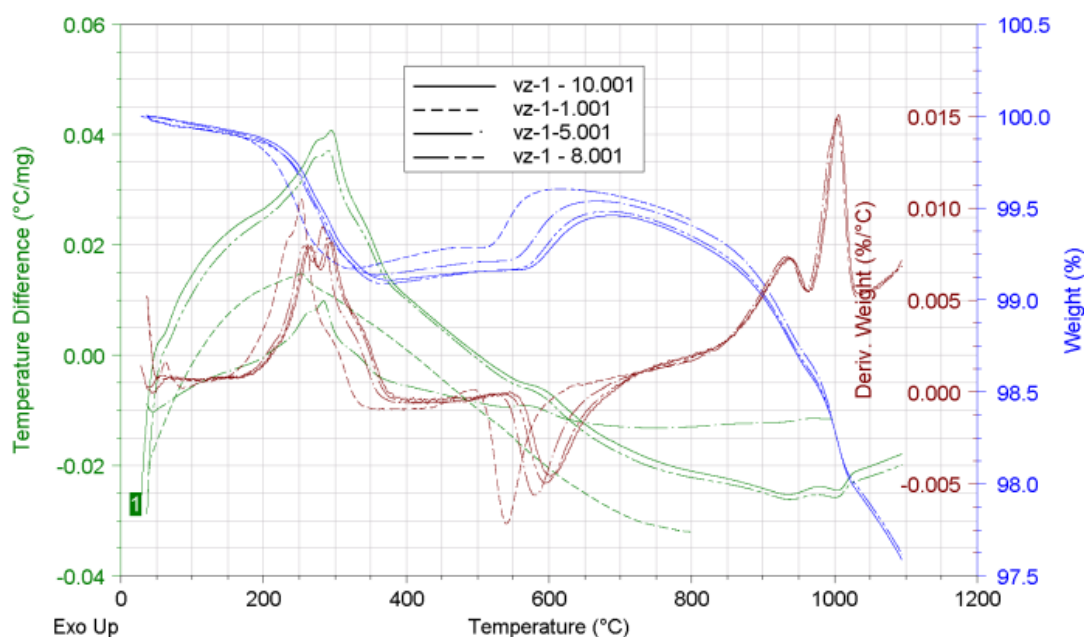
Obr. 4.5 - Žárově mikroskopická křivka ručně slisovaného vzorku granulátu.

Závislost úbytku hmotnosti na rostoucí teplotě výpalu je uvedena na obr. 4.6. Úbytek hmotnosti nejprve roste s odcházející vodou a následným rozkladem PVAI od přibližně 200 °C. Od 450 °C dochází k přírůstku hmotnosti v důsledku oxidace manganatých kationtů, jak je uvedeno v kapitole 2.3. Závislost odpovídá části hmotnostní křivky diferenční termické analýzy (obr. 4.7). Teploty obou stanovení si však neodpovídají v důsledku odlišného použitého přístroje, hmotnosti vzorku a materiálu kelímku.



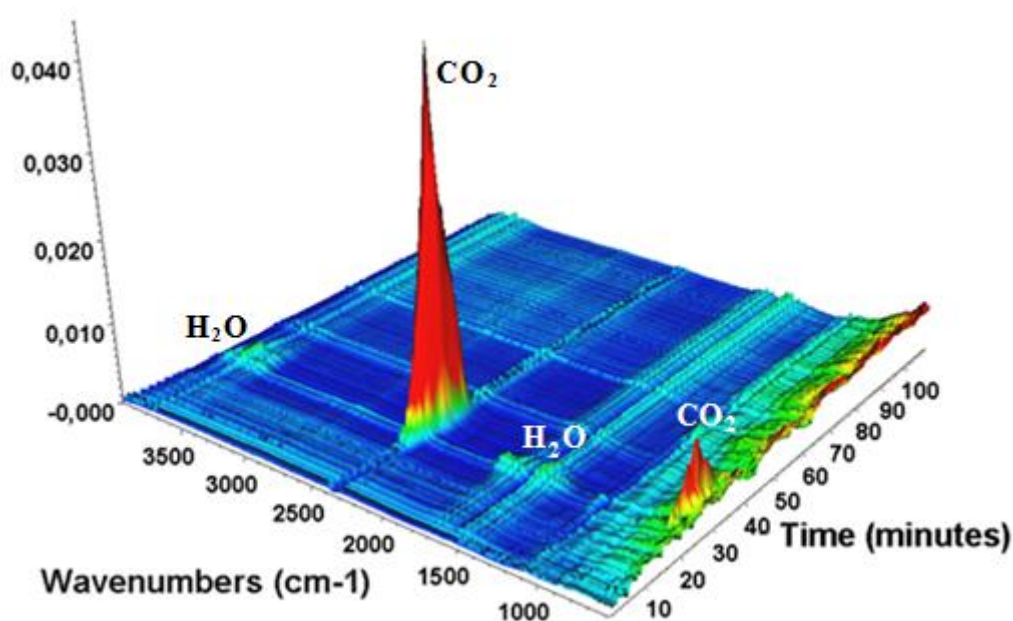
Obr. 4.6 - Závislost procentuálního úbytku hmotnosti vzorku na teplotě výpalu.

Průběh TG-DTA stanovení na obr. 4.7 ukazuje dvojici kroků rozkladu PVAI, která se sestává z dehydratace a štěpení řetězce PVAI za vzniku konjugovaných vazeb a uvolňování vody a pyrolýzy hlavního řetězce [12].



Obr. 4.7 - DTA feritového granulátu zahříváného rychlostí $1 - 10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ v oxidační atmosféře.

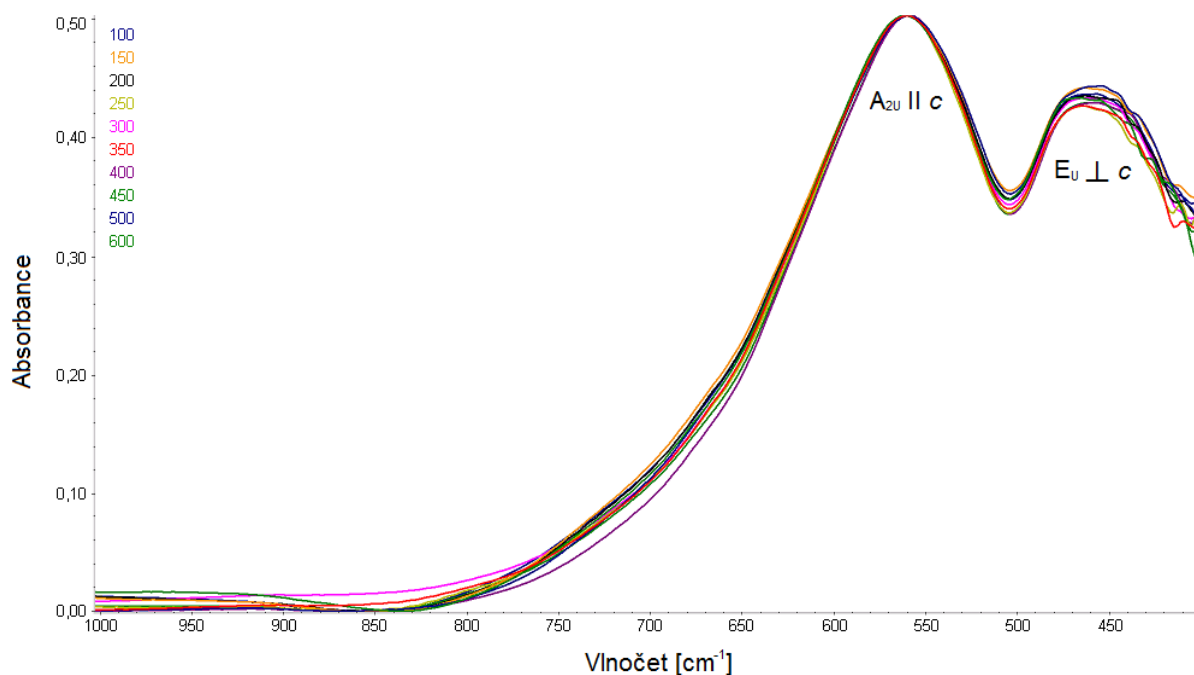
Na záznamu TG-DTA i DTG jsou oba píky zřetelně rozlišitelné. V grafu EGA na obr. 4.8 je průběh prvního kroku indikován současnou přítomností pásů vody a oxidu uhličitého, které jsou hlavními produkty pyrolýzy za dostatečně rychlého přísunu kyslíku.



Obr. 4.8 - Termická analýza s detekcí uvolněných plynů pro vzorek feritového granulátu zahříváný rychlostí $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

S ustavením teplotních a difúzních gradientů ve větších vzorcích (kapitola 4.2) nebo v redukční či neutrální atmosféře se složení produktů tepelného rozkladu změní. K hlavním produktům pyrolýzy se pak přidává acetaldehyd a formaldehyd. Průběh pyrolýzy v tomto případě výrazně ovlivní také tání PVAI (endotermní efekt a vytváření difúzních bariér).

V infračerveném spektru vzorku na obr. 4.9 po různých teplotách výpalu jsou patrné vibrační módy krystalové mřížky hematitu při hodnotách vlnočtu kolem 560 a 460 cm^{-1} [29].

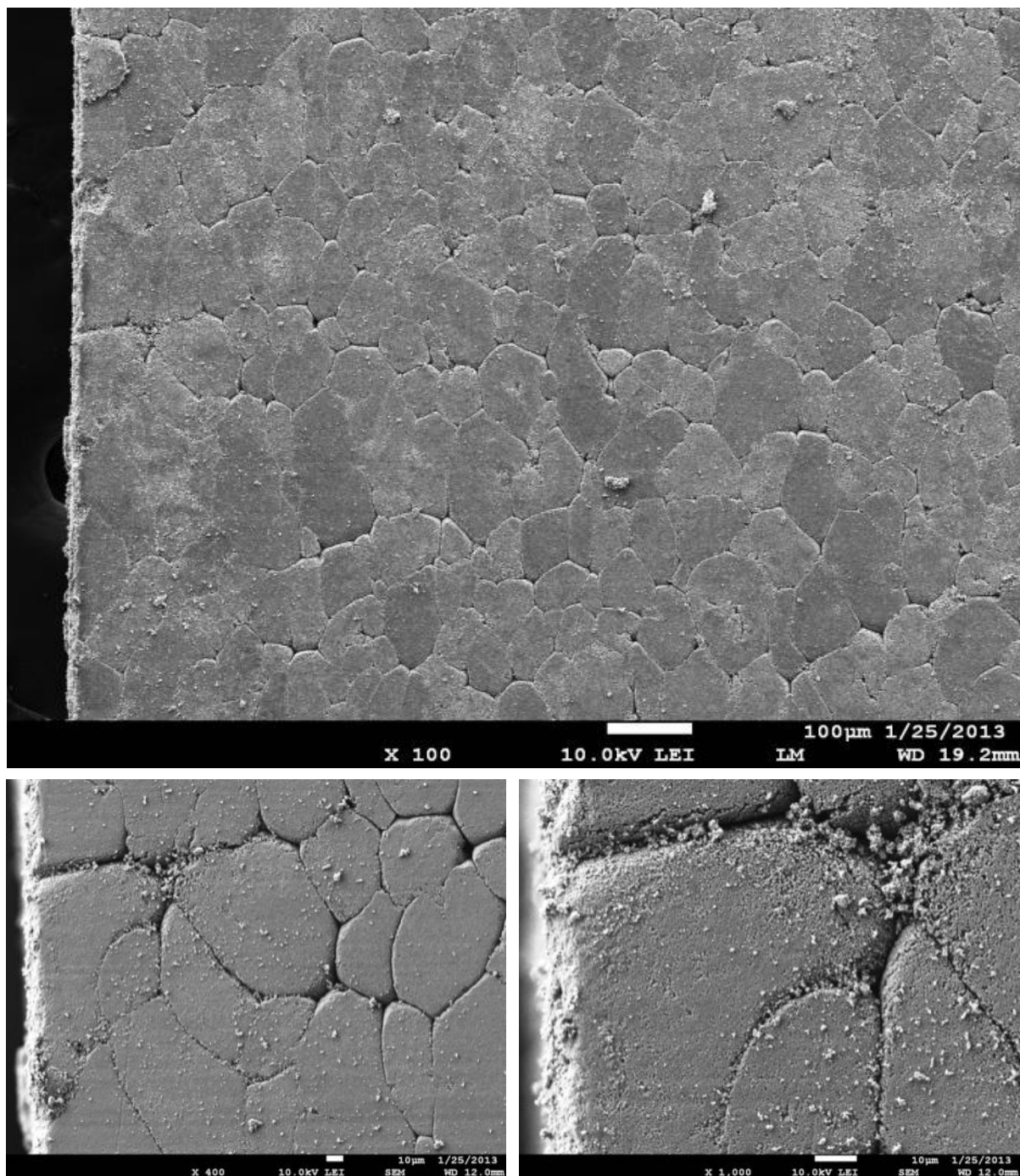


Obr. 4.9 - Infračervené spektrum vzorku granulátu, při různých teplotách výpalu.

Krystalová struktura hematitu umožňuje existenci šesti IR aktivních vibrací, ze kterých dva A_{2U} módy jsou polarizovány paralelně (rovnoběžně) ke krystalografické ose c a zbylé čtyři E_u pak perpendikulárně (kolmo) [30]. Postupný nárůst píku i jeho vymizení u hodnoty přibližně 410 cm^{-1} je spojen s nárůstem tvorby magnetitu a jeho náhlým úbytkem při teplotě nad 500 $^{\circ}\text{C}$, od které se začíná přeměňovat na hematit, jak bylo prokázáno HT-XRD analýzou. Tato přeměna je v souladu se stanovenou konverzí magnetitu na hematit při zahřívání nad teplotu 450 $^{\circ}\text{C}$ [29].

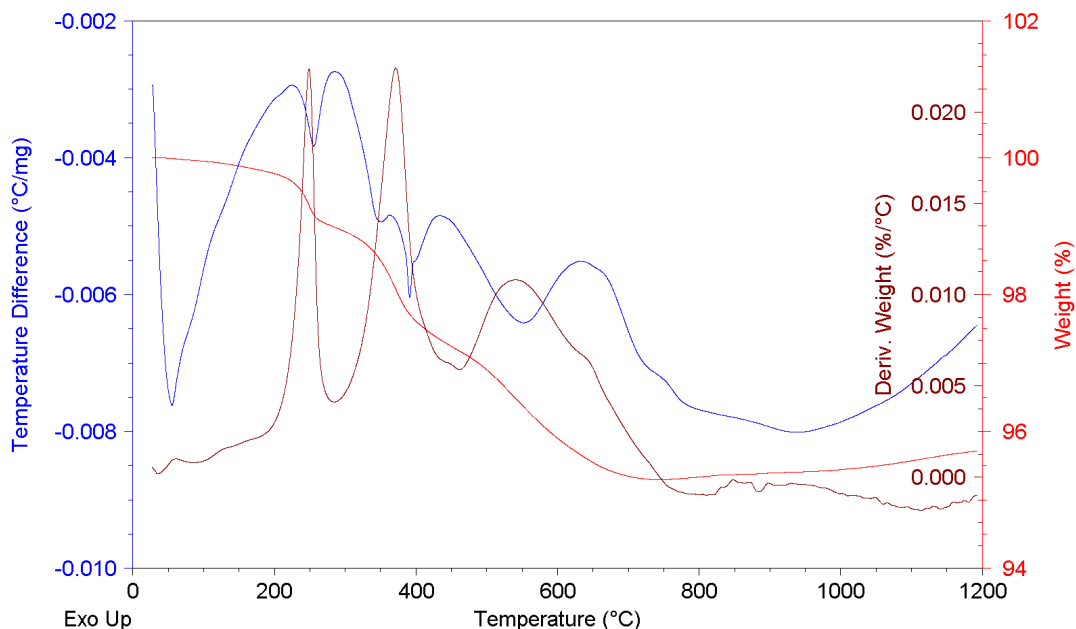
4.2 Lisovaná jádra

Elektronová mikroskopie feritového jádra typ EP6/T57 na obr. 4.10 zobrazuje slisovaná zrna feritového granulátu, přičemž je zřejmé, že průběh rozkladu pojiva bude více ovlivněn difuzí produktů tohoto rozkladu otevřenou pórovitostí mezi zrny. Lze tak předpokládat, že ustavení difúzních gradientů ve vypalovaném materiálu, tj. protisměrné difúze kyslíku k reakčnímu rozhraní a produktů pyrolýzy pojiva ven (obr. 2.3), povede k redukčním podmínkám v průběhu tepelného zpracování. Je tedy možné očekávat pestřejší směs produktů pyrolýzy pojiva, které vedle vody a oxidu uhličitého obsahuje také organické látky.

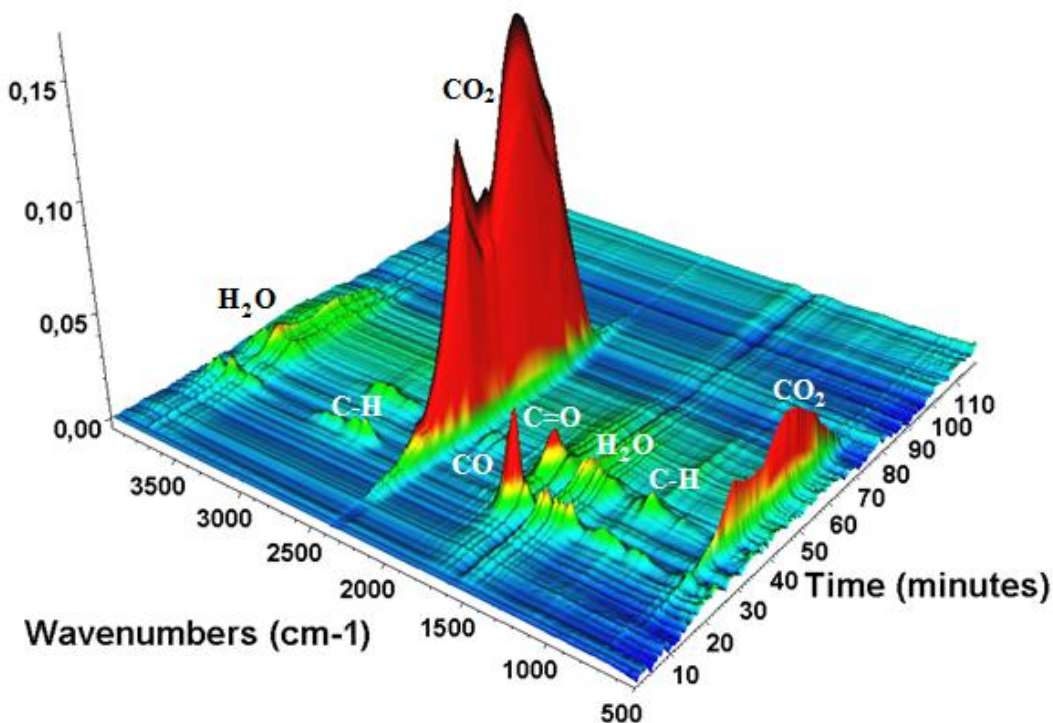


Obr. 4.10 - Elektronová mikroskopie vzorku EP6/T57.

Při pohledu na průběh výpalu jádra v inertní atmosféře argonu zobrazený na obr. 4.11 je patrné, že jde o proces třístupňový. Pravděpodobně jde o proces dvoustupňový, přičemž druhý krok je přerušen ucpáním pórů roztaveným PVAI či nadměrným únikem plynných produktů, což zabránilo přísunu kyslíku k reakčnímu rozhraní a proces se pozastavil.

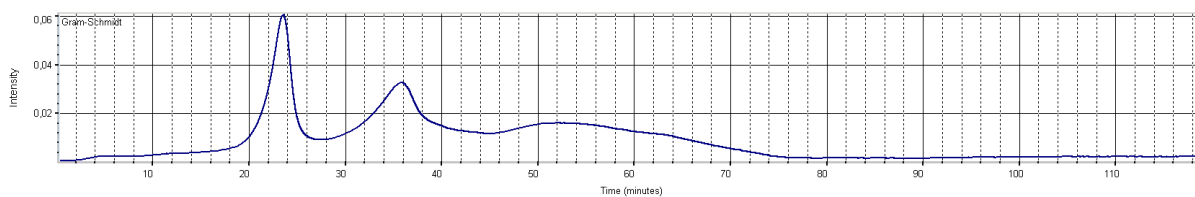


Obr. 4.11 - Termická analýza feritového jádra EP6/T57 v inertní atmosféře argonu.



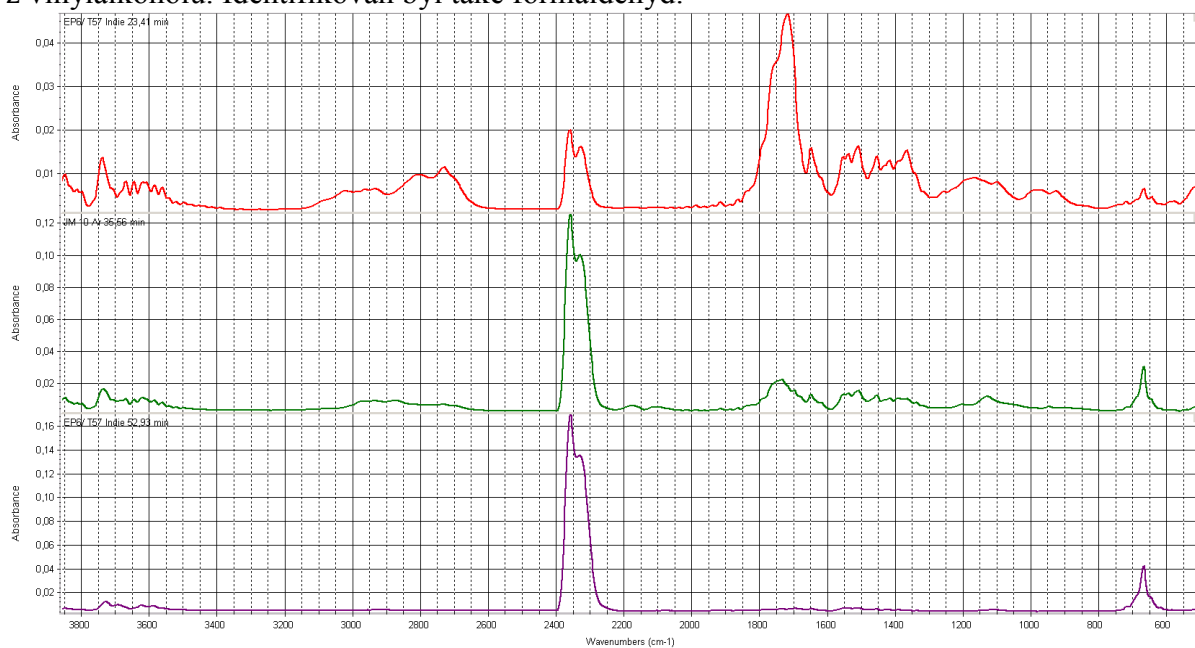
Obr. 4.12 - EGA feritového jádra EP6/T57 v inertní atmosféře argonu.

Na obr. 4.12 lze kromě obvyklých produktů oxidu uhličitého a vody, při výpalu v oxidační atmosféře, vidět také malé množství oxidu uhelnatého a organických látek. Hodnoty vlnočtů jednotlivých vibrací produktů a skupin jsou uvedeny v tab. 4.2.



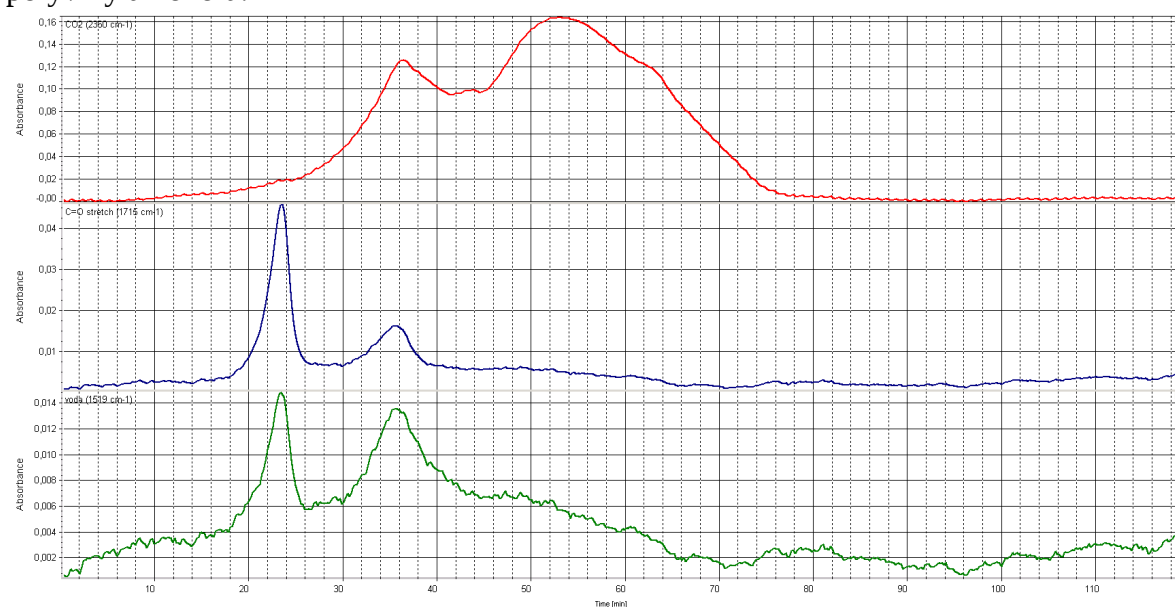
Obr. 4.13 - Kompletní Gram-Schmidtova rekonstrukce pyrolýzy pojivové fáze.

Mezi identifikované rozkladné produkty patří oxid uhličitý a voda. V prvním kroku rozkladu polyvinylalkoholu se tvoří také acetaldehyd buď přímo nebo přesmykem protonu z vinylalkoholu. Identifikován byl také formaldehyd.



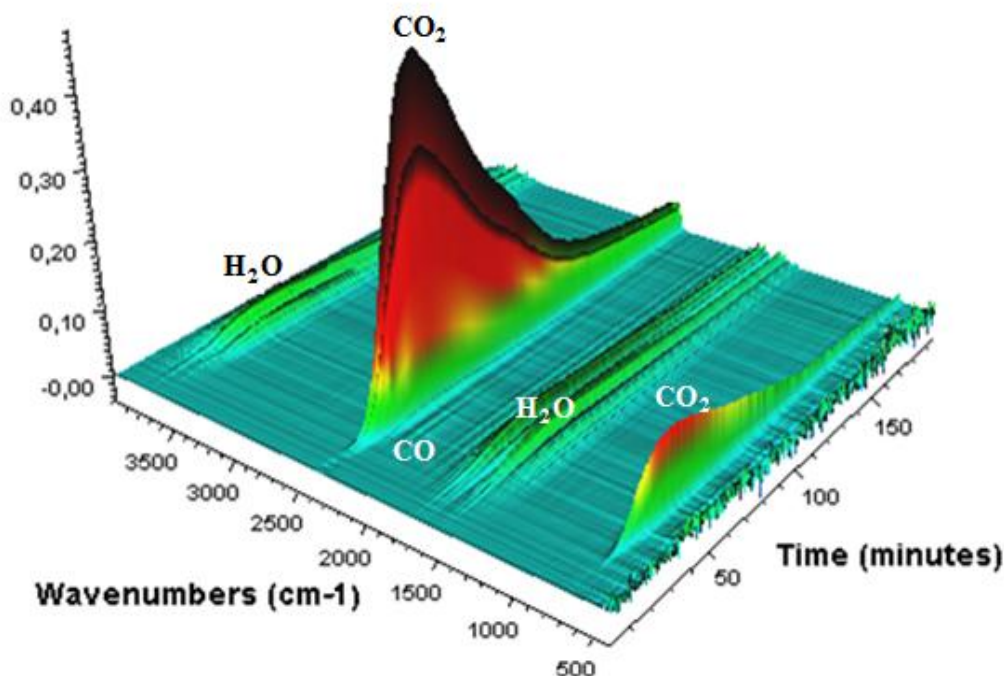
Obr. 4.14 - IR spektrum odpovídající třem maximům ve vývoji plynné fáze ze vzorku.

Nejvíce acetaldehydu se tvoří na počátku rozkladu pojiva v blízkosti teploty tání polyvinylalkoholu.



Obr. 4.15 - Průběh vývoje oxidu uhličitého, acetaldehydu a vodní páry v při rozkladu pojiva.

Při výpalu většího feritového jádra EP65/MZ24 v peci s oxidační atmosférou (vzduch), lze na obr. 4.16 pozorovat vznik vody, oxidu uhličitého a malé množství oxidu uhelnatého. Oproti výpalu v inertní atmosféře, kde není dostatek kyslíku k oxidaci meziproduktů, vzniká menší množství oxidu uhelnatého a nevznikají žádné organické látky.



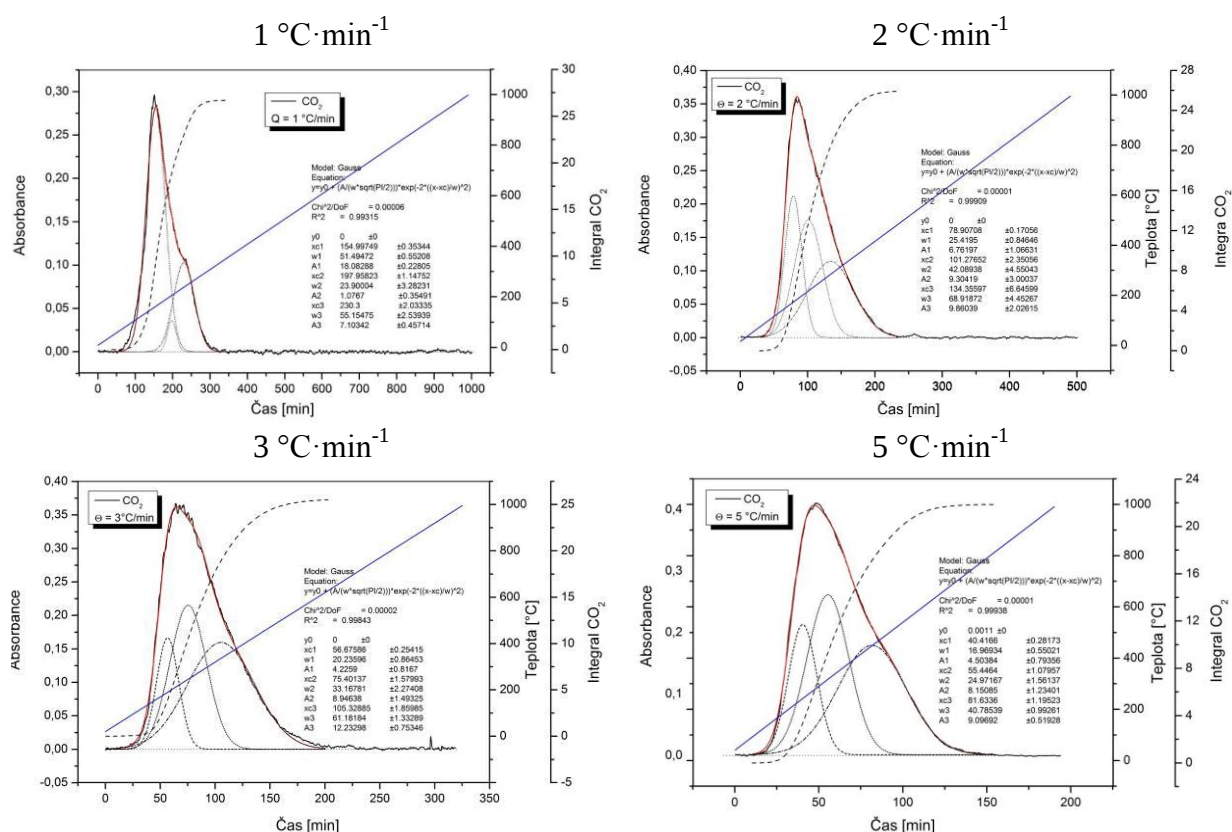
Obr. 4.16 - EGA feritového jádra EP65/MZ24 při výpalu v oxidační atmosféře vzduchu.

Přesné hodnoty vlnočtu vibrací pro jednotlivé produkty a charakteristické skupiny jsou uvedeny v následujících tabulkách. Uvedené hodnoty vlnočtů jsou v jednotkách [cm^{-1}].

Tab. 4.2: Vlnočty vibračních módů jednotlivých produktů (H_2O , CO_2 a CO) [31] a jednotlivých skupin aldehydů (C-H a C=O) [32].

	H ₂ O	CO ₂	CO	C-H			C=O
valenční	antisym.			sym.	antisym.		1720-1740
	3755,8	2349,3	2143	2690-2850			
deformační	nůžková 1594,6	kývavá 667,3	-	kývavá 1165	kolébavá 1250	nůžková 1485	-

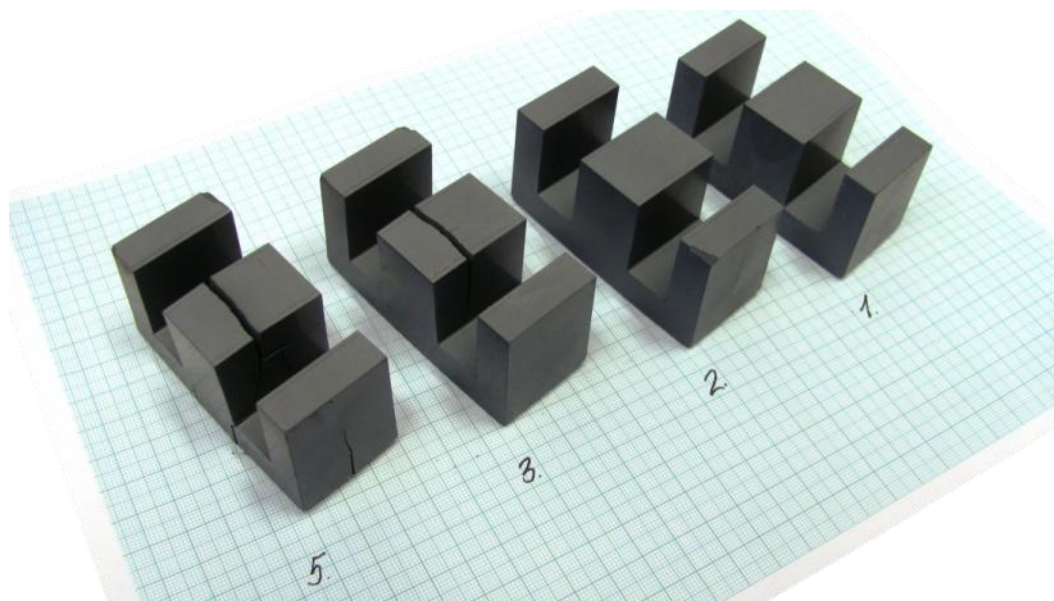
Pokud se zaměříme na vývoj oxidu uhličitého jako hlavního produktu vyhořívání pojiva z páleného jádra, můžeme průběh jeho vzniku zobrazit na obr. 4.17. Z této intenzity vývoje proložené Gaussovou funkcí je patrné, že na průběhu děje se podílí trojice procesů, jejichž intenzita závisí na rychlosti ohřevu vzorku. Při rychlostech vyšších než $2\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}$ je absorbance děje prvního převyšována absorbancí děje druhého. To ve výsledku znamená příliš rychlý průběh pyrolýzy pojivové fáze a vznik velkého množství plynných produktů rozkladu, které nemohou být z jádra odvedeny otevřenou pórovitostí, čímž dochází ke vzniku trhlin (obr. 4.18).



Obr. 4.17 - Průběh vývoje oxidu uhličitého v čase, při výpalu feritového jádra EP65/MZ24 v oxidační atmosféře vzduchu různou rychlostí.

Z obr. 4.17 je patrné, že při rychlosti ohřevu nižší než $2\text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$, se poměr intenzit píků prvních dvou procesů obrací, čímž dochází k odplynění feritového jádra bez jeho popraskání.

Na obr. 4.18 je fotografie feritových jader pálených při uvedených rychlostech ohřevu a je zjevné, že se při rychlostech nad $2\text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$ dochází k viditelnému poškození ve formě trhlin v důsledku výše zmíněné záměny intenzit mezikroků při vývoji oxidu uhličitého.

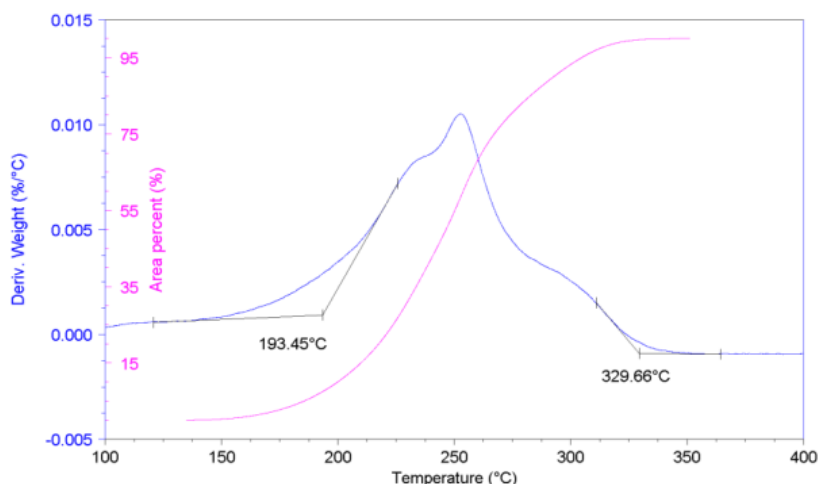


Obr. 4.18 - Feritová jádra EP65/M24 pálená rychlostí ohřevu 5, 3, 2 a $1\text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$.

4.3 Mechanismus a kinetika

4.3.1 Granulát

Pro stanovení celkového průběhu děje a nalezení morfologického modelu bylo použito průběhu integrační křivky pro DTG pík měřený při nejpomalejší použité rychlosti ohřevu ($1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), který je na obr. 4.19.

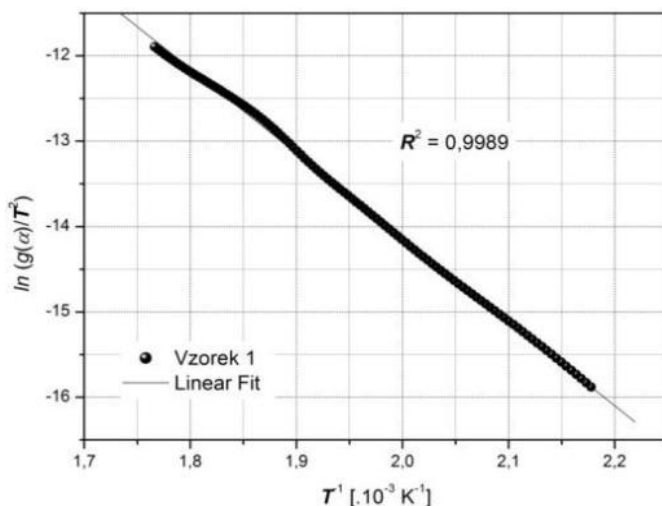


Obr. 4.19 - Integrační křivka DTG pík použita pro stanovení mechanismu a kinetiky procesu odplynění vzorku feritového granulátu.

Nejpravděpodobnější mechanismus děje, který byl vyhodnocený na základě hodnoty koeficientu determinismu ($D = R^2$, kde R je korelační koeficient), odpovídá procesu řízenému rychlostí reakce $I^{1/2}$. řádu ($g(\alpha) = (1-\alpha)^{-1/2} - 1$). Přehled výsledků pro ostatní pravděpodobné mechanismy procesu uvádí tab. 4.3.

Tab. 4.3: Hodnota R^2 pro různé tvary na mechanismu závislé kinetické rovnice $g(\alpha)$.

$g(\alpha)$ pro int.	A_1, F_1	$F_{2/3}$	F_2	R_3	D_3	D_4
$\alpha(0,05;0,9)$	$-\ln(1-\alpha)$	$(1-\alpha)^{-1/2} - 1$	$(1-\alpha)^{-1} - 1$	$1 - (1-\alpha)^{1/3}$	$[1 - (1-\alpha)^{1/3}]^2$	$1 - (2\alpha/3) - (1-\alpha)^{2/3}$
$D = R^2$	0,9935	0,9990	0,9963	0,9845	0,9868	0,9793



Obr. 4.20 - Stanovení aktivační energie a frekvenčního faktoru pyrolýzy pojiva v granulátu.

Získaná závislost $\ln(g(\alpha)/T^2)$ na reciproké teplotě znázorněna na obr. 4.20, byla použita pro stanovení aktivační energie E_a a frekvenčního faktoru A podle rovnice 3.7. Stanovené hodnoty E_a a A činí $82,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ a $4,48 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$.

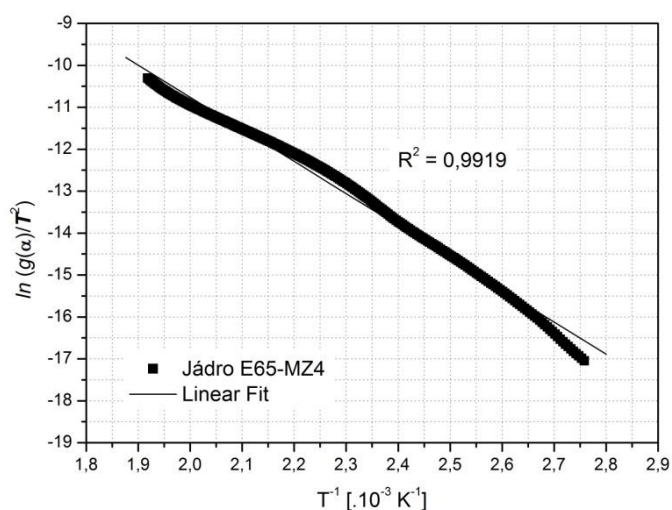
4.3.2 Jádru

Pro stanovení celkového průběhu děje a nalezení morfologického modelu bylo použito integrální intenzity vývoje CO_2 při rychlosti výpalu jádra, kdy nedošlo k jeho poškození popraskáním, tedy rychlostí $1 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ (obr. 4.17).

Nejpravděpodobnější mechanismus děje rozkladu pojiva ve feritovém jádru, který byl vyhodnocený na základě hodnoty koeficientu determinismu, odpovídá procesu řízenému rychlostí reakce II. řádu ($g(\alpha) = (1-\alpha)^{-1} - 1$). Přehled výsledků pro ostatní pravděpodobné mechanismy procesu uvádí tab. 4.4.

Tab. 4.4: Hodnota R^2 pro různé tvary na mechanismu závislé kinetické rovnice $g(\alpha)$.

$g(\alpha)$ pro int.	A_1, F_1	$F_{2/3}$	F_2	R_3	D_3	D_4
$\alpha(0,05;0,9)$	$-\ln(1-\alpha)$	$(1-\alpha)^{-1/2} - 1$	$(1-\alpha)^{-1} - 1$	$1 - (1-\alpha)^{1/3}$	$[1 - (1-\alpha)^{1/3}]^2$	$1 - (2\alpha/3) - (1-\alpha)^{2/3}$
$D = R^2$	0,9485	0,9765	0,9919	0,9221	0,9366	0,9195



Obr. 4.21 - Stanovení aktivační energie a frekvenčního faktoru pyrolýzy pojiva v jádru E65/MZ4.

Získaná závislost $\ln(g(\alpha)/T^2)$ na reciproké teplotě (obr. 4.21), byla použita pro stanovení aktivační energie E_a a frekvenčního faktoru A podle rovnice 3.7. Stanovené hodnoty E_a a A činí $58,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ a $3,13 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$.

5 ZÁVĚR

V teoretické části této bakalářské práce byl podán obecný přehled o feritové keramice, včetně její výroby. Dále byla rozebrána problematika využití a především vyhořívání organických přísad, jakožto pojiv v keramických systémech, s následným rozbohem tepelného rozkladu polyvinylalkoholu, který je hlavní složkou pojiva ve zkoumaném vzorku.

V rámci experimentální části byly charakterizovány vzorky feritového granulátu a z nich slisovaných jader. Následně byla provedena řada termických zkoušek, z nichž největší význam pro stanovení průběhu vyhořívání pojiva mělo DTA a výpal v peci s řízenou atmosférou.

V souladu se zmíněnými tepelnými rozklady PVAI v oxidační [16] a inertní atmosféře [14], vznikají stejné produkty také při rozkladu PVAI jako pojiva ve feritové keramice.

Tedy při výpalu jader v oxidační atmosféře vzniká voda, oxid uhličitý a malé množství oxidu uhelnatého, na rozdíl od granulátu, kde nevzniká oxid uhelnatý, protože je snadnější přísun kyslíku. V inertní atmosféře dochází mimo tvorby hlavních produktů rozkladu PVAI, jimiž jsou voda a oxid uhličitý, také ke tvorbě organických látek. To má za následek nedostatečný přísun kyslíku k reakčnímu rozhraní.

Byly stanoveny mechanismy vyhořívání pojiva v granulátu i jádrech v obou případech jiným způsobem provedení výpalu, avšak stejnou rychlostí ohřevu $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Mechanismus rozkladu pojiva v granulátu, který byl stanoven na základě průběhu integrální křivky DTG analýzy, odpovídá procesu řízenému rychlostí reakce $I\frac{1}{2}$. řádu. Aktivační energie reakce činí $82,0\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ a předexponenciální faktor $4,48\cdot 10^4\text{ s}^{-1}$.

Naproti tomu mechanismus rozkladu pojiva ve slisovaném jádru, stanovený pomocí integrální intenzity vývoje CO_2 při výpalu jádra v peci s řízenou atmosférou, odpovídá procesu řízenému rychlostí reakce II. řádu. Aktivační energie reakce činí $58,7\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ a předexponenciální faktor $3,13\cdot 10^3\text{ s}^{-1}$.

Bylo také zjištěno, že při rychlosti výpalu slisovaných jader nad $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ dochází záměně intenzit mezikroků vývoje oxidu uhličitého, což má za následek viditelné poškození jader formou prasklin. Principem této deformace může být jeden ze dvou faktorů, případně jejich kombinace, a to ucpání pórů mezi slisovanými granulemi roztaveným PVAI a zabráněním úniku plynných produktů či nadměrný únik plynných produktů zabraňující difuzi kyslíku k reakčnímu rozhraní.

Pro každý systém zvlášť se uplatňuje metoda „pokus a omyl“ pro určení vhodných podmínek odstranění pojiva z výlisku. Tomuto časově náročnému experimentálnímu stanovení se lze vyhnout porozuměním mechanismu rozkladu polymeru obsaženého v tomto pojivu. Rychlost a aktivační energie individuální reakce a s ní spojený transportní proces, jsou klíčovými parametry pro modelování rozkladu polymeru a optimalizaci jeho odstranění [10], a to typem použité atmosféry a nastavením teplotního programu. Úpravou těchto faktorů může dojít nejen ke zlepšení vlastností výrobku, ale také snížení nákladů.

6 LITERATURA

- [1] HLAVÁČ, J.: *Základy technologie silikátů*. 2. vyd., upravené. Praha: SNTL, 1988, 516 s.
- [2] BAKLOUTI, S., CHARTIER, T., BAUMARD, J. F.: Mechanical Properties of Dry-Pressed Ceramic Green Products: The Effect of the Binder. *Journal of the American Ceramic Society*. 1997, roč. 80, č. 8, s. 1992-1996. ISSN 00027820.
- [3] HANYKÝŘ, V., KUTZENDÖRFER J.: *Technologie keramiky*. Praha: Vega s.r.o., 2000. ISBN 80-900860-6-3
- [4] PIGRAM, A. J., FREER, R.: The effect of binder additions on the green and sintered properties of Mn-Zn ferrite ceramics. *Ceramics International*. 1995, roč. 21, č. 1, s. 33-41. ISSN 02728842.
- [5] HANYKÝŘ, V., HAVRDA, J.: *Speciální technologie keramiky I*. 2. vyd., přepracované. Praha: VŠCHT, 1991, 173 s.
- [6] HANYKÝŘ, V., TRÁVNÍČEK, Z., HAVRDA, J.: *Speciální technologie keramiky II*. 1. vyd. Praha: VŠCHT, 1989, 200 s. ISBN 80-708-0013-5.
- [7] HERAINOVÁ, M.: *Sušení a výpal*. 1. vyd. Praha: Silikátový svaz, 2003, 56 s. ISBN 80-903-1137-7.
- [8] ŠAŠEK, L.: *Chemická technologie speciálních silikátových materiálů*. 1. vyd. Praha: VŠCHT, 1988, 179 s.
- [9] CARTER, C., NORTON, M.: *Ceramic materials: science and engineering*. New York: Springer, 2007, 716 s. ISBN 978-038-7462-707.
- [10] SALEHI, M., CLEMENS, F., GRAULE, T., GROBÉTY, B.: Kinetic analysis of the polymer burnout in ceramic thermoplastic processing of the YSZ thin electrolyte structures using model free method. *Applied Energy*. 2012, roč. 95, s. 147-155. ISSN 03062619.
- [11] MLEZIVA, J., ŠŇUPÁLEK, J.: *Polymery: Výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. vyd. Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 80-85920-72-7.
- [12] PENG, Z., KONG, L. X.: A thermal degradation mechanism of polyvinyl alcohol/silica nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*. 2007, roč. 92, č. 6, s. 1061-1071. ISSN 01413910.

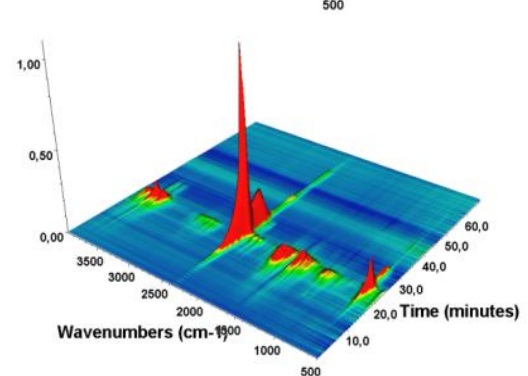
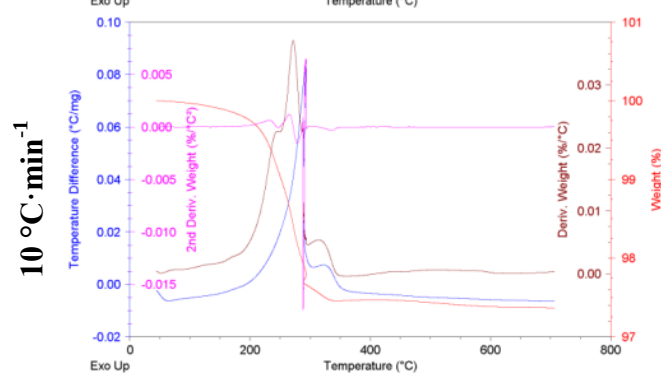
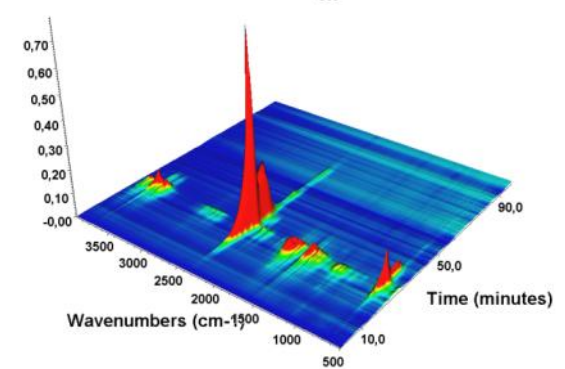
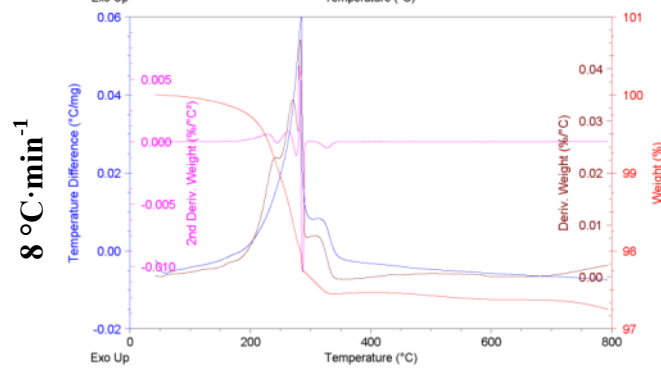
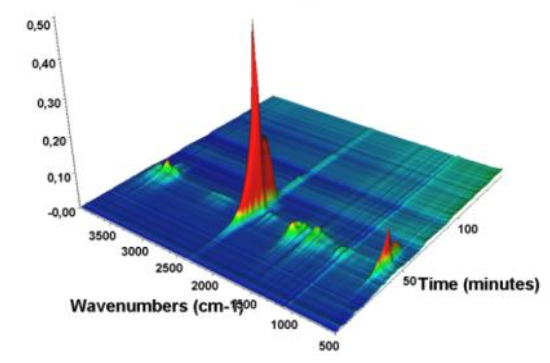
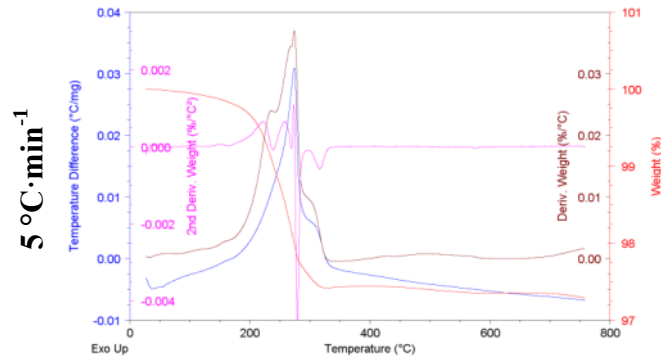
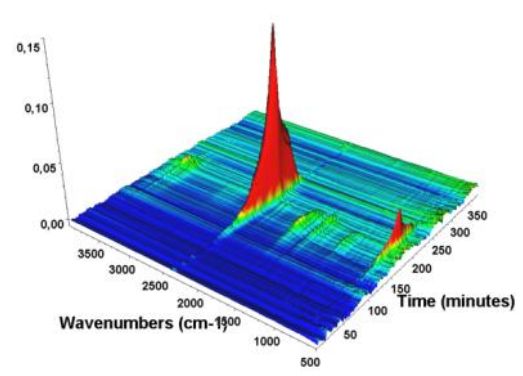
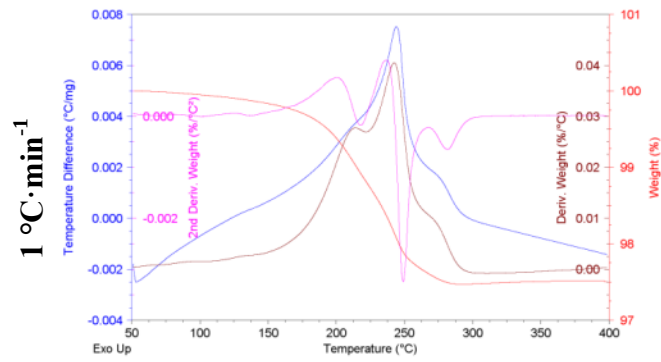
- [13] BAKLOUTI, S., BOUAZIZ J., CHARTIER, T., BAUMARD, J. F.: Binder burnout and evolution of the mechanical strength of dry-pressed ceramics containing poly(vinyl alcohol). *Journal of the European Ceramic Society*. 2001, roč. 21, č. 8, s. 1087-1092. ISSN 09552219.
- [14] GILMAN, J. W. et. al.: Thermal Decomposition Chemistry of Poly(vinyl alcohol): Characterization and Reactions with Bismaleimides. *Fire and polymers II: materials and tests for hazard prevention*. Washington, DC: American Chemical Society, 1995, s. 161-185. ISBN 9780841232310.
- [15] VOORHEES, K. J., BAUGH, S. F., STEVENSON, D. N.: The thermal degradation of poly(ethylene glycol)/poly(vinyl alcohol) binder in alumina ceramics. *Thermochimica Acta*. Oxford: Elsevier Ltd., 1996, roč. 274, s. 187-207. ISSN 00406031.
- [16] THOMAS, P. S., GUERBOIS, J.-P., RUSSELL, G. F., BRISCOE, B. J.: FTIR Study of the Thermal Degradation of Poly(vinyl alcohol). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. roč. 64, č. 2, s. 501-508. ISSN 14182874.
- [17] MAUCZOK, R., ZASPALIS, V. T.: Binder burnout-material-process interaction during sintering of MnZn-ferrites. *Journal of the European Ceramic Society*. 2000, roč. 20, č. 12, s. 2121-2127. ISSN 09552219.
- [18] ČSN EN 725-9. *Speciální technická keramika - Zkušební metody pro keramické prášky*: Část 9: Stanovení sypné hmotnosti. Praha: Český normalizační institut, 2006. 8 s.
- [19] ČSN EN 725-8. *Speciální technická keramika - Zkušební metody pro keramické prášky*: Část 9: Stanovení sypné hmotnosti po setřesení. Praha: Český normalizační institut, 2006. 12 s.
- [20] ČSN EN 725-7. *Speciální technická keramika - Zkušební metody pro keramické prášky*: Část 7: Stanovení absolutní hustoty. Praha: Český normalizační institut, 2006, 12 s.
- [21] PILÁTOVÁ, I., KÁBELOVÁ, B., RICHTERA, L. *Praktikum z anorganické chemie II*. 1. vyd. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2006, 121 s. ISBN 80-214-3140-7.
- [22] ČSN 72 1080. *Stanovení vlhkosti a hygroskopičnosti keramických surovin*. Praha: Český normalizační institut, 1983, 8 s.
- [23] ČSN 72 0103. *Základní postup rozboru silikátů - Stanovení ztráty žíháním*. Praha: Český normalizační institut, 2009, 4 s.
- [24] ŠAŠEK, L.: *Laboratorní metody v oboru silikátů*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1981, 317 s.

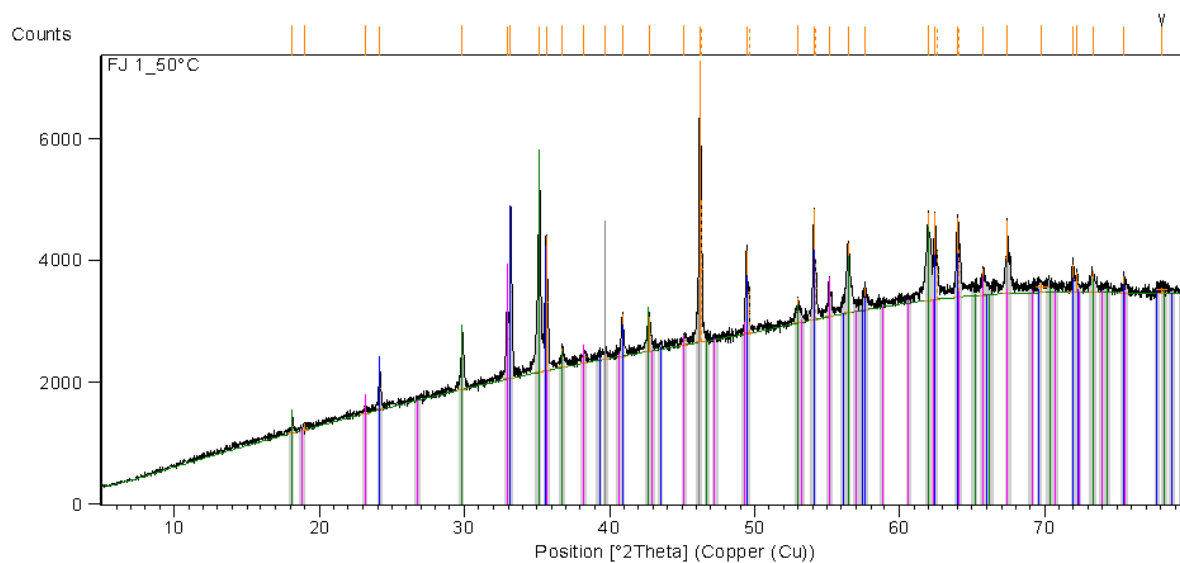
- [25] KISSINGER, H. E.: Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. *Analytical Chemistry*. 1957-11-01, roč. 29, č. 11, s. 1702-1706. ISSN 0003-2700.
- [26] AUGIS, J. A., BENNETT, J. E.: Calculation of the Avrami parameters for heterogeneous solid state reactions using a modification of the Kissinger method. *Journal of Thermal Analysis*. roč. 13, č. 2, s. 283-292. ISSN 0022-5215.
- [27] CORNELL, R., SCHWERTMANN, U.: *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences, and uses*. 2. vyd. upravené. Weinheim: Wiley-VCH, 2003, 703 s. ISBN 35-273-0274-3.
- [28] VEGAS, A., MARTIN, R. L., BEVAN, D. J. M.: Compounds with a 'stuffed' anti-bixbyite-type structure, analysed in terms of the Zintl-Klemm and coordination-defect concepts. *Acta Crystallographica Section B Structural Science*. roč. 65, č. 1, s. 11-21. ISSN 0108-7681.
- [29] LI, Y. S., CHURCH, J. S., WOODHEAD, A. L.: Infrared and Raman spectroscopic studies on iron oxide magnetic nano-particles and their surface modifications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2012, roč. 324, č. 8, s. 1543-1550. ISSN 03048853.
- [30] KREHULA, S., ŠTEFANIC, G., ZADRO, K., KREHULA, L. K., MARCIUŠ, M., MUSIC, S.: Synthesis and properties of iridium-doped hematite (α -Fe₂O₃). *Journal of Alloys and Compounds*. roč. 545, s. 200-209.
- [31] PAPOUŠEK, D.: *Infračervená spektra a struktura molekul: Použití vibrační spektroskopie při určování struktury molekul*. 1. vyd. Praha: Academia, 1976, 836 s.
- [32] Infrared Spectroscopy. *Michigan State University: Department of Chemistry* [online]. [cit. 2013-04-21]. Dostupné z: <http://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/VirtTxtJml/Spectrpy/InfraRed/infrared.htm>

PVAI	polyvinylalkohol
PVAc	polyvinylacetát
PVC	polyvinylchlorid
CO ₂	oxid uhličitý
CO	oxid uhelnatý
H ₂ O	voda
α -Fe ₂ O ₃	oxid železitý (hematit)
Fe ₃ O ₄ (FeO·Fe ₂ O ₃)	oxid železnato-železitý (magnetit)
(FeMn) ₂ O ₃	oxid manganito-železitý (bixbyit)
TG	termogravimetrická analýza
DTG	derivační termogravimetrická analýza
DTA	diferenční termická analýza
EGA	detekce uvolněných plynů
HM	žárová mikroskopie
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
WDS	vlnová disperzní rentgenová analýza
HT-XRD	vysoko teplotní rentgenová difrakční analýza
IR	infračervená spektroskopie
T _m	teplota maxima
Θ	rychlost nárůstu teploty
R	univerzální plynová konstanta
n	kinetický (Avramiho) faktor
α	stupeň konverze
E _a	aktivační energie
A	předexponenciální (frekvenční) faktor
HCP	hexagonální nejtěsněji uspořádaná struktura
FCC	kubicky prostorově centrovaná struktura

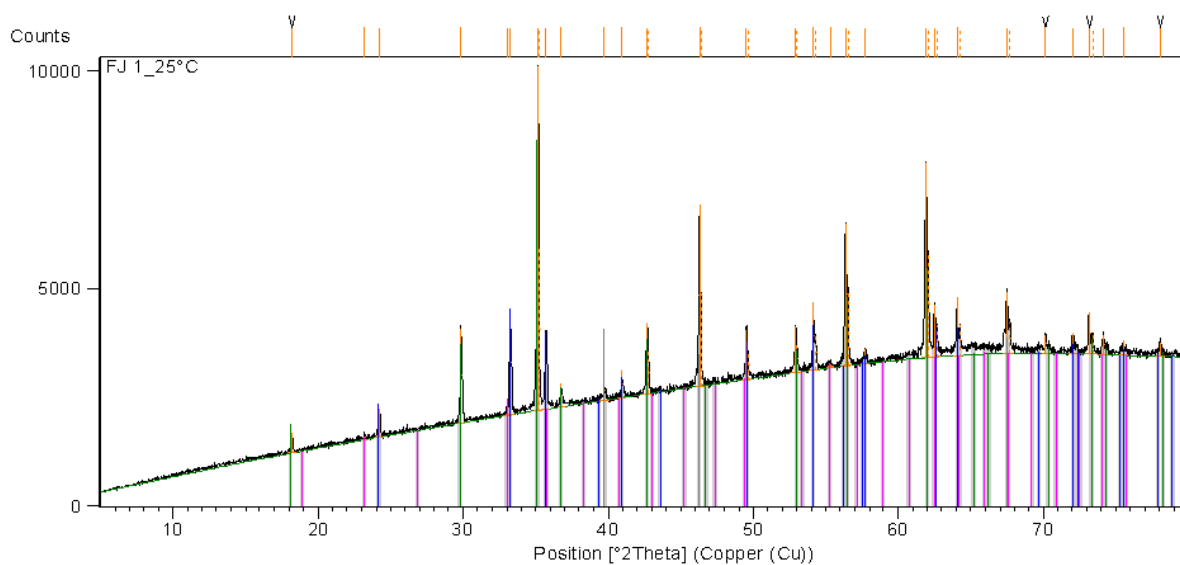
8 SEZNAM PŘÍLOH

- 1. TG-DTA a EGA** - Průběh výpalu feritového jádra při různých teplotních gradientech.
- 2. HT-XRD** - Difraktogramy feritového granulátu před zahříváním při 50 °C a po zahřátí na 1000 °C a následném vychladnutí na 25 °C.
- 3. SEM** - Prvkové složení feritového granulátu, při různých teplotách výpalu.
- 4. HM** - Fotografický záznam průběhu stanovení.



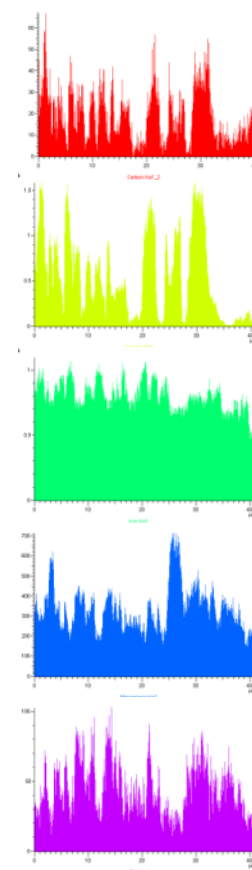


Peak List	
Fe ₂ O ₃ ; Iron Oxide; Hematite; SQ: 53 [%]; Rhombohedral; R-3c	
Fe _{2.932} O ₄ ; Iron Oxide; SQ: 29 [%]; Cubic; Fd-3m	
Pt; Platinum; Platinum, syn; SQ: 4 [%]; Cubic; Fm-3m	
(Fe _{0.42} Mn _{0.58}) ₂ O ₃ ; Iron Manganese Oxide; Bixbyite, ferrian; SQ: 14 [%]; Cubic; Ia-3	



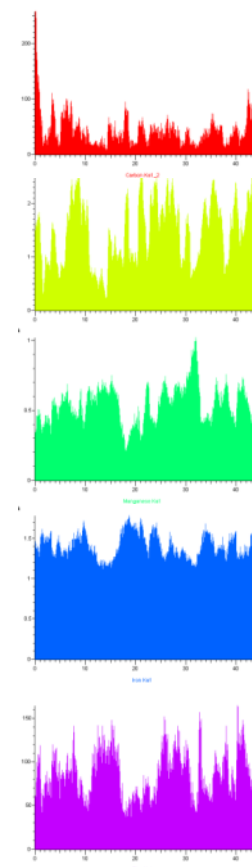
Peak List	
Fe ₂ O ₃ ; Iron Oxide; SQ: 39 [%]; Rhombohedral; R-3c	
Fe _{2.932} O ₄ ; Iron Oxide; SQ: 55 [%]; Cubic; Fd-3m	
Pt; Platinum; Platinum, syn; SQ: 3 [%]; Cubic; Fm-3m	
Fe Mn O ₃ ; Iron Manganese Oxide; Bixbyite; SQ: 3 [%]; Cubic; Ia-3	

Electron Image 1

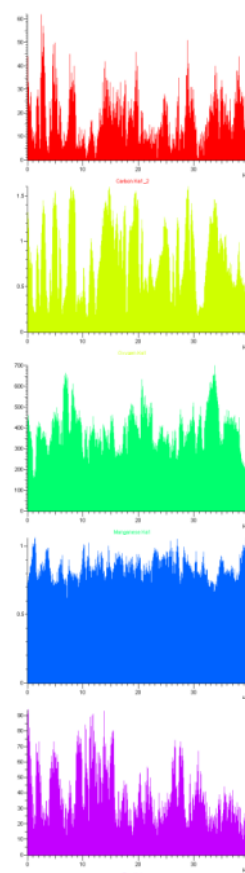
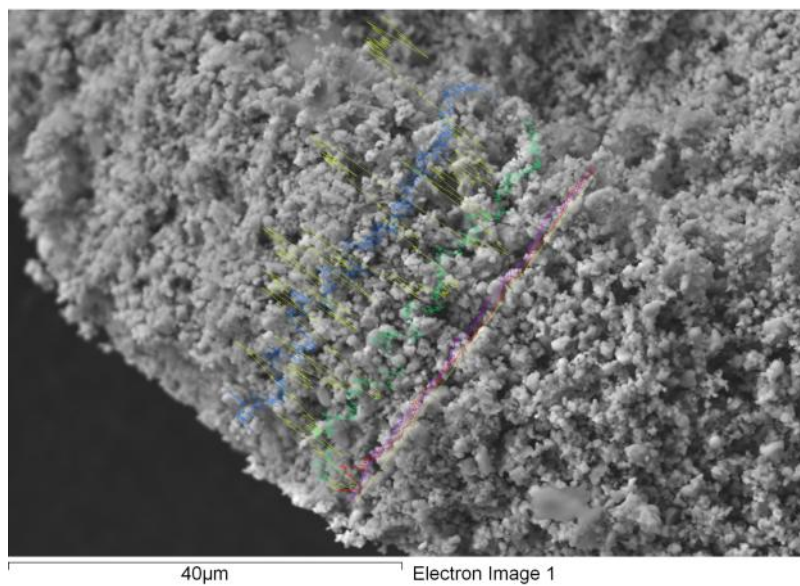


This SEM image shows a fractured concrete specimen. The surface is highly textured and granular. A prominent crack runs diagonally across the center of the image. The crack surface is highlighted with a series of colored lines (yellow, blue, green, red) that trace its path and the surrounding microstructure. The crack appears to be a shear crack, with the two sides of the concrete fragment offset relative to each other.

Electron Image 1



400 °C



600 °C

